

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**GÖZENEKLİ POLİMER MİKRO KÜRELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN FENOL
GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

İNCİ ÖZDEMİR

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**GÖZENEKLİ POLİMER MİKRO KÜRELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN FENOL
GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI**

İNCİ ÖZDEMİR

Prof.Dr. Nalan TEKİN
Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Doç.Dr. Ümit AY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Ali KARA
Jüri Üyesi, Uludağ Üniv.

.....

Prof.Dr. Sibel ZOR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Özkan DEMİRBAŞ
Jüri Üyesi, Balıkesir Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih:18.08.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, poli (etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) (*[poly(EGDMA-VIM)]*) ve manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) (*Fe₃O₄@poly(EGDMA@VIM)*) mikro küreler süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlandı. *[poly(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poly(EGDMA@VIM)* mikro küreler kullanılarak atık sulardan fenol giderimi amaçlandı.

Tezimin en başından sonuna kadar, her aradığımda ve her ulaşmak istediğimde bana zaman ayıran, bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Nalan TEKİN'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin yazımı esnasında desteğini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Barış ÖNEN'e sonsuz teşekkür ederim.

TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek Programı kapsamında 117Y271 numaralı proje ile tez çalışmama destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım. 2017/049HD numaralı proje ile tez çalışmama destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme, bana her konuda destek olan değerli eşim Alkan ÖZDEMİR'e, canım oğullarım Yusuf ÖZDEMİR ve Ömer ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz-2020

İnci ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLOLAR DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular.....	4
1.2. Fenol.....	5
1.2.1. Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
1.2.2. Fenolün kullanım alanları.....	7
1.2.3. Fenol ve fenol bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkileri	9
1.2.4. Sulu çözeltilerden fenol gideriminde kullanılan yöntemler	10
1.3. Adsorpsiyon.....	11
1.3.1. Adsorpsiyon türleri.....	13
1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	13
1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	13
1.3.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	14
1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	14
1.3.2.1. Sıcaklık	14
1.3.2.2. pH.....	15
1.3.2.3. Temas süresi	15
1.3.2.4. Karıştırma hızı	15
1.3.2.5. Adsorban yapısı	15
1.3.2.6. Adsorbat özellikleri.....	15
1.3.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermi	16
1.3.3.1. Langmuir izotermi	17
1.3.3.2. Freundlich izotermi.....	18
1.3.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi	18
1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği	19
1.3.4.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modeli	20
1.3.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modeli	20
1.3.4.3. Parçacık içi difüzyon modeli	21
1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği	21
1.3.6. Polimerik adsorbanlar.....	23
1.3.6.1. Mikro küreler	23
1.3.6.2. Manyetit (Fe ₃ O ₄).....	26
1.3.6.3. Poli(vinilimidazol) (PVI).....	27
1.3.7. Polimerizasyon yöntemleri.....	27
1.3.7.1. Kütle polimerizasyonu	28
1.3.7.2. Çözelti polimerizasyonu	28

1.3.7.3. Süspansiyon polimerizasyonu.....	29
1.3.7.4. Emülsiyon polimerizasyonu	30
1.3.8. Literatür özeti	31
2. MATERYAL VE METOT	41
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler	41
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar	41
2.2. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ Mikro Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	42
2.2.1. [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelerin sentezi	42
2.2.2. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi.....	43
2.2.3. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin karakterizasyonu	44
2.2.4. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin şişme davranışı.....	45
2.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	46
2.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması	46
2.4. Tayin Yöntemi.....	47
2.5. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ Mikro Kürelerin Kullanılması İle Sulu Çözeltilerden Fenol Giderimi	48
2.5.1. Fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın ve temas süresi etkisinin incelenmesi	48
2.5.2 Fenol adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi	49
2.5.3. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi.....	49
2.5.4. Fenol adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişimlerinin etkisinin incelenmesi	49
2.6. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerden fenol desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliklerinin incelenmesi	50
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
3.1. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ Mikro Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	51
3.1.1. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi	51
3.1.2. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin karakterizasyonu	52
3.1.2.1. Elementel analiz.....	52
3.1.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi.....	52
3.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	54
3.1.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	56
3.1.2.5. Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizi.....	57
3.1.2.6. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analiz.....	59
3.1.2.7. Zeta potansiyeli analizi	61
3.1.2.8. X Işını kırınımı (XRD) analizi.....	62
3.1.2.9. Dinamik ışık saçılımı (DLS).....	63
3.1.2.10. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için magnetizasyon	65

3.1.3. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyonu	66
3.1.3.1. Fenol adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi.....	66
3.1.3.2. Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi.....	69
3.1.3.3. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	73
3.1.3.4. Fenol adsorpsiyonuna çözeltilerin başlangıç derişimlerinin etkisi	75
3.1.4. Adsorpsiyon kinetiği	79
3.1.5. Adsorpsiyon izotermi	87
3.1.6. Fenol adsorpsiyonu için termodinamik analiz	94
3.1.7. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerden fenol desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirlik	95
3.1.8. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin şişme davranışı.....	97
3.1.9. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	97
3.1.10. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorban olarak performanslarının değerlendirilmesi	98
3.1.11. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorbsiyon mekanizmaları	99
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
4.1. Sonuçlar.....	107
4.2. Öneriler.....	112
KAYNAKLAR	113
EKLER.....	125
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	143
ÖZGEÇMİŞ	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Fenolün kimyasal yapısı	6
Şekil 1.2.	Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı	12
Şekil 1.3.	Manyetik mikro küreler.....	23
Şekil 1.4.	Manyetik mikro kürelerin yapılarına göre şematik gösterimi	24
Şekil 1.5.	Manyetik taşı ve kristali	26
Şekil 1.6.	Poli(vinilimidazol)’ün kimyasal yapısı	27
Şekil 2.1.	Fenol çözeltileri için kalibrasyon grafiği	47
Şekil 3.1.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon şeması	51
Şekil 3.2.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon şeması	52
Şekil 3.3.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin FTIR spektrumu	53
Şekil 3.4.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin FTIR spektrumu	54
Şekil 3.5.	(a) 20 µm (b) 200 µm büyütmede [<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin SEM görüntüleri	55
Şekil 3.6.	(a) 20 µm (b) 100 µm büyütmede $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin SEM görüntüleri	55
Şekil 3.7.	a) 200 nm ve (b) 50 nm büyütme için [<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin TEM görüntüleri	56
Şekil 3.8.	(a) 100 nm (b) 50 nm $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin TEM görüntüleri	57
Şekil 3.9.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı	58
Şekil 3.10.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı	58
Şekil 3.11.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin TGA/DTA eğrileri	59
Şekil 3.12.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin TGA/DTA eğrileri	60
Şekil 3.13.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin zeta potansiyeli eğrisi	61
Şekil 3.14.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin zeta potansiyel eğrisi	62
Şekil 3.15.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin XRD paterni	62
Şekil 3.16.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XRD paterni	63
Şekil 3.17.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı	64
Şekil 3.18.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı	64
Şekil 3.19.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin manyetizasyon eğrisi	65
Şekil 3.20.	[<i>poli(EGDMA-VIM)</i>] mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi	67
Şekil 3.21.	$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi	69

Şekil 3.22. <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna pH etkisi	71
Şekil 3.23. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna pH etkisi	72
Şekil 3.24. <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	74
Şekil 3.25. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	75
Şekil 3.26. <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin etkisi.....	76
Şekil 3.27. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin etkisi	78
Şekil 3.28. Fenolün <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli	82
Şekil 3.29. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli	85
Şekil 3.30. Fenolün <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere adsorpsiyonu için $lnk_2 - 1/T$ grafikleri	86
Şekil 3.31. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için $lnk_2 - 1/T$ grafikleri	86
Şekil 3.32. Fenolün <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli.....	90
Şekil 3.33. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli	93
Şekil 3.34. pH 5,47'de rejenerasyon öncesi ve sonrasında <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelere fenolün adsorpsiyon miktarları	96
Şekil 3.35. pH 5,47'de rejenerasyon öncesi ve sonrasında $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenolün adsorpsiyon miktarları	96
Şekil 3.36. <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	98
Şekil 3.37. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro küreler için FTIR spektrumu	100
Şekil 3.38. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro küreler için XRD paterni	101
Şekil 3.39. Fenol adsorpsiyonundan (a) önce ve (b) sonra <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro kürelerin XPS enerji spektrumları	102
Şekil 3.40. <i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro küreler ve fenol arasındaki muhtemel etkileşimler.....	103
Şekil 3.41. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için FTIR spektrumu	104
Şekil 3.42. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için XRD paterni	104

Şekil 3.43. Fenol adsorpsiyonundan (a) önce ve (b) sonra $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XPS enerji spektrumları.....	106
Şekil 3.44. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ve fenol arasındaki muhtemel etkileşimler.	106
Şekil A.1. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli.	126
Şekil B.1. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli.....	128
Şekil C.1. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli.	130
Şekil D.1. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli.	132
Şekil E.1. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli.....	134
Şekil F.1. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli.....	136
Şekil G.1. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).....	138
Şekil H.1. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).....	140
Şekil I.1. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin belirlenmesi için $\ln K_D - 1/T$ grafiği.....	142
Şekil I.2. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin belirlenmesi için $\ln K_L$ ve $1/T$ grafiği	142

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Fenolün bazı fiziksel özellikleri	5
Tablo 1.2. Fenol ve türevlerinin kullanıldığı bazı endüstriyel alanlar	7
Tablo 1.3. Endüstriyel atıksuların içerdiği fenol derişimleri	8
Tablo 1.4. Bazı fenol bileşiklerinin toksik etki düzeyleri	9
Tablo 1.5. Fenol gideriminde kullanılan bazı yöntemler ve özellikleri	11
Tablo 1.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	14
Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar	41
Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler.....	42
Tablo 2.3. [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon koşulları.....	43
Tablo 2.4. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon koşulları	44
Tablo 2.5. 269 nm’de kalibrasyon grafiğı için kullanılan fenol çözelti derişimleri ve cihazdan okunan absorpsan değerleri.....	47
Tablo 3.1. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin elementel analiz sonuçları.....	52
Tablo 3.2. Farklı sıcaklıklar (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) için [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	66
Tablo 3.3. Farklı sıcaklıklar (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	68
Tablo 3.4. Farklı çözelti pH’ları (pH 5,47; pH 7; pH 9 ve pH 11) için [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	70
Tablo 3.5. Farklı çözelti pH’ları (pH 5,47; pH 7; pH 9 ve pH 11) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	72
Tablo 3.6. Farklı adsorban miktarları (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) için [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	73
Tablo 3.7. Farklı adsorban miktarları (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.....	74
Tablo 3.8. Fenol çözeltilerinin farklı başlangıç derişimleri (30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L ve 70 mg/L) için [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi	77
Tablo 3.9. Fenol çözeltilerinin farklı başlangıç derişimleri (30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L ve 70 mg/L) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.	78

Tablo 3.10. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler.....	79
Tablo 3.11. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler.....	82
Tablo 3.12. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri.....	87
Tablo 3.13. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri.....	90
Tablo 3.14. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler	94
Tablo 3.15. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler	95
Tablo 3.16. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin literatürdeki çeşitli adsorbanların Langmuir izoterminden belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılması.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

q_e	: Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g, mol/g)
q_m	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
m	: Adsorban ağırlığı, (g)
C_o	: Adsorbatın başlangıç derişimi, (mg/L, mol/L)
K_{D-R}	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti (mol^2/J^2)
V	: Çözelti hacmi, (L)
ΔS°	: Entropi değışimi, (kJ/mol K)
ΔH°	: Entalpi değışimi, (kJ/mol)
ΔG°	: Serbest enerji değışimi, (kJ/mol)
n	: Enerji ile ilgili Freundlich sabiti
K_F	: Freundlich Eşitliğı'ndeki adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
R	: Evrensel gaz sabiti, (8,314 J/mol K)
C_e	: Adsorbatın denge anında çözeltideki derişimi, (mg/L, mol/L)
q_t	: Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
R^2	: Korelasyon katsayısı
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
T	: Mutlak sıcaklık, (K)
k_2	: Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti
t	: Zaman, (dk)
k_1	: Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti
k_{id}	: Parçacık içi difüzyon sabiti ($\text{mg}/\text{gmin}^{1/2}$)
C	: Ekstrapolasyon değeri
K_D	: Adsorpsiyon denge sabiti
k_{Oe}	: Manyetik alan birimi
emu	: Elektromanyetik birim
E_a	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

Kısaltmalar

AIBN	: Azobisisobutironitril
BET	: Branauer-Emmet-Teller (Yüzey Alanı Ölçümü)
DLS	: Dynamic Light Scattering (Dinamik Işık Saçılımı)
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EGDMA	: Etilen Glikol Dimetakrilat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi)
[poly(EGDMA-VIM)]	: Poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol)
PVA	: Poli(vinil alkol)
PVI	: Polivinilimidazol
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UV-Vis	: Ultraviolet-visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)
VIM	: Vinil imidazol
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer (Titreşen Örnek Magnetometresi)



GÖZENEKLİ POLİMER MİKRO KÜRELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİLERDEN FENOL GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) [*poli(EGDMA-VIM)*] ve manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlandı. Sentezlenen polimer ve manyetik polimer mikro kürelerin yapısı, kimyasal bileşimi, morfolojisi ve gözenekliliği çeşitli analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin spesifik yüzey alanları sırası ile 304,4 m²/g ve 278,6 m²/g olarak bulundu. [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler fenol giderimi için kullanıldı. Fenol adsorpsiyonuna sıcaklık, fenol çözeltilerinin başlangıç derişimleri, çözelti pH'sı ve adsorban miktarı gibi parametrelerin etkileri araştırıldı. Her iki adsorban için denge adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izoterm ve yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulandı. Freundlich izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modelin [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonunu iyi tanımlayabildiği bulundu. [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, doğal pH ve 298K'de ve Langmuir izoterm modeli kullanılarak sırasıyla 34,74 mg/g ve 33,83 mg/g olarak hesaplandı. Adsorpsiyon termodinamikleri sulu çözeltilerden fenol gideriminin ekzotermik ve kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu ortaya koydu. [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler 0,01 M NaOH çözeltisi kullanılarak kolaylıkla rejenere edildi. Polimer ve manyetik polimer mikro küreler, fenolün giderimi için adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir kayıp olmaksızın en az beş döngü boyunca tekrar kullanıldı. [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin atık sulardan fenol giderimi için umut vaat eden adsorbanlar olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Etilen Glikol Dimetakrilat, Fenol, N-vinilimidazol, Polimer Mikro Küreler.

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF POROUS POLYMER MICROSPHERES AND USING THEM FOR PHENOL REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In the present study, the poly (ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) [*poly(EGDMA-VIM)*] and the magnetic poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinylimidazole) $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres were prepared by suspension polymerization. Then the structure, chemical composition, morphology, and porosity of the synthesized polymer and magnetic polymer microspheres were characterized by several techniques. The specific surface areas of the [*poly(EGDMA-VIM)*] and $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres were found to be 304.4 m²/g and 278.6 m²/g, respectively. The [*poly(EGDMA-VIM)*] and the $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres were used for the removal of phenol. The effects of the parameters such as temperature, initial concentration of phenol solutions, pH of solution, and adsorbent dosage on the adsorption of phenol were investigated. The equilibrium adsorption data were fitted using Freundlich, Langmuir, and Dubinin-Radushkevich isotherms and the pseudo first order, pseudo second order and intra-particle diffusion kinetic models for both adsorbents. It was found that the Freundlich isotherm and pseudo second order kinetic models could well define the phenol adsorption with the [*poly(EGDMA-VIM)*] and $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres. The maximum adsorption capacities of the [*poly(EGDMA-VIM)*] and $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres was calculated to be 34.74 mg/g and 33.83 mg/g at natural pH and 298 K from Langmuir isotherm, respectively. The adsorption thermodynamics indicated that the removal of phenol from aqueous solutions was an exothermic and spontaneous process. The [*poly(EGDMA-VIM)*] and the $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres were easily regenerated by using a 0.01 M NaOH solution. The polymer and magnetic polymer microspheres were repeatedly used for at least 5 cycles without serious loss of the adsorption capacity for phenol removal. The [*poly(EGDMA-VIM)*] and the $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ microspheres were found to be promising adsorbents for phenol removal from wastewater.

Keywords: Adsorption, Ethylene Glycol Dimethacrylate, Phenol, N-vinylimidazole, Polymer Microspheres.

GİRİŞ

Nüfusun artması ile birlikte gelişen teknoloji, çevre ve su kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Günümüzde toksik etki gösteren kimyasal maddeleri içeren atıksuların, arıtılmadan çevreye verilmesi önemli sorunlardan biridir. Bu nedenle içme ve yüzey sularına karışan kirlilik insan sağlığını, suda yaşayan canlıları ve doğayı olumsuz yönde etkilemektedir.

Fenol, insan sağlığına zarar veren bir kimyasal maddedir. Yapılan araştırmalarda en zehirli 126 kimyasal madde içinde fenol 11. sırada yer almaktadır. [1]. Boya, petrol ve petrokimya endüstrisi, eczacılık, kömür dönüşümü, zeytinyağı üretimi, dezenfektan, çelik ve diğer kimyasal imalat sanayilerinde birçok endüstriyel işlemde oldukça sık kullanılan bir kimyasal maddedir [2-4]. Fenol, düşük derişimlerde bile toksisitesinden dolayı öncelikli bir tehlikeli kirleticidir [5].

Fenolle kirlenmiş suyun kullanımının gözler, beyin, akciğerler, karaciğer, sindirim sistemi, cilt, böbrek ve kalp üzerinde olumsuz etkileri vardır [6]. Bu nedenle, fenolün suda yaşayan canlılar ve insan sağlığı açısından kirli sulardan uzaklaştırılması gerekir. Fenol giderimi için oksidasyon [7], elektrokimyasal oksidasyon [8], membran filtrasyonu [9], fotokatalitik bozunma [10], çözücü ekstraksiyonu [11], iyon değişimi [12], adsorpsiyon [13] ve osmoz [4] gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon; arıtılmış suya zarar vermemesi nedeniyle fenol gideriminde en çok kullanılan tekniklerden biridir [14].

Karbon nanotüp [15], organokil [16], doğal zeolitler [17], polimer [18], kil [19], sentetik reçineler [20] ve demir oksit katkılı aktif karbon [21] sulu çözeltilerden fenol giderimi için kullanılan adsorbanlardır. Bu adsorbanların parçacık içi direnci, düşük adsorplama kapasiteleri, rejenerasyonlarının zorluğu ve maliyeti gibi bazı dezavantajları vardır [5]. Bu nedenle, fenolün atık sulardan giderimi için çevre ile dost, düşük maliyetli ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni adsorban maddelerin geliştirilmesi önemini korumaktadır.

Son zamanlarda, fenolün giderimi için sentezlenen gözenekli polimerik adsorbanlar, mükemmel bir iskelet mukavemeti, fizikokimyasal özellikleri, tekrarlanan kullanım için kolay uygulanabilir rejenerasyon ve yüksek yüzey alanları nedeniyle önemli bir ilgi görmüştür [3]. Ayrıca, karboksilik asit ve amino-fosfinik asit ile fonksiyonlaştırılmış poli(stiren-ko-divinilbenzen) polimerleri gibi gözenekli polimerik adsorbanların, fenol ve sübstitüe edilmiş fenoller için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur [3]. Kümelenmiş gözenekli çapraz bağlı poli-4-vinilpiridin mikro küreler [22], hiper çapraz bağlı polimerik adsorbanlar [23], tribütil fosfat içeren polisülfon mikro küreleri [5], kitosan-kalsiyum aljinat karışımı küreler [24], polianilin kaplı silika jel [25], β -siklodekstrin ile modifiye edilmiş poli(hidroksietilmetakrilat-etilenglikolidimetakrilat) mikro küreler [26], *Saccharomyces cerevisiae* ve histidin tarafından modifiye edilen gluteraldehit çapraz bağlanmış kitosan küreler [27], çapraz bağlanmış akrilonitril/etilen glikol dimetakrilat polimerik adsorbanlar [28], kuaternize poli(dimetilaminopropil metakrilamid) ile aşılınmış PVBC mikro küreleri [29], Cibacron Blue F3GA pHEMA mikro küreler literatürde fenol giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır [30]. Bu gözenekli polimerik adsorbanlar arasında, polimerik mikro küreler, yüksek yüzey alanlarından dolayı organik ve inorganik kirleticiler için büyük bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. [22].

Bu çalışmada, poli (etilen glikol dimetil metakrilat-n-vinilimidazol) [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro küreler ve Fe_3O_4 varlığında manyetik poli(etilen glikol dimetil metakrilat-n-vinilimidazol) $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler sentezlendi. Elde edilen mikroküreler, sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorban olarak kullanıldı. Sentezlenen [*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzey alanları, aynı reçete ile sentezlenen ve önceki çalışmalarda kullanılan manyetik ve manyetik olmayan poli (etilen glikol dimetil metakrilat-n-vinilimidazol) mikro kürelerin yüzey alanlarından daha büyüktür. Literatürde, poli (etilen glikol dimetakrilat-co-vinilimidazol) mikro küreler, Cd^{+2} [31], Pb^{+2} [32]'nin giderimi, fenolik asitlerin [33] saflaştırılması ve izole edilmesi ve seçilmiş steroidal olmayan anti-enflamatuar ilaçların katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır [34]. Ayrıca, poli (etilen glikol metakrilat-co-vinilimidazol) (PEGMA-VIM) mikro küreler, Cu (II)

[35], Ni (II) ve Cr (VI) [36]'nın giderimi için farklı çalışmalarda adsorban olarak kullanılmıştır.

Sentezlenen polimer mikro kürelerin karakterizasyonu çeşitli yapısal, morfolojik ve termal analiz yöntemleriyle yapıldı. Sıcaklık, adsorban miktarı, temas süresi, fenol çözeltilerinin başlangıç derişimleri ve çözeltilerin pH'ı gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon işlemine etkileri incelendi. Fenolün sulu çözeltilerden [*poli(EGDMA-VIM)*] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelere adsorpsiyon mekanizması, XRD (X-ışını kırınımı), FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) ve XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) analizi kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich izoterm modelleri ve yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleriyle araştırıldı. Fenol adsorpsiyonundan sonra [*poli(EGDMA-VIM)*] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin desorpsiyon etkinliği ve fenol giderimi için yeniden kullanılabilirliği de araştırıldı.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Su Kirliliği ve Atık Sular

Sanayinin büyümesi, teknolojinin gelişmesi ve nüfusun çok artması ile birlikte çevre kirliliği sorunları oluşmaya başlamıştır. Su kirliliği, çevre kirliliği içinde yer alan en önemli konulardan biridir ve bakteriyolojik, kimyasal, ekolojik, fiziksel ve radyoaktif açıdan su kalitesinde, insan sağlığında, doğrudan ya da dolaylı biyolojik kaynaklarda ve suyun diğer kullanımlarında negatif yönde bozulmalara sebep olacak enerji ve madde atıklarının suya boşaltılmasıdır [37]. Endüstriyel, tarımsal, evsel ve diğer kullanımlar neticesinde kirlenmiş sular, cevher hazırlama tesislerinden ve maden ocaklarından kaynaklı kirlenmiş sular, özellikleri kısmen ya da tamamen bozulmuş sular, şehir bölgelerinde sokak, cadde ve benzeri yerlerden yağışların toprak üstü ve toprak altı akışa dönüşmesi sonucunda meydana gelen sular “atıksu” olarak tanımlanmaktadır [38].

Atıksularda kimyasal, fiziksel ve biyolojik üç çeşit kirlenme görülmektedir. Suyun koku, renk, bulanıklık, tat gibi özelliklerin değişmesi fiziksel, bakteri ve virüslerden oluşan mikroplardan kaynaklanan nehir ve göl gibi su kaynaklarındaki değişim biyolojik kirliliktir. Zaman içinde su kaynaklarında biriken kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller kimyasal kirliliğe sebep olur [39].

Kimyasal kirlilik, genellikle endüstriyel atıkların yabancı maddelerden ayrılmadan, sulara boşaltılması neticesinde oluşmaktadır. Bazı sanayi atıkları, su ortamında yoğunlaştıktan sonra canlılar tarafında alınarak canlıların dokularında birikir ve birikme oranı attıkça canlılar için doğrudan toksik özellik gösterir. Yine endüstriyel atık suların neden olduğu kirlenmelerdeki en önemli sonuç çevre dengesinin bozulmasıdır [39].

Fenol ve fenol bileşikleri halk sağlığı, çevre kirliliği ve su kirliliği yaratan önemli toksik maddelerdir. Fenol ve bileşikleri; demir-çelik endüstrisi, petrol ve petrokimya sanayi ve tesisleri, kömür işleme tesisleri, fenol üretimi, pestisitler, boyalar,

çözücüler, ilaçlar, ahşap endüstrisinde kullanılan kimyasallar, kâğıt endüstrisi ve birçok kimyasal üretim endüstrisinin en önemli hammaddelerinden birisidir. Bu nedenle endüstriyel atıksularında en yaygın olarak rastlanan kirleticidir [40]. Toksik özelliğine sahip fenol ve fenol bileşiklerinin su içerisinde arıtımı dikkat edilmesi gereken olaylardır. Bu amaçla endüstriyel atık sulardan zararlı fenol ve türevlerinin giderimi çözülmesi gereken önemli bir problemdir [41]. Su arıtma tesislerinin suyu arıtmak için kullandıkları yöntem olan klorlama işlemi suyu dezenfekte eder. Su içinde fenoller bulunduğunda ise istenmeyen klorofenol bileşikleri oluşarak suyun renk ve tadında değişikliklere sebep olur [42].

Fenoller için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sularda izin verilebilir derişim ve maksimum derişim sırası ile 0,001 mg/L ve 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir [43]. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre fenolik maddelerin kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre su kalite kriterleri, 1. kalite sularda 0,002 mg/L, 2. kalite sularda 0,01 mg/L, 3. kalite sularda 0,1 mg/L ve 4. kalite sularda >0,1 mg/L şeklinde belirtilmiştir [38].

1.2. Fenol

1.2.1. Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alman Kimyacı Runge, 1834 yılında fenolü kömür katranından elde etmiştir. Fenol aromatik bir bileşik olup, katı halde iken içerdiği safsızlıklar nedeniyle renk değişikliği görülür. Fenolün, çeşitli polar çözücülerde, eter ve etil alkolde çözünürlüğü oldukça yüksektir [44-46]. Tablo 1.1'de çalışmada kullanılan fenolün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [47].

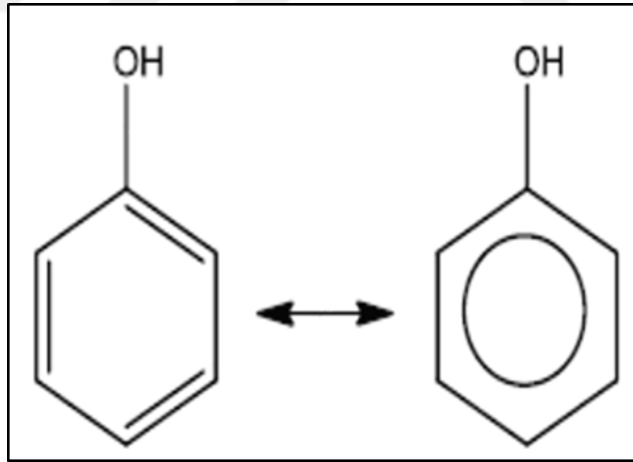
Tablo 1.1. Fenolün bazı fiziksel özellikleri [47]

Özellikler	Değerler
Ticari adı	Karbolik asit, fenik asit, fenik alkol
Formülü	C ₆ H ₆ O
Kütle yoğunluğu (kg/m ³)	620
Kaynama noktası (°C)	181,8

Tablo 1.1. (Devam) Fenolün bazı fiziksel özellikleri [47]

Özellikler	Değerler
Erime noktası (°C)	40,8
Tutuşma sıcaklığı (°C)	595
Parlama noktası (°C)	85
Sıvı yoğunluğu (g/cm ³), (20 °C)	1,06
Sulu çözelti pH'sı (50 g/L, H ₂ O), (20 °C)	5
Sudaki çözünürlüğü (g/L), (20 °C)	84
Molar kütle (g/mol)	94,11
Buhar basıncı (hPa), (20 °C)	0,2

Fenoldeki hidroksil grubu fenil grubuna bir reaktivite kazandırır. Hidroksil grubuna göre para ve orta konumundaki hidrojen atomları pekçok bileşiğe karşı yüksek reaktivite özelliğine sahiptir. Fenolün kimyasal yapısı Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1. Fenolün kimyasal yapısı [45]

Aromatik halkayla hidroksil grubunun birbirleri üzerindeki etkileşimleri fenolün kimyasal özelliklerini belirler. Hidroksil grubuna az miktarda asitlik özelliği kazandıran elektronegatif fenil grubudur. Bu sebeple fenol, kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek fenatlar, fenolatlar ve fenoksitleri oluşturur [46]. Moleküler yapı olarak fenoller alkollere benzemekle birlikte kimyasal özellikleri yönünden alkollerden farklıdır. Fenol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen

atomunun asitliğinin, alkol molekülündeki hidroksil grubuna bağlı hidrojen atomunununkinden çok daha fazla olması bunun en önemli göstergesidir [48].

1.2.2. Fenolün kullanım alanları

Bakalit (fenol formaldehit) önemli endüstriyel plastiklerden olmakla birlikte ilk sentetik fenolik polimerdir. Sertliği ve dayanıklılığı yüksek, kimyasal ve sıcaklık etkilere karşı güçlü ve ucuz bir plastik maddedir. Odun talaşı, cam lifi ve pamuk ile birleştirilerek dayanıklılığı arttırılır. Bakalit, levha halinde mobilya yapımında, oto ve elektrik sanayisinde, yapıştırma ve kaplama işlemlerinde kullanılır. Fenolik reçinelerin birçoğunun dayanıklılığını arttırmak ve maliyetini düşürmek için formaldehit (CH_2O) ve fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)’den elde edilir [49].

Türkiye’de ve dünyada fenoller, yüksek sürtünme ve izolasyona dayanıklı malzemelerin yapımında, kauçuk işlemede, fenolik reçine üretiminde, pestisit ve boyaların hammaddesinde kullanılır. Benzen halkasına bağlı bir veya birden fazla klor içeren klorofenoller, zehirli, zayıf asidik ve renksiz organik bileşiklerdir. Klorofenoller; zararlı ot, böcek ve bakteri öldürücü olarak kullanılmakta birlikte boya endüstrisinin ham maddesidir. Ayrıca alkil fenoller antioksidan, plastikleştiricilerde ve reçine yapımında kullanılmaktadır [49].

Epoksi reçinelerinin ve sikloheksanol hammaddesi olan bifenol-A’nın yapısında çok miktarda fenol bulunmaktadır ve naylon imalatında kullanılmaktadır. Fiberglas üretimi, yağ rafinerileri ve kok fırınları (karbonizasyon işlemleri) gibi endüstri alanlarında da fenoller kullanılmaktadır [1]. Tablo 1.2’de fenol ve türevlerinin kullanıldığı endüstriyel alanlar özetlenmiştir. Tablo 1.3’de ise endüstriyel atık suların içerdiği fenol derişimleri yer almaktadır [50].

Tablo 1.2. Fenol ve türevlerinin kullanıldığı bazı endüstriyel alanlar [50]

Fenol Türevi	Kullanım Alanları
Klorofenoller	Boya sanayi, İlaç sanayi.
Fenolik reçineler	Kalıplama, Kâğıt sanayi, Tabaka haline getirilmiş reçineler, Kauçuk işleme sanayi. İzolasyon malzemesi ve bağlayıcı olarak.

Tablo 1.2. (Devam) Fenol ve türevlerinin kullanıldığı bazı endüstriyel alanlar [50]

Fenol / Türevi	Kullanım Alanları
Oktil fenoller	Yüzey aktif maddeler, Plastikleştiriciler, Antioksidanlar.
Sikloheksanon	Adipik asit, Kaprolaktam, Çözücü olarak.
Bisfenol A	Polikarbonat reçineler, Epoksi Reçineler, Polisülfon reçineler, Fenoksi reçineler, Korozyona dirençli poliestherler.
Alkil fenoller	Fenolik reçineler, Anti oksidanlar, Plastikleştiriciler.
Sodyum fenat	Pikrik asit, Boya, Salisilik asit, İlaç, Aspirin.
Anisol	Patlayıcılar, İnsektisit, Boya Parfüm, İlaç, Çözücü.
Dallanmış Dodesil Fenol	Yağlama, Yüzey aktif maddeler.
2,4-Diklorofenoksiasetik asit	Herbisitler, Esterler, Amin tuzları.
Dallanmış Nonil Fenol	Fenolik reçineler, Yağlama yağı katkıları, Yüzey aktif maddeler.

Tablo 1.3. Endüstriyel atıksuların içerdiği fenol derişimleri [50]

Endüstriyel kaynaklar	Fenol derişimi (mg/L)
Ahşap koruma endüstrisi	50-953
Azot	250
Boya imalatı	1,1
Benzen saflaştırma	210
Demir endüstrisi	5,6-9,1
Deri endüstrisi	4,4-5,5
Fenolik reçine imalatı	1600
Kauçuk endüstrisi	3-10
Kömür (fenol arıtımı ile)	4,5-150

Tablo1.3. (Devam) Endüstriyel atıksuların içerdiği fenol derişimleri [50]

Endüstriyel kaynaklar	Fenol derişimi (mg/L)
Kömür dönüşüm tesisleri	1700-7000
Kömür katranı	300
Mineral yağ endüstrisi	50-600
Petrol rafinerileri	40-185
Petrokimya tesisleri	200-1220
Plastik fabrikaları	600-2000
Tekstil endüstrisi	100-150
Selüloz ve kâğıt endüstrisi	22

1.2.3. Fenol ve fenol bileşiklerinin insan sağlığı üzerine etkileri

Kullanım alanı oldukça fazla olan fenolün, oluşturduğu çevre kirliliği dışında, insan sağlığı üzerine de zararlı etkileri bulunmaktadır. Bu zararlı etkilerden bazıları [51]:

- ✓ Cilt ile temasında toksiktir ve tahriş eder,
- ✓ Buhar olarak solunduğunda toksiktir,
- ✓ Yutulduğunda toksiktir,
- ✓ Merkezi sinir sistemi, kan, karaciğer ve böbrek üzerinde sistemik zehir etkisi bulunur,
- ✓ Mutajenik olma olasılığı bulunmaktadır,
- ✓ Kansere neden olma olasılığına sahiptir.

Bazı fenol bileşiklerinin toksik etki düzeyleri Tablo 1.4’de verilmiştir.

Tablo 1.4. Bazı fenol bileşiklerinin toksik etki düzeyleri [46]

Fenol Bileşikleri	İzin Verilebilir Derişim Değeri ve İnsan Sağlığına Etkisi
2,4 dimetil fenol	400 µg/L
	Kanserojen

Tablo 1.4. (Devam) Bazı fenol bileşiklerinin toksik etki düzeyleri [46]

Fenol Bileşikleri	İzin Verilebilir Derişim Değeri ve İnsan Sağlığına Etkisi
4-nitro fenol	Sularda 70 µg/L p-izomeri deri tarafından absorplandığında zehirler
2,4,6 triklorofenol	Sularda 0 µg/L-12 g/L Kanserojen
4-Kloro-m-krezol	Sularda belirlenmiş bir sınırı yok. LD 50 ^a =50-500 mg/kg
2,4 dinitro fenol	Sularda 70 µg/L Deri tarafından absorplandığında zehirler.
Pentaklorofenol	Sularda 1,0 µg/L Fetotoxin ve teratogen

^aLD 50: İstatistiksel olarak bir canlı popölasyonunun %50'sini öldüren kimyasal madde dozu [52]

1.2.4. Sulu çözeltilerden fenol gideriminde kullanılan yöntemler

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerinin amacı atıksuların kirlilik derecelerinin, kullanılan yerlere göre istenilen miktarlara indirilmesidir. Bu nedenle arıtım yöntemleri üç grupta toplanabilir [53].

- Kimyasal ve fiziksel yöntemler:
 - Sıvı-sıvı ekstraksiyonu,
 - Adsorbsiyon,
 - Buhar damıtma,
 - Kimyasal oksidasyon,
 - Elektrokimyasal oksidasyon,
 - İyon değişimi
 - Membran filtre yöntemi
 - Pıhtılaştırma - Yumaklaştırma - Çöktürme
- Biyolojik arıtım yöntemleri:
 - Aerobik arıtım
 - Anaerobik arıtım [54]

Tablo 1.5’de fenol gideriminde kullanılan bazı yöntemler ve bu yöntemlerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. 5. Fenol gideriminde kullanılan bazı yöntemler ve özellikleri

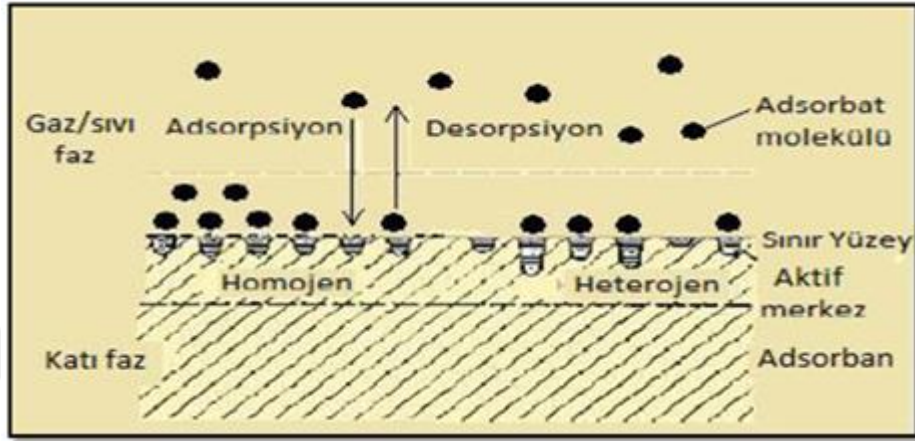
Yöntemler	Özellikler
Adsorpsiyon	İki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Adsorpsiyon yöntemi, kolay uygulanabilmesi, maliyeti, zengin adsorban çeşitliliği ve yüksek etkinliği nedeniyle tercih edilmektedir [44].
Elektrokimyasal Arıtım	Kirletici derişimi düşük ve çok toksik atıklar için kullanılmaktadır. Kullanılan ana reaktif elektrondur ve herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmeden reaksiyon elektrotlar ile işletilmektedir. Elektrokimyasal arıtım tekniği atıksuyun özelliklerine ve işlem şartlarına bağlıdır [55].
Kimyasal Oksidasyon	Bir bileşimin yapısında veya serbest olarak bulunan bir elementin, oksidasyon düzeyinin artırılması ile sağlanır [56].
Ekstraksiyon	Fiziksel ve düşük enerji tüketimine sahip bir yöntemdir. Suda fenol çözünürlüğü fazla olduğundan atıksulardan fenol uzaklaştırmak için dağılım oranı yüksek ekstrantlar seçilmelidir [45].
Elektrokoagülasyon	Küçük ve yüklü parçacıklar hareket durumunda elektrik alanlarından dolayı koagüle olabilirler. Bu yöntem yağ atıkları protein ve gıda atıkları, ağır metal atıkları ve fenol içeren suların arındırılması için kullanılmaktadır [45].

1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; basitliği, yüksek temizleme verimliliği, düşük işlem maliyeti, çok çeşitli adsorbanların kullanılabilirliği ve arıtılmış suya zarar vermemesi nedeniyle fenol gideriminde en çok kullanılan tekniklerden biridir [14].

Adsorpsiyon, sıvı veya gazlardaki çözünebilir maddelerin katı yüzeyinde tutunmasıdır. Başka bir deyişle katının sınır yüzeyindeki derişiminin değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan madde adsorbat olarak adlandırılır ve bu madde gaz ya da sıvı olabilir. Adsorplayan katı veya tutucu maddeye ise adsorban denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Katının sınır

yüzeyinde derişiminin azalması durumunda negatif adsorpsiyon, artması durumunda pozitif adsorpsiyon olarak tanımlanır [57]. Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi moleküllerin ya da iyonların katı adsorban yüzeydeki aktif merkezlere tutunması olayı adsorpsiyon, adsorbatların bu yüzeyden ayrılması olayına da desorpsiyon denilmektedir [58].



Şekil 1.2. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları [58]

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon olayında önemli olan noktalar, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasında derişim, elektrostatik yükler ve basıncın farklı olması ve adsorbanın yüzey özellikleridir. Çözelti içinde çözünmüş olan maddeler, adsorban yüzeyinde molekül ya da atomların denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözelti adsorban yüzeyine doğru çekilir. Böylelikle molekül veya atomların yüzey kuvvetleri dengelenir ve çözelti içinde çözünmüş olan maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir [59]. Adsorpsiyonda, temas halinde olan iki fazın kimyasal yapıları birbirinden farklı ise fazlar arasında elektrostatik kuvvetler nedeniyle bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bu nedenle, ara yüzeyin bir tarafı negatif, diğer tarafı pozitif yüklenir. İki fazdan birisinin sıvı diğerinin katı olması durumunda birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çift tabakanın özel yapısını, katı yüzey ile çözeltide bulunan iyonlar arasındaki çekim kuvveti belirler. Böylece birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır [60].

1.3.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon genel olarak; kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 grupta tanımlanmaktadır.

1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri ya da moleküller arası zayıf çekim kuvvetlerinden oluşmaktadır [61]. Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında elektron paylaşımı veya elektron alış-verişi olmamaktadır. Termodinamik anlamda fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorban yüzeyinden adsorbat molekülleri tamamen ayrılabilir ve bu olaya desorpsiyon denir. Van der Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılan fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi düşüktür ya da adsorpsiyon için hiç enerji gerekmebilir. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon dengesi çabuk kurulmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat molekülleri katı yüzeyinde hareketli durumdadır ve yüzeye tam anlamıyla bağlanmamışlardır. Fiziksel adsorpsiyon çok ya da tek tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda ilk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyon artan sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde azalır [62].

1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin adsorban yüzeyinde kovalent bağlarla tutunması sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat ile adsorban molekülleri arasında elektron alış-verişi ya da paylaşımı olmaktadır ve fiziksel adsorpsiyona göre bağlar daha kuvvetlidir. Her adsorbat için kimyasal bağın dayanıklılığı farklıdır. Kimyasal adsorpsiyon bir aktifleşme enerjisi ile birlikte gerçekleştiği için “aktif adsorpsiyon” olarak da bilinir. Adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Birden fazla tabaka oluşmuşsa, ilk tabaka oluşumundan sonraki tabakalar fiziksel adsorpsiyon ile oluşabilir. Kimyasal adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinmezdir. Adsorbat molekülleri, adsorban yüzeyi üzerinde hareketsizdir. Tablo 1.6’da fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [62,63]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbat ve adsorban arasında zayıf Van der Waals bağları bulunmaktadır.	Adsorbat ve adsorban molekülleri arasında kuvvetli kimyasal bağlar bulunmaktadır.
Elektron paylaşımı veya alış-verişi söz konusu değildir.	Elektron paylaşımı veya alış-verişi vardır.
Adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça azalır.	Adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artar.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.
Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den küçüktür.	Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den çok daha büyüktür.
Adsorplanan moleküller katı yüzeye bağlanmamıştır ve yüzeyde hareketlidir.	Adsorplanan moleküller katı yüzeyde kimyasal bağlardan dolayı hareket etmezler.
Termodinamik açıdan tersinirdir.	Termodinamik açıdan tersinmezdir.
Adsorpsiyon çok tabakalı olarak gerçekleşir.	Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir.

1.3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat yüzeyi üzerinde bulunan zıt elektrik yüklerinin birbirlerini çekmesi sonucu oluşur. İyonlar küçük çapa ve yüksek elektrik yüküne sahip olduklarında adsorban yüzeyinde daha iyi tutunurlar.

Adsorpsiyon üç grupta toplanmasına rağmen, bir adsorpsiyon işleminin fiziksel, kimyasal ya da iyonik şeklinde oluştuğunu söylemek zordur. Çoğunlukla bir adsorpsiyon olayında birden fazla adsorpsiyon türü görülebilir. Bu üç adsorpsiyon türünün farklı özellikleri bulunmasına rağmen genelde kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon arasında net bir ayrım yapılamaz, bu adsorpsiyon türleri aynı anda veya peş peşe oluşabilir [64].

1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

1.3.2.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon sürecinde sıcaklık, adsorpsiyon tipini karakterize eder ve adsorpsiyon hızı üzerinde oldukça etkili bir faktördür. Genellikle adsorpsiyon tepkimeleri

ekzotermiktir ve sıcaklığın azalması ile adsorplanan madde miktarı artar. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon, aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon ise Van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşan fiziksel adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ısı, adsorbat ile adsorban arasında oluşan etkileşimin bir sonucudur. Adsorban, bir karışım ile karşılaştığında, karışımı oluşturan farklı türdeki moleküllerin adsorban üzerindeki derişimleri adsorpsiyon enerjilerine bağılı olarak farklı olmaktadır [64].

1.3.2.2. pH

İki fazın birbiri ile teması durumunda sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkiler. Çözünmüş maddenin pH'ı iyon yüklerini ve iyonlaşma derecesini etkiler. Adsorban yüzeyinde oluşan elektriksel çekim kuvvetini değıştirir. Genellikle pH değeri azaldıkça adsorpsiyonunun arttığı görölmektedir [64].

1.3.2.3. Temas süresi

Temas süresi adsorpsiyon işleminde önemlidir. Adsorpsiyon hızı ilk temas süresinde yüksek olur ve zaman ilerledikçe adsorpsiyon hızı düşer. Adsorpsiyon işleminin başarılı olabilmesi için adsorban ve adsorbat maddeye ait en iyi sürenin bulunması çok önemlidir.

1.3.2.4. Karıştırma hızı

Adsorban ve adsorbat moleküllerinin çarpışma olasılığının artması adsorpsiyon hızını artırır. Adsorpsiyon hızı da karıştırma hızı arttıkça artar. Karıştırma hızının gereğinden fazla olması ise adsorban ile adsorbat arasındaki bağı bozar ve bu nedenle belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır [65].

1.3.2.5. Adsorban yapısı

Adsorpsiyon işleminde adsorbanın yüzey yapısı çok önemlidir. Uygun olan adsorban yapısı geniş ve gözenekli yapıya sahip olan maddedir. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe, adsorpsiyon işleminin kalitesi artar [66].

1.3.2.6. Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede en önemli faktör adsorbatın özellikleridir. Adsorpsiyon olayının başarılı olabilmesi için, suda çözünmüş olan

maddenin sudaki çözünürlüğüne bakılmalıdır. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren moleküllerde, molekülün yüzeye tutunma eğilimini hidrofobik ucu göstermektedir. Adsorpsiyonu olumsuz etkileyen etkenlerden biri de molekülün boyutudur [67].

1.3.3. Adsorpsiyon dengesi ve izotermeler

Adsorpsiyon, yüzeyde tutunan çözünmüş derişimi, çözeltide kalan çözünmüş derişimi ile dengeye ulaşınca kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünmüş derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünmüş miktarı grafiğı çizilir ve böylece adsorpsiyon izotermi elde edilir. Sabit sıcaklıkta adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik (1.1) kullanılarak belirlenir [68]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (1.1)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (1.2)$$

Eşitliklerde;

q_e : Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g),

q_t : Adsorbanın herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g),

C_o : Adsorbatın başlangıç derişimi (mg/L, mol/L),

V : Çözelti hacmi (L),

C_e : Adsorbatın denge anındaki (adsorplanmadan çözeltide kalan) derişimi (mg/L, mol/L),

C_t : Adsorbatın herhangi bir t anındaki (adsorplanmadan çözeltide kalan) derişimi (mg/L, mol/L),

m : Adsorbanın ağırlığı (g)'dır.

Adsorpsiyon izotermi, adsorbat ile adsorbanın etkileşimi için denge şartlarını gösterir, ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır ve deneysel veriler izoterm denklemlerine uygulanarak grafikleri çizilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu) izoterm çeşidi adsorpsiyon için uygundur [65].

1.3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi varsayımlarına göre;

1. Adsorpsiyon, yüzeyde sadece belirli aktif adsorpsiyon merkezlerinde gerçekleşir,
2. Adsorpsiyon enerjisi bütün yüzeyde sabittir,
3. Adsorban yüzeyi homojendir,
4. Adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim yoktur,
5. Adsorpsiyon tek tabakalıdır,
6. Her aktif adsorpsiyon merkezine sadece bir tane molekül bağlanabilir [68].

Langmuir izoterm eşitliği, Eşitlik (1.3)'de verilmiştir [68]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.3)$$

Langmuir eşitliğinin uygun doğrusal şekli Eşitlik (1.4)'de verilmiştir [68];

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g, mol/g),

q_m : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg adsorplanan/g adsorban),

K_L : Sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı, adsorban yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin birbirine olan yakınlıklarıyla alakalı Langmuir sabiti (L/mg, L/mol),

C_e : Adsorpsiyon dengesinden sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L).

Langmuir izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği; eğimi $1/q_m$ ve kesimi $1/q_m K_L$ olan düz bir doğru verecektir [69].

1.3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi varsayımlarına göre;

1. Tek tabakalı değil çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılır,
2. Adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan aktif adsorplama merkezleri heterojendir,
3. Tersinir adsorpsiyon için kullanılan en önemli bağıntılardan biridir.
4. Heterojen yüzeyde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının eşit dağılmadığı bilinmektedir.

Freundlich izoterm eşitliği, Eşitlik (1.5)'de verilmiştir [70]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g, mol/g),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g),

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

n : Enerji ile ilgili sabit.

Freundlich denkleminin doğrusal şekli Eşitlik (1.6)'de verilmiştir [70]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.6)$$

Freundlich izotermine uyan bir adsorpsiyon işleminde $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde, eğim $1/n$ ve kesim de $\ln K_F$ değerlerini verir [70].

1.3.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi adsorpsiyon işleminin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ortalama adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi verir. Bu izoterm sabit bir adsorpsiyon potansiyeli temeline ve homojen bir yüzeye dayanmaz. Dubinin-

Radushkevich izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon olaylarını açıklamak için kullanılır [71].

Dubinin-Radushkevich izoterm eşitliği, Eşitlik (1.7)'da verilmiştir [70]:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{D-R} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g, mol/g),

R : Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol K)

q_m : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g),

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L, mol/L),

T : Mutlak sıcaklık (K)

K_{D-R} : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti (mol²/J²)

Adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal iyon değişimi gibi mekanizmaları hakkında bilgi veren ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), belirlenen K_{D-R} değeri kullanılarak hesaplanabilmektedir (Eşitlik (1.8)).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (1.8)$$

E'nin değeri 8 ile 16 kJ/mol arasında ise, adsorpsiyon işlemi kimyasal iyon değişimini takip ederken E'nin değeri <8 kJ/mol ise, adsorpsiyon işleminin doğası fiziksel adsorpsiyondur [24].

1.3.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorbatın temas süresi ile ilgilidir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin dengeye gelme süresinin ve veriminin kontrol edilmesinde, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından

belirlendiğinin anlaşılmasında önemlidir. Adsorpsiyon işlemi dört basamakta gerçekleşmektedir [72].

1. Adsorbat sıvı ya da gaz fazdan, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına yönelerek geçiş yapar ve bu geçiş oldukça hızlıdır. Ancak adsorbanın yer aldığı faz hareketsiz bir fazsa, bu basamak yavaş ve hızı belirleyen basamaktır.
2. Film tabakasına ulaşan adsorbat, burada bulunan durgun kısımdan geçip adsorbanın dış yüzeyine ulaşır. Bu geçiş film kütle transferi olarak bilinmektedir.
3. Adsorbat, film tabakasının dış yüzeyinden gözenek boşluklarına doğru yani adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler.
4. Son basamakta adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyinde kimyasal ya da fiziksel olarak adsorplanır. Bu basamak adsorpsiyon işleminin en hızlı basamağıdır.

1.3.4.1. Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modeli

Lagergren'in yalancı birinci derece kinetik modeli [3] Eşitlik (1.9)'de verilmiştir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.9)$$

Eşitlik (1.9)'de;

k_1 : Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dk),

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

t : Zaman (dk),

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

Adsorpsiyon denge verileri kullanılarak $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiği çizildiğinde kesim noktası $\ln q_e$ değerini; eğim ise k_1 değerini vermektedir.

1.3.4.2. Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modeli

Yalancı ikinci derece kinetik modeli Eşitlik (1.10)'da verilmiştir [5]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.10)$$

Eşitlik (1.10)'da;

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ((g/mg)/dk),

t: Zaman (dk),

q_e : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

Adsorpsiyon denge verileri kullanılarak t/q_t 'nin t'ye karşı grafiği çizildiğinde kesim noktası $1/k_2.q_e^2$ 'yi, eğim ise $1/q_e$ değerini vermektedir.

1.3.4.3. Parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon kinetik modeli Eşitlik (1.11)'da verilmiştir [73]:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (1.11)$$

Bu eşitlikte;

q_t : Herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/gmin^{1/2}),

C: Ekstrapolasyon değeridir. Belirlenen C değeri sınır tabaka hakkında bilgi verir.

Adsorpsiyon denge verileri kullanılarak q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde kesim noktası C'yi, eğim ise k_{id} değerini vermektedir.

1.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, adsorpsiyon sisteminin entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) değerlerini ve bu değerlerin adsorpsiyon şartlarına bağlılığını inceler. ΔH^0 değeri negatif ise adsorpsiyon işlemi ekzotermik, pozitif ise endotermiktir. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, adsorpsiyon işleminde serbest enerjinin artacağı, ΔG^0 'nin negatif olması, kendiliğinden meydana gelen adsorpsiyon işleminde serbest enerjinin azaldığı, ΔG^0 'nin sıfır olması, denge halinde veya tersinir işlemlerde serbest enerjide bir değişiklik olmadığı anlamına gelir. ΔS^0 'in pozitif

değerleri ise adsorpsiyon işlemi sonunda çözelti/katı ara yüzeyindeki düzensizliğin artışını göstermektedir [74].

Adsorpsiyon işleminde ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerini bulabilmek için belirli bir sıcaklıkta, Langmuir sabiti K_L veya K_D (Eşitlik (1.12)) denge sabitinden ve denge sabitinin sıcaklık ile değişimini belirlemek için kullanılan Van't Hoff denkleminden yararlanılır. K_L ve K_D denge sabitlerinin yer aldığı Van't Hoff denklemleri sırasıyla Eşitlik (1.13) ve Eşitlik (1.14)'de verilmiştir [75]:

$$\lim_{C_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{C_e} = K_D \quad (1.12)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.13)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.14)$$

Bu eşitlikte:

ΔH^0 : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1}),

T: Mutlak sıcaklık (K),

ΔS^0 : Standart entropi değişimi ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$),

R: Evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)'dir.

$\ln K_L$ 'nin veya $\ln K_D$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde, eğim değerinden yararlanarak ΔH^0 ve y eksenindeki kesim noktasından yararlanarak da ΔS^0 bulunur. Çalışılan her sıcaklık için ΔG^0 değerlerini belirlemek için Eşitlik (1.15) kullanılır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.15)$$

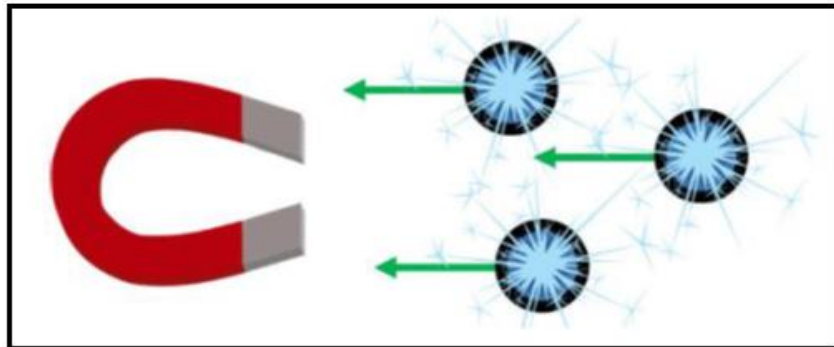
1.3.6. Polimerik adsorbanlar

Polimerik adsorbanlar, atık sulardan kirlilikleri uzaklaştırmak, değerli metalleri ayrıştırmak ve geri kazanmak için kullanılan şelat yapıcı reçineler olarak bilinmektedir. Polimerik adsorbanların avantajları [76];

1. Adsorplanacak kirliliklere özgü birçok fonksiyonel grubun kullanılabilmesi,
2. Adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması,
3. Fonksiyonel grupların miktarını belirleyebilme kolaylığı,
4. Adsorpsiyon ortamına karşı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yüksek olması,
5. Kirliliği hızlı ve ayırt edici bir şekilde adsorplayabilmesi,
6. Desorpsiyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelere karşı kararlılıklarının yüksek olması,
7. Yenilenebilir olmalarıdır.

1.3.6.1. Mikro küreler

Birkaç μm civarında çap boyut dağılımına sahip mikro küreler; tıpta, biyolojide, ilaç sektöründe, atık su arıtımı gibi farklı uygulama alanlarında kullanılan, etkin maddeyi moleküler parçacık halinde taşıyan mikro taşıyıcılardır. Mikro kürelerin sentezinde manyetik parçacıklar kullanılarak manyetik özellik kazandırılır (Şekil 1.3). Bu manyetik mikro küreler genellikle Co, Fe, Mn, Cu, tuzlarının çöktürülmesiyle oluşan Fe_3O_4 (manyetit), ferrit veya Fe_2O_3 (maghemit) gibi demir oksitler kullanılarak sentezlenir [77].



Şekil 1.3. Manyetik mikro küreler [78]

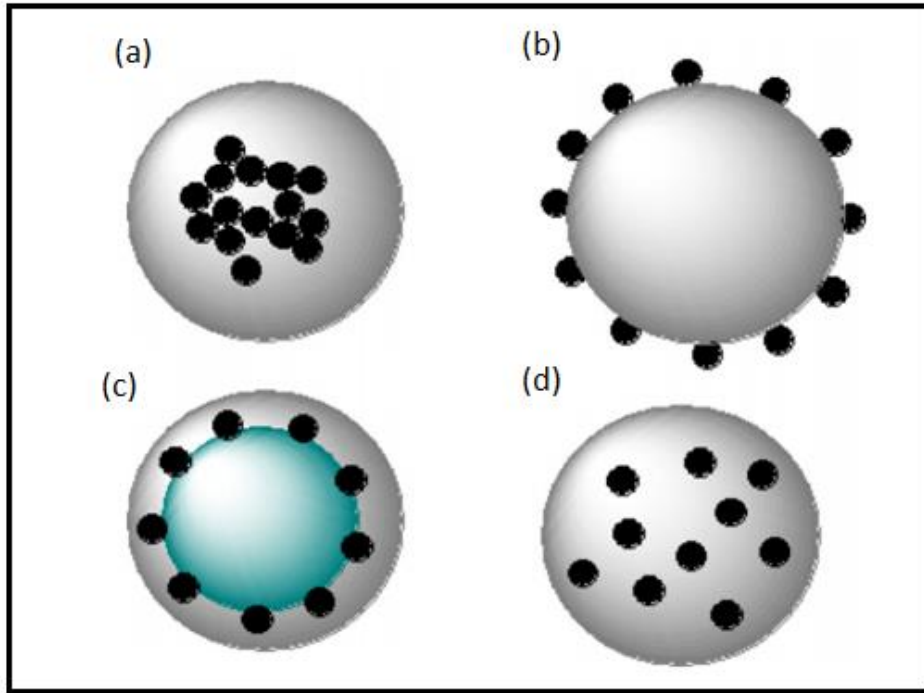
Manyetik polimer küreler içinde manyetik mikro ya da nano boyutta parçacıklar bulunmaktadır ve bu parçacıklar polimer matris içine yerleştirilmiştir. Manyetik

mikro kürelerin hazırlanmasında birçok farklı yöntem kullanılmaktadır [79]. Bunlardan bazıları; emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve dispersiyon polimerizasyonu yöntemleridir.

Manyetik mikro küreler yapısal özelliklerine göre dört grupta toplanmaktadır [80];

1. Anorganik parçacıkların polimer molekülleri tarafından tamamen kapsüllendiği çekirdek-kabuk yapısı (Şekil 1.4(a))
2. Dış kabukta manyetik parçacıkların bulunduğu yapı (Şekil 1.4(b))
3. Polimer ara yüzeyinde manyetik parçacıkların bulunduğu yapı (Şekil 1.4(c))
4. Polimer küreler içinde rastgele dağılmış parçacıkların bulunduğu yapı (Şekil 1.4(d))

Manyetik mikro kürelerin yapısal özelliklerine göre şematik gösterimi Şekil 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Manyetik mikro kürelerin yapılarına göre şematik gösterimi [81]

Doğrudan polimer matriste demir tuzlarının birlikte çöktürülmesi yöntemiyle manyetik polimer küreler elde edilebilir. Manyetik parçacıkların büyümesini polimer matris sınırlar ve böylece parçacıkların boyutu polimerin olmadığı durumdaki

boyutlarından daha küçük olur. Dekstran, aljinat, polistiren (PS), izopropilakrilamid (NIPA), poliakrilamid, N-vinilkaprolaktam, poli(vinilalkol) (PVA), glisidilmetakrilat ve asetoasetoksietilmetakrilat ve kopolimerleri gibi polimer esaslı manyetik küreler, demir tuzlarının birlikte çöktürülmesiyle hazırlanır [79].

Bu yöntemle hazırlanan manyetik küreler Şekil 1.4'de gösterildiği gibi dört farklı yapıda görünebilir. Manyetik partiküllerin oluşumu için gözenekli polimer küreler (örneğin PS küreler) matris olarak kullanıldığında Şekil 1.4(d) tipinde görülür. Demir tuzlarının, kürelerin iç kısmına girmemesi ve kürelerin yüzeyine birlikte çökmesi durumunda polimerde çekirdek manyetik kabuk yapısı oluşur (Şekil 1.4(b)) [79].

Manyetik polimer mikro küreler polimer ile kaplanmış manyetik bir çekirdekten oluşur. Bu mikro küreler; çözücü buharlaşması yoluyla magnemit (γ -Fe₂O₃) ya da magnetit (Fe₃O₄) parçacıkların kaplanması [82], polimer mikro kürelerin kolloid demir oksit varlığında veya üzerine demir oksit çöktürülmesi, dispersiyon, miniemülsiyon, süspansiyon, emülsiyon polimerizasyonunu içeren heterojen polimerizasyonu gibi farklı teknikler kullanılarak elde edilirler. Polimer kabuk, hedef moleküllerin (protein, ilaç, v.b.) kovalent bağlanmasını sağlar ve parçacıkların kümelenmesini önler [83].

Manyetik parçacıklar kullanılarak polimer mikro kürelerin manyetik özellikleri ortaya çıkarılır. Yükseltgenmeye karşı kararlı olduklarından Ni, Co ve Fe gibi saf metallerin oksitleri polimer mikro kürelerde kullanılmaktadır. Bu metal oksitlerin sahip oldukları manyetik özellikler, şekillerine, kimyasal bileşimlerine, kristallenme derecelerine, kristal yapılarına ve çaplarına bağlı olarak değişir [79].

Manyetik taşıyıcılar sentetik ve doğal polimerden, inorganik malzemelerden elde edilirler. Manyetik polimer mikro küreler inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında kovalent immobilizasyon için yüzey fonksiyonel gruplara ve spesifik uygulamalara sahiptir [84].

Manyetik polimer mikro küreler, iyileştirici (kontrollü ilaç salınımı), biyomühendislik ve biyomedikal uygulamalar, çevrenin korunması (radyoaktif atıkların ve toksik maddelerin uzaklaştırılması) ve teşhis edici (NMR, ELISA görüntülenmesi) alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [85]. Ayrıca manyetik polimer

mikro küreler, kompleks biyolojik malzemelerden hücrelerin, biyomoleküllerin (nükleik asitler ve peptitler, antibadiler, enzimler), virüslerin ve bakterilerin izolasyonu ve saflaştırılması işlemlerinde, mikroçip DNA hazırlanmasında ve küftteki patojen tayininde önemli bir role sahiptir [83].

Manyetik ayırmanın, geleneksel ayırma yöntemlerine göre avantajları kesin, hızlı ve kullanışlı olmasıdır [86]. Manyetik özellik örnek toplama ve örnek alma işleminin daha hızlı ve kolay olmasını sağlar. Ayrıca manyetik küreler, akışkan ya da dolgu yataklı sistemlerde kromatografik ayırma ile ilgili sorunların çoğunu engellemektedir [87].

1.3.6.2. Manyetit (Fe_3O_4)

Doğal manyetit olarak demir oksitler bilinmektedir. Demir oksitlerin en önemli olanları; Fe_3O_4 (manyetit) (Şekil 1.5), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), Fe_xO (vustit)'dir. Fe_3O_4 kullanımı en yaygın olan manyetik materyallerden biridir [88].



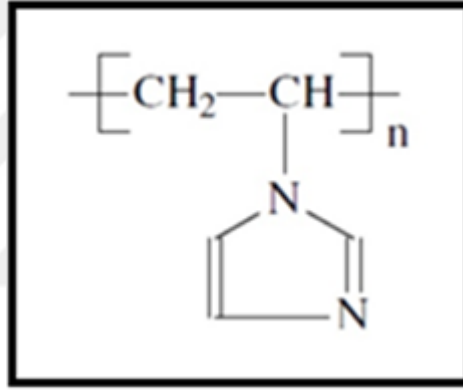
Şekil 1.5. Manyetit taşı ve kristali [89]

Manyetik polimerik adsorbanlarda demir oksit nano parçacıklarının kolloidal kararlılığının artması, parçacık yüzeyine bağlanabilecek gruplara bağlıdır. Atık sulardan kirlilikleri uzaklaştırmanın en etkili ve ekonomik yolu manyetik şelatlayıcı polimerler kullanmaktır. Çünkü bu polimerlerin yüksek kapasite ve seçicilik özelliği bulunmaktadır. Kullanılacak manyetik madde; küçük boyuta, dar boyut dağılımına, yüksek manyetik özelliğe, yüksek fonksiyonel grup içeriğine, toksik olmayan bir özelliğe ve biyoyumluluğa sahip olmalıdır [90].

1.3.6.3. Poli(vinilimidazol) (PVI)

Poli(vinilimidazol), endüstride kullanılan zayıf bazik bir polielektrolittir. Poli(vinilimidazol)'ün kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Polielektrolitler, kolloidal parçacıkların sulu çözeltilerde dağılımını dengelemek için kullanılır ve flokulant ajan olarak etki ederler. Poli(vinilimidazol)'ün sahip olduğu avantajlar [91]:

1. Sentezi ve saflaştırılması oldukça kolaydır.
2. Kontrollü kuaternizasyon işlemi pH'dan bağımsızdır ve sürekli bir pozitif yük yoğunluğu oluşturabilir.
3. Kesin bir molekül ağırlığına sahiptir.
4. Co(II) ve Cu(II) gibi metalik iyonlarla imidazol grupları kompleks oluşturabilir.



Şekil 1.6. Poli (vinilimidazol)'ün kimyasal yapısı [91]

1.3.7. Polimerizasyon yöntemleri

Endüstriyel anlamda polimer üretimi için uygun olan polimerizasyon yöntemleri, polimerizasyon reaksiyonunun özelliklerine göre farklılıklar gösterir. Çünkü polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir ve ortaya çıkan ısınn dikkate alınması gerekir. Polimerlerin ısıl iletkenlikleri azdır. Bir başka önemli husus da viskozitenin, genellikle molekül ağırlığının artışına paralel olarak artmasıdır. Polimer elde etmek için başlıca dört yöntem kullanılır [92]:

1. Kütle (Bulk) Polimerizasyonu
2. Çözelti Polimerizasyonu
3. Süspansiyon Polimerizasyonu

4. Emülsiyon Polimerizasyonu

1.3.7.1. Kütle polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer veya monomer karışımı belli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Polimerizasyon ortamına yabancı maddelerin girme olasılığı çok azdır ve polimer ürününün ayrılması kolaydır. Yeterince saf polimerler bu yöntemle sentezlenebilmektedir [61]. Kütle polimerizasyon yönteminin avantajları [93]:

1. Saf polimerlerin elde edilmesi,
2. Uygulama kolaylığı,
3. Ekonomik olması,
4. Polimerlerin doğrudan işlenebilmesidir.

Kütle polimerizasyon yönteminin dezavantajları ise [93]:

1. Sıcaklık kontrolünün zor olması,
2. Tepkimeye girmeyen monomerlerin temizlenmesi gerekliliği,
3. Polimerizasyon ısısı nedeniyle hız kontrolünün zor olması ve
4. Sadece laboratuvar çalışmalarında tercih edilen polimerizasyon yöntemi olmasıdır [62].

1.3.7.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda çözücü, başlatıcı ve monomer bulunur, uygun bir çözücü içerisinde monomer polimerleştirilir. Çözücü polimerizasyon ortamını seyrelttiğinden karıştırma kolaylaşır, viskozite düşer ve daha etkin bir ısı transferi gerçekleşir [62]. Bu yöntemde çözücü hem başlatıcıyı hem de monomeri çözerse polimerizasyon homojen bir ortamda oluşur. Buna homojen çözelti polimerizasyonu denir. Heterojen çözelti polimerizasyonunda ise; çözücü monomeri çözüp polimeri çözmediği için ortamda tanecik halinde polimerler ve çözünmeyen tozlar kalır [94].

Çözelti polimerizasyonlarında en önemli unsur çözücü seçimidir. Çözücünün pahalı ve sağlıksız olmaması, polimerden uzaklaştırılabilir olması ve erime ve kaynama noktası önemlidir. Çözücü olarak genelde aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, alkoller, eterler, esterler kullanılır. Monomerlerin birçoğu organik olduklarından çözücü olarak en çok su kullanılmasına rağmen su içerisinde çözelti polimerizasyonu

yapılması zor olabilir. Ama poli(metil metakrilat), poli(akrilik asit) ve poli(akrilamit) gibi bazı polimerler su ortamında sentezlenebilir. Akrilik asit esterleri, akrilonitril, vinil asetat çözelti polimerizasyonu ile polimerleştirilir [62].

Çözelti polimerizasyonunun avantajları [62]:

1. Sıcaklık kontrolünün kolaylıkla sağlanması,
2. Ortam viskozitesinin düşük kalması,
3. Ürünün hemen kullanılmasıdır.

Çözelti polimerizasyonunun dezavantajları ise [92]:

1. Çözücünün varlığının polimerizasyon hızını yavaşlatması,
2. Çözücünün polimerden uzaklaştırılmasının gerekmesi ve
3. Bu sebeple maliyetin yükselmesidir.

1.3.7.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi, stiren ve kopolimerleri, akrilik ve metakrilik asitler, vinilidin klorür, tetrafloroetilen, vinil asetat, klorotrifloroetilen, vinil klorür ve daha birçok ticari polimerlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir [95]. Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon organik fazın oluşturduğu damlalar içerisinde serbest radikal mekanizması ile yürür. Bu damlalarda kütle polimerizasyon yöntemi geçerlidir. Başlatıcı, monomerde çözünür ve termal yolla parçalanarak başlatıcılar kullanılır. Başlatıcının derişimi arttıkça sentezlenecek polimerin molekül ağırlığı azalır. Reaksiyon hızı, tanecik boyutu ve karıştırma koşullarından etkilenmez. Zincir transferi ve radikal-radikal etkileşimi daha yavaş olacağından kütle polimerizasyonu yönteminden daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir [96].

Süspansiyon polimerizasyon yönteminin avantajları [96]:

1. Düşük ortam viskozitesi ve bunu sonucunda karıştırmaya bağlı olarak sıcaklık kontrolünün iyi olması,
2. Reaksiyon hızının yüksek olması,
3. Yüksek ısı kapasitesine sahip olan suyun, polimer damlalarında oluşan reaksiyon ısını kolaylıkla alması,
4. Kullanılan suyun ucuz olması ve toksisitesinin bulunmaması,

5. Zincir transferi ve sonlanma yavaş olduğundan büyük molekül ağırlıklarına ulaşması,
6. Daha homojen bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi,
7. Ürünün tanecik boyutunun kolay ayarlanabilir olması ve
8. Aynı büyüklükte küreler elde edilmesidir.

Süspansiyon polimerizasyonu yönteminin dezavantajları ise [97]:

1. Sürekli karıştırma gerektirmesi,
2. Süzme, yıkama ve kurutma gibi işlemler içermesi,
3. Verimin düşük olması
4. Ürün yüzeyine adsorplanan maddelerin ürünü kirletmesidir.

1.3.7.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Su içinde çok ince dağılmış monomerlerin, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile polimerleştirilmesi yöntemidir. Bu polimerizasyon yönteminde suda çözünen yüzey aktif özelliğe sahip reaktif bir başlatıcı bulunur ve ortam sürekli karıştırılarak monomerler çok küçük tanecikler halinde dağılır [62]. Yüzey aktif reaktif moleküllerinin hidrofilik uçları dışa doğru, hidrofobik uçları içe doğru yönelmiş durumdadır. Sulu ortamda hidrofobik monomer damlacıklarının çevresine toplanan bu moleküller; hidrofobik uçlarıyla monomere, hidrofilik uçlarıyla ise suya yönelir. Monomer-su arasındaki ara yüzeylere yerleşen bu yüzey aktif reaktif moleküller, kararlı bir emülsiyon oluşturmak için, damlacıkların birbirleriyle birleşmelerini engeller. Yüzey aktif reaktif moleküller, belli bir derişimin üzerinde misel oluşturur. Suda az miktarda çözünen bir monomer ortama ilave edildiğinde az bir kısmı misellerin içine yerleşirken daha büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde ortama yayılır. Emülsiyon yapıcı maddeler de bu monomerleri adsorplayıp emülsiyonun bozulmasını engellemek için stabilizör görevi yapar [98].

Polimerizasyon monomer fazında ilerleyemez, çünkü başlatıcı madde monomer damlacıkları içinde çözünmez. Başlatıcıdan üretilen radikaller ve monomerler misiller içinde bulunur, miseller hacimlerini arttırarak monomerle şişer ve polimerizasyon için ortam oluşur. Bu yöntemde en önemli konulardan biri yüzey

aktif reaktifin seçimidir. Seçilen reaktif monomer-polimer ve monomer-su emülsiyonlarının kararlı olmasına olanak sağlamalıdır [98].

Emülsiyon polimerizasyonu yönteminin, kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyonuna göre önemli avantajları [62]:

1. Diğer yöntemlerde polimerizasyon hızı ve ortalama molekül ağırlığı azaldığı halde, bu yöntemde yüksek polimerizasyon hızı ve yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılabilir.
2. Reaksiyon adımları, polimerizasyona bağlı olarak sıcaklık 0-80 °C arasında olduğundan kolaylıkla kontrol edilebilir.
3. Ortam vizkozitesinin düşük olmasından dolayı, ısı ve ürün transferi ve karıştırma işlemleri kolay olur.
4. Dağıtıcı ortam için su kullanılır. Çünkü su hem az maliyetli hem de diğer çözücülere göre daha sağlıklı çalışılmasını sağlar.

Emülsiyon polimerizasyon yönteminin dezavantajları ise [62]:

1. Diğer polimerizasyon yöntemlerine göre katkı maddesinin daha fazla kullanılmasından dolayı safsızlık fazla olur.
2. Oluşan miseli polimerden uzaklaştırmak zordur.
3. Ayırma, saflaştırma ve kurutma gibi adımlar, katı polimer eldesi için gereklidir.
4. Monomer ile başlatıcıya bağlı olduğu gibi ortamın pH'ına ve başka yüzey aktif reaktiflere de bağlıdır.

1.3.8. Literatür özeti

Yapılan literatür taraması sonucunda belirlenen ve sulu çözeltilerden fenol giderimi için farklı adsorbanların kullanıldığı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Banat ve arkadaşları [19], sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorban olarak bentonit kullanmışlar ve fenol giderimine temas süresinin, fenol çözeltilerinin başlangıç derişiminin, çözelti pH'sı ve çözücü varlığının etkisini araştırmışlardır. Fenol gideriminin, fenol çözeltilerinin başlangıç derişiminin artması ile arttığını ve çözeltinin pH değerinin artmasıyla azaldığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon işleminin fenolün çözüldüğü çözücü tipine önemli bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon denge verilerine Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış ve her iki izoterm sonuçlarının da verilere uygunluğu tespit edilmiştir. pH 5’de bentonitin fenol adsorpsiyon kapasitesi 1,712 mg/g olarak belirlenmiştir.

Yin ve arkadaşları [5], tributil fosfat içeren manyetik polisülfan mikro küreleri adsorban olarak kullanarak sulu çözeltilerden fenol giderimini çalışmışlardır. Elde edilen mikro kürelerin FTIR, SEM, VSM ve TGA analiz yöntemleriyle karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen mikro küreleri kullanarak farklı fenol çeşitlerinin adsorpsiyonu için temas süresi, fenol ve fenol türevlerinin başlangıç çözelti derişimleri ve çözelti pH’sı gibi parametrelerin giderime etkilerini araştırmışlardır. Temas süresi ve başlangıç çözelti derişimi arttıkça adsorplanan fenol miktarının arttığını, pH>6 değerleri için ise azaldığını bulmuşlardır. Freundlich izotermi dört farklı fenol türünün giderimi için elde edilen deneysel verilere daha uygun olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler yalancı ikinci mertebeye kinetik modele daha uygun olarak bulunmuştur. Tributil fosfat içeren manyetik polisülfan mikro kürelerin adsorpsiyon kapasitesi, pH 6’da 79,36 mg/g olarak bulunmuştur.

Guan ve arkadaşları [99], amfifilik oyuklu karbonlu küreler (PHCSs) sentezleyerek, fenol giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Sentezledikleri mikro kürelerin, kimyasal bileşimini, morfolojik özelliklerini ve yapılarını farklı analiz yöntemleri ile araştırmışlardır. PHCS mikro kürelerin hızlı sorpsiyon kinetiği ve kolay rejenerasyon özellikleri gösterdiğini bulmuşlardır. Karbonlu adsorbanların fenol adsorpsiyon kapasiteleri 25 °C ve pH 6’da P180, P230, P350 ve P700 için sırası ile yaklaşık 250 mg/g, 200 mg/g, 125 mg/g ve 25 mg/g olarak belirlenmiştir. Fenol adsorpsiyonu için denge verilerinin Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini ve sulu çözeltilerden yüksek miktarda fenol giderimi için sentezlenen kürelerin potansiyel bir adsorban olduğunu belirtmişlerdir.

Wu ve arkadaşları [100], ılımlı şartlar altında bir katalizör olarak amonyum demir (II) sülfat heksahidrat ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanarak paligorskit üzerine glikozun hidrotermal karbonizasyonu ile yeni bir paligorskit/karbon adsorbanı sentezleyerek SEM, XRD ve FTIR analizleriyle karakterize etmişlerdir. Paligorskit/karbon kompozitleri üzerine fenol adsorpsiyonuna organik modifikasyonun etkisi araştırılmıştır. Modifiye edilmiş paligorskitin, modifiye

edilmemiş paligorskit ile karşılaştırıldığında fenol için daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bulunmuştur. Paligorskit ve modifiye edilmiş paligorskit örneklerinin (HC-G11, HC-G12, HC-G13 ve HC-G14) belirlenen giderim yüzdeleri sırası ile yaklaşık %18, %51, %57, %70 ve %60 olarak bulunmuştur.

Tai ve arkadaşları [2], manyetik $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly}(\text{methylmethacrylate-co-divinylbenzene})$ gözenekli mikro küreler sentezleyerek SEM, TEM, FTIR, XRD ve TGA analizleri ile yapısal, morfolojik ve termal özelliklerini belirlemişlerdir. Sentezlenen mikro kürelerin yüksek yüzey alanına sahip oldukları bulunmuştur. Elde edilen mikro küreler sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. 20 dakikalık ultrasonik uygulama sonucunda manyetik gözenekli mikro kürelerin fenol giderim kapasitelerinin %99,1'den daha büyük olduğu ve 30 dakikalık süre sonunda ise giderim yüzdesinin %99,3 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, gözenekli yapıları, polar grupları ve süper paramanyetik karakteristikleri sebebiyle sentezlenen mikro kürelerin fenol giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yüksek ayrılabilirliğe sahip olduklarını göstermiştir.

Osman ve arkadaşları [101], poli(divinilbenzen-N-metakriloil-L-triptofan metil ester) [poli(DVB-MATrp)] mikrokürelerin (ortalama çap: 150-200 μm) sulu fazdan bisfenol A (BPA) uzaklaştırılmasındaki etkinliğini araştırmışlardır. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerini, N-metakriloil-L-triptofan metil ester (MATrp) monomerinin divinilbenzen (DVB) varlığında polimerleştirilmesi ile sentezlemişlerdir. Poli(DVB-MATrp) mikroküreler Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FTIR), elementel analiz, şisme testi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Poli(DVB-MATrp) mikrokürelerin sulu fazdan BPA adsorplamadaki etkinliğine pH, fenol çözeltilerinin başlangıç derişimi, temas süresi ve sıcaklığın etkisi araştırılmış ve mikrokürelerin BPA adsorpsiyon kapasitesi pH 7,0 ve 25 °C sıcaklıkta 171,1 mg/g olarak belirlenmiştir.

Kawabata ve arkadaşları [22], çapraz bağlı poli-4-vinilpiridin mikro kürelerini sentezleyerek, fenol adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Gözenekli polimer mikro kürelerini poly-4-vinylpyridine (PVP) kullanarak dispersiyon kopolimerizasyonu yöntemi ile hazırlamışlardır. PVP kullanılarak hazırlanan gözenekli polimer mikro kürelerin yüzey alanı 0,72 m^2/g olarak bulunmuştur. Hazırlanan mikro kürelerin

fenol adsorpsiyon kapasitesi klasik mikro kürelerinki ile karşılaştırılmış ve sırası ile 182 mg/g ve 174 mg/g olarak belirlenmiştir.

Nadavala ve arkadaşları [24], kalsiyum klorür ile işlem görmüş kitosan-sodyum aljinat küreler sentezlemişler ve sulu çözeltilerden fenol ve o-klorofenol biyosorpsiyonu için adsorban olarak kullanmışlardır. Hazırlanan biyosorbanların BET, FTIR ve WXXRD teknikleriyle karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Kürelerin yüzey alanı 102,15 m²/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyona pH, temas süresi, adsorbatın başlangıç çözelti derişimi ve adsorban miktarının etkisi araştırılmıştır. Kitosan-kalsiyum aljinat karışımli kürelerin oda sıcaklığında ve pH 4’de fenol adsorpsiyon kapasitesi 108,69 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir ve Dubinin-Raduskevich izotermlerine ve yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğı belirlenmiştir.

Belaib ve arkadaşları [25], polianilin kaplı silika jel ile sulu çözeltilerden fenol giderimi çalışmışlardır. Silika jelin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için iletken ve elektroaktif olan polianilin ile kaplamışlardır. Polianilin kaplı silika jel kullanarak fenol adsorpsiyonu için temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimleri ve çözelti pH’sı gibi parametrelerin giderime etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, silika jel yüzeyinin polianilin ile kaplanmasının fenol adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermiştir. 25 °C sıcaklıkta pH 6’da polianilin kaplı silika jelin fenol adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 1 mg/g olarak bulunmuştur.

Nguyen ve arkadaşları [27], Histidin ve *S. cerevisiae* ile modifiye edilmiş glualdehit-çapraz bağı kitosan küreler (SC-HIS-CCBs) hazırlamışlardır. 30 °C’de ikili karışımdan Ni(II) ve fenolün biyosorpsiyonu için sentezlenen küreler kullanılmıştır. Batch biyosorpsiyonu için optimum pH, 4 olarak belirlenmiştir. Hem Ni(II) hem de fenolün biyosorpsiyon miktarının, sistemde yalnızca Ni(II) veya yalnızca fenol olması durumuna göre ikinci bileşenin varlığında arttığı belirlenmiştir. SC-HIS-CCB küreler üzerinde Ni(II) ve fenol arasındaki sinerjik biyosorpsiyon gözlenmiş ve FTIR analizinde fenol ve Ni(II) arasında kovalent bağlanma saptanmıştır. İkili çözeltilerden Ni(II) ve fenolün biyosorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyonun doğasını yansıtan Langmuir izotermine uyduğı belirlenmiştir. 30 °C sıcaklıkta pH 4’de modifiye kitosan kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesi çözeltide

sadece fenol olması durumunda 6,9 mg/g, çözeltide hem fenol hem de Ni(II) olması durumunda ise 21,2 mg/g olarak bulunmuştur.

Aguilar ve arkadaşları [28], fenol adsorpsiyonu için akrilonitril (AN)/etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlı polimerik adsorbanları süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerik adsorbanların şişme yüzdesi ve yüzey alanlarının çapraz bağlayıcının yapı içerisindeki miktarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Hazırlanan polimerler fenol adsorbanları olarak test edilmiş ve polimer içerisinde AN derişiminin artması ile fenol gideriminin de arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine ve parçacık içi difüzyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen örnekteki EGDMA/AN bileşimini göstermek için EG100, EG90, EG80, EG70 ve EG60 olarak belirtilen adsorbanların 20 °C'deki fenol giderim kapasiteleri sırasıyla 14,3 mg/g, 15,5 mg/g, 22,2 mg/g, 19,1 mg/g ve 16,3 mg/g olarak bulunmuştur.

Denizli ve arkadaşları [30], Cibacron Blue F3GA taşıyıcı pHEMA mikro kürelerini fenol ve klorofenollerin giderimi için adsorban olarak kullanılmışlardır. pHEMA mikro küreler bir başlatıcı (azobisisobutironitril) varlığında hidroksietilmetakrilatın (HEMA) modifiye edilmiş süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. 20 °C sıcaklıkta pH 2'de pHEMA mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesi 0,008357 mg/g (88,8 µmol/g) olarak belirlenmiştir. Cibacron Blue F3GA pHEMA mikro kürelerin, belirgin bir adsorpsiyon kapasitesi kaybı olmadan beşten fazla döngüde tekrarlanan kullanım için uygun olduğu görülmüştür.

Abay ve arkadaşları [26], fenol giderimi için β-siklodekstrin ile modifiye edilmiş poli(hidroksietilmetakrilat-etilenglikolidimetakrilat) poly(HEMA-EGDMA) mikro kürelerini süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlamışlardır. FTIR ve TGA analiz yöntemleriyle mikro kürelerin karakterizasyonları ve termal davranışları incelenmiştir. poly(HEMA-EGDMA) mikro kürelerin 25 °C sıcaklıkta pH 6,5'da fenol adsorpsiyon kapasitesini 1,92 mg/g, β-siklodekstrin ile modifiye edilmiş poly(HEMA-EGDMA) mikro kürelerin aynı şartlarda fenol adsorpsiyon kapasitesini ise 274 mg/g olarak bulmuşlardır.

Literatürde; poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) mikroküreler, Cu⁺² şelatlı poli(etilen glikol dimetakrilat-N-vinil imidazol) mikroküreler, stiren ve metakrilat

bazlı farklı hidrofilik kopolimerleri, polietilenglikolmetakrilat-ko-vinilimidazol kopolimerleri, manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil imidazol) mikro küreler, sulu çözeltilerden farklı kirlilikleri gidermek için adsorban olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Kara ve arkadaşları [102], sulu çözeltilerden kurşun, civa ve kadmiyum metallerini gidermek için poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) hidrojel küreleri sentezleyerek BET, SEM, FTIR ve elementel analiz yöntemleri ile yüzey alanlarını, yapılarını ve morfolojik özelliklerini belirlemişlerdir. Sentezlenen poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerin yüzey alanı 59,8 m²/g, ortalama çapları ise 150-200 µm olarak bulunmuştur. Sentezlenen mikro kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) için sırası ile 71,4 mg/g, 117,6 mg/g ve 172,4 mg/g olarak bulunmuştur. %78 şişme oranına sahip mikro kürelerin sulu çözeltilerden Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi için uygun bir adsorban olduğu ve çevre korumada potansiyel uygulamalara sahip olabileceği belirlenmiştir.

Osman ve arkadaşları [103], Cu⁺² şelatlı poli(etilen glikol dimetakrilat-N-vinil imidazol) mikro kürelerini tirozinaz immobilizasyonu için kullanmışlardır. Poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerini, şişme testi, elementel analiz ve SEM analizleri ile karakterize etmişlerdir. Cu⁺² iyonlarını poli(EGDMA-VIM) mikro küreler üzerinde şelatlayarak, mantar tirozinazın tersinir adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmışlardır. Poli(EGDMA-VIM)-Cu⁺² taneciklerinin maksimum tirozinaz adsorpsiyon kapasitesi, pH 6,5'te 14,04 mg/g olarak bulunmuştur. Enzimin, adsorpsiyon kapasitesinde veya enzim aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan tekrar tekrar adsorbe ve desorbe edilebildiği gözlenmiştir.

Schemeth ve arkadaşları [34], seçilen steroid yapıda olmayan enfeksiyon giderici ilaçların (NSAID) katı faz ekstraksiyonu (SPE) için dört farklı imidazol bazlı kopolimer sentezleyerek, ticari iki hidrofilik sorbent ile karşılaştırmışlardır. İyon değiştirme karakterini geliştirmek için tek basamak modifikasyonu ile stiren ve metakrilat bazlı bir çapraz bağlayıcı kullanarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle farklı hidrofilik kopolimerleri elde etmişlerdir. Sentezlenen kopolimerler seçilen NSAID'nin zenginleştirilmesi için hazırlanan çevre örneklerinde ve biyolojik örneklerde kullanılmışlardır. Sentezlenen kopolimerleri karakterize etmek için yüzey

alanları BET ölçümleri ile belirlenmiş, poli(N-vinilimidazol/divinilbenzen) (P2) ve kuaternize poli(N-vinilimidazol/etilen glikol dimetakrilat) (P4) için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 469,2 ve 408,2 m²/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen dört farklı imidazol bazlı kopolimerin biyolojik ve çevre örneklerinde asidik farmasötik ilaçların izolasyonu ve zenginleştirilmesi için ticari sorbentlerle karşılaştırıldığında yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir.

Kara ve arkadaşları [104], Cu⁺² şelatlı poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) mikro küreleri ile α -amilazın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerin özgül yüzey alanı 59,8 m²/g olarak bulunmuştur. Poli(EGDMA-VIM) mikro küreleri şişme deneyleri ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Cu⁺² şelatlı poli(EGDMA-VIM) mikro küreleri, daha sonra Aspergillus Oryzae'den α -amilazın adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Poli(EGDMA-VIM)-Cu⁺² mikro kürelerin maksimum α -amilaz adsorpsiyon kapasitesi pH 4,0'de 38,9 mg/g olarak bulunmuştur.

Uğuzdoğan ve arkadaşları [35], polietilenglikolmetakrilat (PEGMA)-vinilimidazol (VI) mikro kürelerini (PEGMA-VI) süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlar ve sulu çözeltilerden Cu⁺² giderimi için kullanmışlardır. PEGMA-VI mikro kürelerin morfolojik ve fizikokimyasal analizlere göre gözenek içermediği bulunmuştur. Mikro kürelerin boyutlarının karıştırma hızı, VI ve EGDMA içeriğinin artması ile azaldığını belirlemişlerdir. Çalışmada ayrıca sentezlenen PEGMA-VI mikro kürelerin optimum şartlar altında Cu(II) için adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç Cu(II) iyon derişimi ile arttığı bulunmuştur. Mikro kürelerin birçok kez desorpsiyon işleminden sonra adsorban olarak yeniden kullanılabilceği belirlenmiştir. Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi pH 5'de PEGMA mikro küreleri için 4 mg/g, en yüksek VI içeriğine sahip PEGMA-VI mikro küreleri için ise 30 mg/g olarak bulunmuştur.

Uğuzdoğan ve arkadaşları [36], polietilenglikolmetakrilat-ko-vinilimidazol (PEGMA-VI) kopolimerlerini sentezlemiş ve karakterize etmişler, ayrıca sulu çözeltilerden Cr(VI), Cu(II) ve Ni(II) gibi ağır metal iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. PEGMA-VI mikro kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine adsorpsiyon ortamının pH'sının, metal iyonlarının başlangıç

derişiminin ve mikro kürelerin VI içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Mikro kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri optimum koşullar için belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, PEGMA-VI mikro kürelerin en yüksek adsorpsiyon afinitesini Cr(VI) iyonlarına, en düşük adsorpsiyon afinitesini ise Cu(II) iyonlarına karşı gösterdiği bulunmuştur. Adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları, mikro kürelerin iyon adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir azalma olmaksızın tekrar kullanılabileceğini göstermiştir. Ortamda her üç iyonun da bulunması durumunda yapılan yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, mikro kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri Cr(VI) için 7,90 mg/g, Ni(II) için 6,89 mg/g ve Cu(II) için ise 4,71 mg/g olarak bulunmuştur. Çözelti ortamında sadece tek bir iyonun olması durumunda mikro kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri Cr(VI) için 105 mg/g ve Ni(II) için 45 mg/g olarak belirlenmiştir.

Osman ve arkadaşları [105], n-vinil imidazol (VIM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın kopolimerizasyonu ile poli(EGDMA-VIM) hidrojelieri hazırlamışlardır. Poli(EGDMA-VIM) mikro küreleri, şişme deneyleri ve SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerin özgül yüzey alanı 59,8 m²/g olarak bulunmuştur. Cu⁺² şelatlı poli(EGDMA-VIM) boncukları, daha sonra maya invertazın adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Poli(EGDMA-VIM)-Cu⁺² mikro kürelerin maksimum maya invertaz adsorpsiyon kapasitesi pH 4,5'da 35,2 mg/g olarak bulunmuştur. Poli(EGDMA-VIM)-Cu⁺² boncuklarının adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetik verileri yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modeller ile test edilmiş ve adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir.

Kara ve arkadaşları [106], poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerini (mikro kürelerin ortalama çapı, 150-200 µm'dir) n-vinil imidazol (VIM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın kopolimerizasyonu ile elde etmişlerdir. Poli(EGDMA-VIM) mikro küreleri, şişme deneyleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen mikro küreler sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için adsorban olarak test edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonuna farklı temas zamanlarının, Cr(VI) başlangıç derişimlerinin ve çözelti pH'sının etkisi araştırılmıştır. Adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarının, çözelti başlangıç derişiminin artması ve pH'nın azalmasıyla arttığını

tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerine Langmuir adsorpsiyon izoterminin Freundlich adsorpsiyon izoterminden daha uygun olduğu görülmüştür. Poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerin maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de 122,34 mg/g olarak bulunmuştur.

Senel ve arkadaşları [107], manyetik poli(etilen glikol dimetakrilat-vinil imidazol) [m-poli(EGDMA-VIM)] mikro küreleri ile sentetik sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderimini çalışmışlardır. [m-poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelerini süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlamışlar ve m-poli(EGDMA-VIM) mikro kürelerin özgül yüzey alanının 63,1 m²/g olduğunu tespit etmişlerdir. Mikro kürelerin parçacık boyut dağılım aralığının 150-200 µm ve şişme kapasitelerinin de %85 olduğu belirlenmiştir. [m-poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini 25 °C sıcaklıkta pH 7'de Cu⁺² için 32,4 mg/g, Zn⁺² için 45,8 mg/g, Cd⁺² için 84,2 mg/g ve Pb⁺² için 134,5 mg/g olarak bulmuşlardır. Manyetik mikro kürelerin 0,1 M HNO₃ ile muamele sonucu %97 oranında rejenere edildikleri ve adsorpsiyon için tekrar kullanılacakları belirlenmiştir.

Tarley ve arkadaşları [32], çapraz bağlı poli(vinilimidazol-ko-etilen glikol dimetakrilat) polimerleri ile su örneklerinden Pb⁺²'nin giderilmesini çalışmışlardır. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol-ko-etilen glikol dimetakrilat) adsorbanlarının SEM, FTIR ve TGA analizleri ile yapısal, morfolojik ve termal özelliklerini belirlemişlerdir. İyon baskılı adsorbanların maksimum Pb⁺² adsorpsiyon kapasitesini pH 7,25'de 42,04 mg/g olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetik verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir.

Segatelli ve arkadaşları [31], sulu çözeltilerden Cd⁺² iyonunun seçici ekstraksiyonu/ön deriştirilmesi için Cd⁺² baskılı poli(vinilimidazol-ko-etilen glikol dimetakrilat) hazırlamışlardır. pH 6,67'de Cd⁺² baskılı poli(vinilimidazol-ko-etilen glikol dimetakrilat)'ın Cd⁺² iyonu için adsorpsiyon kapasitesi 28,29 mg/g olarak belirlenmiştir. Deneyisel verilerin Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.

Yapılan detaylı literatür araştırması sonucunda, [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin kullanılması ile sulu çözeltilerden fenol giderimi için herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olması, bu çalışma için temel motivasyon kaynağıdır. Polivinilimidazol (PVI), başlatıcı olarak

azobisisobutironitril (AIBN) kullanılarak benzende vinil imidazol (VIM)'ün serbest radikal polimeriasyonu ile sentezlenebilir [108]. Bu durumda sentezlenen PVI, lineer bir polimer olup suda çözünebilecektir. Suda çözünmesi halinde fenol giderimi için adsorban olarak kullanılması mümkün değildir. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak kopolimer olarak sentezlenmesi durumunda, EGDMA çapraz bağlayıcı olarak görev yapacağından elde edilen kopolimer mikro kürelerin çapraz bağlı bir yapıya sahip olmaları, suda çözünmeyerek sadece şişme özelliği göstermeleri ve böylece sulu çözeltilerden fenol gideriminde adsorban olarak kullanılabilmeleri çalışmanın en önemli hedeflerindendir. Ayrıca adsorbanların büyük spesifik yüzey alanlarının giderim kapasiteleri için pozitif bir etkiye sahip olması nedeni ile kopolimerlerin mikro küre yapısında elde edilebilmeleri bir diğer hedefdir. Çalışmanın bir başka hedefi ise, kopolimer mikro kürelerin yapısına Fe_3O_4 tozu katılması sonucu adsorbanlardan bir tanesinin manyetik özelliğe sahip olması ve böylece adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra dış bir manyetik alan uygulanarak süspansiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesidir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Cihaz ve Yardımcı Gereçler

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların temin edildiği firma bilgileri Tablo 2.1’de verildi.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Temin Edilen Firma
Fenol	Merck AG (Darmstadt, Germany)
Hidroklorik Asit	Merck AG (Darmstadt, Germany)
Sodyum Hidroksit	Merck AG (Darmstadt, Germany)
Azobisisobutironitril (AIBN)	Fluka A.G. (Buchs, Switzerland)
Poli(vinil alkol) (PVA)	Aldrich Chem. Co. (USA)
Toluen	Merck AG (Darmstadt, Germany)
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Merck AG (Darmstadt, Germany)
N-vinilimidazol (VIM)	Aldrich (Steinheim, Germany)
Fe ₃ O ₄ tozu	Sigma

Stok fenol çözeltisinin ve istenilen başlangıç derişimine sahip fenol çözeltilerinin hazırlanmasında, ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde destile su kullanılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler ile bunların üretici ve model bilgileri Tablo 2.2’de verildi.

Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan cihaz ve yardımcı gereçler

Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	Üretici ve Model
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	QUANTA 400 F Field Emission SEM-EDX
Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometre	Shimadzu UV-2450 UV-VIS
X-Işınları Difraktometresi (XRD)	Rigaku Ultima IV X-ray Diffractometer
Termogravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TGA/DTA)	SETARAM SETSYS 1750 TG
Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre (FTIR)	Bruker Tensor 27
Geçişli Elektron Mikroskobu (TEM)	FEI Tecnai G ² Spirit BioTwin CTEM
Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM)	VSM, Cryogenic Limited PPMS
Brunauer-Emmett-Teller BET Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyutu Analiz Cihazı	Quantachrome Corporation, Autosorb-6 Analyzer
Elementel Analiz Cihazı	LECO, CHNS-932
pH-metre	Hanna pH 211 Microprocessor pH-meter
Zeta-metre	MALVERN Nano ZS90
Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı	IKA CMAG HS7 model
Vakum Etüvü	NÜVE EV 018 model
Hassas Terazi	Gec Avery, İngiltere
İzotermal Su Banyosu	Clifton, İngiltere

2.2. [poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ Mikro Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

2.2.1. [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelerin sentezi

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve vinil imidazol (VIM)'ün süspansiyon polimerizasyonu için azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcı, poli(vinil alkol) (PVA)

stabilizatör ve toluen gözenek oluşturmak amacı ile çözücü olarak kullanıldı [102]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin sentezi için gereken polimerizasyon şartları Tablo 2.3.'de verildi.

Tablo 2.3. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon koşulları

Polimerizasyon Koşulları	Reaktör hacmi: 100 mL
	Karıştırma hızı, sıcaklık ve zaman:
	400 rpm, 70 °C, 4 saat 600 rpm, 90 °C, 2 saat
Sulu Faz	PVA: 200 mg
	Toluen: 4 mL
	EGDMA: 6,0 mL
	Destile su: 50 mL
Organik faz	AIBN: 100 mg - VIM: 3 mL

Sürekli faz, destile su içerisinde PVA'ün çözülmesiyle hazırlandı. Dağıtıcı faz için ise, EGDMA ve toluen oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. Bu işlemten sonra VIM ve AIBN homojen hale gelmiş organik fazda çözüldü. Organik faz, karışımın 400 rpm'de manyetik olarak karıştırılmasıyla dış ortamdan yalıtılmış bir polimerizasyon rektöründe su fazı içinde dağıtıldı. Polimerizasyon rektörü içinde bulunan karışım 4 saat 70 °C'de ısıtıldı ve daha sonra 90 °C'de 600 rpm'lik karıştırma hızında 2 saat bekletildi. Polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen küreler ilk önce aşırı etil alkol daha sonra ise aşırı destile su ile yıkanarak reaksiyona girmeden kalan monomer ve çözücünün uzaklaşması sağlandı. Hazırlanan küreler vakum etüvünde 50 °C'de kurutuldu ve daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere saklandı [68, 102].

2.2.2. *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin sentezi

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve vinil imidazol (VIM)'ün süspansiyon polimerizasyonu için azobisisobutironitril (AIBN) başlatıcı, poli(vinil alkol) (PVA) stabilizatör ve toluen gözenek oluşturmak amacı ile çözücü olarak kullanıldı. Sürekli faz, 50 mL destile su içerisinde 200 mg PVA'ün çözülmesiyle hazırlandı. Dağıtıcı faz için ise, 6 mL EGDMA, 4 mL toluen ve 1 g *Fe₃O₄* nanotozu oda sıcaklığında 15

dakika karıştırıldı. Bu işlemden sonra 3 mL VIM ve 100 mg AIBN homojen hale gelmiş organik fazda çözüldü. Organik faz, karışımın 400 rpm’de manyetik olarak karıştırılmasıyla dış ortamdan yalıtılmış bir polimerizasyon reaktöründe su fazı içinde dağıtıldı. Polimerizasyon reaktörü içinde bulunan karışım 4 saat 70 °C’de ısıtıldı ve daha sonra 90 °C’de 600 rpm’lik karıştırma hızında 2 saat bekletildi. Polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen mikro küreler ilk önce aşırı etil alkol daha sonra ise aşırı destile su ile yıkanarak reaksiyona girmeden kalan monomer ve çözücünün uzaklaşması sağlandı. Hazırlanan küreler vakum etüvünde 50 °C’de kurutuldu ve daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere saklandı. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin hazırlanışı için polimerizasyon koşulları Tablo 2.4’de verildi [107].

Tablo 2.4. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon koşulları

Polimerizasyon Koşulları	Reaktör hacmi: 100 mL
	Karıştırma hızı, sıcaklık ve zaman:
	400 rpm , 70 °C, 4 saat
	600 rpm, 90 °C, 2 saat
Sulu Faz	Toluen: 4 mL
	PVAL: 200 mg
	Fe_3O_4 tozu: 1 g
	EGDMA: 6,0 mL
	Destile su: 50 mL
Organik faz	VIM: 3 mL - AIBN: 100 mg

2.2.3. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin karakterizasyonu

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XRD analizleri, bir Rigaku Ultima IV X-ışını Difraktometresi ile kaydedildi. DeneySEL koşullar 1°/dak tarama hızı, 40 kV voltajda üretilen bakır K alfa ($CuK\alpha$) radyasyon ve 30 mA akımdır. FTIR analizleri için, polimer mikro kürelerin FTIR spektrumları

bir Bruker Tensor 27 spektrofotometresi ile kaydedildi. Spektrumlar Diamond ATR kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında, 30 taramada ve 2 cm⁻¹ çözünürlükle elde edildi. Polimer mikro kürelerin termal özellikleri bir SETARAM SETSYS 1750 TG cihazı kullanılarak, hava atmosferinde, 25 °C ve 950 °C arasında, dakikada 10 °C sıcaklık değişim hızında incelendi. Numunelerin yüzey morfolojisi, 20 kV hızlandırma gerilimi altında QUANTA 400 F Alan Emisyonlu SEM-EDX mikroskobu ile incelendi. Numunelerin yüzeyleri analizden önce altınla kaplandı. Hazırlanan polimer mikro kürelerin içyapısı lantan hekzaborür elektron tabancalı geçişli elektron mikroskobu (FEI Tecnai G² Spirit BioTwin CTEM) ile 120 kV'da incelendi. [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin gözenek hacmi ve yüzey alanı, örnekler ölçümlerden önce 4 saat 100 °C'de degas işlemine tabii tutularak Quantachrome Corporation, Autosorb-6 Analyzer ile 77 K'de N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile ölçüldü. Sentezlenen polimer mikro kürelerin C, N ve H içerikleri elementel analiz cihazı (LECO, CHNS-932) kullanılarak belirlendi. [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin zeta-potansiyeli, mikro küreler su içinde çeşitli pH'larda dağıtılarak bir (MALVERN Nano ZS90, Malvern Mastersizer 2000) ile tanımlandı. Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin manyetizasyon eğrileri bir titreşen örnek magnetometresi (VSM, Cryogenic Limited PPMS) kullanılarak belirlendi.

2.2.4. [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin şişme davranışı

50 mL'lik vida kapaklı plastik tüp içine başlangıçta kuru olan polimerik mikro küre örnekleri (1,0000 g) hassas terazi (Gec Avery, İngiltere) ile tartılarak konuldu. Üzerlerine 40 mL destile su ilave edildi. Örnekler, 25 °C'de 2 saat izotermal su banyosunda bekletildi (Clifton, İngiltere). Islak mikro küreler mavi bant filtre kâğıdı ile süzüldü ve tartıldı. Islak ve kuru mikro kürelerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı. Mikro kürelerin denge şişme oranı Eşitlik (2.1) yardımıyla hesaplandı [68].

$$\text{Denge şişme oranı} = \left[\frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Eşitlikte, m_1 ve m_2 sırasıyla mikro kürelerin şişmeden önceki ve sonraki ağırlık değerleridir.

2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

[*poli(EGDMA-VIM)*] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler kullanılarak sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyona etki eden adsorban miktarı, çözelti sıcaklığı, çözelti pH'sı ve fenol çözeltilerinin başlangıç derişimleri gibi faktörler incelendi. Deneysel koşullar değiştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin en fazla olduğu optimum koşullar tespit edilmeye çalışıldı. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştıktan sonra, çözeltide kalan fenol derişimini belirlemek için UV-VIS (Shimadzu UV-2450) spektrometre kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen deneysel denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitlikleri uygulandı ve izoterm sabitleri belirlendi. Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyon denge verileri, kinetik ve termodinamik sabitlerin elde edilmesi için de kullanıldı.

2.3.1. Standart çözeltilerin hazırlanması

1000 mg/L fenol çözeltisi, deneylerde kullanılan ve istenilen derişimdeki çözeltilerin hazırlanması amacı ile stok çözelti olarak kullanıldı. Adsorpsiyona pH, sıcaklık ve adsorban miktarının etkisinin araştırıldığı deneylerde istenilen derişimde çözeltileri elde etmek için stok çözeltiden 3 mL alınarak 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiler bir beherin içine konularak 150 rpm hızında karıştırıldı. 50 mg mikro küre tartılarak beher içindeki çözeltiye ilave edildi. Adsorpsiyon işlemi devam ederken belirli zaman aralıklarında (0, 2, 5, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakika) süspansiyondan 4 ml örnek alınıp 0,2 µm'lik şırınga ucu membran filtreden süzülerek kuvars küvet içine konulup UV-VIS spektrofotometre ile çözeltide kalan fenol derişimi değerleri belirlendi. Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştığında adsorban üzerine adsorplanan fenol miktarı Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplandı [68].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte;

C_o : Fenol çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/L),

C_e : Fenol çözeltisinin denge derişimi (mg/L),

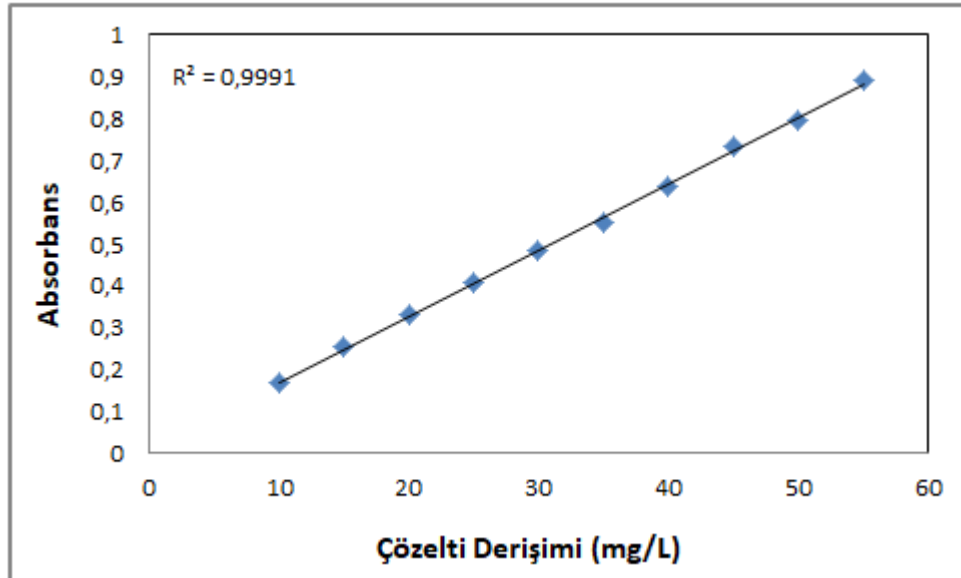
q_e : Mikro kürelerin üzerine adsorplanan fenol derişimi (mg/g),

V : Fenol çözeltisinin hacmi (L),

m : Mikro kürelerin kütlesi (g)'dir.

2.4. Tayin Yöntemi

35 mg/L derişimde hazırlanan fenol çözeltisinin maksimum dalga boyu 269 nm olarak belirlendi ve diğer tüm ölçümler bu maksimum dalga boyunda yapıldı. Bir kalibrasyon grafiğı oluşturmak için, 10-55 mg/L derişim aralığında fenol çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin absorbens değerleri ölçüldü ve absorpsiyonun incelenen derişim aralığı için doğrusal olduğu bulundu. Kalibrasyon grafiğı için korelasyon katsayısı, (R^2) 0,9991 olarak belirlendi. Fenol çözeltileri kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiğı Şekil 2.1'de ve kalibrasyon grafiğı için kullanılan çözelti derişimleri ve cihazdan okunan absorbens değerleri Tablo 2.5'de verildi. Kalibrasyon grafiğı $\lambda_{max}=269$ nm'de çizildi.



Şekil 2.1. Fenol çözeltileri için kalibrasyon grafiğı

Tablo 2.5. 269 nm’de kalibrasyon grafiği için kullanılan fenol çözelti derişimleri ve cihazdan okunan absorbens değerleri

Çözelti derişimi (mg L ⁻¹)	Absorbans
10	0,166
15	0,251
20	0,331
25	0,406
30	0,483
35	0,549
40	0,637
45	0,731
50	0,796
55	0,890

2.5. [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) Mikro Kürelerin Kullanılması İle Sulu Çözeltilerden Fenol Giderimi

2.5.1. Fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın ve temas süresi etkisinin incelenmesi

[poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna sıcaklık ve temas süresi etkisi 25, 35 ve 45 ve 55 °C sıcaklıklarda çalışıldı. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelenmesi için ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Sıcaklık ve zaman incelemesinin birlikte yürütüldüğü deneylerde 50 mg [poli(EGDMA-VIM)] ve Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro küreler belirtilen sıcaklıklarda, doğal pH’da (pH 5,47), 60 mg/L başlangıç çözelti derişiminde ve 50 mL hacimdeki fenol çözeltisiyle muamele edilerek adsorpsiyon dengeye gelinceye kadar izlendi. Başlangıç çözeltileri ve adsorpsiyon işlemi sonrası süzüntüler, çözeltilerde kalan fenol derişiminin belirlenebilmesi için UV-VIS spektrofotometre ile analiz edildi. Elde edilen sonuçlar sıcaklığın ve temas süresinin fenol adsorpsiyonuna olan etkisini belirlemek için değerlendirildi.

2.5.2 Fenol adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi

Adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık ve çözelti başlangıç derişimi sabit tutularak adsorpsiyon kapasitesine farklı başlangıç pH değerlerinin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon işleminden önce hazırlanan fenol çözeltisinin başlangıç pH değeri ölçülerek 5,47 olarak bulundu. Stok fenol çözeltisinden seyreltme yoluyla 60 mg/L derişimde ve 50 mL hacimde numuneler hazırlandı. Doğal çözelti pH değeri 5,47 baz alınarak, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH aralığı fenol çözeltileri için 3,0-11,0 olarak $\pm 0,1$ birim duyarlılıkla pH-metre ile ayarlandı. pH'ı ayarlanan 50 mL'lik fenol çözeltisine ayrı ayrı olmak üzere 50 mg [*poli(EGDMA-VIM)*] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler ilave edildi. Çalkalamalı su banyosunda 25 °C'de 150 rpm'de adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında süspansiyondan 4 mL'lik örnekler alınarak şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltide kalan fenol miktarı UV-Vis spektrofotometre ile belirlendi.

2.5.3. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Fenol adsorbsiyonuna adsorban miktarının etkisinin incelenmesi için [*poli(EGDMA-VIM)*] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler 20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg olarak tartılıp, ayrı ayrı beherlere konularak doğal çözelti pH'sında (pH 5,47), 60 mg/L çözelti başlangıç derişiminde, 50 mL fenol çözeltileriyle 25 °C'de temas haline getirildi. Belirli zaman aralıklarında süspansiyondan 4 mL'lik örnekler alınarak şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltide kalan fenol miktarı UV-Vis spektrofotometresiyle belirlendi.

2.5.4. Fenol adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişimlerinin etkisinin incelenmesi

Sulu çözeltilerden polimer mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişimlerinin etkisini belirleyebilmek için doğal çözelti pH'sında (pH 5,47) ve 25 °C sıcaklıkta fenol çözeltilerinin başlangıç derişimi çalışma aralığı 30, 40, 50, 60 ve 70 mg/L olarak seçildi. Deneylerde belirli zaman aralıklarında süspansiyondan 4 mL'lik örnekler alınıp şırınga ucu filtre yardımı ile süzülerek çözeltide kalan fenol miktarı UV-Vis spektrofotometresiyle belirlendi.

2.6. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerden fenol desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliklerinin incelenmesi

Adsorbanın tekrar kullanımı için adsorplanan fenol iyonları uygun koşullar altında kolaylıkla desorbe olabilmelidir. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması için fenolün adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Fenol adsorplamış 50 mg *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler 50 mL 1,0 M NaOH çözeltisi ile çalkalayıcı su banyosunda 300 rpm’de, oda sıcaklığında 24 saat çalkalandı. Fenolün desorpsiyon ortamındaki derişimi UV-Vis spektrofotometre kullanılarak belirlendikten sonra *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarı ve desorpsiyon ortamındaki fenol derişimi kullanılarak %desorpsiyon, Eşitlik (2.3) ile hesaplandı [68].

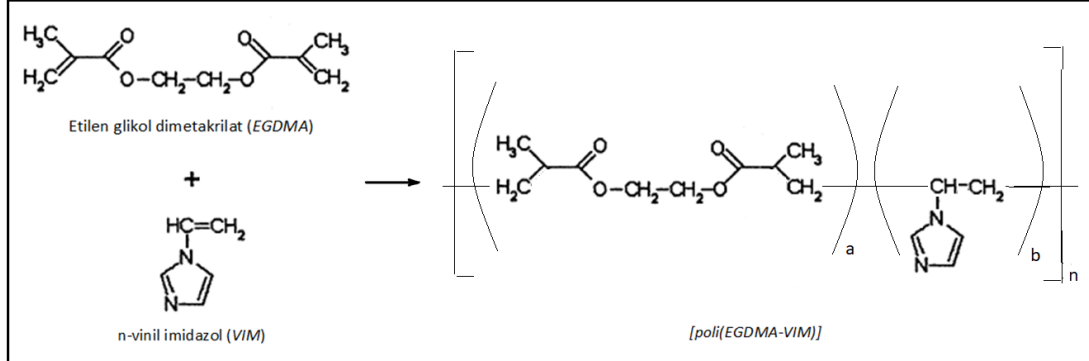
$$\% \text{Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan fenol iyonu miktarı (mg)}}{\text{Adsorplanan fenol iyonu miktarı (mg)}} \times 100 \quad (2.3)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ Mikro Kürelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

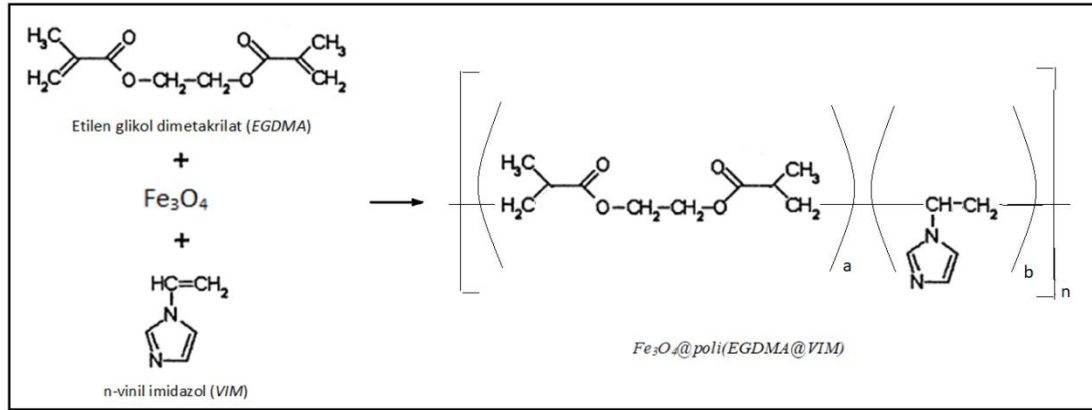
3.1.1. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi

Poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler, stabilizatör olarak poli(vinil alkol) (PVAL), başlatıcı olarak Azobisisobutironitril, (AIBN) kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile n-vinil imidazol (VIM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın kopolimerizasyonu sonucu hazırlandı. Polimerizasyon işleminde sentezlenen mikro kürelerde gözenek oluşturmak amacı ile toluen kullanıldı. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin hazırlanışı için polimerizasyon şeması [102] Şekil 3.1'de verildi.



Şekil 3.1. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon şeması

$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler, stabilizatör olarak poli(vinil alkol) (PVAL), başlatıcı olarak Azobisisobutironitril (AIBN) ve manyetik özellik sağlanması için Fe_3O_4 kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile n-vinil imidazol (VIM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın kopolimerizasyonu sonucu hazırlandı. Polimerizasyon işleminde sentezlenen mikro kürelerde gözenek oluşturmak amacı ile toluen kullanıldı. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin hazırlanışı için polimerizasyon şeması [102] Şekil 3.2'de verildi.



Şekil 3.2. $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sentezi için polimerizasyon şeması

3.1.2. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin karakterizasyonu

3.1.2.1. Elementel analiz

Sentezlenen $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin; VIM içeriğinin belirlenmesi için elementel analiz yöntemi kullanıldı. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin elementel analiz sonuçları Tablo 3.1’de verildi.

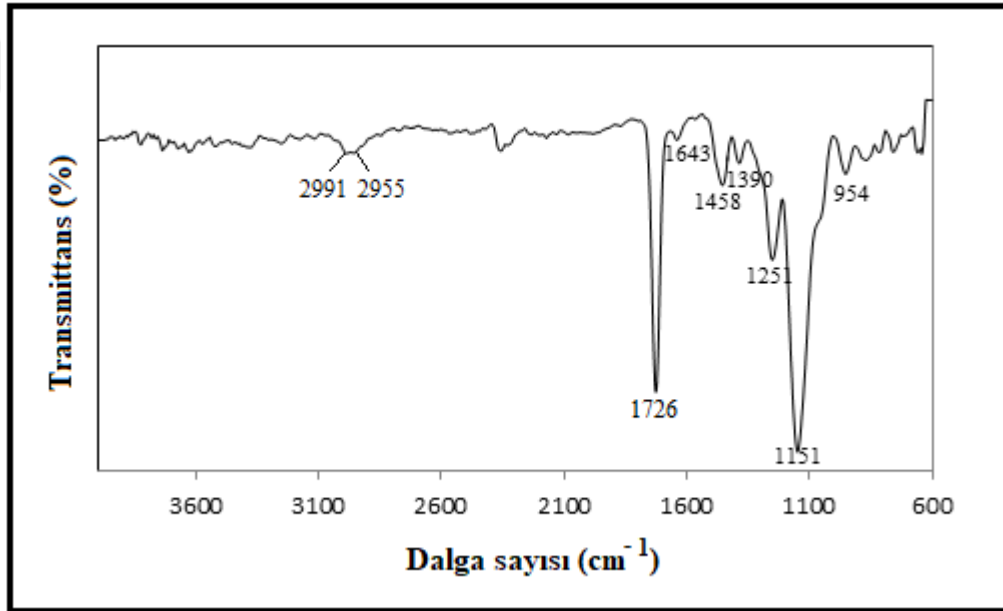
Tablo 3.1. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin elementel analiz sonuçları

Mikro Küre	%C	%H	%N
$[poly(EGDMA-VIM)]$	58,74	7,41	0,80
$Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$	54,24	7,02	0,90

3.1.2.2. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizi

Sentezlenen $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirildi ve elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.3.’de verildi. $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin FTIR spektrumundan görüldüğü gibi polimer zincirinde 2991cm^{-1} ’de görülen $-\text{CH}_2-$ ve 2955cm^{-1} ’de görülen $-\text{CH}_3-$ ’ün piklerin varlığı, C-H asimetrik gerilmesiyle ilgilidir [68]. Benzer pikler Segatelli ve

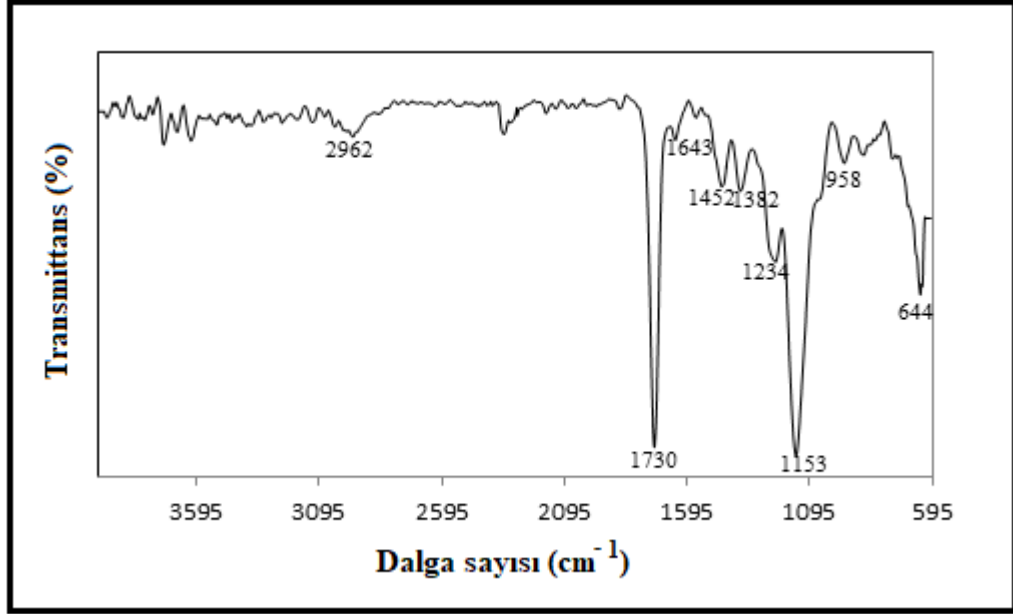
ark. [31] tarafından da rapor edilmiştir. 1726 cm^{-1} 'de şiddetli pik ve 1151 cm^{-1} ile 1251 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla EGDMA'nın ester grubunun C=O titreşimi ve C-O gerilmesiyle ilgilidir [68,109]. EGDMA'nın ester grubunun C=O titreşimi ile ilgili belirlenen pikler literatür ile uyumludur [102,31,32]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerindeki imidazol halkasının karakteristik pikleri, 1643 cm^{-1} (C=C ve C=N gerilmeleri), 1458 cm^{-1} (C-C ve C-N gerilmeleri), 1390 cm^{-1} (halkanın C-N gerilme modları) ve 954 cm^{-1} (halka düzleminde C-H bükülmesi) olarak belirlendi. FTIR analiz sonuçları *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yapısında VIM içeriğinin varlığını gösterdi.



Şekil 3.3. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin FTIR spektrumu

Sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poli(EGDMA@VIM)}$ mikro kürelerin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirildi ve elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.4.'de verildi. Şekil 3.4'de, 2962 cm^{-1} 'deki pikin polimer zincirindeki $-\text{CH}_2-$ 'nin C-H gerilmesi ile ilgili olduğu görüldü [32]. 1730 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla EGDMA'nın C=O titreşimi ve C-O-C esneme titreşimiyle ilgilidir. 1643 cm^{-1} 'deki pik, aromatik halkanın C=N ve C=C gerilmesinden kaynaklanmaktadır [32]. 1452 cm^{-1} 'de görülen $-\text{CH}_2-$ ve 1382 cm^{-1} 'de görülen $-\text{CH}_3$ pikleri, halkanın deformasyonu ve C-N gerilme modlarıyla bağlantılıdır [32]. 1234 cm^{-1} 'deki pik, yapıya yerleşmiş imidazolden türeyen ve hetero-aromatik iskeletteki C-N gerilme

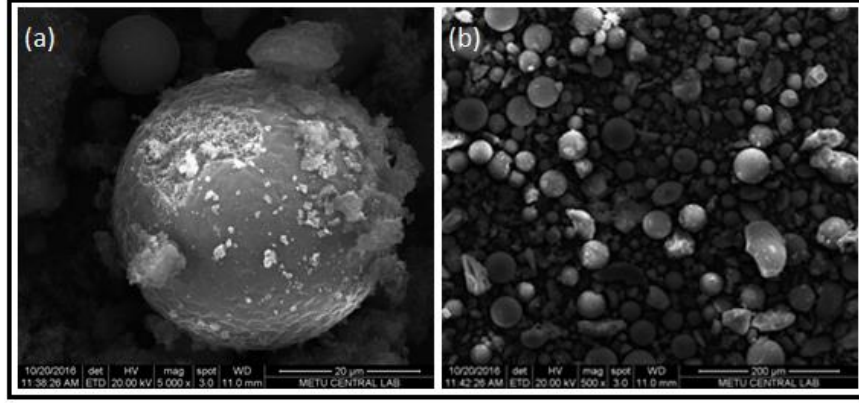
titreşimini gösterir. 958 cm^{-1} 'deki pik imidazol halka düzleminde C-H bükülmesi ile ilişkilidir [33]. 644 cm^{-1} 'de gözlenen pik Fe_3O_4 kristal kafesinde yer alan Fe-O bağlarının titreşiminden kaynaklanabilir [110].



Şekil 3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly}(\text{EGDMA}@\text{VIM})$ mikro kürelerin FTIR spektrumu

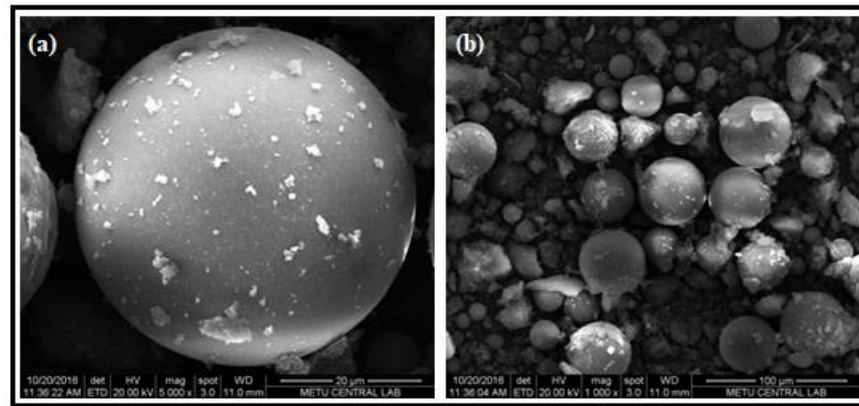
3.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Sentezlenen $[\text{poly}(\text{EGDMA}-\text{VIM})]$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly}(\text{EGDMA}@\text{VIM})$ mikro kürelerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile araştırıldı. $[\text{poly}(\text{EGDMA}-\text{VIM})]$ mikro kürelerin SEM fotoğrafları Şekil 3.5 (a) ve (b)'de verildi. Sentezlenen $[\text{poly}(\text{EGDMA}-\text{VIM})]$ mikro kürelerin yaklaşık $40\text{ }\mu\text{m}$ civarında çapa ve düzgün küresel bir geometriye sahip olduğu belirlendi (Şekil 3.5. (a)). Uğuzdoğan ve ark. [35] sentezledikleri PEGMA-VI mikro kürelerin gözenekli bir yapıya sahip olmadıklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen $[\text{poly}(\text{EGDMA}-\text{VIM})]$ mikro küreler ise pürüzlü bir yüzeye bunun sonucunda ise daha yüksek yüzey alanına sahiptir. $[\text{poly}(\text{EGDMA}-\text{VIM})]$ mikro kürelerin yüzeyindeki pürüzlülük adsorpsiyon işlemi ve daha yüksek giderim kapasitesi için önemlidir [68]. Şekil 3.5 (b)'de polimerik mikro kürelerin boyutlarındaki değişim ve polimerizasyon işlemi süresince kümelenme derecesinin düşük olduğu görüldü.



Şekil 3.5. (a) 20 μm (b) 200 μm büyütmede $[\text{poly(EGDMA-VIM)}]$ mikro kürelerin SEM görüntüleri

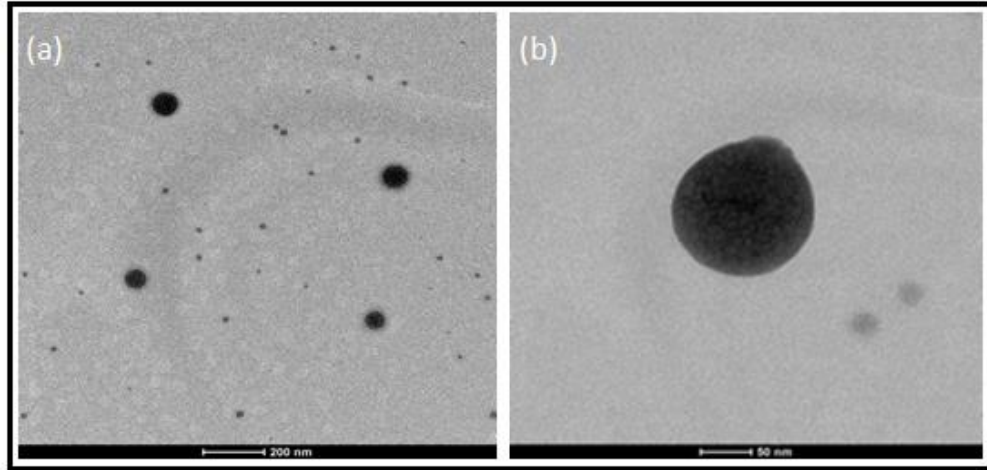
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly(EGDMA@VIM)}$ mikro kürelerin SEM fotoğrafları Şekil 3.6 (a) ve (b)'de verildi. Şekil 3.6. (a)'da görülen tek bir manyetik polimer mikro kürenin çapı 48 μm olarak bulundu. Şekil 3.6. (b)'den görüldüğü gibi sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly(EGDMA@VIM)}$ mikro küreler küresel bir şekle ve polimerizasyon sonucu oluşan gözenekler nedeniyle pürüzlü bir yapıya sahiptir. Bu çalışmada sentezlenen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly(EGDMA@VIM)}$ mikro kürelerin yüzey alanının daha önceki çalışmada [104] kullanılan aynı mikro kürelerin yüzey alanlarından daha büyük olmasının sebebi yüzeydeki pürüzlülük ve bazı mikro kürelerin kırılması olarak değerlendirildi. Ayrıca Şekil 3.6. (b)'den görüldüğü gibi μm boyutlu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly(EGDMA@VIM)}$ mikro küreler, polimerizasyon işlemi sırasında düşük bir kümelenme derecesi gösterdi. Manyetik polimer mikro kürelerin boyutlarının farklılık gösterdiği de SEM görüntülerinden belirlendi.



Şekil 3.6. (a) 20 μm (b) 100 μm büyütmede $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{poly(EGDMA@VIM)}$ mikro kürelerin SEM görüntüleri

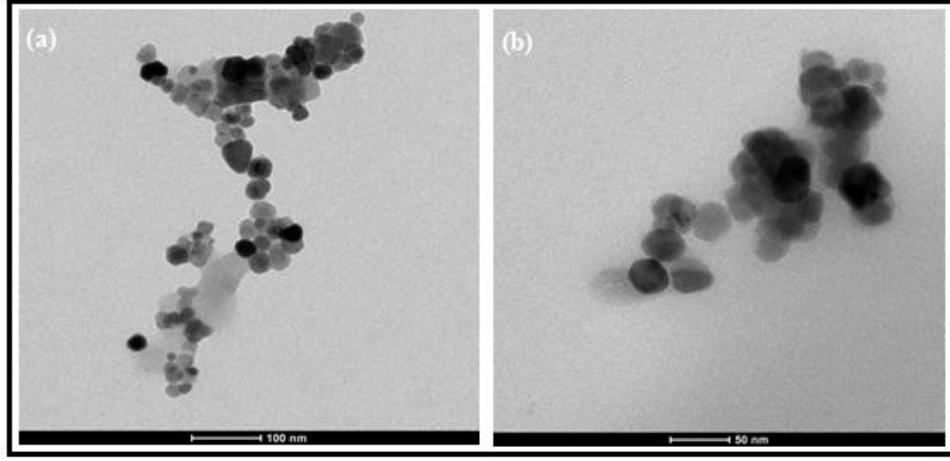
3.1.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin morfolojik özellikleri TEM analizi ile belirlendi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ kürelerin TEM görüntüleri Şekil 3.7. (a) ve (b)'de verildi. Şekil 3.7. (a)'da görüldüğü gibi $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin dağılımının herhangi bir ikincil kümelenme olmadan tekdüze olduğu ve polimer mikro kürelerin çaplarının büyüklüğünün belirli bir aralıkta değiştiği bulundu. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin küresel bir şekle ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görüldü. Ayrıca Şekil 3.7. (b)'de görüldüğü gibi tek bir polimer mikro kürenin ortalama çapının yaklaşık 130 nm olduğu belirlendi. TEM analizinin sonuçları $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlandığını gösterdi.



Şekil 3.7. a) 200 nm ve (b) 50 nm büyütme için $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin TEM görüntüleri

Şekil 3.8. (a) ve (b)'de, sentezlenen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin TEM görüntüleri verildi. TEM görüntüleri manyetik polimer mikro kürelerin çekirdek/kabuk yapısını ve heterojen karakterini gösterdi. Şekil 3.8 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi sentezlenen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler koyu Fe_3O_4 çekirdek ve gri polimer kabuk içermektedir. TEM sonuçlarına göre, elde edilen manyetik polimer mikro küreler arasında çok az bir kümelenme vardır. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin düzenli küresel şekilleri, Fe_3O_4 parçacıklarının kümelenmesini en aza indiren polimer matrisin varlığının bir sonucudur.

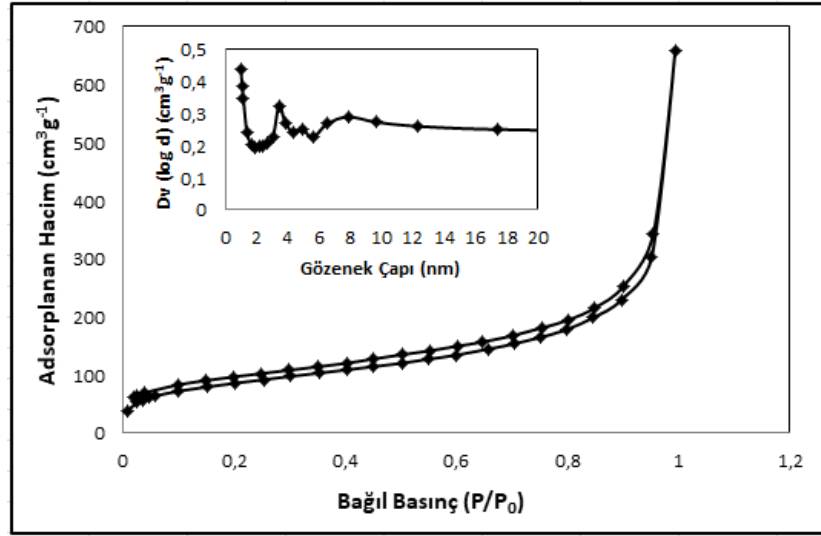


Şekil 3.8. (a) 100 nm (b) 50 nm $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin TEM görüntüleri

3.1.2.5. Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizi

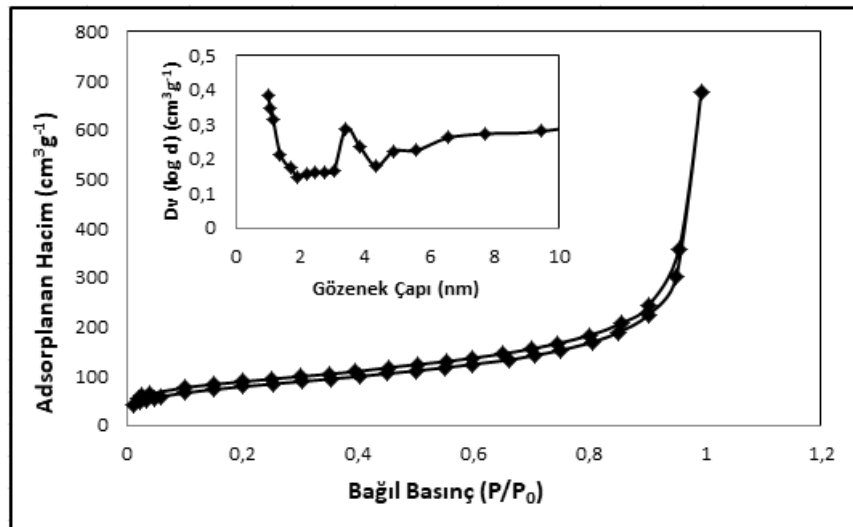
Sentezlenen $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 3.9’da verildi. $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin spesifik yüzey alanı ve gözenekli yapıları 77 K’de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile çalışıldı. $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin BET yüzey alanı $304,4 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlendi. Polimer mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV izotermi olarak sınıflandırılabilir [111] ve mezo-gözenek bölgede bir histeresiz çevrimi gösterdiği bulundu. Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden, N_2 moleküllerinin önce aşırı düşük basınç altında mikro-gözeneklerin içine difüzlendikleri ve sonrasında mezo-gözenekler üzerindeki N_2 moleküllerinin, tek/çok tabakalı adsorpsiyon sebebi ile bağl basıncın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görüldü [68] Gözenek boyut dağılımları Barret-Joyner-Halende (BJH) modelinden hesaplandı ve $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin gözenek boyut dağılımlarının 1,9 nm (mikro) ve 7,8 nm (mezo) aralığında değiştiği bulundu. Bu sonuç $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin mikro- ve mezo-gözeneklerden oluştuğunu gösterdi.

Sentezlenen $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 3.10’da verildi. $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin BET yüzey alanı $278,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu. Manyetik polimer mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV izotermi olarak sınıflandırılabilir [111] ve mezo-gözenek bölgede bir histeresiz çevrimi gösterdiği bulundu.



Şekil 3.9. *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı

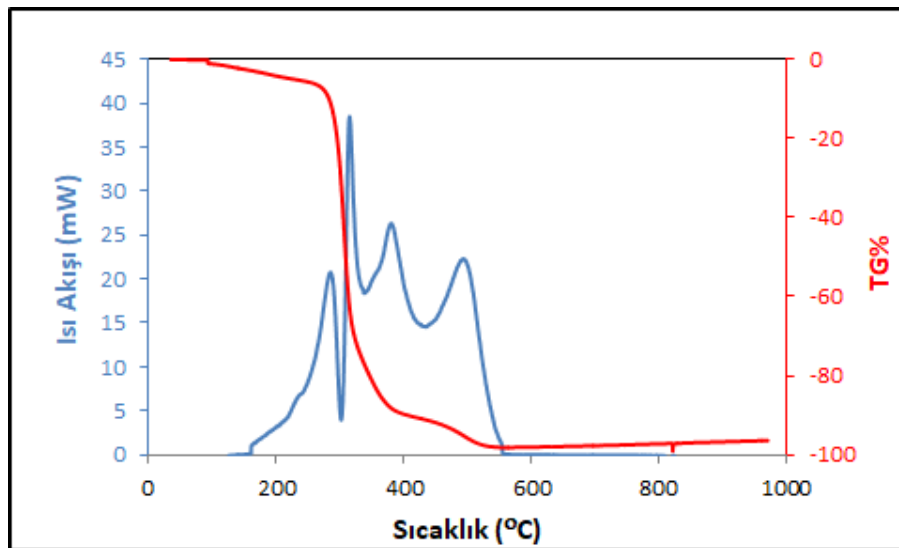
Şekil 3.10'daki adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden, N_2 moleküllerinin ilk olarak aşırı düşük basınç altında mikro-gözeneklerin içine difüzlendikleri ve sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin, mezo-gözeneklere adsorplanan N_2 moleküllerinin miktarının tek/çok tabakalı adsorpsiyon sebebi ile bağıl basıncın artması ile arttığı görüldü [109]. Gözenek boyut dağılımları Barret-Joyner-Halende (BJH) modelinden hesaplandı ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin gözenek boyut dağılımlarının 1,8 nm (mikro) ve 6,5 nm (mezo) aralığında değiştiği bulundu. Bu sonuç $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin mikro- ve mezo-gözeneklerden oluştuğunu gösterdi.



Şekil 3.10. $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı

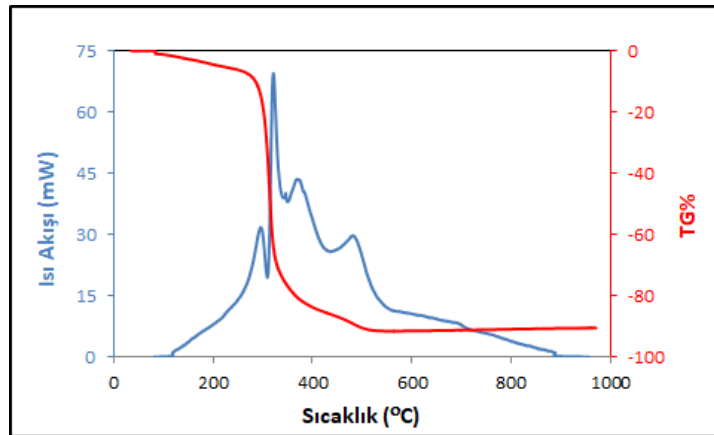
3.1.2.6. Termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal (DTA) analiz

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin ısı özellikleri TGA/DTA analizleri ile araştırıldı ve elde edilen termogramlar Şekil 3.11.'de verildi. Şekil 3.11'de verilen termogramda, adsorplanmış su moleküllerinin kaybı nedeniyle 200 °C'ye kadar %4,15'lik bir kütle kaybı tespit edildi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için 200-300 °C, 300-350 °C, 350-415 °C ve 415-550 °C sıcaklık aralıklarında dört ana kütle kaybı belirlendi. Sırası ile 285,58 °C ve 315,29 °C'lik maksimum bozunma sıcaklıklarına sahip olan birinci ve ikinci adımlar, polimer mikro küre içerisinde yer alan poli(etilen glikol dimetakrilat) parçasının termal bozunmasından kaynaklanmaktadır [31, 32]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin DTA eğrisinde, 301,93 °C'de endotermik bir etkinin şaşırtıcı şekilde ortaya çıktığı ve keskin endotermik pikin, çapraz bağlı *[poli(EGDMA-VIM)]* matrisinin termal bozunmasından kaynaklandığı belirlendi [112]. Sırasıyla 381,03 °C ve 493,33 °C'lik maksimum bozunma sıcaklıklarına sahip olan üçüncü ve dördüncü adımlar, mikro küre içindeki poli(vinilimidazol) bölümünün ayrışmasından kaynaklanır [31, 32]. Şekil 3.11. de gösterildiği gibi, *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü basamaklarda ortaya çıkan yüzde kütle kayıpları sırasıyla ağırlıkça, %22,93, %54,11, %9,24 ve %7,75 olarak belirlendi. Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin termal ayrışması 550 °C'ye kadar tamamlandı ve bu aşamadaki toplam kütle kaybı %98,18 olarak bulundu.



Şekil 3.11. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin TGA/DTA eğrileri

Sentezlenen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin ısısal özellikleri TGA/DTA analizleri ile araştırıldı ve elde edilen termogramlar Şekil 3.12.'de verildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin (Şekil 3.12) TGA/DTA eğrilerinde, adsorplanmış su moleküllerinin kaybı nedeniyle 200 °C'ye kadar yaklaşık %4,52'lik bir kütle kaybı tespit edildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin kütle kaybı için dört ana adım, 200-300 °C, 300-350 °C, 350-415 °C ve 415-550 °C sıcaklık aralığındadır. Sırasıyla 295,28 °C ve 320,97 °C'lik maksimum bozunma sıcaklıklarına sahip olan birinci ve ikinci adımlar, manyetik polimer mikro kürelerin içeriğinde bulunan poli(etilen glikol dimetakrilat) kısmının termal bozunmasından kaynaklanmaktadır [31,32]. Manyetik polimer mikro küreler için DTA eğrisi, 308,88 °C'de çapraz bağlı polimer matris $poli(EGDMA@VIM)$ 'in termal bozulması sonucu ortaya çıkan ilginç bir endotermik etkinin varlığını içermektedir. [33]. Sırasıyla 369,55 °C ve 481,59 °C maksimum bozunma sıcaklıklarına sahip olan üçüncü ve dördüncü adımlar, manyetik polimer mikro kürelerin poli(vinilimidazol) kısmının bozunmasından kaynaklanmaktadır [31,32]. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü bozunma adımlarında ortaya çıkan yüzde kütle kayıpları ağırlıkça yaklaşık %14,03, %58,44, %7,92 ve %6,74 olarak belirlendi. 550 °C'ye kadar, manyetik polimer mikro kürelerin termal bozunmasının tamamlandığı ve toplam kütle kaybının %91,65 olduğu bulundu. 550 °C'nin üzerindeki sıcaklık aralıklarında kütle kaybının olmadığı ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin Fe_3O_4 içeriğinin kabaca %8 olduğu belirlendi.

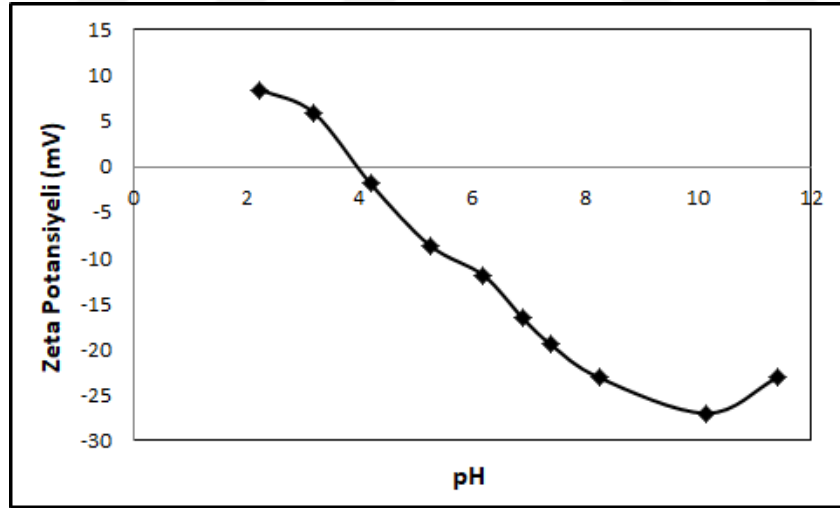


Şekil 3.12. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin TGA/DTA eğrileri

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapısında bulunan poli(etilen glikol dimetakrilat) kısmının termal bozunma sıcaklığı (yaklaşık 350 °C), poli(vinilimidazol) kısmının termal bozunma sıcaklığından daha düşüktür [113]. Poli(vinilimidazol)'ün maksimum termal bozunma sıcaklığı 450 °C'dır [114]. Kopolimer yapısının içerisinde yer alan vinilimidazol monomeri sonuç olarak kopolimerin termal bozunma sıcaklığını aynı zamanda termal kararlılığını arttırmaktadır.

3.1.2.7. Zeta potansiyeli analizi

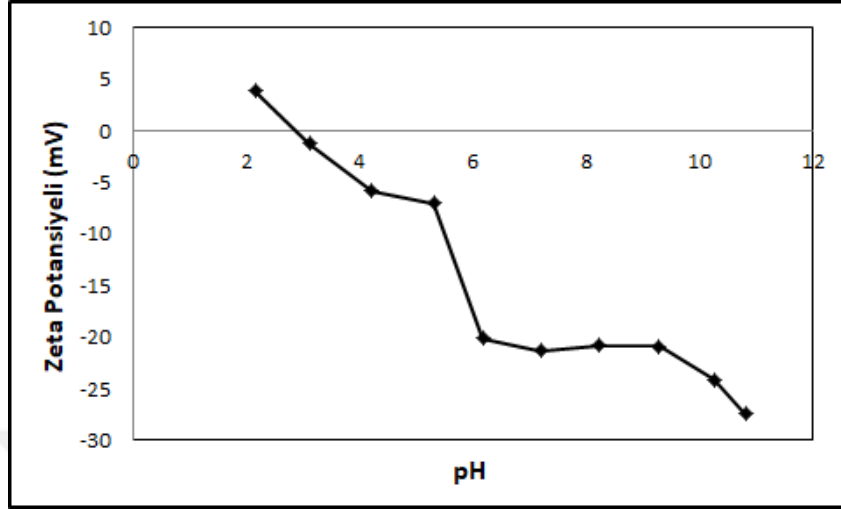
Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzey potansiyelini araştırmak için, zeta potansiyeli pH'nın bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve elde edilen eğri Şekil 3.13.'de verildi. Zeta potansiyeli adsorbat ve adsorban arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin ölçülmesinde önemli bir role sahiptir. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin izoelektrik noktası 3,95 olarak belirlendi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeylerinin pH<3,95 için pozitif yüklü, pH>3,95 için ise negatif yüklü olduğu bulundu.



Şekil 3.13. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin zeta potansiyeli eğrisi

Sentezlenen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzey potansiyelini araştırmak için, zeta potansiyeli pH'nın bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve elde edilen eğri Şekil 3.14.'de verildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin izoelektrik noktası 2,88 olarak belirlendi. Manyetik polimer mikro kürelerin yüzeylerinin,

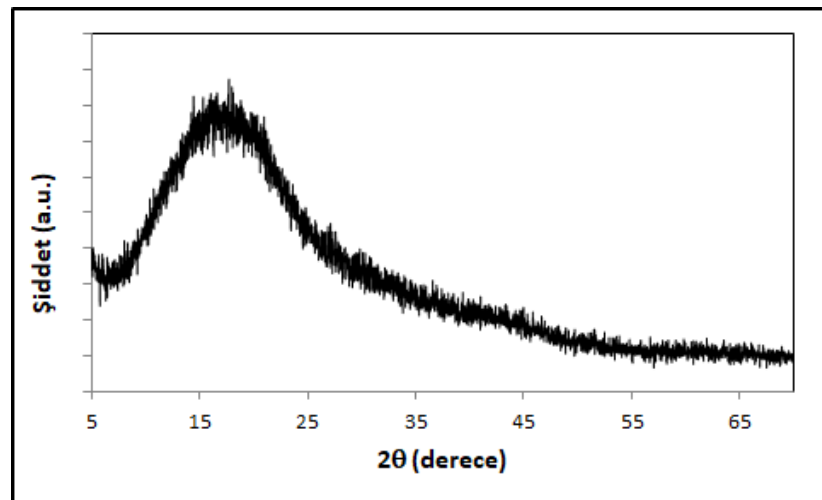
pH<izoelektrik nokta olduğu durumlarda pozitif yüklü, pH> izoelektrik nokta olması durumunda ise negatif yüklü olduğu bulundu.



Şekil 3.14. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin zeta potansiyel eğrisi

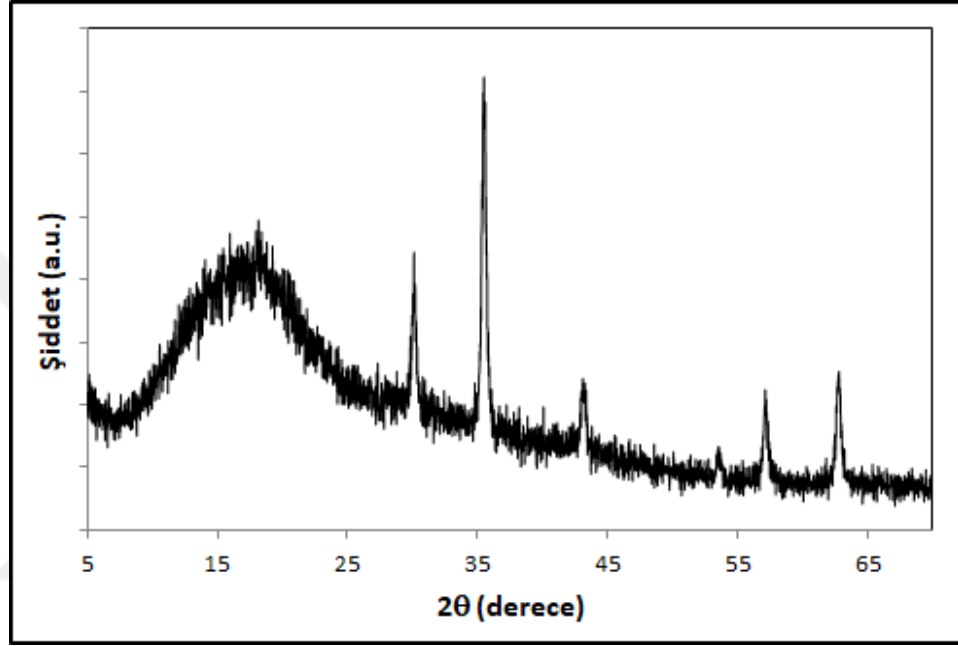
3.1.2.8. X Işını kırınımı (XRD) analizi

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin faz araştırması XRD analizi ile gerçekleştirildi ve elde edilen XRD paterni Şekil 3.15’de gösterildi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin 10° ile 25° arasındaki 2θ açılarında temel bir pik değerine sahip oldukları ve bu geniş pikin amorf polimer mikro kürelerden kaynaklandığı belirlendi.



Şekil 3.15. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin XRD paterni

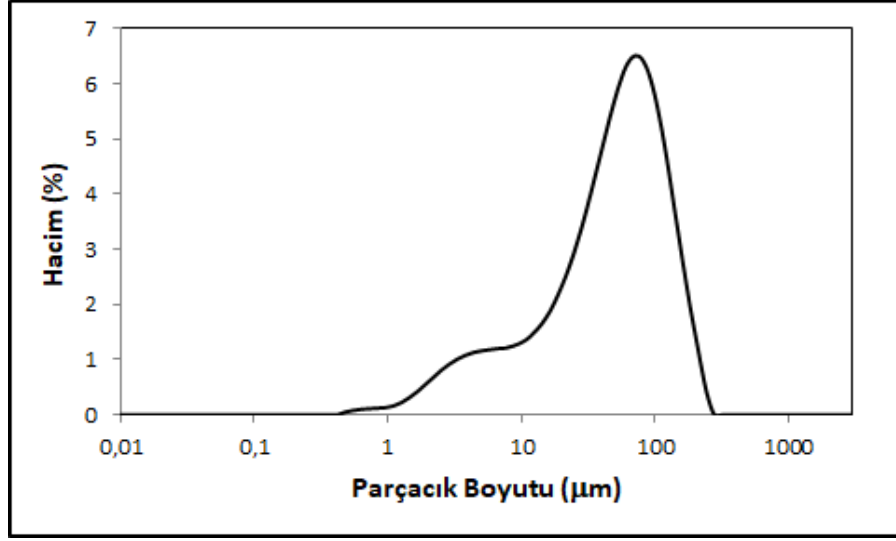
Sentezlenen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin faz araştırması XRD analizi ile gerçekleştirildi ve elde edilen XRD paterni Şekil 3.16'da gösterildi. Yapıda yer alan Fe_3O_4 için altı karakteristik pik $30,12^\circ$ (200), $35,50^\circ$ (311), $43,10^\circ$ (400), $53,54^\circ$ (422), $57,14^\circ$ (511) ve $62,82^\circ$ (440)'de görüldü [107,115]. XRD paterninden yararlanılarak $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapısındaki manyetit nano tozunun varlığı doğrulandı.



Şekil 3.16. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XRD paterni

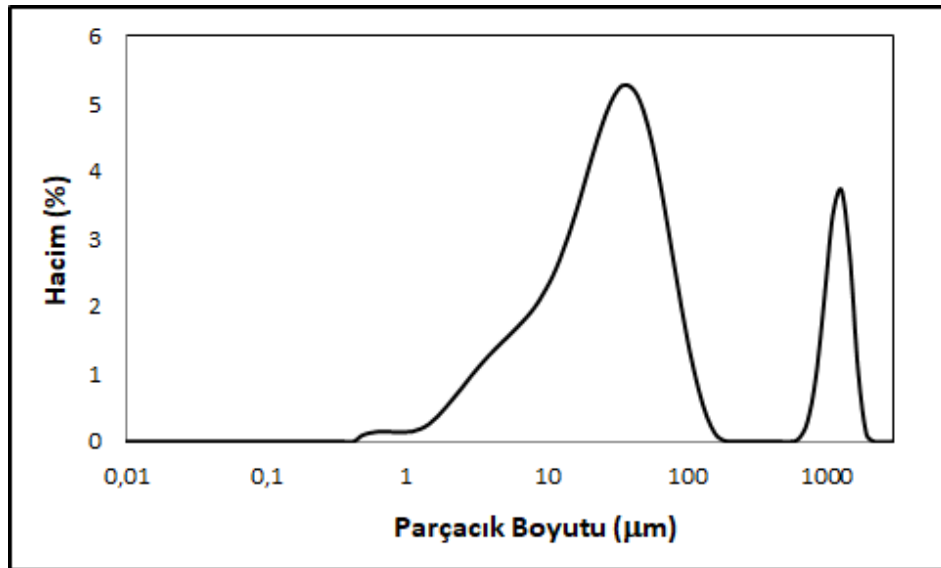
3.1.2.9. Dinamik ışık saçılımı (DLS)

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) tekniği ile belirlendi ve dağılım Şekil 3.17'de verildi. Şekil 3.17'de polimer mikro küreler için yaklaşık $69 \mu m$ civarında tek bir belirgin pik ve örnekte herhangi bir kümelenme olmaksızın monomodal bir dağılım görüldü. Kara ve ark., 2004 [102] ve Uğuzdoğan ve ark., 2009 [35] $poli(EGDMA@VIM)$ ve PEGMA-VI mikro küreler için parçacık boyut aralığını sırasıyla $150-200 \mu m$ ve $10-50 \mu m$ olarak bildirmiştir. Ayrıca Uğuzdoğan ve ark. [35] nihai ürünün ortalama boyutunun $50-1000 \mu m$ arasında olduğunu belirtmişlerdir fakat bizim çalışmamızda, $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin boyutlarının $0,48-275,42 \mu m$ aralığında değiştiği bulundu. Bu aralık SEM (Şekil 3.5. ve Şekil 3.6.) ve TEM analizleriyle de doğrulandı (Şekil 3.7. ve Şekil3.8.). Bu sonuç, VIM gruplarının polaritesi ve suda çözünmeyen çözücünün daha düşük yüzey gerilimi ile açıklanabilir [35].



Şekil 3.17. *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı

$Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) ölçümleri ile belirlendi ve dağılım Şekil 3.18’de verildi. DLS ölçümünde, çok geniş parçacık boyut dağılımı ve örnekte kümelenme ile bir bimodal dağılım belirlendi. Şekil 3.18’de yaklaşık 35 μm ve 1259 μm ’de iki belirgin pik görüldü ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin boyut aralığının 0,48-181,97 μm ve 630,96-905,46 μm arasında değiştiği bulundu. Süspansiyon polimerizasyon tekniğinde elde edilen nihai ürünün ortalama boyutunun 50-1000 μm arasında değiştiği bilinmektedir [35,36].

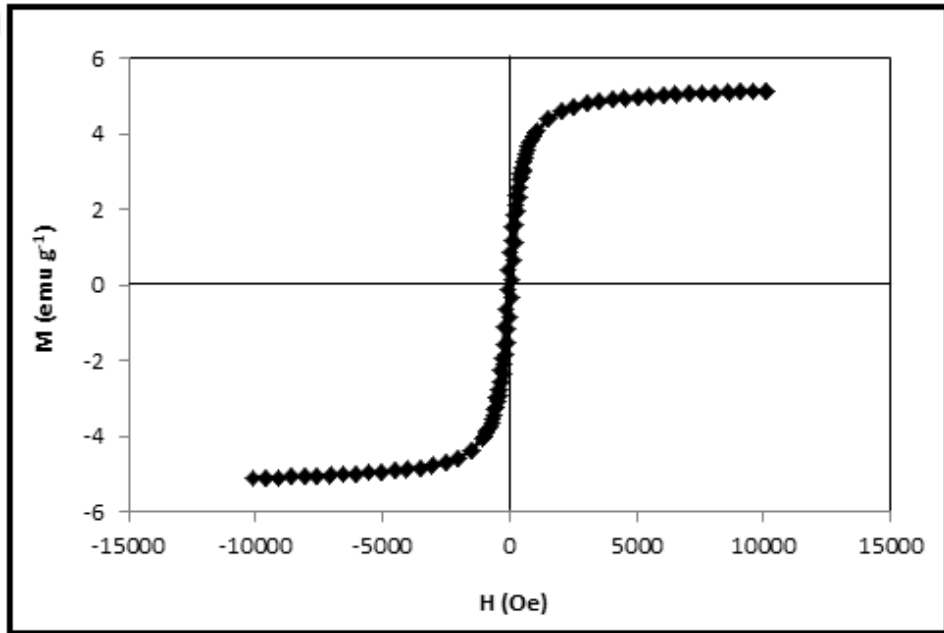


Şekil 3.18. $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı

Ayrıca, parçacık boyutu dağılımı da dinamik ışık saçılımı yöntemi ile ölçüldü ancak elde edilen sonuçların SEM analizi ile belirlenen sonuçlarla aynı olmadığı bulundu. Dinamik ışık saçılımı ile elde edilen parçacık boyut değerleri, gerçekte çözeltide şişen $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin dinamik çaplarıdır ve bu nedenle SEM analizinden elde edilen parçacık boyut değerleri, SEM analizi için kuru manyetik polimer mikro kürelerin kullanılması nedeniyle çok daha küçüktür [116].

3.1.2.10. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için magnetizasyon

$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin manyetizasyon eğrisi oda sıcaklığında, $(-10kOe)-(+10kOe)$ aralığında elde edildi ve Şekil 3.19’da gösterildi. Manyetizasyon eğrisinden, manyetizasyon histerizis çevriminin orijin yakınlarında simetrik ve S benzeri bir eğri [117] şeklinde olduğu bulundu. Bu eğri manyetik örnekler için tipik manyetik davranışı gösterir [2]. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin doygunluk manyetizasyonu 5,13 emu/g olarak belirlendi ve bu da $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin harici bir mıknatısla manyetik ayırma için yeterli manyetik güce sahip olduğunu göstermektedir [5].



Şekil 3.19. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin magnetizasyon eğrisi

3.1.3. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler ile sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyonu

3.1.3.1. Fenol adsorpsiyonuna zaman ve sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için adsorpsiyon deneyleri 25, 35, 45 ve 55 °C'de yapıldı. Çözeltilerin sıcaklıklarının adsorpsiyon işlemi boyunca sabit tutulabilmesi amacı ile ısıtılmalı manyetik karıştırıcı üzerinde hazırlanan su banyosu kullanıldı. Adsorplanan fenol miktarının zamana bağlı olarak değişiminin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucunda, adsorpsiyon sisteminin 3 saat sonra dengeye ulaştığı belirlendi.

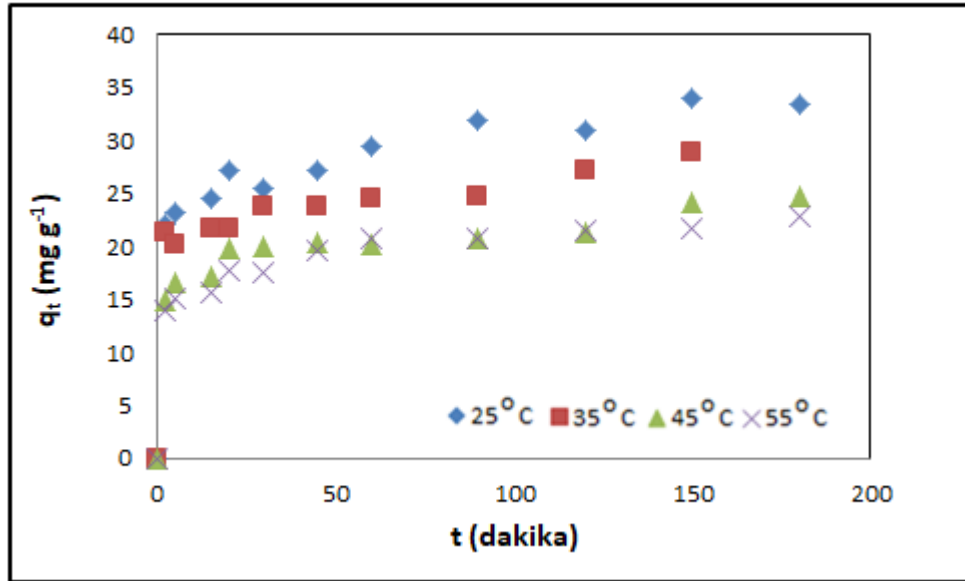
Tablo 3.2’de, deneylerin yapıldığı farklı sıcaklıklar için, zaman (t) ve *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarı (q_t) değişimi verildi ve sonuçlar Şekil 3.20’de grafik olarak gösterildi. q_t değerinin sıcaklık 25 °C’den 55 °C’ye yükseldiğinde 33,39’dan 22,77 mg/g’a azaldığı bulundu. Deneyden elde edilen sonuca göre sıcaklık arttıkça polimer mikro kürelere adsorplanan fenol miktarının azaldığı ve adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu belirlendi. Termal olarak modifiye edilmiş aktif karbon [118] ve akrilik ester bazlı çapraz bağlı reçineler [119] gibi birkaç adsorban ile fenol giderimi için literatürde benzer eğilimler gözlenirken, adsorbanların büyük bir çoğunluğu için zıt bir eğilim olduğu gözlenmiştir [75,99,118]. Bu sonuç, *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin aktif adsorpsiyon merkezleri ve fenol arasındaki adsorpsiyon kuvvetlerinin, sıcaklığın artmasıyla azaldığı şeklinde açıklanabilir [16]. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla çözeltideki fenol moleküllerinin difüzyon hızının arttığı ve dolayısıyla adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin kısaldığı belirlendi [118,119].

Tablo 3.2. Farklı sıcaklıklar (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) için *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	22,14	21,38	14,84	13,96

Tablo 3.2. (Devam) Farklı sıcaklıklar (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) için *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
5	23,21	20,19	16,60	15,16
15	24,50	21,70	17,17	15,72
20	27,23	21,76	19,81	17,80
30	25,53	23,71	20,06	17,61
45	27,17	23,77	20,31	19,62
60	29,50	24,47	20,25	20,75
90	31,95	24,72	20,82	20,82
120	30,94	27,11	21,38	21,57
150	34,09	28,87	24,15	21,76
180	33,40	---	24,72	22,77

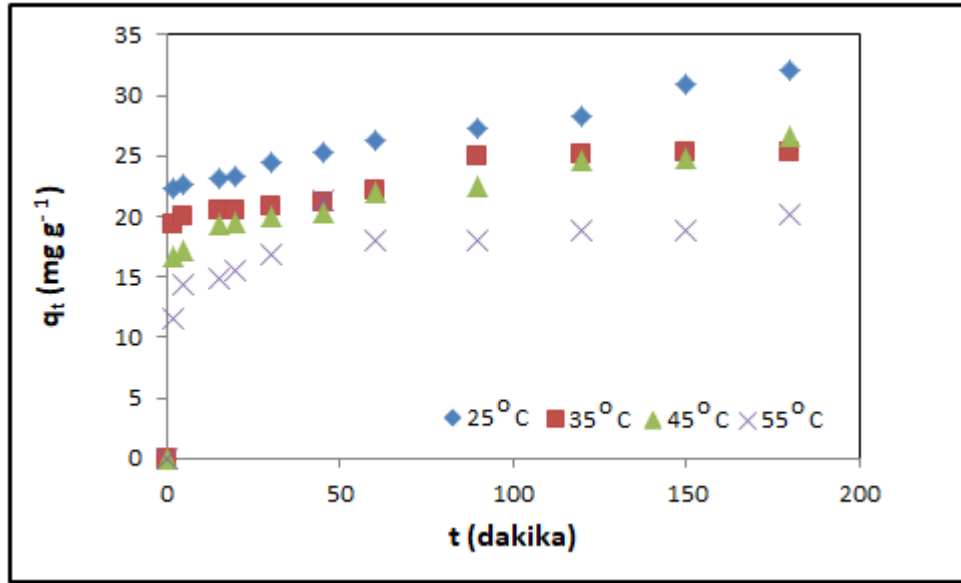


Şekil 3.20. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyona zaman ve sıcaklığın etkisi

Tablo 3.3’de deneylerin yapıldığı farklı sıcaklıklar için zaman (t) ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarı (q_t) verilmiş olup, sonuçlar grafik olarak Şekil 3.21’de gösterilmiştir. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin aktif adsorpsiyon merkezleri ve fenol arasındaki adsorpsiyon kuvvetlerinin azalması nedeniyle, sıcaklık 25 °C’den 55 °C’ye yükseldiğinde adsorplanan fenol miktarının 32,14 mg/g’dan 20,12 mg/g’a azaldığı bulundu. Sıcaklık arttıkça adsorplanan fenol miktarının azalması, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenolün gideriminde adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu gösterdi [16]. Ayrıca, Şekil 3.21’de çözümlerdeki fenol moleküllerinin difüzyon hızındaki artış nedeniyle, adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin sıcaklığın artması ile kısaldığı görüldü [73].

Tablo 3.3. Farklı sıcaklıklar (25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	22,26	19,37	16,67	11,64
5	22,64	20,00	17,20	14,34
15	23,15	20,44	19,27	14,91
20	23,33	20,57	19,47	15,60
30	24,40	20,82	20,00	16,86
45	25,35	21,13	20,33	21,32
60	26,29	22,20	21,93	17,92
90	27,30	24,91	22,47	18,05
120	28,24	25,16	24,60	18,81
150	30,94	25,22	24,73	18,81
180	32,14	25,35	26,53	20,13



Şekil 3.21. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyona zaman ve sıcaklığın etkisi

3.1.3.2. Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu, adsorbatın iyonlaşması ve adsorbanın yüzey yükü nedeniyle pH ile kuvvetli bir şekilde etkilenir. Adsorplanan fenol miktarına pH'nın etkisinin araştırılması için hazırlanan fenol çözeltisinin başlangıç pH değeri ölçülerek 5,47 olarak tespit edildi. Bu değer dikkate alınarak pH'nın, $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu üzerindeki etkisini araştırabilmek için çözeltilerin başlangıç pH değerleri 5,47-11 aralığında değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

Tablo 3.4'de çözelti başlangıç pH değerleri ve $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarı değişimi Tablo 3.4'de verildi ve sonuçlar grafik olarak Şekil 3.22'de gösterildi. Şekil 3.22'den görüldüğü gibi, $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesinin, çözelti başlangıç pH'sı arttıkça azaldığı belirlendi. Fenolün anyonik durumu, pH artışı ile artmaktadır [5]. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin izoelektrik noktasının 3,95 (Şekil 3.13.) olması nedeniyle mikro kürelerin yüzeyi, pH değeri > izoelektrik nokta olması durumunda negatif yüklüdür. Bu durumda fenol adsorpsiyonu, negatif yüzeyli polimer mikro küreler ve anyonik fenol arasındaki itme nedeniyle azalır. Fenol, zayıf bir asittir ($pK_a = 10$) [19] ve sulu çözeltide fenolün moleküler ve iyonik formlarının varlığı, çözeltinin pH

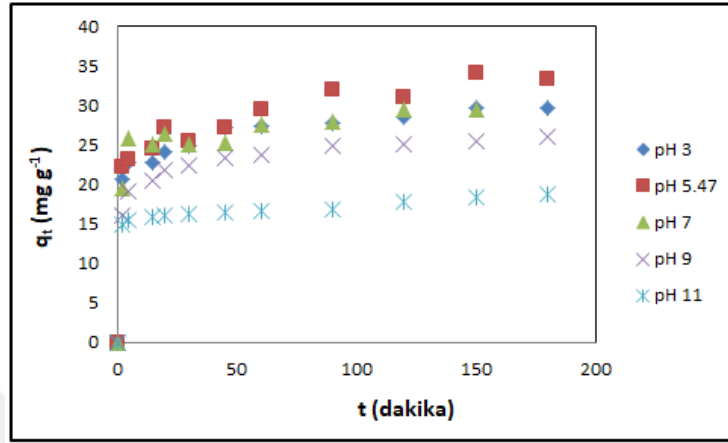
değerine bağlıdır [120]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin adsorpsiyon kapasitesinin pH 3'te düşük olduğu ve mikro kürelerin yapısında bulunan vinilimidazoldeki ($pK_a=6,26$) [32] azot atomlarının protonlanması ve asidik şartlarda fenolün düşük çözünürlüğü [5] nedeniyle pH 7'deki değerlerle çakıştığı gözlemlendi. Böyle bir durumda polimer mikro kürelerin yüzeyleri ile fenolün hidroksil grupları arasında hidrojen bağı oluşma olasılığının daha az olması beklenmektedir.

Tablo 3.4. Farklı çözelti pH'ları (pH 5,47; pH 7; pH 9 ve pH 11) için *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	pH 5,47	pH 7	pH 9	pH 11
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	22,26	24,78	19,24	14,21
5	22,64	26,04	23,08	14,72
15	23,14	26,29	24,15	15,41
20	23,33	26,35	25,47	15,53
30	24,40	27,04	27,23	15,66
45	25,35	27,17	27,92	15,85
60	26,29	28,62	28,43	15,91
90	27,30	30,19	28,93	16,42
120	28,24	30,38	30,57	16,73
150	30,94	32,01	33,33	16,79
180	32,14	32,14	33,46	16,92

pH 6 civarında polimer mikro kürelerin yapısındaki vinilimidazolün azot atomlarının deprotonasyonu [32] ve çözeltideki fenolün moleküler formundan dolayı *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin adsorpsiyon kapasitesinin pH 5,47'de maksimum bir değere ulaştığı belirlendi. $pH < pK_a$ olması durumunda, adsorpsiyon için elverişli olan *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyi ile fenolün hidroksil grupları arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşumu potansiyeli ortaya çıkar. Benzer

davranış ilgili literatürdeki çeşitli adsorbanlar için de gözlenmiş ve rapor edilmiştir [5, 19, 22]. Böylece, diğer adsorpsiyon deneyleri fenol çözeltisinin doğal pH'ı olan pH 5,47 değerinde yapıldı.

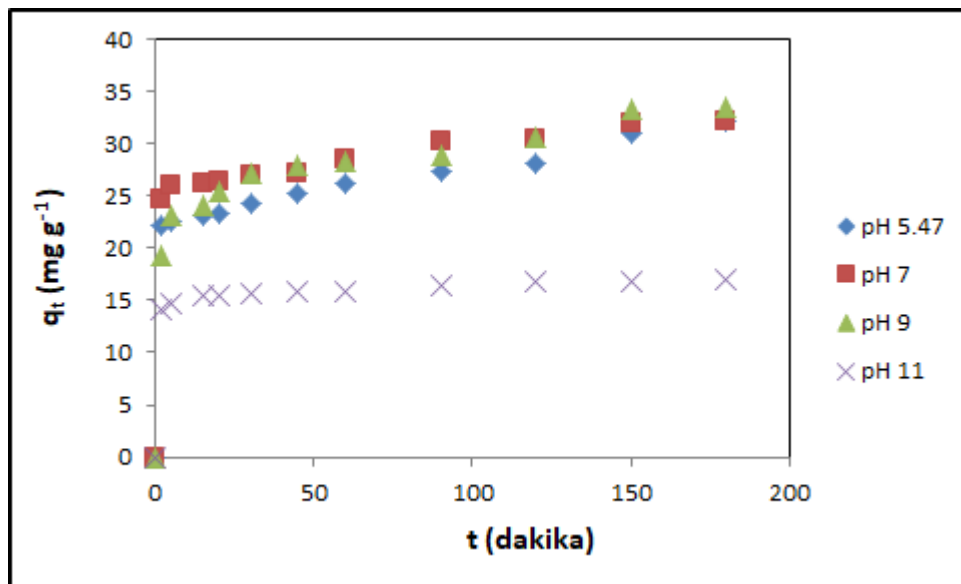


Şekil 3.22. [poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna pH etkisi

Tablo 3.5’de çözelti başlangıç pH değerleri ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarı değişimi Tablo 3.5’de verildi ve sonuçlar grafik olarak Şekil 3.23’de gösterildi. Şekil 3.23’den görüldüğü gibi fenol gideriminin pH 5,47-9,00 aralığında neredeyse sabit olduğu, bununla birlikte pH 11,00’de fenol gideriminin büyük ölçüde azaldığı ve bu nedenle bu pH değerinin adsorpsiyon için tercih edilebilir olmadığı belirlendi. Fenol zayıf bir asittir ($pK_a=10$) [19] ve fenolün anyonik hali pH’nın artması ile artar [16]. Ayrıca $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin izoelektrik noktası 2,88’dir (Şekil 3.14.) ve mikro kürelerin yüzeyi $pH > \text{izoelektrik nokta}$ olması durumunda negatif yüklüdür. Bu durumda manyetik polimer mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu yüksek pH değerlerinde elektrostatik itmeler nedeniyle azalır. $pH < pK_a$ olması durumunda, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi ile fenolün hidroksil grupları arasında güçlü hidrojen bağlarının oluşumu potansiyelinin ortaya çıkması adsorpsiyonu daha elverişli kılar [5]. pH etkisi için benzer davranışlar fenol giderimi için literatürde rapor edilmiştir [14, 19, 28]. Sonuç olarak, fenol adsorpsiyon deneyleri için fenol çözeltisinin doğal pH’sı olan pH 5,47 değeri seçildi.

Tablo 3.5. Farklı çözelti pH'ları (pH 5,47; pH 7; pH 9 ve pH 11) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	pH 5,47	pH 7	pH 9	pH 11
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	22,26	24,78	19,24	14,21
5	22,64	26,04	23,08	14,72
15	23,14	26,29	24,15	15,41
20	23,33	26,35	25,47	15,53
30	24,40	27,04	27,23	15,66
45	25,35	27,17	27,92	15,85
60	26,29	28,62	28,43	15,91
90	27,30	30,19	28,93	16,42
120	28,24	30,38	30,57	16,73
150	30,94	32,01	33,33	16,79
180	32,14	32,14	33,46	16,92



Şekil 3.23. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna pH etkisi

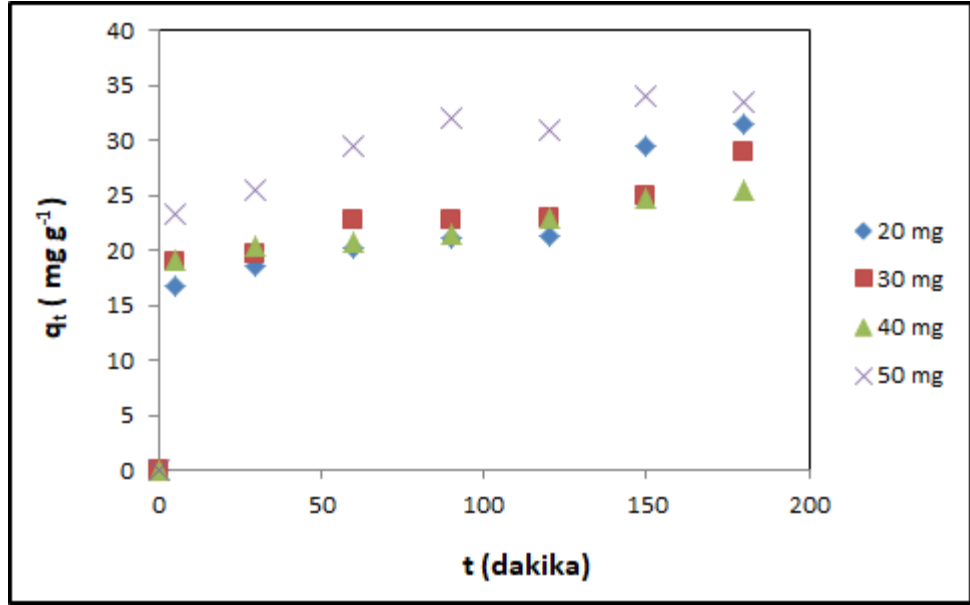
3.1.3.3. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

[*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarlarının etkisinin araştırılması için, polimer ve manyetik polimer mikro küre miktarları 20-50 mg aralığında değiştirilerek çalışıldı.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorban miktarları ve [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarının zamanla değişimi Tablo 3.6'da verildi ve grafik olarak Şekil 3.24'de gösterildi. Çözelti hacmi ve derişimi sabit kalmak üzere adsorban miktarının 20 mg'dan 50 mg'a artmasıyla adsorplanan fenol miktarının da arttığı bulundu. Bu sonuç, adsorban miktarı arttıkça [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelerin yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin sayısındaki artış ile açıklanabilir [73]. Bu nedenle, daha sonraki adsorpsiyon deneylerinde 50 mg adsorban miktarı kullanıldı.

Tablo 3.6. Farklı adsorban miktarları (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) için [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
5	16,79	18,93	19,12	23,21
30	18,55	19,62	20,44	25,53
60	20,19	22,77	20,69	29,50
90	21,19	22,83	21,45	31,95
120	21,32	22,89	22,96	30,94
150	29,37	24,84	24,78	34,09
180	31,51	28,87	25,53	33,40



Şekil 3.24. *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

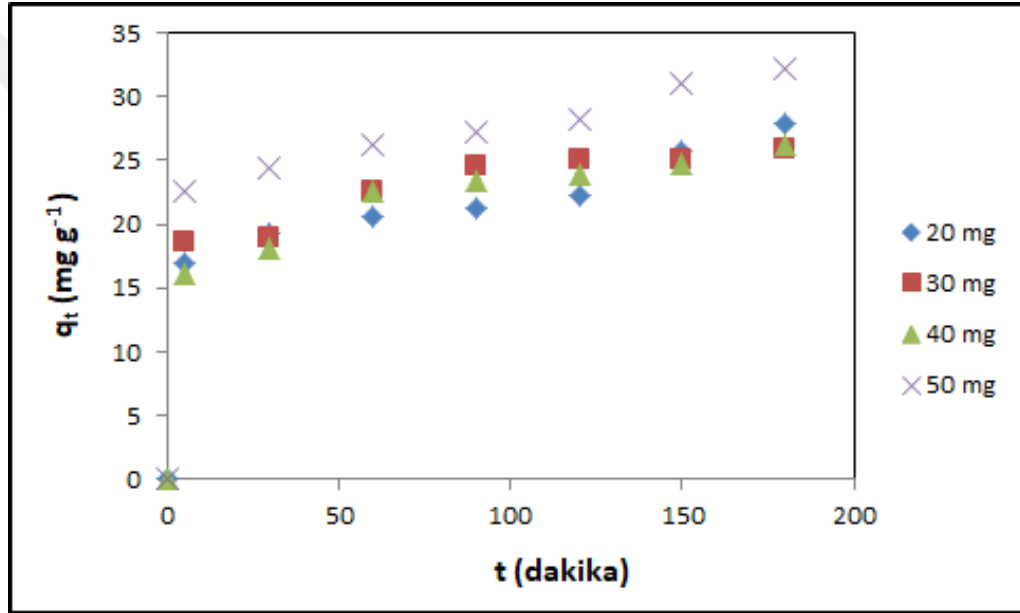
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorban miktarları ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarının zamanla değişimi Tablo 3.7’de verildi ve grafik olarak Şekil 3.25’de gösterildi. Şekil 3.25’den görüldüğü gibi adsorban miktarının artması ile manyetik polimer mikro kürelere adsorplanan fenol miktarının arttığı belirlendi. Bu durum, $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeylerindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin sayısındaki artış ile açıklanabilir [73]. Daha sonraki adsorpsiyon deneyleri için 50 mg adsorban kullanılmasına karar verildi.

Tablo 3.7. Farklı adsorban miktarları (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) için $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
5	16,98	18,55	16,10	22,64
30	19,24	18,99	18,18	24,40
60	20,57	22,64	22,64	26,29
90	21,20	24,59	23,33	27,30

Tablo 3.7. (Devam) Farklı adsorban miktarları (20 mg, 30 mg, 40 mg ve 50 mg) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağlı değişimi

	20 mg	30 mg	40 mg	50 mg
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
120	22,26	25,03	23,96	28,24
150	25,72	25,09	24,72	30,94
180	27,80	25,91	26,16	32,14



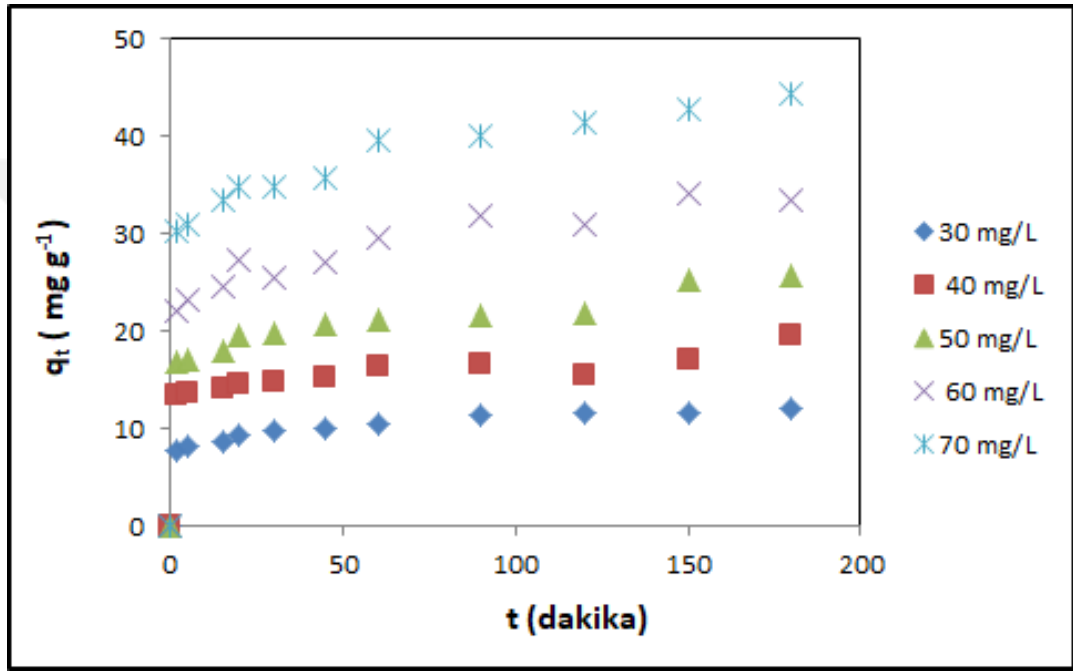
Şekil 3.25. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

3.1.3.4. Fenol adsorpsiyonuna çözeltilerin başlangıç derişimlerinin etkisi

[$poli(EGDMA-VIM)$] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesine çözeltilerin başlangıç derişimlerinin etkisinin araştırılması için, çözelti başlangıç derişimleri 30-70 mg/L aralığında değiştirilerek çalışıldı.

Farklı çözelti başlangıç derişimleri için [$poli(EGDMA-VIM)$] mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının zamanla değişimi Tablo 3.8’de verildi ve sonuçlar grafik olarak Şekil 3.26’da gösterildi. $Poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenolün adsorpsiyonunun ilk 20 dakikada çok hızlı olduğu, denge civarında ise yavaşladığı ve adsorpsiyonun denge süresinin yaklaşık 90 dakika olduğu belirlendi. Bu sonuç, ilk

aşamada fenol adsorpsiyonu için polimer mikro kürelerin yüzeyinde mevcut olan aktif adsorpsiyon merkezlerin çok sayıda olmasına rağmen daha sonra yüzey üzerindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorpsiyonun zorlaşması ile açıklanabilir [121]. Bu çalışmada fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler ile giderim hızının, daha önce literatürde kullanılan çeşitli adsorbanların fenol giderim hızından daha yüksek olduğu bulundu [3,16,24].



Şekil 3.26. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin etkisi

Fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerindeki artış, yığın fazdaki ve polimer mikro küreler üzerindeki fenol molekülleri arasındaki itmeler ve sulu çözeltideki fenol moleküllerinin rekabeti sebebiyle adsorpsiyon dengesine ulaşmak için daha uzun zaman gerektirir [73,122]. Aynı zamanda fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin artırılmasının fenol gideriminin de artmasına neden olduğu bulundu. Bu sonuç, çözeltideki fenol derişiminin, kütle transferi yürütücü kuvvetini ve dolayısıyla fenol moleküllerinin yığın çözeltiden *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere geçiş hızını arttırması nedeniyle ortaya çıkabilir [19]. Benzer sonuçlar çeşitli adsorbanlarla fenol giderimi için literatürde rapor edilmiştir [3, 19, 73,121].

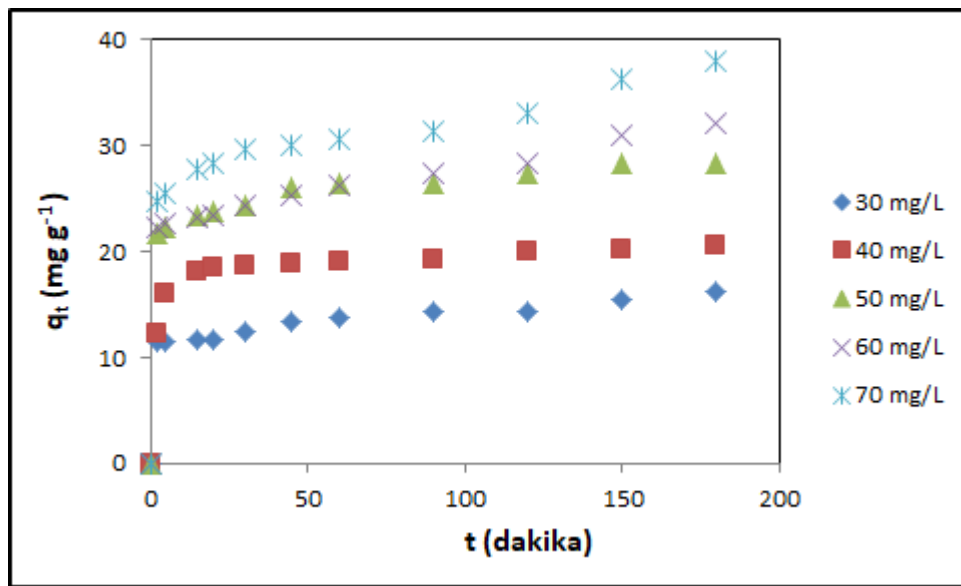
Tablo 3.8. Fenol çözeltilerinin farklı başlangıç derişimleri (30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L ve 70 mg/L) için *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değişimi

	30 mg/L	40 mg/L	50 mg/L	60 mg/L	70 mg/L
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	7,67	13,33	16,86	22,14	30,25
5	8,24	13,65	17,04	23,21	30,88
15	8,74	14,02	18,05	24,47	33,46
20	9,43	14,65	19,62	27,23	34,72
30	9,75	14,78	19,87	25,53	34,78
45	9,94	15,34	20,82	27,17	35,72
60	10,44	16,45	21,07	29,50	39,69
90	11,32	16,54	21,64	31,95	40,06
120	11,51	15,53	21,89	30,94	41,45
150	11,64	17,04	25,28	34,09	42,70
180	12,14	19,62	25,79	30,94	44,47

Farklı çözeltili başlangıç derişimleri için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının zamanla değişimi Tablo 3.9’da verildi ve değişim grafik olarak Şekil 3.27’de gösterildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonunun ilk 30 dakikada çok hızlı olduğu daha sonra zaman ilerledikçe yavaşladığı ve adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık 90 dakika olduğu belirlendi. Bu gözlem, ilk aşamada fenol adsorpsiyonu için manyetik polimer mikro kürelerin yüzeyindeki çok sayıda aktif adsorpsiyon merkezi nedeniyle olabilir. Bununla birlikte, fenol adsorpsiyonu, ilerleyen zamanda $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması ve yığın fazlar ile adsorban yüzeyindeki adsorbat molekülleri arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle zorlaşır [3]. Ayrıca başlangıç çözeltili derişimlerinin artması, sulu çözeltilde fenol moleküllerinin rekabeti nedeniyle adsorpsiyon için daha uzun bir denge süresi gerekliliği ile sonuçlanır [73].

Tablo 3.9. Fenol çözeltilerinin farklı başlangıç derişimleri (30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L ve 70 mg/L) için $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarlarının (q_t) zamana (t) bağılı değışimi.

	30 mg/L	40 mg/L	50 mg/L	60 mg/L	70 mg/L
t (dakika)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	11,51	12,33	21,76	22,26	24,65
5	11,57	16,04	22,33	22,64	25,41
15	11,76	18,18	23,46	23,14	27,74
20	11,76	18,55	23,71	23,33	28,30
30	12,52	18,74	24,28	24,40	29,75
45	13,33	18,81	26,10	25,34	30,00
60	13,84	19,12	26,42	26,29	30,57
90	14,28	19,31	26,42	27,30	31,45
120	14,40	19,94	27,30	28,24	33,08
150	15,41	20,19	28,24	30,94	36,35
180	16,29	20,57	28,24	32,14	38,05



Şekil 3.27. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin etkisi

3.1.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde, $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin miktarı 50 mg, çözelti pH'sı 5,47, fenol çözeltilerinin başlangıç derişimi 60 mg/L ve karıştırma hızı 150 rpm olarak seçildi. Elde edilen denge adsorpsiyon verilerine, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulandı.

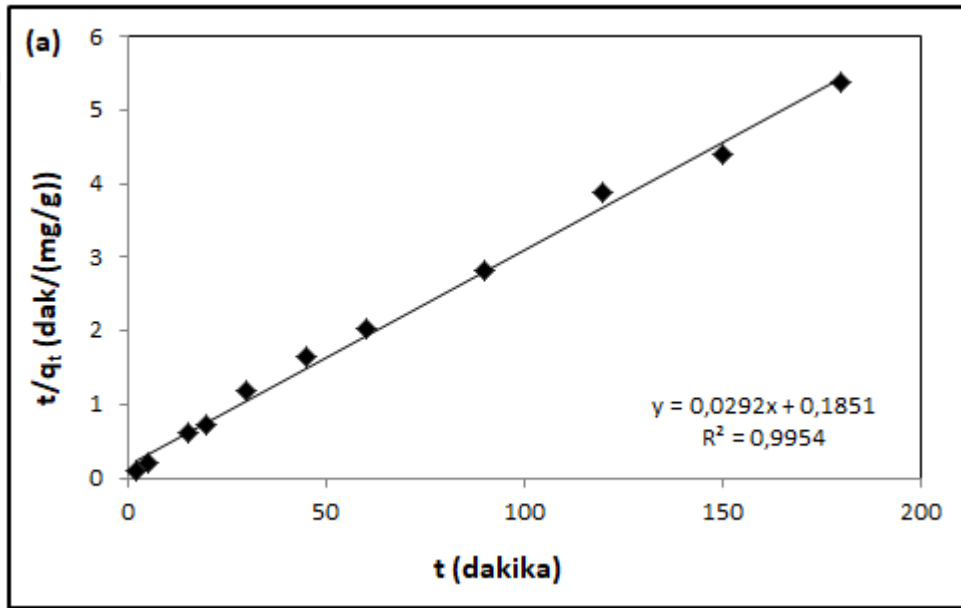
Farklı sıcaklıklarda $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin belirlenen hız sabitleri, hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve model korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 3.10'da verildi.

Tablo 3. 10. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler

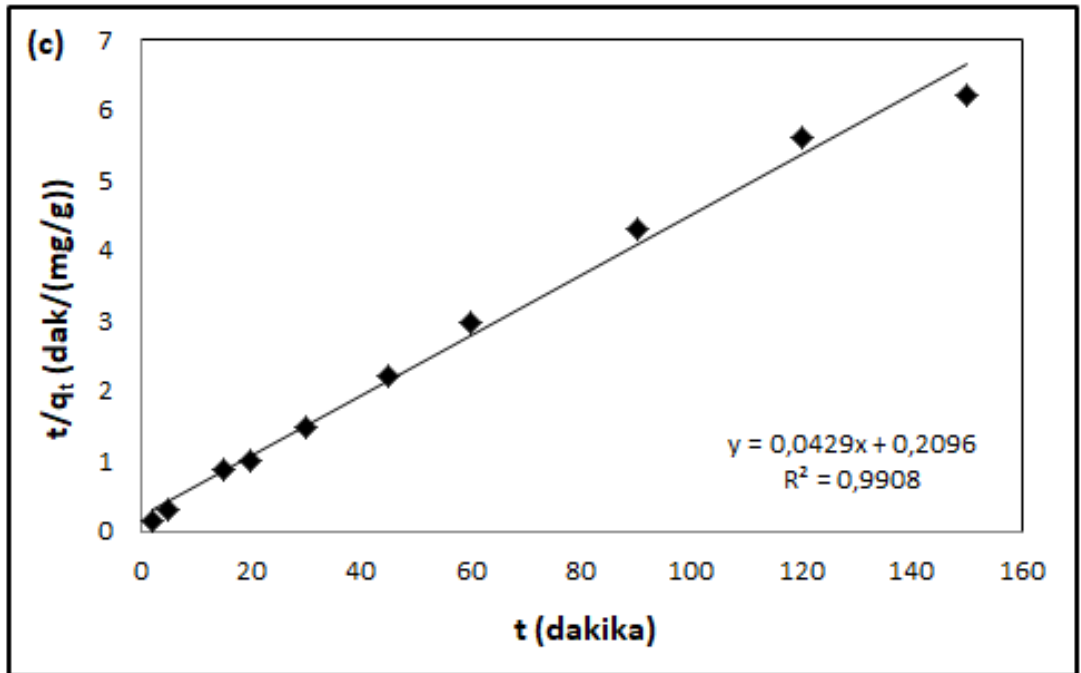
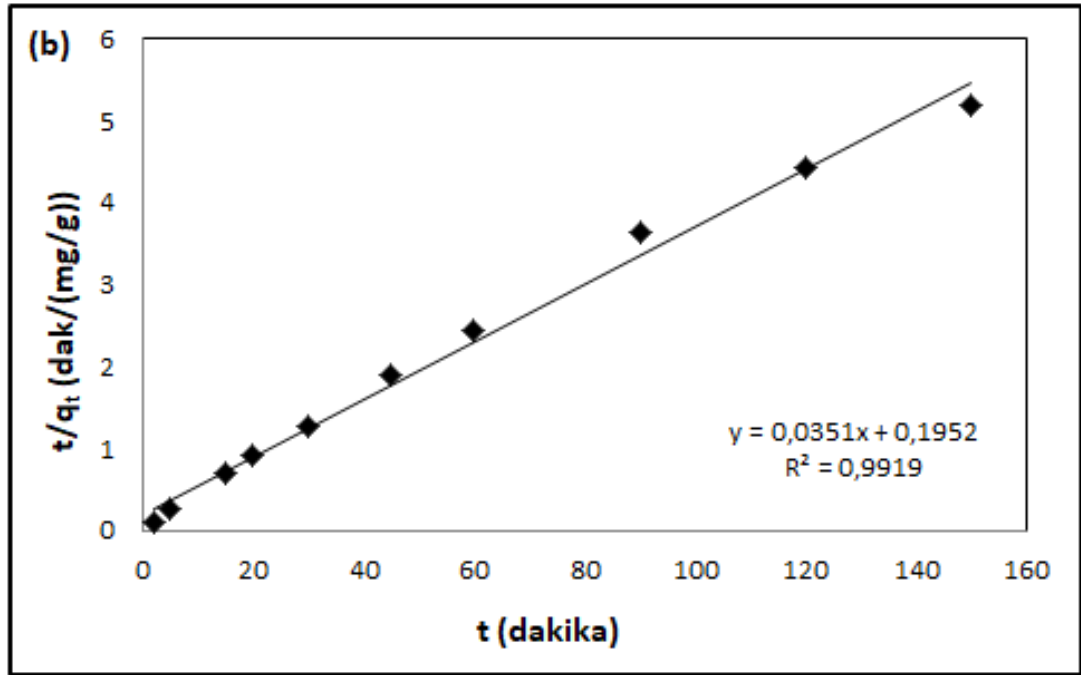
Kinetik	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298 K	308 K	318 K	328 K
İzoterm	Deneysel q_e (mg/g)	33,40	28,87	24,72	22,77
Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	k_1 (dak)	0,0157	0,0113	0,0078	0,0170
	q_e (mg/g)	10,70	8,46	7,46	7,91
	R^2	0,8332	0,9010	0,7263	0,9371
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	k_2 (g/mg.dak)	0,0046	0,0063	0,0088	0,0097
	q_e (mg/g)	34,25	28,49	23,31	22,27
	R^2	0,9954	0,9919	0,9908	0,9984
Parçacık İçi Difüzyon Modeli	K_{id} (mg/g.dak)	0,9884	0,7101	0,6790	0,7477
	C (mg/g)	21,14	19,18	15,15	13,65
	R^2	0,9414	0,9218	0,8601	0,9209

Tablo 3.10’da, parçacık içi difüzyon ve yalancı birinci derece kinetik modeller kullanılarak hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerlerine kıyasla daha küçük olduğu bulundu. Ayrıca yalancı birinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modeller için belirlenen korelasyon katsayılarının, yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayılarından düşük olduğu görüldü. Bu sonuçlar, *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler ile fenol adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu gösterdi.

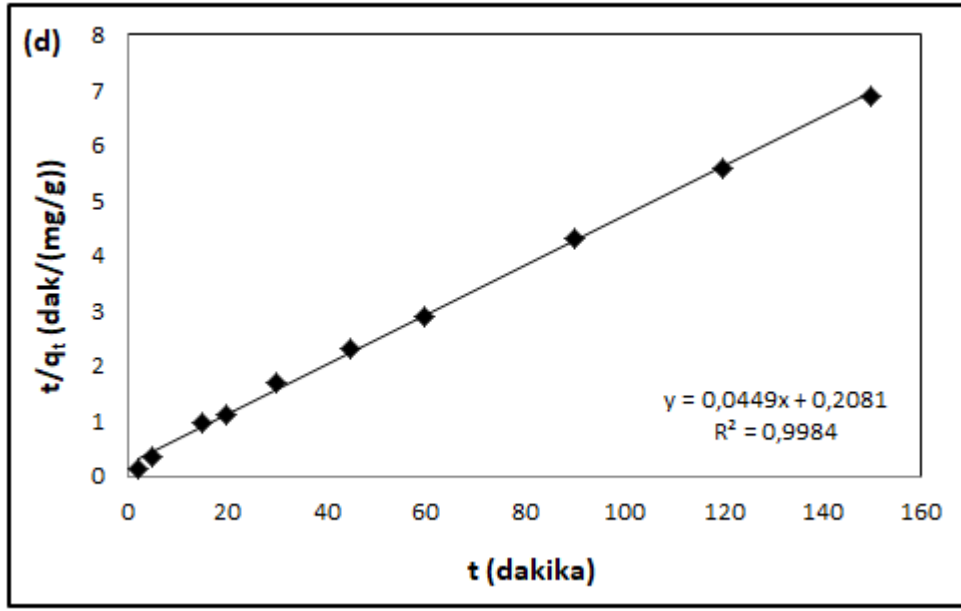
Yalancı ikinci derece kinetik modelden yararlanarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerlerine oldukça yakın olduğu ve dört farklı sıcaklık için belirlenen korelasyon katsayısı değerlerinin de oldukça yüksek olduğu bulundu. Literatürde daha önceki çalışmalarda, çeşitli adsorbanlara fenol adsorpsiyon kinetiklerinin, bu çalışma ile benzer olarak yalancı ikinci derece kinetik model ile açıklandığı görüldü [5,73,99]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 3.28’de verildi.



Şekil 3.28. Fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli



Şekil 3.28. (Devam) Fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli



Şekil 3.28. (Devam) Fenolün *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli

Fe₃O₄@poly(EGDMA@VIM) mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinin belirlenen hız sabitleri, hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ve model korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 3.11’de verildi.

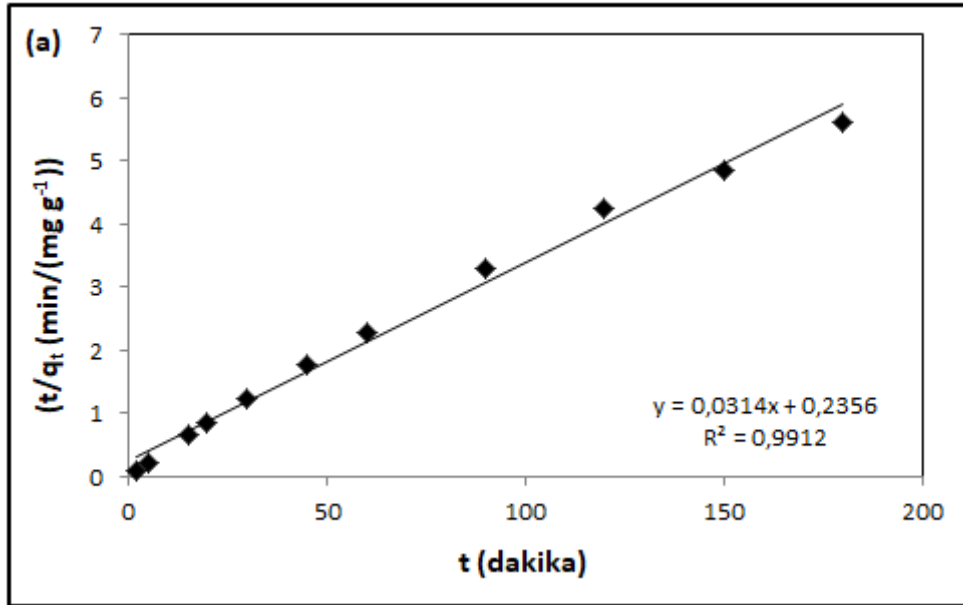
Tablo 3.11’den, 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modelin korelasyon katsayılarının yüksek ($>0,99$) olduğu ve modelin, deneysel veriler açısından diğer kinetik modellerden daha iyi bir şekilde süreci tanımladığı bulundu. Literatürde verilen daha önceki çalışmalarda da çeşitli adsorbanlarla fenolün adsorpsiyon kinetiğinin, bu çalışmada olduğu gibi yalancı ikinci derece kinetik model ile açıklandığı görüldü [5,73,99]. *Fe₃O₄@poly(EGDMA@VIM)* mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki yalancı ikinci derece kinetik grafikleri Şekil 3.29’da verildi.

Tablo 3.11. *Fe₃O₄@poly(EGDMA@VIM)* mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler

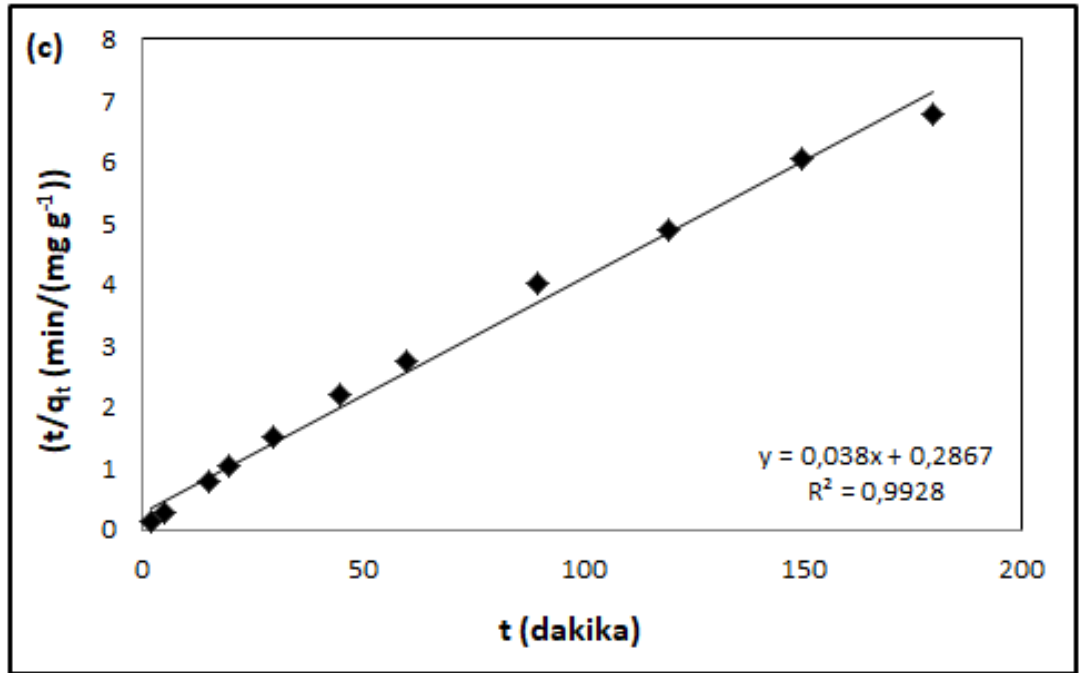
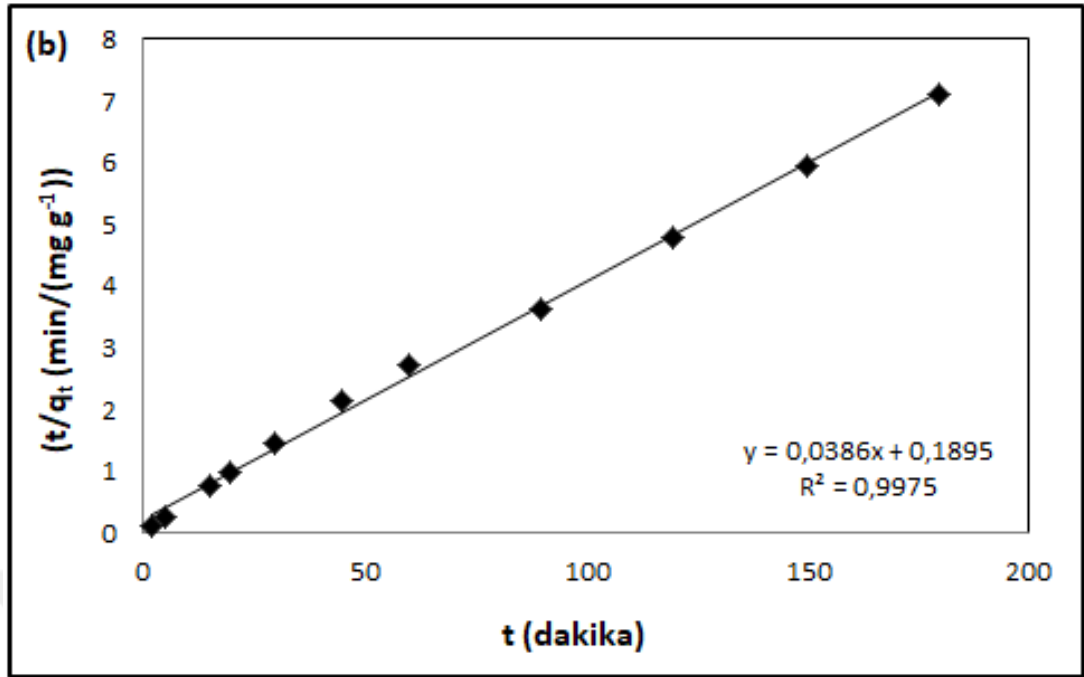
Kinetik İzoterm	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298 K	308 K	318 K	328 K
	Deneysel q _e (mg/g)	32,14	25,35	26,53	20,13

Tablo 3.11. (Devam) $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen kinetik parametreler

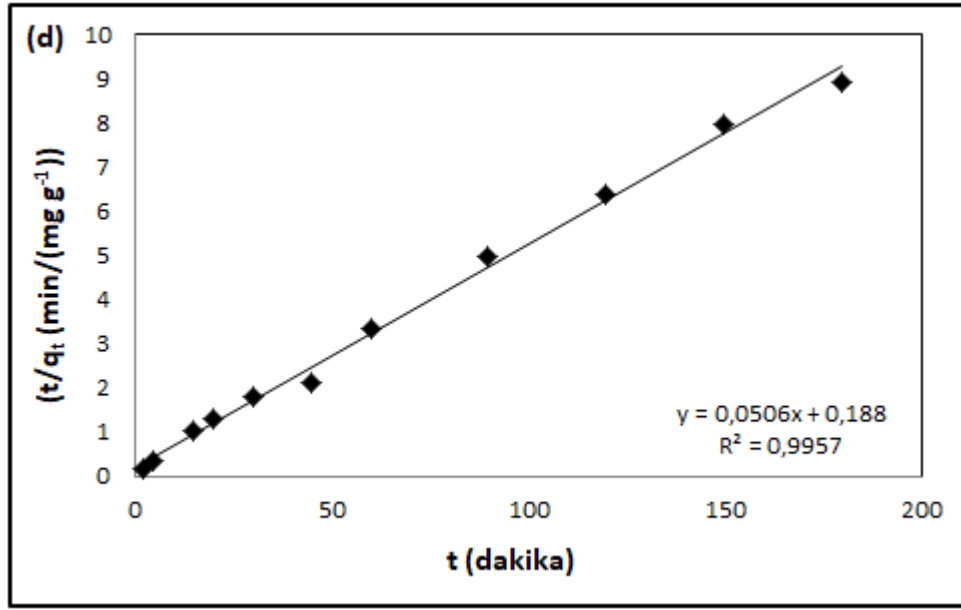
Kinetik İzoterm	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298 K	308 K	318 K	328 K
Yalancı Birinci Derece Kinetik Model	$k_1(\text{dak}^{-1})$	0,0118	0,0093	0,0115	0,0117
	$q_e (\text{mg/g})$	11,13	5,84	9,52	5,97
	R^2	0,8841	0,9289	0,9650	0,8967
Yalancı İkinci Derece Kinetik Model	$k_2(\text{g/mg.dak})$	0,0042	0,0079	0,0050	0,0136
	$q_e (\text{mg/g})$	31,85	25,91	26,32	19,76
	R^2	0,9912	0,9975	0,9928	0,9957
Parçacık İçi Difüzyon Modeli	$K_{id}(\text{mg/g.min}^{-1/2})$	0,8123	0,5671	0,7757	0,5600
	$C (\text{mg/g})$	20,24	18,26	15,70	13,15
	R^2	0,9598	0,9278	0,9823	0,6490



Şekil 3.29. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli



Şekil 3.29. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli



Şekil 3.29. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı ikinci derece kinetik modeli

Parçacık içi difüzyon modeli için, q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiği orijinden geçiyorsa adsorbanın gözenekleri içindeki adsorbat moleküllerinin parçacık içi difüzyonu giderim işlemi için hız sınırlayıcı basamaktır [5]. Bu çalışmada $q_t-t^{1/2}$ grafikleri orijinden geçmediği ve çeşitli sıcaklıklar için C değerleri de sıfır olmadığı için fenol giderim hızının dış tabaka ve gözenek difüzyonları ile kontrol edildiği söylenebilir [24].

Tablo 3.10 ve Tablo 3.11'den, yalancı ikinci derece kinetik modelinde k_2 değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı görüldü. Sıcaklık ve k_2 arasındaki doğrusal ilişki Eşitlik (3.1)'de verilen Arrhenius-tipi ilişki kullanılarak belirlendi [123]:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)'de

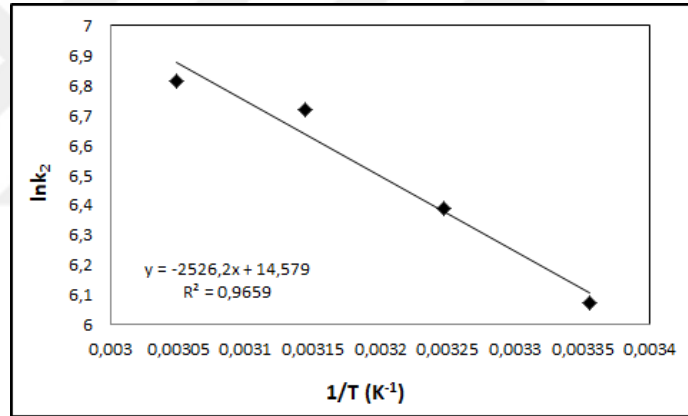
T: Sıcaklık (K),

E_a : Fenol adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

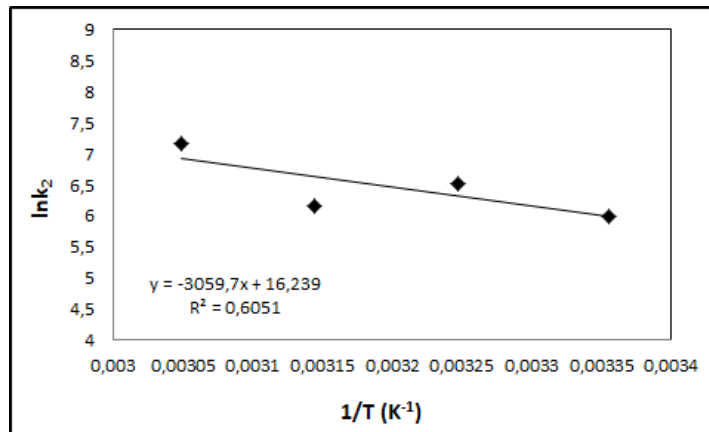
R: Gaz sabiti (8.314 J/mol.K),

k_2 ve k_o ise sırasıyla yalancı ikinci derece hız sabiti (g/mg.dak) ve bağımsız sıcaklık faktörüdür (g/mg.dak).

$\ln k_2$ ve $1/T$ arasında çizilen grafik yardımıyla eğim ve kesim değerlerinden yararlanılarak E_a ve k_o , lineer bir metot kullanarak belirlendi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için çizilen $\ln k_2$ ile $1/T$ grafikleri sırasıyla Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de verildi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için E_a ve k_o değerleri sırasıyla 21,003 kJ/mol ve 22,800 g/mg.dak olarak; $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için ise E_a ve k_o değerleri sırasıyla 25,433 kJ/mol ve 119,915 g/mg.dak olarak bulundu. Aktivasyon enerjisi difüzyon kontrollü işlemler için 25-30 kJ/mol'den azdır [123]. Bu nedenle $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyon hızının difüzyon işlemi ile kontrol edildiği belirlendi.



Şekil 3.30. Fenolün $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için $\ln k_2$ - $1/T$ grafikleri



Şekil 3.31. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için $\ln k_2$ - $1/T$ grafikleri

3.1.5. Adsorpsiyon izotermi

[poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol giderimi için yapılan deneylerde elde edilen adsorpsiyon denge verilerine, mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesini analiz etmek amacıyla Langmuir (Eşitlik 1.4), Freundlich (Eşitlik 1.6) ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon (Eşitlik 1.7) izotermi uygulandı ve izoterm sabitleri hesaplandı.

[poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.12.'de verildi. Tablo 3.12'den görüldüğü gibi Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon katsayısı değerinin (R^2), Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinden yüksek olması nedeniyle, fenol adsorpsiyon işlemi için Freundlich izotermi denge adsorpsiyon verileri ile daha uyumlu olduğu görüldü. $1/n$ değerinin 1'den büyük olması, polimer mikro kürelerin üzerindeki fenol molekülleri arasında zayıf adsorpsiyon bağı olduğunu ve Freundlich sabiti, n 'nin 1'den küçük olması ise *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyinin heterojen olduğunu gösterir [119]. Daha önceki bazı çalışmalarda, fenolün çeşitli adsorbanlarla giderimi, Freundlich izoterm modeli ile açıklanmıştır [5,75,119]. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonunun, heterojen yüzey adsorpsiyonunun özelliklerine uyduğu sonucuna varıldı. Fenol heterojen bölgelerde *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorplanır ve enerji seviyeleri, heterojen bölgeler üzerindeki tek düze olmayan dağılımlıdır [5].

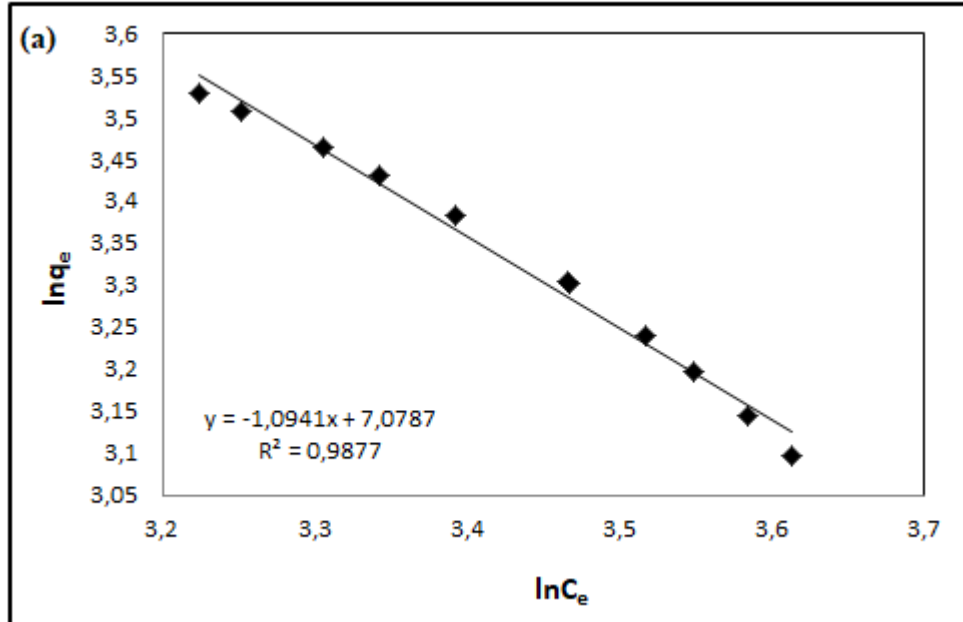
Tablo 3.12. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri

Adsorpsiyon İzotermi	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298K	308 K	318 K	328 K
	DeneySEL q_m (mg/g)	33,40	28,87	24,72	22,77
	q_m (mg/g)	34,74	30,21	26,94	24,22
Langmuir	K_L (L/mg)	0,0618	0,0496	0,0387	0,0348
	R^2	0,9860	0,9879	0,9720	0,9845

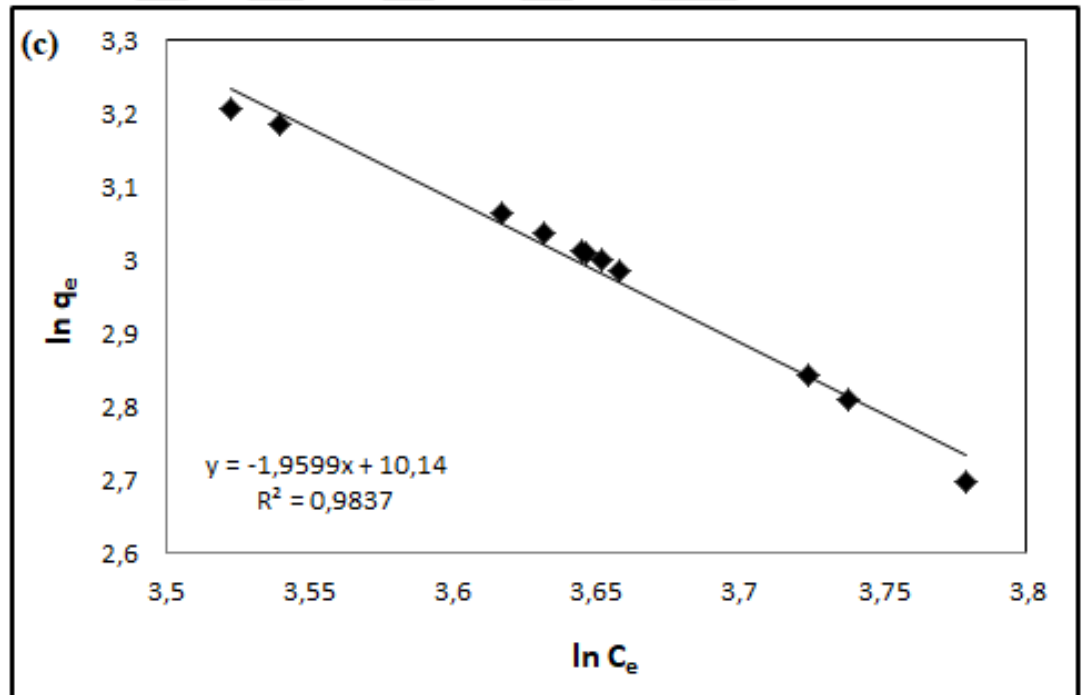
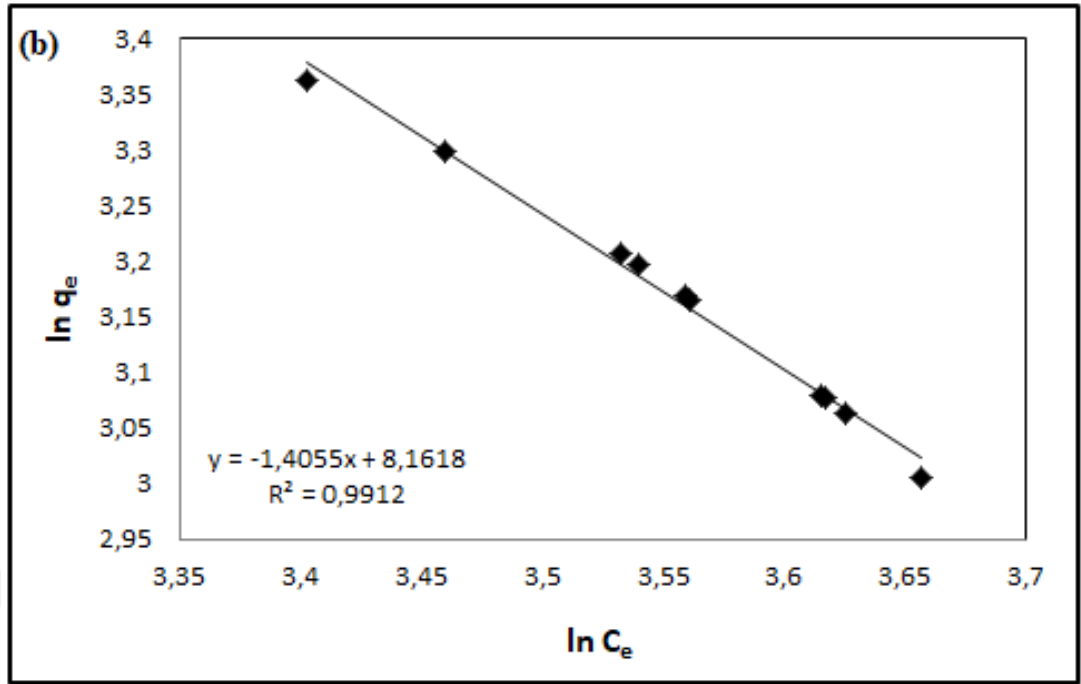
Tablo 3.12. (Devam) *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri

Adsorpsiyon İzotermi	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298K	308 K	318 K	328 K
	Deneysel q_m (mg/g)	33,40	28,87	24,72	22,77
	n	0,91	0,71	0,51	0,44
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	1,1864	3,5045	25,3365	84,8805
	R^2	0,9877	0,9912	0,9837	0,9921
	q_m (mg g^{-1})	32,97	24,40	24,44	28,31
Dubinin-	K_{D-R} ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)	8×10^{-9}	1×10^{-8}	2×10^{-8}	3×10^{-8}
Radushkevich	E (kJ mol^{-1})	2,50	2,24	1,58	1,29
	R^2	0,9559	0,9714	0,9556	0,9800

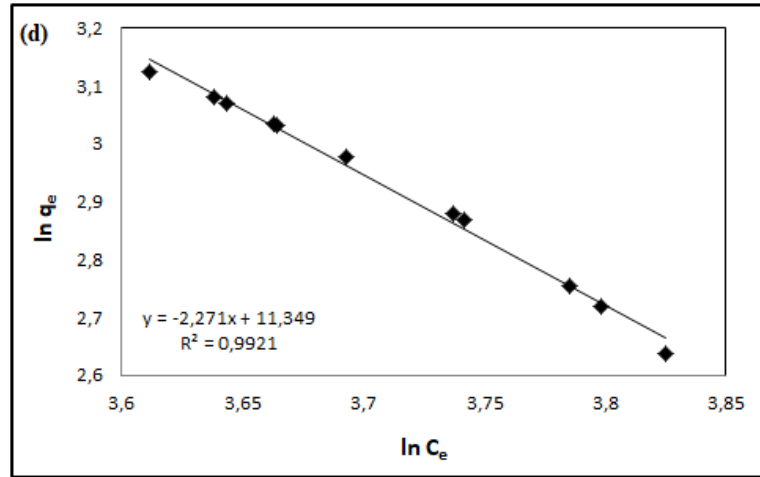
[poli(EGDMA-VIM)] mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izoterm grafikleri Şekil 3.32’de verildi.



Şekil 3.32. Fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli



Şekil 3.32. (Devam) Fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli



Şekil 3.32. (Devam) Fenolün $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli

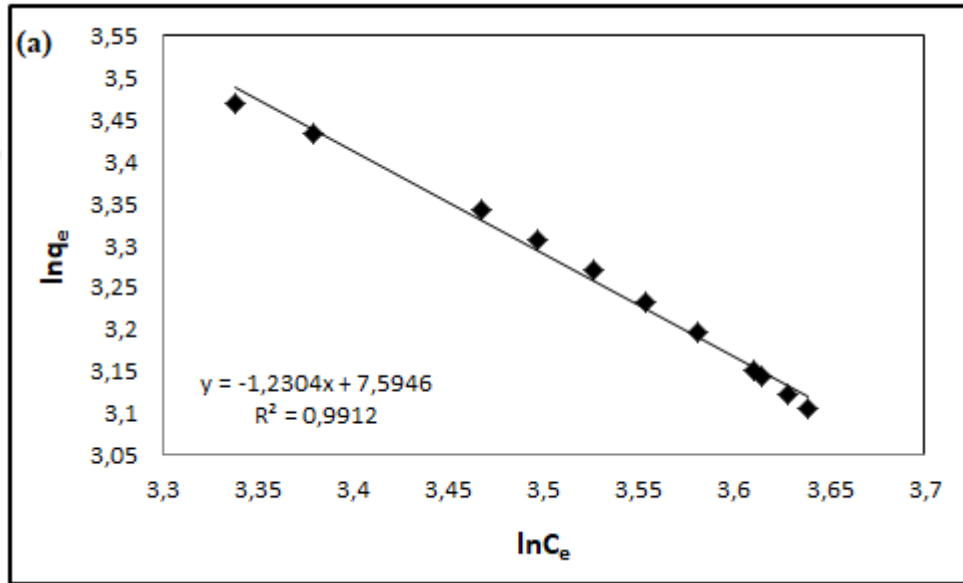
$Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.13.'de verildi.

Tablo 3.13. $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için belirlenen izoterm sabitleri

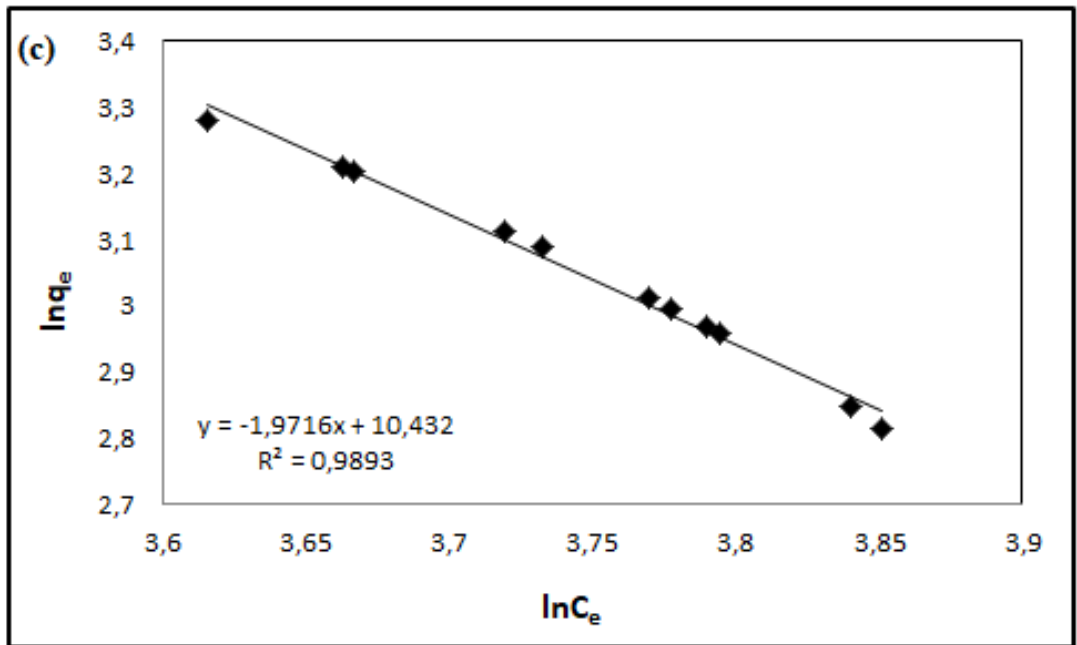
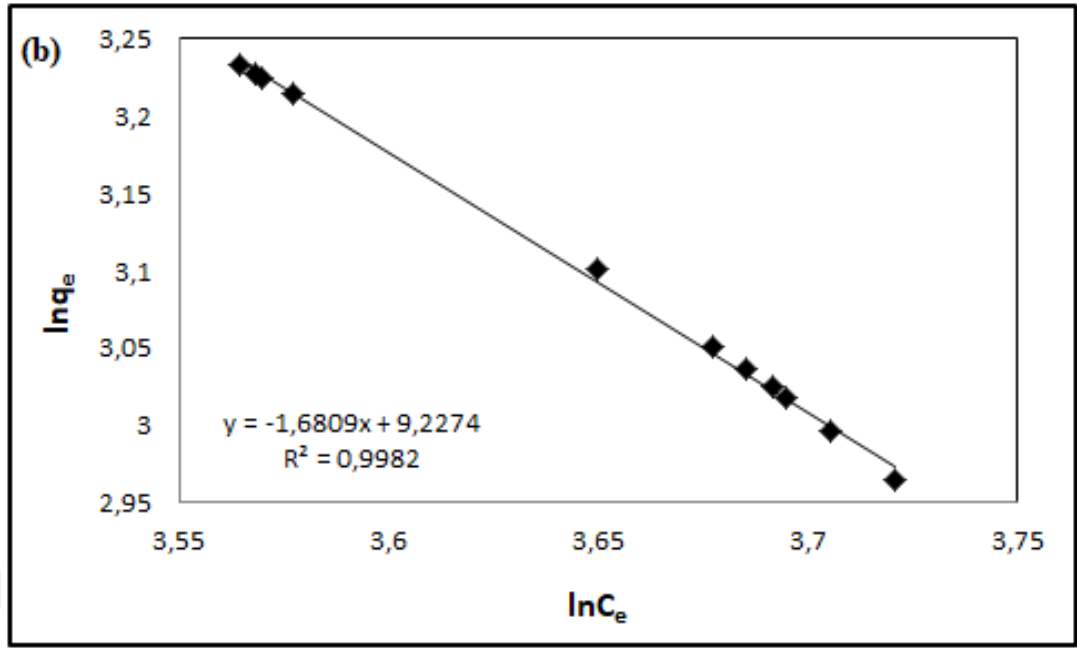
Adsorpsiyon İzotermi	İzoterm Sabitleri	Sıcaklık			
		298K	308K	318K	328K
	Deneysel q_m (mg/g)	32,14	25,35	26,53	20,13
	q_m (mg/g)	33,83	25,54	28,50	21,00
Langmiur	K_L (L/mg)	0,0545	0,0421	0,0356	0,0319
	R^2	0,9893	0,9968	0,9806	0,9634
	n	0,81	0,59	0,51	0,38
Freundlich	$K_F(mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1})$	1,9874	10,1720	33,9281	330,0502
	R^2	0,9912	0,9982	0,9893	0,9830
	q_m (mg/g)	67,87	70,42	116,23	81,29
Dubinin-Radushkevich	$K_{D-R} (mol^2 J^{-2})$	1×10^{-8}	2×10^{-8}	3×10^{-8}	3×10^{-8}
	E (kJ/mol)	2,24	1,58	1,29	1,29
	R^2	0,9691	0,9950	0,9711	0,9606

Tablo 3.13'den görüldüğü gibi Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon katsayısı değerinin (R^2), Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermlerinin korelasyon katsayısı (R^2) değerlerinden yüksek olması nedeniyle, fenol adsorpsiyon işlemi için Freundlich izoterminin denge adsorpsiyon verileri ile daha uyumlu olduğu görüldü. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da fenolün çeşitli adsorbanlara adsorpsiyon işlemlerinin, Freundlich izoterm modeli ile açıklandığı görüldü [5, 24, 75,124]. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol giderimi işleminin, heterojen yüzey adsorpsiyonunun özelliklerine uyduğu ve fenolün, manyetik polimer mikro kürelerin üzerinde heterojen bölgelerde (homojen olmayan yüzey) adsorplandığı sonucuna varılabilir [5]. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi, Freundlich sabiti n'nin 1'den küçük olması nedeniyle heterojendir [75].

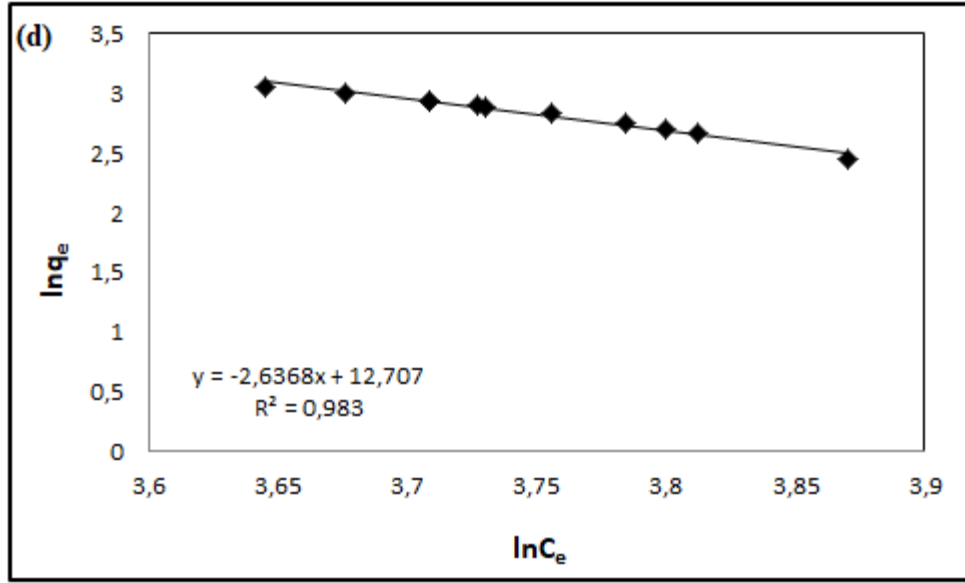
$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için çizilen Freundlich izoterm grafikleri Şekil 3.33'de verildi.



Şekil 3.33. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli



Şekil 3.33. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli



Şekil 3.33. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeli

$[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonunun türünü (kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon) belirlemek için adsorpsiyon denge verilerine Dubinin-Radushkevich izoterm modeli uygulandı. Adsorpsiyon işleminin, fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal iyon değişimi gibi mekanizmaları hakkında bilgi veren E değerleri (ortalama sorpsiyon enerjisi) K_{D-R} değerleri kullanılarak Eşitlik (3.2) yardımı ile hesaplandı [24].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanan E değerleri, farklı sıcaklıklar için $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol giderimi için sırasıyla Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'de verildi. E'nin değeri 8 ile 16 kJ/mol arasında ise, adsorpsiyon işlemi kimyasal iyon değişimini takip ederken E'nin değeri <8 kJ/mol ise, adsorpsiyon işlemi fiziksel adsorpsiyondur [24]. Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'den polimer ve manyetik polimer mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için, farklı sıcaklıklarda hesaplanan E değerleri 8 kJ/mol'den küçük olduğu için bu çalışmada adsorpsiyon işleminin türü fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirildi.

3.1.6. Fenol adsorpsiyonu için termodinamik analiz

[*poli(EGDMA-VIM)*] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak termodinamik veriler belirlendi. Fenol adsorpsiyonu için termodinamik parametreler Eşitlik (1.13) ve Eşitlik (1.14) kullanılarak bulundu.

[*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 3.14'te verildi. Tablo 3.14'teki sonuçlar, [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere fenol adsorpsiyonunun daha düşük sıcaklıklar için daha uygun olduğunu ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi [125,126]. Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerjideki değişim, ΔG° genellikle -20 ile 0 kJ/mol arasındayken, entalpi değişimi, ΔH° genellikle 40 kJ/mol'den küçüktür [126,127]. ΔG° değerleri fenolün [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ve ΔH° değerinin negatif olması ise fenol adsorpsiyonunun ekzotermik bir işlem olduğunu gösterdi. Aynı zamanda negatif ΔH° değerinin 40 kJ/mol'den küçük olması nedeniyle [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere fenol adsorpsiyonu fiziksel bir işlemdir [118]. ΔS° 'nin negatif değeri, fenol adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı ara yüzündeki azalan serbestlik derecesini belirtmektedir. Fenol adsorpsiyon termodinamiği için benzer sonuçlar Zhang ve ark. [118] ile Qiu ve arkadaşları [119] tarafından da rapor edilmiştir.

Tablo 3.14. [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
298	-2,231	-5,659	-11,504
308	-2,116		
318	-2,001		
328	-1,886		

$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 3.15'te verildi. ΔG° ve ΔH° 'nun negatif değerleri, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonunun kendiliğinden

meydana gelen, tercih edilir ve ekzotermik bir süreç olduğunu ortaya koydu. ΔG° ve ΔH° 'nun değerleri aynı zamanda polimer manyetik mikro küreler ile fenol adsorpsiyonunda olduğu gibi adsorpsiyonun fiziksel bir işlem olduğunu gösterdi. Belirlenen pozitif ΔS° değeri, çözelti/katı arayüzeyindeki serbestlik derecesinin adsorpsiyon işlemi sırasında arttığını gösterdi.

Tablo 3.15. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik parametreler

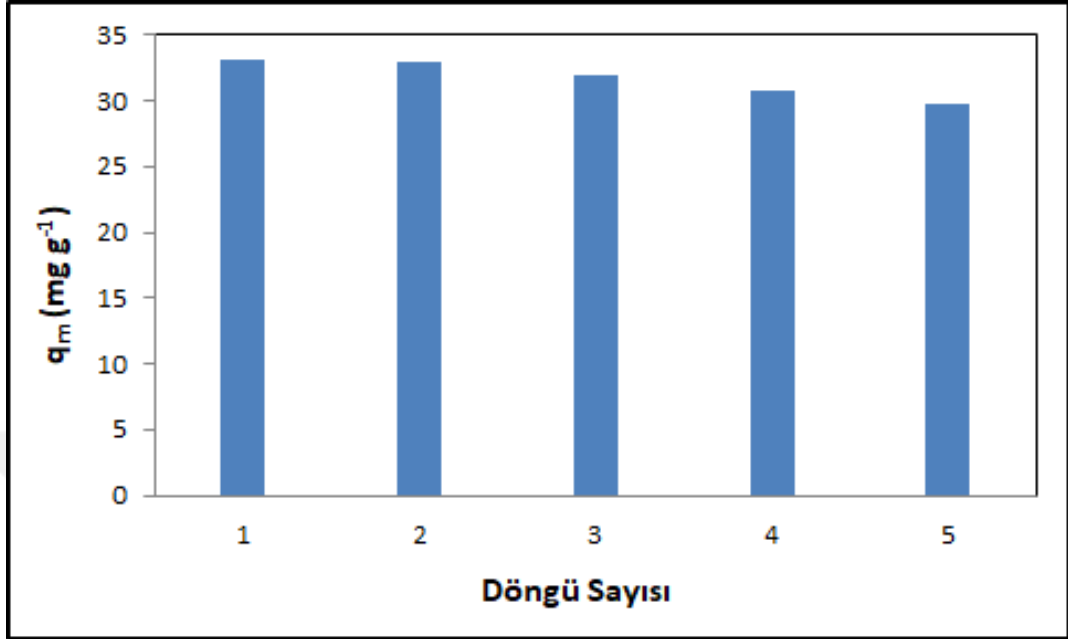
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
298	-21,09	-14,48	+22,14
308	-21,31		
318	-21,53		
328	-21,75		

3.1.7. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerden fenol desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirlik

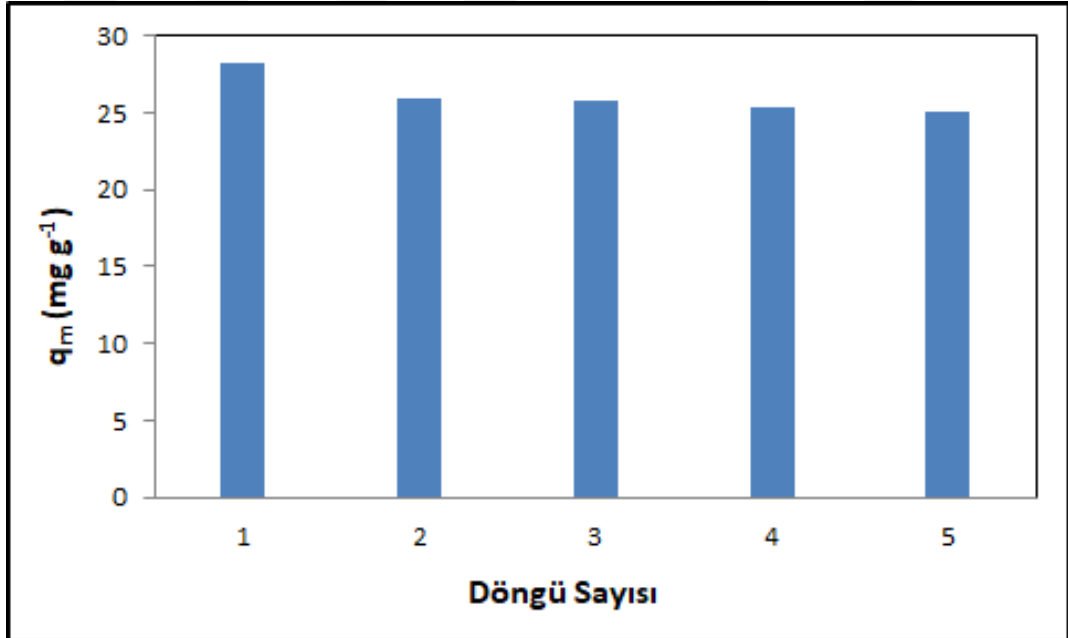
Sentezlenen yeni adsorbanların üretim ve rejenerasyon maliyetleri ve tekrar kullanılabilirliği, atık su arıtımında kullanılan adsorbanlar için çok önemli parametrelerdir [27]. Fenolün tekrar kullanılabilirlik deneyleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri, pH 5,47 ve 50 mg adsorban miktarı için 25 °C'de gerçekleştirildi. 0,01M NaOH çözeltisi, fenol ile yüklenmiş $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerden fenol desorpsiyonu için kullanıldı. Sulu çözeltilerdeki fenolün sodyum tuzunun yüksek çözünürlüğü nedeniyle [98] desorpsiyon verimi polimer ve manyetik polimer mikro küreler için 3 saatlik bir uygulama sonucunda sırasıyla % 96 ve % 95 olarak bulundu. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü beş kez gerçekleştirildi.

Beş adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra mikro kürelerin adsorpsiyon kapasitelerinin, $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler için 33,15 mg/g'dan 29,69 mg/g'a ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için ise 28,19 mg/g'dan 25,05 mg/g'a düştüğü görüldü. Elde edilen sonuçlar $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler

için Şekil 3.34’de, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için Şekil 3.35’de verildi.



Şekil 3.34. pH 5,47’de rejenerasyon öncesi ve sonrasında $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelere fenolün adsorpsiyon miktarları



Şekil 3.35. pH 5.47’de rejenerasyon öncesi ve sonrasında $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenolün adsorpsiyon miktarları

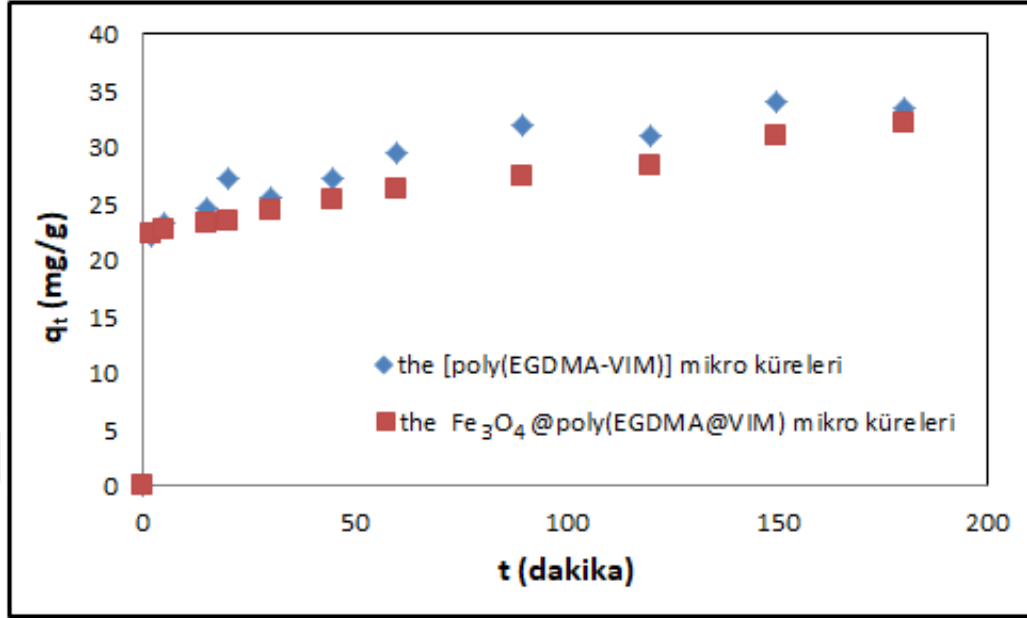
3.1.8. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin şişme davranışı

[poli(EGDMA-VIM)] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikroküreler çapraz bağlı yapıları nedeniyle suda çözünmez [32]. Polimer ve manyetik polimer mikro küreler çapraz bağlanma derecelerine ve polimer matrisinin hidrofilikliğine bağlı olarak şişme özelliği sergilerler [40,41]. Şişme testi, sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin denge şişme oranının %53 ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler için de %48 olduğunu gösterdi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler ile ilgili literatürde verilen daha önceki bir çalışmada, polimer mikro küre yapısının hidrofilisitesindeki azalma nedeniyle şişme oranlarının arttığını, VIM ve çapraz bağlayıcı içeriğinin artması ile azaldığını göstermiştir [40]. Aynı çalışmada *poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin hidrofobikliği yüksektir, bu nedenle sulu çözeltilerdeki su moleküllerinin, dolaşık polimer zincirlerine kolayca nüfuz edemediği bildirilmiştir. *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler ile ilgili literatürde verilen daha önceki bir çalışmada da hidrofilik özellikteki azalma ve polimer matrisinin fonksiyonel kısımları ile *Fe₃O₄* nanopartikülleri arasındaki etkileşimler nedeniyle şişme oranlarının, VIM içeriği ve çapraz bağlayıcının artması ile azaldığı görülmüştür [46]. Aynı çalışmada *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin hidrofobikliği yüksektir, bu nedenle sulu çözeltilerdeki su moleküllerinin, dolaşık polimer zincirlerine kolayca nüfuz edemediği bildirilmiştir [49, 50].

3.1.9. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

[poli(EGDMA-VIM)] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyon kapasiteleri, 25 °C’de, doğal çözelti pH’sında (pH 5,47), 50 mg adsorban miktarı ile 60 mg/L çözelti başlangıç derişimi için karşılaştırıldı. 180 dakikalık adsorpsiyon işleminin sonunda *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler için adsorplanan fenol miktarları sırasıyla 33,40 mg/g ve 32,14 mg/g olarak bulundu. Yapılan BET analizi sonucunda mikro kürelerin yüzey alanları *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için 304,4 m²/g, *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler için ise 278,6 m²/g olarak belirlenmişti.

Bu nedenle $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin yüzey alanının daha büyük olması nedeni ile adsorplanan fenol miktarının da daha yüksek olduğu sonucuna ulaşıldı.



Şekil 3.36. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

3.1.10. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorban olarak performanslarının değerlendirilmesi

Sentezlenen $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon performansı, sulu çözeltilerden fenolün giderimi için literatürde daha önce kullanılan çeşitli adsorbanlarla karşılaştırılmıştır. $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin diğer adsorbanlarla karşılaştırılmış adsorpsiyon performansı Tablo 3.16'da verildi. Tablo 3.16, polimer ve manyetik polimer mikro kürelerin fenol giderimi için etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve fenolün sulu çözeltilerden giderimi için $[poly(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin alternatif adsorbanlar olarak kullanılabileceğini gösterdi.

Tablo 3.16. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin fenol giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin literatürdeki çeşitli adsorbanların Langmuir izoterminden belirlenen adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılması

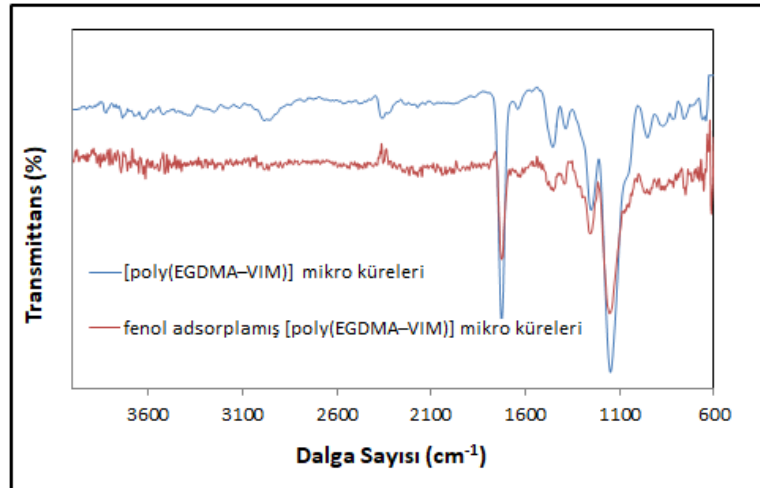
Adsorban	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Bentonit	1,17	[19]
SDS-alumina	6,60	[128]
Poli [N-isopropilakrilamid] ile aşılınmış Grafen oksit	12,74	[129]
Poli(glisidil metakrilat) (PGMA)	20,80	[130]
Zeolit X/Aktif Karbon Kompoziti	37,92	[75]
Aktif yarı kok	42,75	[73]
TBP/Fe ₃ O ₄ @PSF mikro kapsülleri	79,36	[5]
Kitosan-kalsiyum aljinat karışımı boncuklar	108,69	[24]
Cibacron mavi ile modifiye PHEMA mikro boncuk	8,50	[30]
AN/EGDMA bazlı adsorbanlar (EG90)	15,50	[131]
Aliquat 336 ile fonksiyonlaştırılmış Zn-Al çift tabakalı Hidroksit (Zn ₄ Al)	23,40	[132]
<i>[poli(EGDMA-VIM)]</i> mikro küreler	34,74	Bu çalışma
<i>Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)</i> mikro küreler	34,74	Bu çalışma

3.1.11. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin fenol adsorbsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon karakteristiklerini açıklamak ve adsorbat ile adsorban arasındaki denge ilişkisini tanımlamak için çok önemlidir. Literatürde sulu çözeltilerden fenol giderimini konu alan çalışmalarda fenolün kullanılan adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunun, polimer zinciri ve fenol arasındaki π - π etkileşimi, moleküller arası hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşim nedeniyle

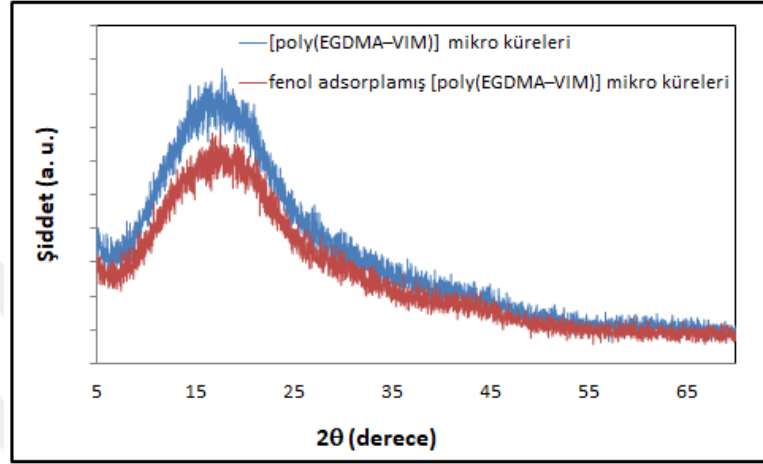
meydana geldiği rapor edilmiştir [118, 126, 133]. Bu çalışmada *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol giderimi için adsorpsiyon mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla, fenol adsorpsiyonundan önce ve sonra polimer ve manyetik polimer mikro kürelerin yapıları FTIR, XRD ve XPS analizleri ile çalışıldı.

Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.37’de verildi. FTIR piklerindeki kaymalar veya bant şiddetlerindeki azalmalar gibi değişiklikler, *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların fenol ile etkileşimlerini göstermektedir. Şekil 3.37’den, fenol adsorpsiyonundan sonra spektrumda birkaç yeni ve zayıf absorpsiyon bandının görüldüğü ve 1561, 1478, 1076 ve 813 cm^{-1} ’deki bantların fenol için karakteristik olduğu belirlendi [134]. Bu bantların dışında benzen halkasının titreşimi nedeniyle spektrumda 762 cm^{-1} ’de yeni bir pikin ortaya çıktığı görüldü [132]. Ayrıca polimer zinciri ile fenol arasındaki π - π etkileşimleri ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu nedeniyle, 1700 ve 1400 cm^{-1} arasındaki piklerin (C=C ve C=N pikleri) şiddetlerinin ve yerlerinin fenol adsorpsiyonundan sonra değiştiği bulundu. FTIR analiz sonuçları, C=C ve C=N gruplarının, *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeylerine fenol adsorpsiyonuna katkıda bulunduğunu gösterdi.



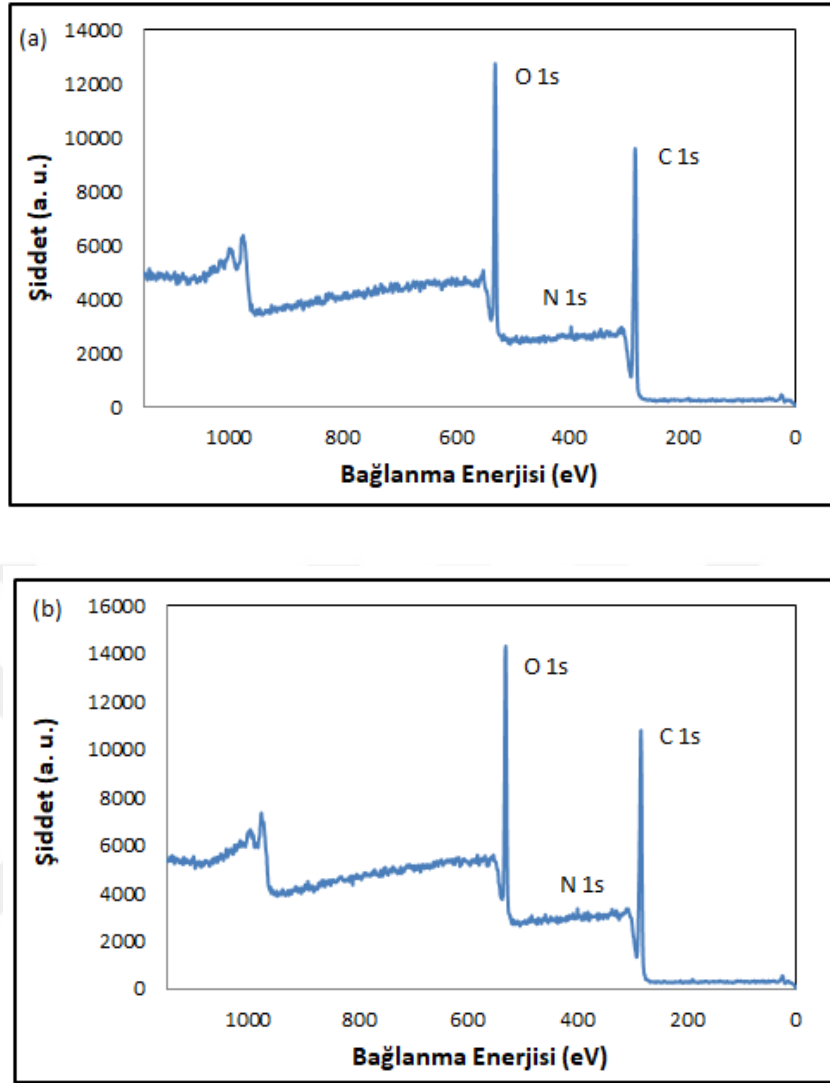
Şekil 3.37. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için FTIR spektrumu

Şekil 3.38’de verilen XRD paterninden, *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yapılarının fenol adsorpsiyonundan sonra değişmediği belirlendi. Bununla birlikte, *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere fenolün adsorpsiyonu sonucu elde edilen XRD paterninde, ağ parametrelerindeki değişikliklere bağlı olarak pik şiddetlerinde bazı küçük değişiklikler tespit edildi.



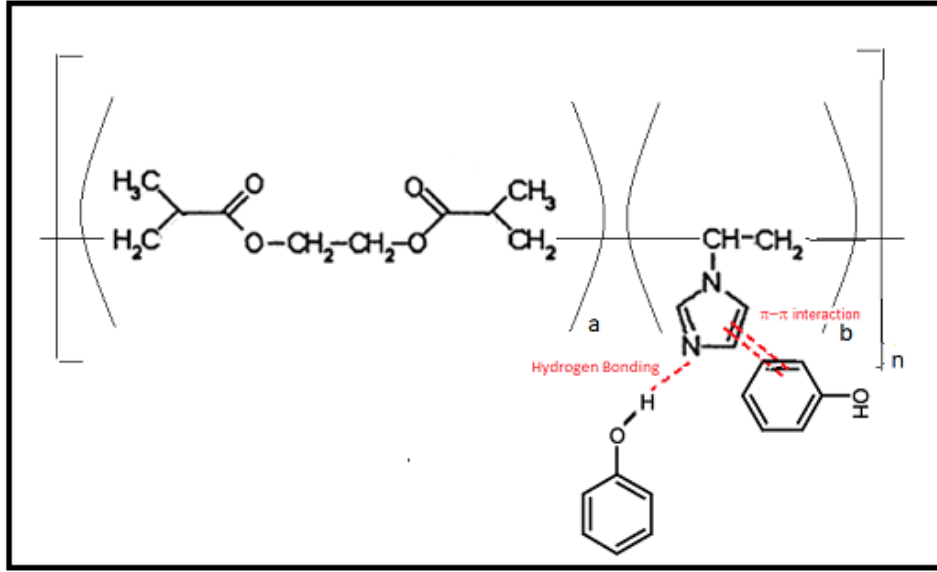
Şekil 3.38. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için XRD paterni

Şekil 3.39 (a) ve (b)'deki XPS enerji spektrumlarında, fenolün adsorplandığı *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyi için C 1s ve O 1s piklerinin şiddetlerinin arttığı aksine, N 1s pikinin şiddetinin zayıfladığı tespit edildi. XPS analizinin sonuçlarına göre, fenol adsorpsiyonu öncesi *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyindeki C 1s, O 1s ve N 1s içerikleri sırasıyla % 70,2, % 29,1 ve % 0,7 iken fenol adsorpsiyonundan sonra bu değerler sırasıyla % 70,4, % 29,4 ve % 0,2 olarak bulundu. Fenol adsorpsiyonundan sonra C 1s ve O 1s içerikleri artarken N 1s içeriğinin azaldığı belirlendi. Fenol adsorpsiyonu, kürelerin yüzeyindeki C 1s içeriğini arttırması nedeniyle *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeyini çok daha fazla hidrofobik hale getirmiştir [135]. Bu sonuçlar *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro küre yüzeyinin önemli ölçüde fenol ile kaplandığını gösterdi. N 1s içeriğindeki azalış ve bağlanma enerjisindeki artış (399,5'ten 400,3'e) esas olarak *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yapısındaki vinilimidazol'de bulunan azot atomları ile fenolün -OH grubu arasında oluşan H-bağından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.39. Fenol adsorpsiyonundan (a) önce ve (b) sonra *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin XPS enerji spektrumları

Zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçlarından pH 3,95 ile pH 9 arasındaki tüm pH değerlerinde, *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yüzeylerinin negatif olarak yüklendiği bulunmuştu (Şekil 3.13). Bu nedenle sadece elektrostatik bir mekanizma deneysel bulguları açıklamakta yetersiz kalır. Çözelti pH'sının, $pH < pK_a$ olması durumunda, *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin yapısında bulunan vinilimidazol grubundaki azot atomları ve fenolik hidroksil grubu arasında meydana gelen moleküller arası hidrojen bağı (OH....N) adsorpsiyonu tercih edilir kılabilir. XPS, FTIR, XRD, Zeta potansiyeli ve pH deneylerinin sonuçları göz önüne alınarak, adsorpsiyon işleminde fenol ve polimerik zincir arasındaki olası etkileşimler Şekil 3.40'da şematik olarak gösterildi.

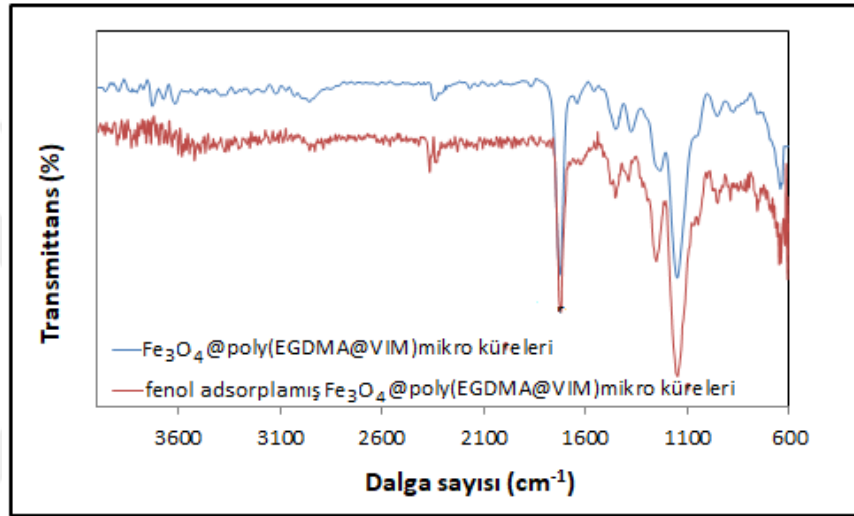


Şekil 3.40. $[poly(EGDMA-VIM)]$ mikro küreler ve fenol arasındaki muhtemel etkileşimler

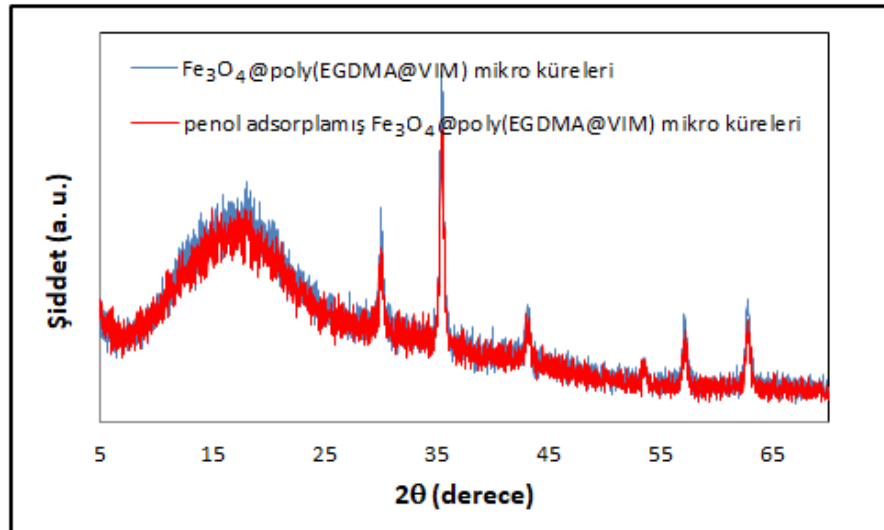
Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için elde edilen FTIR spektrumu Şekil 3.41'de verildi. Şekil 3.41'de, fenol adsorpsiyonundan sonra $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin spektrumunda, fenolik hidroksil grubunun hidroksil germe titreşiminden kaynaklanan 3200 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} arasında geniş bir bant görüldü [134]. Fenol adsorplamış $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin FTIR spektrumlarında pik şiddetlerinin azaldığı bulundu. FTIR piklerindeki kaymalar veya pik şiddetlerindeki değişimler $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi üzerindeki fonksiyonel gruplar ile fenol arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Fenol adsorpsiyonundan sonra spektrumda birkaç yeni ve zayıf pikin ortaya çıktığı ve 1577 , 1477 , 1213 , 1070 ve 810 cm^{-1} 'deki piklerin fenol için karakteristik olduğu belirlendi [134]. Bu piklerin dışında benzen halkasının titreşimi nedeniyle spektrumda 756 cm^{-1} 'de yeni bir pikin ortaya çıktığı görüldü [131]. Fenol adsorplamış $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin spektrumunda belirlenen bu değişimler manyetik polimer mikro kürelere fenol adsorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca polimer zinciri ile fenol arasındaki π - π etkileşimleri ve moleküller arası hidrojen bağı oluşumu nedeniyle, 1700 ve 1400 cm^{-1} arasındaki piklerin (C=C ve C=N pikleri) şiddetlerinin ve yerlerinin fenol adsorpsiyonundan sonra değiştiği bulundu. FTIR analiz sonuçları, C=C ve C=N

gruplarının $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeylerine fenol adsorpsiyonuna katkıda bulunduğunu gösterdi.

Şekil 3.42’de verilen XRD paterninden, $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapılarının fenol adsorpsiyonundan sonra değişmediği belirlendi. Bununla birlikte, $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenolün adsorpsiyonu sonucu elde edilen XRD paterninde, ağ parametrelerindeki değişikliklere bağlı olarak pik şiddetlerinde bazı küçük değişiklikler görüldü.



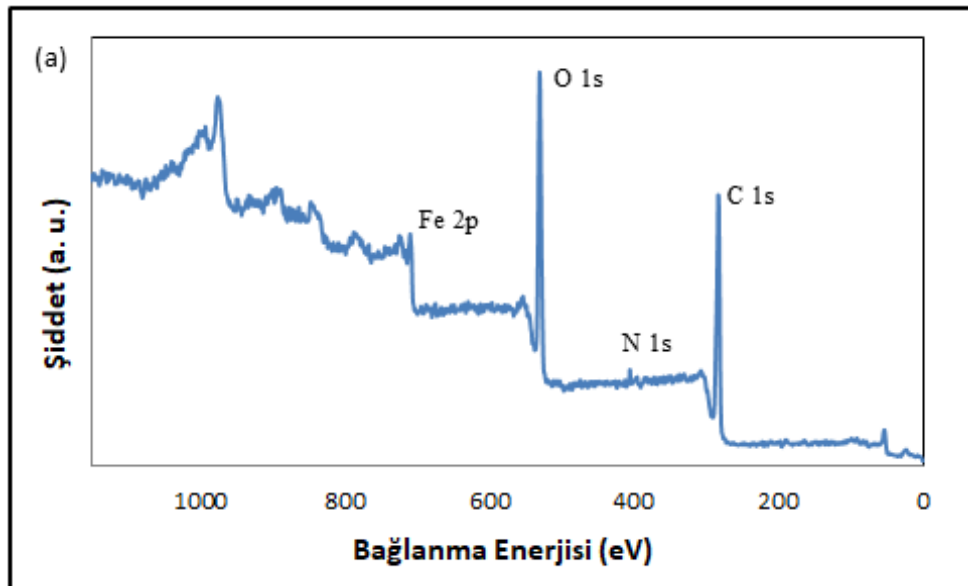
Şekil 3.41. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için FTIR spektrumu



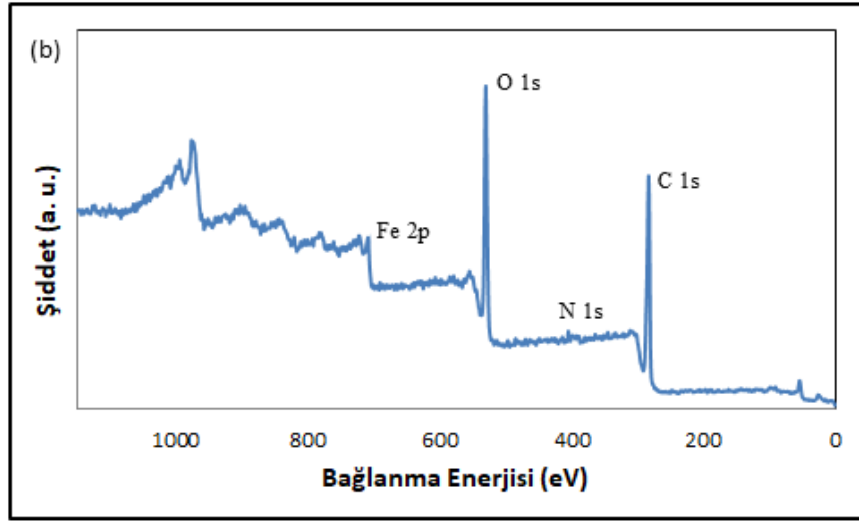
Şekil 3.42. Fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrası $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için XRD paterni

Şekil 3.43 (a) ve 3.43 (b)'deki XPS enerji spektrumlarında, fenolün adsorplandığı $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi için C 1s ve O 1s piklerinin şiddetlerinin arttığı aksine, N 1s piki ve Fe 2p piklerinin şiddetlerinin azaldığı tespit edildi. XPS analizinin sonuçlarına göre, fenol adsorpsiyonu öncesi $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyindeki C 1s içeriği % 63,21'den fenol adsorpsiyonu sonrası % 64,62'ye arttı. O 1s içeriği, fenol adsorpsiyonu öncesi % 32,53 ve sonrası % 32,51 olmak üzere çok az değişiklik gösterdi. N 1s ve Fe 2p içerikleri fenol adsorpsiyonu öncesi sırasıyla % 0,81 ve % 3,45 iken fenol adsorpsiyonundan sonra sırasıyla % 0,61 ve % 2,26 olarak bulundu.

Manyetik polimer mikro kürelerin yüzeyindeki N 1s içeriğinin azalması ve bağlanma enerjisindeki artış (399,67'den 400,17'e) esas olarak $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapısındaki vinilimidazol'de bulunan azot atomları ile fenolün -OH grubu arasında oluşan H-bağından kaynaklanmaktadır. Karbon ve azot içeriğindeki değişiklikler, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeylerinin önemli ölçüde fenol ile kaplandığını gösterir. Fenol adsorpsiyonu sonucunda, manyetik polimer mikro kürelerin yüzeyindeki C 1s içeriğinin artması nedeniyle $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi çok daha fazla hidrofobik hale gelmiştir [135].

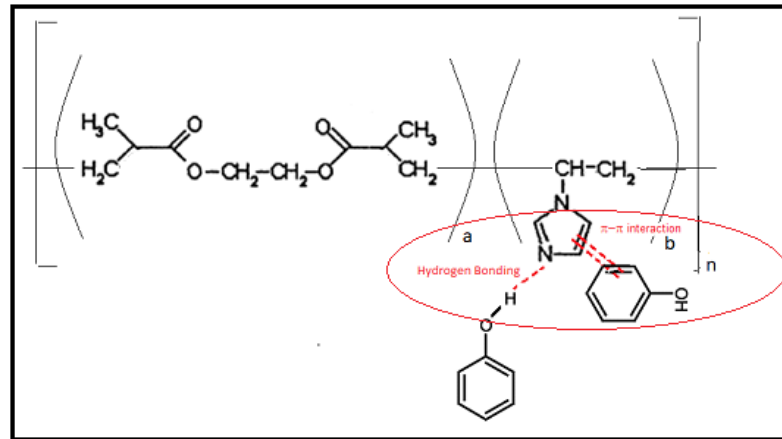


Şekil 3.43. Fenol adsorpsiyonundan (a) önce ve (b) sonra $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XPS enerji spektrumları



Şekil 3.43. (Devam) Fenol adsorpsiyonundan (a) önce ve (b) sonra $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XPS enerji spektrumları

Zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarından pH 2,88 ile pH 9 arasındaki çalışılan tüm pH değerlerinde, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeylerinin negatif olarak yüklendiği bulunmuştu (Şekil 3.14). Bu nedenle sadece elektrostatik bir mekanizma deneysel bulguları açıklamakta yetersiz kalır. Çözelti pH'sının, $pH < pK_a$ olması durumunda, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapısında bulunan vinilimidazol grubundaki azot atomları ve fenolik hidroksil grubu arasında meydana gelen moleküller arası hidrojen bağı (OH...N) fenol adsorpsiyonu için uygundur. XPS, FTIR, XRD, Zeta potansiyeli ve pH deneylerinin sonuçları göz önüne alınarak, adsorpsiyon işleminde fenol ve polimerik zincir arasındaki olası etkileşimler Şekil 3.44'de şematik olarak gösterildi.



Şekil 3.44. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ve fenol arasındaki muhtemel etkileşimler.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

[poli(EGDMA-VIM)] mikro küreler, Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı ve poli(vinil alkol) (PVAL) stabilizatörü varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve N-vinil imidazolun (VIM) kopolimerizasyonu ile sentezlendi.

Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro küreler, stabilizatör olarak poli(vinil alkol) (PVAL), başlatıcı olarak Azobisisobütironitril (AIBN) ve manyetik özellik sağlanması için Fe₃O₄ kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle n-vinil imidazol (VIM) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'ın kopolimerizasyonu sonucu sentezlendi

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin VIM içeriğinin belirlenmesi için elementel analiz yöntemi kullanıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için %C, %H ve %N içerikleri sırası ile %58,74, %7,41 ve %0,80; *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro küreler için ise %C, %H ve %N içerikleri sırası ile %54,24, %7,02 ve %0,90 olarak bulundu.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin spesifik yüzey alanları BET yöntemiyle belirlendi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin spesifik yüzey alanının 304,4 m²/g olduğu ve gözenek boyut dağılımlarının 1,9 nm (mikro) ve 7,8 nm (mezo) aralığında değiştiği bulundu. *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin spesifik yüzey alanı 278,6 m²/g olarak belirlendi ve gözenek boyut dağılımlarının 1,8 nm (mikro) ve 6,5 nm (mezo) aralığında değiştiği bulundu.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin yapısal karakterizasyonu FTIR analizleri ile gerçekleştirildi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin FTIR spektrumuna göre, EGDMA'nın ester grubunun C=O titreşimi

ve C-O gerilmesiyle ilgili pikler sırasıyla, 1726 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} ile 1251 cm^{-1} 'de belirlendi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerdeki imidazol halkasının karakteristik pikleri, 1643 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} ve 954 cm^{-1} 'de görüldü.

Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM) mikro kürelerin FTIR spektrumuna göre, 1730 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} 'deki piklerin sırasıyla EGDMA'nın C=O titreşimi ve C–O–C esneme titreşiminden, 1643 cm^{-1} 'deki pikin ise, aromatik halkanın C=N ve C=C gerilmesinden kaynaklandığı belirlendi. 1234 cm^{-1} 'deki pikin, yapıya yerleşmiş imidazolden türeyen ve hetero-aromatik iskeletteki C–N gerilme titreşimini gösterdiği bulundu.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile araştırıldı. *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin düzgün küresel bir geometriye ve polimerizasyon sonucu oluşan gözenekler nedeniyle pürüzlü bir yapıya sahip olduğu belirlendi.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin morfolojik özellikleri TEM analizi ile belirlendi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin dağılımının herhangi bir ikincil kümelenme olmadan tekdüze olduğu ve polimer mikro kürelerin çaplarının büyüklüğünün belirli bir aralıkta değiştiği bulundu. *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin TEM görüntülerinden, manyetik polimer mikro kürelerin çekirdek/kabuk yapısına ve heterojen bir karaktere sahip olduğu ve çok az bir kümelenme gösterdiği görüldü.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin ısı özellikleri TGA/DTA analizleri ile araştırıldı. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin TGA/DTA termogramında, $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{--}415\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $415\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında olmak üzere dört ana kütle kaybı görüldü. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro küreler için ortaya çıkan yüzde kütle kayıpları sırasıyla ağırlıkça, % 22,93, % 54,11, % 9,24 ve % 7,75 olarak belirlendi. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin termal ayrışmasının $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar tamamlandığı ve toplam kütle kaybının % 98,18 olduğu bulundu.

$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin kütle kaybı için dört ana basamağın, 200-300 °C, 300-350 °C, 350-415 °C ve 415-550 °C sıcaklık aralığında olduğu belirlendi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler için birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü bozunma adımlarında ortaya çıkan yüzde kütle kayıpları ağırlıkça yaklaşık % 14,03, % 58,44, % 7,92 ve % 6,74 olarak belirlendi. 550 °C'ye kadar, manyetik polimer mikro kürelerin termal bozunmasının tamamlandığı ve toplam kütle kaybının % 91,65 olduğu bulundu.

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzey yüklerini belirleyebilmek için, zeta potansiyeli pH'nın bir fonksiyonu olarak ölçüldü. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin izoelektrik noktaları sırasıyla 3,95 ve 2,88 olarak belirlendi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeylerinin pH<izoelektrik nokta olduğu durumlarda pozitif yüklü, pH>izoelektrik nokta olması durumunda ise negatif yüklü olduğu bulundu.

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin faz araştırması XRD analizi ile gerçekleştirildi. $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin XRD paterninde 10° ile 25° arasındaki 2θ açılarında amorf yapılarından kaynaklanan geniş bir pik görüldü. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin XRD paterninde ise yapılarında yer alan Fe_3O_4 için altı karakteristik pik 30,12° (200), 35,50° (311), 43,10° (400), 53,54° (422), 57,14° (511) ve 62,82° (440)'de tespit edildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapısındaki manyetit nano tozunun varlığı doğrulandı.

Sentezlenen $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin parçacık boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımı (DLS) tekniği ile belirlendi. DLS tekniği ile $[poli(EGDMA-VIM)]$ mikro kürelerin boyutlarının 0,48-275,42 µm aralığında değiştiği, $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin boyut aralığının ise 0,48-181,97 µm ve 630,96-905,46 µm arasında değiştiği bulundu.

$Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin manyetizasyon eğrisi oda sıcaklığında, (-10kOe)-(+10kOe) aralığında elde edildi. $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin doygunluk manyetizasyonu 5,13 emu/g olarak belirlendi. Bu sonuç $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin

harici bir mıknatısla manyetik ayırma için yeterli manyetik güce sahip olduğunu gösterdi.

Sıcaklığın $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere fenol adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için adsorpsiyon deneyleri 25, 35, 45 ve 55 °C'de yapıldı. Deneyden elde edilen sonuçlara göre sıcaklık arttıkça $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorplanan fenol miktarının azaldığı ve adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu belirlendi.

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonuna pH etkisini araştırabilmek için çözeltilerin başlangıç pH değerleri 5,47-11 aralığında değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri yapıldı. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesinin, çözelti başlangıç pH'sı arttıkça azaldığı belirlendi.

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesine adsorban miktarlarının etkisinin araştırılması için, polimer ve manyetik polimer mikro küre miktarları 20-50 mg aralığında değiştirilerek çalışıldı. $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin miktarlarının artmasıyla adsorplanan fenol miktarının da arttığı bulundu.

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesine fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin etkisinin araştırılması için, çözelti başlangıç derişimleri 30-70 mg/L aralığında değiştirilerek çalışıldı. Fenol çözeltilerinin başlangıç derişimlerinin arttırılmasının fenol gideriminin de artmasına neden olduğu bulundu.

Yalancı ikinci derece kinetik model için belirlenen korelasyon katsayısının yalancı birinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon kinetik modelinin korelasyon katsayılarına göre daha büyük olduğu, $[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlendi.

$[poli(EGDMA-VIM)]$ ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol giderimi için yapılan deneylerde elde edilen adsorpsiyon denge verilerine Langmuir,

Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi uygulandı. Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon katsayısı değeri (R^2), Langmuir ve Dubinin-Radushkevich izotermi korelasyon katsayısı değerlerinden yüksek olması nedeniyle, fenol adsorpsiyon işlemi için Freundlich izotermi denge adsorpsiyon verileri ile daha uyumlu olduğu görüldü.

[poli(EGDMA-VIM)] ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro küreler ile fenol adsorpsiyonu için 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak termodinamik veriler belirlendi. Belirlenen ΔG° değerleri fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu, ΔH° değerinin negatif olması fenol adsorpsiyonunun ekzotermik bir işlem olduğunu ve ΔS° değerinin negatif veya pozitif olması ise çözelti/katı arayüzeyindeki serbestlik derecesinin adsorpsiyon işlemi sırasında azaldığını veya arttığını gösterdi.

Fenolün tekrar kullanılabilirlik deneyleri için adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri, pH 5,47 ve 50 mg adsorban miktarı için 25 °C'de gerçekleştirildi. 0,01M NaOH çözeltisi, fenol ile yüklenmiş *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerden fenol desorpsiyonu için kullanıldı. Tekrarlanan beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucunda *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesinin çok küçük azalmalarla birlikte fazla değişmediği görüldü.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin denge şişme oranları 24 saat sonunda sırası ile %53 ve %48 olarak belirlendi.

Adsorpsiyon mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla, fenol adsorpsiyonundan önce ve sonra *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yapıları FTIR, XRD ve XPS analizleri ile çalışıldı. FTIR piklerindeki kaymalar veya bant şiddetlerindeki azalmalar gibi değişiklikler, ayrıca XPS enerji spektrumlarında yüzeydeki C1s, O1s ve N1s içeriklerinin ve pik şiddetlerinin değişmesi, *[poli(EGDMA-VIM)]* ve $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelerin yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların fenol ile etkileşimlerini gösterdi.

XPS, FTIR, XRD, Zeta potansiyeli ve pH deneylerinin sonuçları göz önüne alınarak *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin yapısında bulunan vinilimidazol grubundaki azot atomları ve fenolik hidroksil grubu arasında meydana gelen moleküller arası hidrojen bağının (OH...N) adsorpsiyonun temel yürütücü kuvveti olduğu belirlendi.

[poli(EGDMA-VIM)] ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin sulu çözeltilerden fenol adsorpsiyon kapasiteleri, 25 °C’de, doğal çözelti pH’sında (pH 5,47), 50 mg adsorban miktarı ve 60 mg/L çözelti başlangıç derişimi için karşılaştırıldı. *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanlarının daha büyük olması nedeni ile *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin fenol adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşıldı.

Sentezlenen *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin fenol adsorpsiyon performansı, sulu çözeltilerden fenolün giderimi için literatürde daha önce kullanılan çeşitli adsorbanlarla karşılaştırıldı. Çalışmada sentezlenen polimer ve manyetik polimer mikro kürelerin fenol giderimi için etkin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve fenolün sulu çözeltilerden giderimi için *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin alternatif adsorbanlar olarak kullanılabileceği görüldü.

4.2 Öneriler

Çalışma kapsamında sentezlenen *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin manyetik özelliğe sahip olmaları, adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinden sonra adsorbanın süspansiyondan ayrılması aşamasında karşılaşılan zorlukların üzerinden gelinmesi açısından oldukça büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca *[poli(EGDMA-VIM)]* ve *Fe₃O₄@poli(EGDMA@VIM)* mikro kürelerin oldukça büyük spesifik yüzey alanı verileri, bu mikro kürelerin fenolün yanı sıra günümüzde su kaynaklarını kirlilik açısından tehdit eden ağır metaller, antibiyotikler ve tekstil boya ları gibi toksik özelliğe sahip organik maddeler ve pestisitler gibi toksik tarım ilaçlarının gideriminde kullanılabili rliği için umut vaat etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dinçyürek Ö., Termik Santral Uçucu Kil Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006, 212540.
- [2] Tai Y., Wang L., Gao J., Amer W.A., Ding W., Yu H., Synthesis of Fe₃O₄@poly(methylmethacrylate-co-divinylbenzene) Magnetic Porous Microspheres and Their Application in the Separation of Phenol from Aqueous Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **360**, 731–738.
- [3] Păcurariu C., Mihoc G., Popa A., Muntean S.G., Ianoş R., Adsorption of Phenol and p-chlorophenol from Aqueous Solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) Functionalized Materials, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**, 218–227.
- [4] Gupta V.K., Sharma M., Singh K., Vyas R.K., Reactive Adsorption of Phenol onto Fe-GAC: Parallel Pore Batch Modeling and Experimental Studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **63**, 116–124.
- [5] Yin J., Chen R., Ji Y., Zhao C., Zhao G., Zhang H., Adsorption of Phenols by Magnetic Polysulfone Microcapsules Containing Tributyl Phosphate, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **157**, 466–474.
- [6] Moradi F., Ganji M.D., Sarrafi Y., Remediation of Phenol-Contaminated Water by Pristine and Functionalized SWCNTs: Ab Initio Van der Waals DFT investigation, *Diamond and Related Materials*, 2018, **82**, 7–18.
- [7] Hu X., Lam F.L.Y., Cheung L.M., Chania K.F., Zhao X.S., Lu G.Q., Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Chemically Modified Plant Wastes as Adsorbents: a review, *Catalysis Today*, 2001, **68**, 129–133.
- [8] Wang L.Z., Zhao Y.M., Fu J.F., The Influence of TiO₂ and Aeration on the Kinetics of Electrochemical Oxidation of Phenol in Packed Bed Reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**, 608–613.
- [9] Cichy W., Szymanowski J., Recovery of Phenol from Aqueous Streams in Hollow Fiber Modules, *Institute of Chemical Technology and Engineering*, 2002, **36**, 2088–2093.
- [10] Baransi K., Dubowski Y., Sabbah I., Synergetic Effect Between Photocatalytic Degradation and Adsorption Processes on the Removal of Phenolic Compounds from Olive Mill Wastewater, *Water Research*, 2012, **46**, 789–798.

- [11] Li Z., Wu M., Jiao Z., Bao B., Lu S., Extraction of Phenol from Wastewater by N-Octonoylpyrrolidine, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **114**, 111–114.
- [12] Ahmed Z.M., Lyne S., R. Shahrabani, Removal and Recovery of Phenol from Phenolic Wastewater Via Ion Exchange and Polymeric Resins, *Environmental Engineering Science*, 2000, **17**, 245–255.
- [13] Senturk H.B., Ozdes D., Gundogdu A., Duran C., Soylak M., Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organomodified Tirebolu Bentonite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**, 353–362.
- [14] Peredo-Mancilla D., Dominguez H., Adsorption of Phenol Molecules by Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Surfactants Deposited on Solid Surfaces: A Computer Simulation Study, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2016, **65**, 108–112.
- [15] Ihsanullah, Asmaly H.A., Saleh T.A., Laoui T., Gupta V.K., Atieh M.A., Enhanced Adsorption of Phenols from Liquids by Aluminum Oxide/Carbon Nanotubes: Comprehensive Study from Synthesis to Surface Properties, *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **206**, 176–182.
- [16] Li Y., Hu X., Liu X., Zhang Y., Zhao Q., Ning P., Tian S., Adsorption Behavior of Phenol by Reversible Surfactant-modified Montmorillonite: Mechanism, Thermodynamics, and Regeneration, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**, 1214–1221.
- [17] Damjanovic L., Rakic V., Rac V., Stosic D., Auroux A., The Investigation of Phenol Removal From Aqueous Solutions by Zeolites as Solid Adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**, 477–484.
- [18] Pan B.C., Du W., Zhang W.M., Zhang X., Zhang Q.R., Pan B.J., L. Lv, Zhang Q.X., Chen J.L., Improved Adsorption of 4-nitrophenol onto a Novel Hyper-cross-linked Polymer, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 5057–5062.
- [19] Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O., Adsorption of Phenol by Bentonite. *Environmental Pollution*, 2000, **107**, 391–398.
- [20] Abburi K., Adsorption of Phenol and p-chlorophenol from Their Single and Bisolute Aqueous Solutions on Amberlite XAD-16 Resin, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **105**, 143–156.
- [21] Abussaud B., Asmaly H.A., Ihsanullah, T.A., Saleh, Gupta V.K., Laoui T., Atieh M.A., Sorption of Phenol from Waters on Activated Carbon Impregnated with Iron Oxide, Aluminum Oxide and Titanium Oxide, *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **213**, 351–359.

- [22] Kawabata N., Tsuchida Y., Nakamori Y., Kitamura M., Adsorption of Phenol on Clustered Micro-sphere Porous Beads Made of Cross-linked Poly-4-vinylpyridine, *Reactive & Functional Polymers*, 2006, **66**, 1641–1648.
- [23] Xiao G., Wen R., You P., Wu D., Adsorption of Phenol Onto Four Hyper-cross-linked Polymeric Adsorbents: Effect of Hydrogen Bonding Receptor in Micropores on Adsorption Capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **239**, 40–44.
- [24] Nadavala S.K., Swayampakula K., Boddu V.M., Abburi K., Biosorption of Phenol and o-chlorophenol from Aqueous Solutions on to Chitosan–calcium Alginate Blended Beads, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**, 482–489.
- [25] Belaib F., Meniai A.H., Lehocine M.B., Elimination of Phenol by Adsorption onto Mineral/polyaniline Composite Solid support, *Energy Procedia*, 2012, **18**, 1254–1260.
- [26] Abay İ., Denizli A., Bişkin E., Salih B., Removal and Pre-concentration of Phenolic Species onto β -cyclodextrin Modified Poly(hydroxyethylmethacrylate–ethyleneglycoldimethacrylate) Microbeads, *Chemosphere*, 2005, **61**, 1263–1272.
- [27] Nguyen M.L., Huang C., Juang R.-S., Synergistic Biosorption Between Phenol and Nickel(II) from Binary Mixtures on Chemically and Biologically Modified Chitosan Beads, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **286**, 68–75.
- [28] Galicia J.A. –Aguilar, Santamaría–Juárez J.D., López–Badillo M., Sánchez–Cantú M., Varela–Caselis J.L., Synthesis and Characterization of AN/EGDMA-based Adsorbents for Phenol Adsorption, *Reactive and Functional Polymers*, 2017, **117**, 112–119.
- [29] Yuan S., Gu J., Zheng Y., Jiang W., Liang B., Pehkonen S.O., Purification of Phenol-Contaminated Water by Adsorption with Quaternized Poly(dimethylaminopropyl methacrylamide)-grafted PVBC Microspheres, *Journal of Hazardous Chemistry A*, 2015, **3**, 4620–4636.
- [30] Denizli A., Özkan G., Uçar M., Removal of Chlorophenols from Aquatic Systems with Dye-affinity Microbeads, *Separation and Purification Technology*, 2001, **24**, 255–262.
- [31] Segatelli M.G., Santos V.S., Presotto A.B.T., Yoshida I.V.P., Tarley C.R.T., Cadmium Ion-selective Sorbent Preconcentration Method Using Ion Imprinted Poly (ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole), *Reactive & Functional Polymers*, 2010, **70**, 325–333.
- [32] Tarley C.R.T., Corazza M.Z., Somera B.F., Segatelli M.G., Preparation of New Ion-selective Cross-linked Poly (vinylimidazole-co-ethylene glycol dimethacrylate) Using a Double-imprinting Process for the Preconcentration of Pb^{+2} Ions, *Journal of Colloid and Interface*, 2015, **450**, 254–263.

- [33] Schemeth D., Noél J.C., Jakschitz T., Rainer M., Tessadri R., Huck C.W., Bonn G.K., Poly(N-vinylimidazole/ethylene glycol dimethacrylate) for the Purification and Isolation of Phenolic Acids, *Analytica Chimica Acta*, 2015, **885**, 199–206.
- [34] Schemeth D., Kappacher C., Rainer M., Thalinger R., Bonn G.K., Comprehensive Evaluation of Imidazole-based Polymers for the Enrichment of Selected Non-steroidal Anti-Inflammatory Drugs, *Talanta*, 2016, **153**, 177–185.
- [35] Uğuzdoğan E., Denkbaş E.B., Öztürk E., Tuncel S.A., Kabasakal O.S., Preparation and Characterization of Polyethyleneglycolmethacrylate (PEGMA)-co-vinylimidazole (VI) Microspheres to Use in Heavy Metal Removal, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**, 1073–1080.
- [36] Uğuzdoğan E., Denkbaş E.B., Kabasakal O.S., The Use of Polyethyleneglycolmethacrylate-co-vinylimidazole (PEGMA-co-VI) Microspheres for the Removal of Nickel(II) and Chromium (VI) İons, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**, 119–125.
- [37] Akikol İ., Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 198995.
- [38] Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, R.G sayı: 25687, 2004.
- [39] Sezer K., Atıksulardaki Kadmiyum (II) ve Nikel (II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 392781.
- [40] Yener Y., Aksu Z., Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, *Journal of Engineering and Environmental Science*, 1999, **23**, 93-104.
- [41] Wu J., H.Q Yu, Biosorption of 2,4-dichlorophenol by Immobilized White-rot Fungus *Phanerochaete Chrysosporium* from Aqueous Solutions, *Bioresource Technology*, 2007, **98**(2), 253-259.
- [42] Viraraghavan T., Alfaro M., Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **57**, 59-70.
- [43] Şentürk İ.G., Büyükgüngör H., *Aspergillus Niger* ile Sucul Ortamdan Fenol bileşiklerinin Biyosorpsiyonu, *İTÜ Dergisi*, 2009, **19**, 1-2, 3-14.
- [44] Kayserili Z., Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 327280.

- [45] Ertay E., Atık Sularda Fenolik Kirliliklerin Giderilmesi İçin Kitosan Kaplı Manyetik Nano Boyutlu Katı Ekstraktant Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2015, 413303.
- [46] Ganbold B., Aktif karbon ve İyon Değişiriciler Kullanılarak Sudan Fenol Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 198936.
- [47] Baden W., Merck Catalog, 300.000rd ed., Parzeller-Druck-und Mediendienstleistungen-Fulda, Darmstadt, 2002
- [48] Gümüş D., Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Fenol ve 4 klorofenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007, 222416.
- [49] Koymatçık Ç.Y., Kok Kömürü Üretim Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2011, 284262.
- [50] Yeşilöz R., Yüzey Baskılanmış Bakteriyel Selüloz Nanofiberler ile Fenol Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016, 430896.
- [51] Spiridon O.B., Dascalu D., Matescu M., Nartita R., Comparative Study Concerning the Removal of Phenol from Wastewater on Sludge and Zolite, New Front Chem., 2015, **24**(2),109-120.
- [52] Ankara Üniversitesi Açık Ders, Toksikoloji, https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/67483/mod_resource/content/0/Akut%20toksisite%201%20ve%202.pdf (Ziyaret tarihi: 15 Ekim 2019).
- [53] Mustafaoğlu D., Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2011, 284345.
- [54] Günay N., Döner Biyodisk Reaktörde Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2010, 255938.
- [55] Cañizares P., Martínez F., García-Gomez J., Saez C., Rodrigo M.A., Combined Electrooxidation and Assisted Electrochemical Coagulation of Aqueous Phenol wastes, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, **32**(11), 1241-1246.
- [56] Ece M., Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2005, 197333.
- [57] Kaya R.H., Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Ni(II)'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011, 282900.

- [58] Doğanay M., Kağıt Atıksularının Palmiye Kabuğu Kökenli Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2013, 353457.
- [59] Sülkü A.S., Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 322664.
- [60] Sönmezay A., Mangan Oksit Mineralleri Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 290202.
- [61] Berkan P., Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010, 266378.
- [62] Demirbel E., Manyetik Poli (Divinil Benzen-N-Vinil İmidazol) [m-Poli(DVB-VIM)] Mikrokürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonları Adsorpsiyonunun Fizikokimyasal Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2011, 302449.
- [63] Kayacan S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2007, 213801.
- [64] Akın C., Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2015, 397194.
- [65] Hender B., Poli(Etilen Glikol Dimetakrilat-N-Vinil İmidazol) [Poli(EGDMA-VIM)] Kürelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow ve Basic Yellow 28 Adsorpsiyonu İçin Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 507079.
- [66] Kayman E., Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 251478.
- [67] Şahan A., Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007, 212561.
- [68] Özdemir İ., Kara A., Tekin N., Olgun A., Synthesis and Characterization of Polymer Microspheres and Its Application for Phenol Adsorption, Desalination and Water Treatment, 2019, **159**, 290–303.

- [69] Aladağlı V., Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Bazı Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014, 357026.
- [70] Dada AO., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn+2 Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) 2012, **2278-5736**, 38-45.
- [71] Gözübüyük Ö., Oltu Taşı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kurşun, Bakır ve Nikel Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2012, 322572.
- [72] Orbak İ., Aktif Karbon İle Çevre Kirleticilerinin Bazı Unsurların Kirlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 252372.
- [73] X Gao, Y Dai, Y Zhang, F Fu, Effective Adsorption of Phenolic Compound from Aqueous Solutions on Activated Semi Coke, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, **102**, 142–150.
- [74] Tok S., Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 244431.
- [75] Cheng W.P., Gao W., X. Cui J.H. Ma, R.F. Li, Phenol Adsorption Equilibrium and Kinetics on Zeolite X/activated Carbon Composite, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, **62**, 192–198.
- [76] Atalay N., Ni(II) İyonlarının poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2007, 202029.
- [77] Rittich B., Spanova A., Horak D., Functionalised Magnetic Microspheres with Hydrophilic Properties for Molecular Diagnostic Applications, Food Research International, 2009, **42**, 493-498.
- [78] Glowala P., Budniak A., Krug P., Wysocka B., Berbec S., Dec R., Dolega I., Kacprzak K., Wojciechowski J., Kawalko J., Kepka P., Kepinska D., Kijewska K., Mazur M., Incorporation of Pyrene in Polypyrrole/polystyrene Magnetic Beads, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, **131**, 667-673.
- [79] Philippova O., Barabanova A., Molchanov V., Khokhlov A., Magnetic Polymer Beads: Recent Trends and Developments in Synthetic Design and Applications, European Polymer Journal, 2011, **47**, 542-59.
- [80] Kartal F., İnsan Serum Albumin Baskılanmış Eş Boyutlu Manyetik Poli (Glisidil Metakrilat) Partiküller, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 346109.

- [81] Zhang J., Yu D., Chen W., Xie Y., Wan W., Liang H., Min C., Preparation of Poly(styrene-glucidylmethacrylate)/Fe₃O₄ Composite Microspheres with High Magnetite Contents, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**(6), 572-577.
- [82] Ramanujan R.V., Chong W.T., The synthesis and Characterization of Polymer Coated Iron Oxide Microspheres, *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2004, **15**, 901-8.
- [83] Pollert E., Knížek K., Maryško M., Závěta K., Lančok A., Boháček J., Horák D., Babič M., Magnetic Poly(glycidyl methacrylate) Microspheres Containing Maghemite Prepared by Emulsion Polymerization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **306**, 241-7.
- [84] Ma Z., Guan Y., Liu X., Liu H., Covalent Immobilization of Albumin on Micron-sized Magnetic Poly(methyl Methacrylate-divinylbenzene-glycidyl methacrylate) Microspheres Prepared by Modified Suspension Polymerization, *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, **16**, 554-8.
- [85] Neuberger T., Schöpf B., Hofmann H., Hofmann M., Von Rechenberg B., Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, **293**, 483-96.
- [86] Peng Z.G., Hidajat K., Uddin M.S., Adsorption of Bovine Serum Albumin on Nanosized Magnetic Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **271**, 277-83.
- [87] Horák D., Petrovský E., Kapička A., Frederichs T., Synthesis and Characterization of Magnetic Poly(glycidyl methacrylate), *Microspheres*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **311**, 500-6.
- [88] Aktaş Uygun, D., Protein Saflaştırılması İçin Magnetik Nano Yapıların Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 2008, 216910.
- [89] Manyetit taşı ve kristali, <https://www.lafsozluk.com/2014/12/manyetit-nedir-ne-demektir-anlami.html> (Ziyaret tarihi: 20 Şubat 2020).
- [90] Liu X., Liu H., Xing J., Guan Y., Ma Z., Shan, G., Yang C., Preparation and Characterization of Superparamagnetic Functional Polymeric Microparticles, *China Particuology*, 2003, **1**(2), 76-79.
- [91] Tekin N., Kadıncı E., Demirbaş Ö., Alkan M., Kara A., Adsorption of Polyvinylimidazole onto Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **206**, 472-479.
- [92] Nart Z., İnvers-Süspansiyon Polimerizasyon Yöntemiyle Hazırlanan Mikrokürelerin Karakterizasyonu ve İlaç Salınımı Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 233351.

- [93] Kazancı A., Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Doktra Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 256360.
- [94] Keyf S., Akrilik Asitin Serbest Radikal Çözelti Polimerizasyonunda Çözücünün Zincir Transferine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990, 513578.
- [95] Aygün M., Emülsiyon plimerizasyon Yöntemiyle Yağ Bazlı Polimer Üretimi, Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004, 151259.
- [96] Çakır A., Katekolamin İzolasyonu İçin Hidrojel Bazlı Yeni Bir Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2013, 329479.
- [97] Karataş M., Manyetik Olarak Akışkanlaştırılmış Yatak Sisteminde İnsan İmmünoglobülin G Ayrılması İçin Cu (II) Takılı Metal Kompleksleştirici Manyetik Mikroküreler, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 197119.
- [98] Kara A., Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2004, 154117.
- [99] Guan Z., Liu L., He L., Yang S., Amphiphilic Hollow Carbonaceous Microspheres for the Sorption of Phenol from Water, Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**, 270– 277.
- [100] Wu X., Zhu W., Zhang X., Chen T., Frost R.L., Catalytic Deposition of Nanocarbon Onto Palygorskite and Its Adsorption of Phenol, Applied Clay Science, 2011, **52**, 400–406.
- [101] Osman B., Özer T.E., Kara A., Yeşilova E., Beşirli N., Properties of Magnetic Microbeads in Removing Bisphenol-A from Aqueous Phase, Journal of Porous Materials, 2015, **22**, 37–46.
- [102] Kara A., Uzun B., Beşirli N., Denizli B., Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) Beads for Heavy Metal Removal, Journal of Hazardous Materials, 2004, **106**, 93–99.
- [103] Osman B., Kara A., Beşirli N., Tyrosinase Immobilization on Cu⁺² Chelated Poly(ethylene glycol dimethacrylate-N-Vinyl Imidazole) Beads, Hacattepe Journal of Biology and Chemistry, 2007, **35** (3), 233-24.
- [104] Kara A., Osman B., Yavuz H., Beşirli N., Denizli A., Immobilization of α – amylase on Cu⁺² Chelated Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) Matrix Via Adsorption, Reactive-Functional Polymers, 2005, **62**, 61-68.

- [105] Osman B., Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A., Vinyl İmidazole Metal-chelated Beads for Reversible Use in Yeast Invertase Adsorption, *Journal of Molecular Catalysis*, 2005, **37**, 88-94.
- [106] Kara A., Aksoy S., Beşirli N., Adsorption Properties of Cr(VI) onto Microspheres Carrying Imidazole Functional Groups: Kinetic and Isotherm Studies, *Hacattepe Journal of Biology and Chemistry*, 2012, **40** (1), 37–44.
- [107] Senel S., Uzun L., Kara A., Denizli A., Heavy Metal Removal from Synthetic Solutions with Magnetic Beads Under Magnetic Field, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2008, **45**(8), 635-642.
- [108] Tekin N., Kadıncı E., Demirbaş Ö, Alkan M, Kara A., Adsorption of polyvinylimidazole onto kaolinite, *Colloid and Interface Science*, 2006, **296**(2), 472-479.
- [109] Özdemir İ., Tekin N., Kara A., Magnetic Porous Polymer Microspheres: Synthesis, Characterization and Adsorption Performance for the Removal of Phenol, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2019, **56**, 564–576.
- [110] Nalbadian L., Patrikiadou E., Zaspalis V., Patrikiadou A., Hatzidaki E., Papandreou C.N., Magnetic nanoparticles in medical diagnostic applications: Synthesis, characterization and proteins conjugation, *Current Nanoscience*, 2016, **12**(4), 455-468.
- [111] Bağcı S., Lupinus Albus'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2014, 380939.
- [112] Jaiswal K.K., Manikandan D., Murugan R., Ramaswamy A.P., Microwave-assisted Rapid Synthesis of Fe₃O₄/poly(styrene-divinylbenzeneacrylic acid) Polymeric Magnetic Composites and Investigation of Their Structural and Magnetic Properties, *European Polymer Journal*, 2018, **98**, 177–190.
- [113] Alvarado A.G., Rabelero M., Aguilar J., Mejia J.F., Sánchez F.J.M., Synthesis and characterization of butyl acrylate-co-poly (ethylene glycol) dimethacrylate obtained by microemulsion polymerization, *Designed Monomers and Polymers*, 2020, **23**(1), 40-49.
- [114] Kara A., Tekin N., Alan A., Şafaklı A., Physicochemical parameters of Hg(II) ions adsorption from aqueous solution by sepiolite/poly(vinylimidazole), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**, 1642-1652.
- [115] Yoon T., Chae C., Sun Y. K., Zhao X., Kung H. H., Lee J. K., Bottom-up in Situ Formation of Fe₃O₄ Nanocrystals in a Porous Carbon Foam for Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 17325–17330.
- [116] Zhao B., Sun X., Wang L., Zhao L., Zhang Z., Li J., Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Composite Magnetic Microspheres of

Chitosan and Quaternary Ammonium Chitosan Derivative, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, **27**, 1973-1980.

- [117] Zhang W., Hou X., Shen J., Hu S., Ru Q., Lam K., Magnetic PSA-Fe₃O₄@C 3D Mesoporous Microsphere as Anode for Lithium Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 2016, **188**, 734–743.
- [118] Zhang D., Huo P., Liu W., Behavior of Phenol Adsorption on Thermal Modified Activated Carbon, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, **24**, 446–452.
- [119] Qiu X., Li N., Ma X., Yang S., Xu Q., Li H., Lu J., Facile Preparation of Acrylic ester-Based Crosslinked Resin and Its Adsorption of Phenol at High Concentration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**, 745–751.
- [120] Wang X., Ou H., Huang J., One-pot Synthesis of Hyper-crosslinked Polymers Chemically Modified with Pyrrole Crosslinked Polymers Chemically Modified with Pyrrole, Furan, and Thiophene for Phenol Adsorption from Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **538**, 499–506.
- [121] Abdelwahab O., Amin N.K., El-Ashtoukhy E.-S.Z., The Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions by Water Hyacinth, *Separation Science and Technology*, 2014, **49**, 1604–1612.
- [122] Li J., Zhou Q., Wu Y., Yuan Y., Liu Y., Investigation of Nanoscale Zerovalent Iron-based Magnetic and Thermal Dual-responsive Composite Materials for the Removal and Detection of Phenols, *Chemosphere*, 2018, **195**, 472–482.
- [123] Özer E. T., Osman B., Kara A., Beşirli N., Gücer S., Sözeri H., Removal of Diethyl Phthalate from Aqueous Phase Using Magnetic Poly(EGDMA-VP) Beads, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **229–230**, 20–28.
- [124] Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F., Kinetics and Equilibrium Study for the Adsorption of Textile Dyes on Coconut Shell Activated Carbon, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, **10**, S3381–S3393.
- [125] Feng J., Ding H., Yang G., Wang R., Li S., Liao J., Li Z., Chen D., Preparation of Black-pearl Reduced Graphene Oxide–sodium Alginate Hydrogel Microspheres for Adsorbing Organic Pollutants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **508**, 387–395.
- [126] Sun J., Liu X., Zhang F., Zhou J., Wu J., Alsaedi A., Hayat T., Li J., Insight Into the Mechanism of Adsorption of Phenol and Resorcinol on Activated Carbons with Different Oxidation Degrees, *Colloid Surface A*, 2019, **563**, 22–30.
- [127] Kara A., Demirbel E., Tekin N., Osman B., Beşirli N., Magnetic Vinylphenylboronic Acid Microparticles for Cr(VI) Adsorption: Kinetic,

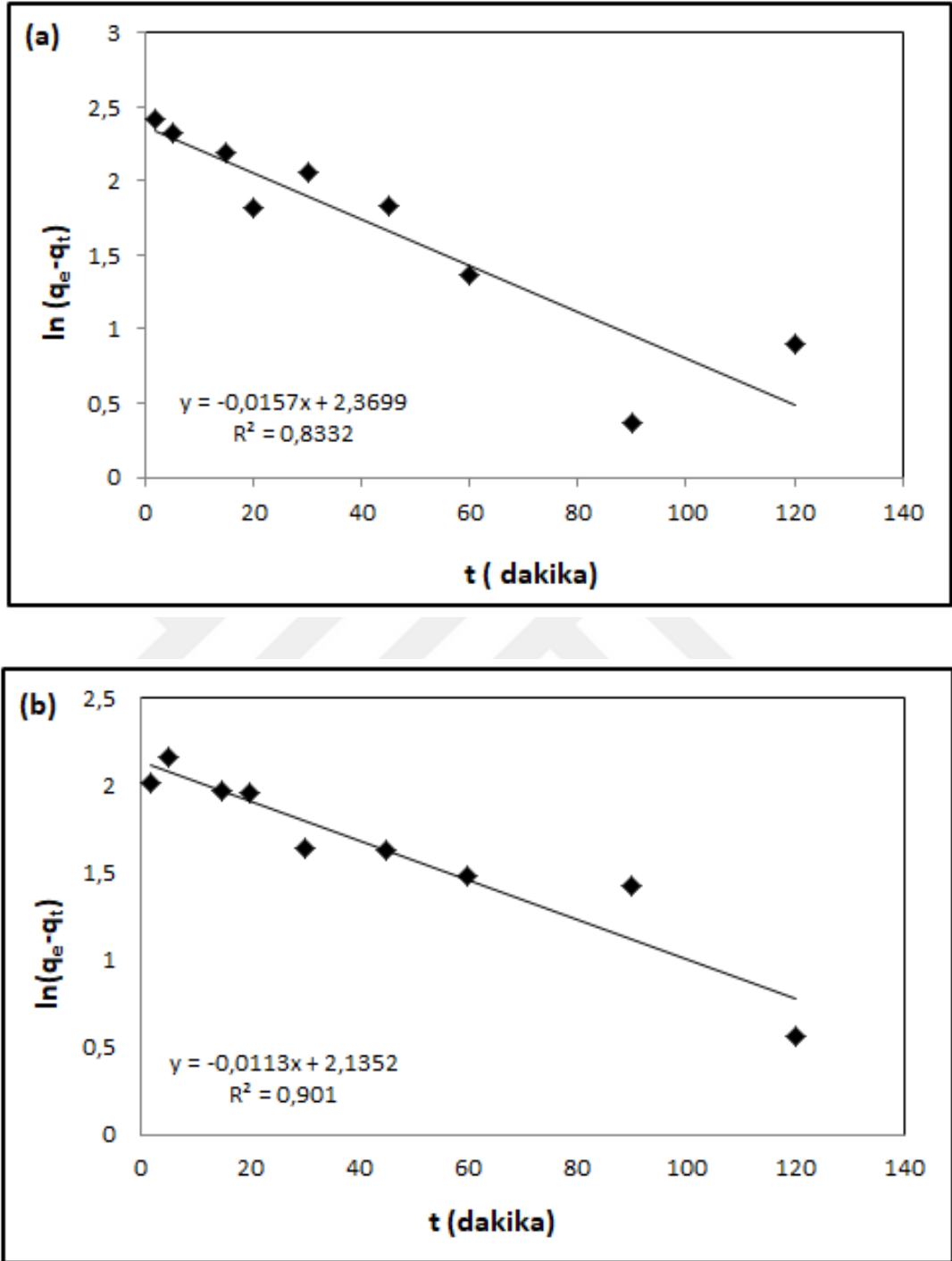
Isotherm and Thermodynamic Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **286**, 612–623.

- [128] Adak A., Pal A., Bandyopadhyay M., Removal of Phenol from Water Environment by Surfactant-modified Alumina Through Adsolubilization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, 2006, **277**, 63–68.
- [129] Gong Z., Li S., Han W., Wang J., Ma J., Zhang X., Recyclable Graphene Oxide Grafted with poly(N-isopropylacrylamide) and Its Enhanced Selective Adsorption for Phenols, *Applied Surface Science*, 2016, **362**, 459–468.
- [130] Han J., Du Z., Zou W., Li H., Zhang C., In-situ Improved Phenol Adsorption at Ions-Enrichment Interface of Porous Adsorbent for Simultaneous Removal of Copper Ions and Phenol, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**, 571–578.
- [131] Galicia-Aguilar J. A., Santamaria-Juarez J. D., Lopez-Badillo M., Sanchez-Cantu M., Varela-Caselis J. L., Synthesis and Characterization of an/EGDMA-Based Adsorbents for Phenol Adsorption. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, **117**, 112–119.
- [132] Lupa L., Cocheci L., Pode R., Hulka I., Phenol Adsorption Using Aliquat 336 Functionalized Zn-Al Layered Double Hydroxide, *Separation and Purification Technology*, 2018, **196**, 82 –95.
- [133] Al-Muhtaseb A.H., Ibrahim K.A., Albadarin A.B., Ali-khashman O., Walker G.M., Ahmad M.N.M., Remediation of Phenol-contaminated Water by Adsorption Using Poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**, 691–699.
- [134] Bhadra B.N., Ahmed I., Jhung S.H., Remarkable Adsorbent for Phenol Removal from Fuel: Functionalized Metal-organic Framework, *Fuel*, 2016, **174**, 43–48.
- [135] Lyu X., You X., He M., Zhang W., Wei H., Li L., He Q., Adsorption and Molecular Dynamics Simulations of Nonionic Surfactant on the Low Rank Coal Surface, *Fuel*, 2018, **211**, 529–534.

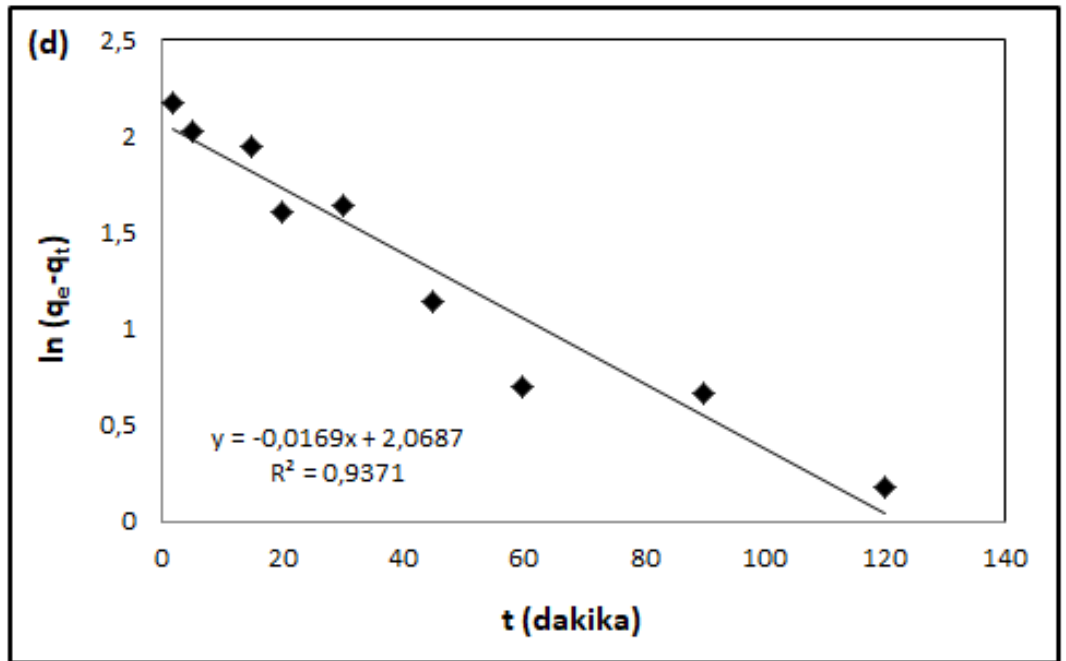
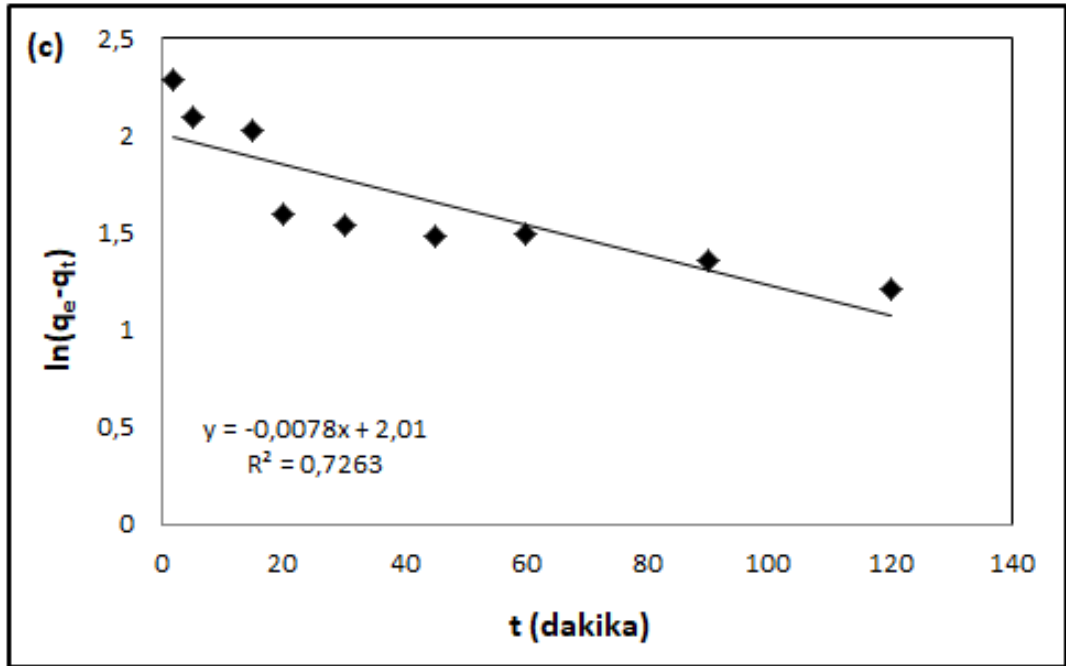


EKLER

Ek-A

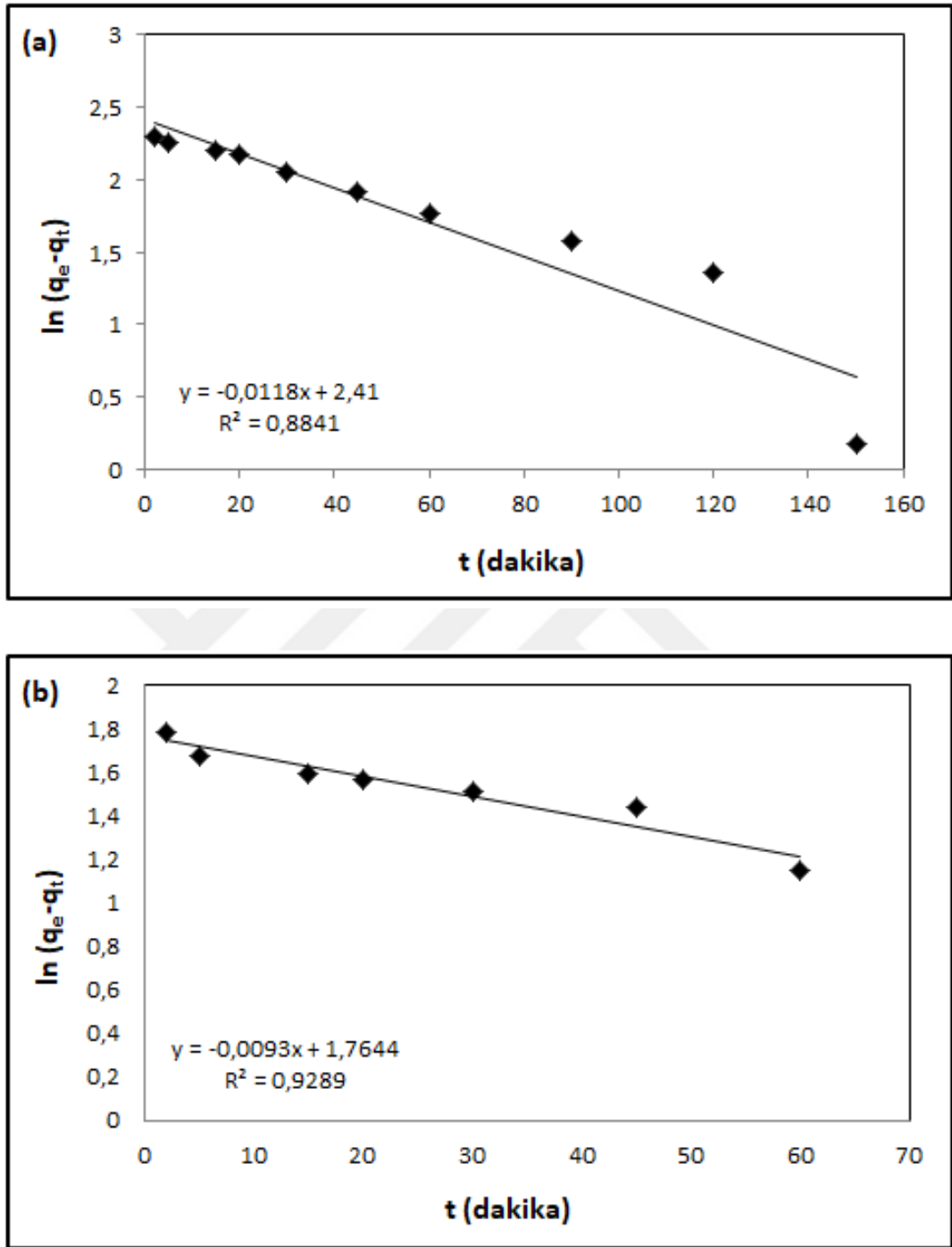


Şekil A.1. Fenolün *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli

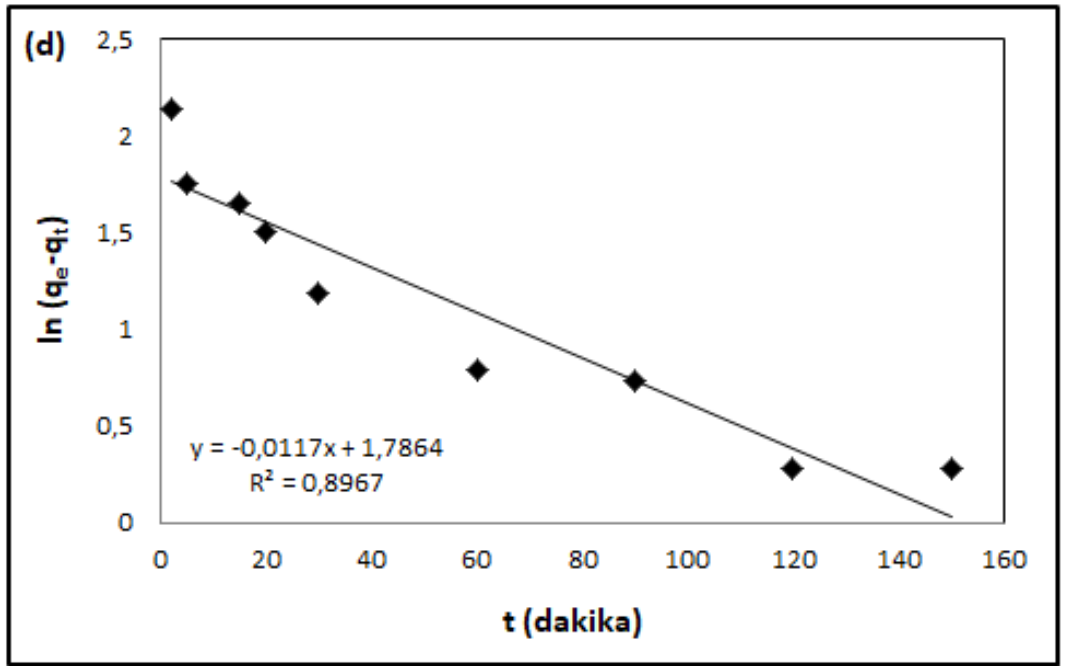
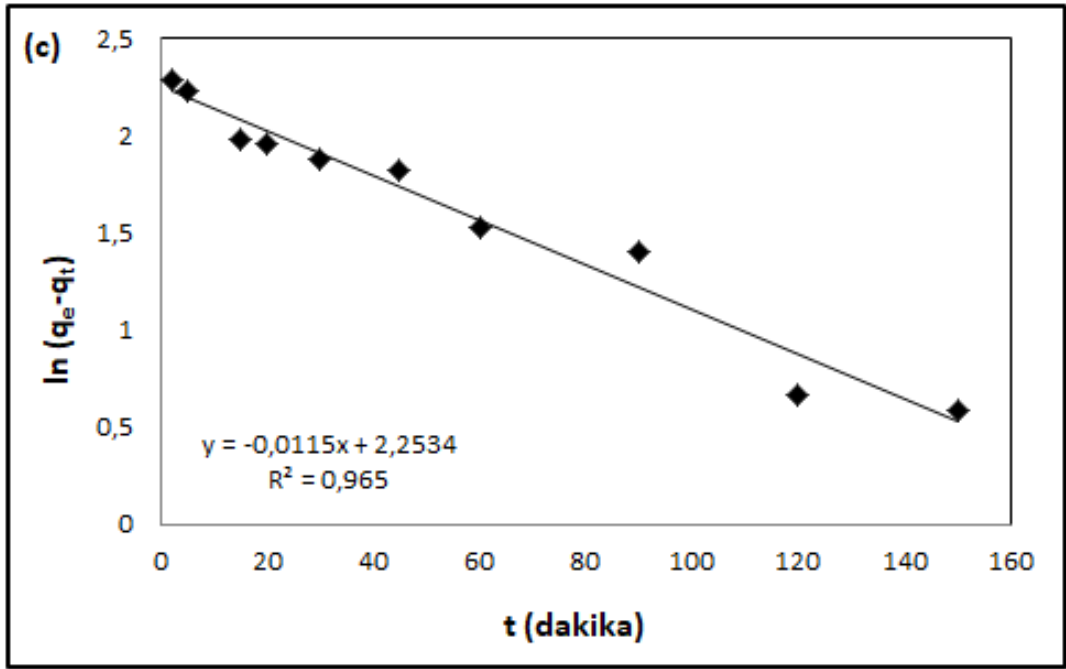


Şekil A.1. (Devam) Fenolün [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli

Ek-B

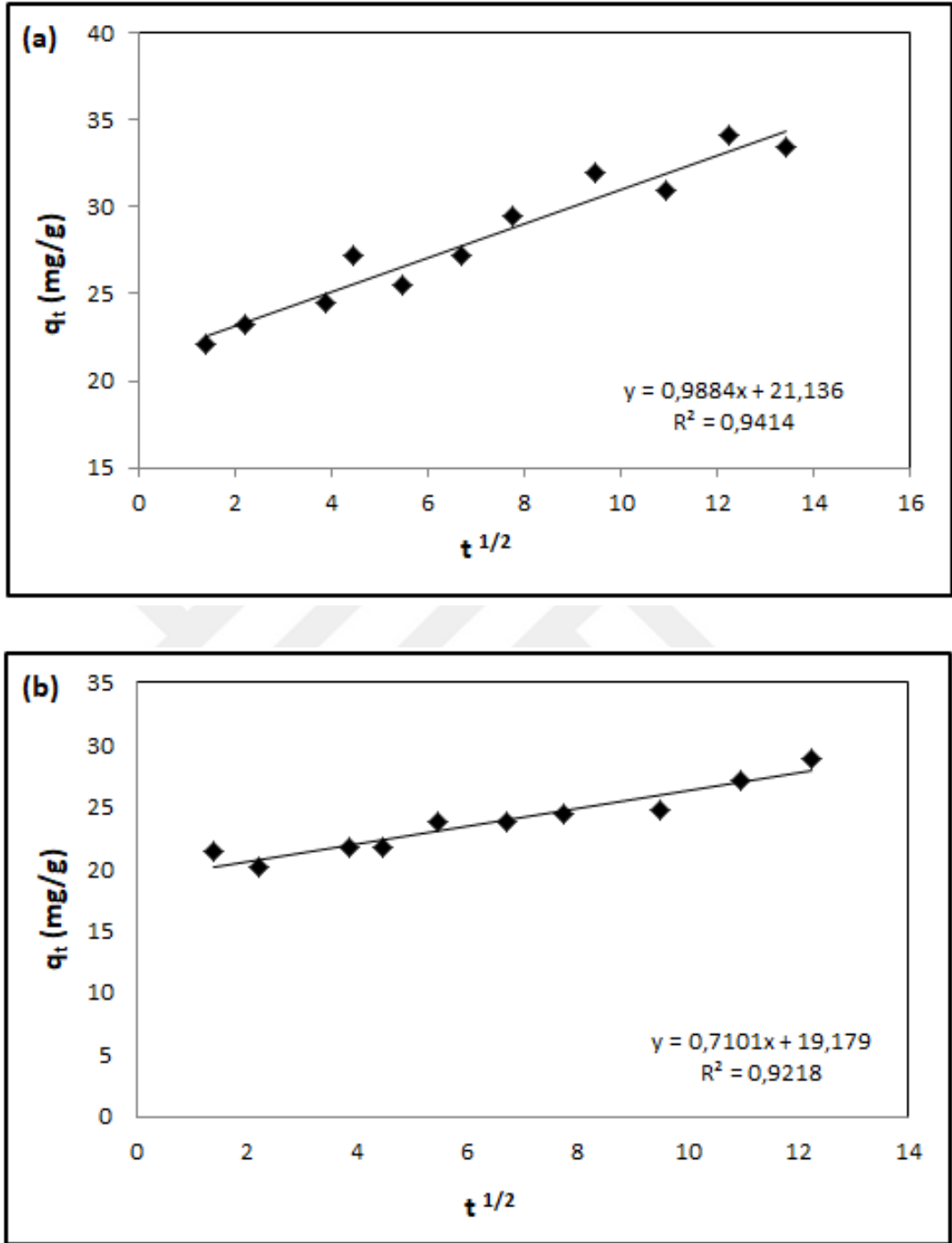


Şekil B.1. Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli

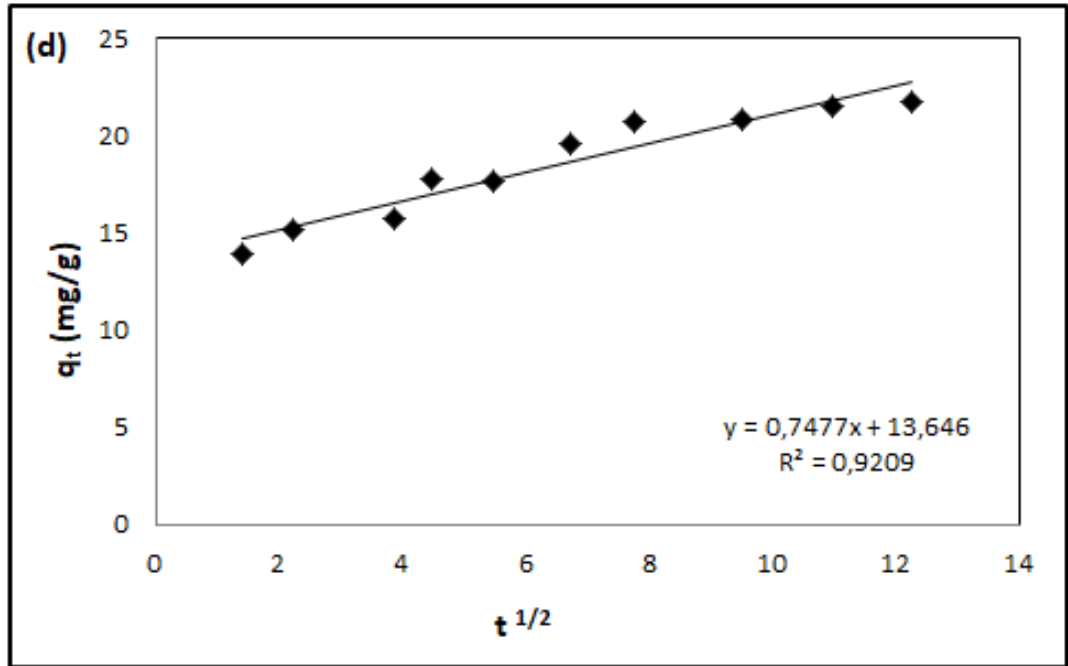
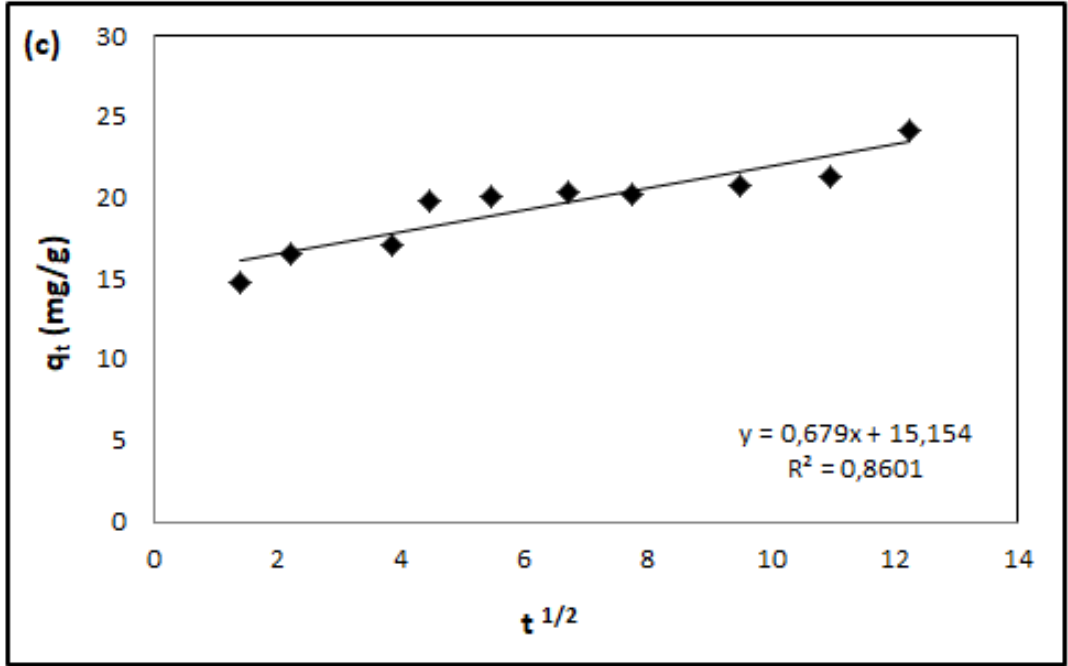


Şekil B.1. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda yalancı birinci derece kinetik modeli

Ek-C

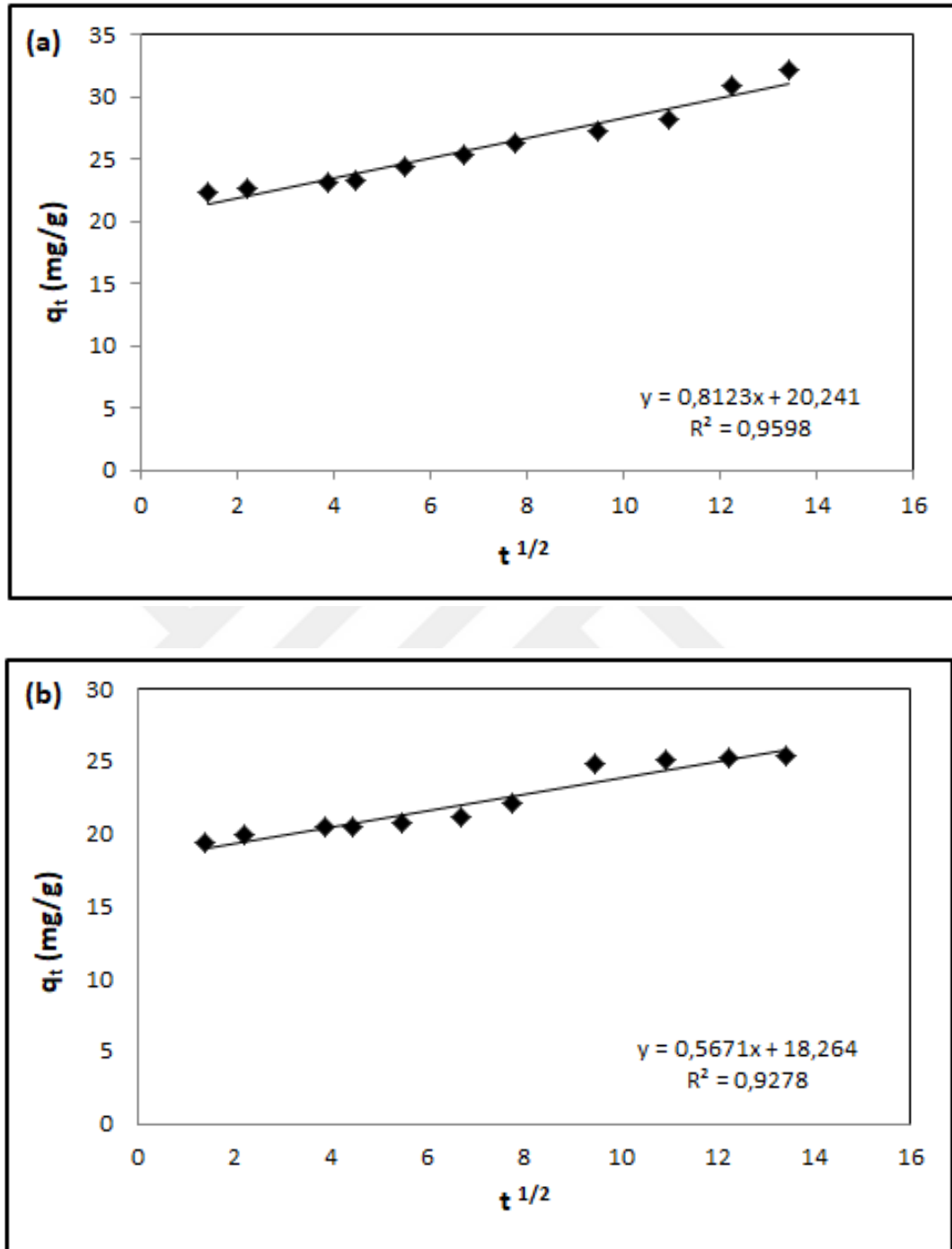


Şekil C.1. Fenolün [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli

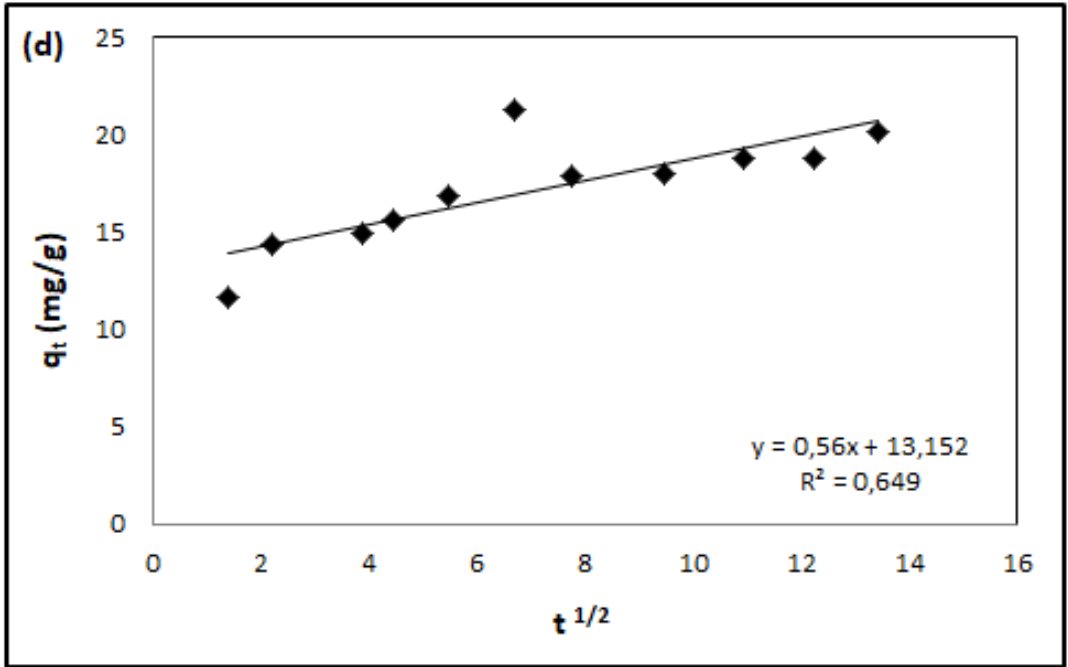
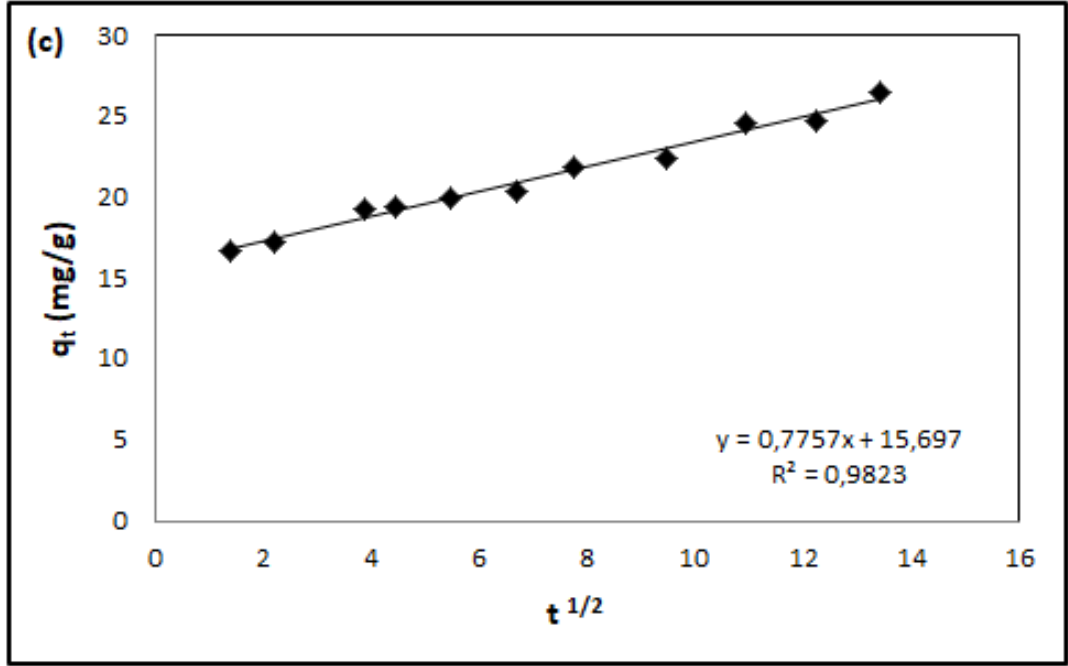


Şekil C.1. (Devam) Fenolün [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Ek-D

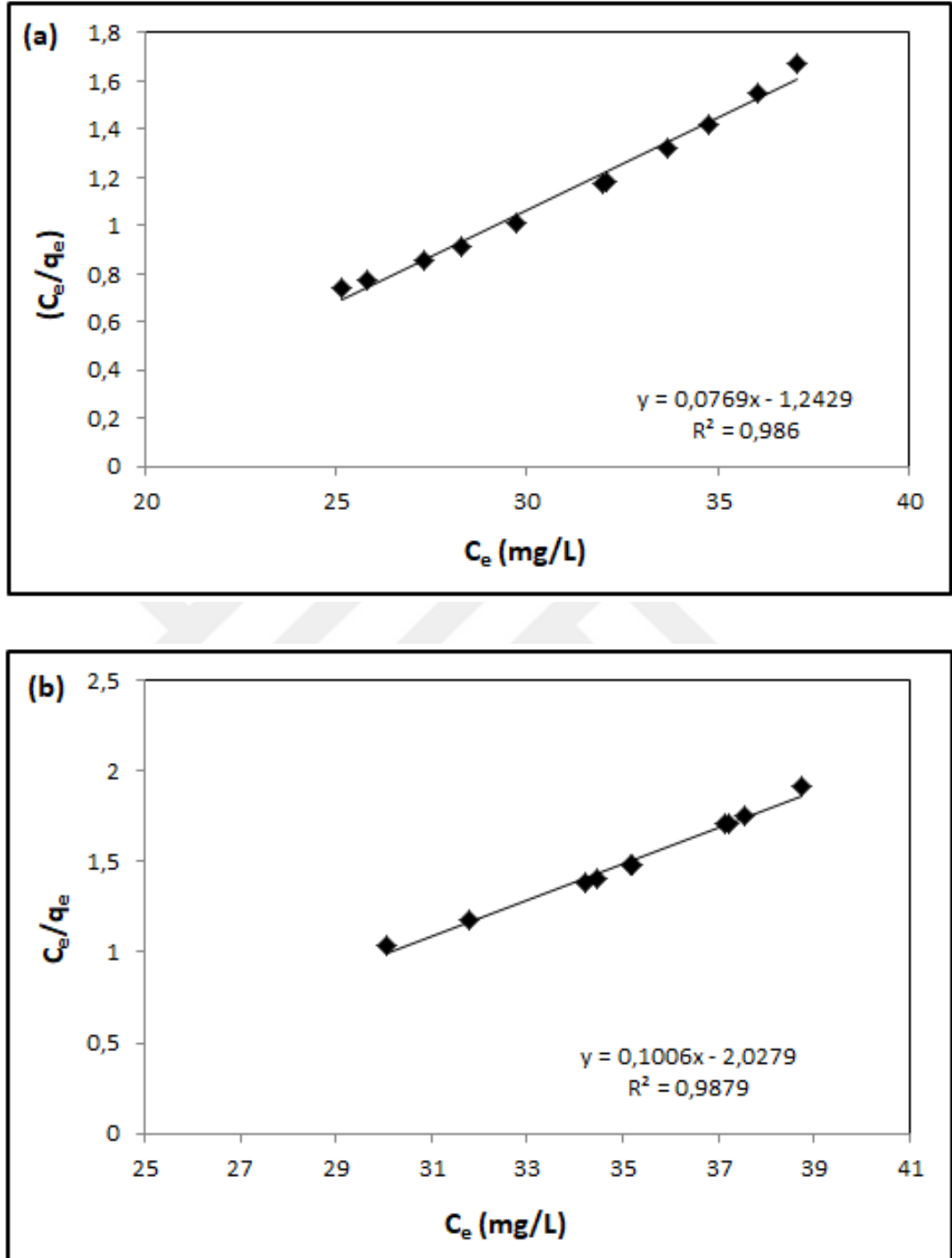


Şekil D.1. Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli

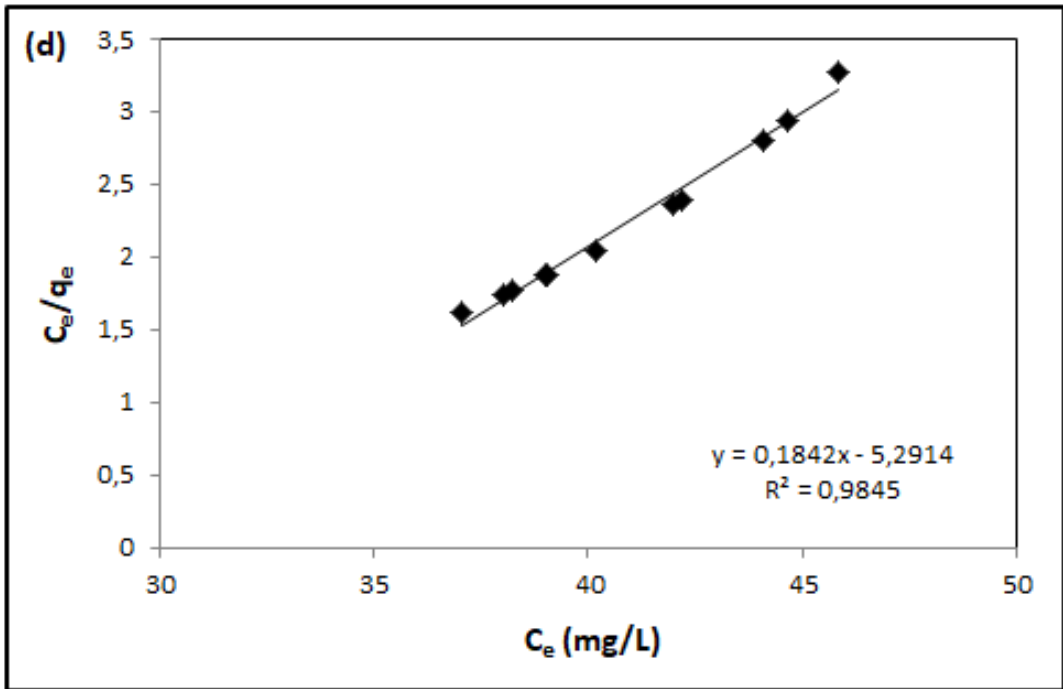
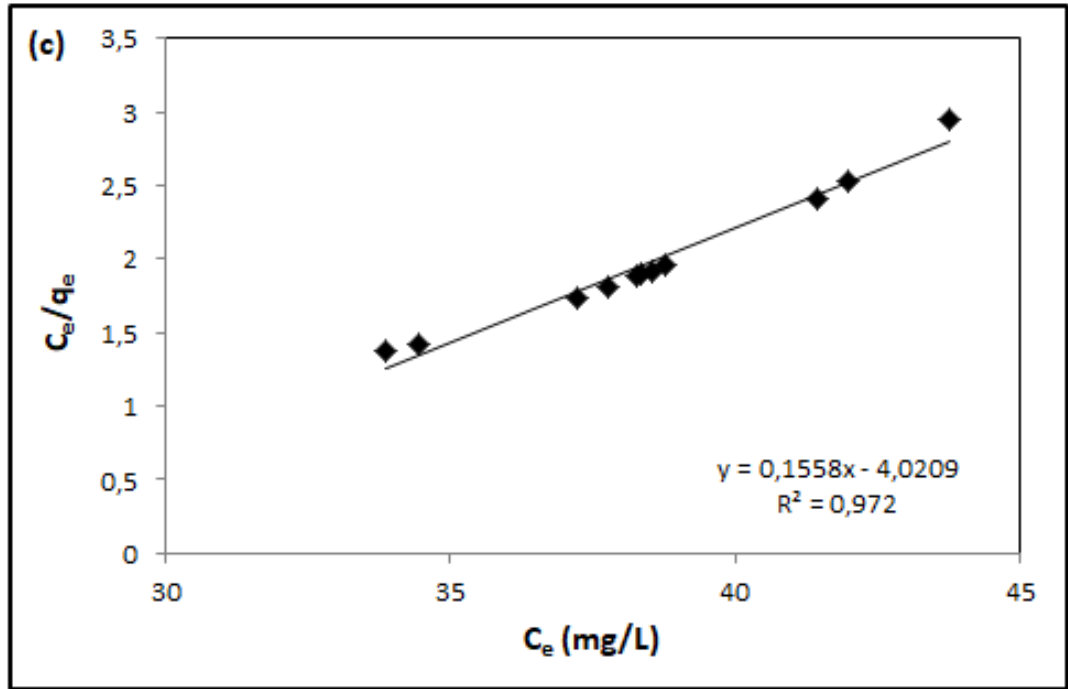


Şekil D.1. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Ek-E

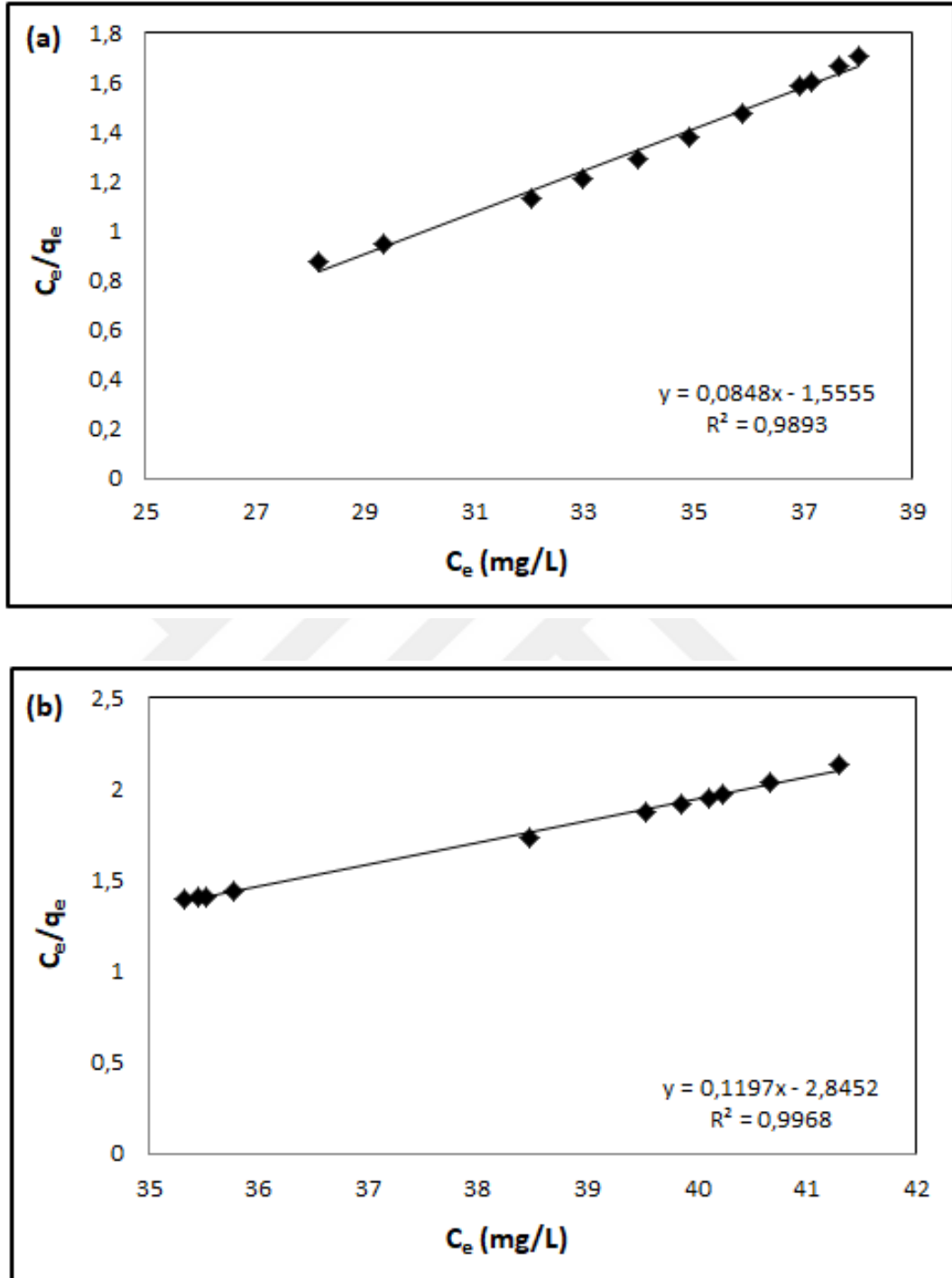


Şekil E.1. Fenolün *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

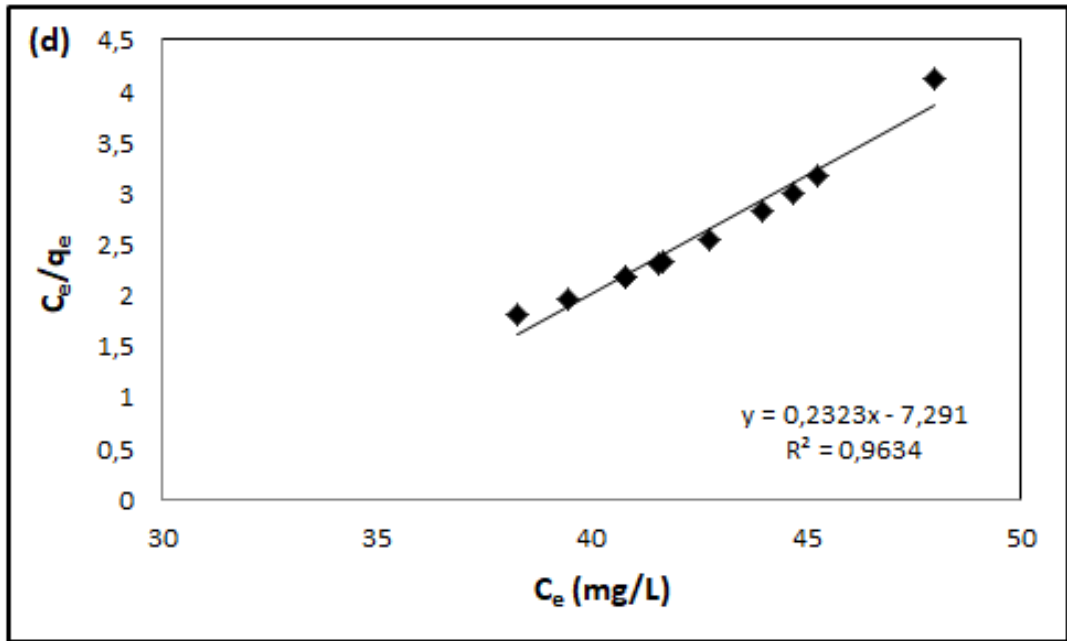
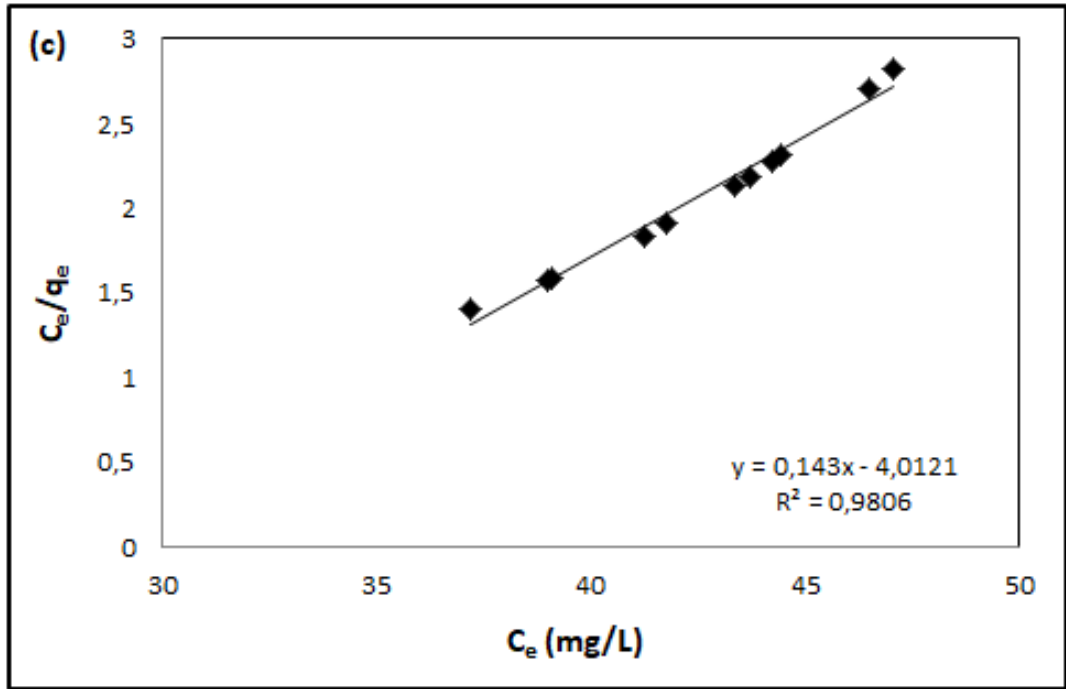


Şekil E.1. (Devam) Fenolün [*poli(EGDMA-VIM)*] mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

Ek-F

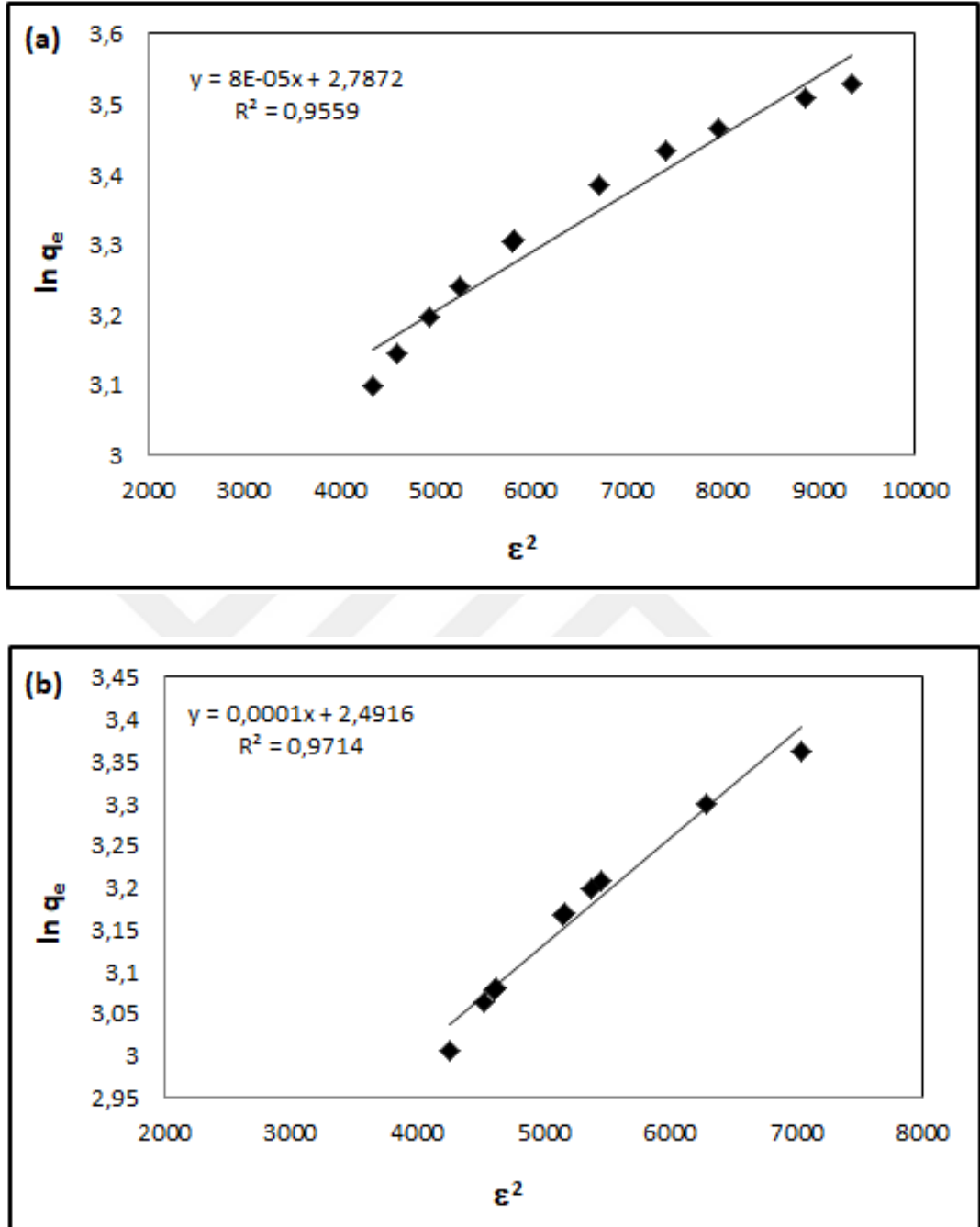


Şekil F.1. Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli.

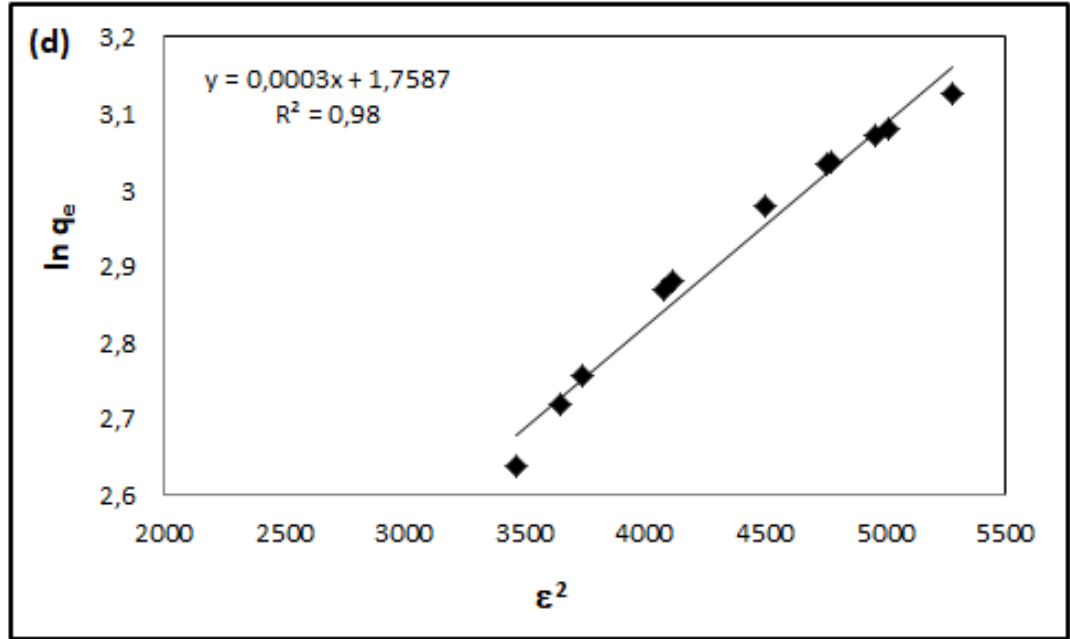
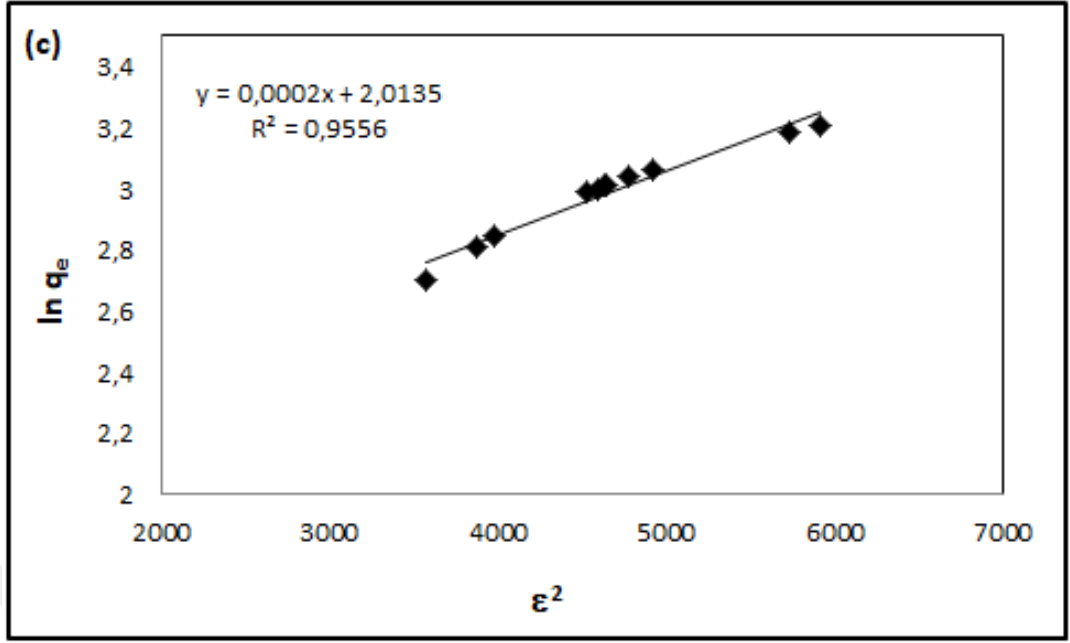


Şekil F.1. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli.

Ek-G

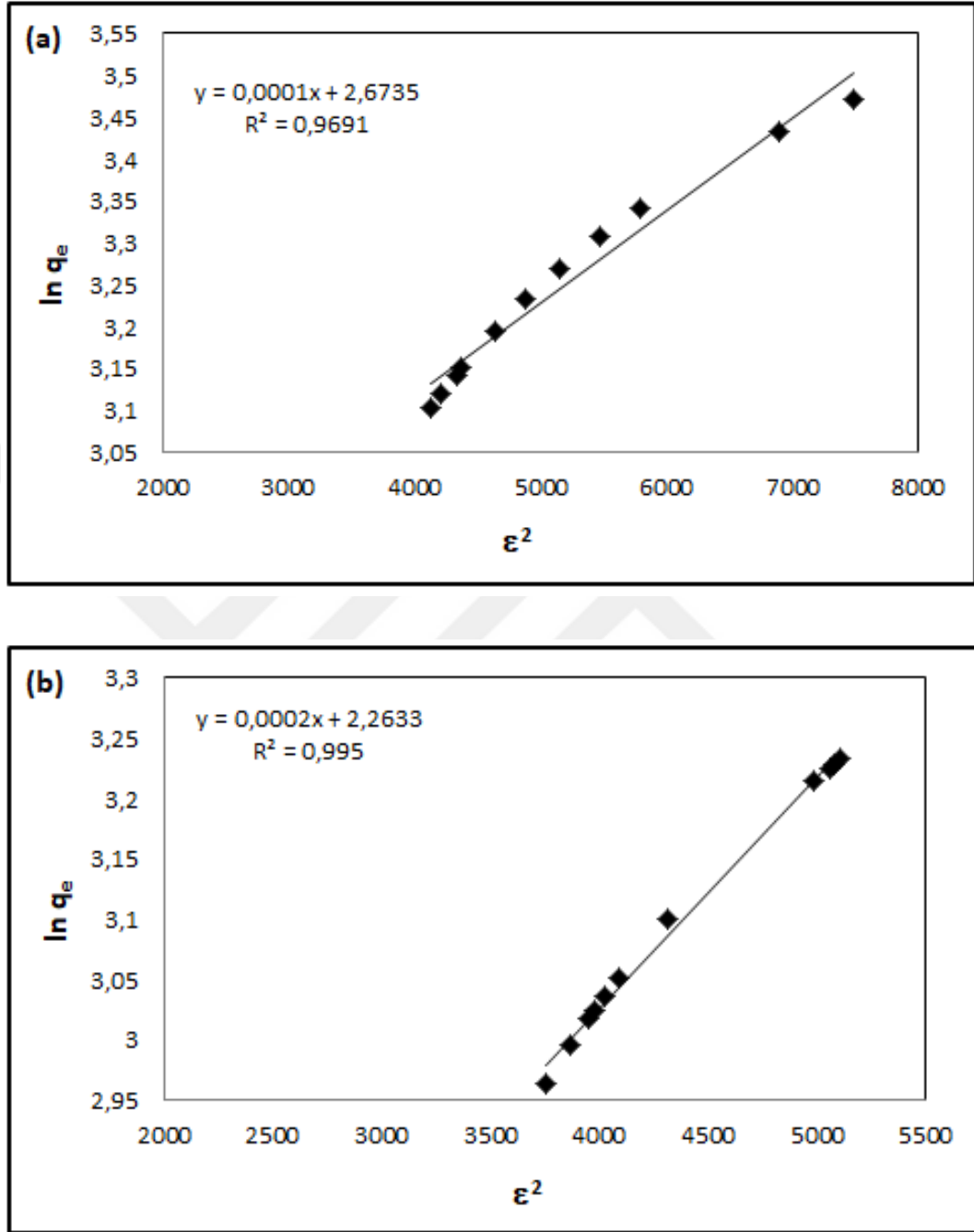


Şekil G.1. Fenolün *[poly(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).

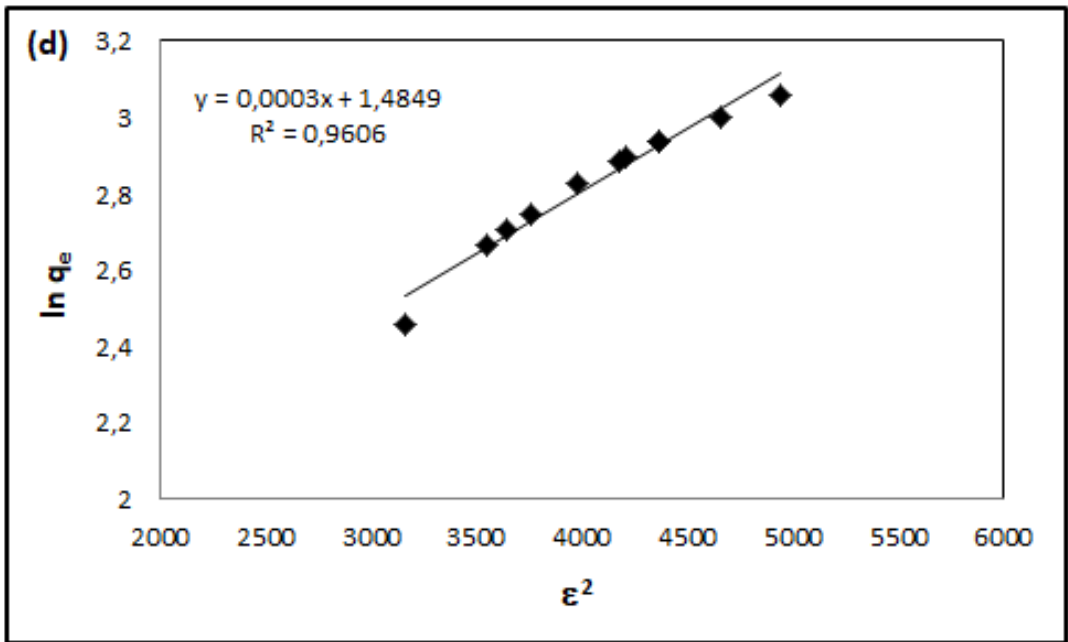
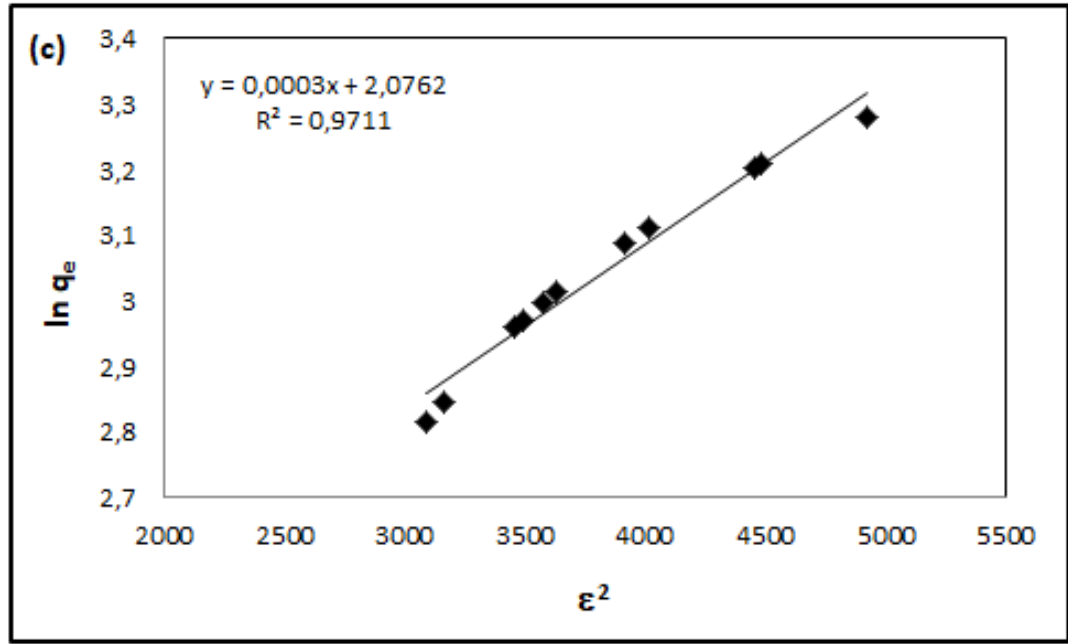


Şekil G.1. (Devam) Fenolün *[poli(EGDMA-VIM)]* mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).

Ek-H

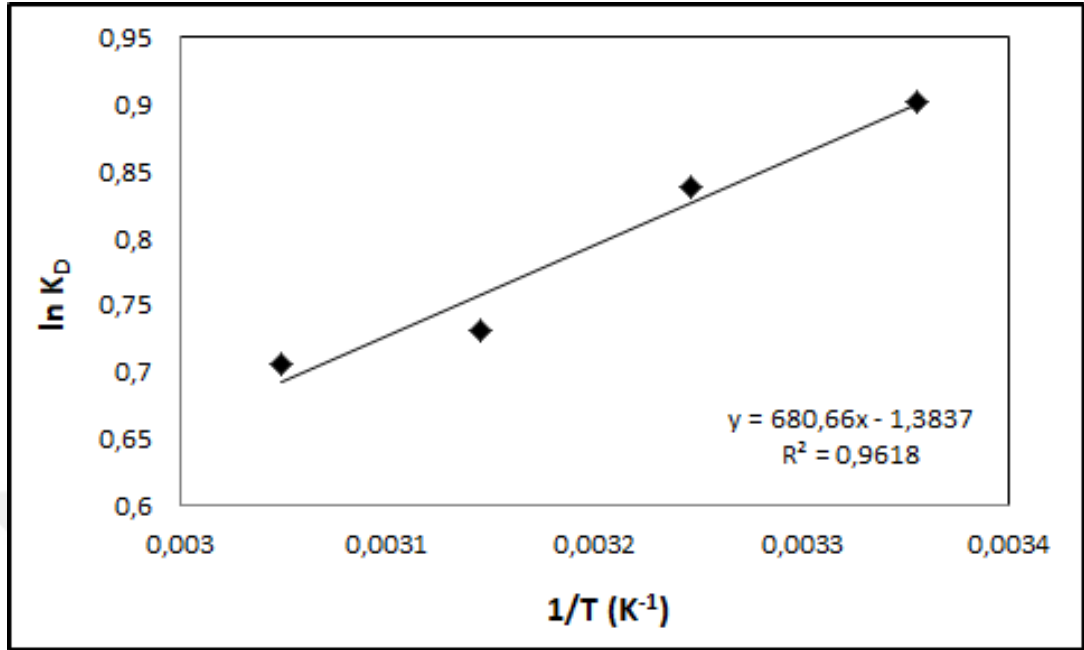


Şekil H.1. Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).

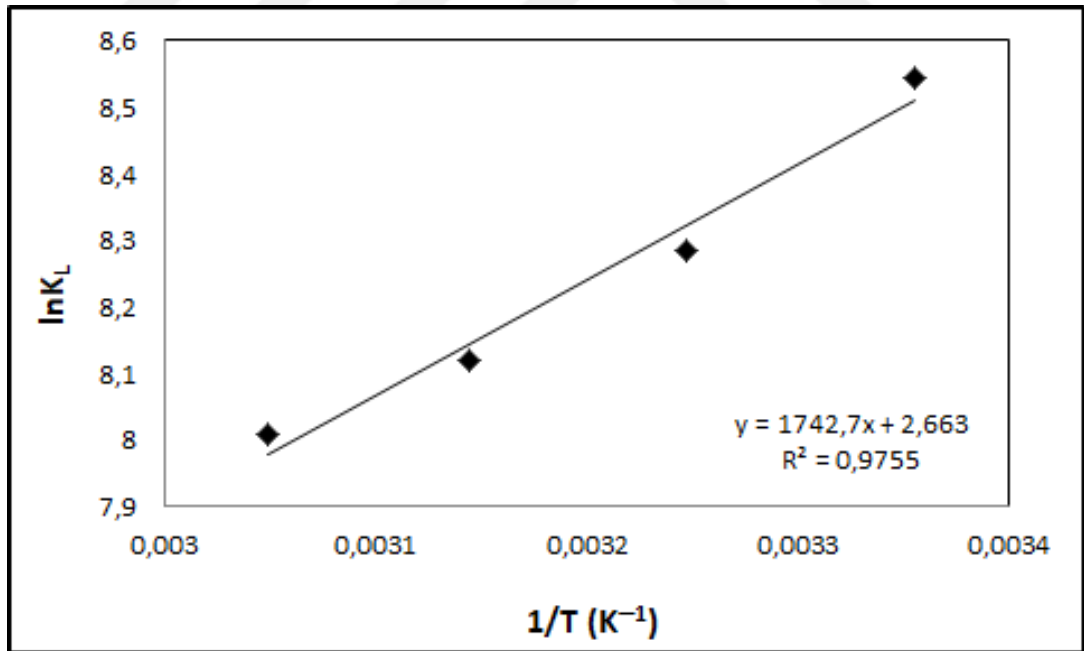


Şekil H.1. (Devam) Fenolün $Fe_3O_4@poli(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonu için (a) 25 °C (b) 35 °C (c) 45 °C (d) 55 °C sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ($\epsilon^2 = [RT\ln(1+1/C_e)]^2$).

Ek-I



Şekil I.1. Fenolün [poly(EGDMA-VIM)] mikro kürelere adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin belirlenmesi için $\ln K_D$ - $1/T$ grafiği



Şekil I.2. Fenolün $Fe_3O_4@poly(EGDMA@VIM)$ mikro kürelere adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerin belirlenmesi için $\ln K_L$ ve $1/T$ grafiği

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Özdemir İ.**, Kara A., Tekin N., Olgun A., Synthesis and Characterization of Polymer Microspheres and Its Application for Phenol Adsorption, Desalination and Water Treatment, 2019, **159**, 290–303.
- [2] **Özdemir İ.**, Tekin N., Kara A., Magnetic Porous Polymer Microspheres: Synthesis, Characterization and Adsorption Performance for the Removal of Phenol, Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, **56**, 564–576.
- [3] **Özdemir İ.**, Kara A., Tekin N., Olgun A., Comparison of Adsorption Behavior of Phenol onto Magnetic and Nonmagnetic Polymer Microspheres, *18th International Chromatography Congress*, İstanbul, Turkey, 15 - 18 November 2018.
- [4] Tekin N., **Özdemir İ.**, Ülker A., Synthesis of New Calcined Sepiolite/Poly(vinylimidazole) Nanocomposites and Use for Removal of Brilliant Yellow from Aqueous Solutions, *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara, Turkey, 26-27 April 2018.
- [5] **Özdemir İ.**, Tekin N., Kara A., Preparation and Characterization of Magnetic Porous Polymer Microbeads by Suspension Polymerization, *The International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2017)*, İzmir, Kuşadası, Turkey, 12-15 September 2017.
- [6] Tekin N., **Özdemir İ.**, Kara A., Preparation and Characterization of Crosslinked Polymer Hydrogel Microbeads by Copolymerizing Ethylene Glycol Dimethacrylate with n-Vinyl Imidazole, *III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017)*, Bodrum, Turkey, 26-29 August 2017.
- [7] Tekin N., Ülker A., **Özdemir İ.**, Kilin Kalsinasyonunun Sentezlenen Kil/Polimer Kompozitlerinin Özelliklerine Etkisi, *18. Ulusal Kil Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 25-28 Eylül 2019.
- [8] Yeni Kil Polimer Nanokompozitlerinin Sentezlenmesi ile Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow Boyasının Giderimi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Ülker Adem (Araştırmacı), Tekin Nalan (Yürütücü), **Özdemir İnci** (Araştırmacı), 07/04/2016-17/10/2017 (Ulusal).
- [9] Gözenekli polimerik Mikro Kürelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden fenol giderimi için Kullanımı, Tübitak 1002, Olgun Asım (Araştırmacı), Kara Ali (Yürütücü), **Özdemir İnci** (Araştırmacı), Tekin Nalan (Araştırmacı), 01/03/2018-01/03/2019 (Ulusal).

- [10] Tekin N., **Özdemir İ.**, Karbon Nanotüplerin İnsan Sağlığı Açısından Tehlikeleri, *VIII. İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Kongresi*, Adana, Türkiye, 16-18 Nisan 2015.



ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İzmit-Derince’de tamamladı. 1992-1996 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde okudu. 1996-1999 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 1999 yılından beri Kocaeli Üniversitesi İzmit Meslek Yüksekokulunda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

