

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİKAPROLAKTON ESASLI POLİMERİK SORBENTLERİN
SENTEZİ VE SULARDAN KİRLİLİKLERİN GİDERİMİNDE
KULLANIMI

YAĞMUR ÇEVİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

MAYIS 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİKAPROLAKTON ESASLI POLİMERİK
SORBENTLERİN SENTEZİ VE SULARDAN
KİRLİLİKLERİN GİDERİMİNDE KULLANIMI

YAĞMUR ÇEVİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

MAYIS 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**SYNTHESIS OF POLYCAPROLACTONE BASED
POLYMERIC SORBENTS AND THEIR USE IN
REMOVAL OF POLLUTIONS FROM WATER**

YAĞMUR ÇEVİR

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

ADVISOR: PROF. DR. HAYAL BÜLBÜL SÖNMEZ

MAY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 03/02/2025 tarih ve 2025/8 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/05/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Yağmur Çevir'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Prof. Dr. Bünyamin KARAGÖZ

ÜYE

: Doç. Dr. İlke ANAÇ ŞAKIR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/.....sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Petrol sızıntıları ve petrokimya tesislerinden kaynaklanan organik kirleticiler çevre sorunları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Petrol ve türevlerinin üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılması, son derece dikkat ve titizlik gerektiren süreçlerdir. Bu süreçlerde meydana gelen tanker kazaları, rafineri kazaları veya doğal afetler gibi olaylar, petrol ve türevlerinin çevreye yayılmasına yol açabilir. Polimerik jeller, katı maddelerin şekil koruma ve kırılmaya karşı dayanıklılık gibi temel özelliklere sahip olmasına rağmen, onları katılardan ayıran en belirgin fark, ağ yapılarındaki solvent moleküllerinin yerleşerek polimerin jel formunu alması ve kuru halden daha büyük boyutlara şişme özelliğine sahip olmasıdır. Jeller, büyük deformasyonlara karşı dirençlidir ve bu da onları metaller, seramikler ve plastikler gibi katı ve sert malzemelerden ayıran önemli bir özelliktir. Bu özelliklerinden dolayı, son yıllarda polimerik jeller, endüstriyel ve analitik alanlarda, özellikle emici malzemeler olarak birçok uygulama alanı bulmuştur.

Bu projenin amacı, yüksek organik solvent absorblama kapasitesine sahip polimerlerin geliştirilmesi ve bu polimerlerin, organik solventlerin çevreden temizlenmesi ve geri kazanılması süreçlerinde kullanılmasını sağlamaktır. Çalışmalar kapsamında, çok fonksiyonlu polikaprolakton esaslı makromonomerler ve farklı çapraz bağlayıcılar kullanılarak çeşitli sorbentler sentezlenmiş ve bu polimerlerin şişme özellikleri incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı türlerinin değişimi ile elde edilen farklı çapraz bağ yoğunlukları, yeni sorbentlerin solvent absorblama özelliklerinde farklılık yaratmıştır. Sentezlenen sorbentlerin solvent ve organik kirleticileri absorblama kapasiteleri belirlendikten sonra, bu maddelerin absorpsiyon ve desorpsiyon hızları ölçülmüş ve ardından sorbentlerin yeniden kullanım testleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Polikaprolakton, Çapraz bağlayıcı, Organojel, Bulk polimerizasyonu.

ABSTRACT

Water pollution from oil spills and organic pollutants from petrochemical plants have become major environmental concerns. The production, transportation, storage and use of oil and its derivatives are processes that require extreme care and attention. Incidents such as tanker accidents, refinery accidents and natural disasters that occur during these processes can result in the release of oil and its derivatives into the environment. Polymeric gels share the basic properties of solids, such as shape retention and resistance to fracture. However, the key difference that distinguishes gels from solids is the ability of the solvent molecules to settle into the network structure and the polymer's ability to swell. Gels are resistant to large deformations, a feature that distinguishes them from dry and hard materials such as metals, ceramics and plastics. Thanks to these properties, polymer gels have found many applications in industrial and analytical fields in recent years, especially as absorbent materials.

The aim of this project is to develop polymers with high organic solvent sorption capacity and to use these polymers in the purification and recovery of organic solvents from the environment. Within the framework of the studies, different sorbents were synthesised using multifunctional polycaprolactone-based macromonomers and different crosslinkers, and the swelling properties of these polymers were investigated. Different cross-link densities obtained by changing the cross-linkers created diversity in the solvent absorption properties of the new sorbents. After determining the solvent and organic pollutant absorption capacities of the synthesized sorbents, the absorption and desorption rates of these gels were measured and then the sorbents were reused.

Keywords: Polycaprolactone, Crosslinker, Organogel, Bulk polymerization.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden, her aşamada desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ'e,

Bütün çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve tüm sorularımı yılmadan cevaplayan laboratuvar arkadaşlarım Ceyda KÖSE ve Merve KANDEMİR'e,

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca hep yanımda olan, bana benden daha çok inanan, hiç tereddütsüz attığım her adımda yanımda olduğunu hissettiğim yol arkadaşım Fatih DAN'a ve bu macerada maneviyatıyla beni yüreklendiren canım kardeşim Ecem Çevir GÖBEKLİ'ye bütün içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının hayata geçirilmesi için gerekli olan finansal desteği sağlayan GTÜ Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne (**BAP 2023-A-101-02**) teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMA DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Teorik Kısım	2
1.1.1. Tanımlar	2
1.1.2. Polimerik Jeller	3
1.1.2.1. Polimerik Jellerin Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları	3
1.1.2.2. Polimerik Jellerin Sınıflandırılması	3
1.1.2.3. Hidrojel	4
1.1.2.4. Aerojel	4
1.1.2.5. Organojel	5
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
2.1. Organojellerin Absorbent Malzeme Olarak Kullanılması	7
2.2. Petrol ve Toksik Organik Solventlerin Çevresel Etkileri: Deniz Kirliliği ve Ekosistem Üzerindeki Tehditler	8
3. MATERYAL METOT	10
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	10
3.2. Kullanılan Cihazlar	10
3.3. Organojellerin Sentezi	10
3.3.1. Organojel-1 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) Sentezi)	11
3.3.2. Organojel-2 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) Sentezi)	12
3.3.3. Organojel-3 Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) Sentezi	12
3.3.4. Organojel-4 (Polikaprolakton triol (Mw: 300)/ Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) Sentezi	13
3.3.5. Organojel-5 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi	14
3.3.6. Organojel-6 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi	14
3.4. Organojellerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetiği	15
3.4.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması	15
3.4.2. Şişme Testi	15
3.4.3. Absorbsiyon Kinetiği	16
3.4.4. Desorbsiyon Kinetiği	17
3.4.5. Su Yüzeyinde Organik Kirlleticilerin Alınmasında Organojellerin Performansının Değerlendirilmesi	17

4.4.6 Organojellerin Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	18
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	19
5.1 Sentezlenen Organojellerin Karakterizasyonu	19
5.2 Organojel-1'in Karakterizasyonu	19
5.3 Organojel-2'in Karakterizasyonu	21
5.4 Organojel-3'ün Karakterizasyonu	22
5.5 Organojel-4'ün Karakterizasyonu	24
5.6 Organojel-5'in Karakterizasyonu	26
5.7 Organojel-6'nın Karakterizasyonu	28
5.8 Polimerlerin Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	30
5.8.1 Organojel-1'in Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	31
5.8.2 Organojel-2'in Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	33
5.8.3 Organojel-3'in Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	36
5.8.4 Organojel-4'ün Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	38
5.8.5 Organojel-5'in Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	41
5.8.6 Organojel-6'nın Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetikleri	43
5.9 Organojellerin Su Yüzeyinden ve Dibinden Absorbsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi	47
5.9.1 Organojel-1	47
5.9.2 Organojel-2	48
5.9.3 Organojel-3	49
5.9.4 Organojel-4	50
5.9.5 Organojel-5	51
5.9.6 Organojel-6	54
6. Organojelin Yeniden Kullanılabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi	59
7. SONUÇLAR	63
 KAYNAKLAR	 66
ÖZGEÇMİŞ	70
EKLER	71

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

k	:	Absorbsiyon kinetik sabiti
Q	:	t anındaki solvent absorbsiyon kapasitesi
Q _{max}	:	Organojelin maksimum solvent absorbsiyon kapasitesi
t	:	Zaman
W	:	Ekstraksiyondan sonraki ağırlık
W ₀	:	Ekstraksiyondan önceki ağırlık
W _d	:	Sıvı absorblamış polimerin ağırlığı
W _s	:	Kuru polimerin ağırlığı
BP	:	British Petroleum
BTEX	:	Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen
ÇF	:	Çözünür Fraksiyon
DCM	:	Diklorometan
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
MTBE	:	Metil tersiyer bütıl eter
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
THF	:	Termal gravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1:	Denize dökülen petrolün canlılara verdiği zararlar. 2
Şekil 1.2:	Polimerizasyon tepkimesi. 3
Şekil 1.3:	Polimerik jellerin sınıflandırılması. 4
Şekil 3.1:	Organojel-1 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO)) Sentezi 11
Şekil 3.2:	Organojel-2 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO)) Sentezi 12
Şekil 3.3:	Organojel-3 Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) Sentezi 12
Şekil 3.4:	Organojel-4 (Polikaprolakton triol (Mw: 300) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS)) Sentezi 13
Şekil 3.5:	Organojel-5 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi 14
Şekil 3.6:	Organojel-6 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi 14
Şekil 5.1:	Organojel-1'in FT-IR spektrumu. 19
Şekil 5.2:	Organojel-1'in termal analiz sonuçları (TGA termogramı). 20
Şekil 5.3:	Organojel-1 SEM görüntüleri. 20
Şekil 5.4:	Organojel-2'in FT-IR spektrumu. 21
Şekil 5.5:	Organojel-2'nin termal analiz sonuçları (TGA termogramı). 21
Şekil 5.6:	Organojel-2 SEM görüntüleri. 22
Şekil 5.7:	Organojel-3'ün FT-IR spektrumu. 23
Şekil 5.8:	Organojel-3'ün termal analiz sonuçları (TGA termogramı). 23
Şekil 5.9:	Organojel-3 SEM görüntüleri. 23
Şekil 5.10:	Organojel-4'ün FT-IR spektrumu. 25
Şekil 5.11:	Organojel-4'ün termal analiz sonuçları (TGA termogramı). 25
Şekil 5.12:	Organojel-4 SEM görüntüleri. 25
Şekil 5.13:	Organojel-5'in FT-IR spektrumu. 27
Şekil 5.14:	Organojel-5'in termal analiz sonuçları (TGA termogramı). 27
Şekil 5.15:	Organojel-5 SEM görüntüleri. 27
Şekil 5.16:	Organojel-6'nın FT-IR spektrumu. 29
Şekil 5.17:	Organojel-6'nın termal analiz sonuçları (TGA 29

termogramı).

Şekil 5.18:	Organojel-6 SEM görüntüleri.	30
Şekil 5.19:	Organojel-1'in şişme grafiği.	31
Şekil 5.20:	Organojel-1'in DCM absorpsiyon grafiği.	32
Şekil 5.21:	Organojel-1'in DCM desorpsiyon grafiği.	32
Şekil 5.22:	Organojel-1'in t/Q'ya karşı t grafiği.	33
Şekil 5.23:	Organojel-2'nin şişme grafiği.	34
Şekil 5.24:	Organojel-2'nin DCM absorpsiyon grafiği.	34
Şekil 5.25:	Organojel-2'in DCM desorpsiyon grafiği.	35
Şekil 5.26:	Organojel-2'nin t/Q'ya karşı t grafiği.	35
Şekil 5.27:	Organojel-3'ün şişme grafiği.	36
Şekil 5.28:	Organojel-3'ün DCM absorpsiyon grafiği.	37
Şekil 5.29:	Organojel-3'ün DCM desorpsiyon grafiği.	37
Şekil 5.30:	Organojel-3'ün t/Q'ya karşı t grafiği.	38
Şekil 5.31:	Organojel-4'ün şişme grafiği.	39
Şekil 5.32:	Organojel-4'ün DCM absorpsiyon grafiği.	39
Şekil 5.33:	Organojel-4'ün DCM desorpsiyon grafiği.	40
Şekil 5.34:	Organojel-4'ün t/Q'ya karşı t grafiği.	40
Şekil 5.35:	Organojel-5'in şişme grafiği.	41
Şekil 5.36:	Organojel-5'in DCM absorpsiyon grafiği.	42
Şekil 5.37:	Organojel-5'in DCM desorpsiyon grafiği.	42
Şekil 5.38:	Organojel-6'nın şişme grafiği.	43
Şekil 5.39:	Organojel-6'nın şişme grafiği.	44
Şekil 5.40:	Organojel-6'nın DCM absorpsiyon grafiği.	44
Şekil 5.41:	Organojel-6'nın DCM desorpsiyon grafiği.	45
Şekil 5.42:	Organojel-6'nın t/Q'ya karşı t grafiği.	45
Şekil 5.43:	Organojelin su yüzeyinden seçici olarak benzen absorpsiyonu.	46
Şekil 5.44:	Sentezlenen organojelin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.	47
Şekil 5.45:	Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.	47
Şekil 5.46:	Sentezlenen organojelin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.	48
Şekil 5.47:	Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.	49
Şekil 5.48:	Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.	50
Şekil 5.49:	Organojelinin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.	50
Şekil 5.50:	Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM (boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonu.	51
Şekil 5.51:	Organojelinin su yüzeyinden seçimli olarak benzen	52

	absorbsiyonu.	
Şekil 5.52	Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.	52
Şekil 5.53:	Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.	53
Şekil 5.54:	Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.	54
Şekil 5.55:	Organojel-1'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	55
Şekil 5.56:	Organojel-2'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	56
Şekil 5.57:	Organojel-3'ün a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	56
Şekil 5.58:	Organojel-4'ün a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	57
Şekil 5.59:	Organojel-5'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	57
Şekil 5.60:	Organojel-6'nın a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.	58
Şekil 5.61:	Elde edilen organojellerin genel reaksiyon şeması ve görseli.	62

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Sentezlenen organojellerin özellikleri.	11



1. GİRİŞ

Petrol, modern endüstri dünyasında birçok kimyasal ve sentetik polimerin üretiminde temel bir hammadde olarak kullanılırken, aynı zamanda dünya genelinde en önemli enerji kaynaklarından biridir. Temiz enerjiye geçiş çabalarına rağmen, petrol üretimi büyük ölçekte devam etmektedir. Petrol İhraç Eden Ülkeler Birliği (OPEC)'nin 2017 yılının Nisan ayına dair verilerine göre, dünya genelindeki petrol üretimi günlük 64 milyon varil olarak kaydedilmiştir. Petrol arama, üretim ve taşıma işlemleri sırasında çevreye sızma veya dökülme gibi riskler her zaman mevcut olup, bu olaylar ciddi çevresel felaketlere yol açabilmektedir. Sadece ham petrol değil, endüstride çeşitli alanlarda kullanılan petrol türevleri ve organik çözücüler de çevreye yayıldığında büyük ekolojik zararlara neden olmaktadır. Petrol ve türevlerinin denizlere, yer altı ve yer üstü sularına karışması, bu ekosistemlerdeki canlıları tehdit etmekte ve çevreyi tahrip etmektedir. Ayrıca, bu tür sızıntılar su kaynaklarına ulaşarak insan sağlığını tehlikeye atmakta ve yaşam kalitesini olumsuz etkilemektedir. Petrol ve türevlerinin su ortamları dışında kara alanlarına da yayılması, benzer şekilde ciddi zararlar oluşturmakta, tarım alanlarının verimliliğini düşürerek bazı bölgelerin ekilemez hale gelmesine neden olmaktadır. Bu tür kirlilik olayları, çevre ve insan sağlığı üzerinde büyük tehditler oluşturmakla kalmayıp, aynı zamanda ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Bu nedenle, petrol ve türevlerinin çevreye yayılmasının önlenmesi ve yayıldığı takdirde etkin bir şekilde temizlenmesi, büyük bir özenle ele alınması gereken bir konudur.

Organik, inorganik ve biyolojik kirleticilerin suya çeşitli yollarla karışması, yer altındaki ve yer üstündeki su kaynaklarının kirlenmesine sebep olur. Organik kirleticilerin başlıca kaynakları arasında toksik organik çözücüler, yakıtlar ve petrol yer almaktadır. Petrol ve türevlerinin üretimi, taşınması, depolanması ve kullanımı son derece hassas ve dikkat gerektiren işlemler olup, bu süreçlerde yaşanabilecek tanker kazaları, rafineri kazaları veya doğal afetler gibi durumlar, petrol ve türevlerinin çevreye yayılmasına yol açabilmektedir. Bu nedenlerle, petrol ve petrol türevlerinden kaynaklanan kirliliğin çevreden hızlı ve etkili bir şekilde temizlenmesi oldukça önemlidir. Kirliliğin temizlenmesinde en çok tercih edilen yöntemler arasında mekanik çevreleme, kontrollü yakma, çöktürücü

ajanlarla kirleticilerin dibe çekilmesi ve absorbent malzemelerle temizlik yer almaktadır.



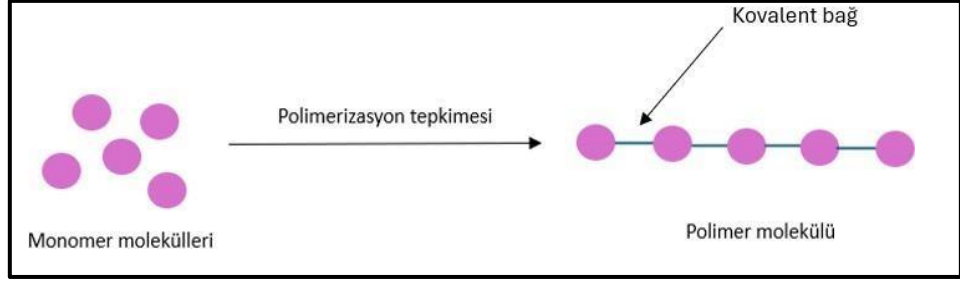
Şekil 1.1: Denize dökülen petrolün canlılara verdiği zararlar.

Ham petrol, petrol türevleri ve toksik organik çözücüler çevreye kısa ve uzun vadeli tehlikeler yaratabilir. Bu maddeler, su kaynaklarını kirleterek ya da besin teminini engelleyerek ekosistemleri ve canlıları tehdit etmektedir. Özellikle büyük miktarlarda balık yumurtası veya larvası petrole maruz kaldığında, balıklar, kabuklu deniz ürünleri ve diğer deniz canlıları ciddi şekilde zarar görebilir. Denize dökülen petrol ve türevlerinin canlılara verdiği etkiler Şekil 1'de örneklerle gösterilmiştir (Şekil 1.1).

1.1. Teorik

1.1.1. Tanımlar

Monomerler, küçük moleküler yapılara sahip olup, polimerleşme yeteneği gösteren fonksiyonel gruplar barındıran bileşiklerdir. Polimerler ise, birden fazla monomerin kovalent bağlarla birleşerek oluşturduğu büyük moleküllerdir. Şekil 1.2'de de görüldüğü gibi, uzun polimer molekülü, bir zincir şeklinde düşünülebilir ve her bir monomer bu zincirin halkalarını temsil eder. Bu nedenle, polimer moleküllerine sıklıkla "polimer zinciri" denir. Ayrıca, polimerlerin büyük yapıları nedeniyle, bu tür moleküllere "makromolekül" adı da sıkça kullanılır.



Şekil 1.2: Polimerizasyon tepkimesi.

1.1.1. Polimerik Jeller

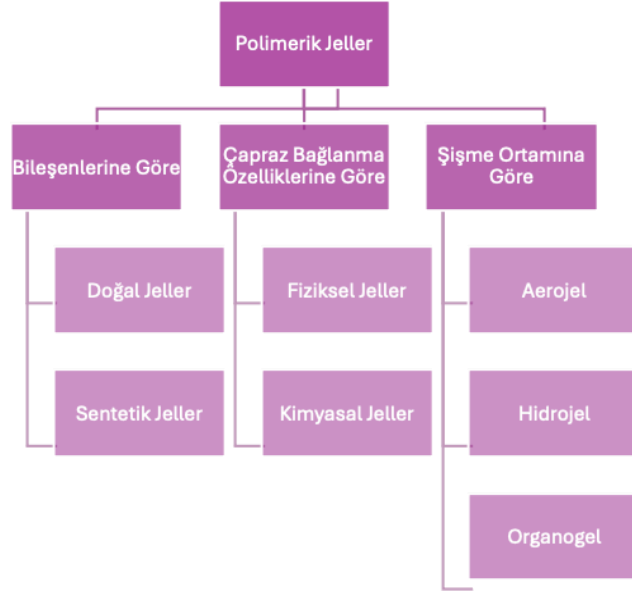
1.1.1.1. Polimerik Jellerin Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Çapraz bağlı ağ yapısına sahip polimer zincirlerinden oluşan polimerik jeller, sıvıları içerisine hapseden özel bir yapıya sahiptir. Bu jeller, ıslak, yumuşak ve katı bir görünüme sahip olmakla birlikte, geniş deformasyonlara karşı hassas olabilirler. Polimerik jeller, kendi ağırlıklarının birkaç katı kadar sıvı absorblama kapasitesine sahip olurlar [1],[2].

Çapraz bağlı polimerler, esnek zincirlerin birbirine bağlanarak oluşturduğu bir ağ yapısı şeklinde düşünülebilir. Bu ağ, solventle temas ettiğinde hacim olarak genişler ve genellikle başlangıçtaki boyutunun birkaç katına kadar şişer. Bir polimerin şişme kapasitesi, çapraz bağlanma yoğunluğuna, elastik özelliklerine, kullanılan çözücülere ve çevre sıcaklığına göre değişir [3]. Jellerin geniş deformasyon yeteneği, onları sert ve kuru malzemeler yerine tercih edilen bir seçenek haline getirir ve bu özellikleri, endüstriyel ve bilimsel alanlarda kullanımını giderek artırmaktadır. Polimerik jeller, bu özelliklere sahip olmaları nedeniyle bebek bezleri, su tutucular, ilaç salım sistemleri, iyon değiştirici reçineler, absorblayıcı malzemeler ve ayırma ajanları gibi birçok uygulamada endüstriyel ve bilimsel araştırmalar için sıkça kullanılmaktadır [4], [5].

1.1.1.1. Polimerik Jellerin Sınıflandırılması

Polimerik jeller, çapraz bağlanma özellikleri, bileşen içerikleri ve absorbladıkları çözücülere göre farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Bu jellerin en çok incelenen türleri ise, şişme ortamlarına bağlı olarak organojel, hidrojel ve aerogel/kserojel olarak gruplandırılmaktadır [6].



Şekil 1.3 Polimerik jellerin sınıflandırılması.

1.1.1.2. Hidrojel

Hidrojeller, suda çözünmeyen ancak hidrofilik özellik gösteren ve çapraz bağlı ağ yapılarında su moleküllerini hapsederek şişme yeteneği kazanan materyallerdir. Bu jeller, doğal polimerlerin çapraz bağlanması, doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen çapraz bağlı yapılar ve sentetik polimerik materyaller gibi çeşitli kaynaklardan türeyebilir [7]-[9]. Hidrojel türlerinden doğal olanlar, çapraz bağlı dekstran ve kollajen modifikasyonları ile elde edilenlerken; sentetik hidrojeller poli(akrilamit), poli(akrilik asit) ve poli(vinil alkol) gibi sentetik polimerlerden üretilir. Hidrojellerin sahip olduğu özellikler, onları yara tedavisi ve ilaç salım sistemleri gibi pek çok uygulama için uygun hale getirir [10],[11].

1.1.2.4. Aerojel

Aerojeller, bir jel içindeki sıvının havayla yer değiştirmesi sonucu oluşan katı maddelerdir. Yüksek poroziteye sahip ve geniş yüzey alanlarına sahip, düşük yoğunluklu materyallerdir [9]-[12]. Aerojel, hafifliği ve düşük yoğunluğu sayesinde farklı endüstrilerde tercih edilen bir malzeme olup, özellikle mükemmel ısı yalıtımı sağladığı için uzay araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Uzay giysileri ve uzay araçları gibi ekipmanlarda sıcaklık değişimlerini kontrol etmek amacıyla kullanılır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara karşı gösterdiği direnç sayesinde aerojel, yangın yalıtımı sağlamak amacıyla endüstriyel alanlarda ve

yangın güvenliği sistemlerinde de önemli bir rol oynamaktadır. Aerojel, aşınmaya karşı dirençli kaplamalar ve su geçirmez özelliklere sahip malzemeler için de yaygın olarak kullanılmaktadır [13]. Düşük yoğunluğu, aerjeli uçaklar ve uzay araçları gibi hafif yapılar ve taşıma sistemleri için ideal bir malzeme haline getirmektedir. Ayrıca, kimyasal ve biyolojik maddeleri filtrelemek amacıyla aerjel, kimyasal ve biyolojik filtrasyon sistemlerinde de etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Aerojelin yüksek yüzey alanı ve hafif yapısı, aynı zamanda enerji depolama cihazlarında, özellikle bataryalar ve süperkapasitörlerde kullanımını artırmaktadır. Tüm bu benzersiz özellikler, aerjeli yalnızca bilimsel araştırmalarda değil, aynı zamanda birçok endüstriyel ve ticari uygulama için de önemli bir malzeme haline getirmektedir [14]-[17].

1.1.2.5 Organojel

Organojeller, hidrofobik özellik gösterir ve organik çözücülerde çözünmezler; ancak çapraz bağ yapıları sayesinde bu çözücülerini absorblayarak şişme kapasitesine sahiptirler. Bu jeller, hızlı ve yüksek kapasiteli absorpsiyon özellikleriyle dikkat çekerler. Organojeller, petrol atıklarının temizlenmesi, yağlama endüstrisi, farmasötik uygulamalar ve kozmetik sektörleri gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır [17].

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Petrol ve petrol türevleri çevreye yayıldığında, bu kirleticilerin ortadan kaldırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. "Booms" ve "Skimmers" sistemleri, petrolün su yüzeyine yayılmasını engelleyip, su yüzeyinden mekanik olarak toplanmasını sağlar. Yerinde yakma yöntemi, petrolün yayıldığı alanda ateşle yakılarak imha edilmesini amaçlar; ancak bu yöntemin etkili olabilmesi için petrol tabakasının su yüzeyinde belirli bir kalınlığa ulaşması gerekir ve yanma sırasında çıkan toksik dumanlar çevreye zarar verebilir. Bir diğer yöntem, kimyasal dağıtıcılar kullanarak petrolün su yüzeyinde dağılmasını sağlamaktır. Bu yöntem, çevresel hassasiyetin yüksek olduğu bölgelerde tercih edilebilir, ancak kimyasal maddelerin toksik etkileri ve sınırlı etkinlik gibi dezavantajları vardır. Ayrıca, petrolün su yüzeyinde katılaşmasını sağlamak amacıyla jelleştirme ajanları kullanılabilir. Bu ajanlar, petrol tabakasını katılaştırarak toplama işlemini kolaylaştırır, ancak geri kazanımı zorlaştırabilir ve fazla madde kullanımına yol açabilir. Petrolün ayrıştırılması için bakteriyel yöntemler de uygulanabilir, ancak bu süreç uzun zaman alır ve genellikle haftalar hatta yıllar sürebilir. Karasal alanlardaki petrol sızıntıları ise vakum, mekanik taşıma, kimyasal temizleyiciler veya sorbentlerle temizlenir. Petrolün sorbentlerle emilmesi, özellikle etkili ve verimli bir temizleme yöntemi olarak öne çıkmaktadır. Bu sorbentler, sentetik (plastik), doğal (yosun) veya inorganik (kil) materyallerden yapılabilir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, sorbent kullanımı daha yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay uygulama gibi avantajlar sunar.

Petrol ve türevleriyle etkileşime girerek çözünmeyen etkili bir sorbent elde etmek için çapraz bağlı polimerlerin sentezi önemli bir yaklaşımdır. Petrol ve türevleri için geliştirilmiş sorbentlerin sahip olması gereken bazı temel özellikler arasında hidrofobik yapı, yüksek absorpsiyon kapasitesi, hızlı absorpsiyon hızı, yeniden kullanılabilirlik, düşük maliyet, toksik olmayan yapılar ve su yüzeyinde kalabilme gibi faktörler yer almaktadır.

Petrol ve organik çözücülerin absorblanması amacıyla kullanılan organojeller hakkında geniş bir literatür bulunmaktadır. Çeşitli kauçuk türleri kullanılarak makrogözenekli organojeller sentezleyen bir araştırmada, bu organojellerin petrol temizliği için tekrar kullanılabilen sorbentler olarak ne kadar etkin olduğunu

incelenmiştir. Organojellerle yapılan sorpsiyon testleri, bu materyallerin su yüzeyinden petrol ve petrol türevlerini etkili bir şekilde uzaklaştırabileceğini göstermiştir [18].

Zhang ve arkadaşlarının yürüttüğü bir araştırmada, organojeller ve gözenekli malzemelerin absorpsiyon süreçlerinin entegrasyonu ile PDMS tabanlı yeni petrol absorblayıcı materyaller geliştirilmiştir. Araştırma, absorblayan petrol veya organik çözücünün %80'inden fazlasının, dayanıklı ve esnek PDMS petrol absorblayıcıların sıkıştırılmasıyla geri kazanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, üretilen absorblayıcı malzemelerin kapasitesinde herhangi bir azalma olmaksızın ve kendi ağırlığını kaybetmeden, 20 kez kullanılabileceği belirlenmiştir [19].

Çapraz bağlı polimerler, geniş bir uygulama yelpazesi sunarak kimyasal araştırmalarda ve endüstride önemli bir yer edinir. Bu polimerler, su arıtımı, kromatografi, biyomedikal ve biyokimyasal alanların yanı sıra, katı-faz organik sentez, enzim immobilizasyonu, toprak işlemleri, solvent ve iyon ayırma ile petrol temizliği gibi birçok alanda kullanılır. Petrol sızıntılarının çevre üzerinde oluşturduğu olumsuz etkiler arttıkça, petrol absorbentlerine olan ihtiyaç da artmış ve bu alandaki araştırmalar ivme kazanmıştır [20].

2.1. Organojellerin Absorbent Malzeme Olarak Kullanılması

Organik sıvılara karşı hidrofobik özellikler gösteren organojeller, çevresel kirliliğin azaltılması ve petrol sızıntılarının temizlenmesi gibi alanlarda etkili absorbent malzemeler olarak kullanılmaktadır. Absorbentler, sıvıları emip tutabilen malzemelerdir ve petrol ya da organik çözücülerle etkileşimde bulunabilmek için oleofilik veya hidrofobik özelliklere sahip olmaları gerekir. Petrol ve çözücüler, absorbent malzemenin gözeneklerine nüfuz ederek burada birikir. Petrol ve çözücü kirliliği arttıkça, absorbent jeller üzerine yapılan araştırmalar daha da önem kazanmıştır. Bir absorbent malzeme için gerekli olan özellikler arasında polimerik jellerin hızlı şişme kapasitesi, yüksek solvent emme potansiyeli, tekrar kullanılabilirlik ve iyi seçicilik bulunur. Petrol ve organik çözücülerin temizlenmesinde yaygın olarak kullanılan suya karşı dirençli çapraz bağlı polimerler arasında alkil akrilat ve aromatik polimerler öne çıkar.

Literatürde, petrol ve organik çözücülerin emilimi için geliştirilen organojeller hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Bir araştırmada, farklı kauçuk türlerinden makrogözenekli organojeller üretilmiş ve bu kauçukların petrol temizleme yetenekleri ile yeniden kullanılabilirlikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan sorpsiyon testleri, organojellerin petrol ve petrol türevlerini su yüzeyinden etkili bir şekilde uzaklaştırmada oldukça verimli olduklarını ortaya koymuştur [21].

2.2. Petrol ve Toksik Organik Solventlerin Çevresel Etkileri: Deniz Kirliliği ve Ekosistem Üzerindeki Tehditler

Çevre ve su kirliliği açısından en büyük tehditlerden biri endüstriyel atıklar, organik çözücü sızıntıları ve ham petrol döküntüleridir. Petrolün üretimi, taşınması, depolanması ve kullanımı son derece dikkatli yönetilmesi gereken süreçlerdir, çünkü bu işlemler sırasında her an sızıntı veya dökülme riski ortaya çıkabilir. Savaşlar, rafineri kazaları, tanker kazaları ve doğal afetler gibi olaylar, petrol ve türevlerinin çevreye hızla yayılmasına neden olabilir [21]. Dünya genelinde her yıl yaklaşık 2 milyon ton petrol denizlere karışmakta, bunun sadece %18'i rafineri faaliyetleri, deniz operasyonları ve tanker kazalarından ortaya çıkmaktadır [22]. 1991 yılında Kuveyt'teki savaş sırasında petrol depolama tanklarının patlaması sonucu denize büyük miktarda petrol sızmış ve çevre felaketi yaşanmıştır. 2010'da Meksika Körfezi'nde gerçekleşen Deepwater Horizon petrol platformu patlaması, çevresel anlamda yıkıcı sonuçlar doğurmuştur. Bu tür petrol sızıntıları, okyanuslardaki kirliliğin çevresel ve ekonomik etkilerini derinlemesine incelemeyi gerektiren bir mesele haline gelmiştir [23],[24].

Petrolün yanı sıra, suya çözünebilir ve çözünebilir organik çözücüler gibi küçük organik moleküllerin su kaynaklarından uzaklaştırılması da büyük önem taşır. Petrol, çözünürlükleri kısmi olan organik hidrokarbonlarla doludur ve benzen, toluen, etil benzen, ksilen (BTEX), polisiklik aromatik hidrokarbonlar, fenantren, naftalen, organik asitler, fenol ve alkil fenoller gibi maddeler içerir [25]. BTEX gibi çözücüler, yüksek çözünürlükleri ve toksik özellikleri nedeniyle hızla yayılabilir ve çevre kirliliğine yol açabilir. Bunun dışında, diklorometan (DCM) gibi bir diğer organik çözücü, eczacılık, kimya, tekstil, metal işleme ve petrol endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan, aynı zamanda yeraltı sularına ve atık sulara karışabilen zehirli bir bileşiktir. DCM, su ekosistemleri üzerinde zararlı

etkiler yaratabilir ve hayvanlar ile insanlar için kanserojen özellik taşıyabilir. Çevresel ve sağlık açısından ciddi riskler oluşturmaya rağmen, DCM hala imalat süreçleri, buharlaşma ve kazalar sonucunda çevreye salınmaktadır [26].

Bir diğer ciddi kirletici madde, metil tersiyer bütül eter (MTBE) olup, su kirliliğine yol açan organik bir bileşiktir. MTBE, uçucu bir bileşik olup, benzine oksijen eklemek amacıyla kullanılır ve özellikle son yıllarda Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da içme suyu kaynaklarına karışarak önemli bir çevresel sorun teşkil etmiştir. MTBE, benzindeki yüksek konsantrasyonu nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmakta; kas ve sinir sistemi üzerinde zararlar meydana getirebilmekte, gözlerde yanma ve tahrişe yol açmaktadır. Kimyasal yapısı gereği su ve toprakta kolayca hareket edebilen bu madde, yeraltı depolama tankları veya borulardan sızarak çevreye karışabilir. Bu durum, hem ekosistemler hem de canlılar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [25],[26].

Petrolün yanı sıra, sudan arındırılması gereken diğer önemli kirleticiler arasında, suda çözünebilen ve çözünmeyen organik çözücüler yer almaktadır. Petrol, çözünürlükleri farklı olan birçok organik hidrokarbon içerir. Bu maddeler arasında benzen, toluen, etil benzen, ksilen (BTEX), fenantren, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, naftalen, organik asitler, fenol ve alkil fenoller bulunmaktadır. Özellikle BTEX gibi çözücüler, suya yüksek çözünürlükleri sayesinde hızla yayılabilmekte ve toksik özellikleri nedeniyle çevreye ciddi zararlar verebilmektedir. Bu nedenle, bu tür organik çözücülerin temizlenmesi, çevre kirliliğiyle mücadelede kritik öneme sahiptir [26].

Kimya, eczacılık, tekstil, metal işleme ve petrol sektörlerinde sıkça kullanılan diklorometan (DCM), toksik ve uçucu bir çözücü madde olarak bilinir. Aynı zamanda yeraltı suları ve atık sularında da bulunan DCM, su ekosistemleri üzerinde olumsuz etkiler yaratır ve hem hayvanlar hem de insanlar için kanserojen özellik gösterir. DCM'nin çevresel ve sağlık üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle kullanımı kısıtlanmış olsa da, bu bileşik hala imalat süreçleri, buharlaşma, kazalar ve boya çıkarıcılar gibi endüstriyel faaliyetler aracılığıyla çevreye salınmaya devam etmektedir [25],[26].

3. MATERİYAL METOT

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu proje için monomer olarak polikaprolakton triol (PCT) (Sigma Aldrich) kullanılmış olup, çapraz bağlayıcılar olarak 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) (Sigma Aldrich), Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) (Sigma Aldrich) ve Tetraetil ortosilikat (TEOS) (Sigma Aldrich) tercih edilmiştir. Şişme testlerinde kullanılan solventler arasında ise diklorometan (DCM) (Sigma Aldrich), tetrahidrofuran (THF) (Sigma Aldrich), benzen (Sigma Aldrich), toluen (Sigma Aldrich), metil tersiyer bütül eter (MTBE) (Fluka), ksilen (Analar NORMAPUR) ve etil benzen (Sigma Aldrich) yer almaktadır. Bu solventler ticari olarak alınmış olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Saf su, su ile yapılan şişme testlerinde kullanılmıştır. Ayrıca, şişme testlerinde kullanılan benzin ve Euro dizel, British Petroleum (BP) tarafından temin edilmiş, ham petrol ise Türkiye Petrol Rafinerileri AŞ. (TÜPRAŞ) tarafından sağlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Organojellerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı ile analiz edilmiştir. Termal analizler, Mettler Toledo TGA/SDTA 851 cihazı ile azot atmosferinde 25 °C ile 900 °C arasında, 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Solvent ve organojel etkileşimini artırmak için, şişme testlerinde Innova 2000 platform shaker karıştırıcıdan yararlanılmıştır. Polimerlerin morfolojik özellikleri ise Philips XL 30 SFEG taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla incelenmiştir.

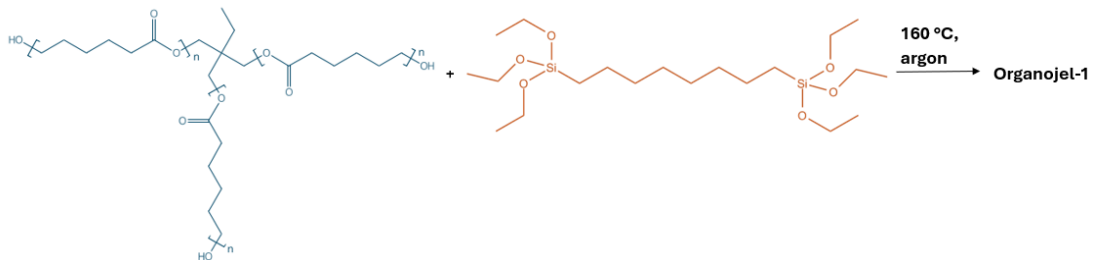
3.1. Organojellerin Sentezi

Polikaprolakton triol monomeri (Mw: 300 g/mol ve Mw: 900 g/mol) ile çapraz bağlayıcı olarak kullanılan 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO), Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) ve Tetraetil ortosilikat (TEOS) bileşenlerinin polikondenzasyonu ile organojel, tek adımda sentezlenmiştir. Bu işlem, inert atmosferde ve 160°C sıcaklıkta kütle-yığın polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1: Sentezlenen organojellerin özellikleri.

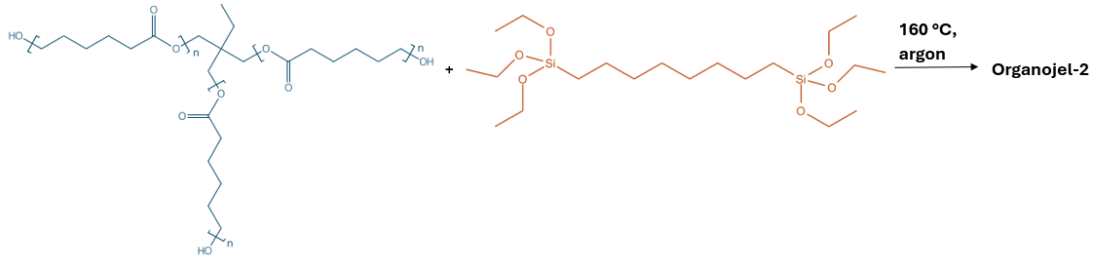
Polimer Adı	Polimer Kodu	Reaksiyon Koşulları	Polimerin görünümü
Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO)	Organojel-1	160 °C, 6 saat	Şeffaf, renksiz
Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO)	Organojel-2	160 °C, 4 saat	Şeffaf, renksiz
Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS)	Organojel-3	160 °C, 6 saat	Şeffaf, açık sarı
Polikaprolakton triol (Mw: 300) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS)	Organojel-4	160 °C, 5 saat	Şeffaf, açık sarı
Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)	Organojel-5	160 °C, 1 gün	Şeffaf, renksiz
Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)	Organojel-6	160 °C, 1.5 gün	Şeffaf, renksiz

3.1.1. Organojel-1 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) Sentezi)

**Şekil 3.1:** Organojel-1 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO)) Sentezi

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 900) ve 0.122 g 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO), argon gazı ile basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına alındı ve 160 °C’de reaksiyona sokuldu. 6 saat sonra jelleşme oluştu ve reaksiyon durduruldu. Sentezlenen çapraz bağlı polimerin reaksiyon şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Sonrasında, çapraz bağlı polimer sırasıyla su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandı ve kurutularak camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edildi.

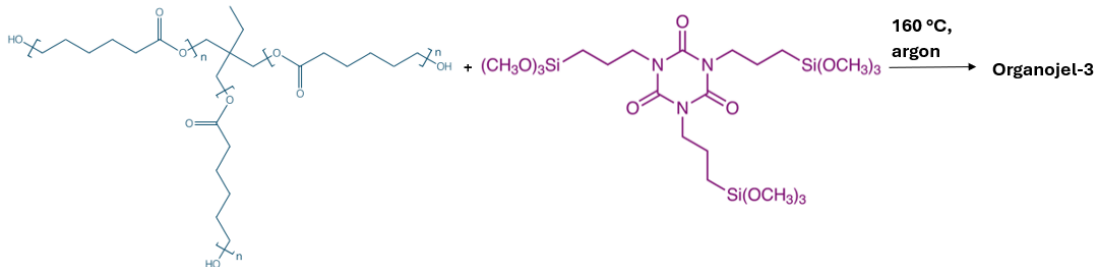
3.1.2. Organojel-2 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) Sentezi)



Şekil 3.2: Organojel-2 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / 1,8-Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO) Sentezi)

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 300) ve 0.366 g 1,8 Bis(trietoksisilil)oktan (BTESO), argon gazı altında basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına yerleştirilip, 160 °C’de reaksiyona sokulmuştur. 4 saat sonunda jelleşme gözlemlenmiş ve reaksiyon durdurulmuştur. Sentezlenen çapraz bağlı polimer için reaksiyon şeması Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Çapraz bağlı polimer, su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edilmiştir.

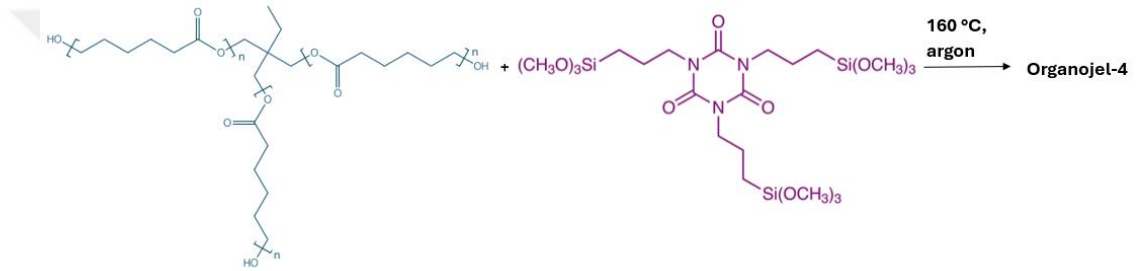
3.1.3. Organojel-3 Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) Sentezi



Şekil 3.3: Organojel-3 Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS) Sentezi

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 900) ve 0.122 g Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS), argon gazı altında basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına alınıp, 160 °C’de reaksiyona sokulmuştur. 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda jelleşme gözlemlenmiş ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Sentezlenen çapraz bağlı polimerin reaksiyon şeması Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Çapraz bağlı polimer, sırasıyla su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edilmiştir.

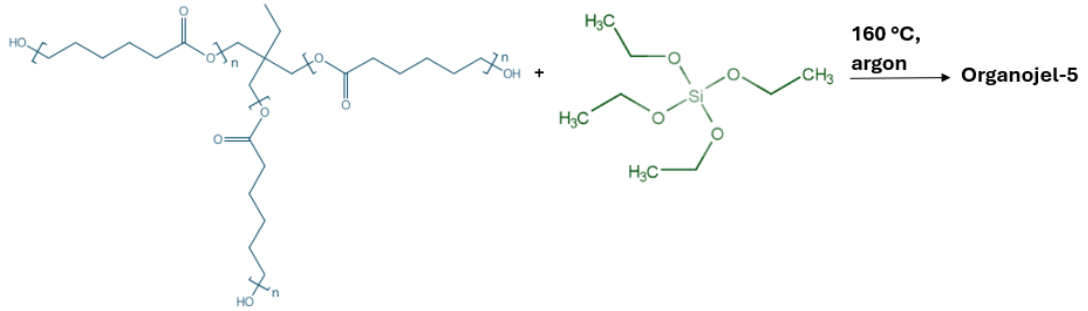
3.1.4. Organojel-4 (Polikaprolakton triol (Mw: 300) / Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS)) Sentezi



Şekil 3.4: Organojel-4 (Polikaprolakton triol (Mw: 300) / Tris[3 (trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS)) Sentezi

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 300) ve 0.342 g Tris[3-(trimetoksisilil)propil] izosiyanürat (ICS), argon gazı altında basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına alınarak, 160 °C’de reaksiyona sokulmuştur. 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda jelleşme gözlemlenmiş ve reaksiyon durdurulmuştur. Çapraz bağlı polimer için reaksiyon şeması Şekil 3.4’te yer almaktadır. Elde edilen çapraz bağlı polimer, sırasıyla su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edilmiştir.

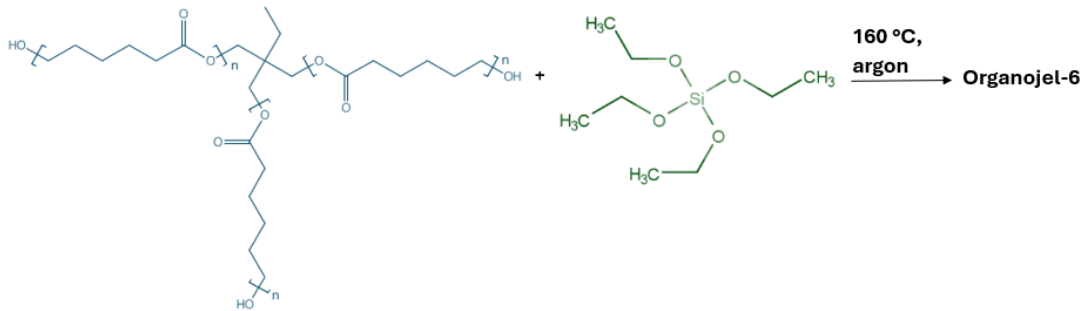
3.1.5. Organojel-5 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi



Şekil 3.5 Organojel-5 (Polikaprolakton triol (Mw: 900 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 900) ve 0.347 g Tetraetil ortosilikat (TEOS), argon gazı altında basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına alınıp, 160 °C’de reaksiyona sokulmuştur. 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda jelleşme gözlemlenmiş ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon şeması Şekil 3.5’te verilmiştir. Elde edilen çapraz bağlı polimer, sırasıyla su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edilmiştir.

3.1.6. Organojel-6 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi



Şekil 3.6: Organojel-6 (Polikaprolakton triol (Mw: 300 g/mol) / Tetraetil ortosilikat (TEOS)) Sentezi

0.5 g polikaprolakton triol (Mw: 300) ve 2.083 g Tetraetil ortosilikat (TEOS), argon gazı altında basınca dayanıklı bir reaksiyon kabına alınıp, 160 °C’de reaksiyona sokulmuştur. 6 saatlik sürenin sonunda jelleşme gözlemlenmiş ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Sentezlenen çapraz bağlı polimer için reaksiyon

şeması Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Elde edilen çapraz bağlı polimer, sırasıyla su, etil alkol, aseton ve diklorometan (DCM) ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve camsı, şeffaf ve renksiz bir polimer elde edilmiştir.

4.4. Organojellerin Çözünür Fraksiyonlarının Uzaklaştırılması, Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorbsiyon Kinetiği

4.4.1. Çözünür Fraksiyonların Uzaklaştırılması

Sentezlenen organojellerin içinde çözünmeyen yapıların yanı sıra çözünebilir fraksiyonlar da bulunmaktadır. Bu çözünebilir kısımlar "çözünür fraksiyon" olarak adlandırılır. Şişme testinin doğru bir şekilde yapılabilmesi için, bu çözünür fraksiyonların polimerin ana yapısından ayrılması gerekmektedir. Bu işlem, polimerin yapısına zarar vermemek amacıyla uygun organik çözücülerle gerçekleştirilebilir. Bu projede, bu işlemi yapmak için diklorometan kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler, bu çözücülerde çözünmeden şişme özelliği göstermektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda, polimerler sürekli çalkalayıcıda 24, 48 ve 72 saat süreyle çözücüyle etkileşimde bırakılarak, polimerdeki çözünür fraksiyonlar uzaklaştırılmıştır. Polimer içindeki çözünür fraksiyon yüzdesi aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünür Fraksiyon (ÇF) (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100 \quad (1.1)$$

W_0 : Çapraz bağlı polimerin ekstraksiyondan önceki ağırlığı

W : Çapraz bağlı polimerin ekstraksiyondan sonraki ağırlığı

4.4.2. Şişme Testi

Çözünür fraksiyonların uzaklaştırılmasının ardından, şişme testleri uygulanmıştır. Miktarı bilinen sorbent örneği, toksik organik sıvılarla dolu şişelere daldırılarak, etkileşimi artırmak amacıyla sürekli çalkalayıcıda bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında sıvıların içerisine daldırılmış olan örnekler şişelerden çıkarılarak kapalı bir sistemde tartım yapılmıştır. Sorbentlerin

şişme kapasiteleri meydana gelen ağırlık değişimlerinin hesaplanması ile aşağıdaki formül kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sorbentlerin su ve toksik organik solventlerdeki şişme kapasiteleri belirlendikten sonra, şişme özelliklerinin detaylı incelenmesi amacıyla absorpsiyon kinetiği, desorpsiyon kinetiği ayrıca incelenmiştir. Kişisel ve cihazlardan kaynaklanan hataların minimuma indirmek amacıyla şişme testleri en az dört ölçümün ortalaması alınarak, tekrar edilebilirlik oranları tespit edilecektir.

$$\text{Absorpsiyon Kapasitesi \%} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1.2)$$

W_d : Kuru polimerin ağırlığı, W_s : Şişmiş polimerin ağırlığı

4.4.3. Absorpsiyon Kinetiği

Polimerin maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı diklorometan (DCM) ile organojellerin absorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Metal kafesler içerisine, belirli miktarda polimer örneği konulmuştur. Ardından bu metal kafesler, DCM içeren şişelere batırılmış ve polimer-solvent etkileşimini artırmak için sürekli çalkalayıcıda bekletilmiştir. 5-10 dakika aralıklarla, metal kafesler şişelerden çıkarılmış ve yüzeyinde biriken fazla solvent kağıt havlu ile temizlenmiştir. Son aşamada, metal kafeslerin kapalı bir ortamda tartılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmiştir.

Aşağıda, birinci mertebeden absorpsiyon kinetiği sunulmaktadır.

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_{\max} - Q) \quad (1.3)$$

$Q_{\max}$, organojelin en yüksek solvent absorblama kapasitesini, Q ise t zamanındaki solvent absorblama kapasitesini ifade etmektedir. k , absorpsiyonun kinetik sabitidir. Yukarıda verilen denklemin integrasyonu, aşağıdaki denklemle sonuçlanmaktadır.

$$\ln\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q}\right) = k_1 t \quad (1.4)$$

Birinci mertebeden şişme kinetiği, zamana (t) karşı n (Q_{max}/Q_{max} - Q) grafiklerinin doğrusal bir ilişki göstermesiyle doğrulanır. Aşağıda ikinci mertebeden şişme kinetiği denklemi yer almaktadır:

$$\boxed{\frac{dQ}{dt} = k^2(Q_{max} - Q)^2} \quad (1.5)$$

Bu denklemin integrasyonu yapıldığında, aşağıdaki denklem ortaya çıkmaktadır.

$$\boxed{\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_{max}^2} + \frac{1}{Q_{max}} t} \quad (1.6)$$

Eğer zamana (t) karşı t / Q grafiği doğrusal bir ilişki gösteriyorsa, şişme ikinci mertebeden kinetiği izlemektedir.

4.4.4. Desorbsiyon Kinetiği

Absorbsiyon kinetiği tamamlandığında, jelin absorbladığı solventin salınma süreci incelenmiş ve bu değişim zamanla nasıl geliştiği gözlemlenerek desorpsiyon kinetiği belirlenmiştir. Organojel içeren metal kafes, absorpsiyon testi sonrası 24 saat bekletildikten sonra solventten çıkarılmış, fazlalık solvent kağıt havlu ile temizlendikten sonra ilk tartım yapılmıştır. Bu ilk tartımın ardından, metal kafes açık havada bırakılarak, 5-10 dakikalık aralıklarla tartım yapılarak, jeldeki ağırlık değişiminden solventin desorpsiyonu izlenmiştir. Uçucu solventler için açık havada bırakma yöntemi kullanılmış, uçucu olmayan solventler için ise ekstraksiyon ve sıkma gibi tekniklerle organojelden ayrılan kirleticilerin geri kazanılabilirliği incelenmiştir.

4.4.5. Su Yüzeyinden Organik Kirleticilerin Alınmasında Organojellerin Performansının Değerlendirilmesi

Solvent ve petrol ortamlarındaki absorbent kapasitesinin belirlenmesinin ardından, bu kirleticilerin su yüzeyinden alınmasına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Bu süreçte, belirlenen kapasitelere sahip organojellerle su/organik solvent, su/ham petrol, tuzlu su/organik solvent ve tuzlu su/ham petrol ortamlarında şişme ölçümleri yapılmıştır. Bu testlerde, ortamda bulunan suyun varlığı ve türünün absorbentin kapasitesine olan etkisi gözlemlenmiştir.

4.4.6. Organojellerin Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Absorbsiyon kapasiteleri, absorbsiyon ve desorpsiyon kinetikleri belirlendikten sonra, tüm veriler titizlikle incelenmiş ve en uygun absorbentler seçilmiştir. Absorbentlerin yeniden kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla, aynı polimer örneği ile solvent absorbsiyon ve desorpsiyon döngüsü birden fazla kez tekrarlanmış ve bu süreçte absorbentin kapasitesinde herhangi bir değişiklik olup olmadığı değerlendirilmiştir.



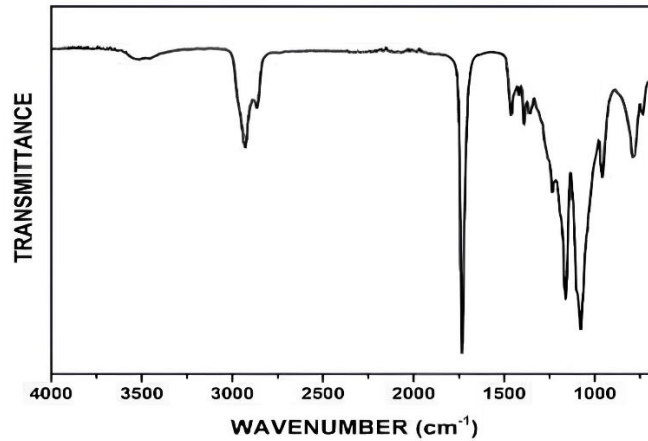
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Organojellerin Karakterizasyonu

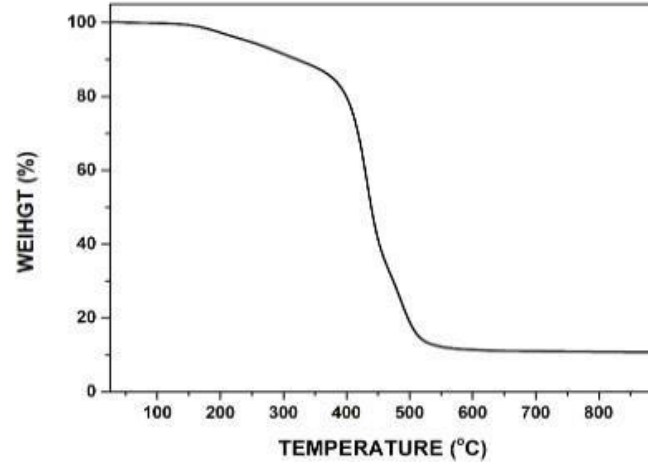
Polimerlerin karakterizasyonu FTIR yöntemiyle gerçekleştirilmiş, termal özellikleri TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ile değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra, polimerlerin morfolojik özellikleri Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla belirlenmiştir.

5.2 Organojel-1'in Karakterizasyonu

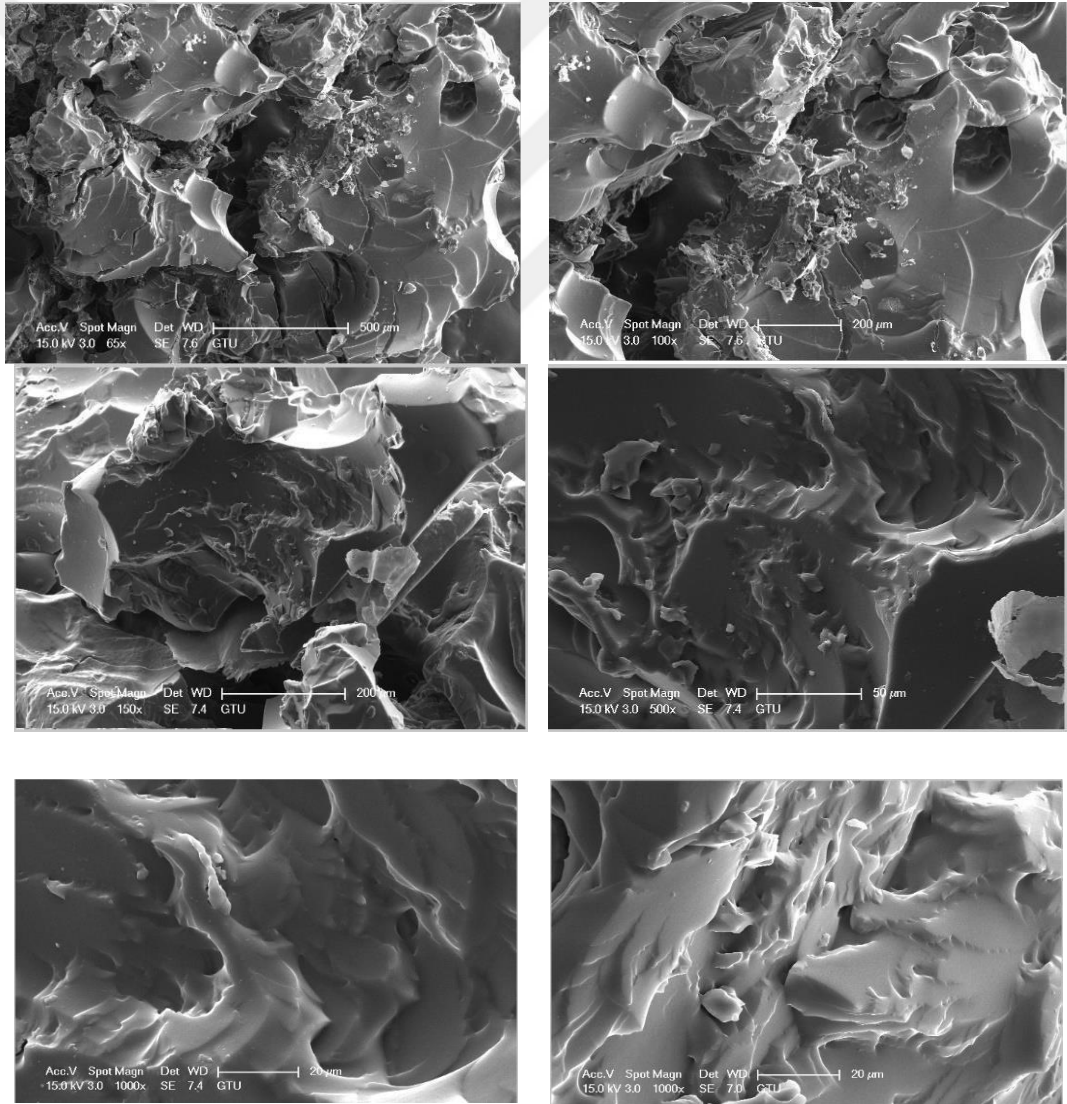
Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde $3192\text{--}3629\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş – OH gerilim pikleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, $2825\text{--}2962\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: Organojel-1'in FT-IR spektrumu.



Şekil 5.2: Organojel-1'in termal analiz sonuçları (TGA termogramı).



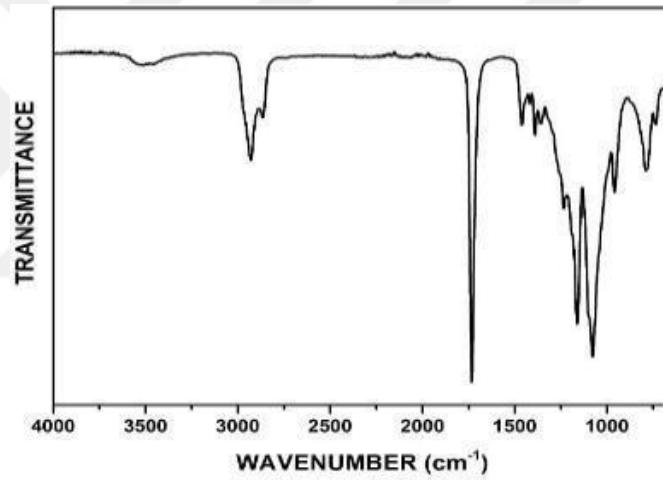
Şekil 5.3: Organojel-1 SEM görüntüleri.

Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 208-509 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.2).

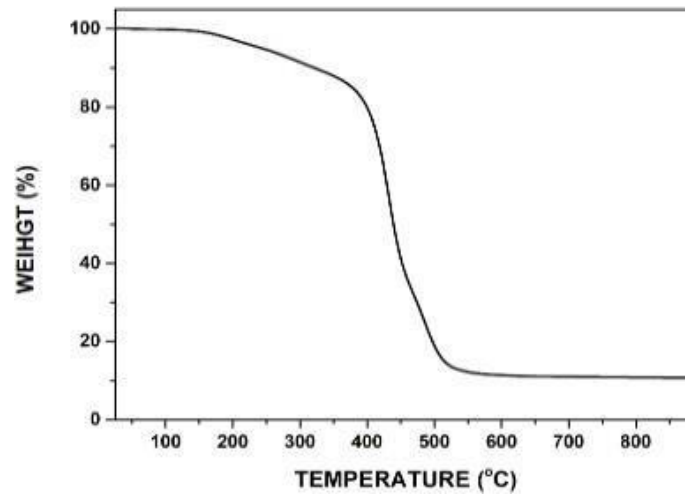
SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-1'in ağ ve gözenekli yapıları açıkça gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.3).

5.3. Organojel-2'in Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde $3192\text{-}3629\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş – OH gerilim pikleri, $2825\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.4).

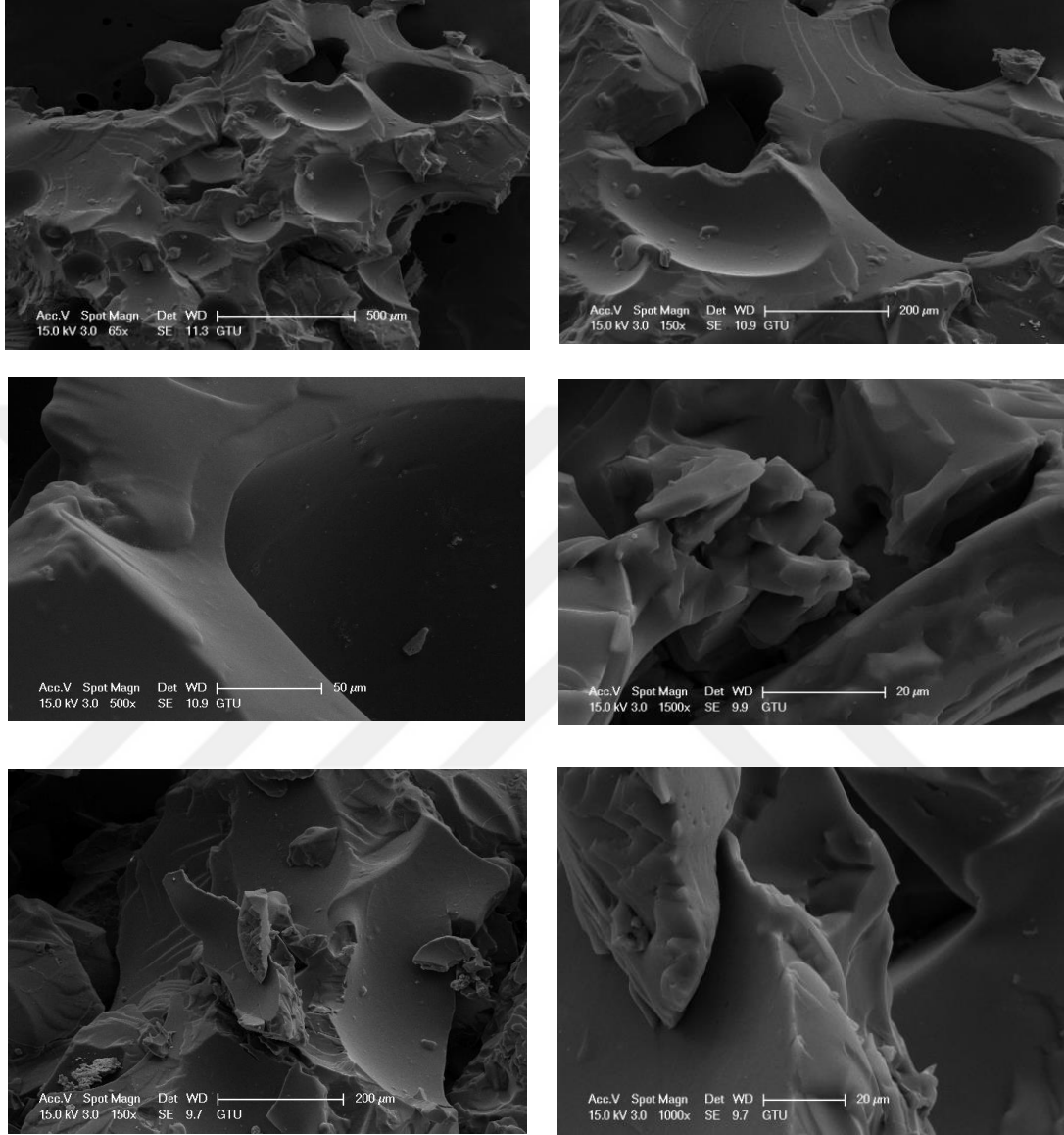


Şekil 5.4 Organojel-2'in FT-IR spektrumu.



Şekil 5.5 Organojel-2'nin termal analiz sonuçları (TGA termogramı).

Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 212-514 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.5).



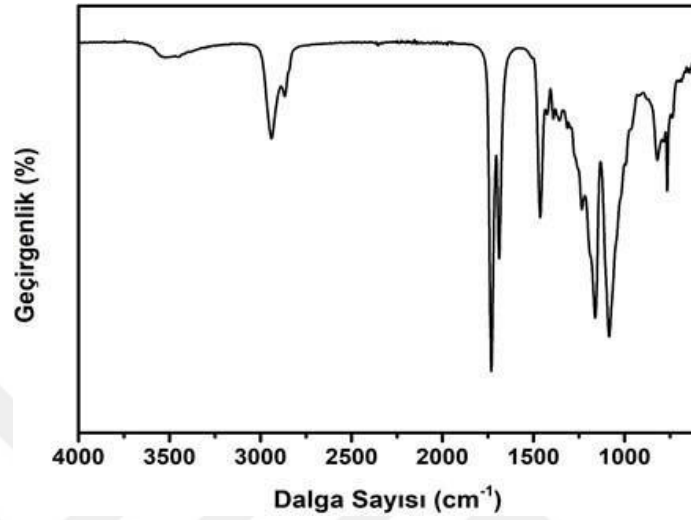
Şekil 5.6 Organojel-2 SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-2'nin ağ ve gözenekli yapısı açıkça gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.6).

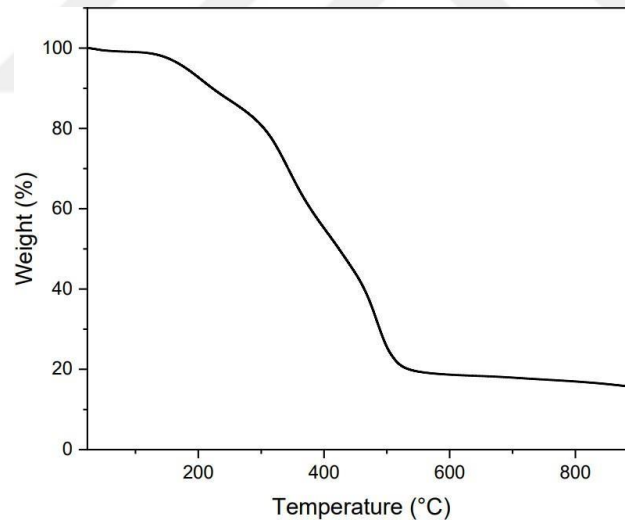
5.4. Organojel-3'ün Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar

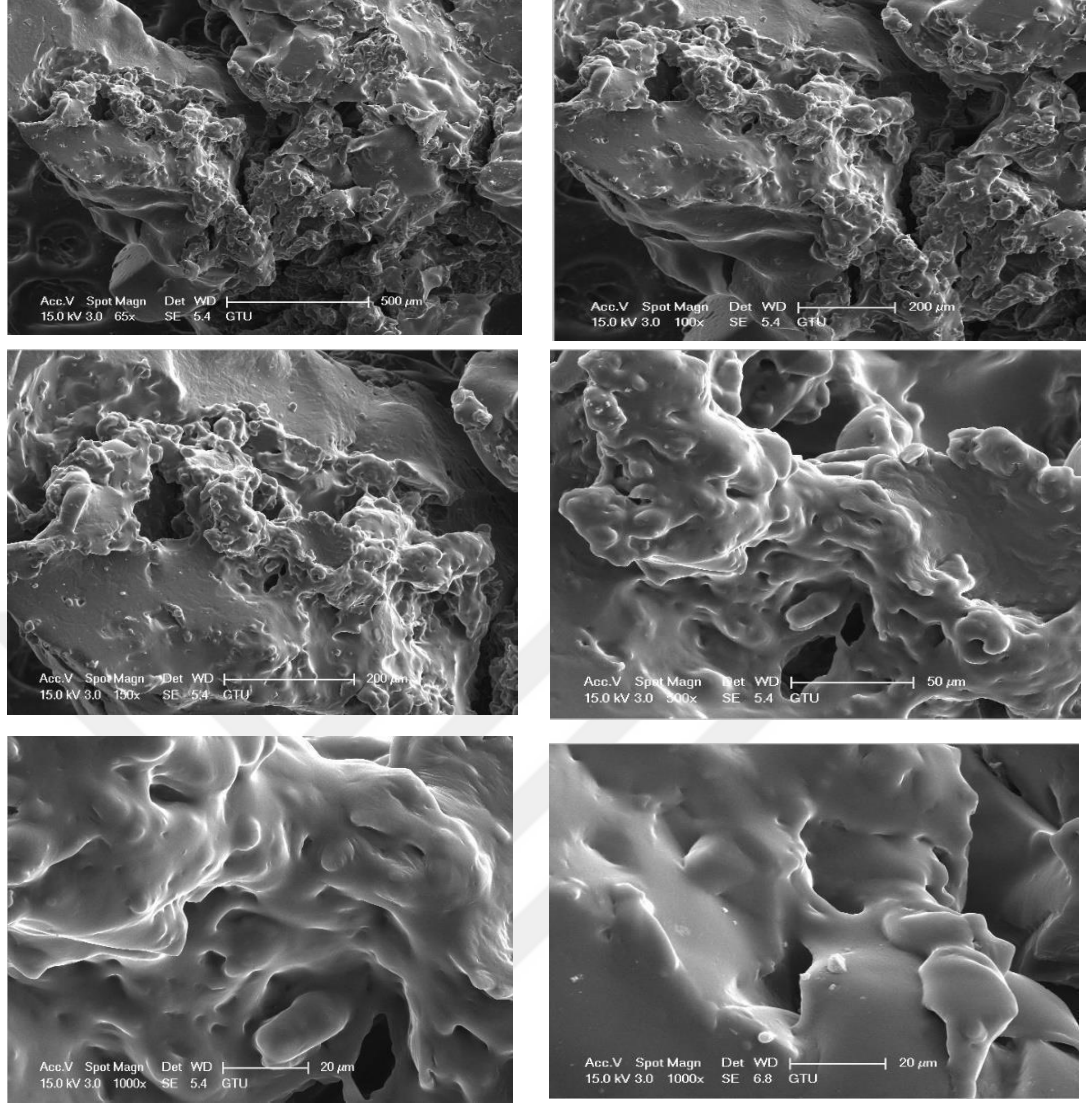
incelendiğinde $3192\text{-}3629\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş – OH gerilim pikleri, $2825\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7: Organojel-3'ün FT-IR spektrumu.



Şekil 5.8: Organojel-3'ün termal analiz sonuçları (TGA termogramı).



Şekil 5.9: Organojel-3 SEM görüntüleri.

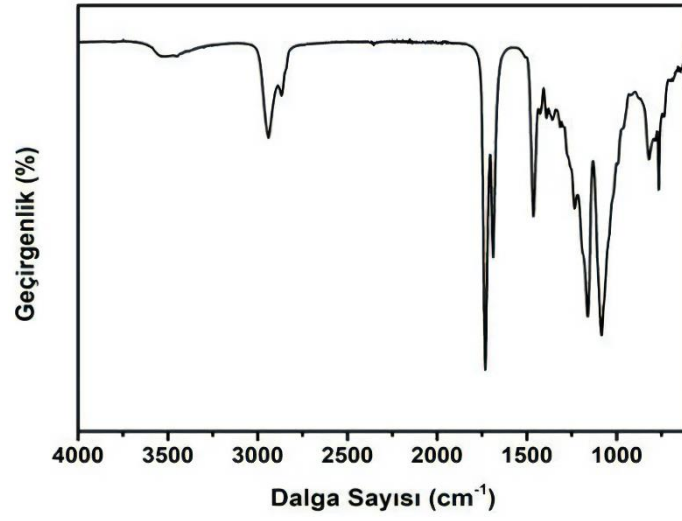
Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 201-521 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.8).

SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-3'ün ağ ve gözenekli yapıları açıkça gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.9).

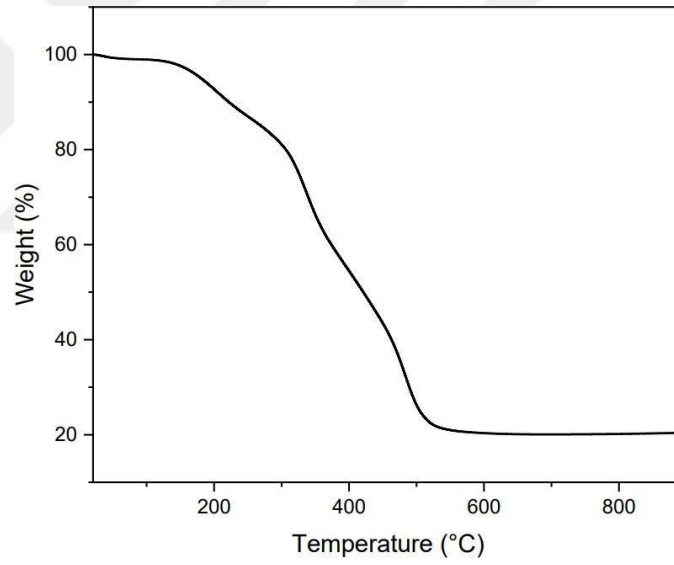
5.5. Organojel-4'ün Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde $3192\text{-}3629\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş – OH gerilim pikleri, $2825\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O

gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.10).

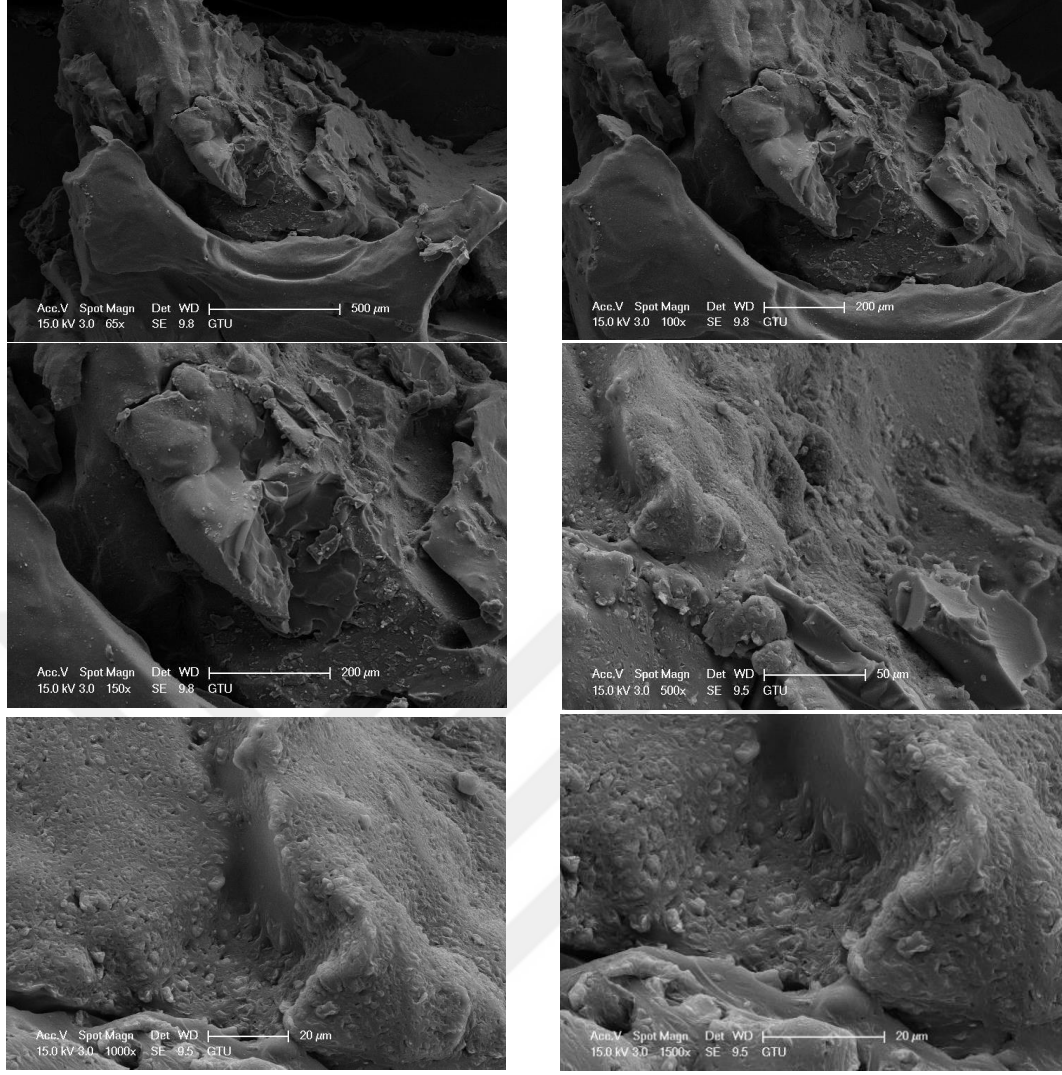


Şekil 5.10: Organojel-4'ün FT-IR spektrumu.



Şekil 5.11: Organojel-4'ün termal analiz sonuçları (TGA termogramı).

Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 198-517 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 20).

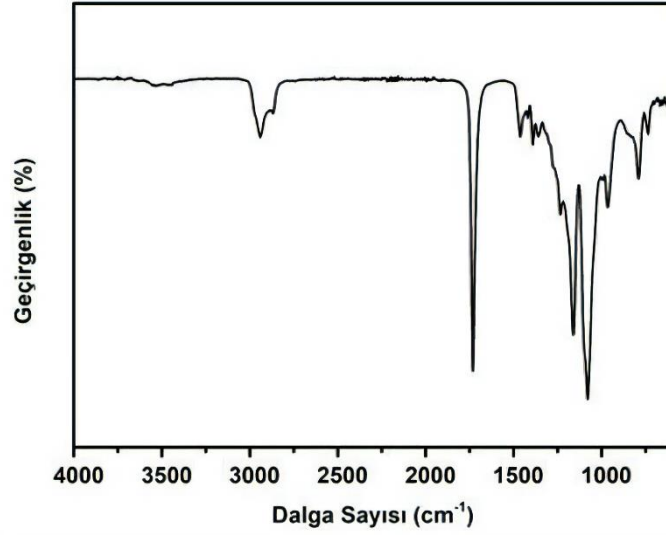


Şekil 5.12: Organojel-4 SEM görüntüleri.

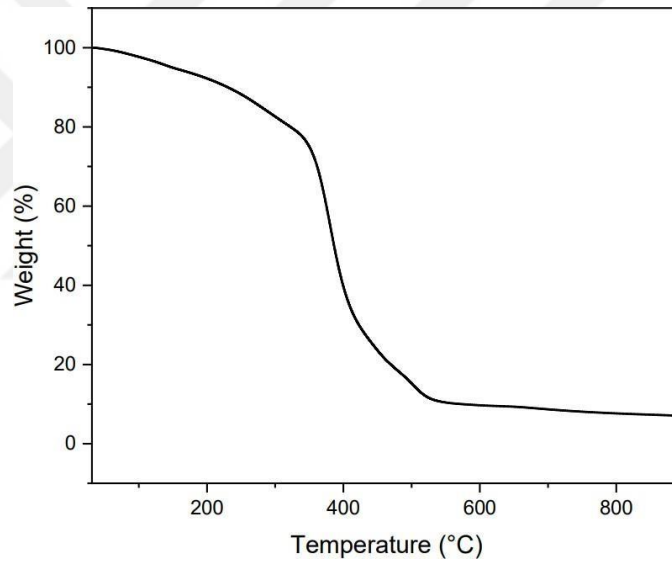
SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-4'ün ağ ve gözenekli yapıları açıkça gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.12).

5.6. Organojel-5'in Karakterizasyonu

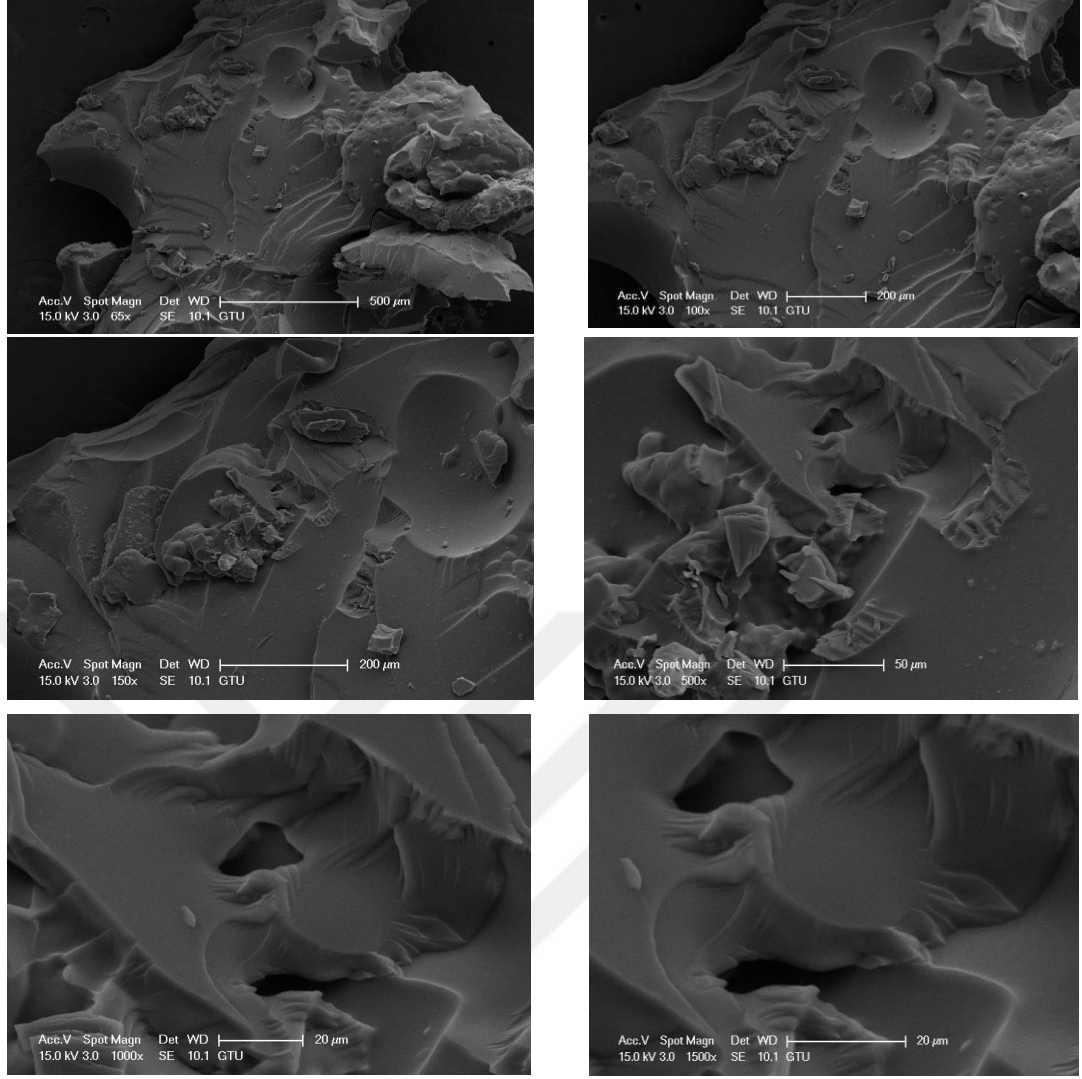
Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde $3192\text{-}3629\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş – OH gerilim pikleri, $2825\text{-}2962\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13: Organojel-5'in FT-IR spektrumu.



Şekil 5.14: Organojel-5'in termal analiz sonuçları (TGA termogramı).



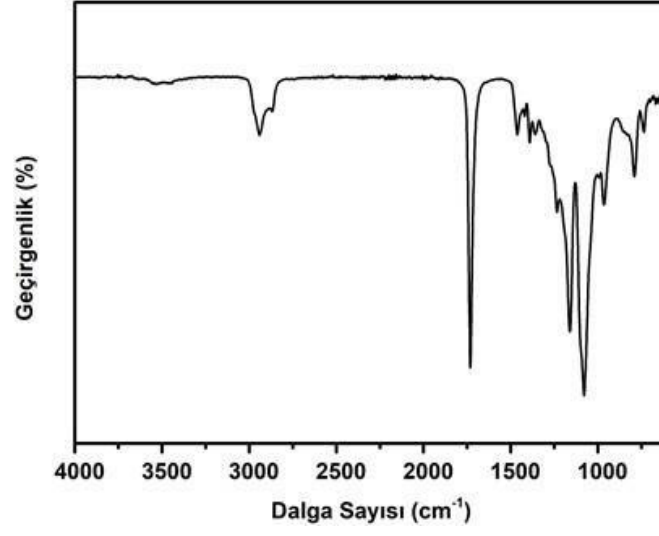
Şekil 5.15: Organojel-5 SEM görüntüleri.

Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 196-532 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.14).

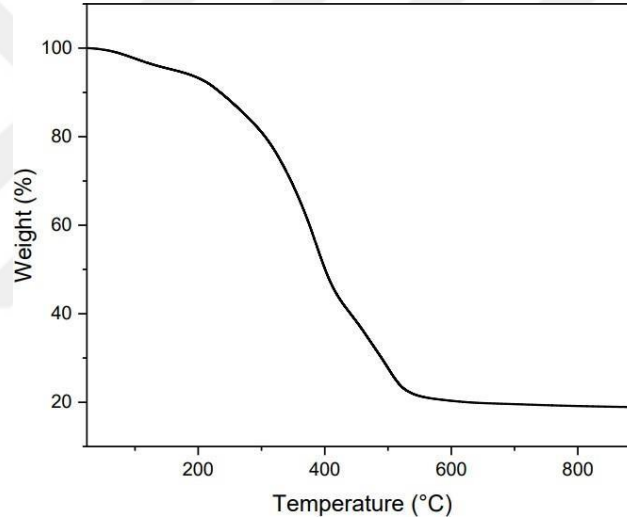
SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-5'in ağ ve gözenekli yapıları gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.15).

5.7. Organojel-6'nın Karakterizasyonu

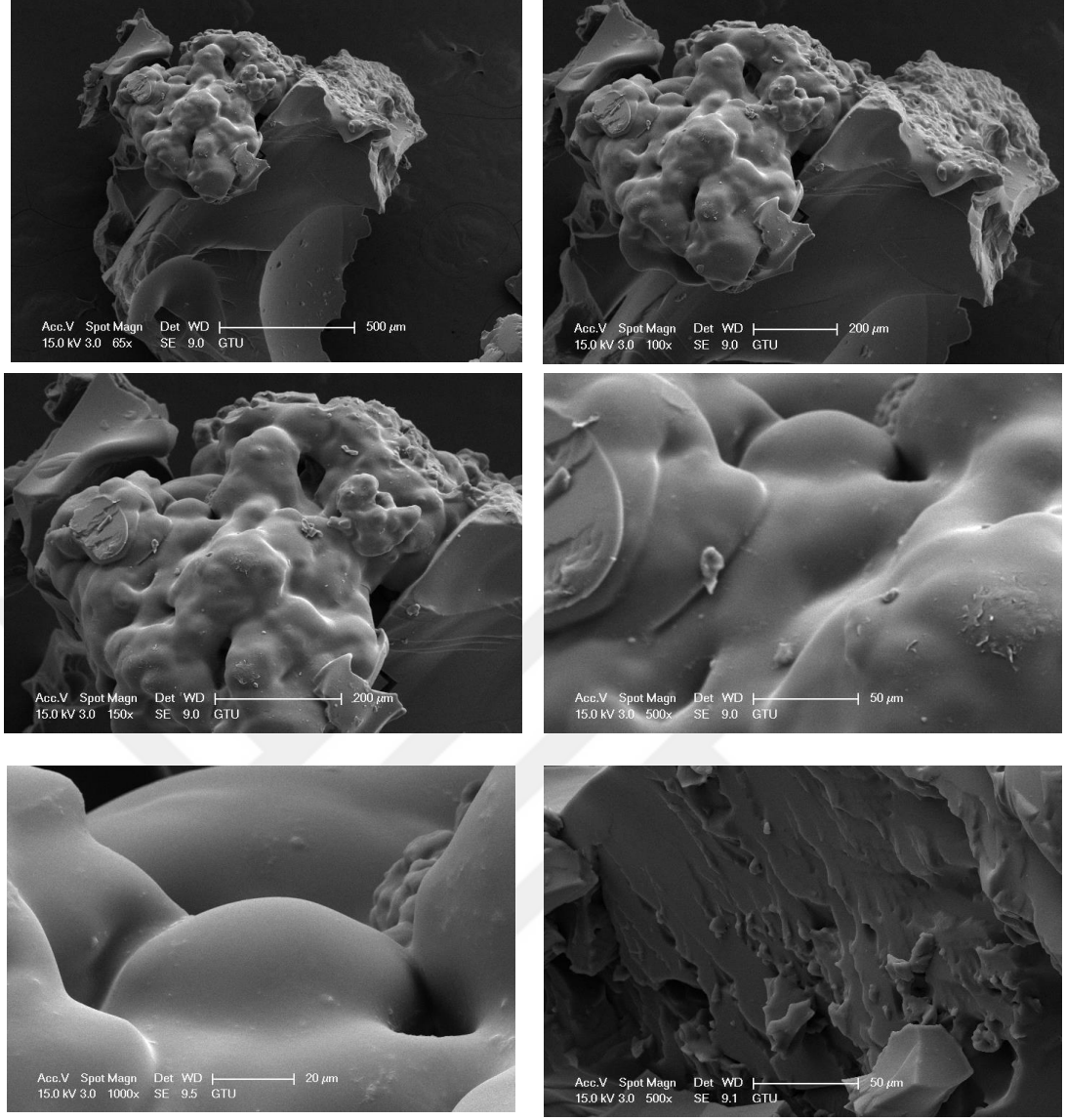
Çapraz bağlı polimerin yapısal analizi FTIR tekniği ile yapılmıştır. Spektrumlar incelendiğinde 3192-3629 cm^{-1} 'de geniş – OH gerilim pikleri, 2825- 2962 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmeleri, 1080 cm^{-1} 'de Si-O-C gerilmeleri, 1688 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16: Organojel-6'nın FT-IR spektrumu.



Şekil 5.17 Organojel-6'nın termal analiz sonuçları (TGA termogramı).



Şekil 5.18: Organojel-6 SEM görüntüleri.

Sentezlenen organojelin termal analiz sonucu incelendiğinde, 194-526 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bir bozunma olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.17).

SEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen Organojel-6'nın ağ ve gözenekli yapıları açıkça gözlemlenirken, yüzeydeki pürüzlülük de belirgin bir şekilde fark edilmektedir (Şekil 5.18).

5.8. Polimerlerin Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

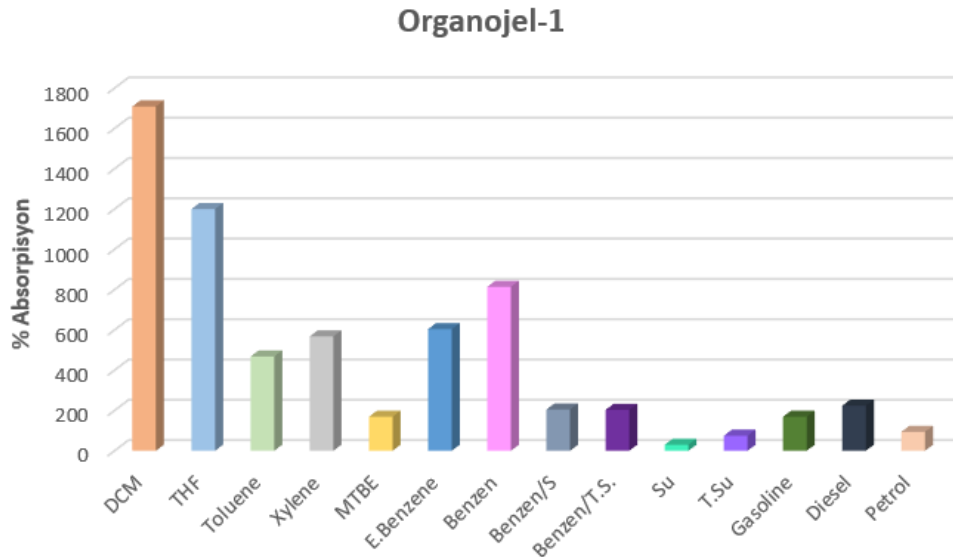
Sentezlenen tüm çapraz bağlı polimerler, şişme testi yapılan organik çözücülerde (DCM, THF, toluen, ksilen, MTBE, etilbenzen, benzen) çözünmeden şişme

göstermiştir. Ek olarak, benzin, petrol ve dizel ile sentezlenen polimerlerin şişme özellikleri incelenmiştir.

5.8.1. Organojel-1'in Şişme Özellikleri, Absorbsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

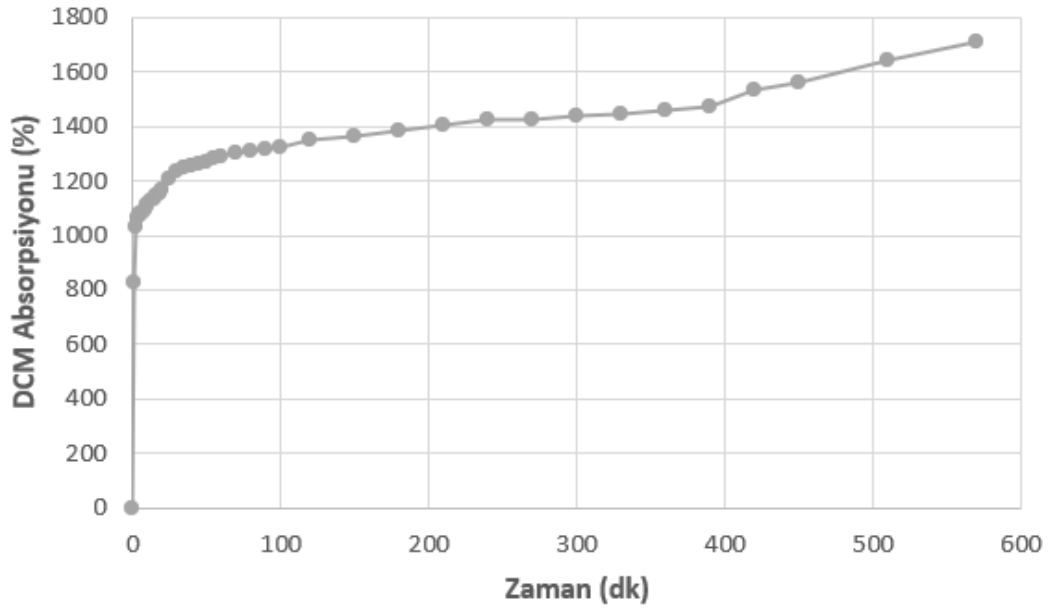
Çözünür fraksiyonları belirlemek amacıyla polimer örneği, diklorometan ile 72 saat süreyle sürekli çalkalayıcıda işlem görmüştür. İşlemin sonunda, polimer süzüldükten sonra kurutulmuş ve çözünür fraksiyon oranı %1.8 olarak bulunmuştur. Organojel-1'in solvent absorpsiyon grafiği (Şekil 5.19) incelendiğinde, DCM'de %1709, THF'de %1200, toluende %468, ksilen %568, MTBE %169, etilbenzen %604, benzen %814, dizel %224, benzinde %169 ve petrolde %94 oranında solvent absorblama gerçekleşmiştir.

Su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi farklı ortamlarda organojelin şişme testleri yapılmıştır. Testlerin sonuçları sırasıyla %30, %75, %205 ve %203 olarak belirlenmiştir. Yapılan deneylerde, yüksek hidrofobik yapısı nedeniyle organojelin, su ve tuzlu suyu absorblamadığı saptanmıştır. Benzen-su ortamındaki kapasite, sadece benzen absorpsiyonu ile hemen hemen aynı çıkmakta ve organojel, hidrofobik özelliklerinden ötürü su ortamında benzeni seçici olarak absorblamaktadır.



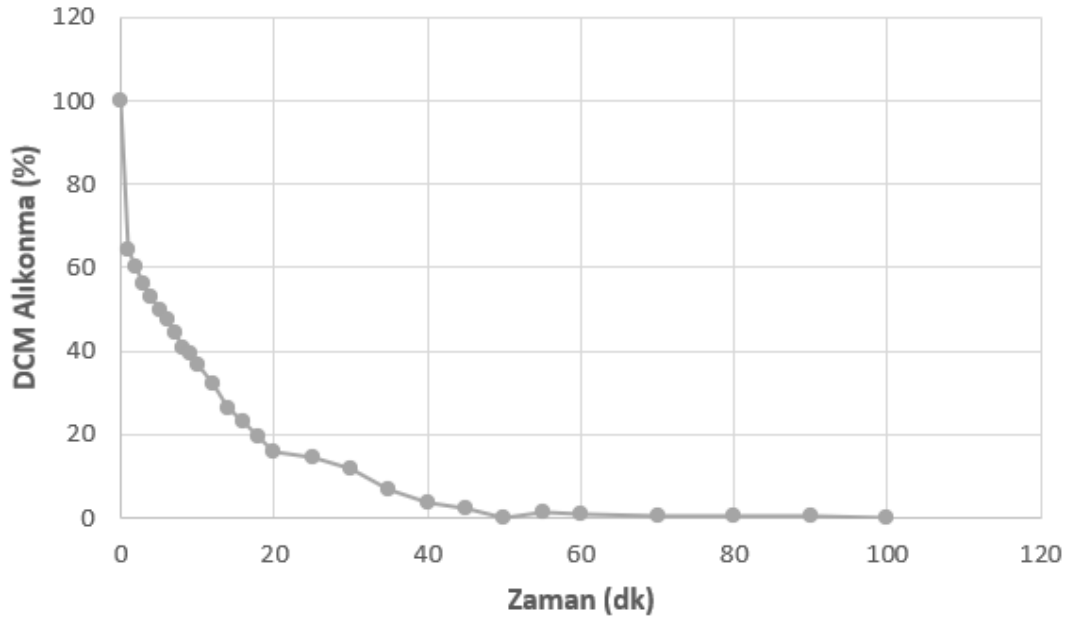
Şekil 5.19: Organojel-1'in şişme grafiği.

Organojel-1'in kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesini gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



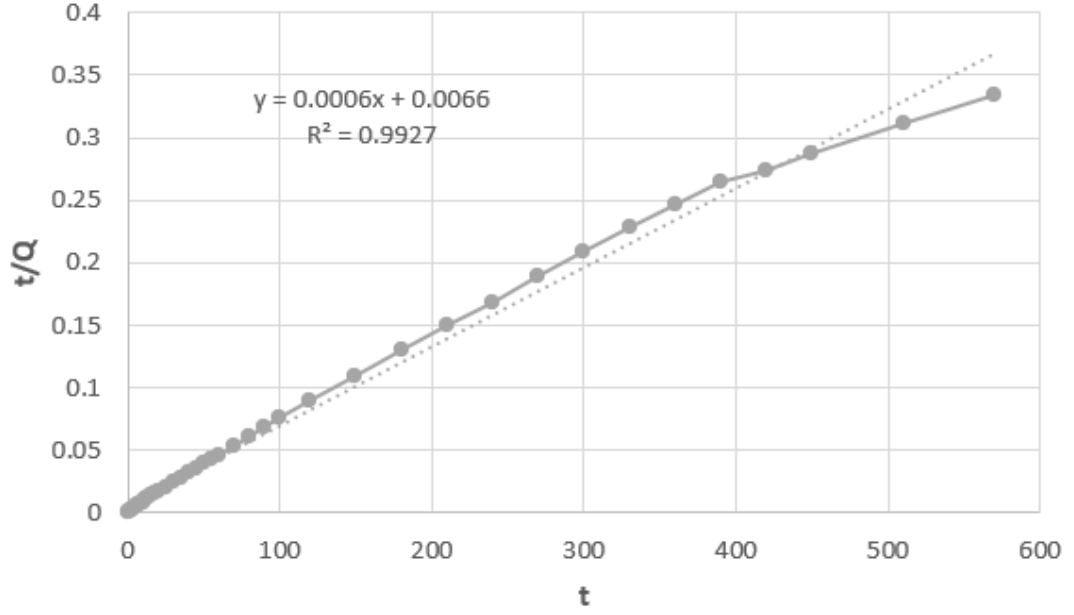
Şekil 5.20: Organojel-1'in DCM absorpsiyon grafiği.

DCM absorpsiyon kinetiği analizine göre, organojel 15 dakika içinde kapasitesinin %85-90'ını absorblayarak oldukça hızlı bir absorpsiyon gerçekleştirmiştir.



Şekil 5.21: Organojel-1'in DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği incelendiğinde, organojelin absorbladığı solventin %80'ini sadece 50 dakikada hızla geri bırakarak tekrar kullanılabilir duruma geldiği belirlenmiştir.



Şekil 5.22: Organojel-1'in t/Q 'ya karşı t grafiği.

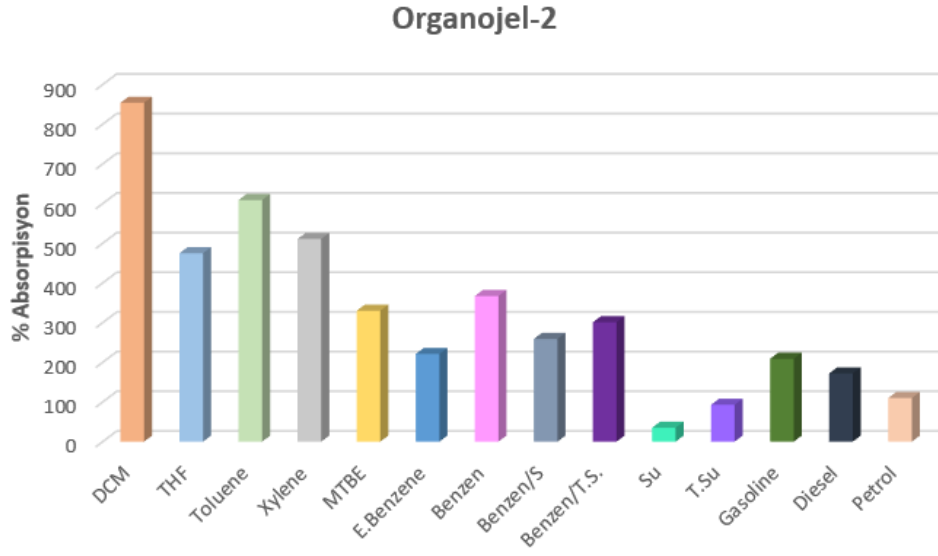
Organojel-1 için t/Q 'ye karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik kullanılarak çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Hesaplanan)) %1709.76, hız sabiti (k_2) ise 5.015×10^{-5} olarak bulunmuştur. Korelasyon sabiti (R^2) değeri 0.9927, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Deneysel)) %1709 olarak saptanmıştır.

5.8.2. Organojel-2'in Şişme Özellikleri, Absorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

Çözünür fraksiyonları incelemek amacıyla, sentezlenen organojel örneği diklorometan ile 72 saat süreyle sürekli çalkalayıcıda işlem görmüştür. Bu işlem sonunda polimer süzülüp kurutulmuş ve çözünür fraksiyon yüzdesi %2.5 olarak bulunmuştur. Şekil 5.23'teki solvent absorpsiyon grafiğine göre, Organojel-2'nin solvent absorpsiyon oranları DCM'de %854, THF'de %475, toluende %609, ksilen %511, MTBE %330, etilbenzen %221, benzen %367, dizel %172, benzinde %209 ve petrolde %110 olarak ölçülmüştür.

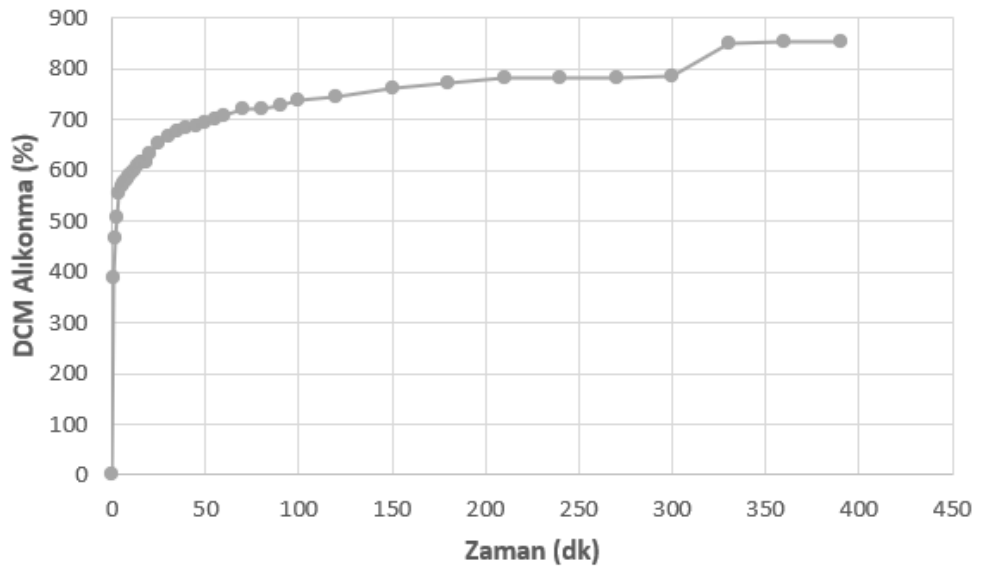
Şişme testleri, organojelin su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi çeşitli ortamlarda yapılmıştır. Test sonuçları sırasıyla %35, %93, %259 ve %301 olarak bulunmuştur. Deneyler, organojelin yüksek hidrofobik özelliklerinden dolayı su ve tuzlu suyu absorblamadığı göstermektedir. Benzen-su ortamındaki şişme

kapasitesi ise tek başına benzen absorpsiyonu ile hemen hemen aynı seviyededir ve organojel, hidrofobik karakteri nedeniyle su ortamından yalnızca benzeni seçerek absorblamaktadır.



Şekil 5.23: Organojel-2'nin şişme grafiği.

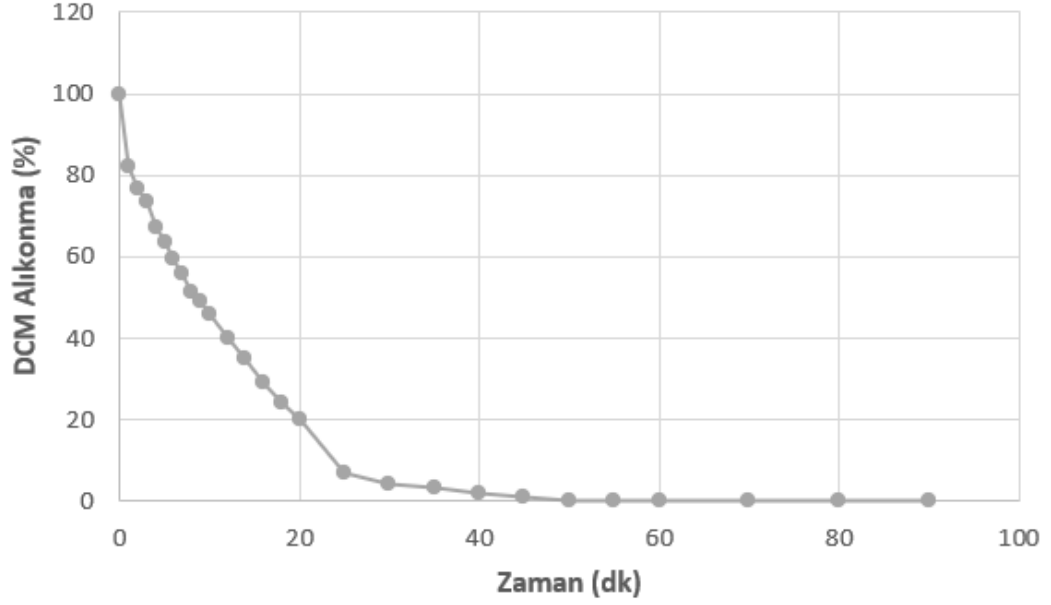
Organojel-2'nin kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesini gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



Şekil 5.24 Organojel-2'nin DCM absorpsiyon grafiği.

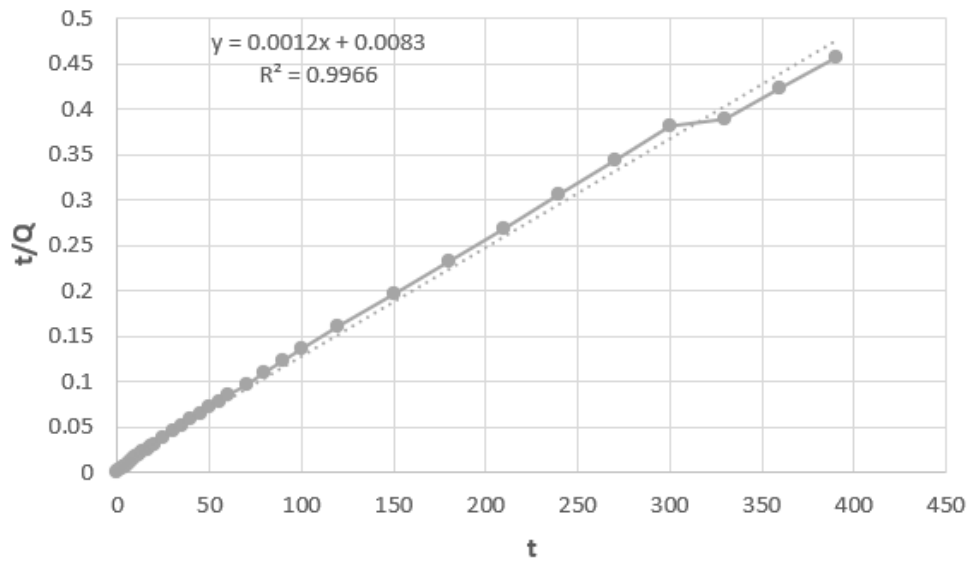
DCM absorpsiyon kinetiği grafiği üzerinden yapılan değerlendirme, organojelin

solvent absorblama hızının çok yüksek olduğunu ve 15 -20 dakika içinde kapasitesinin %85-90'ını absorbladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.25: Organojel-2'in DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği analiz edildiğinde, organojelin absorbladığı solventin %80'inin 60 dakikalık bir süre sonunda hızlıca geri bırakıldığı ve bunun organojelin yeniden kullanılmasını sağladığı anlaşılmaktadır.



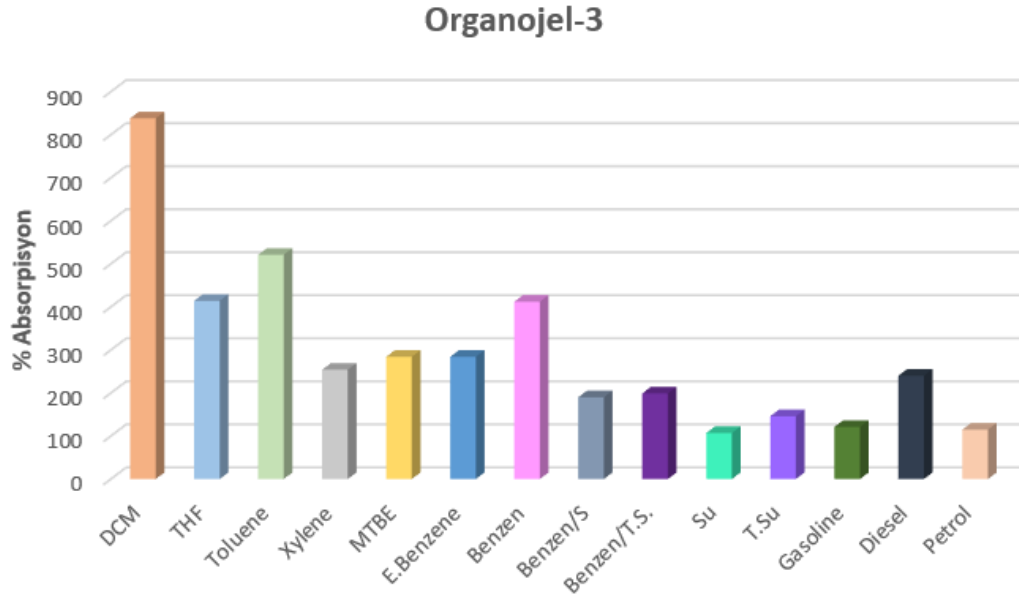
Şekil 5.26: Organojel-2'nin t/Q'ya karşı t grafiği.

Organojel-2 için t/θ 'ye karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik üzerinden çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorbsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Hesaplanan)) %854.39, hız sabiti (k_2) ise 1.735×10^{-5} olarak bulunmuştur. Korelasyon sabiti (R^2) 0.9966, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorbsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Deneysel)) ise %854 olarak belirlenmiştir.

5.8.3. Organojel-3'in şişme zellikleri, Absorbsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

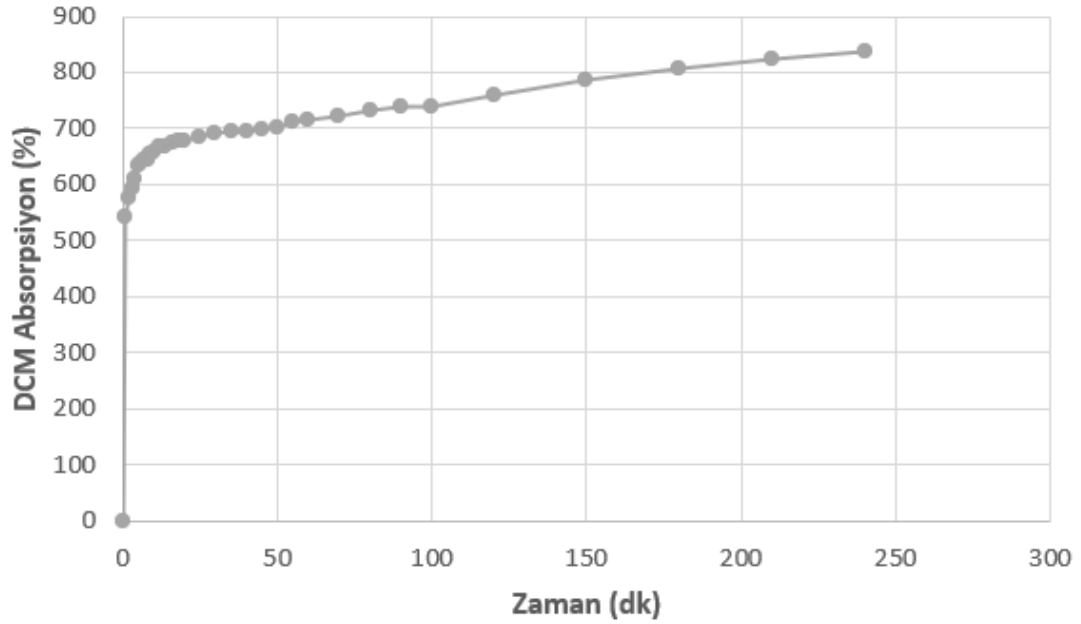
Polimerin cznr fraksiyonları incelenmek üzere, örnek polimer 72 saat boyunca diklorometan ile sürekli calkalayıcıda muamele edilmiştir. Bu işlemten sonra polimer süzülüp kurutulmuş ve cznr fraksiyon oranı %3.2 olarak hesaplanmıştır. Organojel-3'n şekil 5.27'de yer alan solvent absorbsiyon grafiği incelendiğinde, solvent absorblama yüzdeleri DCM'de %838, THF'de %414, toluende %521, ksilen %254, MTBE %284, etilbenzen %284, benzen %412, dizel %240, benzinde %121 ve petrolde %115 olarak tespit edilmiştir.

Organojelin su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi farklı ortamlar altında şişme denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla %107, %146, %190 ve %199 olarak bulunmuştur. Deneyler sonucunda, organojelin yüksek hidrofobik özellikleri nedeniyle su ve tuzlu suyu absorblamadığı gözlemlenmiştir. Benzen-su karışımındaki kapasiteler karşılaştırıldığında, sadece benzenin absorbsiyon kapasitesine yakın olduğu ve organojelin hidrofobik yapısı sayesinde su ortamına kıyasla benzeni seçici bir şekilde absorbladığı belirlenmiştir.



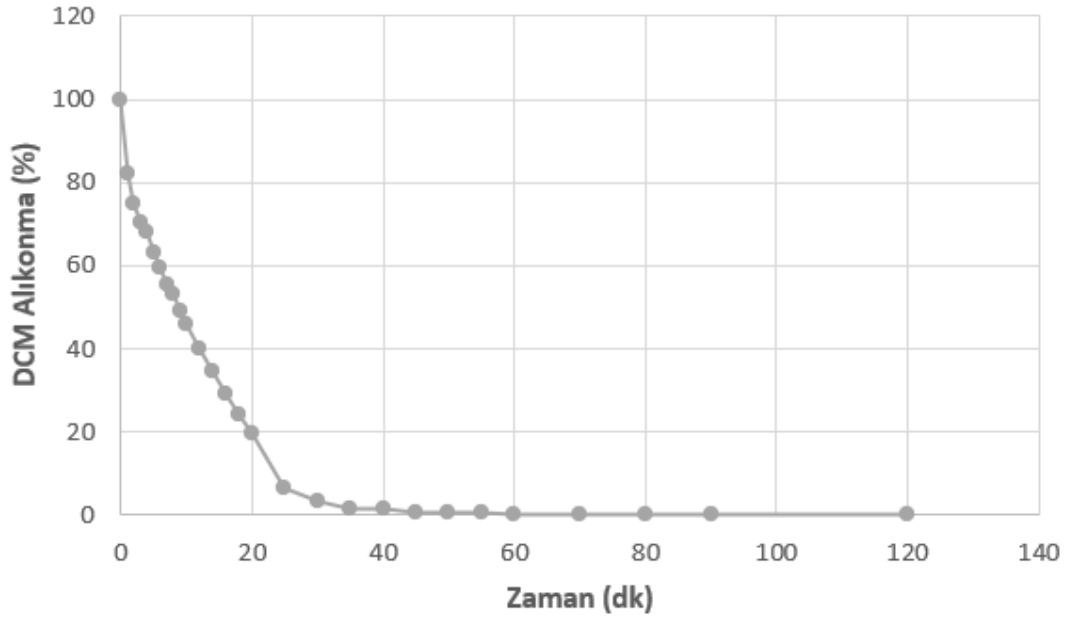
Şekil 5.27: Organojel-3'ün şişme grafiği.

Organojel-3'ün kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesi gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



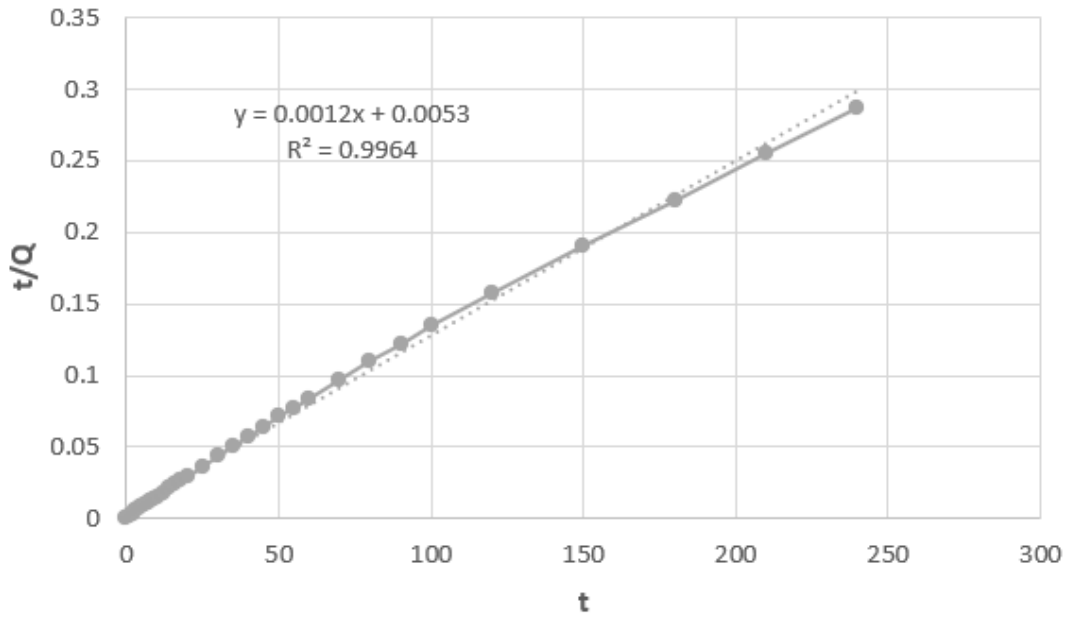
Şekil 5.28: Organojel-3'ün DCM absorpsiyon grafiği.

DCM absorpsiyon kinetiği grafiklerine bakıldığında, organojelin 20 dakikalık bir süre zarfında kapasitesinin %85-90'ına ulaştığı ve bu süre zarfında solvent absorblama hızının oldukça hızlı olduğu görülmüştür.



Şekil 5.29: Organojel-3'ün DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği incelendiğinde, organojelin 40 dakikalık bir sürede absorbladığı solventin %80'ini hızla saldıgı ve böylece tekrar kullanılmak üzere hazır hale geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.30 Organojel-3'ün t/Q'ya karşı t grafiği.

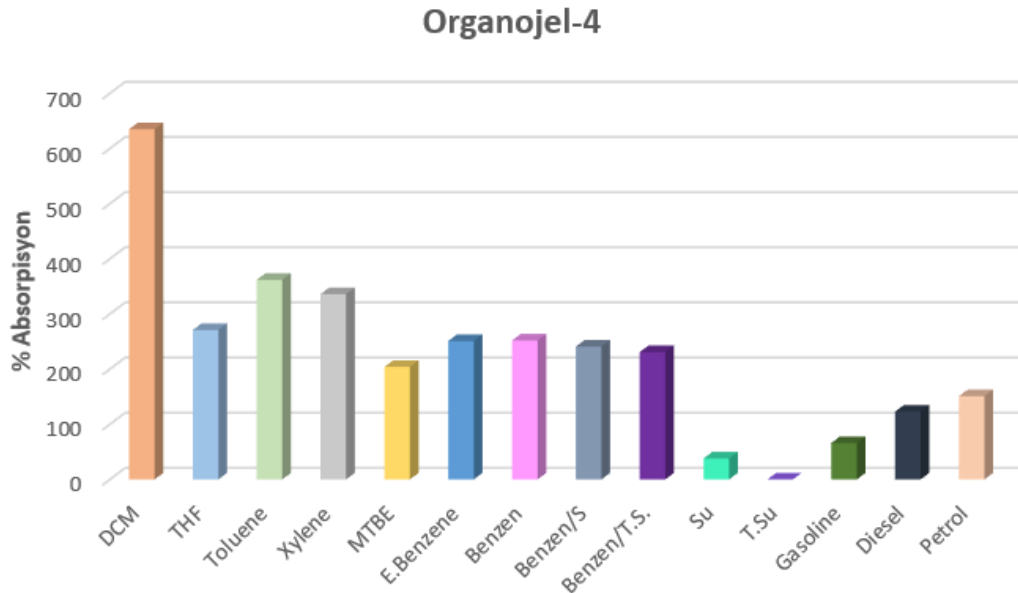
Organojel-3 için t/Θ'ye karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik aracılığıyla çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci

mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Hesaplanan)) %838.25, hız sabiti (k_2) ise 2.72×10^{-4} olarak belirlenmiştir. Korelasyon sabiti (R^2) 0.9964, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Deneysel)) ise %838 olarak saptanmıştır.

5.8.4. Organojel-4'ün Şişme Özellikleri, Absorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

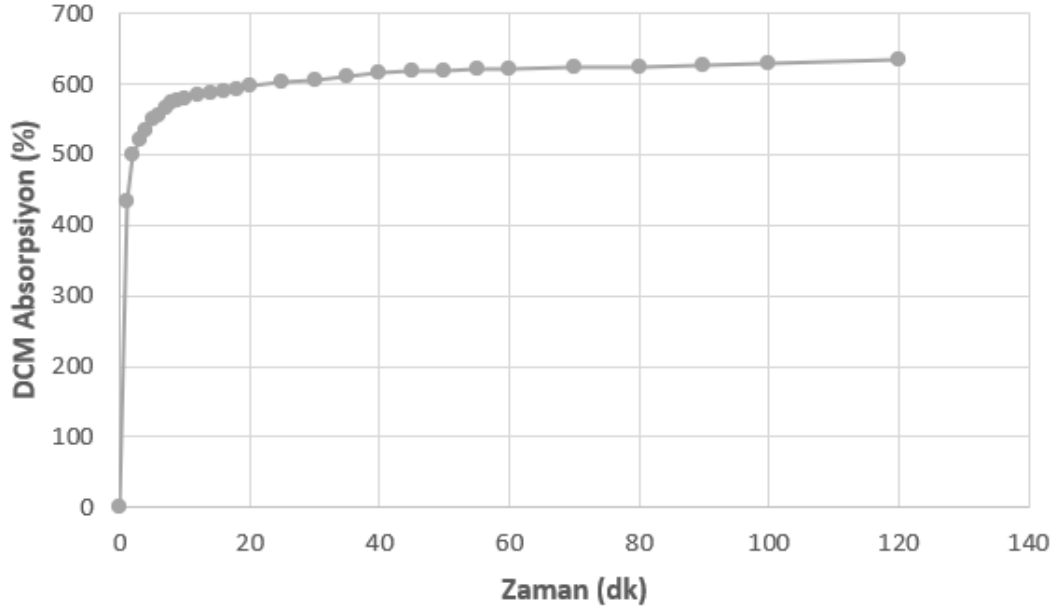
Polimerin çözünür fraksiyonlarının belirlenmesi amacıyla, 72 saat boyunca diklorometan ile sürekli çalkalayıcıda muamele edilen polimer örneği, süzildükten sonra kurutulmuş ve çözünür fraksiyon yüzdesi %1.3 olarak hesaplanmıştır. Organojel-4'ün solvent absorpsiyon grafiği (Şekil 5.31) incelendiğinde, solvent absorpsiyon yüzdeleri DCM'de %635, THF'de %271, toluende %362, ksilen %336, MTBE'de %204, etilbenzen %251, benzen %252, dizel %123, benzinde %66 ve petrolde %151 olarak belirlenmiştir.

Organojelin şişme testleri su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi farklı ortamlar altında gerçekleştirilmiştir. Şişme oranları sırasıyla %38, %0, %241 ve %231 olarak ölçülmüştür. Denemeler sonucunda, yüksek hidrofobik yapısı nedeniyle organojelin, su ve tuzlu suyu absorblamadığı saptanmıştır.



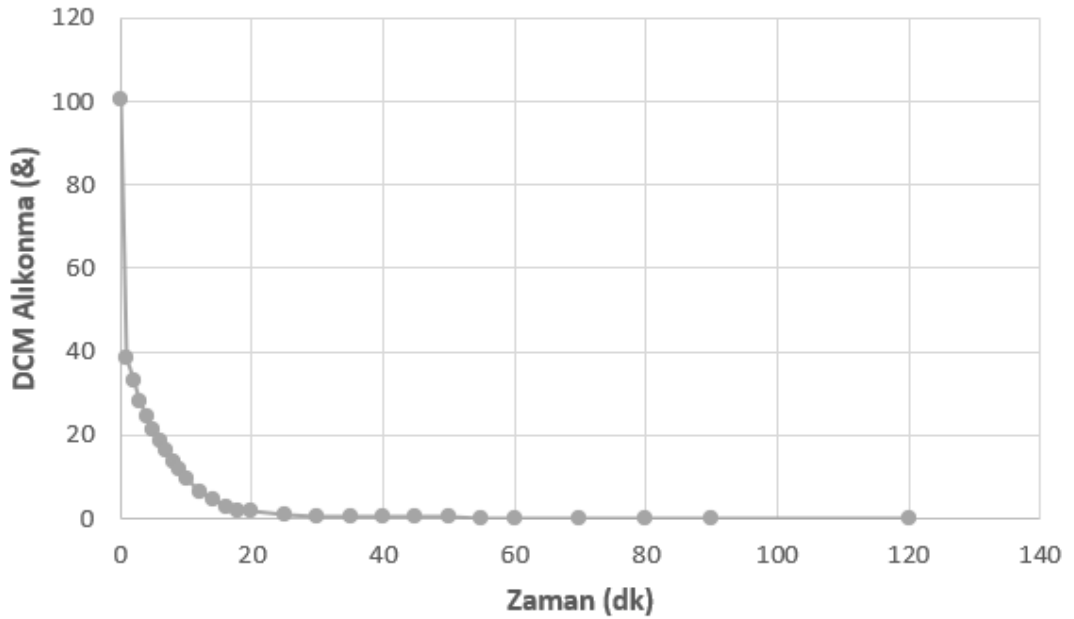
Şekil 5.31: Organojel-4'ün şişme grafiği.

Organojel-4'ün kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesini gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



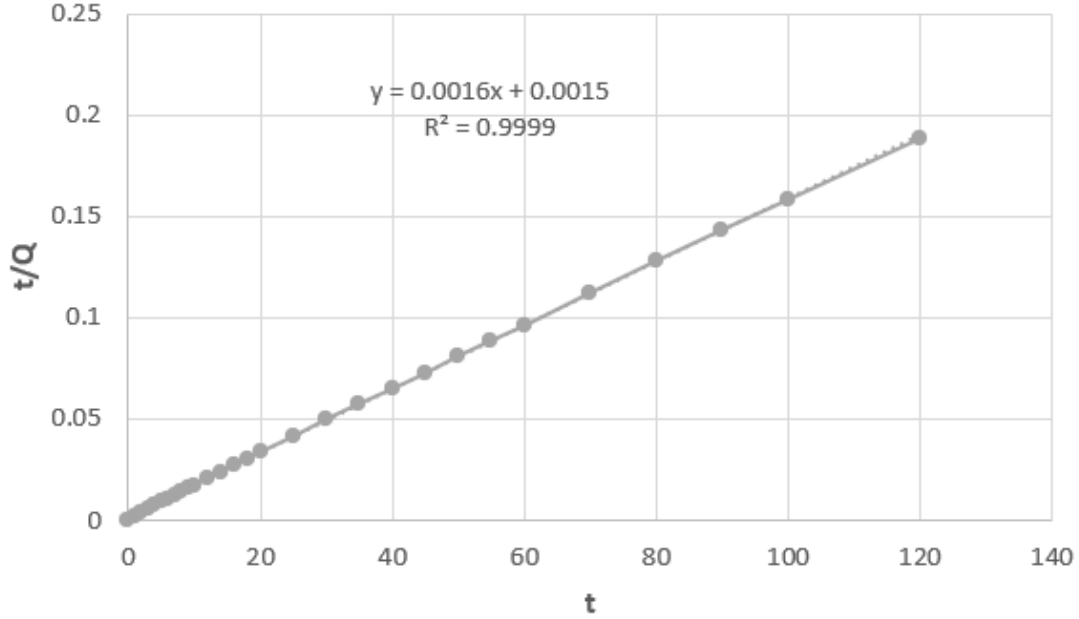
Şekil 5.32: Organojel-4'ün DCM absorpsiyon grafiği.

DCM absorpsiyon kinetiği grafiği üzerinde yapılan analizde, organojelin kapasitesinin %85-90'ına 20 dakika gibi kısa bir sürede ulaştığı ve yüksek bir solvent absorblama hızına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.33: Organojel-4'ün DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği analiz edildiğinde, organojelin absorbladığı solventin %80'ini 50 dakika içinde hızlıca geri bıraktığı ve böylece tekrar kullanılabilir duruma geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.34: Organojel-4'ün t/Q'ya karşı t grafiği.

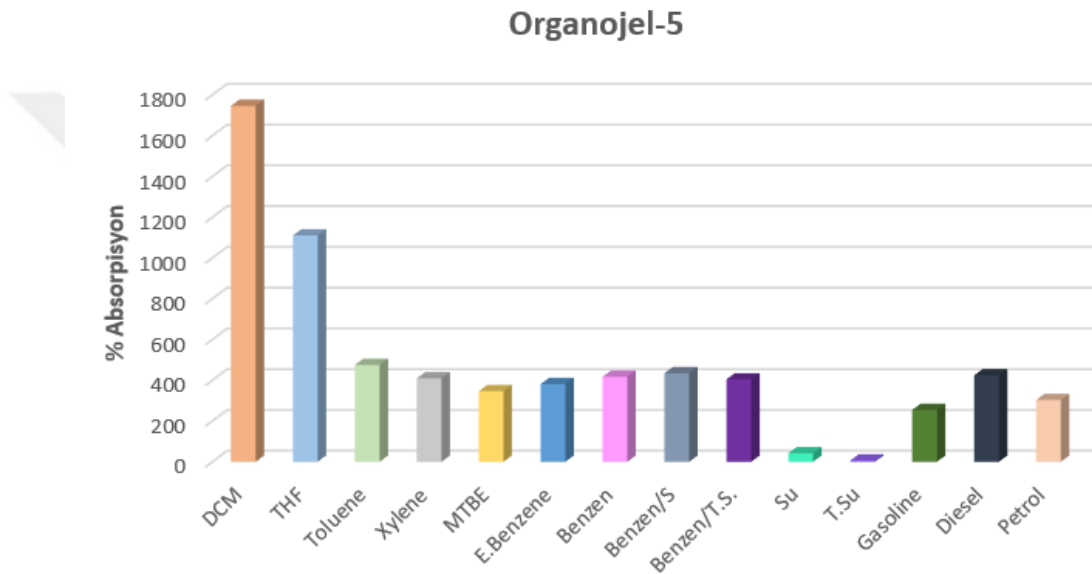
Organojel-4 için t/Q'ya karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik kullanılarak bazı parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi (Q_{max} (Hesaplanan)) %635.66, hız sabiti (k_2) ise 1.6×10^{-3} olarak bulunmuştur. Korelasyon sabiti (R^2) 0.9999, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi (Q_{max} (Deneysel)) ise %635 olarak belirlenmiştir.

5.8.5. Organojel-5'in Şişme Özellikleri, Absorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

Çözünür fraksiyonları incelemek için, polimer örneği 72 saat boyunca diklorometan ile sürekli çalkalayıcıda işlem gördü. Ardından polimer süzöldü ve kurutularak çözünür fraksiyon oranı %3.7 olarak hesaplandı. Organojel 5 için Şekil 5.35'te sunulan solvent absorpsiyon grafiği incelendiğinde, DCM'de %1746, THF'de %1110, toluende %475, ksilen %409, MTBE'de %346, etilbenzen %381, benzen %417, dizel %424, benzinde %254 ve petrolde %303 absorpsiyon değeri elde

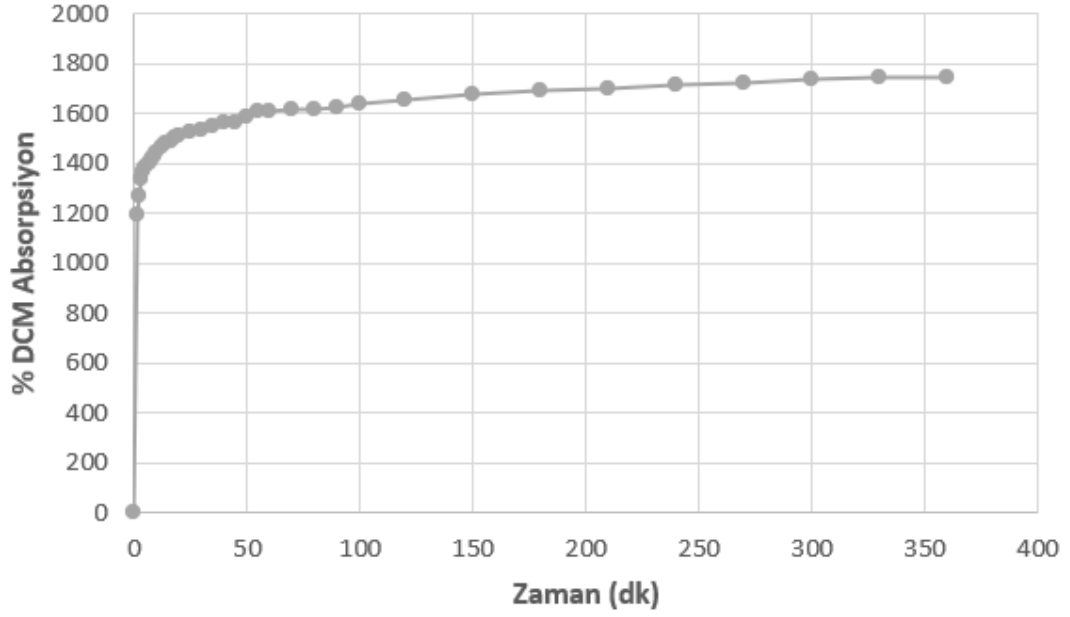
edilmiştir.

Şişme testleri, organojelin su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi çeşitli ortamlar içinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla %42, %6, %435 ve %404 olarak belirlenmiştir. Testler sonucunda, yüksek hidrofobik yapısı nedeniyle organojelin, su ve tuzlu suyu absorblamadığı saptanmıştır. Benzen-su karışımındaki kapasite, yalnızca benzenin absorpsiyonu ile hemen hemen aynı seviyede kalmış, bu da organojelin su ortamlarından seçici olarak benzeni absorbladığına işaret etmektedir.



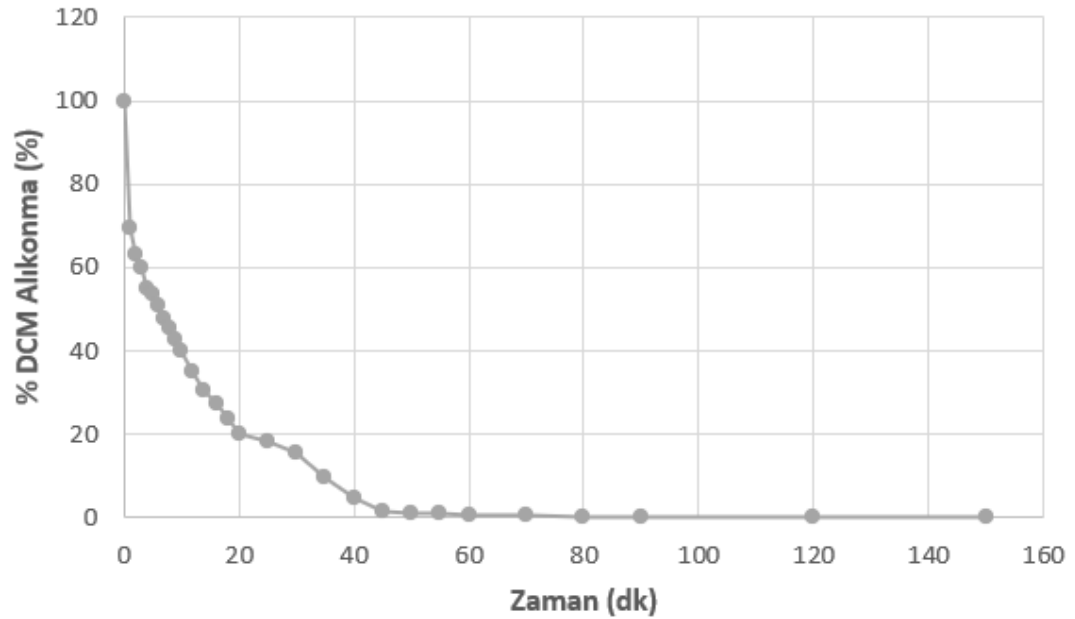
Şekil 5.35 Organojel-5'in şişme grafiği.

Organojel-5'in kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesini gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



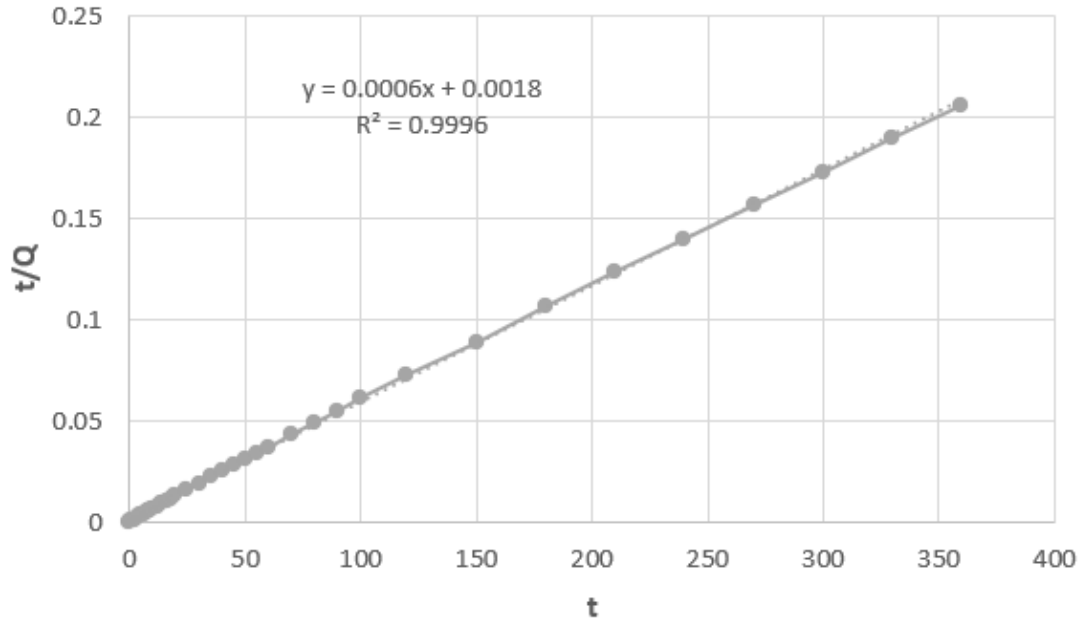
Şekil 5.36: Organojel-5'in DCM absorpsiyon grafiği.

DCM absorpsiyon kinetiği grafiği değerlendirildiğinde, organojelin 20 dakikalık bir sürede absorpsiyon kapasitesinin %85-90'ına eriştiği ve bu süreçte solventin hızlı bir şekilde absorblandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.37: Organojel-5'in DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği göz önüne alındığında, organojelin absorbladığı solventin %80'ini 40 dakika içerisinde hızlı bir şekilde desorbe ettiği ve bu sayede tekrar kullanılabilir hale geldiği belirlenmiştir.



Şekil 5.38: Organojel-5'in t/Q'ya karşı t grafiği.

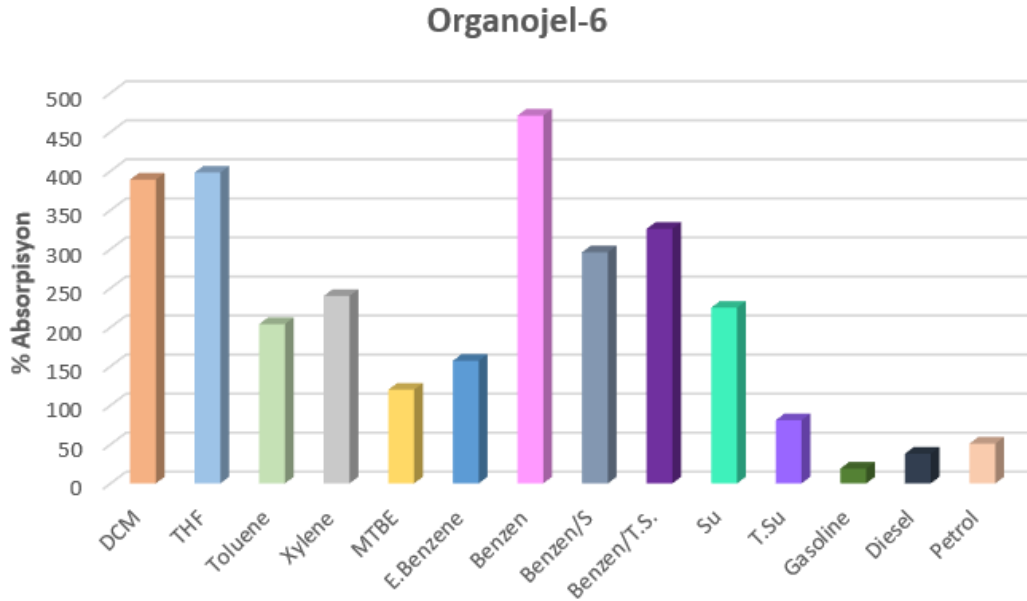
Organojel-5 için t/Θ'ye karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik üzerinden çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Hesaplanan)) %1746.71, hız sabiti (k_2) ise 6.0×10^{-4} olarak bulunmuştur. Korelasyon sabiti (R^2) değeri 0.9996, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorpsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Deneysel)) ise %1746 olarak belirlenmiştir.

5.8.6. Organojel-6'nın Şişme Özellikleri, Absorpsiyon ve Desorpsiyon Kinetikleri

Elde edilen organojelin çözünür fraksiyonlarını incelemek amacıyla, polimer diklorometan ile 72 saat süreyle sürekli çalkalayıcıda muamele edilmiştir. Bu işlem sonunda polimer süzüldü, kurutuldu ve çözünür fraksiyon oranı %2.9 olarak hesaplanmıştır. Organojel 6'nın solvent absorpsiyon grafiği (Şekil 5.39) incelendiğinde, DCM'de %389, THF'de %398, toluende %204, ksilende %240, MTBE'de %120, etilbenzende %157, benzende %471, benzinde %38 ve petrolde %51 absorpsiyon yüzdeleri gözlemlenmiştir.

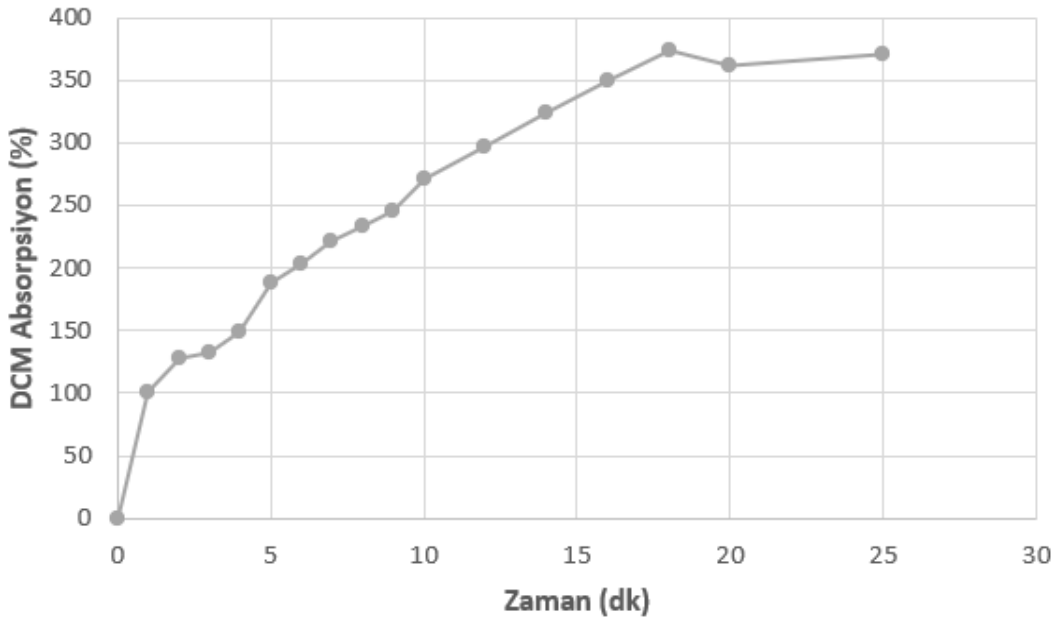
Organojelin şişme davranışları, su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi çeşitli ortamlarda incelenmiştir. Elde edilen değerler sırasıyla %225, %81, %296 ve %326 olarak belirlenmiştir. Deneyler sonucunda, yüksek hidrofobik yapısı

nedeniyle organojel, su ve tuzlu suyu absorblamadığı saptanmıştır.



Şekil 5.39: Organojel-6'nın şişme grafiği.

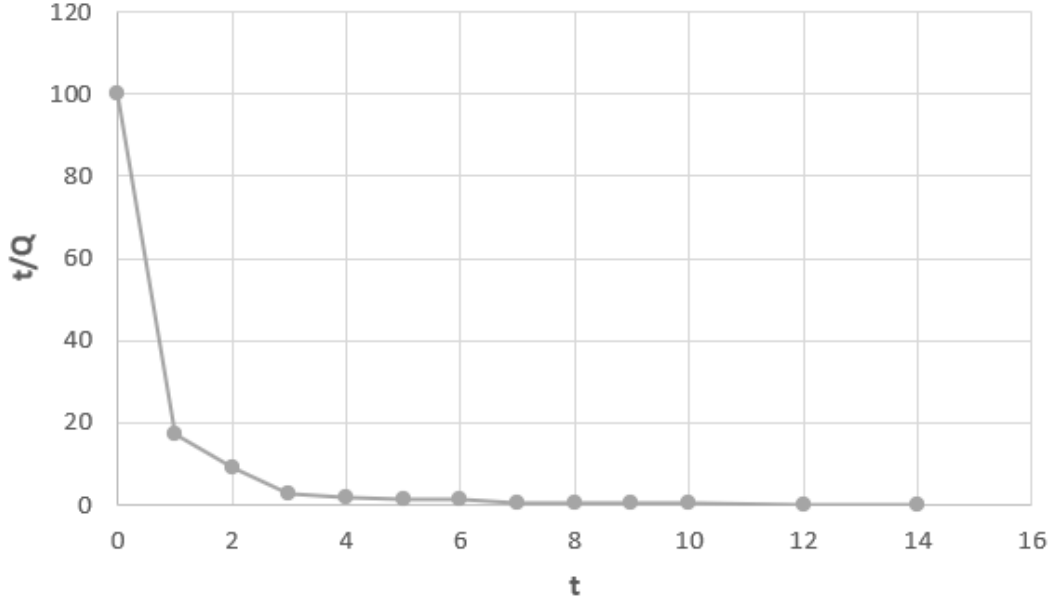
Organojel-6'nın kinetik testleri yapılırken, en yüksek absorpsiyon kapasitesini gösterdiği DCM (Diklorometan) kullanılmıştır.



Şekil 5.40: Organojel-6'nın DCM absorpsiyon grafiği.

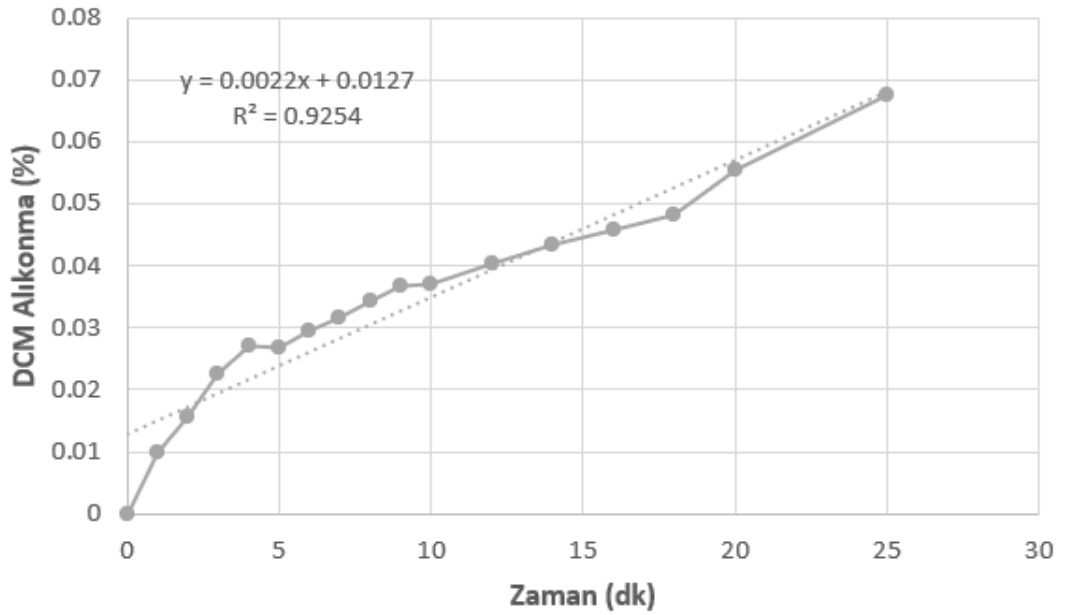
DCM absorpsiyon kinetiği grafiği incelendiğinde, 20 dakikalık sürede organojelin

absorblama kapasitesinin %85-90'ına ulaştığı ve solventin absorpsiyon hızının oldukça yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.41: Organojel-6'nın DCM desorpsiyon grafiği.

DCM desorpsiyon grafiği analiz edildiğinde, organojelin absorbe ettiği solventin %80'inin 40 dakika içerisinde hızlıca geri bırakıldığı ve bu sayede tekrar kullanıma uygun hale geldiği tespit edilmiştir.



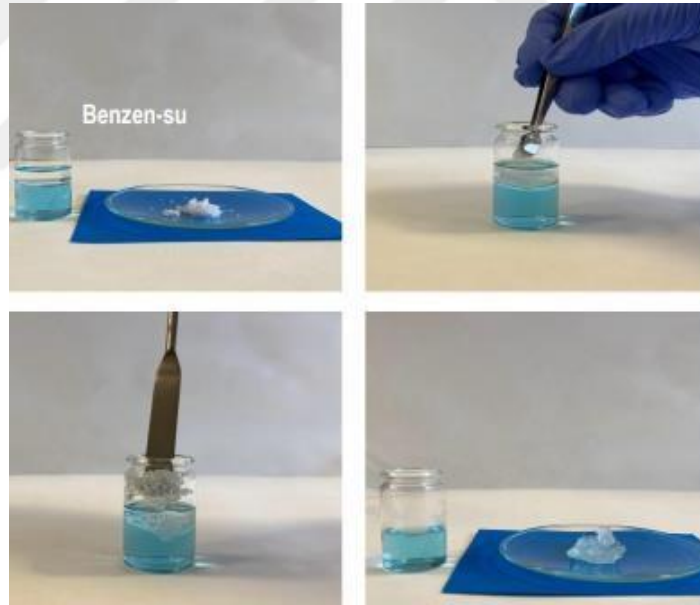
Şekil 5.42 Organojel-6'nın t/Q'ya karşı t grafiği.

Organojel-6 için t/θ 'ye karşı t grafiği çizilmiş ve bu grafik aracılığıyla çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal olması polimerin ikinci mertebeden kinetiği izlediğini göstermektedir. Hesaplanan maksimum absorbsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Hesaplanan)) %371.08, hız sabiti (k_2) ise 2.2×10^{-3} olarak belirlenmiştir. Korelasyon sabiti (R^2) 0.9254, deneysel olarak hesaplanan maksimum absorbsiyon kapasitesi ($Q_{\max}$ (Deneysel)) ise %371 olarak tespit edilmiştir.

5.9. Organojellerin Su Yüzeyinden ve Dibinden Absorbsiyon Kapasitelerinin Belirlenmesi

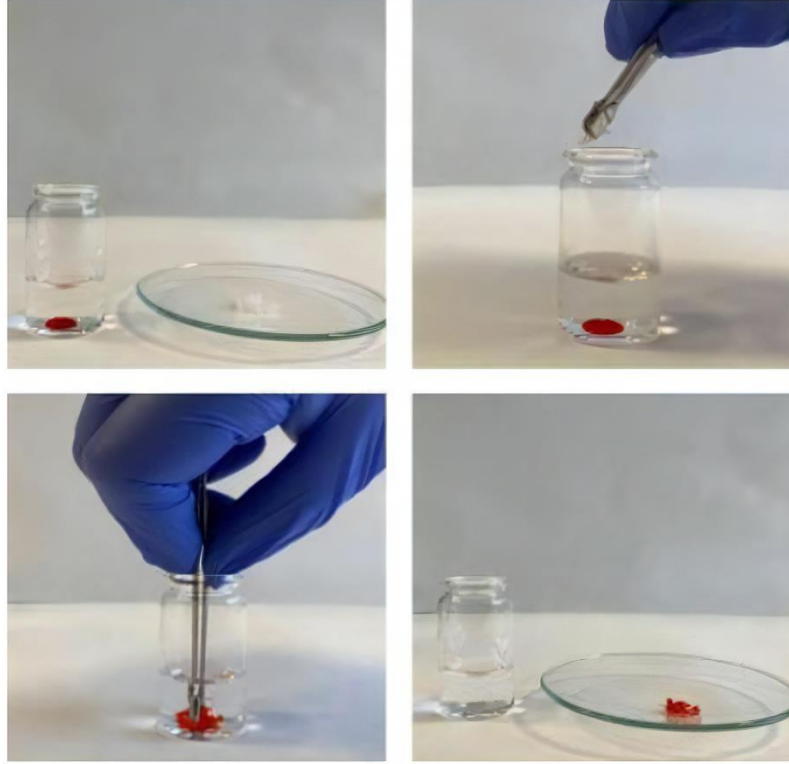
5.9.1. Organojel-1

şekil 5.43, methylene blue ile boyanmış benzenin su fazından Organojel-1 tarafından seçici absorbsiyonuna ait görüntüleri göstermektedir.



şekil 5.43: Organojelin su yüzeyinden seçici olarak benzen absorbsiyonu.

şekil 5.43'te, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni hızlıca etkili bir şekilde absorblayabildiği açıkça gözlemlenmektedir. şekil 5.44'te ise Sudan III ile boyanmış DCM'in su fazından seçimli olarak absorbsiyonunu göstermektedir.

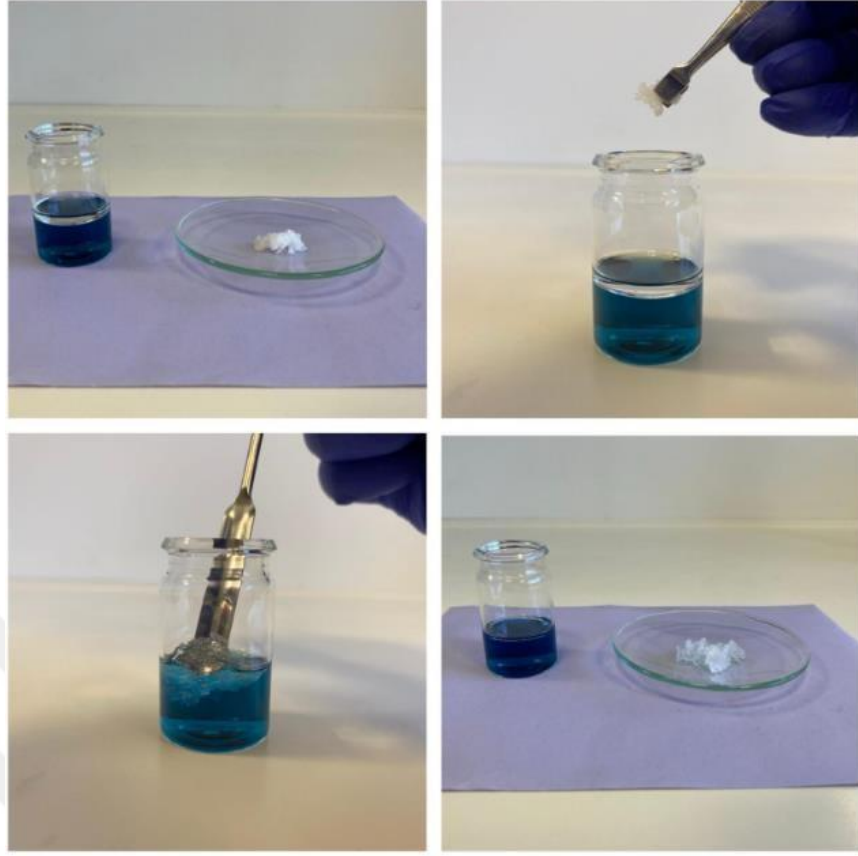


Şekil 5.44: Sentezlenen organojelin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorbsiyonu.

Şekil 5.44'te, sentezlenen organojelin su dibinde bulunan organik kirlilikleri etkili bir şekilde absorblayıp sudan kolayca uzaklaştırabildiği net bir şekilde izlenmektedir.

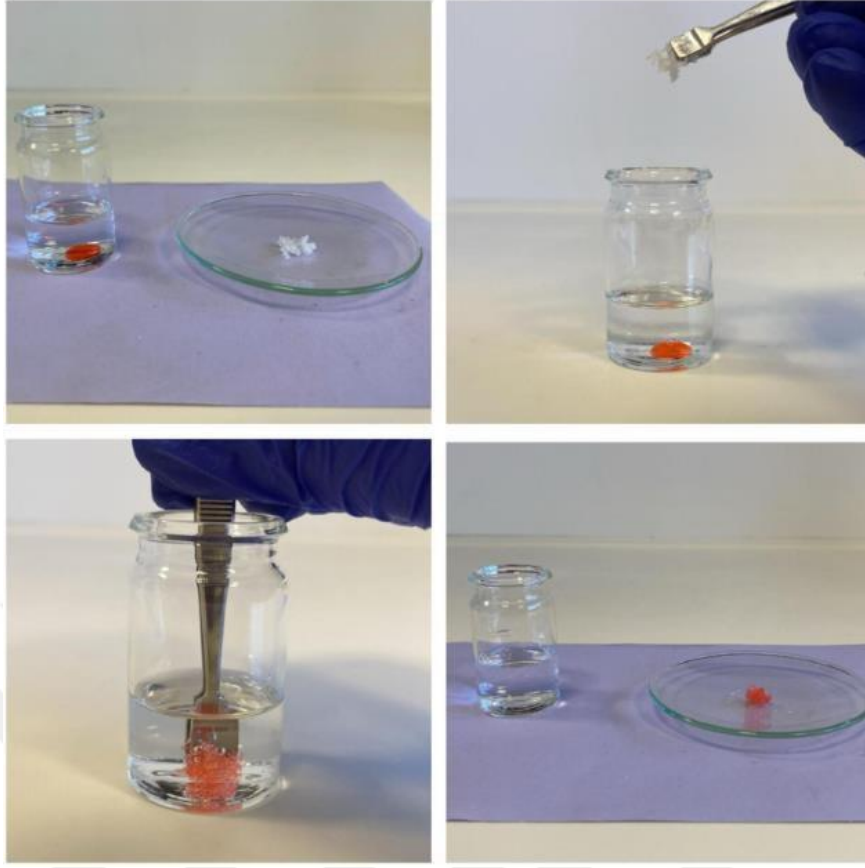
5.9.2. Organojel-2

Şekil 5.45'te Organojel-2 için benzenin su fazından etkili olarak absorpsiyonuna dair görseller verilmiştir.



Şekil 5.45: Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.

Şekil 5.45'te, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni çok kısa bir süre içinde seçici olarak absorblama yeteneği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.46 ise Sudan III ile renklendirilmiş DCM'nin su fazından seçici absorpsiyonunu sergileyen görselleri içermektedir.

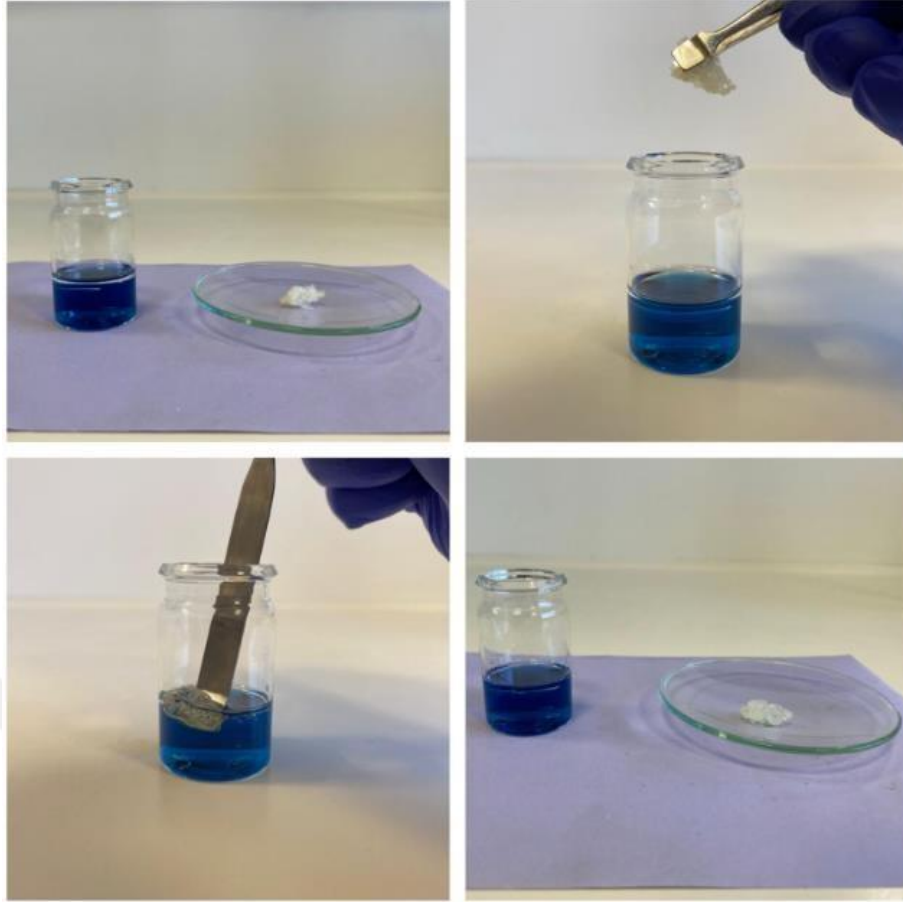


Şekil 5.46: Sentezlenen organojelin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.

Şekil 5.46'ya bakıldığında, organojelin su dibindeki organik kirleticileri etkili bir şekilde absorblayıp sudan hızlıca uzaklaştırılabildiği net bir şekilde görülmektedir.

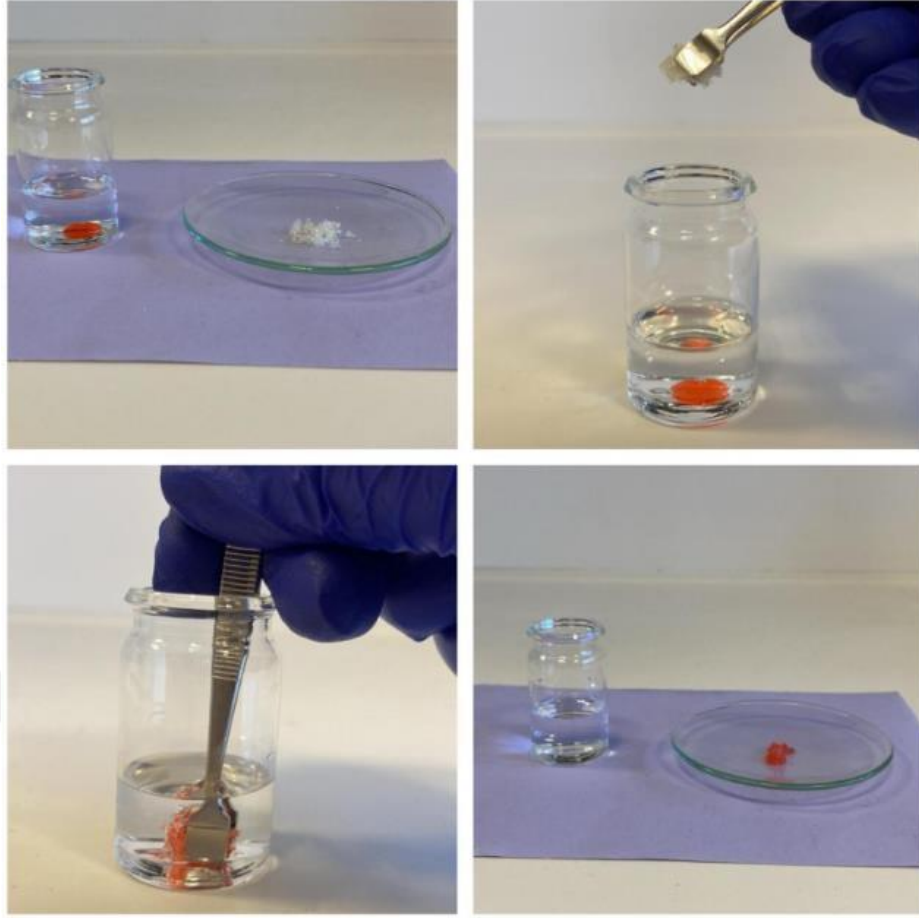
5.9.3.Organojel-3

Şekil 5.47'de Organojel-3 için benzenin su fazından etkili olarak absorpsiyonuna dair görseller verilmiştir.



Şekil 5.47: Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.

Şekil 5.47’de, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni çok kısa bir süre içinde seçici olarak absorblama yeteneği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 57 ise Sudan III ile renklendirilmiş DCM’in su fazından seçici absorpsiyonunu sergileyen görselleri içermektedir.

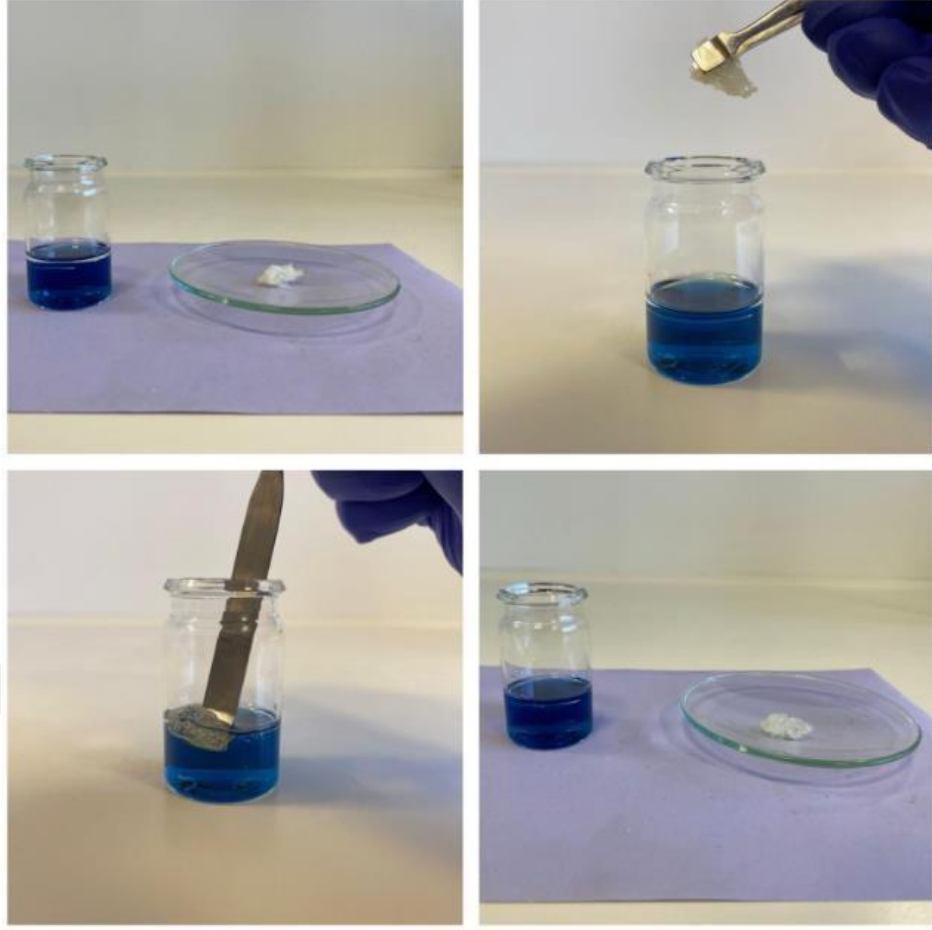


Şekil 5.48: Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.

Şekil 5.48'e bakıldığında, organojelin su dibindeki organik kirleticileri etkili bir şekilde absorblayıp sudan hızlıca uzaklaştırılabildiği net bir şekilde görülmektedir.

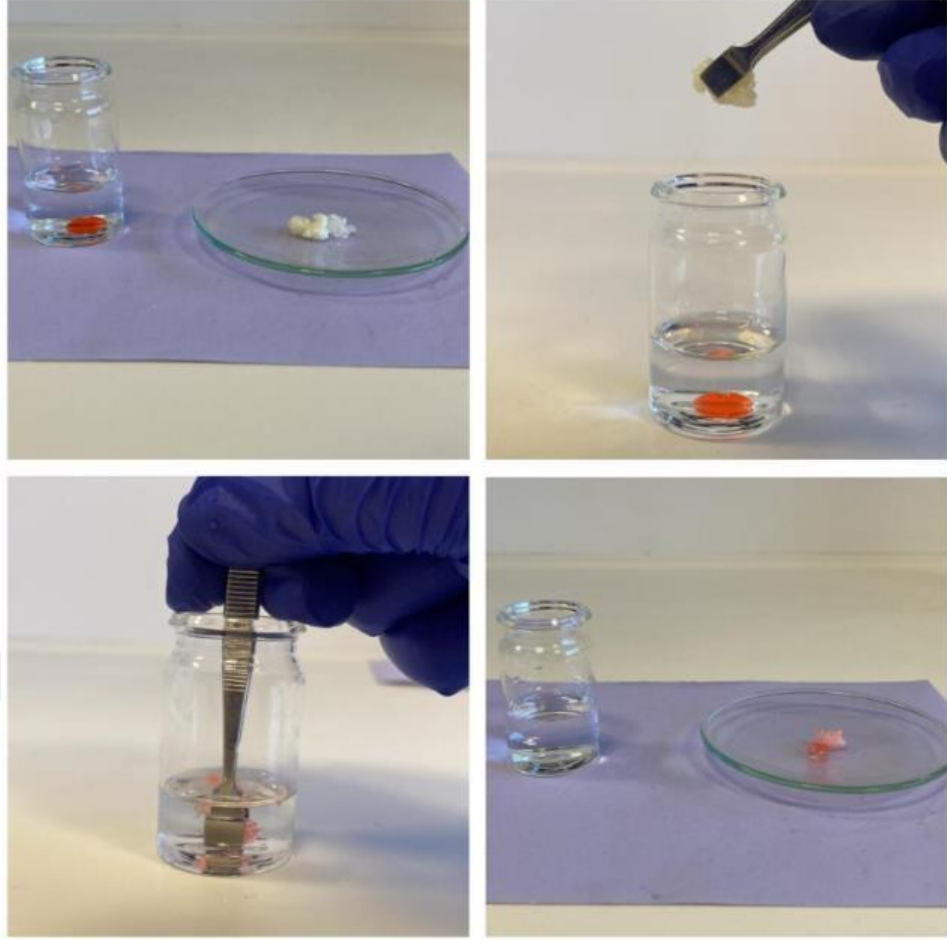
5.9.4. Organojel-4

Şekil 5.49'da Organojel-4 için benzenin su fazından etkili olarak absorpsiyonuna dair görseller verilmiştir.



Şekil 5.49: Organojelinin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.

Şekil 5.49’da, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni çok kısa bir süre içinde seçici olarak absorblama yeteneği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.50 ise Sudan III ile renklendirilmiş DCM’in su fazından seçici absorpsiyonunu sergileyen görselleri içermektedir.

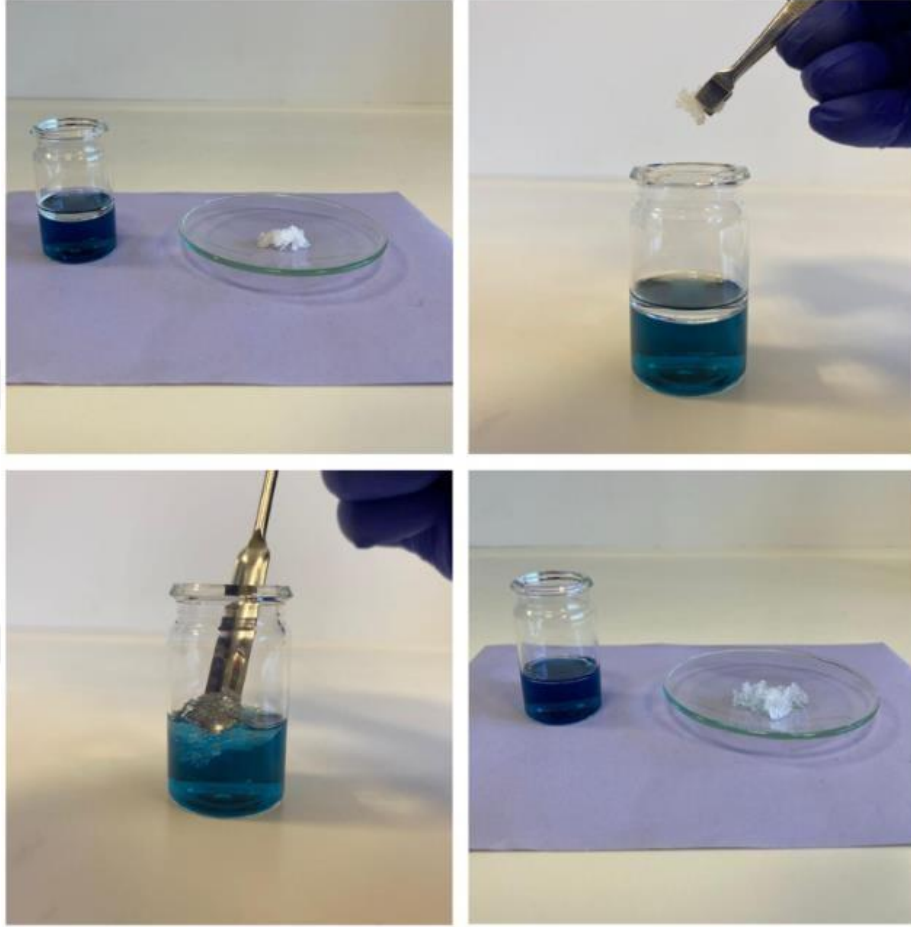


Şekil 5.50: Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM (boya ile renklendirilmiş) absorpsiyonu.

Şekil 5.50'ye bakıldığında, organojelin su dibindeki organik kirleticileri etkili bir şekilde absorblayıp sudan hızlıca uzaklaştırılabildiği net bir şekilde görülmektedir.

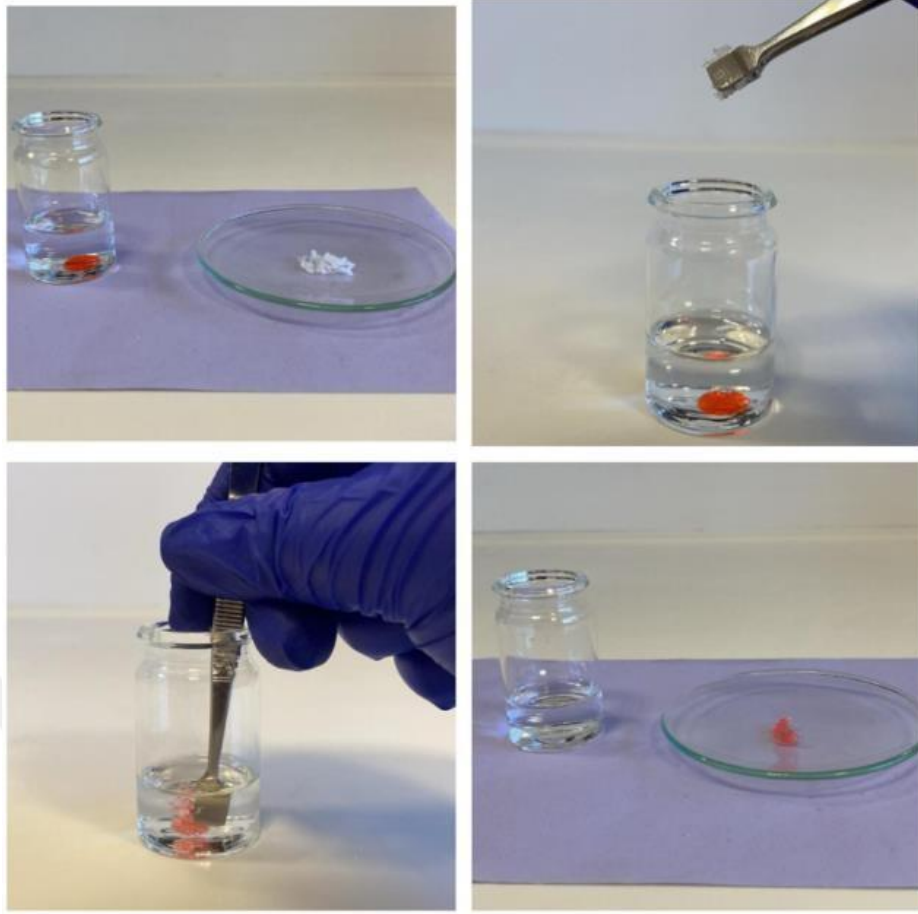
5.9.4. Organojel-5

Şekil 5.51’de Organojel-5 için benzenin su fazından etkili olarak absorpsiyonuna dair görseller verilmiştir.



Şekil 5.51: Organojelinin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.

Şekil 5.51’de, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni çok kısa bir süre içinde seçici olarak absorblama yeteneği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.52 ise Sudan III ile renklendirilmiş DCM’nin su fazından seçici absorpsiyonunu sergileyen görselleri içermektedir.

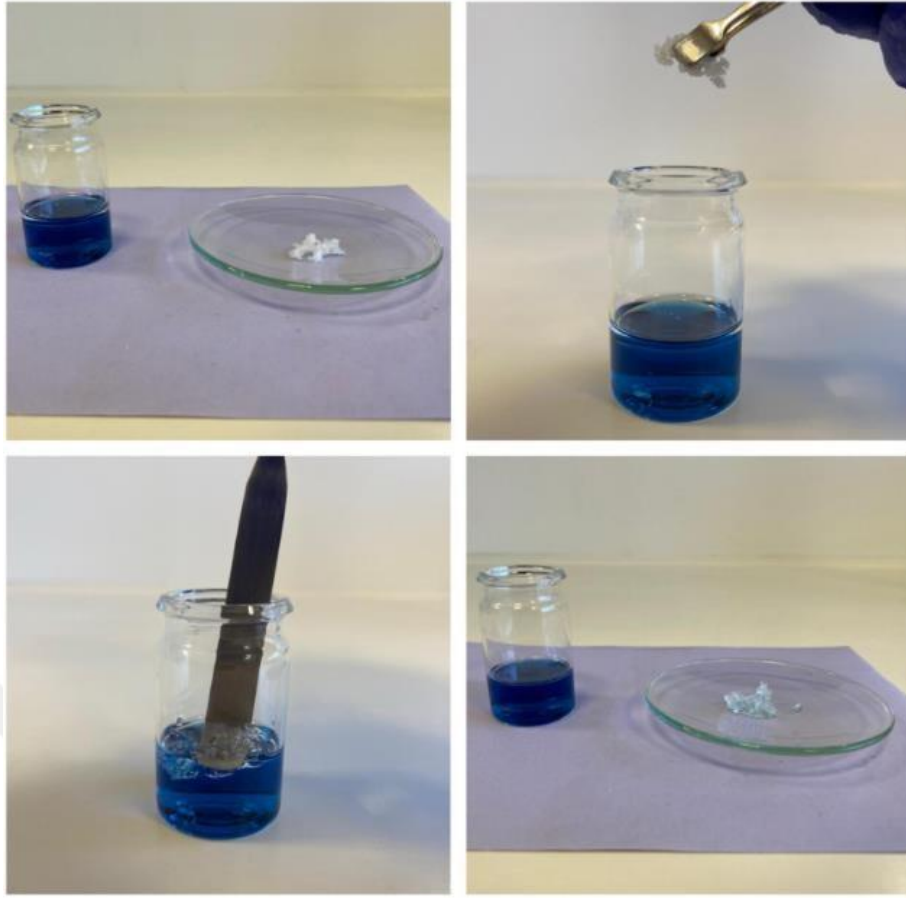


Şekil 5.52: Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.

Şekil 5.52'ye bakıldığında, organojelin su dibindeki organik kirleticileri etkili bir şekilde absorblayıp sudan hızlıca uzaklaştırılabildiği net bir şekilde görülmektedir.

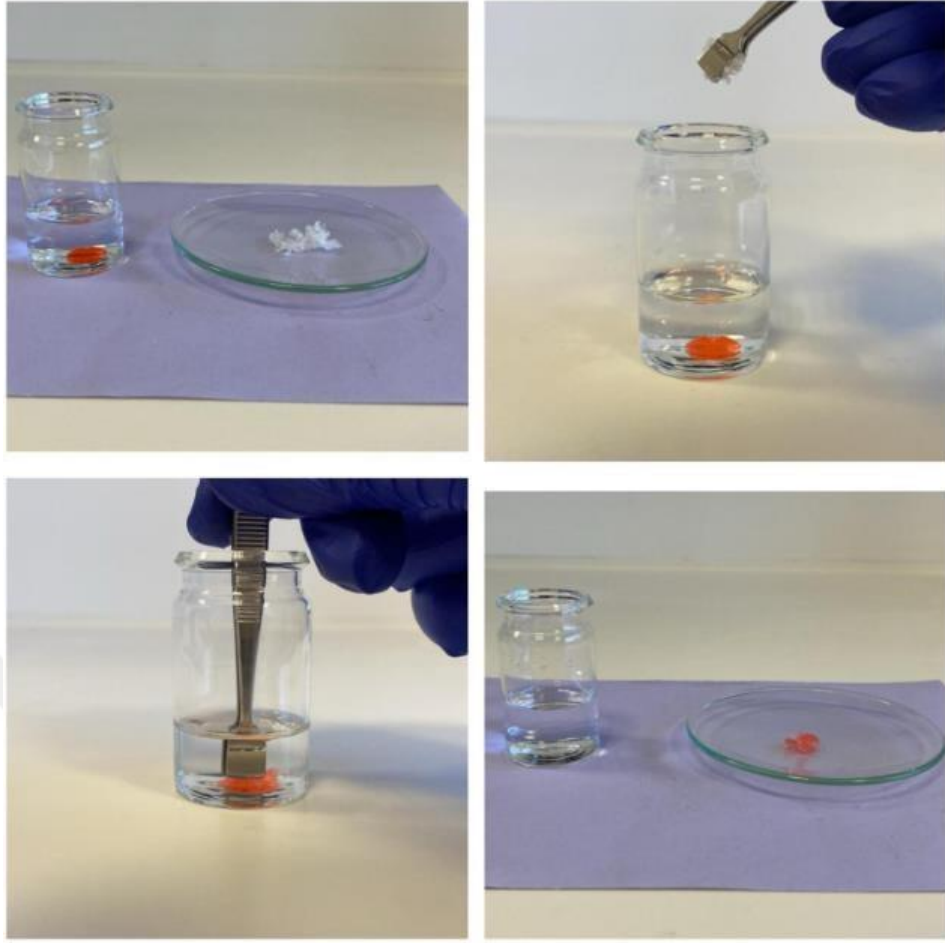
5.9.6 Organojel-6

Şekil 5.53'e Organojel-6 için benzenin su fazından etkili olarak absorpsiyonuna dair görseller verilmiştir.



Şekil 5.53 Organojelin su yüzeyinden seçimli olarak benzen absorpsiyonu.

Şekil 5.53'te, sentezlenen organojelin su yüzeyindeki benzeni çok kısa bir süre içinde seçici olarak absorblama yeteneği net bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.54 ise Sudan III ile renklendirilmiş DCM'nin su fazından seçici absorpsiyonunu sergileyen görselleri içermektedir.

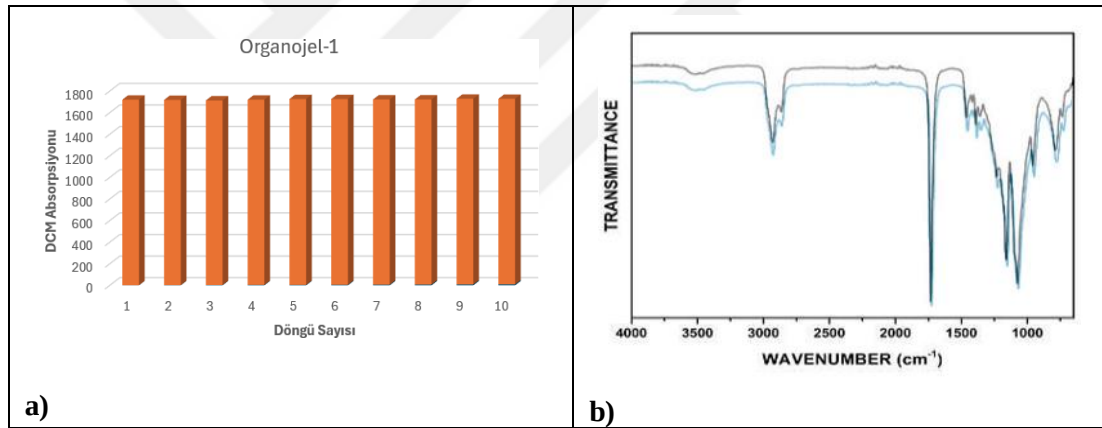


Şekil 5.54: Sentezlenen organojelinin suyun dibinden seçimli olarak DCM absorpsiyonu.

Şekil 5.54'e bakıldığında, organojelin su dibindeki organik kirleticileri etkili bir şekilde absorblayıp sudan hızlıca uzaklaştırılabildiği net bir şekilde görülmektedir.

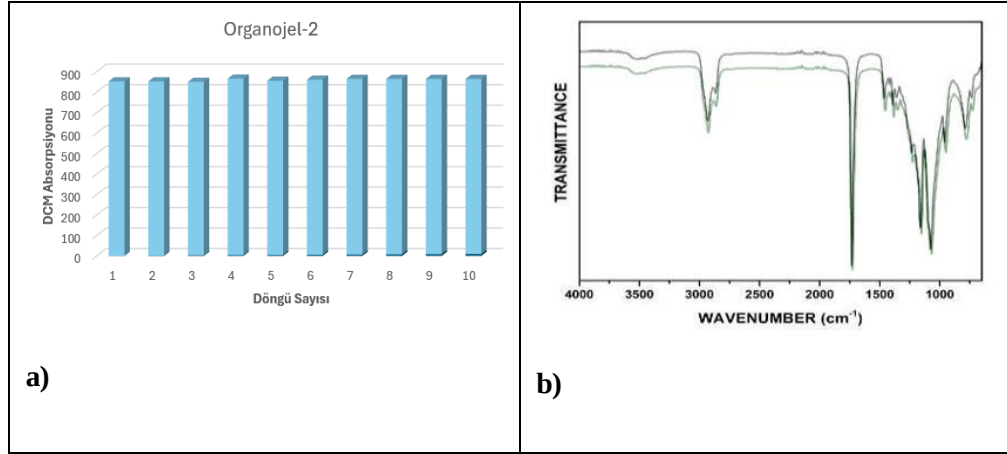
6. Organojelin Yeniden Kullanılabilirlik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Yeniden kullanım testleri için, Organojel-1, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.55). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



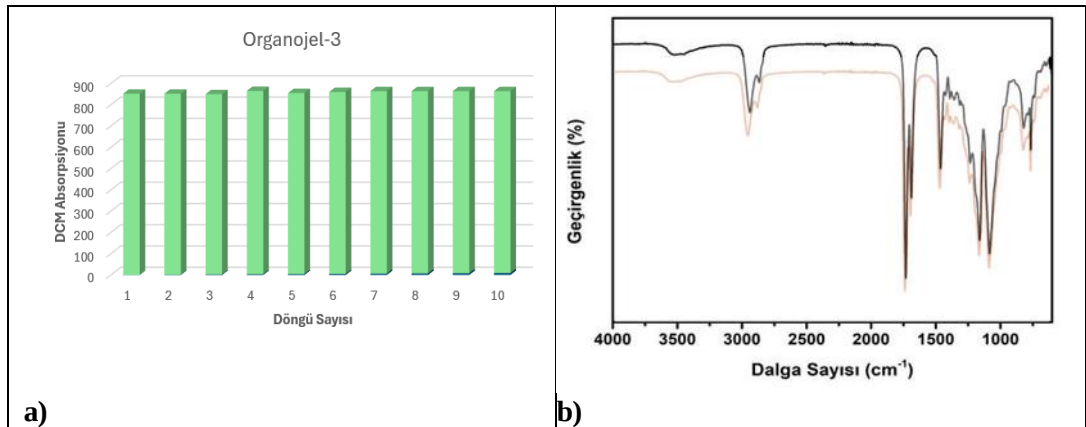
Şekil 5.55: Organojel-1'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi(mavi) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu

Yeniden kullanım testleri için, Organojel-2, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.56). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



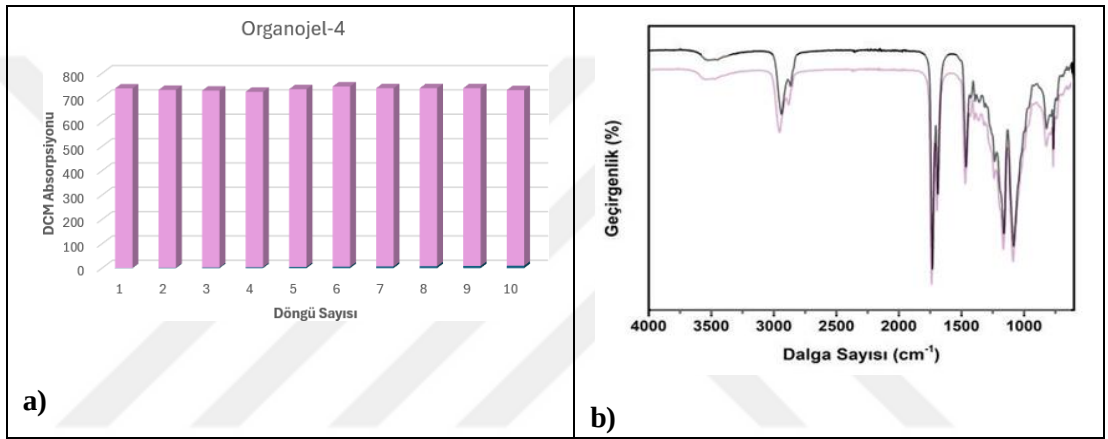
Şekil 5.56: Organojel-2'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi (yeşil) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu.

Yeniden kullanım testleri için, Organojel-3, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.57). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



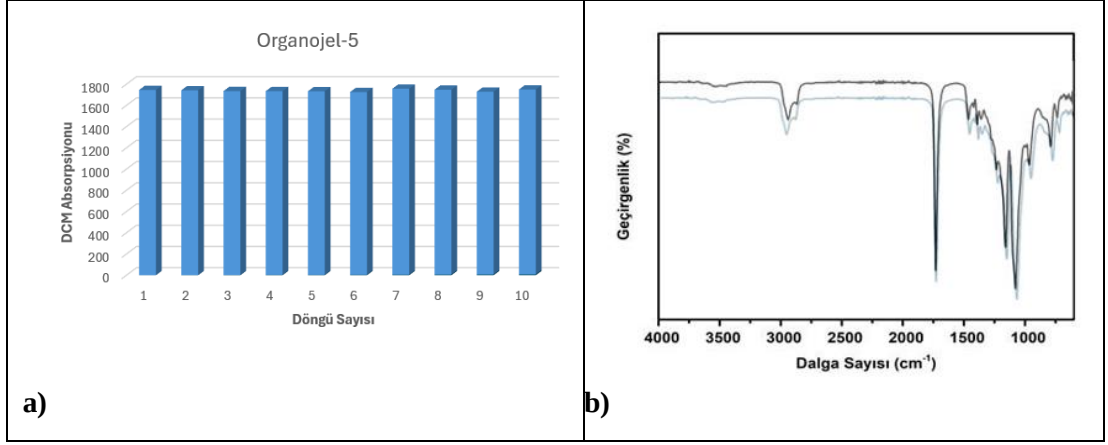
Şekil 5.57: Organojel-3'ün a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi (turuncu) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu.

Yeniden kullanım testleri için, Organojel-4, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.58). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



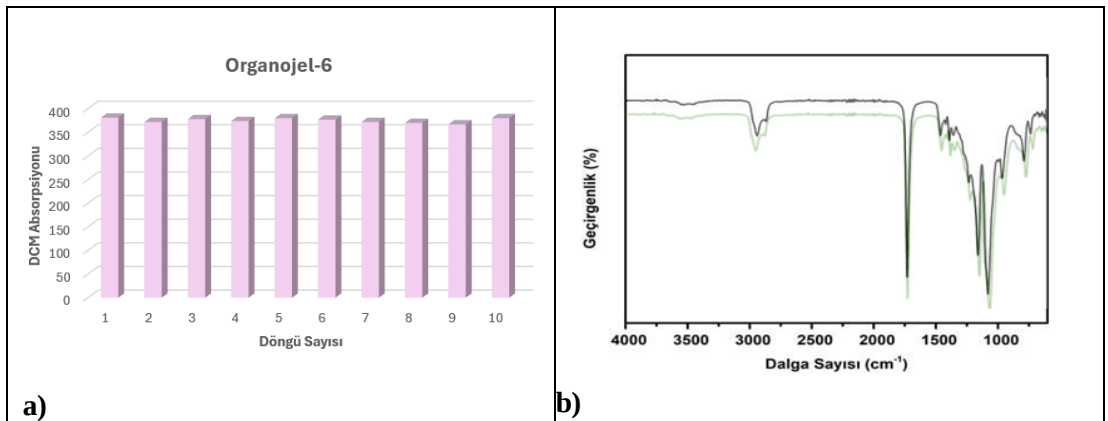
Şekil 5.58: Organojel-4'ün a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi (pembe) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu.

Yeniden kullanım testleri için, Organojel-5, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.59). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



Şekil 5.59: Organojel-5'in a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi (mavi) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu.

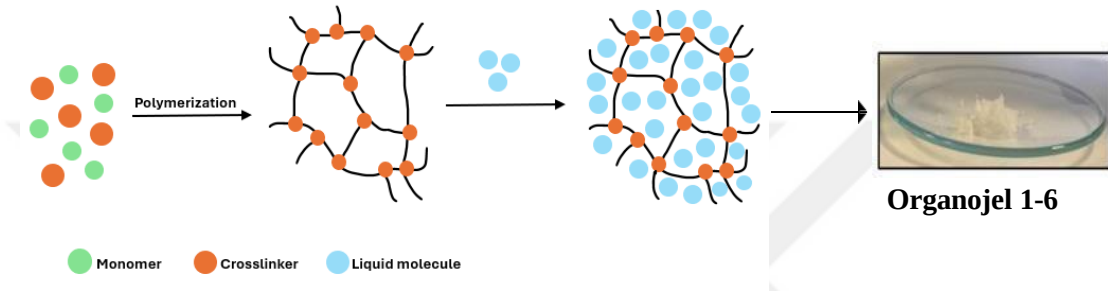
Yeniden kullanım testleri için, Organojel-6, maksimum absorpsiyon kapasitesine ulaştığı DCM solventine yerleştirilmiştir. Absorbe olduktan sonra, organojel açık havada desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işlemi gerçekleştikten sonra, organojel yeniden DCM solventine konularak şişmesi sağlanmıştır. Bu absorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri 10 kez tekrarlanmış ve böylece organojelin yeniden kullanım özellikleri test edilmiştir (Şekil 5.60). Testler sonunda, organojelin yapısal bütünlüğünde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, FTIR analizleri ile doğrulanarak, absorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan spektrum karşılaştırmaları ile elde edilmiştir.



Şekil 5.60: Organojel-6'nın a) DCM için yeniden kullanım grafiği b) DCM absorpsiyon öncesi (yeşil) ve sonrası (siyah) FTIR spektrumu.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, polikaprolakton triol monomeri ve çapraz bağlayıcılar olarak BTESO, ICS ve TEOS, kısmi yüksek sıcaklıkta kondenzasyon reaksiyonuna sokularak toplamda 6 farklı polimer (Organojel-1, Organojel-2, Organojel-3, Organojel-4, Organojel-5, Organojel-6) sentezlenmiştir. Polimerler, yığın polimerizasyonu yöntemiyle, solvent kullanılmadan ve tek bir adımda sentezlenmiştir.



Şekil 5.61: Elde edilen organojellerin genel reaksiyon şeması ve görseli.

Sentezlenen polimerler, MTBE, benzen, ksilen, etil benzen, toluen, THF gibi organik çözücüler ve benzin ile dizel gibi petrol türevlerinde çözünmemektedir. Bunun yerine, bu çözücülerde şişme eğilimi göstererek organik solventlerin absorpsiyonuna yatkınlıkları ortaya çıkmıştır. Polimerlerin şişme özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve organik solventlere karşı absorban özellikleri araştırılmıştır. Polimerler arasında en yüksek şişme kapasitesi Organojel-5'te diklorometan (DCM) ortamında gözlemlenmiştir.

Bunun sebebi, molekül ağırlığının artması ve TEOS çapraz bağlayıcının kullanımı ile polimerin çapraz bağlanma noktaları arasındaki mesafenin artması ve bunun sonucunda solvent difüzyonunun kolaylaşarak daha yüksek solvent absorblama kapasitesine sahip olmasıdır. Ayrıca, sentezlenen organojeller üzerinde su, tuzlu su, benzen-su ve benzen-tuzlu su gibi çeşitli ortamlarda şişme testleri yapılmıştır. Yapılan denemelerde yüksek hidrofobik yapısı nedeniyle organojellerin, su ve tuzlu suyu absorblamadığı saptanmıştır.

Elde edilen kinetik grafikleri incelendiğinde,

- Organojel-1'in yaklaşık 15 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 350 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.
- Organojel-2'nin yaklaşık 15-20 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 350 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.
- Organojel-3'ün yaklaşık 20 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 100 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.
- Organojel-4'ün yaklaşık 20 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 100 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.
- Organojel-5'in yaklaşık 20 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 100 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.
- Organojel-6'nın yaklaşık 20 dakikada kapasitesinin %85-90'nına ulaştığı ve maksimum kapasitesine 100 dakikada ulaştığı belirlenmiştir.

Bu kapsamda, kinetik grafiklerine göre kullanılan çapraz bağlayıcının organojelin maksimum kapasiteye ulaştığı süreyi etkilediği görülmektedir.

Sentezlenen organojellerin desorpsiyon kinetik grafikleri incelendiğinde,

- Organojel-1, yaklaşık 50 dakikalık bir süre içinde absorbladığı solventin %80'ini hızlı bir şekilde serbest bırakmakta ve böylece tekrar kullanım için uygun hale gelmektedir.
- Organojel-2, 60 dakika içinde absorbladığı solventin yaklaşık %80'ini hızla geri bırakarak tekrar kullanılabilir hale gelmektedir.
- Organojel-3, 40 dakikalık bir süre içinde absorbladığı solventin yaklaşık %80'ini hızla geri bırakarak tekrar kullanım için hazır hale gelmektedir.
- Organojel-4, 50 dakika içinde absorbladığı solventin yaklaşık %80'ini hızla serbest bırakarak tekrar kullanılabilir hale gelmiştir.
- Organojel-5, 40 dakika içinde absorbladığı solventin yaklaşık %80'ini hızlı bir şekilde serbest bırakarak tekrar kullanılabilir hale gelmiştir.
- Organojel-6, 40 dakika içerisinde absorbladığı solventin yaklaşık %80'ini hızlıca geri vererek yeniden kullanım için hazır hale gelmiştir.

Sentezlenen organojellerin, su yüzeyindeki benzeni hızlı ve seçici bir şekilde absorblama kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çapraz bağlanma noktaları, organojellere esneklik kazandırarak solventle daha güçlü etkileşimler kurulmasına olanak tanır, bu da polimerlerin solvent absorblama kapasitesinin artmasına yol açar. Ayrıca, organojelin organik kirleticileri suyun dibinden seçici bir şekilde emip sudan kolayca uzaklaştırabildiği tespit edilmiştir.

Absorbentlerin verimli kullanımı, sonuçların tutarlılığı ve tekrar edilebilirliği değerlendirildiğinde artış göstermektedir. Sonuçlarımız, bu polimerlerin kapasitelerinde herhangi bir değişiklik olmadan defalarca kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu proje kapsamında, polikaprolakton triol monomerinin TEOS, BTESO ve ICS ile polimerizasyonu sonucunda bir dizi organik çözücü absorbenti sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler, suyun organik kirliliğinden arındırılması gibi çevresel sorunlara çözüm sunabilecek niteliklere sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Nyankson E., Rodene D., Gupta R.B. (2015). Advancements in crude oil spill remediation research after the Deepwater Horizon oil spill. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(1), 1–22.
- [2] Osada Y., Gong J.P., Tanaka Y. (2004). Polymer gels. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(1), 87–112.
- [3] Rengasamy R.S., Das D., Karan C.P. (2011). Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 526–532.
- [4] Zeng L., Lin X., Li P., Liu F.Q., Guo H., Li W.H. (2021). Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications. *Progress in Organic Coatings*, 159, 106417.
- [5] Atta A.M., Arndt K.F. (2005). Swelling and network parameters of high oil-absorbent network based on 1-octene and isodecyl acrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(1), 80–91.
- [6] Keshawy M., Al-Hamouly S.H., Abdul-Raheim A.-R.M., Kabel K.I., Abdel Moghney T. (2013). Synthesis of oil spill sorbents based on cellulose derivatives. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(11), 1507–1516.
- [7] Kizil S., Sonmez H.B. (2020). One-pot fabrication of reusable hybrid sorbents for quick removal of oils from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 261, 109911.

- [8] Ventikos N.P., Vergetis E., Psaraftis H.N., Triantafyllou G. (2004). A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. *Journal of Hazardous Materials*, 107(1–2), 51–58.
- [9] Cho, H.M., Cloud R.M. (1992). Natural sorbents in oil spill cleanup. *Environmental Science & Technology*, 26(4), 772–776.
- [10] Karadag K., Onaran G., Sonmez H.B. (2010). Synthesis of crosslinked poly(orthosilicate)s based on cyclohexanediol derivatives and their swelling properties. *Polymer Journal*, 42(9), 706–710.
- [11] Dutta P., Gogoi B., Dass N.N., Sen Sarma N. (2013). Efficient organic solvent and oil sorbent co-polyesters: Poly-9-octadecenylacrylate/methacrylate with 1-hexene. *Reactive and Functional Polymers*, 73(3), 457–464.
- [12] Hebb A.K., Senoo K., Bhat R., Cooper A.I. (2003). Structural control in porous cross-linked poly(methacrylate) monoliths using supercritical carbon dioxide as a “pressure-adjustable” porogenic solvent. *Chemistry of Materials*, 15(10), 2061–2069.
- [13] Lv J., Yao X., Zheng Y., Wang J., Jiang L. (2017). Antiadhesion organogel materials: from liquid to solid. *Advanced Materials*, 29(45), 1703032.
- [14] Bonnet J., Suissa G., Raynal M., Bouteiller L. (2014). Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: dos and don'ts. *Soft Matter*, 10(18), 3154–3160.
- [15] Hwang H.S., Kim S., Singh M., Winkler-Moser J.K., Liu S.X. (2012). Organogel formation of soybean oil with waxes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(4), 639–647.

[16] Karan C.P., Rengasamy R.S., Das D. (2011). Oil spill cleanup by structured fibre assembly. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 526–532.

[17] Nyankson E., Rodene D., Gupta R.B. (2015). Advancements in crude oil spill remediation research after the Deepwater Horizon oil spill. *Water, Air, Soil Pollution*, 227(1), 1–22.

[18] Zeng L., Lin X., Li P., Liu F.Q., Guo H., Li W.H. (2021). Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications. *Progress in Organic Coatings*, 159, 106417.

[19] Khalifa R.E., Ali A.A.E.W., Abo-Zaid G., Omer A.M., Tamer T.M., Ammar Y., Eldin, M.S.M. (2021). Optimization using response surface methodology for the sorptive removal of crude oil spills using a low-cost chitosan-poly(butyl acrylate) grafted copolymer. *Desalination and Water Treatment*, 224, 343–353.

[20] Ventikos N.P., Vergetis E., Psaraftis H.N., Triantafyllou G. (2004). A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. *Journal of Hazardous Materials*, 107(1–2), 51–58.

[21] Kizi, S., Karadag K., Aydin G.O., Sonmez H.B. (2015). Poly(alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface. *Journal of Environmental Management*, 149, 57–64.

[22] Mane S., Ponrathnam S., Chavan, N. (2015). Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: A review. *Canadian Chemical Transactions*, 3(4), 473–485.

[23] Hebb A.K., Senoo K., Bhat R., Cooper A.I. (2003). Structural control in porous cross-linked poly(methacrylate) monoliths using supercritical carbon

dioxide as a “pressure-adjustable” porogenic solvent. *Chemistry of Materials*, 15(10), 2061–2069.

[24] Zhu D., Bai B., Hou J. (2017). Polymer gel systems for water management in high-temperature petroleum reservoirs: a chemical review. *Energy & Fuels*, 31(12), 13063–13087.

[25] Mora N.L., Gao Y., Gutierrez M.G., Peruzzi J., Bakker I., Peters R.J., ... Kros A. (2017). Evaluation of dextran (ethylene glycol) hydrogel films for giant unilamellar lipid vesicle production and their application for the encapsulation of polymersomes. *Soft Matter*, 13(33), 5580–5588.

[26] Hwang H.S., Kim S., Singh M., Winkler-Moser J.K., Liu, S.X. (2012). Organogel formation of soybean oil with waxes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(4), 639–647.

ÖZGEÇMİŞ

Yağmur ÇEVİR ilköğretim ve lise öğrenimini Sapanca’da tamamladı. 2015 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2020 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans çalışmalarına başladı. Prof. Dr. Hayal Bülbül SÖNMEZ danışmanlığında; “Polikaprolakton Esaslı Polimerik Sorbentlerin Sentezi ve Sulardan Kirliliklerin Gideriminde Kullanımı” adlı BAP projesinde yüksek lisans çalışmalarını tamamladı.



EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Katılım Sağlanan Kongre

Çevir, Y., Köse, C., Sönmez, H.B. (2024). Sulardan kirliliklerin gideriminde polikaprolakton esaslı polimerik sorbentlerin kullanımı. *8. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu*, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze, Türkiye.

