

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT-İMMOBİLİZE-MONTMORİLLONİT İÇEREN
NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla YARMACI

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

EYLÜL 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO OKSİT-İMMOBİLİZE-MONTMORİLLONİT İÇEREN
NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çağla YARMACI
(155101016)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN
İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU**

EYLÜL 2018

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101016 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çağla YARMACI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ÇİNKO OKSİT-İMMOBİLİZE-MONTMORİLLONİT İÇEREN NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi



İkinci Danışmanı : Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Hamit ERDEMİ
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI
İstanbul Üniversitesi



Teslim Tarihi : 25 Temmuz 2018
Savunma Tarihi : 7 Eylül 2018





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince emek, bilgi, sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Sinan ŞEN'e ve sayın Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU'ya saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında, her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan, desteğini esirgemeyen Dr. Nurcan KARACA'ya ve yardımları için Emra TEKAY'a çok teşekkür ederim.

Sayın Prof. Dr. Neren ÖKTE'ye katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Her daim arkamda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, annem Günnaz YARMACI'ya, babam Oğuz Özdemir YARMACI'ya ve abim Çağrı YARMACI'ya teşekkür ederim.

Eylül 2018

Çağla YARMACI
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı.....	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Hidrojeller.....	5
2.1.1 Hidrojellerin sınıflandırılması.....	6
2.1.2 Hidrojellerin sentezi.....	8
2.1.3. Akrilamit bazlı hidrojeller.....	12
2.1.4. Hidrojellerin karakterizasyonu.....	13
2.2 Kompozit-Nanokompozit Hidrojeller ve Bileşenleri.....	21
2.2.1 Kil minerali.....	21
2.2.2 Metal oksit bazlı nanomalzemeler.....	24
2.2.3. Polimer nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu.....	25
2.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderimi.....	27
2.4. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Gideriminde Kullanımı.....	31
3. DENEYSEL YÖNTEM	33
3.1 Kullanılan Malzemeler.....	33
3.2 Montmorillonit Kilinin ZnO ile Modifikasyonu.....	33
3.3 Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi.....	33
3.4 Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1 ZnO-MMT Kilinin Karakterizasyonu.....	37
4.2 Hidrojellerin Yapısal Karakterizasyonu.....	39
4.3 Hidrojellerin SEM Analizleri.....	41
4.4 Hidrojellerin Şişme Davranışı.....	42
4.5. ZnO-MMT Kilinin Sıfır Yük Noktası (ZPC) Testi.....	43
4.6. Hidrojellerin Boyar Madde (Bromotimol Mavis) Adsorpsiyon Kapiliyeti ...	44
4.7. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri.....	49
4.8. Hidrojellerin Isıl Özellikleri.....	51
5. SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63

KISALTMALAR

PAAm	: Poli akrilamit
MMT	: Montmorillonit
H-XZnOM	: X yüzdesinde ZnO-MMT içeren poli akrilamit hidrojel
BAAm	: <i>N,N</i> -metilen bis-akrilamit
CPN	: Kil-polimer nanokompozit (Clay-polymer nanocomposite)
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapı (Interpenetrating polymer network)
SMBS	: Sodyum metabisülfat
APS	: Amonyum persülfat
XRD	: X-Işını Difraktogramı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2. 1: R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	20
Çizelge 4. 1: 0,5 M ZnO-MMT'nin elementel kompozisyonu.....	39
Çizelge 4. 2: Saf PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerin dengedeki şişme değerleri	43
Çizelge 4. 3: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon sabitleri.....	49
Çizelge 4. 4: Hidrojellerin mekanik özellikleri.....	50
Çizelge 4. 5: Hidrojellerin TGA analiz özellikleri.....	53
Çizelge 4. 6: Hidrojellerin dTGA analiz sonuçları.....	53



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Hidrojel ağ yapısı. A: dört fonksiyonlu, B: Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D: Zincir uçlarıdır. E:Dolaşıklıkları göstermektedir. F: İki zincir takılmasını göstermektedir. G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc: İki çapraz bağ arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H: Difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arası boşluk.....	6
Şekil 2. 2: Hidrojel hazırlamanın şematik gösterimi.	8
Şekil 2. 3: Kimyasal çapraz bağlı hidrojel sentezi.....	10
Şekil 2. 4: Hidrojellerin moleküler etkileşimlerinin gösterimi.....	11
Şekil 2. 5: Fiziksel çapraz bağ çeşitlerinden bazıları: (a) iyonik etkileşimler, (b) hidrofobik etkileşimler, (c) stereokompleksleşme, (d) helezonlanmış sarmal etkileşimi, (e) spesifik molekül etkileşimi.....	12
Şekil 2. 6: Poliakrilamitin şematik gösterimi.	13
Şekil 2. 7: Şişmiş hidrojeller içerisindeki suyun konumu.	14
Şekil 2. 8: Hidrojellerin şişme davranışı.....	15
Şekil 2. 9: Gerilim-gerinim grafiği. (A): Güçlü fakat kırılğan malzeme, (B): Hem güçlü hem de tok malzeme, (C) Zayıf fakat tok malzeme.....	16
Şekil 2. 10: Basma testi şematik gösterimi.....	16
Şekil 2. 11: SEM görüntüsü örneği.....	17
Şekil 2. 12: Kil mineralinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2. 13: Tabakasal silikat ve polimerlerden elde edilen çeşitli tipteki kompozitlerin şematik gösterimi: (a) faz ayrımlı mikrokompozit, (b) interkele nanokompozit, (c) eksfoliyasyon nanokompozit.	25
Şekil 2. 14: İnterkele (a) ve eksfoliyasyon (b) nanokompozit yapısı.....	26
Şekil 2. 15: Epokside kil nanoparçacıkların morfolojisini gösteren TEM mikrografları: (a) interkelasyon ve (b) eksfoliyasyon.....	27
Şekil 2. 16: Bromotimol mavisi renklere göre moleküler gösterimi.	28
Şekil 2. 17: Bromotimol mavisi dalga boyuna göre absorpsiyon grafiği.....	29
Şekil 4. 1: MMT ve ZnO-MMT (500°C) kullarının XRD difraktogramları.	38
Şekil 4. 2: 0,5M ZnO-MMT XRD difraktogramı ile karakteristik ZnO ve MMT piklerinin eşleştirilmesi.	38
Şekil 4. 3: a) MMT ve b) 0,5M ZnO-MMT kullarının SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4. 4: a) 0,5M ZnO-MMT SEM görüntüsü ve b) 0,5M ZnO-MMT, ZnO haritalama görüntüsü.	39
Şekil 4. 5: Nanokompozit hidrojellerin X-ışını difraksiyon spektrumları.	40
Şekil 4.6: H-0.25ZnOM kompozit hidrojinin düşük ve yüksek büyütmeyle TEM görüntüleri.....	40
Şekil 4. 7: a) H-Paam b) H-0,25ZnOM c) H-0,50ZnOM d) H-0,75ZnOM hidrojellerinin 250x büyütmeyle TEM görüntüleri.....	41

Şekil 4. 8: a) H-Paam b) H-0,25ZnOM c) H-0,50ZnOM d) H-0,75ZnOM hidrojellerinin 500x magnifikasyondaki SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4. 9: Saf PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerin şişme davranışı.	43
Şekil 4. 10: ZnO-MMT kilinin pH_{ZPC} değerinin belirlenmesi.....	44
Şekil 4. 11: Bromotimol mavisinin farklı pH değerlerine göre absorpsiyon spektrumları.....	45
Şekil 4. 12: Çözelti pH değerinin hidrojel üzerine bromotimol mavisi adsorpsiyonuna etkisi; başlangıç konsantrasyonu: 30 mg/L; temas süresi 9 dk.	46
Şekil 4. 13: Hidrojellerin 30 ppm bromotimol mavisi çözeltisi adsorpsiyon kapasiteleri; temas süresi 9 dk.....	47
Şekil 4. 14: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu etkisi.	48
Şekil 4. 15: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon denge izotermi.....	48
Şekil 4. 16: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermi.	49
Şekil 4. 17: Hidrojellerin basma testi eğrileri.....	50
Şekil 4. 18: Hidrojellerin TGA termogramları.....	52
Şekil 4. 19: Hidrojellerin DTG eğrileri.....	52
Şekil 4. 20: Hidrojellerin DSC termogramları.....	54

ÇİNKO OKSİT-İMMOBİLİZE-MONTMORİLLONİT İÇEREN NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

ÖZET

Tekstil, kauçuk, kağıt, deri, plastik ve kozmetik gibi endüstrilerin atık sularında bulunan çeşitli tipteki zehirli boyar maddeler, en büyük çevresel sorunlardan biri olarak kabul edilir. Bu tür kirletici boyar maddelerin giderimi, hem sağlık açısından hem de çevresel hususlardan dolayı çok önemlidir. Bu bağlamda, hidrofilik polimerlerin çapraz bağlanması ile elde edilen, suda çözünmeyen fakat su içinde şişme özelliği gösteren ağ yapılar olarak tanımlanan hidrojel, atık sulardan boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonunda kullanılmak üzere nanoboyutta çinko oksit (ZnO) metal oksiti immobilize edilmiş montmorillonit kili (ZnO-MMT) içeren kimyasal çapraz bağlı poli(akrilamid) (PAAm) nanokompozit hidrojel sentezlenmiştir.

Çalışma kapsamında, nanokompozit hidrojel, eş-anlı serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu ile *N,N*-metilen bis-akrilamid (BAAm) çapraz bağlayıcısı ve radikal başlatıcı çifti amonyum persülfat - sodyum metabisülfat varlığında sentezlenmiştir. Böylece, PAAm hidrojel, MMT kili ve ZnO metal oksit tek bir malzemede birleştirilmesi ile üçlü nanokompozit hidrojel hazırlanmıştır. Farklı yüzdelerde ZnO-MMT içeren nanokompozit hidrojel, sulu çözeltilerden bromotimol mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır.

Adsorpsiyon testlerinden elde edilen sonuçlar, hidrojel morfolojik yapıları ve kil tabakalarının nanokompozit hidrojel içerisindeki dağılımları ile ilişkilendirilmiştir. Saf PAAm ve nanokompozit hidrojel maksimum şişmiş formlarındaki basma mekanik dayanımları da araştırılmıştır. Nanokompozit hidrojel mekanik dayanımı ve modülü ile tokluk değerleri saf PAAm hidrojel göre artmıştır. Ağırlıkça %0.25 ZnO-MMT içeren PAAm nanokompozit hidrojel pH değeri 6 olan 30 ppm'lik boyar madde çözeltisi için, saf ZnO-MMT kili ve saf PAAm hidrojel kıyasla sırasıyla, %1760 ve %125 daha fazla boyar madde adsorplamıştır. Adsorpsiyon izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri (*k*) de, aynı nanokompozit hidrojel adsorbanı için, saf PAAm hidrojel kıyasla %300 daha fazla bulunmuştur. Bu sonuç, ZnO-MMT ile elde edilen hidrojelde, kilin neden olduğu ikincil etkileşimlerden kaynaklanan çok daha küçük ve çok sayıda gözenek yapısının oluşmasına dayandırılmıştır. Ayrıca, ZnO metalinin yüzeyinde hidroliz sonucu oluşan hidroksit fonksiyonlu grupların ve MMT kil yüzeyinin de boyar madde adsorplanmasında ilave katkı sağladığı muhtemeldir.

Anahtar Kelimeler: hidrojel, nanokompozit, adsorpsiyon.



USE OF ZINC OXIDE-IMMOBILISE-MONTMORILLONITE CONTAINING NANOCOMPOSITE HYDROGELS IN DYE ADSORPTION

SUMMARY

The various types of toxic dyes found in the wastewater of industries such as textiles, rubber, paper, leather, plastics and cosmetics are regarded as one of the biggest environmental problems. Removal of such contaminant is very important for both human health and environmental issues. Within this context, hydrogels, which are obtained by cross-linking hydrophilic polymers, are described as water-insoluble but water-swellaable networks. Hydrogels are used as adsorbents in removal of dye from waste water. In this work, cross linked poly (acrylamide) (PAAm) nanocomposite hydrogels which contains nanosized zinc oxide (ZnO) metal oxide immobilized montmorillonite clay (ZnO-MMT) were synthesized for dye adsorption from aqueous solutions.

Within the scope of the study, nanocomposite hydrogels were synthesized by the in situ free radical polymerization reaction with N, N-methylene bis-acrylamide (BAAm) crosslinker and initiator redox pair ammonium persulfate-sodium metabisulphite. Thus, a triple nanocomposite hydrogel was prepared by combining PAAm hydrogel, MMT clay, and ZnO metal oxide in a single material. The use of nanocomposite hydrogels that contains ZnO-MMT in different percentages in the removal of bromothymol blue from aqueous solutions was investigated.

The results obtained from the adsorption tests are related to the morphological structures of the hydrogels and the distribution of clay layer in the nanocomposite hydrogel. The compressive mechanical strengths of neat PAAm and nanocomposite hydrogels in maximum swollen forms were also investigated. Mechanical strength, modulus and toughness values of nanocomposite hydrogels are increased compared to neat PAAm hydrogel. PAAm nanocomposite with 0.25 wt% ZnO-MMT adsorbs 1760% and 125% more dye, respectively, compared to neat ZnO-MMT clay and neat PAAm hydrogel, for a pH:6 and 30 ppm dye solution. The adsorption capacity value (k) obtained from the adsorption isotherms was found to be 300% higher for the same nanocomposite hydrogel adsorbent than the neat PAAm hydrogel. This result is based on the formation of much smaller and numerous pore structures in the nanocomposite hydrogels obtained with ZnO-MMT. This pore structure determined from secondary interactions caused by clay. In addition, it is possible that hydroxyl functional groups that are formed as a result of hydrolysis on the surface of ZnO metal and MMT clay surface may contribute to the adsorption of dye.

Keywords: hydrogel, nanocomposite, adsorption.



1. GİRİŞ

Son yıllarda, sanayide gerçekleştirilen girişimler nedeni ile boyar maddelerin kullanımını gün geçtikçe artmaktadır. Endüstriyel atıklara bağlı olarak, küresel bir çevre sorunu olan su kirliliği oluşmaktadır [1]. Endüstride 10.000'den fazla farklı boyar madde ve pigment çeşidinin kullanıldığı tahmin edilmektedir. Dünya çapında yılda 700.000 tondan fazla sentetik boyar madde üretilmektedir [2]. Bu boyar maddeler, tekstil, deri, gıda, kozmetik, kağıt, ilaç vb. endüstrilerde kullanılmaktadır. En büyük boyar madde ve pigment tüketimi ise tekstil endüstrisinde gerçekleşmektedir. Boyama işlemi, büyük miktarlarda açığa çıkan atık sorununu da beraberinde getirmektedir. Atık sular, boyar madde içermekte ve bunun yanı sıra çözücü, tuz, deterjan gibi çeşitli tehlikeli kimyasalları da barındırmaktadır. Suları kirleten bu maddeler arasında, boyar maddelerin uzaklaştırılması oldukça önemlidir [1].

Boyar madde içeren atık sular, çevre için en büyük tehditlerden biridir. Görünür olmasından ötürü estetik kirlilik oluştururken, su ekosistemini ve besin zincirini olumsuz etkilemesi, canlı hayatını tehlikeye sokan kimyasal kirliliğe neden olur. Boyar maddeler tehlikeli, toksik ve kanserojen özelliklere sahiptir. Suda yaşayan organizmalardaki fizyolojik bozuklukların, tekstil atıklarındaki boyar maddelerin besin zinciri aracılığı ile tüketilmesi sonucu gerçekleştiği bilinmektedir. Bütün bunlara ilaveten, azo boyalarının bazıları, insanlarda mesane kanserine ve memeli hücrelerinde kromozom anomalisine neden olur [1]. Bu yüzden, boyar maddelerin endüstriyel atıklar ile çevre sularına boşaltılmasından önce, bu toksisitenin giderilmesi çok önemlidir. Boyar madde giderimi için, oksidasyon, koagülasyon, biyolojik arıtma ve membran filtrasyonu gibi birçok fiziksel ve kimyasal arıtma işlemi kullanılır [3]. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon işlemi, boyar madde giderimi için en uygun tekniklerden biridir. Çünkü bu işlem, ucuz, verimli, basit ve uyumludur [3-6].

Etkili bir adsorban için en önemli parametreler; hızlı adsorpsiyon oranı, düşük üretim maliyeti ve kullanım kolaylığıdır [7]. Su arıtımında kullanılan adsorbanlar, mineral,

organik veya biyolojik kökenli olabilir. Şimdiye kadar geliştirilmiş yüksek performanslı adsorbanlara örnek olarak; aktif karbon, zeolit, kil, modifiye edilmiş kil, silika, endüstriyel yan ürünlerden elde edilen düşük maliyetli adsorbanlar, tarımsal atıklar, biyokütle ve polimerik reçineler verilebilir [4,8]. Yüksek adsorpsiyon kapasiteli yeni adsorbanların tasarımı ve sentezi gereklidir [5]. Bu nedenle bu konuda daha çok çalışma yapılmaktadır.

Killer ve modifiye edilmiş formları, aktif karbon, zeolit ve membranlara kıyasla düşük maliyetli ve kolay erişilebilir malzemelerdir. Bu sayede atık suların arıtımında adsorban olarak kullanımları yoğun ilgi görmektedir. Bu bağlamda önemli bir konu, saf kil minerallerinin, zeolitler ve aktif karbon ile karşılaştırıldığında, mikro kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasında çok da etkili olmamasıdır. Bu durum kısmen, killerin düşük yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, su içinde kolloidal olarak dağılan kil partiküllerinin geri kazanımı oldukça zordur. Adsorpsiyon işleminden sonra kil partiküllerinin geri kazanımındaki zorluk, endüstriyel su arıtımı için dezavantaj oluşturur. Bunun yanı sıra, kil minerallerinin organik maddeler için zayıf bir afinitesi vardır, çünkü kil mineral yüzeyi hidrasyonu, aromatik moleküllerin tabakalar arasına erişimini sınırlandırma eğilimindedir [8].

Diğer taraftan, polimerik reçineler, gözenekli yapılarından dolayı geniş yüzey alanına ve aromatik çözücülere karşı iyi bir seçiciliğe sahiptir. Ayrıca, geri kazanılabilirler ve rejenerasyon sonucu adsorban kayıpları çok azdır ya da hiç yoktur. Bununla birlikte, polimerik reçinelerin performansı kullanılan reçinenin tipine, fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır ve polimerik reçineler tüm organik çözücüler için etkili değildir. Dahası, polimerik reçineler, özellikle gelişmekte olan ülkeler için, pek çok endüstri ve su arıtma tesisi tarafından kullanımı uygun olmayacak derecede maliyetlidir [8].

Hem polimerik reçinelerin hem de saf kil adsorbanlarının dezavantajlarının üstesinden gelmek için kil-polimer nanokompozitler (CPN'ler) geliştirilmiştir. Yakın geçmişte CPN'ler giderek daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Polimer ve inorganik kil minerallerinin karıştırılması ile polimer matris içinde iyi dağıtılmış, yüzey üzerinde adsorbe edilen ya da kil ara katmanlarında interkele olmuş, mikro-kompozit ve nano-kompozit (modifikasyon prosedürüne bağlı olarak) yeni bir malzeme sınıfı ortaya çıkmıştır. Tek tek bileşenlere kıyasla, CPN'ler mekanik mukavemet, ısı direnç ve azaltılmış gaz geçirgenliği gibi birçok önemli özellikte çarpıcı gelişmeler

sergiler. Bu nedenle, CPN'ler sadece ucuz olmakla kalmayıp aynı zamanda mikro kirleticilerin sulu çözeltilerden giderilmesinde de çok etkilidir [8].

Hidrojeller, hidrofilik çapraz bağlı polimerler olup, büyük miktarlarda su absorbe edebilme ve bu sırada üç boyutlu yapıyı koruyabilme becerisine sahiptir. Su absorbansı veya su tutulmasının önemli olduğu yara sargıları, kontakt lensler, suni organlar, doku mühendisliği ve ilaç salınım sistemleri gibi birçok uygulamada büyük önem kazanmıştır. Bununla birlikte hidrojeller, bazı uygulamalar için yeterli mekanik özelliklere sahip değildir. Nanokompozit hidrojeller ise, gelişmiş mekanik özellikleri ile sinerjistik yararlarını birleştiren polimer ve inorganik malzemelerden oluşur [3]. Hidrojellerin adsorban olarak kullanımına ilişkin literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar göstermektedir ki saf hidrojele kıyasla nanokompozit hidrojellerde mekanik özellikteki iyileşmenin yanı sıra adsorpsiyon kapasitesinde de artış gözlenmiştir. Sunulan bu çalışma kapsamında, yapısında ZnO immobilize montmorillonit (MMT) bulunan poli(akrilamit) (PAAm) nanokompozit hidrojelleri sentezlenmiştir. Böylece ZnO, MMT ve PAAm hidrojelinin adsorpsiyon kapasiteleri tek bir malzeme bünyesinde toplanmıştır. En etkin boyar madde adsorpsiyonuna sahip kompozit bileşimi UV-spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, hem hidrojellerin morfolojik yapısı hem de kil tabakalarının hidrojel içerisindeki dağılımı ile ilişkilendirilmiştir. Hidrojellerin morfolojik yapılarının incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Kil tabakalarının polimer matrisi içindeki dağılımı ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) teknikleri yardımı ile incelenmiştir.

1.1. Tezin Amacı

Literatürde, montmorillonit kili, ZnO ve Poli(akrilamit) hidrojelinin gerek ayrı ayrı gerekse kompozit biçimde adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Bu üç malzeme birlikte ilk kez kullanılmıştır. Sunulan bu çalışmanın amacı, bu üç malzemenin uygun biçimde bir araya getirilerek, her bir malzemenin sahip olduğu boyar madde giderim özelliğinin tek bir malzeme de toplanmasıdır. Bu şekilde boyar madde giderim performansının arttırılacağı düşünülmüştür. Bu amaç doğrultusunda, ZnO immobilize edilmiş montmorillonit kili su içinde dağıtılarak bu çözelti içinde akrilamit monomerinin polimerizasyonu, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı çifti ilavesiyle sağlanmıştır.

Sentezlenen nanokompozit hidrojellerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu bağlamda, gravimetrik analiz yöntemi ile su absorplama dereceleri hesaplanmıştır. Morfolojik zellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), nanokompozit yapısı ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve X-ışını difraksiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca bromotimol mavisi boyar maddesi adsorplama kapasiteleri, UV-VIS spektrofotometre ile saptanmıştır. Bunlara ek olarak, nanokompozit hidrojellerin ısıl özelliklerinin araştırılması amacıyla DSC ve TGA yöntemleri kullanılmıştır.



2. GENEL BİLGİLER

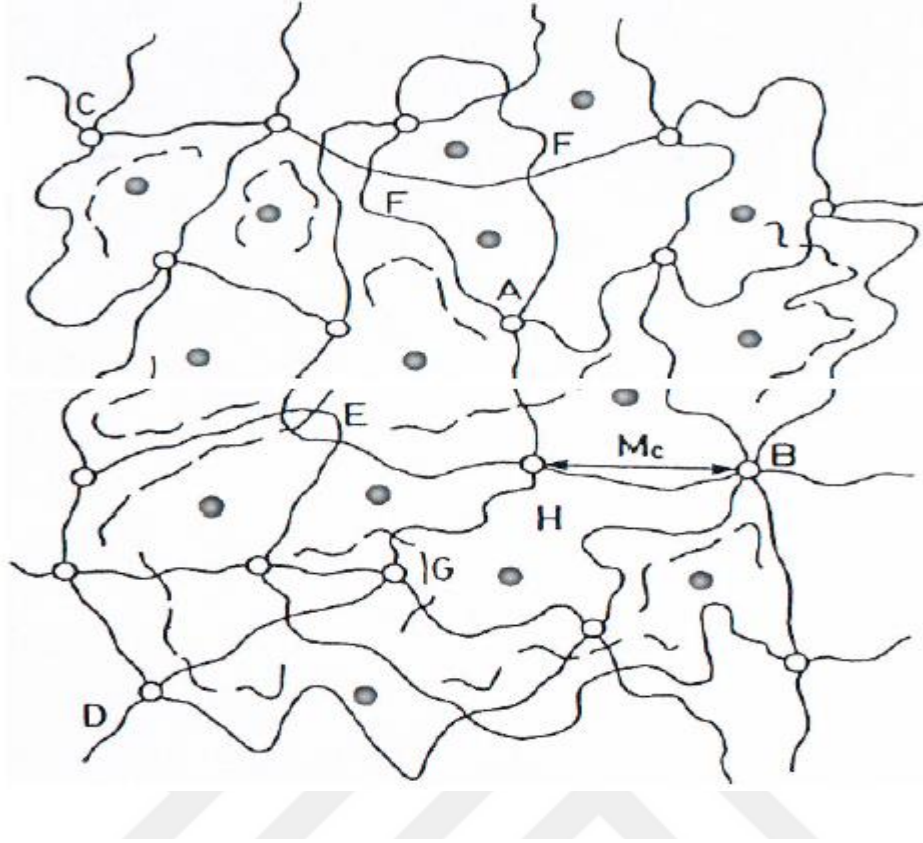
2.1 Hidrojeller

Hidrojeller, yüksek su absorplama kapasitesine sahip, üç boyutlu hidrofilik ağ yapılarıdır ve pH, iyon şiddeti, ışık ve elektrik alan ile uyarılabilirler. Bu özellikler, hidrojellerin doku mühendisliği, biyosensör, ilaç salınımı, boyar madde adsorpsiyonu, tarım ve katalizör alanlarında kullanılmalarına olanak sağlar [9].

Araştırmacılar, yıllar geçtikçe hidrojelleri farklı şekillerde tanımlamışlardır. Bir veya daha fazla monomerin basit reaksiyonu ile üretilen, suda şişen, çapraz bağlı polimerik ağ yapıları, hidrojeller ile ilgili en sık kullanılan tanımdır. Hidrojeller, suyun önemli bir miktarını kendi yapısında tutarak şişebilme yeteneği sergileyen fakat suda çözünmeyen polimerik malzemelerdir [10].

Hidrojellerin su absorplama kabiliyeti, polimer ana zincirine bağlı hidrofilik gruplardan kaynaklanırken, çözünme direnci polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır. Hem doğal hem de sentetik olan birçok malzeme hidrojel tanımına uymaktadır [11].

Hidrojeller, pek çok “klasik” kimyasal yolla sentezlenebilir. Bunlardan biri; çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonu ve buna paralel çapraz bağlanmasını içeren tek adımlı prosedürdür. Bunun yanı sıra, polimer molekülünün reaktif gruplara sahip olarak sentezlenmesi ve ardından uygun çapraz bağlayıcı ajanlarla reaksiyona sokularak çapraz bağlanmasını içeren çok adımlı bir yöntem ile de çalışılır. Polimer mühendisleri, hidrojellerin biyobozunurluk, mekanik dayanım, kimyasal ve biyolojik uyarılara cevap verebilme kabiliyeti gibi istenen özelliklere sahip olmasını amaç edinir. Bu doğrultuda, uygun çapraz bağ yoğunluklu polimerik ağ yapıları tasarlanır ve hazırlanır [11]. Tipik bir hidrojel ağ yapısı şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2. 1: Hidrojel ağ yapısı. A: dört fonksiyonlu, B: Çok fonksiyonlu çapraz bağları göstermektedir. C ve D: Zincir uçlarıdır. E:Dolaşıklıkları göstermektedir. F: İki zincir takılmasını göstermektedir. G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc: İki çapraz bağ arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H: Difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arası boşluk. [12].

2.1.1 Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller, hazırlama yöntemlerine ve fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar [13]. Hidrojellerin sınıflandırılması aşağıda verildiği şekilde ayrıntılı olarak farklı temeller üzerinde gösterilmiştir [11]:

- İçeriğe göre sınıflandırma
Hidrojeller, doğal ya da sentetik yapılar içerip içermemelerine göre iki farklı gruba ayrılabilir.
 - Polimerik kompozisyona göre sınıflandırma
Hidrojel malzemeler, hazırlanma yöntem(ler)ine göre, önemli sınıflara ayrılır.
- Örneğin;

(a) Homopolimerik hidrojeller, tek bir monomer türünden türetilen polimerik ağ yapılarıdır. Homopolimerler, monomerin doğasına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak çapraz bağlı iskelet yapısına sahiptirler.

(b) Kopolimerik hidrojeller, polimer ağı zinciri boyunca rastgele, blok veya ardışık konfigürasyonda düzenlenmiş en az biri hidrofilik bileşen içeren iki veya daha fazla farklı monomer türü içermektedir.

(c) Hidrojellerin önemli bir sınıfı olan iç içe geçmiş ağ yapılar (IPN), iki bağımsız çapraz bağlı sentetik ve/veya doğal polimer bileşeninden elde edilir. Yarı IPN hidrojellerde bir bileşen çapraz bağlı bir polimer iken diğer bileşen çapraz bağlı olmayan bir polimerdir.

➤ Konfigürasyona göre sınıflandırma

Bu yöntemde, hidrojellerin sınıflandırılması fiziksel yapılarına ve kimyasal bileşimlerine bağlıdır;

(a) Amorf.

(b) Yarı kristalin: Amorf ve kristal fazların kompleks bir karışımı.

(c) Kristalin.

➤ Çapraz bağlanma türüne göre sınıflandırma

Hidrojeller, çapraz bağlanma noktalarının kimyasal veya fiziksel özellikte olup olmasına göre iki kategoriye ayrılır. Fiziksel ağ yapılar, polimer zincir dolaşıklıkları veya iyonik etkileşimler, hidrojen bağları veya hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerden kaynaklanan geçici bağlara sahip iken, kimyasal olarak çapraz bağlı ağ yapılar daimi bağlara sahiptirler.

➤ Fiziksel görünüme dayalı sınıflandırma

Matriks, film veya mikroküresel formlu hidrojeller olarak ayrılır. Bu malzemelerin görünümü, polimerizasyon tekniğine bağlıdır.

➤ Ağ elektrik yüküne göre sınıflandırma

Hidrojel, çapraz bağlanmış zincirlerde bulunan elektrik yükünün varlığı veya yokluğu temelinde dört gruba ayrılabilir:

(a) Non-iyonik (Nötral)

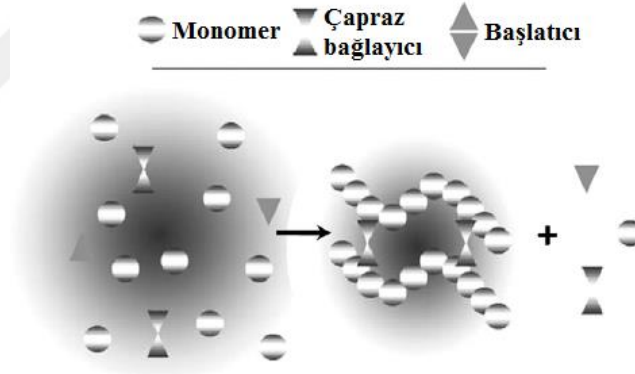
(b) İyonik (anyonik veya katyonik)

- (c) Asidik ve bazik grupları birlikte içeren amfoterik elektrolit (amfolitik).
(d) Her bir yapısal tekrarlayan birimde hem anyonik hem de katyonik grupları içeren zwitter iyonik (polibetainler).

2.1.2 Hidrojellerin sentezi

Tanımı gereği hidrojeller, hidrofilik özelliklere sahip polimerik ağ yapılarıdır. Hidrojeller, genellikle hidrofilik monomerlerle hazırlanırken, bazen spesifik uygulamaların özelliklerini sağlamak için hidrofobik özellikteki monomerler ile de hazırlanabilir [11].

Genel olarak, hidrojel hazırlamanın üç ayrılmaz parçası, monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcıdır (Şekil 2.2). Polimerizasyon ısısını ve son hidrojel özelliklerini kontrol etmek amacıyla su veya diğer sulu çözeltiler gibi seyrelticiler kullanılabilir. Daha sonra, hazırlama işleminden kalan safsızlıkların uzaklaştırılması için hidrojinin yıkanması gerekir. Böylece, reaksiyona girmeden kalan monomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve yan reaksiyonlar yoluyla üretilen istenmeyen ürünler uzaklaştırılır [11].



Şekil 2. 2: Hidrojel hazırlamanın şematik gösterimi [11].

Hidrojel sentezinde vinil gruplu monomerler sıklıkla kullanılmaktadır. Hidrojel, sadece vinil monomer ile sentezlenebildiği gibi, nişasta veya kitosan gibi doğal polimerlere aşılanarak da sentezlenebilir. Monomer seçimi, nihai ürün özelliklerini direkt olarak etkilediğinden çok önemlidir [14]. Sentetik polimerler doğada hidrofobiktir. Doğal polimerlerle karşılaştırıldıklarında, kimyasal olarak daha güçlü oldukları tespit edilmiştir. Sentetik polimerlerin mekanik mukavemetleri güçlüdür ve bu durum yavaş bozunmalarını sağlar [11].

En temel anlamda hidrojel, elastik bir yapı üretmek için uygun bir yöntemle çapraz bağlanmış, hidrofilik ağ yapılı bir polimerdir. Bu nedenle, çapraz bağlı polimer oluşturmak için kullanılabilen herhangi bir teknik ile hidrojel hazırlanabilir. Çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı(lar)ın varlığında hidrofilik monomerler ile üretilen hidrojeller için en yaygın olarak kullanılan reaksiyon yöntemi, serbest radikalik polimerizasyondur [11]. Bundan dolayı, serbest radikalik katılma polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar, hidrojel sentezinde de kullanılabilir. Bu başlatıcılara örnek olarak; amonyum persülfat, potasyum persülfat ile benzoil peroksit gibi yaygın olarak kullanılmakta olan bileşikler verilebilir. Başlatıcılar hızlandırıcılar ile birlikte kullanılır ve “başlatıcı çifti” olarak adlandırılırlar. En yaygın kullanılan başlatıcı çiftleri, potasyum persülfat-potasyum bisülfat, amonyum persülfat-*N,N,N,N*-tetrametilendiamin ve amonyum persülfat-sodyum metabisülfat çiftidir [15].

Hem doğal hem de sentetik kaynaklı suda çözünebilen lineer polimerler, hidrojel oluşturmak için çeşitli yöntemler ile çapraz bağlanabilirler [11]:

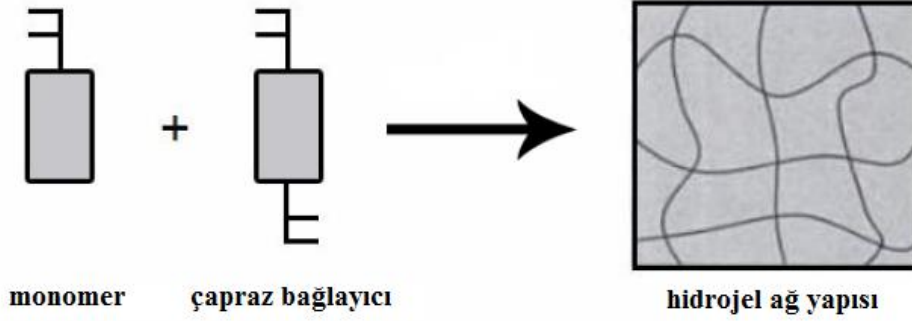
1. Polimer zincirlerinin kimyasal reaksiyon yolu ile bağlanması.
2. Çapraz bağlanma noktası olarak kullanmak amacıyla, iyonlaştırıcı radyasyon kullanarak ana zincirde serbest radikallerin oluşturulması.
3. Dolaşıklıklar, elektrostatik kuvvetler ve kristalit oluşumu gibi fiziksel etkileşimlerin sağlanması.

2.1.2.1 Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel sentezi

Günümüzde, kimyasal olarak çapraz bağlı hidrojellere artan ilgi, bu malzemelerin mekanik özelliklerinin iyi olmasından kaynaklanmaktadır [16].

Hidrofilik polimerler, amin (-NH₂), karboksil (-COOH), hidroksil (-OH) gibi hidrofilik gruplara sahiptir. Polimer zincirleri arasındaki kovalent bağları oluşturmak için, amin-karboksilik asit veya izosiyanat-OH/NH₂ reaksiyonu veya Schiff baz oluşumu yöntemi ile çalışılır. Ayrıca, polivinil alkol gibi -OH gruplarına sahip olan hidrofilik polimerler, glutaraldehit ile çapraz bağlanabilir. Çapraz bağlanmanın bu yapılarda gerçekleşmesi için belli şartlar sağlanmalıdır (düşük pH, yüksek sıcaklık, söndürücü olarak eklenmiş metanol). Diğer yandan, amin gruplarına sahip polimerler, Schiff bazlarının oluşum koşullarında, aynı çapraz bağlayıcı kullanılarak çapraz bağlanabilir [16].

Hidrojeller, katılma polimerizasyonu üzerinden sentezlenebilir. Bu durumda, reaksiyon çift bağ üzerinde radikalik olarak ilerler ve ayrıca bir adet çift bağa sahip monomere ve en az iki adet çift bağ içeren çapraz bağlayıcıya ihtiyaç vardır (Şekil 2.3). Bu yöntemin en yaygın örneği, çapraz bağlayıcı olarak metilen bisakrilamit kullanılarak hazırlanan kimyasal çapraz bağlı poli(akrilamit) hidrojelleridir [18].



Şekil 2. 3: Kimyasal çapraz bağlı hidrojel sentezi [17].

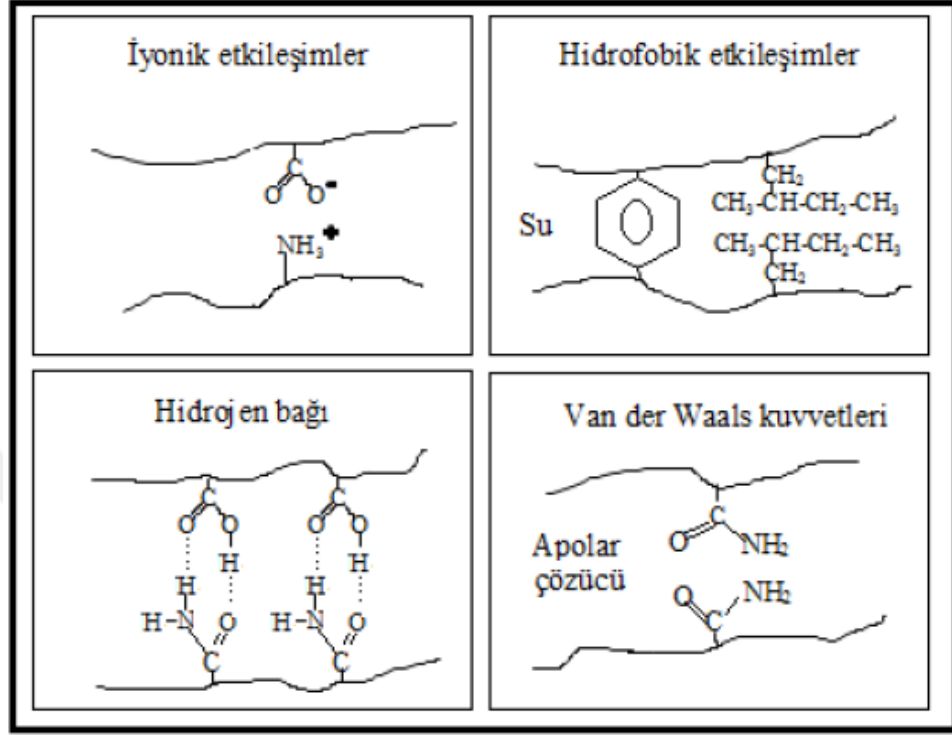
Poliesterler ve poliamitler, -OH grupları ve $-NH_2$ ile $-COOH$ veya türevleri arasında kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ile sentezlenir. Bu reaksiyonlar hidrojel sentezi için kullanılabilir [16]. Kondenzasyon reaksiyonu ile hidrojellerin sentezlenmesi için en az bir monomer üç veya daha fazla fonksiyonel grup içermelidir. Böylece, kondenzasyonun ilk etabında dallanma gözlenir, ardından çapraz bağlı yapı oluşur [18].

Yüksek enerjili ışınların kullanılmasıyla başlatılan serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonunda, başlama adımı α , β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılan taneciklerin etkisi ile gerçekleştirilir. Bu yöntem; polimerizasyonun istenilen fazda gerçekleştirilmesini ve diğer yöntemler ile polimerleştirilmesi güç monomerlerin yüksek verim ile birbirlerine katılmalarını sağlamaktadır [19].

2.1.2.2 Fiziksel çapraz bağlama ile hidrojel sentezi

Hidrojel sentezinde toksik çapraz bağlayıcılar kullanıldığında, bu bileşiklerin hazırlanan malzemeden uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Fiziksel çapraz bağlı hidrojellerde, çapraz bağlayıcı ajanların kullanılmasına gerek yoktur. Bu durumda, çapraz bağlanma iyonik etkileşimler, hidrojen bağları, kristalizasyon gibi metodlarla

sağlanır [20]. Şekil 2.4'te hidrojenlerin, çapraz bağlanmaya yol açan moleküler etkileşimleri gösterilmektedir.



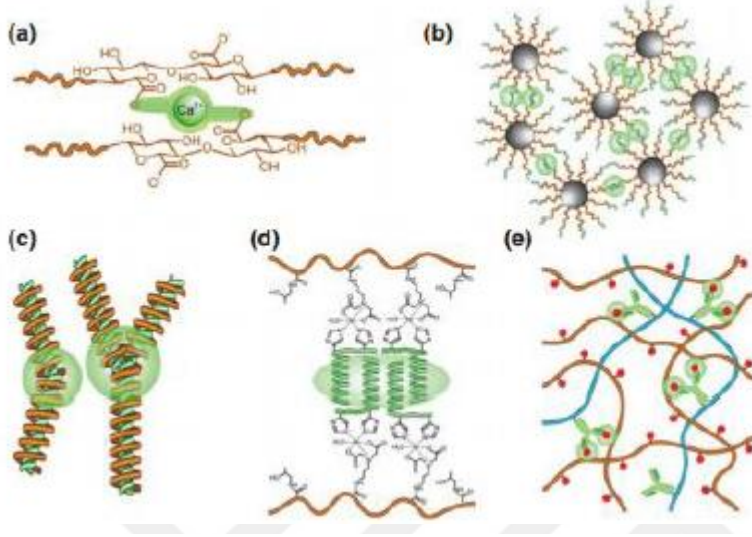
Şekil 2. 4: Hidrojellerin moleküler etkileşimlerinin gösterimi [21].

İyonik etkileşimler ile çapraz bağlanma normal pH değerinde ve oda sıcaklığında oluşur. İyonik polimerlerde iki veya üç değerlikli karşıt iyonların eklenmesi, polimerler arasında çapraz bağlanmaya yol açar. Bu yöntem, polielektrolit çözeltisinin (örneğin; Na⁺ aljinat-) çok değerlikli karşıt yük iyonları (örneğin; Ca²⁺ 2Cl⁻) ile jelleştirilmesi prensibinin temelini oluşturur (Şekil 2.5a). Diğer bazı örnekler; kitosan-polilislin, kitosan-gliserol fosfat tuzu ve kitosan dekstran hidrojenleridir [20].

Sıcak jelatin veya karajenan çözeltilerinin soğutulması ile de fiziksel çapraz bağlı jeller elde edilebilir (Şekil 2.5d). Bu durumda, jel oluşumu helezon oluşumuna, helislerin birleşmesine ve birleşme bölgelerinin oluşturulmasına bağlıdır. Bazı işlemlerde hidrojel hazırlanırken, polimer çözeltilerinin basitçe ısıtılması suretiyle, blok kopolimerizasyon sağlanır [20].

Kompleks koaservat jeller, bir polianyonun bir polikasyon ile karıştırılmasıyla oluşturulabilir. Bu yöntemin altında yatan ilke, karşıt yüklere sahip polimerlerin

birbiri ile etkileşmesine ve ilgili çözeltilerin konsantrasyonu ve pH'ına bağlı çözünebilir ve çözünmeyen komplekslerin oluşturulmasıdır. Buna örnek; polianyonik kitosan ile polianyonik ksananın koaservasyonu [20].



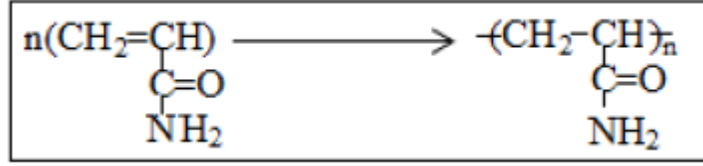
Şekil 2. 5: Fiziksel çapraz bağ çeşitlerinden bazıları: (a) iyonik etkileşimler, (b) hidrofobik etkileşimler, (c) stereokompleksleşme, (d) helezonlanmış sarmal etkileşimi, (e) spesifik molekül etkileşimi [22].

Hidrojen bağlı hidrojel, karboksil grupları taşıyan polimerlerin sulu çözeltisinin pH'ının düşürülmesiyle elde edilebilir. Bu tür hidrojele örnek olarak, karboksimetil selülozün 0.1 M HCl içerisinde dağıtılmasıyla oluşturulan hidrojen bağlı karboksimetil selüloz ağı verilebilir. Mekanizma, hidrojen bağlanmasını desteklemek için, sodyumun karboksimetil selüloz içerisindeki asit çözeltisi içinde hidrojen ile değiştirilmesini içerir. Hidrojen bağları sudaki karboksimetil selüloz çözünürlüğünde bir azalmaya neden olur ve hidrojel oluşumu ile sonuçlanır. Karboksimetillenmiş kitosan hidrojelleri ayrıca asitlerin veya çok işlevli monomerlerin varlığında çapraz bağlanma ile hazırlanabilir. Bir başka örnek, sulu çözeltilerinde hidrojen bağlı jeli oluşturmak üzere pH'ı düşürerek hazırlanan poliakrilik asit ve polietilen oksit bazlı hidrojeldir [20].

2.1.3. Akrilamit bazlı hidrojel

Suda şişme özelliğinden dolayı çapraz bağlı poliakrilamitler, oldukça geniş alanda kullanılmaktadır. Poliakrilamit şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Serbest radikalik kopolimerizasyon ile akrilamit monomerinin çapraz bağlanmasıyla

sentezlenen poliakrilamid jeller, hidrojjeller arasında önemli bir yere sahiptir. Çapraz bağlayıcı olarak *N,N*-metilenbisakrilamid, divinilbenzen, trietilenlikoldimetakrilat, tetrametilenlikoldiakrilat gibi monomerler kullanılmaktadır [21].



Şekil 2. 6: Poliakrilamidin şematik gösterimi [21].

Noniyonik poliakrilamid hidrojjeller doğrudan kullanılabilirdiği gibi, polimer zincirinde gerçekleştirilen çeşitli modifikasyon reaksiyonları veya akrilamid monomerinin farklı fonksiyonel gruplara sahip başka monomerlerle kopolimerizasyon reaksiyonları sonucu kullanım alanları genişlemektedir [23].

Poliakrilamid hidrojjeller, biyolojik olarak inert olmama, toksik olmama, zincir uzunluğu, şeklini ve mekanik gücünü koruma yeteneği, kimyasal, mekanik ve biyofiziksel özelliklerinin ayarlanabilirliği sebebiyle büyük ilgi görmektedir. Fakat çok şişmiş hidrojjeller, etkili bir enerji dağılımı tekniğinin eksikliği sebebiyle çok kırılğandır ve çapraz bağlantı noktaları dağılımı düzenli değildir [21].

Hidrojjellerin mekanik mukavemetini ve direncini arttırmak amacıyla yoğun araştırmalar yapılmaktadır. İç içe geçmiş ağ yapılar (IPN) ve yarı IPN hidrojjellerin sentezlenmesi, ağ yapı içerisine kil, polimer partikülleri, karbon nanotüp ve organik moleküllerin eklenmesi bu amacı gerçekleştirmek için denenmiş tekniklerdir [21].

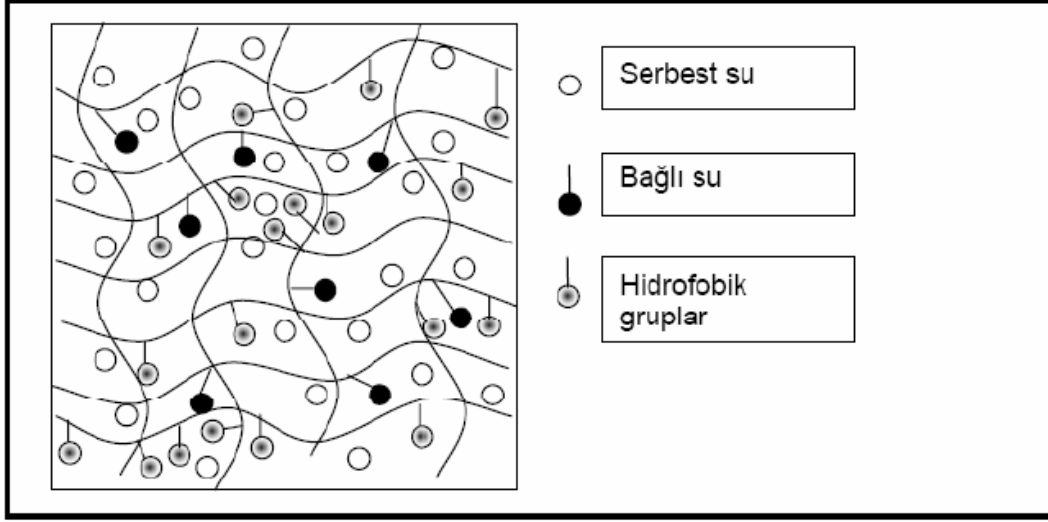
2.1.4. Hidrojjellerin karakterizasyonu

Hidrojjellerin karakterizasyonu için pek çok yöntem mevcuttur. En temel karakterizasyon yöntemleri; şişme özellikleri, yapısal özellikler, spektroskopik özellikler ve ısıl özelliklerin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

2.1.4.1 Şişme özellikleri

Kuru bir hidrojel su absorplamaya başladığında, matrise giren ilk su molekülleri en polar, hidrofilik grupları hidratlardır. Bu tip suya “primer bağlı su” denir. Polar gruplar hidratlandığından ağ yapı şişer ve su molekülleriyle hidrofobik gruplar da etkileşime girmek durumunda kalır ve bu tip suya “sekonder bağlı su” adı verilir. Primer ve sekonder bağlı su birlikte “toplam bağlı su” olarak adlandırılır. Polar ve

hidrofobik bölgeler, bağlı su molekülleri ile etkileştikten sonra, ağ zincirlerinin ozmotik itici gücü nedeniyle sonsuz seyreltmeye doğru ilave su çeker. İyonik, polar ve hidrofobik grupların bağlanmış su ile doyurulmasından sonra yapıya çekilen ekstra su “ serbest su” olarak adlandırılır [13]. Şişmiş hidrojel içerisinde bulunan suyun konumu şekil 2.7’de şematize edilmiştir.

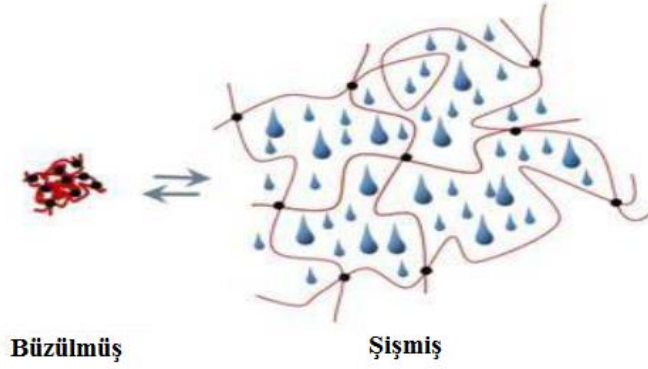


Şekil 2. 7: Şişmiş hidrojeller içerisindeki suyun konumu [19].

Hidrojellerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin araştırılması önemlidir. Bu doğrultuda şişme eğrileri oluşturulmalıdır. Şişme eğrileri, hidrojin su içerisinde koyulduktan sonra kütlede veya hacminde zamanla meydana gelen değişikliklerin izlenmesi ile elde edilir. Yüzde şişme (%S), aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$\%S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte gösterilen m_t , t süre sonundaki şişmiş hidrojin kütleini, m_0 ise başlangıçtaki kuru hidrojin kütleini ifade etmektedir. Belli bir zaman sonunda suyun jele giriş hızı ile jelden salınım hızı birbirine eşitlenir. Bu duruma, en büyük şişme değerinin elde edildiği denge durumu denir [12]. Şekil 2.8 hidrojin şişme davranışını göstermektedir.

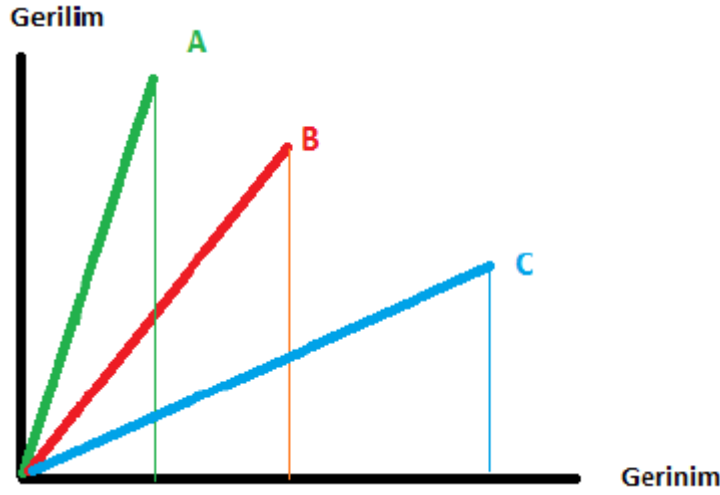


Şekil 2. 8: Hidrojellerin şişme davranışı [24].

2.1.4.2 Mekanik özellikleri

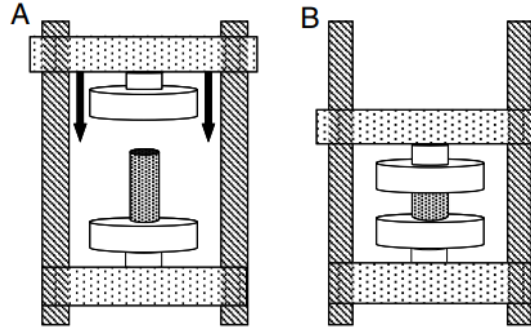
Hidrojellerde mekanik özelliklerin tahmini ve kontrolü, hidrojellerin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Mekanik özellikler, polimer yapısına, çapraz bağ yoğunluğuna ve şişme derecesine bağlıdır [25].

Bir polimerik ağ yapının en önemli karakterizasyon yollarından biri, uygulanan kuvvet kaynaklı polimer ağında meydana gelen deformasyonun analizidir. Hidrojellerin zamandan bağımsız olan mekanik özelliklerinin kaynağı elastik davranışlarıdır. Şişmiş durumdaki hidrojeller genellikle kauçuk benzeri bir elastik davranış sergiler. Hooke Yasası, elastik malzemelerin davranışlarının açıklanmasına yardımcı eder. Yasaya göre bu elastik davranış bir yay üzerinden anlatılmaktadır. Kuvvetin etkisiyle malzemede oluşan deformasyon, kuvvetle doğru orantılıdır [22]. Sonuçlar, gerilim ve gerinim olarak ifade edilir. Gerilim (σ), kesit alan başına uygulanan kuvvettir ve birimi, metre kare başına Newton (Nm^{-2} , Pa) olarak ifade edilir. Gerinim (ϵ), birim boyutun deformasyonu olarak tanımlanır, dolayısıyla boyutsuzdur. Gerilime gerinim oranı modül olarak adlandırılır (Şekil 2.9) [26].



Şekil 2. 9: Gerilim-gerinim grafiği. (A): Güçlü fakat kırılğan malzeme, (B): Hem güçlü hem de tok malzeme, (C) Zayıf fakat tok malzeme [22].

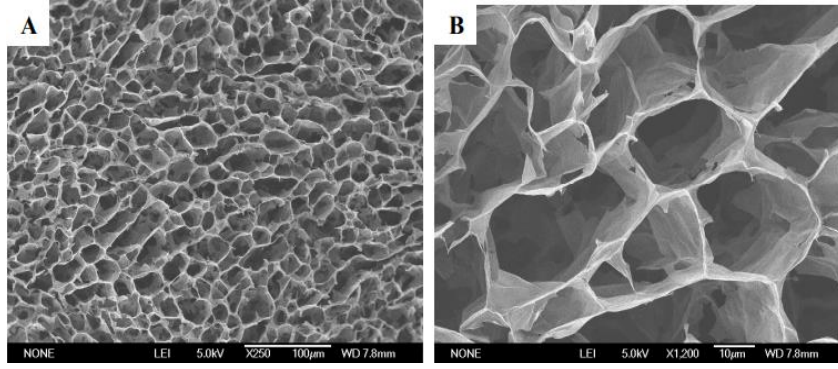
Basma testi, farklı tür hidrojellerin mekanik özelliklerinin araştırılmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik, malzemenin iki plaka arasında yerleştirilerek sıkıştırılmasını içerir (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10: Basma testi şematik gösterimi [27].

2.1.4.3 Morfolojik özellikleri ve gözenek yapısı

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin yüzey topografyası, bileşimi ve elektriksel iletkenlik gibi diğer özellikleri hakkında bilgi sağlamak amacıyla kullanılır. Bu, hidrojellerde karakteristik ağ yapısını yakalamak için yaygın olarak kullanılan güçlü bir tekniktir [28]. Şekil 2.11’de tipik bir SEM görüntüsü örneği gösterilmektedir. Hidrojellerin etkili ve hızlı bir şişme özelliği göstermesi, açık ve büyük gözenek yapısına sahip olmasıyla ilgilidir.



Şekil 2. 11: SEM görüntüsü örneği [29].

2.1.4.4 Adsorpsiyon özellikleri ve kapasitesi

Adsorpsiyon prosesi boyar madde giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Adsorpsiyon, katı veya gaz (adsorban) yüzeyinde gaz veya sıvı çözünen madde birikimiyle moleküler veya atomik bir film (adsorbat) oluşturan bir süreç olarak tanımlanır. Adsorban, adsorbe edilebilir bir çözünen içeren sıvı ile temas ettirildiğinde adsorpsiyon gerçekleşir ve bu işlem, dengeye veya adsorban doygunluğuna ulaşılan kadar devam eder [31]. Adsorpsiyon derecesi; molekül ağırlığı, moleküler yapı, moleküler boyut, polarite ve çözelti konsantrasyonu gibi değişkenlere bağlıdır. Ayrıca, partikül büyüklüğü, yüzey alanı, yüzey yükü, vb. gibi adsorbanın yüzey özelliklerine de bağlıdır [32].

Adsorpsiyon prosesi, fiziksel ve kimyasal olarak iki ana tipe ayrılabilir. İki tür adsorpsiyon arasındaki fark, fiziksel adsorpsiyonda, adsorbatın, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobiklik, hidrojen bağı, polarite, statik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri ve π - π etkileşimleri gibi zayıf moleküller arası etkileşimler yoluyla yüzeye tutunmasıdır [32]. Kimyasal adsorpsiyonda ise moleküller, elektron değişimi yoluyla kimyasal bir bağ oluşturarak yüzeye yapışır [33].

Adsorpsiyon işlemlerinde kirli su bir sorbent yatağından geçirilir. Adsorban maddesi, kirletici maddeleri kimyasal, fiziksel veya iyon değişim mekanizmaları ile giderir. Belirli bir çalışma süresinden sonra, adsorban doygun hale gelir ve rejenerasyon fizibilitesine bağlı olarak rejenerasyon / yenileme gerektirir [31].

Hidrojel kullanılarak organik kirleticilerin adsorpsiyon prosesi ile uzaklaştırılması birçok araştırmacı tarafından çalışılır. Çalışmaların çoğunda, hidrojellerin adsorpsiyon kabiliyetini araştırmak için temsili organik kirletici olarak boyar maddeler kullanılır. Hidrojeller, çoğunlukla polar veya iyonik fonksiyonel gruplara

sahip olduklarından, literatürde araştırılan boyar maddeler ya katyonik ya da anyoniktir. Boyar madde adsorpsiyonu için, boyar madde ve hidrojin kimyasal doğasına bağlı olarak, üç tip mekanizma bildirilmiştir: (1) boyar madde ve hidrojin zıt yüklü fonksiyonel grupları arasındaki elektrostatik etkileşim, (2) hidrojen bağı ve (3) boyar madde moleküllerinin ve hidrojin polar olmayan grupları arasındaki hidrofobik etkileşimler [34].

Çoğunlukla, adsorpsiyon prosesi çözeltinin pH değerine bağlıdır. Çünkü çözelti pH'ındaki çeşitlilik, hidrojinlerin yüzey özelliklerinde ve aynı zamanda adsorbat moleküllerinin iyonlaşma derecesinde farklılaşmaya yol açar. Adsorbent yüzey yükünün sıfır olduğu pH'a sıfır yük noktası (pH_{ZPC}) denir. Çözelti pH'ının etkisi, adsorbanın pH_{ZPC} 'si ile çözelti pH'ının karşılaştırması temelinde anlatılabilir: $pH < pH_{ZPC}$ olduğunda adsorban, çözeltide pozitif yüklü bir yüzey gibi davranır ve $pH > pH_{ZPC}$ olduğunda adsorban, negatif yüklü bir yüzey gibi davranır. Bu bağlamda, katyonik bir kirletici, çözelti $pH > pH_{ZPC}$ olduğunda adsorban için daha yüksek afiniteye sahiptir, bunun tam tersi de geçerlidir [34].

Genel olarak, adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile denge konsantrasyonu veya basıncı arasındaki bağlantıyı ifade eder. Adsorpsiyon dengesi (adsorbe edilen miktar ile çözelti içinde kalan miktar arasındaki oran) adsorbat içeren fazın, adsorban ile yeterli zaman için temas ettirildiğinde, çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu, arayüz konsantrasyonu ile dinamik bir dengede olduğu zaman kurulur. Tipik olarak, modelleme analizine, operasyon tasarımına ve adsorpsiyon sistemlerinin uygulanabilirlik çalışmalarına önemli bir veri oluşturan matematiksel korelasyon, genellikle katı fazın kalıntı konsantrasyonuna karşı grafiksel olarak ifade edilmesiyle tasvir edilir. En çok kullanılan izotermler Langmuir İzotermi ve Freundlich İzotermi'dir [35].

a) Langmuir izotermi

Başlangıçta aktif karbon üzerine gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilen Langmuir adsorpsiyon izotermi, geleneksel olarak farklı biyosorbent maddelerin performansını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmıştır. Formülasyonunda, bu ampirik model tek katmanlı adsorpsiyonu (adsorbe edilen tabaka, bir molekül kalınlığında) kabul eder, adsorpsiyon sadece adsorbe edilen moleküller arasında lateral etkileşim ve sterik engelleme olmaksızın, aynı ve eşdeğer

olan sınırlı sayıda belirli lokalize bölgelerde meydana gelebilir. Türevinde, Langmuir izotermi homojen adsorpsiyonu ifade eder, her molekülün sabit entalpi ve sorpsiyon aktivasyon enerjisine (tüm bölgeler adsorbat için eşit afiniteye sahiptir) sahip olup, yüzeyin düzleminde adsorbatın transmigrasyonu yoktur. Grafikselsel olarak, bir molekülün işgal ettiği, bir başka adsorpsiyonun gerçekleşemeyeceği bir denge doyma noktası, plato ile karakterize edilir [35].

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutunmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izotermi aşağıdaki kabullere dayanmaktadır;

- Adsorpsiyon yalnızca tek tabakada gerçekleşmektedir. Her aktif merkez sadece bir molekül adsorplayabilmektedir.
- Adsorplanan moleküller arasında rekabet ya da etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon entalpisi yüzeye tutunan tüm moleküller için aynıdır.
- Malzemenin bütün yüzeyinin adsorpsiyon aktivitesi aynıdır ve enerji açısından üniformdur [36].

Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.3)$$

Langmuir izotermi lineer formda yazılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (2.4)$$

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e = Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L = Adsorplanan maddenin adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

a_L = Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)

Q_{\max} = Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerine karşı C_e grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi a_L/K_L ve kesim noktası $1/K_L$ sabitlerini vermektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğinin bulunması için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanmalıdır. Ve bu sabitin değerine göre elverişlilik durumu anlaşılır (Çizelge 2.1) [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.5)$$

b (a_L): Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2. 1: R_L değerleri ve izoterm tipleri [37].

R_L Değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

b) Freundlich izotermi

Freundlich izotermine göre, adsorpsiyon alanları heterojendir. Ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bir takım varsayımlar ve geliştirmeler sonucu elde edilmiştir [37]. Freundlich izotermi, tek tabakanın oluşumuyla sınırlı olmayan ve geri dönüşümlü adsorpsiyonu tanımlayan bilinen en eski bağıntıdır. Bu ampirik model, heterojen yüzey üzerindeki adsorpsiyon ısısının ve afinitelerin eşit olmayan dağılımı ile çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilir [35]. Eşitlik aşağıda gösterilmektedir;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

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

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g),

N : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

Eşitlik (2.6)'nın lineerleştirilmiş hali aşağıda verilmiştir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.7)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde, elde edilen grafiğin eğiminden $1/n$, kayımından ise $\log K_F$ bulunur [36]. $1/n$ heterojenlik faktörü olarak kabul edilmektedir. Bu değer 0 ile 1 arasında yer alır ve 0'a yaklaşması adsorban yüzeyindeki heterojenlik seviyesinin artışı gösterir [14]. $n > 1$ olduğu durum, adsorbanın adsorpsiyona elverişli olduğunu gösterir [37].

2.2 Kompozit-Nanokompozit Hidrojeller ve Bileşenleri

Hidrojeller, mekanik etki ve aşınmaya karşı dirençli değildir. Güçlü ara yüzey etkileşimleri içeren nano boyutlu katkıların, son zamanlarda hem biyolojik tepkileri hem de mekanik özellikleri geliştirmesi gibi avantajlar sağladığı kabul edilmektedir. Bu katkılara örnek olarak; hidroksiapatit, nanokil, karbon nanotüp, metal oksit, grefen, gümüş ve altın verilebilir. Hidrojel formülasyonuna orijinal formda veya organo modifiye formda katkı eklenerek, hidrojel kompozitler ve hidrojel nanokompozitler oluşturularak yeni jenerasyon hidrojeller meydana getirilir [9].

“Nanokompozit”, dispers fazın en az bir boyutunun nanometre ölçeğinde olduğu parçacık dolgulu matris olarak tanımlanmaktadır. Polimer nanokompozitler (PNK), küçük boyutlarda (ağırlıkça %5'ten az), yüksek en-boy oranına ($L/h > 300$) sahip olan nano boyutlu parçacık takviyeli polimerlerdir (termoplastik, termoset veya elastomer). Geleneksel dolgulu polimerlere yeni bir malzeme alternatifi sunmaktadır. Bu yeni malzeme sınıfında, nano boyutlu inorganik dolgu maddesi polimer matris içinde dağılır ve böylece, yüksek modül, arttırılmış mukavemet ve ısı direnç, düşük gaz geçirgenliği ve alevlenebilirlik ve polimerlerin biyobozunurluğunda artma gibi iyileştirmeler sağlar [26].

2.2.1 Kil minerali

Doğal kil mineralinin düşük adsorpsiyon kapasitesi dezavantajını çözmek için ümit veren bir yaklaşım olarak, polimerler veya aktif karbon gibi diğer gelişmiş adsorbanlarla karıştırılması benimsenmiştir. Bu yaklaşımın, organik bileşiklerin gideriminde son derece etkili olduğu kanıtlanmıştır. Son yıllarda, kompozit malzemelerin atık su arıtımındaki potansiyel uygulamalarına yoğun ilgi

gösterilmektedir, çünkü bu yolla her bileşenin özellikleri ve avantajları tek bir malzemede birleştirilebilmektedir. Böylece, birtakım üstün performans sergileyebilen malzemeler elde edilebilmektedir. Kil minerallerinin boyar madde adsorpsiyonu, değiştirilebilir katyonlar, kil tabakaları arasındaki boşluk ve bu tabakalar arasında su moleküllerinin bulunup bulunmaması gibi farklı faktörlerden etkilenir [31].

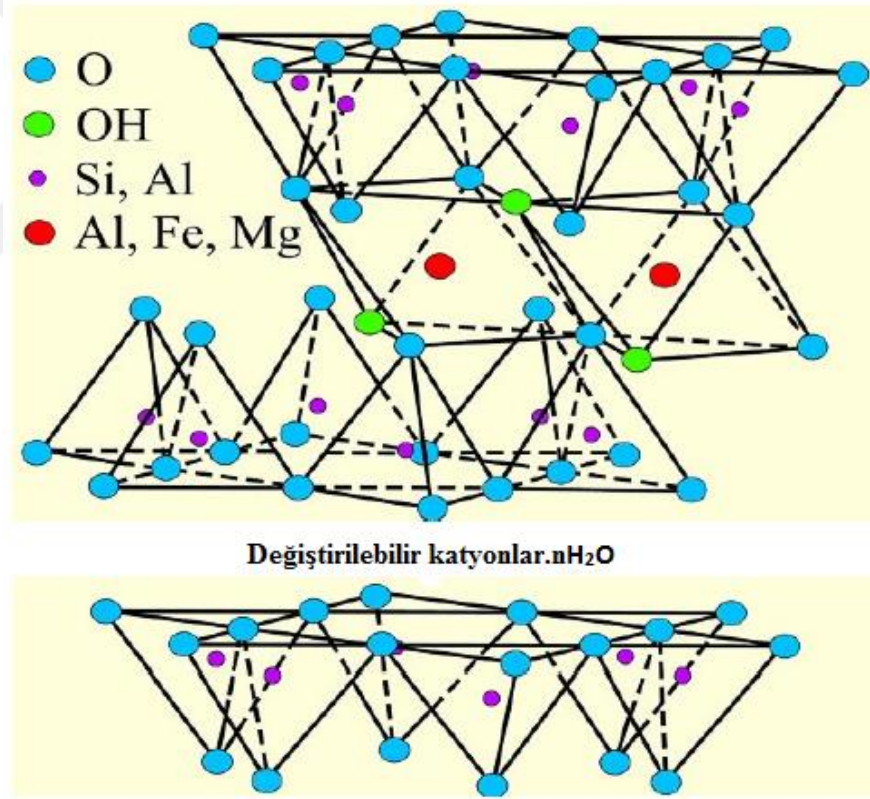
PNK ilk uygulamalarından bir tanesi, 1985 yılında Toyota merkez Ar-Ge laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. PNK, şişme özellikleri, yüksek katyon değişim kapasitesi, yüksek en-boy oranı ve geniş yüzey alanlarında avantaj sağlayabilecek simektit killer ile çalışılır. Genelde, tabakalı silikatlar 1 nm civarında tabaka kalınlığına ve çok yüksek bir en-boy oranına (Örneğin, 10-1000) sahiptir. Ağırlıkça düşük yüzdede tabakasal silikat, polimer matrisi içinde düzgünce dağılır böylece, geleneksel kompozitlere kıyasla, polimer/dolgu etkileşimi için çok daha yüksek yüzey alanı oluşur. Bu tür nanokompozitlerin sentezi için üç temel yöntem vardır: solvent yöntemi, polimer eriyik interkelyasyonu ve eş anlı polimerizasyon. Çözücü ve eriyik interkelyasyonunda, gözeneklere difüzyon, sırası ile çözücü veya eriyikten meydana gelir. Eş anlı polimerizasyonda, monomerlerin veya oligomerlerin polimerizasyonu gözenekler içinde gerçekleşir [26].

Bu kompozitlerde kullanılan killer, simektit familyasına aittir. Bu kil, iki tetrahedral koordineli silikon tabakası arasına sıkıştırılmış, çoğunlukla Al^{3+} veya Mg^{2+} olmak üzere, bir oktahedral şekilde koordine edilmiş bir metal yapı ile karakterize edilir. Bu katmanlı malzemelerin morfolojisi bir nanometre kalınlığı ile karakterize edilir. Diğer iki boyut 100-1500 nanometre aralığındadır. Killer, ilgili polimer ile uyumluluk için yüzey modifikasyonuna ihtiyaç duyabilir [26].

- Montmorillonit

En yaygın ticari nanokil olan montmorillonitte, oktahedral metal tabaka, Mg^{2+} veya Fe^{2+} ile değişen Al^{3+} içerir [26]. Montmorillonit (smektit ailesinin bir üyesi) 2:1 genişleyen kristal örgüye sahiptir. Smektit grubu, esas olarak hidratlanmış sodyum kalsiyum alüminyum silikat, genel formülü $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olan monoklinik kil benzeri minerallerden oluşan metalik olmayan kil ailesini ifade eder. Kimyasal olarak hidratlanmış sodyum kalsiyum magnezyum silikat hidroksit $(Na, Ca)_x(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$ 'dur. Temel

yapısal birim, merkezi bir alümina oktahedral tabakaya sahip iki içe dönük tetrahedral levhadan oluşan bir tabakadır (Şekil 2.12). Katmanlar, uzunluk ve genişlik yönlerinde süreklidir, ancak bu tabakalar arasındaki bağlar zayıftır, bu da su ve diğer moleküllerin katmanlar arasına girmesine ve yükseklik yönünde genişlemesine sebep olur. Net yükün kationlar tarafından dengelendiği, izomorf süstitüsyon nedeniyle çeşitli tipte smektit killer oluşur. Bu işlem sırasında su tabakalar arasında hareket edebilir bu da plastik özellik ve tersinir kation değişimi sağlar. Diğer killer ile karşılaştırıldığında, montmorillonit suyun tabakalar arasına moleküler boşluğa penetrasyonu büyük ölçüde genişler. Bu genişleme, değiştirilebilir kationlara bağlıdır [38]. Bu hidrofilik karakter, killeri poli(vinil alkol), poli(etilen oksit) veya poli(akrilamit) gibi suda çözünebilir veya dağılılabilen polimer sistemleri için uygun hale getirir [26].



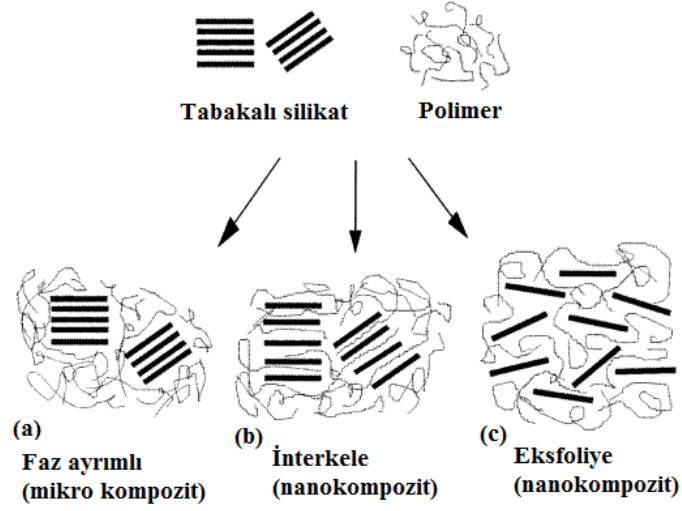
Şekil 2. 12: Kil mineralinin şematik gösterimi [26].

2.2.2 Metal oksit bazlı nanomalzemeler

Metal ya da metal oksit bazlı nanomateryaller, ağır metal iyonu ve boyar madde gideriminde yaygınca kullanılan malzemelerdir. Fe_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , MgO , CdO ve ZnO dahil olmak üzere, nanoboyutlu metal oksitler, yüksek yüzey alanı ve özel bir afinite sağlar. Metal oksitler, minimum çevresel etki, düşük çözünebilirliğe sahiptir ve ikincil kirlenici oluşumuna dahil değildir. Ayrıca, ağır metallerin ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için sorbent olarak benimsenmiştir [39].

Çevre dostu bir malzeme olarak ZnO , katalizör endüstrisinde, gaz sensörlerinde, güneş pillerinde ve benzeri yerlerde kullanılabilir. Bir adsorban olarak çoğunlukla H_2S gideriminde kullanılır. Yakın bir geçmişte, nanoyapılı ZnO 'nun ağır metalleri etkili bir şekilde uzaklaştırdığı keşfedilmiştir [40].

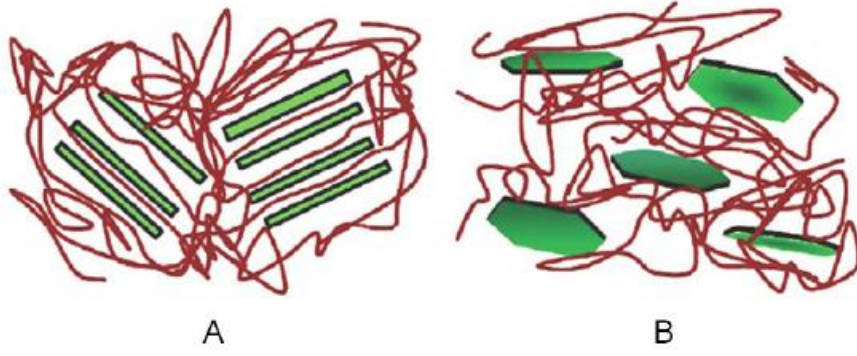
Son zamanlarda, metal veya metal oksit nanomalzemeler, çevresel iyileştirme için adsorpsiyon materyali olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Boyar madde gideriminde, farklı, kolayca elde edilebilen metal veya metal oksit nano-adsorbanların araştırılması büyük önem kazanmıştır. Bazı metal (Ag) veya metal oksit (Fe , Co , Ni oksitler) nanomalzemeler basit bir prosesle hazırlanabilir. Diğer bir yaygın metal oksit olarak çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri düşük maliyetli olarak büyük ölçekte üretilebilir ve birçok alanda kullanılabilir [41]. Bu metal oksitler, geniş yüzey alanı, yüksek verim, kimyasal kararlılık ve yüzey fonksiyonel grupları gibi benzersiz özellikler içerir. Bu nedenle, metal oksitler atık su arıtımı için iyi adsorbanlar ve fotokatalizörler olabilirler. ZnO , çevre dostu yapısı ve yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle ümit vadeden materyallerden biridir. Literatürde, boyar maddenin metal oksitler tarafından özellikle de ZnO nanopartikülleri ile degradasyonu üzerine birçok çalışma bildirilmiştir. Ancak, ZnO nanopartikülleri ile adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi üzerine çok az çalışma mevcuttur [42].



Şekil 2. 13: Tabakasal silikat ve polimerlerden elde edilen çeşitli tipteki kompozitlerin şematik gösterimi: (a) faz ayrımlı mikrokompzot, (b) interkele nanokompzot, (c) eksfoliye nanokompzot [43].

2.2.3. Polimer nanokompzotlerin yapısal karakterizasyonu

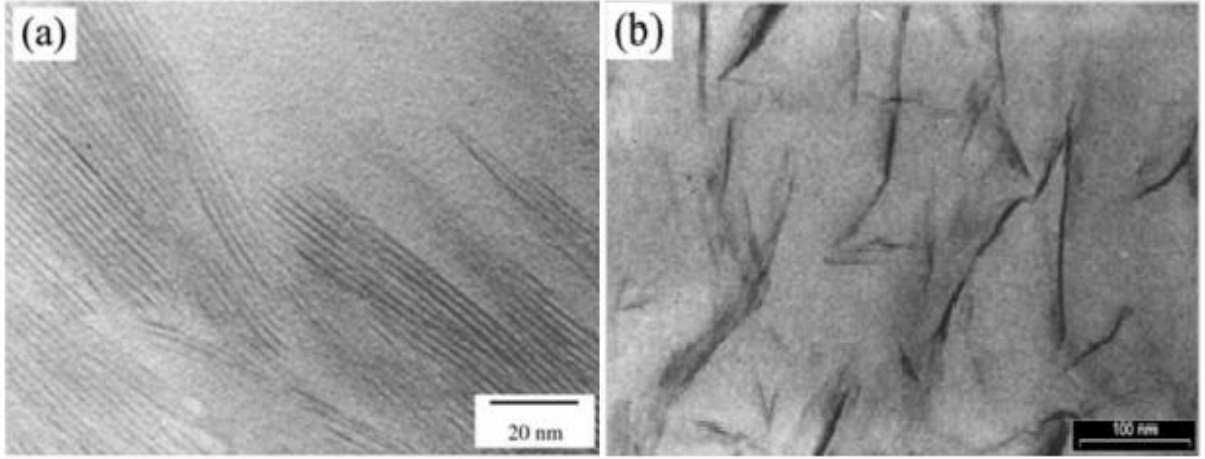
Kullanılan bileşenlerin doğasına ve hazırlama yöntemine bağlı olarak, tabakalı kil ve polimer birleşiminden üç ana tipte kompozit elde edilir (Şekil 2.13). Polimer, silikat tabakaları arasına giremediğinde, özellikleri geleneksel mikrokompzotler ile aynı aralıkta kalan, faz ayrımlı bir kompozit elde edilir. Bu klasik kompozit ailesinin ötesinde, iki tür nanokompzot elde edilebilir. Tek bir (ve bazen birden fazla) genişletilmiş polimer zincirinin silikat tabakalar arasına girdiği interkele yapı (Şekil 2.14a), değişimli polimerik ve inorganik katmanlarla oluşturulan iyi düzenlenmiş çok katmanlı bir morfolojiye yol açar. Silikat tabakaları, sürekli bir polimer matrisinde tamamen ve muntazam bir şekilde dağıldığında, eksfoliye veya delamine edilmiş bir yapı elde edilir (Şekil 2.14b). Polimer nanokompzotlerin karakterizasyonunda dikkat edilen en önemli özellikler, kil tabakaları arası mesafe ve tabakaların matris içindeki dağılımıdır. Bu özellikler, X- ışını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile araştırılır [43].



Şekil 2. 14: İnterkele (a) ve eksfoliye (b) nanokompozit yapısı [43].

Polimer zincirlerinin interkelasyonu, genellikle kullanılan organokil aralığına kıyasla tabakalar arası boşluğu arttırır, bu da X-ışını difraktogramında, kırınım tepesinin daha düşük açılı değerlere kaymasına yol açar [43]. (açı ve tabaka boşluk değerleri Bragg bağıntısı ile ilişkilidir; $\lambda = 2d \sin \theta$, burada λ difraksiyon deneyinde kullanılan X-ışını radyasyonunun dalga boyuna karşılık gelir, d difraksiyonel kafes düzlemleri arasındaki mesafeyi gösterir, θ ölçülen kırınım açısı veya geliş açısıdır.)

Eksfoliye edilmiş yapı söz konusu olduğunda, katmanlar arasında çok fazla boşluk oluşması nedeniyle (yani, 8 nm'yi aşan eksfoliye yapı durumunda) veya nanokompozitte kristal düzen bulunmadığında, X-ışını difraktogramında daha fazla kırılma piki gözlenmez. Son durumda, nanokompozit morfolojiyi karakterize etmek için TEM kullanılır. Şekil 2.15, interkele ve eksfoliye nanokompozit için elde edilen TEM mikrograflarını göstermektedir [43].



Şekil 2. 15: Epokside kil nanopeletlerin morfolojisini gösteren TEM mikrografları: (a) interkelyasyon ve (b) eksfoliyasyon [44].

2.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderimi

Tekstil, kauçuk, kağıt, deri, plastik ve kozmetik gibi bazı endüstrilerin atık sularında bulunan çeşitli tipteki zehirli boyar maddelerin varlığı, en büyük çevresel sorunlardan biri olarak kabul edilmektedir. Bu tür kirletici boyar maddelerin giderimi hem insan hem de çevre sağlığı için çok önemlidir [45].

Tekstil atıklarının birincil kirliliği boyama işleminden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi atıkları renkli ve organik boyar madde içeriklerine sahiptir. Hemen hemen tüm boyar madde çeşitleri zehirli, kanserojen ve mutajeniktir. Bu yüzden, söz konusu malzemeler insanlarda sağlık sorunlarına neden olabilir [46]. Bromotimol mavisi, sentetik organik boyar maddelerin sülfotalein sınıfına aittir ve tekstil endüstrisi bazlı su kaynaklarında meydana gelen kirliliği simüle etmek için model bileşik olarak seçilmiştir. Bromotimol mavisi, çözelti halinde halokromik özelliğe sahip bir bileşiktir. Diğer bir tanımla, sulu bir bromotimol mavisi çözeltisi, pH değerine bağlı olarak renk değiştirir. Bu nedenle, bu tür boyar maddeler, yaygın olarak pH indikatörü olarak kullanılır [47].

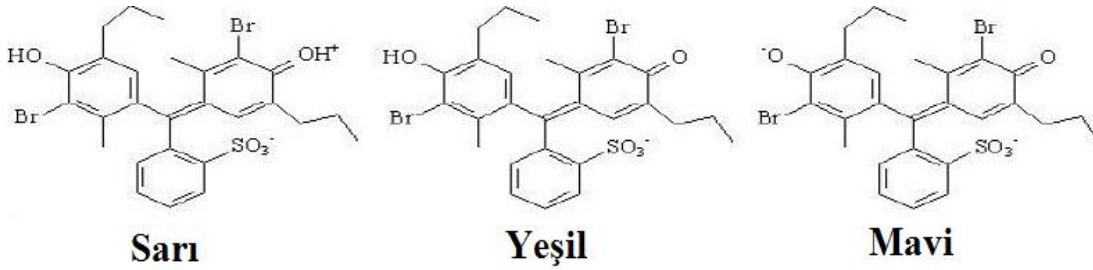
İndikatörler, iyonik ve moleküler formlarda farklı renge sahip zayıf asitlerdir (veya baz). Genel olarak indikatör olan zayıf asitler HIn formülüyle gösterilir. Bu formül, hidrojen iyonu kaybedecek olan asidin moleküler şeklidir. Bu tür bir indikatör olan bromotimol mavisi, asidik çözelti içinde moleküler formda bulunur bu yüzden sarı renklidir [48].



Düşük pH, dengeyi sola kaydırır.

İndikatör bazik çözelti içindeyse, fazla OH^- iyonları H^+ iyonları ile reaksiyona girer ve bromotimol mavisi In^- iyonu halinde mavi renkli görünür [48].

Yüksek pH dengeyi sağa kaydırır. Şekil 2.16'da bromotimol mavisinin moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 16: Bromotimol mavisine göre renk moleküler gösterimi[48].

İndikatör, moleküler formda ve iyonik formda farklı renge sahip olduğundan, her iki formun %50'si mevcut olduğunda renk değişim noktası olacağı varsayımında bulunmak mantıklıdır. HIn ve $\text{H}^+ + \text{In}^-$ arasındaki dengenin tam olarak merkezde olduğu nokta budur. $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ olduğu için, ayrılma sabiti ifadesini yeniden yazıldığında;

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (2.9)$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+] - \log\left\{\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right\} \quad (2.10)$$

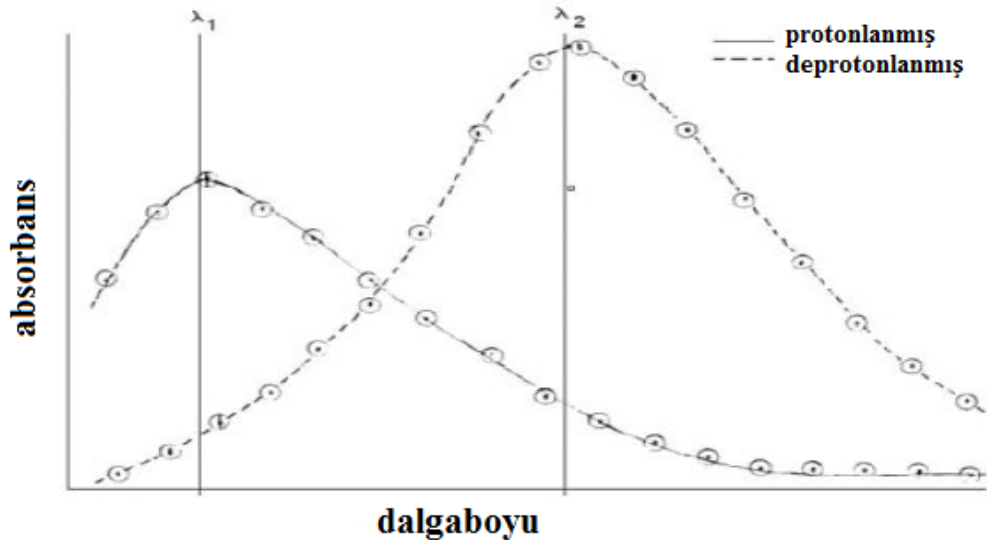
Eğer $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ ise $\log\left\{\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right\} = 0$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+] + 0 \quad (2.11)$$

$$-\log K_a = -\log[\text{H}^+] \quad (2.12)$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} \quad (2.13)$$

pH değeri bir pH ölçer kullanılarak izlenebilirken, In^- ve HIn 'in nispi konsantrasyonlarının izlenmesi kolay değildir. Fakat, iki formun renk farkı, protonlanmış formun ışığı güçlü bir şekilde absorbe ettiği ve deprotonlanmış formun çok az absorbe ettiği bir λ_1 dalga boyu olduğunu gösterir. Bu durumda, deprotonlanmış formun ışığı güçlü bir şekilde absorbe ettiği ve protonlanmış formun çok az absorbe ettiği bir λ_2 dalga boyu olduğunu varsaymak mantıklıdır (Şekil 2.17) [48].



Şekil 2. 17: Bromotimol mavisi dalga boyuna göre absorbans grafiği [48].

Bu düzensiz formdaki boyar maddenin tahliyesi, su kalitesinde değişime ve su ekosisteminde ciddi bir dengesizliğe neden olur. Bu tür biyobozunur olmayan boyar maddeler doğal su kaynaklarında bulunduğu anda, suyun transparanlığını ve güneş ışını penetrasyonunu azaltır. Bu durum, fotosentetik aktivite ve gaz çözünürlüğünü etkiler [47]. Atık suların, doğal su kaynaklarına boşaltılmasından önce boyar maddelerin uzaklaştırılması son derece önemlidir [46].

Boyar madde içeren atık suların arıtılması için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir ve bunlar arasında; koagülasyon, adsorpsiyon, membran ayırma prosesi, çöktürme, elektrokimyasal, kimyasal oksidasyon ve biyolojik prosesler bulunur. Bunula birlikte, bahsi geçen yöntemler biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç ana başlıkta toplanır [49].

Kimyasal atıksu arıtma yöntemleri arasında; çöktürme, flokülasyon, koagülasyon, yüzdürme ve süzme, elektrokinetik koagülasyon, oksidasyon, elektro-yüzdürme,

ışınlama veya elektrokimyasal süreçler bulunur [50]. Kimyasal yöntemin etkinliği, atık sudaki kirletici madde ile kullanılan kimyasalın yapısı arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu teknikler, suyun renginin giderilmesinde iyi olmakla birlikte, aynı zamanda pahalı ve dezavantajlıdır. Çünkü, çok fazla çamur oluşmasına neden olurlar ve çamur bertaraf problemi oluşur. Ayrıca, çok fazla kimyasal kullanımı sebebiyle ikincil kirlilik problemi ortaya çıkabilir. Aynı zamanda bu yöntem, fazlaca kimyasal madde ve elektrik enerjisi gereksinimine neden olur [31].

Fiziksel yöntemler de kapsamlıdır ve bunlar arasında, adsorpsiyon teknikleri, ters osmoz, elektrodializ, membran filtrasyon prosesi ve nanofiltrasyon bulunmaktadır. Membran proseslerinin en büyük kusuru, membranın tıkanmaya başlamadan önceki kısa kullanım süresidir. Membranın sürekli olarak değiştirilmesi sonucu oluşan ekstra maliyetler membran prosesini elverişsiz hale getirmektedir. Yayınlanan çalışmalara göre, adsorpsiyon, kirletici maddelerin giderilmesi ve su kaynaklarının temizliği için etkin ve verimli bir yöntemdir. Bir arıtma tesisinde, uygun bir adsorpsiyon sürecinde, yüksek kalitede arıtılmış atık üretilir. Adsorpsiyon prosesleri, özellikle adsorbanın ucuzluğu, ulaşılabilirliği ve kullanılmadan önce daha az ek ön işlem gerektirmesi gibi avantajlar sağlar [31].

Her ne kadar adsorpsiyon prosesleri kirli sular için etkin bir teknoloji sunsa da, diğer yandan bir takım dezavantajlar da oluşturur. Örneğin; tortul atık bertarafı sorununa yol açan yüksek konsantrasyonlu tortul atık üretilir. Diğer yandan, bu yöntemin bazı boyar maddeler, özellikle de yüksek konsantrasyonlu boyar maddeler için daha az etkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon işlemi, yeniden aktif hale getirilmesi maliyetli olan aktif karbon gibi adsorbanlar için kullanıldığında çok maliyetlidir. Bazı araştırmalar, adsorpsiyon işlemi etkileyen çeşitli faktörlerin olduğunu göstermiştir. Dikkat edilmesi gereken husus, adsorpsiyonun ortamın pH değerine büyük ölçüde bağlı olmasıdır. Temel olarak maksimum kapasitede adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmek için, pH değerlerinin ayarlanması gerekir. Bunun yanı sıra, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorpsiyon sürecinin kapasitesi ve hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, düşük yüzey alanı bazı adsorbanlar için düşük adsorpsiyon kapasitesine yol açar [51].

2.4. Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Gideriminde Kullanımı

Atık sulardan boyar madde giderimi hem insan sağlığı için hem de çevresel etkilerinden dolayı çok önemli bir konudur. Son yıllarda, literatürde bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Bilimsel çevreler, bu konuda farklı malzeme ve çeşitli yöntemler deneyerek, boyar madde giderimi için en etkin sonuca ulaşmaya çalışmaktadır.

Hidrojeller boyar madde adsorpsiyonu için önemlidir. Ayrıca bu organik yapılar, inorganik malzemeler ile nanokompozit hale getirildiklerinde adsorpsiyon işlem etkinlikleri artmaktadır. Li ve grubu, herhangi bir çarpaz bağlayıcı kullanmaksızın, eş-anlı polimerizasyon yöntemi ile poli (akrilamid) hidrojele nanokil (Laponit XLS) ekleyerek PAAM/Lap nanokompozit hidrojelini hazırlamış ve kristal viyole boyar maddesi gideriminde kullanımını araştırmıştır. Yapılan bu çalışmada, nanokompozit hidrojinin katyonik boyar madde adsorpsiyon kapasitesinin nanokompozit hidrojeldeki artan kil içeriğiyle yükseldiği saptanmıştır [52].

Başka bir çalışmada, Wang ve grubu adsorban olarak kitosan-g-poli (akrilik asit)/montmorillonit (CTS-g-PAA/MMT) nanokompozit kullanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi (MB) katyonik boyar maddesinin uzaklaştırılması için çalışmıştır. Nanokompozitin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça %30 kil içeren nanokompozit için 1859 mg/g olduğunu saptamıştır [53].

Shirsath ve grubu, ultrasonik eş-anlı emülsiyon polimerizasyonu ile poli (akrilik asit)-bentonit-FeCo (PAA-B-FeCo) nanokompozit hidrojelini sentezlemiş, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde kristal viyole giderimine yönelik çalışmıştır. Optimum sıcaklık (35°C) ve pH'ı (pH:11) bulmuştur. Termodinamik parametrelere göre, PAA-B-FeCo hidrojinin endotermik olarak boyar madde adsorpsiyonunu gerçekleştirdiğini saptamıştır [54].

Mahdavinia ve grubu, kappa-karragenan (Car) ve sodyum aljinat (Alg) biyopolimerlerinden ve sodyum montmorillonit (Na-MMT) nanokilinden oluşan CarAlg/MMT nanokompozit hidrojelini sentezlemiştir. Yapılan bu çalışmada, akrilamid, metilenbisakrilamid ve amonyum persülfat sırasıyla monomer, çarpaz bağlayıcı ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozitler, kristal viyole boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Verilere göre, nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinin, kil içeriği artışıyla arttığı tespit edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich modellerine göre analiz edilmiş ve deneysel maksimum adsorpsiyon kapasitesi 88,8 mg/g olarak belirlenmiştir [55].

Shirsath ve grubu yaptığı diğer bir çalışmada, poli (akrilamit)-kaolin (PAAm-K) nanokompozit hidrojelini sentezlemiştir. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan kaolin, sentez sırasında kullanılan ultrason vasıtasıyla hidrojel matrisi içerisinde homojen olarak dağıtılmıştır. Böylece, hidrojin dayanıklılığı ve adsorpsiyon kapasitesi arttırılmıştır. Boyar madde olarak kullanılan kristal viyolenin yüksek pH ve sıcaklıkta daha yüksek verimle giderildiği saptanmıştır [56].

Mittal ve grubu yaptıkları çalışmada, metilen mavisinin (MB) TiO₂ nanopartikülü içeren poliakrilamit-g-gum ghatti (PAAm-g-Gg) nanokompozit hidrojel üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1305,5 mg/g olarak saptanmıştır [57].

Hadizade ve grubu, altıgen mezo-gözenekli silika-poliakrilamit (PAM-HMS) nanokompozitini sentezleyerek direkt sarı 86'nın (DY86) giderilmesi için kullanmıştır. DY86'nın nanokompozit üzerine adsorpsiyonunun en fazla 1000 mg/g olduğu saptanmıştır [58].

Bermúdez ve grubu, sodyum montmorillonit/ureasil-poli (oksietilen) kil-polimer nanokompoziti sol-jel reaksiyonu kullanarak, sulu ortamdan katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılması amacıyla bir sorbent olarak sentezlemiştir. Gerçekleştirdikleri UV-Vis adsorpsiyon deneyleri, metilen mavisi adsorpsiyonunun langmuir modeline uyduğunu göstermektedir [59].

Bu çalışmada ise, nanoboyutta ZnO metal oksiti immobilize edilmiş montmorillonit kili (ZnO-MMT) içeren kimyasal çapraz bağlı poli(akrilamit) (PAAm) nanokompozit hidrojelini sentezlenmiştir. PAAm hidrojelini, MMT kili ve ZnO metal oksitin tek bir malzemede birleştirilmesi ile elde edilen üçlü nanokompozit hidrojel adsorbanının, sulu çözeltiden bromotimol mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Ayrıca sentezlenen nanokompozit hidrojelinin mekanik ve ısı dayanımları, ZnO-MMT dolgulama derecesi göz önünde bulundurularak irdelenmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Kullanılan Malzemeler

Akrilamit (AAM) monomeri, amonyum persülfat başlatıcı (APS) ve sodyum metabisülfat (SMBS) katalizörü Merck (Darmstad, Almanya) firmasından satın alınmış ve alındığı şekilde kullanılmıştır. *N,N*-metilen bis-akrilamit (BAAM) çapraz bağlayıcısı Aldrich Chemicals (Milwaukee, Amerika) firmasından temin edilmiştir. Montmorillonit kili Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edilmiştir. ZnO-montmorillonit (ZnO-MMT) kili, ikili işbirliği kapsamında Boğaziçi Üniversitesi kimya laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Bromotimol mavisi (BTB), Merck (Darmstad, Almanya) firmasından satın alınmıştır.

3.2 Montmorillonit Kilinin ZnO ile Modifikasyonu

ZnO immobilize edilmiş montmorillonit (MMT) kili, suda bekletilen (yaklaşık 2 saat) 2 g montmorillonit kilinin, 200 ml 0,5 M ZnO çözeltisine eklenmesi ile hazırlanmıştır. Karışım 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, karışıma birkaç santrifüjleme (4000 rpm'de) ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen malzeme 100°C'de 12 saat kurutulmuş ve ardından 300°C - 500°C'de 10°C/dk ısıtma oranı ile 5 saat boyunca mufla fırını içinde kalsine edilmiştir. Son olarak, malzeme ince toz halinde öğütülmüştür [60].

3.3 Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezlenmesi

PAAm nanokompozit hidrojelleri, suda şişmiş ZnO-MMT killeri ve organik çapraz bağlayıcısı (BAAM) ve radikalik başlatıcı çifti (APS ve SMBS) varlığında eş-anlı (in-situ) serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Farklı miktarlarda (ağırlıkça %0,25, %0,5 ve %0,75) ZnO-MMT killeri, 10 ml deiyonize su içinde dağıtıldıktan sonra, 0.572 g AAM monomeri ve BAAM çapraz bağlayıcı (molce % 1 oranında) çözeltiye ilave edilerek çözünmeleri sağlandı. Monomer ve çapraz

bağlayıcı çözüldükten sonra, redoks başlatıcı sistemi; SMBS (molce % 0.1 oranında) ve APS (molce % 0.3 oranında) ilavesi ile polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. Hidrojeller cam tüplerde sentezlendi. Polimerizasyon 35°C'de su banyosunda gerçekleştirildi ve reaksiyonun tamamlanması için tüpler 24 saat bekletildi. Süre sonunda, cam tüpler kırılarak hidrojeller bir behere alındı ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için bol su ile yıkandı. Daha sonra yeni su eklenerek oda sıcaklığında, hidrojellerin maksimum şişme değerlerine ulaşması sağlandı.

Elde edilen nanokompozit hidrojeller, dolgu yüzdesine göre H-XZnOM şeklinde isimlendirildi. X, nanokompozit hidrojel sentezinde kullanılan dolgu yüzdesine karşılık gelmektedir.

3.4 Hidrojellerin Karakterizasyonu

X-ışını difraksiyonu (XRD), dolgunun kristal yapısını belirlemek için kullanıldı. XRD modelleri, 40 kV ve 40 mA'da ve 2° dak⁻¹ tarama hızında çalışan Cu K α ışınması ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) olan bir Rigaku-D / MAX-Ultima difraktometre ile 0°-70° (2 θ) aralığında kaydedildi [60].

Liyofilizatörde kurutulmuş nanokompozit hidrojellerin ve MMT dolgularının morfolojik analizleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (ESEM-FEG ve EDAX Philips XL-30, Philips, Hollanda) ile araştırıldı.

TEM analizi, FEI TecnaiTM G2 F30 marka (FEI, Hillsboro, OR) cihaz kullanılarak 200 kV da gerçekleştirildi. Kompozit hidrojel, sıvı azot altında öğütüldükten sonra, etanol içinde ultrasonik banyoda dağıtıldı. Bu çözeltiden Cu-grid üzerine bir damla damlatıldı ve TEM analizinden önce, ince bir film elde etmek için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

PAAm nanokompozit hidrojellerinin ısıl kararlılık testleri, TGA yöntemi ile 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapıldı. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri ise DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) cihazı ile azot atmosferinde ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC ölçümleri ile hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) tespit edildi.

Hidrojellerin mekanik basma testi, maksimum şişme formlar ile oda sıcaklığında ve tek-eksenli basma yöntemi kullanılarak, 2 mm/dk basma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 50 N yük hücresi (load cell) donanımlı Zwick/Roell Z1.0 Universal Test Makinası (Zwick GmbH & Co.KG, Germany) ile kopma noktasına kadar yapılmıştır.

Liyofilizatörde kurutulan, suda şişmiş nanokompozit hidrojellerin şişme davranışları, sabit sıcaklıkta, zamana bağlı kütle değişim eğrileri oluşturularak gravimetrik ölçümlerle izlendi ve denge şişme oranları tespit edildi. Ölçümler 25°C'deki su banyosunda yapıldı. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri, belli zaman aralıklarında su içerisinden çıkarılan örneklerin tartılması ile hesaplandı. Dengedeki % şişme değeri (S %) olarak aşağıdaki denklem ile hesaplandı:

$$S\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

m_t : t anında şişmiş hidrojin kütle

m_0 : kuru hidrojin kütle

Hidrojellerin boyar madde adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon izotermeleri UV/VIS ölçümleri aracılığı ile hesaplandı. Liyofilizatörde kurutulmuş yaklaşık 0,1 gram ağırlığındaki hidrojeller, 100'er ml'lik, pH değeri 6'ya ayarlanmış dört farklı konsantrasyondaki (30, 50, 70 ve 90 ppm) bromotimol mavisi çözeltilerine konuldu. Belirli zaman aralıklarında (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ve 15. dakika), boyar madde çözeltilerinden 1 ml'lik örnekler alınarak deiyonize su ile 4 ml'ye seyreltildi ve UV analizleri, bir UV-VIS spektrofotometre cihazı (Optizen Pop Spectrophotometer, single beam optics, Daejon, Güney Kore) ile gerçekleştirildi. Ölçümler, bromotimol mavisinin pH:6'da sulu çözeltideki absorpsiyonunun maksimum olduğu 615 nm'de gerçekleştirildi. Örnek çözeltilerindeki bromotimol mavisi konsantrasyonları UV-VIS ölçümleri aracılığı ile hesaplandı. Aynı yöntem izlenerek, farklı pH değerlerinde (pH: 2, 6, 8) 100'er mL'lik bromotimol mavisi çözeltileri hazırlanarak, hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyonuna pH etkisi araştırıldı.

Sonrasında, 1 gram hidrojel tarafından adsorplanan bromotimol mavisi miktarı, yukarıda verilen zaman aralıkları için, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$q_t = \frac{\sum(C_i - C_f) \times V}{W} \times 100 \quad (3.2)$$

q_t , t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg BTB/g hidrojel).

C_i ve C_f sırasıyla, belirlenen zaman aralığındaki, çözeltideki boyar madde başlangıç ve son konsantrasyonları (mg BTB/L).

V , boyar madde çözeltisinin hacmidir (L).

W , deneyde kullanılan kuru hidrojelin kütlesidir (g).



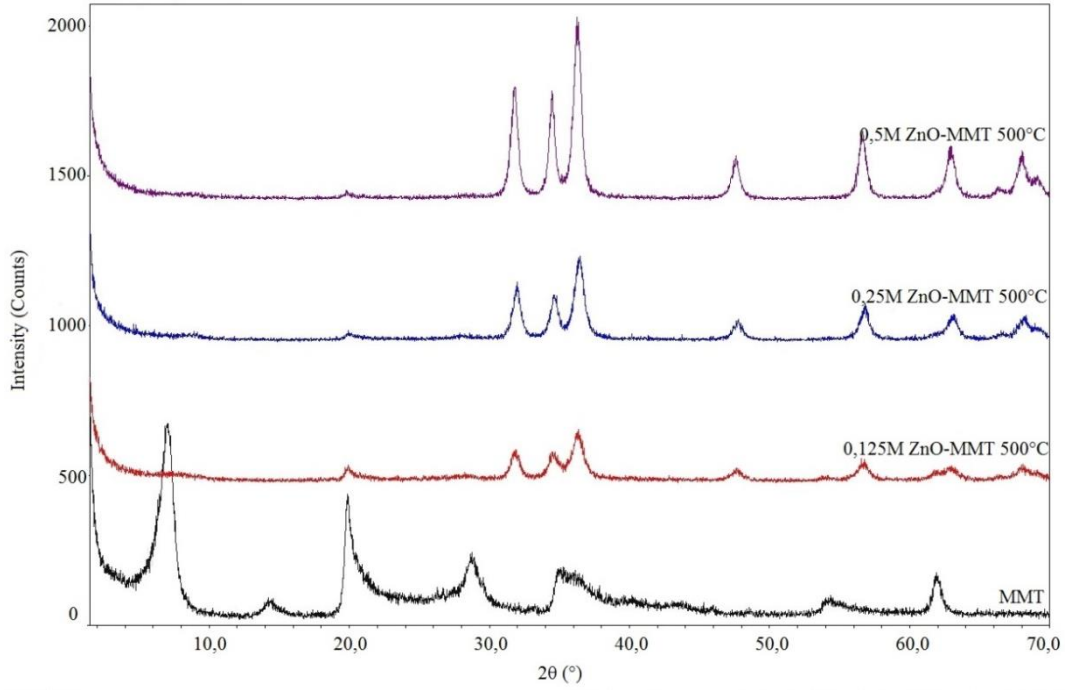
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 ZnO-MMT Kilinin Karakterizasyonu

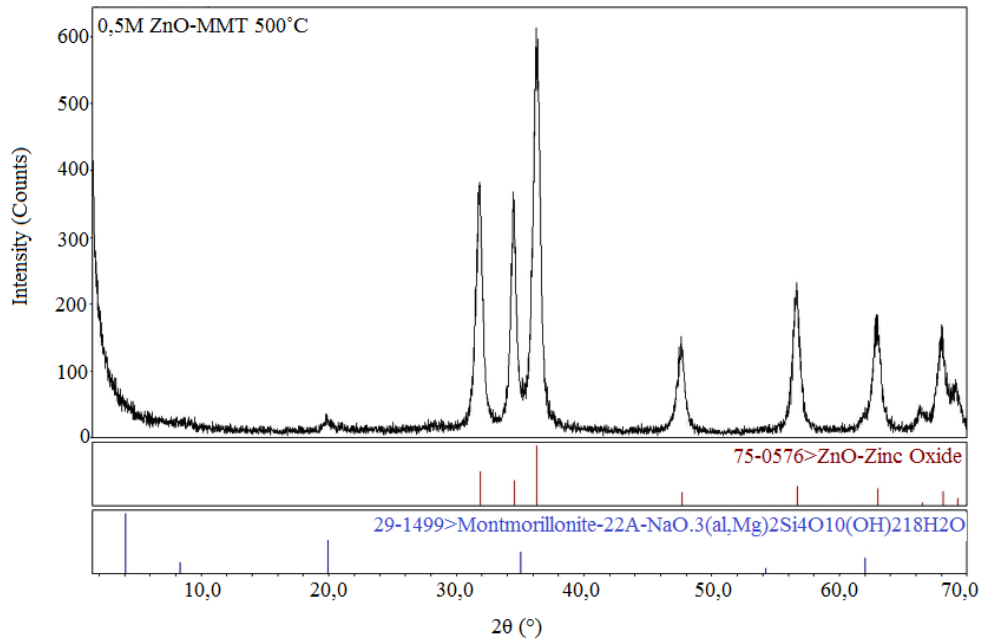
Şekil 4.1, saf MMT, 0,125M ZnO-MMT (500°C), 0,25M ZnO-MMT (500°C) ve 0,5M ZnO-MMT (500°C) malzemelerin XRD difraktogramlarını göstermektedir. Şekil 4.2’de ise 0,5M ZnO-MMT XRD difraktogramı ile karakteristik ZnO ve MMT pikleri eşleştirilmiştir. MMT’nin karakteristik (001) piki, 12,8 Å’lık bir tabakalar arası açıklık (d-açıklığı) değeri ile 7,04° (2θ)’de gözlemlenmiştir. Ayrıca, 19,9°, 21,8°, 26,6° ve 61,6° (2θ) değerlerindeki küçük pikler, kristobalit ve kuvars fazlarına karşılık gelmektedir. ZnO-MMT’lerin XRD modellerinde karakteristik MMT pikleri net olarak saptanamamıştır. Ancak Şekil 4.1 den de görüldüğü gibi 5-10° (2θ) çok geniş ve küçük şiddette omuz pikler görülmektedir. Bu durum da, düzgün yönlenmiş tabakaların d-açıklığının çok yüksek olduğunu ya da kristalizasyonun azaldığını göstermektedir. Kristal düzlemleri (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (200)’ün ZnO difraksiyon pikleri sırasıyla 31,9°, 34,6°, 36,4°, 47,7°, 56,7°, 63,1° ve 66,6° (2θ)’da gözlenmiştir. Bunlar arasında 36,4° (2θ)’daki en yoğun (101) pik, karakteristik ZnO piki olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, ZnO-MMT’ler daha geniş ve daha düşük yoğunluklu difraksiyonlar göstermektedir, ZnO difraksiyon pikleri, yükleme miktarı arttığında keskinleşmektedir [60].

Saf MMT ve 0,5M ZnO-MMT (500°C)’nin yüzey morfolojileri SEM (EDX) analizi ile araştırılmıştır. ZnO-MMT ile saf MMT’nin SEM görüntüleri kıyaslanarak incelendiğinde, ZnO partiküllerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.3).

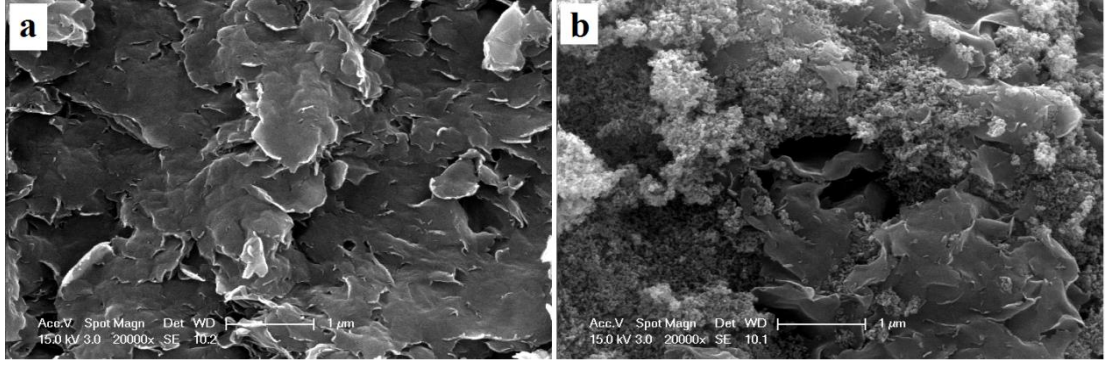
Şekil 4.4’te 0,5M ZnO-MMT (500°C)’nin SEM görüntüsü ve ZnO haritalama görüntüsü yer almaktadır. Haritalama sayesinde ZnO’nun yoğun olduğu bölgeler görülebilmektedir. ZnO dolgulaması ardından MMT yapısının korunduğu ve ZnO partiküllerinin yoğun olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.1’de 0,5M ZnO-MMT’nin SEM-EDX incelemesinden elde edilen metal oksit konpozisyonu gösterilmektedir.



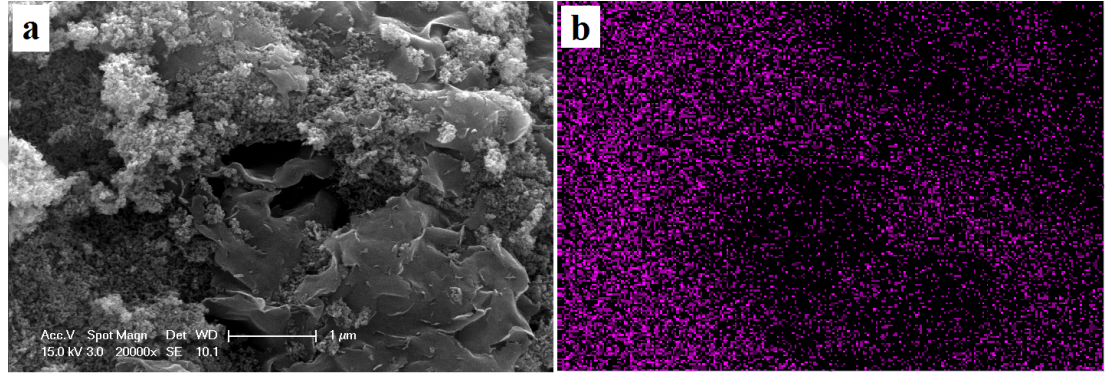
Şekil 4. 1: MMT ve ZnO-MMT (500°C) kullerinin XRD difraktogramları [60].



Şekil 4. 2: 0,5M ZnO-MMT XRD difraktogramı ile karakteristik ZnO ve MMT piklerinin eşleştirilmesi.



Şekil 4. 3: a) MMT ve b) 0,5M ZnO-MMT killerinin SEM görüntüleri.



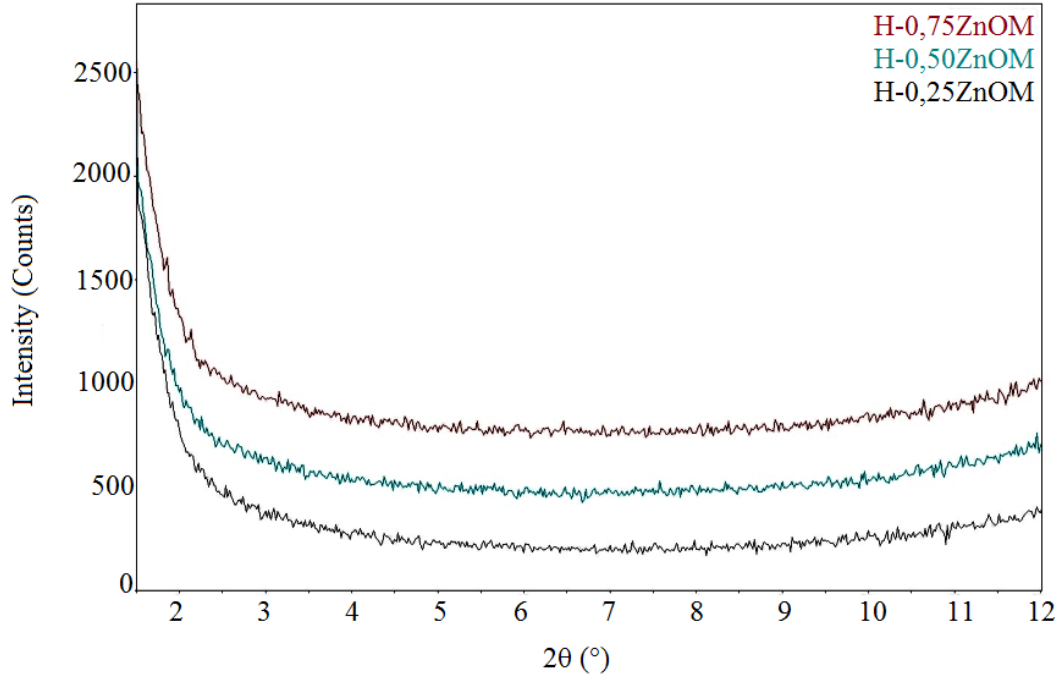
Şekil 4. 4: a) 0,5M ZnO-MMT SEM görüntüsü ve b) 0,5M ZnO-MMT, ZnO haritalama görüntüsü.

Çizelge 4. 1: 0,5 M ZnO-MMT'nin elementel kompozisyonu.

	Bileşenler (Wt%)				
	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
0,5M ZnO-MMT	42,93	36,94	12,94	1,75	5,44

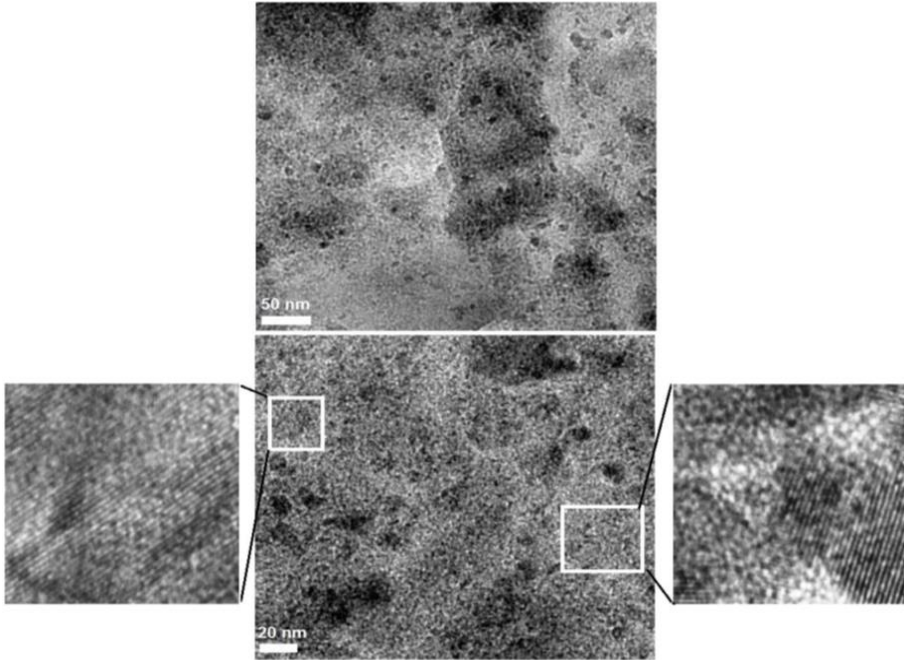
4.2 Hidrojellerin Yapısal Karakterizasyonu

Hazırlanan PAAm nanokompozit hidrojellerin yapısal morfolojisi XRD analizi ile incelendi. Şekil 4.5, AAm ve BAAM monomer karışımına, ağırlıkça %0,25-0,5-0,75 oranında ZnO-MMT (500°C) dolgusunun ilave edilmesi ile hazırlanan nanokompozit hidrojellerinin XRD eğrilerini göstermektedir. Elde edilen XRD spektrumlarına göre, bu yapıların eksfoliyeye nanokompozit oluşturduğu söylenebilir. Çünkü nanokompozit hidrojeller için, silikat tabakalarının 001 düzlemine ait bir kristal pik gözlenmemektedir [43]. Ancak tamamlayıcı bir teknik olan TEM tekniğine ihtiyaç vardır.



Şekil 4. 5: Nanokompozit hidrojenlerin X-ışını difraksiyon spektrumları.

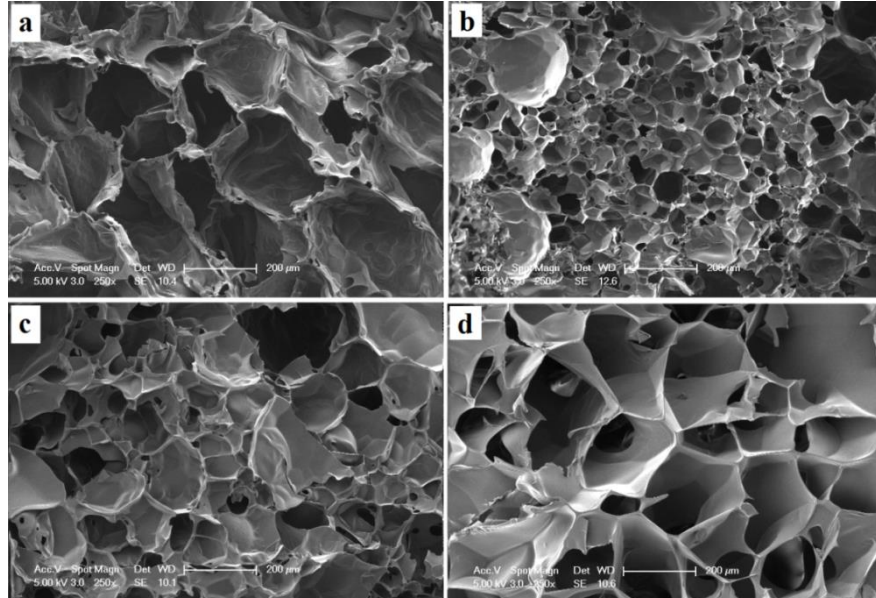
Şekil 4.6 H-0.25ZnOM kompozit hidrojenin düşük ve yüksek büyütme kuvvetindeki TEM görüntülerini göstermektedir. ZnO nanopartiküllerinin matris içinde yaklaşık 20 nm boyutlarında bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir. Yüksek büyütme kuvvetindeki TEM görüntülerinde ise yönlendirilmiş kil tabakalarına benzer kristal yapıların bulunduğu saptanmıştır.



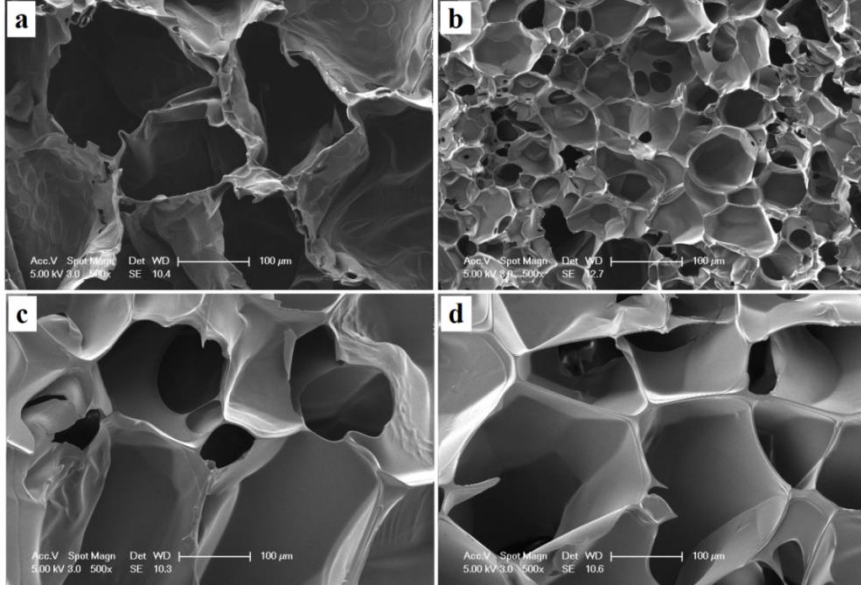
Şekil 4. 6: H-0.25ZnOM kompozit hidrojenin düşük ve yüksek büyütme kuvvetindeki TEM görüntüleri.

4.3 Hidrojellerin SEM Analizleri

Saf ve nanokompozit hidrojellerin 250x ve 500x magnifikasyondaki SEM görüntüleri sırasıyla şekil 4.7 ve şekil 4.8’de gösterilmektedir. Saf PAAm hidrojelin görselleri incelendiğinde nanokompozit hidrojellere kıyasla, daha büyük ve kapalı gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca gözenek duvarlarının çift katmanlı olduğu ve bu bölgelerde küçük gözeneklerin olduğu saptandı. Bu özelliklerin, H-Paam’ın yüksek şişme oranına sahip olmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Yapıya katılan ZnO-MMT’nin ise ilave çapraz bağlara sebep olması, nanokompozit hidrojellerin gözenek boyutunu küçülten bir etken olarak düşünülmektedir. Söz konusu ilave çapraz bağlar, polimer molekülleri ve kil/ZnO yüzeyi ile sağlanan dipol-dipol ve iyon-dipol tür ikincil etkileşimler olup, tersinir ve fiziksel çapraz bağlar olarak düşünülebilir. Hazırlanan nanokompozitler arasında H-0,25ZnOM örneğinin gözenek boyutlarının çok daha küçük olmasının ve homojen gözenek dağılımının, bu örnekteki az orandaki ZnO-MMT dolgusunun daha homojen dağılım göstererek yukarıda bahsedilen ikincil etkileşimleri daha yoğun oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ZnO-MMT oranı arttıkça, hidrojel morfolojileri, gözenek boyutları ve dağılımı açısından saf hidrojele yakın bir özellik sergilemektedir.



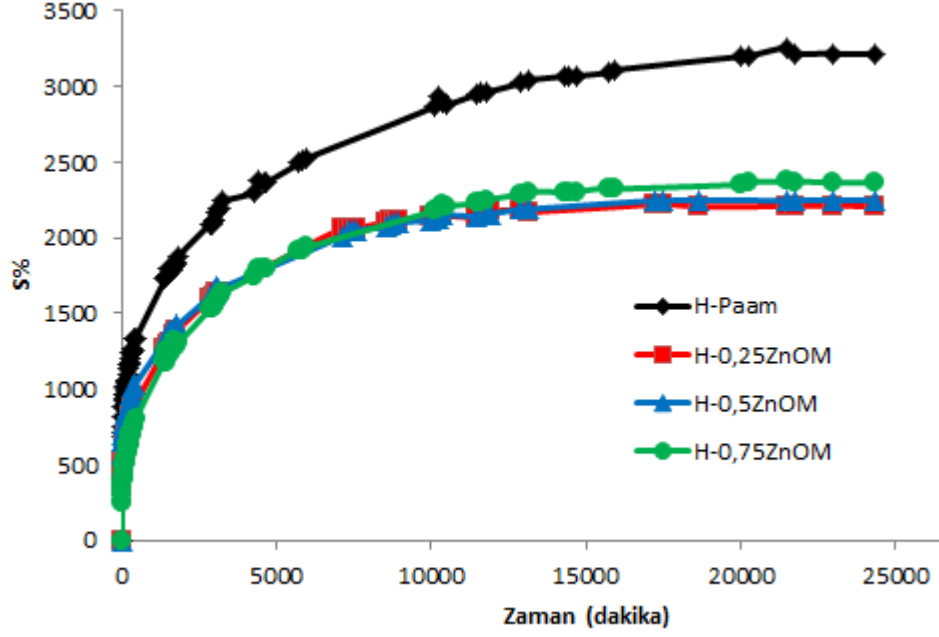
Şekil 4. 7: a) H-Paam b) H-0,25ZnOM c) H-0,50ZnOM d) H-0,75ZnOM hidrojellerinin 250x magnifikasyondaki SEM görüntüleri.



Şekil 4. 8: a) H-Paam b) H-0,25ZnOM c) H-0,50ZnOM d) H-0,75ZnOM hidrojenlerinin 500x magnifikasyondaki SEM görüntüleri.

4.4 Hidrojellerin Şişme Davranışı

Farklı miktarlarda ZnO-MMT kili ile sentezlenen PAAm nanokompozit hidrojenlerin şişme davranışları şekil 4.9’de görülmektedir. Grafiğe bakıldığında, şişme yüzdesinin zamanla bir noktaya kadar arttığı ve sonra dengeye ulaşarak sabit kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2’te denge durumundaki yüzde şişme değerleri verilmiştir. Hidrojellerin su tutma kapasiteleri H-Paam’da % 3200’e çıkarken, H-0,25ZnOM’de % 2200, H-0,50ZnOM’de % 2250 ve H-0,75ZnOM’de % 2360’a ulaşmıştır. Saf PAAm hidrojenine kıyasla, kil katkılı hidrojenlerin su tutma kapasitelerinin azalmasının, ZnOMMT killeri ile yukarıda bahsedilen kil/ZnO-polimer molekülleri etkileşimleri kaynaklı ilave fiziksel çapraz bağlardan kaynaklı gözenek boyutlarının küçülmesinden (Şekil 4.7) kaynaklandığı muhtemeldir. Diğer yandan polimer moleküllerinin su tutan polar fonksiyonlu gruplarının MMT kili ve ZnO yüzeyleri ile bloke olmaları da ikinci bir neden olarak gösterilebilir.



Şekil 4. 9: Saf PAAM ve PAAM nanokompozit hidrojjelerin şişme davranışı.

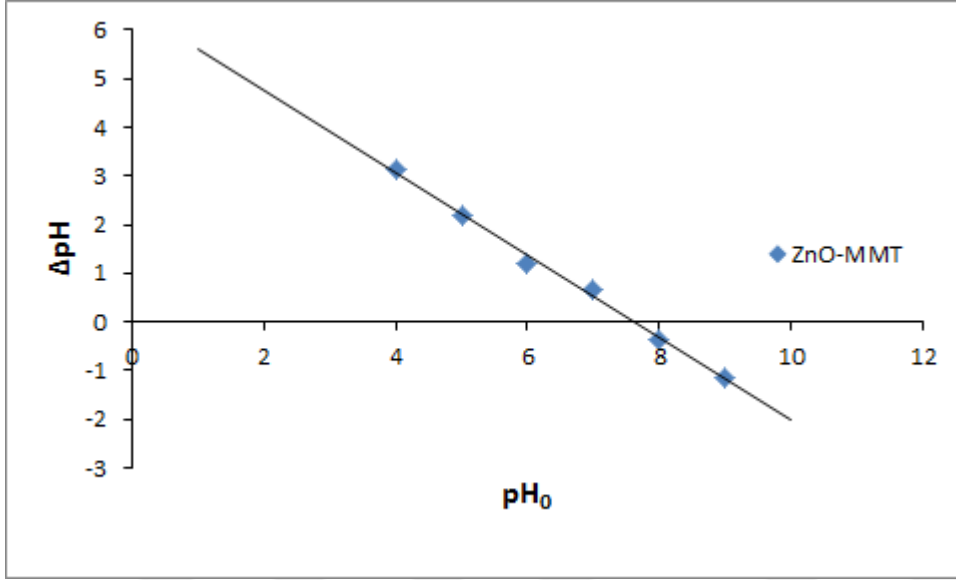
Çizelge 4. 2: Saf PAAM ve PAAM nanokompozit hidrojjelerin dengedeki şişme değerleri.

Hidrojel	Dengedeki Şişme Yüzdesi (S_{eq} %)
H-PAAM	3200
H-0,25ZnOM	2200
H-0,50ZnOM	2250
H-0,75ZnOM	2360

4.5. ZnO-MMT Kilinin Sıfır Yük Noktası (ZPC) Testi

ZnO-MMT kili için sıfır yük noktası pH değeri tuz ekleme yöntemi (“salt addition method”) [61] ile belirlendi. Hazırlanan 0,10 M’lık 100’er ml potasyum nitrat çözeltilerine 0,04 g ZnO-MMT eklendi. Süspansiyonların başlangıç pH değerleri (pH_0) 4-9 aralığında, HCl (1 M) veya NaOH (1 M) ilavesiyle ayarlandı ve ardından, 18 saat boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda pH değerleri (pH_s) ölçüldü. Literatürden adsorbanın yüzey yükünün önemli ölçüde pH değerine bağlı olduğu bilinmektedir. Adsorban, $pH < pH_{ZPC}$ durumunda pozitif yüklü, $pH > pH_{ZPC}$ durumunda ise negatif yüklüdür [62]. Numunelerin ZPC’si başlangıç pH değerlerine karşı ΔpH ($pH_s - pH_0$) grafiği çizilerek saptanmıştır (Şekil 4.10). Grafiğin, pH_0 eksenini kestiği nokta tespit edilerek ZnO-MMT kili için sıfır yük noktası pH değeri (pH_{ZPC}) 7,6

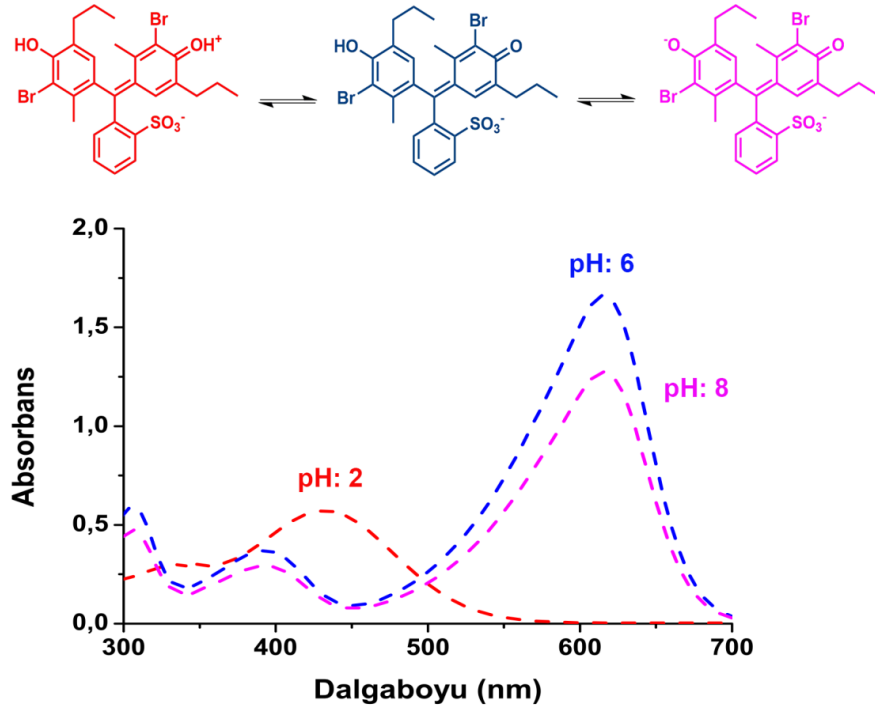
olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, ZnO-MMT yüzey yükünün pH: 2 ve 6'da pozitif, pH: 8'de negatif yüklü olduğu söylenebilir. Ayrıca, ZnO-MMT dolgulu hidrojelilerin yüzey yüklerinin de, poliakrilamid polimerinin nötral olmasından kaynaklı aynı özellikte olduğu düşünülmektedir. Ancak, ZnO-MMT yüzey yüklerinin, polimer matrisin polar fonksiyonlu grupları ile bloke olabilmesi durumu da göz ardı edilmemelidir.



Şekil 4. 10: ZnO-MMT kilinin pH_{ZPC} değerinin belirlenmesi.

4.6. Hidrojellerin Boyar Madde (Bromotimol Mavisi) Adsorpsiyon Kabiliyeti

İlk olarak, bromotimol mavisi boyar maddesinin temel spektroskopik özellikleri saptandı. Şekil 4.11'da 30 mg/L konsantrasyonunda, farklı pH değerlerine (pH: 2, 6, 8) sahip bromotimol mavisi çözeltilerinin görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Bu çözeltilerin maksimum dalga boylarının pH 6 ve 8 için 615 nm ve pH 2 için 429 nm olduğu tespit edildi.

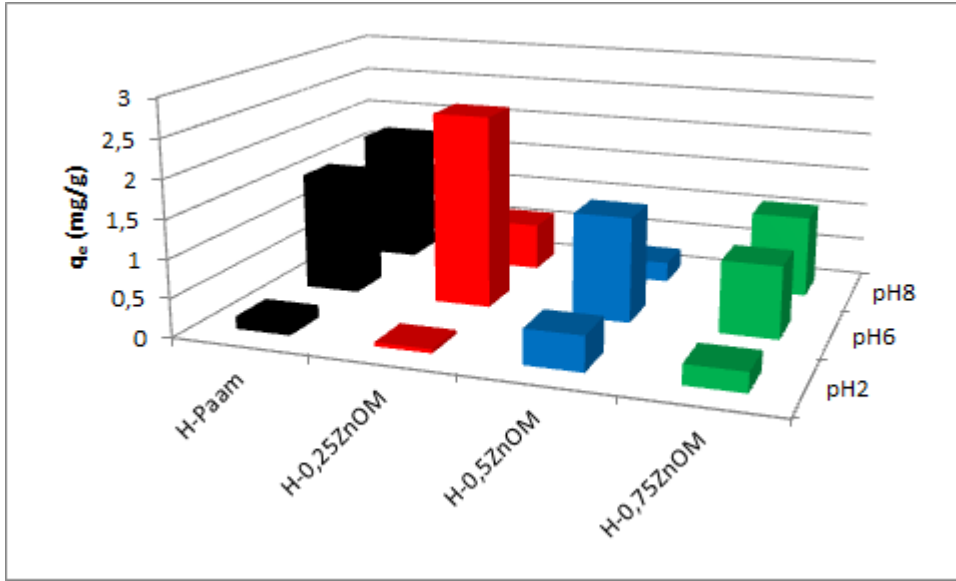


Şekil 4. 11: Bromotimol mavisinin farklı pH değerlerine göre absorpsiyon spektrumları.

Saf PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerinin bromotimol mavisi adsorplama kapasitelerine pH değeri etkisi, UV/Vis spektrofotometre ölçümleri ile yapılan hesaplamalar incelenerek araştırıldı. 30 ppm konsantrasyonda hazırlanan 2, 6 ve 8 pH değerlerindeki 100'er ml'lik bromotimol mavisi çözeltilerine 0,1 g saf ve dolgulu (%0,25-0,50-0,75) hidrojeller eklenerek karışmaya bırakıldı ve belli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerlerinin ölçülmesiyle adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı. Şekil 4.12 hidrojellerin, 9. dakikadaki bromotimol mavisi adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Zaman arttıkça, adsorbe edilen bromotimol mavisi miktarının yükseldiği ve belli bir süre sonra önemli bir değişikliğe uğramadığı tespit edilmiştir. Optimum temas süresi literatürdeki benzer bir çalışma [63] örnek alınarak 9 dk olarak seçilmiştir. Şekil 4.12 incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine pH 6'da ulaşıldığı saptandı. Adsorpsiyon sürecinde pH değerinin önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Bromotimol mavisinin pH ya bağlı yapısal değişikliği Şekil 4.11 da verilmiştir.

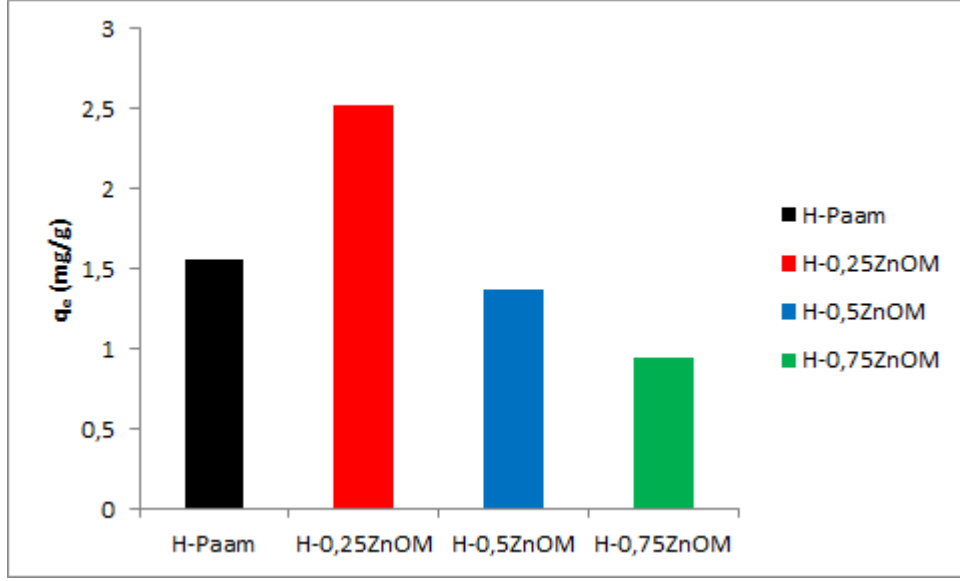
Farklı pH değerlerinde (pH: 2-6-8) gerçekleştirilen deneyler, çözelti pH'ının bromotimol mavisinin adsorpsiyonunda gözle görülür bir fark oluşturduğunu göstermiştir. Çözeltideki H^+ iyonlarının, hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerini çok

büyük ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Çünkü adsorpsiyon sınırlarında pozitif yük yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak pH artışı ile elektrostatik itmenin azaldığı, böylece, boyar madde adsorpsiyonunda artışın meydana geldiği bilinmektedir [45]. Hidrojel yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri için, pH 6'da bromotimol mavisi ve asidik H^+ iyonlarının optimum miktarda olmasından dolayı maksimum adsorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmaları pH 6 değerinde gerçekleştirilmiştir.



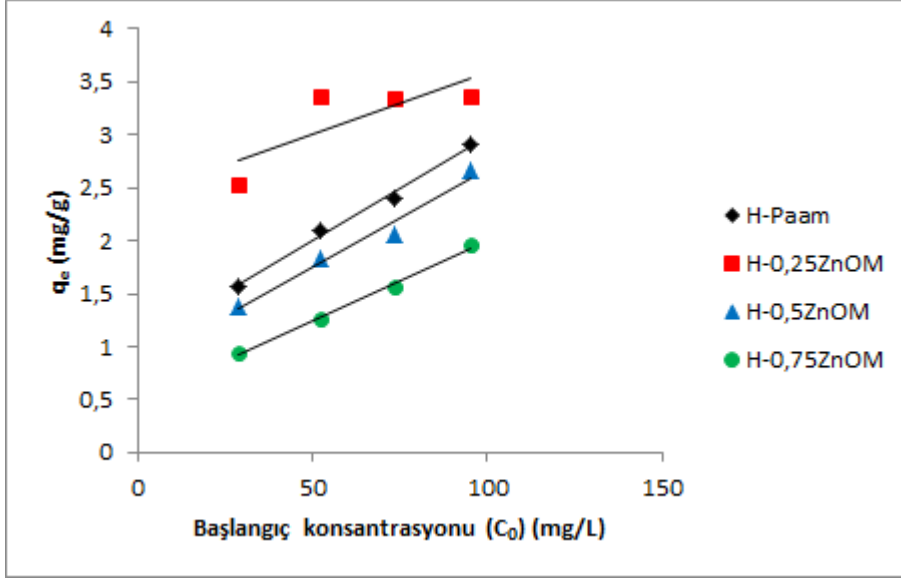
Şekil 4. 12: Çözelti pH değerinin hidrojel üzerine bromotimol mavisi adsorpsiyonuna etkisi; başlangıç konsantrasyonu: 30 mg/L; temas süresi: 9 dk.

Şekil 4.13, saf PAAM hidrojeli ve PAAM nanokompozit hidrojellerinin 30 ppm bromotimol mavisi çözeltisindeki boyar madde giderim kapasitelerini göstermektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine 2,52 mg/g giderim değeriyle H-0,25ZnOM erişilmiştir. Dolgu içermeyen saf PAAM hidrojelinin bir gramı ise 1,55 g bromotimol mavisi adsorplamıştır. Dolgu içeriği %0,50 ve %0,75 olan hidrojellerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 1,37 ve 0,94 mg/g'dır. Aynı koşullar altında 0,1 g saf ZnO-MMT kilinin de adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Saf ZnO-MMT kilinin 9. dakika adsorpsiyon kapasitesi 0,1355 mg/g olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %0.25 ZnO-MMT içeren PAAM nanokompozit hidrojeli, pH 6 değerindeki 30 ppm'lik boyar madde çözeltisi için, saf ZnO-MMT kili ve saf PAAM hidrojeline kıyasla sırasıyla, %1760 ve %125 daha fazla boyar madde adsorplamıştır.



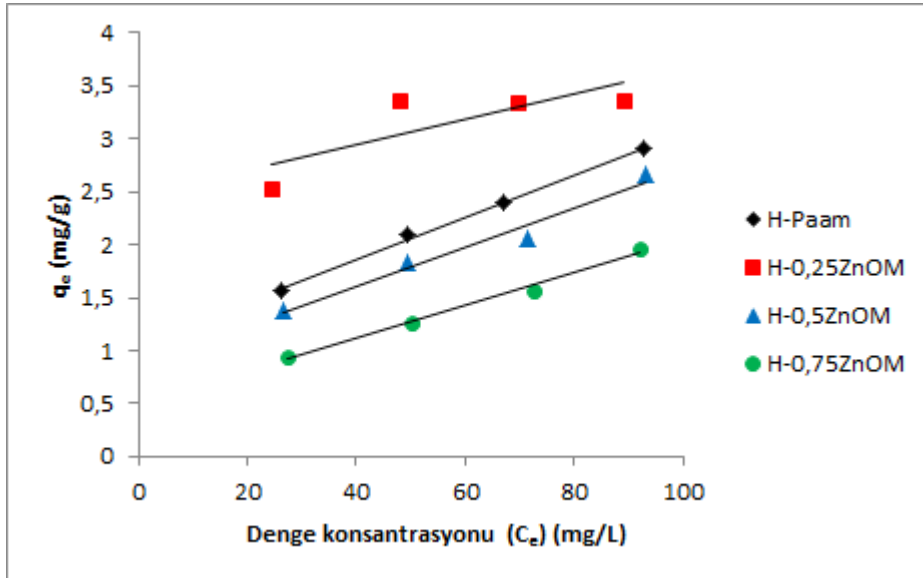
Şekil 4. 13: Hidrojellerin 30 ppm bromotimol mavisi çözeltisi adsorpsiyon kapasiteleri; temas süresi 9 dk.

Ayrıca saf PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerin adsorpsiyon davranışları Freundlich adsorpsiyon modeli ile çalışılarak izlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon modeli, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Bu nedenle bu çalışmadaki hidrojel sistemi için uygundur. Adsorpsiyon deneyleri farklı konsantrasyonlarda (30, 50, 70, 90 mg/L) bromotimol mavisi ile gerçekleştirilmiştir ve boyar madde adsorpsiyon (q_e , mg/g) ve dengedeki bromotimol mavisi konsantrasyonu (C_e , mg/L) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bromotimol mavisi adsorpsiyonunun, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.14). H-Paam hidrojeli, 30 mg/L'lik boyar madde çözeltisinde 1,55 mg/g bromotimol mavisi adsorplarken, bu değer 90 mg/L'lik boyar madde çözeltide 2,9 mg/g'a yükselmiştir. Benzer şekilde, sentezlenen tüm nanokompozit hidrojeller de, başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça, artan bir adsorpsiyon performansı sergilemiştir. H-0,25ZnOM nanokompozit hidrojelinin diğer hidrojellere kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonucun, H-0.25ZnOM hidrojelinde, ZnO-MMT dolgusunun daha homojen ve küçük boyutta dağılmasından kaynaklı, daha küçük ama daha çok sayıda gözenek oluşturması ile sağlanan daha çok sayıda boyar madde adsorplayacak reseptör bölgelerinin oluşmasından ileri gelmesi muhtemeldir.



Şekil 4. 14: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu etkisi.

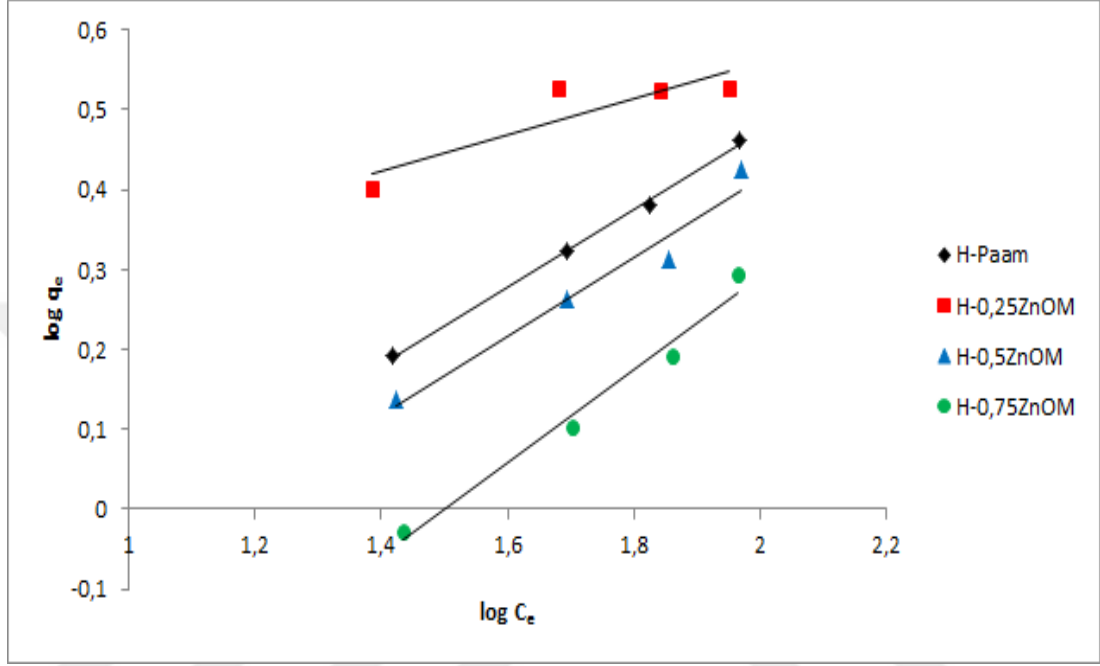
Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide kalan dengedeki bromotimol mavisi konsantrasyonu (C_e, mg/L) hesaplanmış ve hidrojellerin adsorpsiyon değerlerine (q_e, mg bromotimol mavisi/gr adsorban) karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 4.15). Freundlich izotermi (Şekil 4.16), adsorpsiyon kapasitesi (k), adsorpsiyon yoğunluğu (n) ve korelasyon katsayısı (r²), q_e ve C_e değerleri ile hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).



Şekil 4. 15: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon denge izotermi.

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi, H-0,25ZnOM hidrojel en yüksek k değerine (1,28) sahiptir. Bu durum, %0,25 dolgulu hidrojin Freundlich adsorpsiyon modeline göre bromotimol mavisi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu

göstermektedir. Bu sonuç, ZnO-MMT ile elde edilen hidrojelde, kilin neden olduğu ikincil etkileşimlerden kaynaklanan çok daha küçük ve çok sayıda gözenek yapısının oluşmasına dayandırılmıştır. Ayrıca, ZnO metalinin yüzeyinde hidroliz sonucu oluşan hidroksit fonksiyonlu grupların ve MMT kil yüzeyinin de boyar madde adsorplanmasında ilave katkı sağladığı muhtemeldir.



Şekil 4. 16: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermeleri.

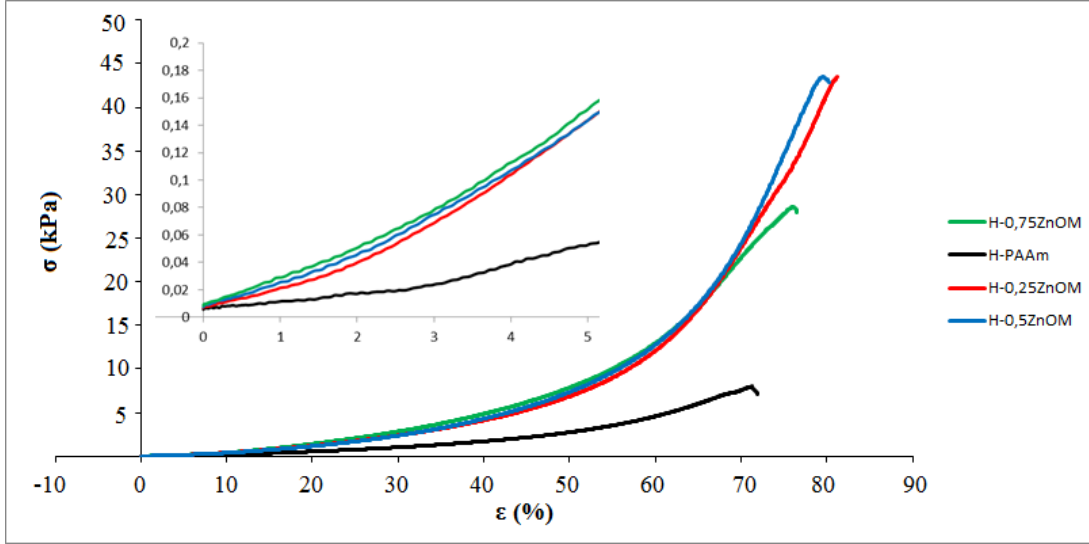
Çizelge 4. 3: Hidrojellerin bromotimol mavisi adsorpsiyon sabitleri.

Hidrojel	k	1/n	r ²
H-PAAm	0,3179	0,4848	0,9974
H-0,25ZnOM	1,2838	0,2255	0,7964
H-0,50ZnOM	0,2686	0,4925	0,9618
H-0,75ZnOM	0,1331	0,5839	0,9785

4.7. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Hidrojellerin maksimum şişmiş durumdaki mekanik özellikleri, tek eksenli basma testi ile incelendi. Şekil 4.17’de hidrojellerin gerilim-deformasyon eğrileri verilmektedir. Mekanik test verileri ise çizelge 4.4’te gösterilmektedir. Hidrojellerin modül değerlerinin daha net görülebilmesi amacıyla eğrilerin başlangıç elastik

deformasyon kısımları bölgeleri, şekil 4.16 içinde ayrıca gösterilmiştir. Şekil 4.17 – ek şekil, örneklerin basma modülü değişimini veren %0-5’lik bir deformasyon yüzdesi aralığını göstermektedir. PAAm hidrojel 0,707 kPa basma modülüne sahiptir. Nanokompozit hidrojellerde ise basma modülü değerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, tüm nanokompozit hidrojelleride, PAAm hidrojele kıyasla daha yüksek basma dayanımı ve tokluk değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4. 17: Hidrojellerin basma testi eğrileri.

Çizelge 4. 4: Hidrojellerin mekanik özellikleri.

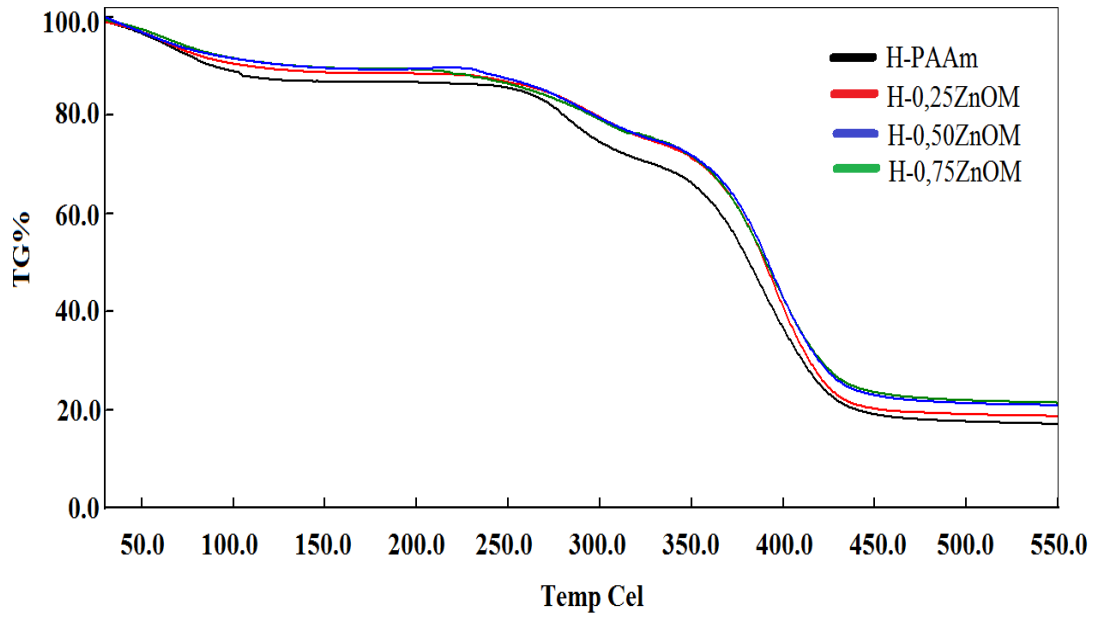
Hidrojel	Basma modülü (kPa)	Basma dayanımı (kPa)	Tokluk (Nmm)
H-PAAm	0,707	7,219	7,095
H-0,25ZnOM	1,835	42,869	36,295
H-0,50ZnOM	2,041	43,501	22,077
H-0,75ZnOM	2,287	28,603	19,814

Sıkıştırma/basma modülünde elde edilen artış, ZnO ve MMT dolgusunun, poliakrilamid molekülleri ile yaptığı muhtemel iyonik ve hidrojen bağları nedeniyle, polimer matris moleküllerinin kısıtlanmış zincir hareketlerine dayandırılabilir [64]. En yüksek artış, saf polimere kıyasla yaklaşık 3 kat, H-0,75ZnOM ile elde edilmiştir. Diğer yandan, hidrojellerin basma dayanımları ve tokluk değerleri, modül artışına kıyasla daha fazla artış göstermiştir. Özellikle H-0,25ZnOM hidrojel için elde edilen en yüksek tokluk/sağlamlık değeri, aynı kompozitin daha küçük ve daha çok sayıda

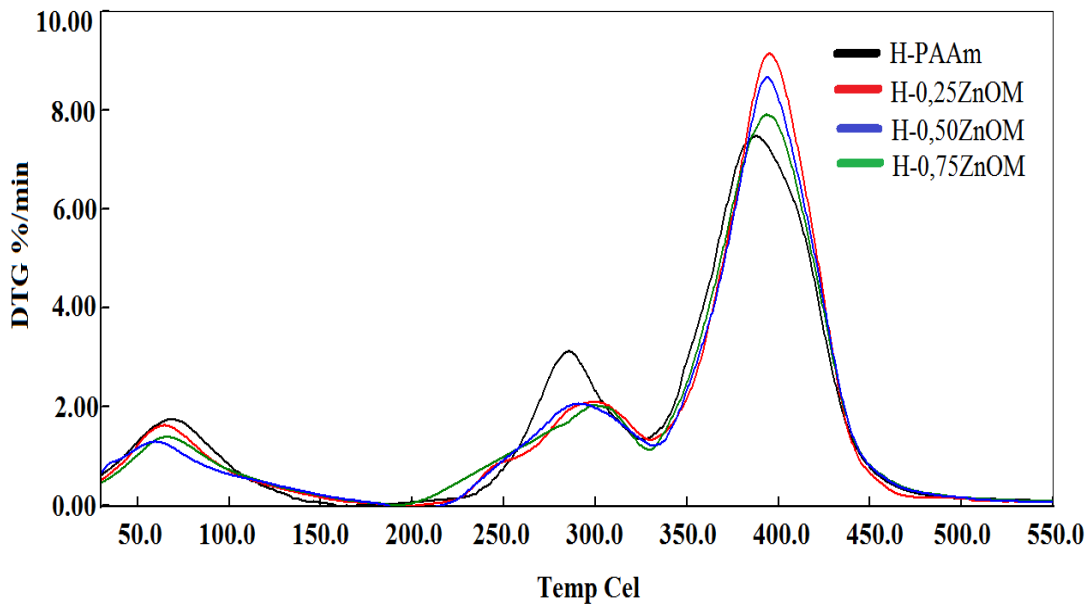
gözenek yapısı sergilemesine bağlanabilir (Şekil 4.7b). Polimer molekülleri ile MMT ve ZnO arasındaki viskoz karakter sergileyen tersinir fiziksel bağların sağladığı özel morfolji yapısı sayesinde, uygulanan basma kuvvetinin sistem içinde daha etkin bir dağılım gösterdiği ve bu nedenle daha yüksek dayanım ve tokluk elde edildiği ifade edilebilir [65]. ZnO-MMT oranı arttıkça, muhtemel heterojen dolgu dağılımı nedeniyle artışların çok yüksek olmadığı düşünülmektedir.

4.8. Hidrojellerin Isıl Özellikleri

PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerin ısıl kararlılıkları, ısıl gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile 10 °C/dakika ısıtma hızında belirlenmiş ve sonuçlar şekil 4.18 ve şekil 4.19'de gösterilmiştir. Hidrojellerin TGA ve dTGA eğrilerinden elde edilen parametre değerleri çizelge 4.5 ve çizelge 4.6'de verilmiştir. Çizelge 4.5'da, hidrojellerin % 5, 10, 50 ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklıklar (T_{d5} , T_{d10} , T_{d50}) ve 550°C'deki kalıntı yüzdeleri verilmiştir. Nanokompozit hidrojellerin, saf PAAm hidrojele göre daha yüksek T_d değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kalıntı yüzdelerine bakıldığında ise en düşük yüzdeye sahip hidrojinin %17,04 ile saf PAAm hidrojelini olduğu saptandı. Buna göre, ağ yapıya eklenen dolgunun hidrojinin ısıl kararlılığını arttırdığı söylenebilir. Nanokompozit hidrojellerin, saf hidrojele kıyasla daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olmasının, ZnO-MMT kili ile poliakrilamit molekülleri etkileşimi sonucu, bozulan polimer moleküllerinin uzaklaşması veya ısı transferi için bariyer özelliği sergilemesinden kaynaklanması muhtemeldir. Özellikle, hidrojellerin TGA eğrileri incelendiğinde, içeriğinde dolgu bulunmayan saf PAAm hidrojeline kıyasla ZnO-MMT dolgulu hidrojellerde, yapıdaki dolgu miktarı arttıkça kütle kaybının azaldığı gözlenmektedir. Yaklaşık 250°C'den sonra yapıya katılan dolgunun hidrojinin ısıl kararlılığına etkisi görülebilmektedir. Bu sonuç, hidrojellerin 250°C deki bozunma hızındaki azalmaları ile türevsel termogravimetri eğrilerinden de görülmektedir (Şekil 4.19). Ayrıca, daha yüksek sıcaklıktaki maksimum bozunma hızlarına karşılık gelen pik maksimum sıcaklıklarının da daha yüksek değerlere kayması, nanokompozit hidrojellerin ısıl kararlılıklarının saf hidrojele göre daha yüksek olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4. 18: Hidrojellerin TGA termogramları.



Şekil 4. 19: Hidrojellerin DTG eğrileri.

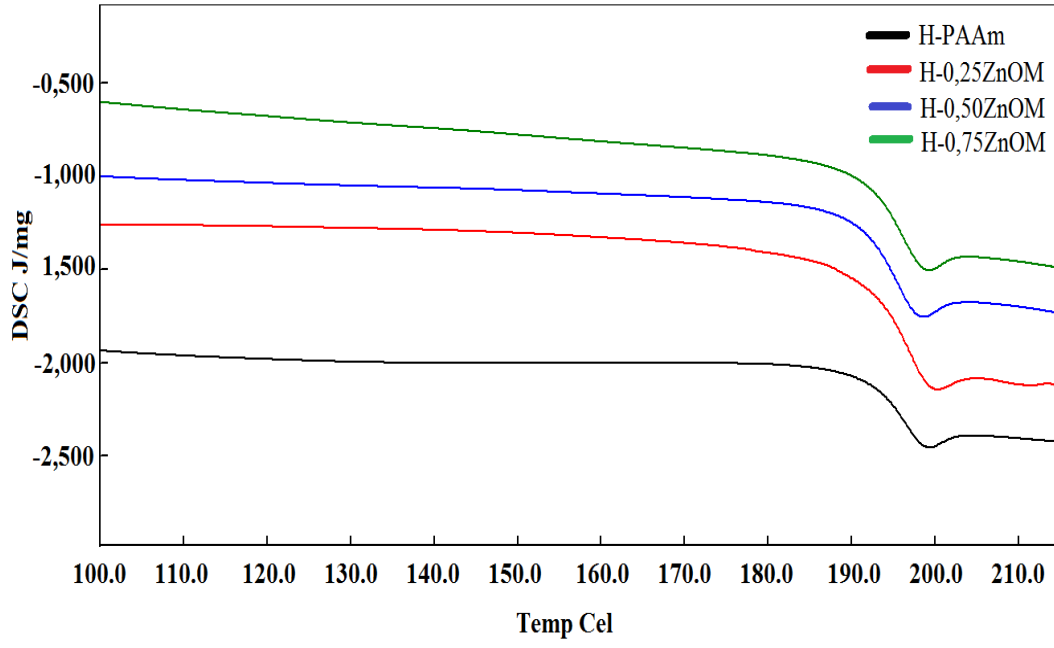
Çizelge 4. 5: Hidrojellerin TGA analiz özellikleri.

Hidrojel	Td₅ (°C)	Td₁₀ (°C)	Td₅₀ (°C)	Kalıntı (%)
H-PAAm	59,97	89,0	381,6	17,04
H-0,25ZnOM	62,3	108,4	390,1	18,65
H-0,50ZnOM	63	133,8	391,8	20,85
H-0,75ZnOM	67,7	135,2	390,8	21,34

Çizelge 4. 6: Hidrojellerin dTGA analiz sonuçları.

Hidrojel	Pik noktası T_{max} (°C)	Pik maksimum değeri dTG_{max} (% dk⁻¹)
H-PAAm	387,9	7,463
H-0,25ZnOM	395,0	9,140
H-0,50ZnOM	393,8	8,657
H-0,75ZnOM	393,3	7,902

Hidrojellerin, camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile araştırıldı. Şekil 4.20’da saf ve dolgulu hidrojellerin DSC termogramları verilmiştir. Şekil 4.20 dan görüldüğü gibi, Nanokompozit hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıklarının saf polimere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca geçiş bölgesinin nanokompozit hidrojellerde daha geniş bir sıcaklık aralığında olması, ZnO-MMT içeren heterojen sistemin varlığını ve bu dolgunu polimer molekülleri üzerindeki kısıtlanan moleküler segment hareketliliği göstermektedir.



Şekil 4. 20: Hidrojellerin DSC termogramları.

5. SONUÇLAR

ZnO immobilize MMT içeren poliakrilamit (PAAm) nanokompozit hidrojeller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. SEM analizleri incelendiğinde, saf PAAm hidrojelin kapalı, büyük ve duvarları çift katlımanlı gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Yapıya katılan ZnO-MMT'nin ise ilave çapraz bağlara sebep olması, nanokompozit hidrojellerin gözenek boyutunu küçülten bir etken olarak düşünülmektedir. Hazırlanan nanokompozitler arasında, H-0,25ZnOM örneğinin gözenek boyutlarının diğerlerine göre çok daha küçük ve gözenek dağılımının homojen olduğu tespit edilmiştir. ZnO-MMT oranı arttıkça, hidrojel morfolojileri, gözenek boyutları ve dağılımı açısından saf hidrojele yakın bir özellik sergilemektedir.

Saf PAAm hidrojelin şişme değeri, nanokompozit hidrojellere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Nanokompozit hidrojellerin gözenek boyutunun saf PAAm hidrojele kıyasla daha küçük olması ve nanokompozit hidrojellerde su tutan polar fonksiyonlu grupların MMT kili ve ZnO yüzeyleri ile bloke olmaları nanokompozit hidrojellerin su tutma kapasitelerinin saf PAAm hidrojele göre daha düşük olmasının sebebi olarak gösterilmektedir.

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 30 ppm'lik pH:6'daki bromotimol mavisi çözeltisi için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip hidrojelin, 2,52 mg/g giderim değeriyle H-0,25ZnOM olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %0.25 ZnO-MMT içeren PAAm nanokompozit hidrojeli, pH 6 değerindeki 30 ppm'lik boyar madde çözeltisi için, saf ZnO-MMT kili ve saf PAAm hidrojeline kıyasla sırasıyla, %1760 ve %125 daha fazla boyar madde adsorplamıştır. Adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri (k) de, aynı nanokompozit hidrojel adsorbanı için, saf PAAm hidrojeline kıyasla %300 daha fazla bulunmuştur. Bu sonucun, H-0.25ZnOM hidrojelinde, ZnO-MMT dolgusunun daha homojen ve küçük boyutta dağılmasından kaynaklı, daha küçük ama daha çok sayıda gözenek oluşturması ile sağlanan daha çok sayıda boyar madde adsorplayacak reseptör bölgelerin oluşmasından ileri gelmesi muhtemeldir.

Basma testi sonucu elde edilen mekanik özellikler incelendiğinde, PAAm hidrojelinin 0,707 kPa basma modülüne sahip olduğu saptanmıştır. Nanokompozit hidrojellerde ise basma modülü değerinin arttığı gözlenmiştir. Ek olarak, tüm nanokompozit hidrojelleride, PAAm hidrojele kıyasla daha yüksek basma dayanımı ve tokluk değerleri elde edilmiştir. Ayrıca TGA ve DSC analizleri sonucunda nanokompozit hidrojellerin ısı kararlılıklarının saf hidrojele kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Nidheesh, P.V., Zhou, M., Oturan, M.A.** 2017: An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, Vol. 197, pp. 210-227.
- [2] **Chequer, F.M.D., De Oliveira, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V. B., De Oliveira, D.P.** 2013: Textile dyes: dyeing process and environmental impact. M. Gunay (Ed.), *Eco-friendly textile dyeing and finishing* (pp. 151-176). InTech.
- [3] **Hosseinzadeh, H., Ramin, S.** 2018: Fabrication of starch-graft-poly(acrylamide)/graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite hydrogel adsorbent for removal of malachite green dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 106, pp. 101-115.
- [4] **Xu, R., Mao, J., Peng, N., Luo, X., Chang, C.** 2018: Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 188, pp. 143-150.
- [5] **Eftekhari-Sis, B., Rahimkhoei, V., Akbari, A., Araghi, H.Y.** 2018: Cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane nano-cross-linked hybrid hydrogels: Synthesis, characterization, swelling and dye adsorption properties. *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 128, pp. 47-57.
- [6] **Pakdel, P.M., Peighambaroust, S.J.** 2018: A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, Vol. 217, pp. 123-143.
- [7] **Nakhjiri, M.T., Marandi, G.B., Kurdtabar, M.** 2018: Poly(AA-co-VPA) hydrogel cross-linked with N-maleyl chitosan as dye adsorbent: Isotherms, kinetics and thermodynamic investigation. *Biological Macromolecules*, Vol. 117, pp. 152-166.
- [8] **Unuabonah, E.I., Taubert, A.** 2014: Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment. *Applied Clay Science*, Vol. 99, pp. 83-92.
- [9] **Palantöken, S.** 2015. A study on halloysite reinforced chitosan hydrogel nanocomposites: synthesis, characterization & dye adsorption properties. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- [10] **Li, Y., Huang, G., Zhang, X., Li, B., Chen, Y., Lu, T., Lu, T.J., Xu, F.** 2013: Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Advanced Functional Materials*, Vol. 23(6), pp. 660-672.
- [11] **Ahmed, E.M.** 2015: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, Vol. 6(2), pp. 105-121.
- [12] **Boztepe, C.** 2010. Çapraz bağlı anyonik poliakrilamid hidrojellerinin sentezi, karakterizasyonu ve boyar madde ile etkileşimlerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- [13] **Kasapoğlu, M.** 2013. Synthesis and characterization of nanocomposite hydrogels for controlled release. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.

- [14] **Dalaran, M.** 2009. Akrilik monomer esaslı nanokompozit hidrojelilerin elde edilmesi ve uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [15] **Uğur, H.** 2018. Metakrilik asit esaslı hidrojelilerin elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [16] **Akhtar, M.F., Hanif, M., Ranjha, N.M.** 2016: Methods of synthesis of hydrogels . . . A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, Vol. 24(5), pp. 554-559.
- [17] **Chippada, U.** 2010. Non-intrusive characterization of properties of hydrogels. PhD Thesis. The State University of New Jersey, New Brunswick.
- [18] **Akgül, Ö.** 2014. Poliakrilamit – tabakasal silikat nanokompozit hidrojelilerinin sentezi ve ağır metal gideriminde kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Yalova.
- [19] **Tanrıverdi, F.** 2007. Bazı hidrojelilerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- [20] **Gulrez, S.K.H., Al-Assaf, S., Phillips, G.O.** 2011: Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. A. Carpi (Ed.), Progress in molecular and environmental bioengineering- From Analysis and Modeling to Technology Applications (pp. 117-150). InTech.
- [21] **Özcan, N.** 2014. Lipaz immobilize edilmiş poliakrilamit hidrojelilerinin şişme, aktivite ve salim davranışlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Yalova.
- [22] **Demir, D.D.** 2016. Kütle polimerizasyonu ile şekil hafızalı, kendini onarabilen hidrofobik modifiye poliakrilik asit hidrojel sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [23] **Kaşgöz, H.** 1999. Modifiye poliakrilamidler ve uygulamaları. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- [24] **Yurdakul, E.** 2016. Süper soğurucu yarı-ıpn hidrojelilerin sentezi, karakterizasyonu ve boyarmadde soğurum özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
- [25] **Anseth, K.S., Bowman, C.N., Brannon-Peppas, L.** 1996: Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, Vol. 17, pp. 1647-1657.
- [26] **Can, V.** 2008. Synthesis and characterisation of polyacrylamide – laponite nanocomposite hydrogels. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [27] **Buchwald, R., Breed, M.D., Greenberg, A.R., Otis, G.** 2006: Interspecific variation in beeswax as a biological construction material. *The Journal of Experimental Biology*, Vol. 209, pp. 3984-3989.
- [28] **Thakur, V.K., Thakur, M.K., Kessler, M.R. (Eds.).** 2017: Handbook of composites from renewable materials, polymeric composites. Wiley-Scrivener Publishing.
- [29] **Xue, R., Xin, X., Wang, L., Shen, J., Ji, F., Li, W., Jia, C., Xu, G.** 2015: A systematic study of the effect of molecular weights of polyvinyl alcohol on polyvinyl alcohol/graphene oxide composite hydrogels. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17(7), pp. 5431-5440.

- [30] **Gupta, V.K., Suhas.** 2009: Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp. 2313-2342.
- [31] **Ngulube, T., Gumbo, J.R., Masindi, V., Maity, A.** 2017: An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 191, pp. 35-57.
- [32] **Dawood, S., Sen, T.K.** 2014: Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, Vol. 1, pp. 1-7.
- [33] **Artioli, Y.,** 2008: Adsorption. S. E. Jorgensen, B. D. Fath (Eds.), *Encyclopedia of Ecology* (pp. 60-65). Oxford: Academic Press.
- [34] **Khan, M., Lo, I.M.C.** 2016: A holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives. *Water Research*, Vol. 106, pp. 259-271.
- [35] **Foo, K.Y., Hameed, B.H.** 2010: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 2-10.
- [36] **Gökçe, Ö.** 2012. Gözenekli polimer jellerin gözenekli yapısına çeşitli ajanların etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [37] **Şahan, A.** 2007. Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [38] **Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z., Bhatti, H.N., Nouren, S.** 2018: Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 256, pp. 395-407.
- [39] **Sadegh, H., Ali, G.A.M., Gupta, V.K., Makhlof, A.S.H., Shahryari-ghoshekandi, R., Nadagouda, M.N., Sillanpää, M., Megiel, E.** 2017: The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 7(1), pp. 1-14.
- [40] **Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q.** 2012: Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 211, pp. 317-331.
- [41] **Zhang, F., Chen, X., Wu, F., Ji, Y.** 2016: High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 509, pp. 474-483.
- [42] **Kataria, N., Garg, V.K.** 2017: Removal of Congo red and Brilliant green dye from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5(6), pp. 5420-5428.
- [43] **Alexandre, M., Dubois, P.** 2000: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 28(1-2), pp. 1-63.
- [44] **Marouf, B.T., Mai, Y-W., Bagheri, R., Pearson, R.A.** 2016: Toughening of epoxy nanocomposites: Nano and hybrid effects. *Polymer Reviews*, Vol. 56, pp. 70-112.
- [45] **Agarwal, S., Sadegh, H., Monajjemi, M., Hamdy, A.S., Ali, G.A.M., Memar, A.O.H., Shahryari-ghoshekandi, R., Tyagi, I., Gupta, V. K.** 2016: Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene

- blue from wastewater by polyvinyl alcohol. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 218, pp. 191-197.
- [46] **Jing, G., Wang, L., Yu, H., Amer, W.A., Zhang, L.** 2013: Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 416, pp. 86-94.
- [47] **Francisco, J.E., Cajè, J.C.M., Semaan, F.S., Pacheco, W.F.** 2016: Chemistry in sustainability and chemistry of sustainability: Waste of use of fishing industry for removal of waste textile industry. *SM Analytical and Bioanalytical Techniques*, Vol. 1, pp. 1005.
- [48] **Ramos, J.** UV-Vis spectrometry, pKa of a dye. Erişim tarihi: 03.07.2018, <http://hi-tec.tripod.com/OFFLINE/pka.pdf>
- [49] **Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M.** 2014: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 209, pp. 172-184.
- [50] **Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N.M.** 2012: Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 43, pp. 282-290.
- [51] **Benfield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L.** 1982: Process chemistry for water and wastewater treatment. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- [52] **Li, P., Siddaramaiah, Kim, N.H., Heo, S-B., Lee, J-H.** 2008: Novel PAAm/Laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior. *Composites Part B: engineering*, Vol. 39, pp. 756-763.
- [53] **Wang, L., Zhang, J., Wang, A.** 2008: Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 322(1-3), pp. 47-53.
- [54] **Shirsath, S.R., Hage, A.P., Zhou, M., Sonawane, S.H., Ashokkumar, M.** 2011: Ultrasound assisted preparation of nanoclay Bentonite-FeCo nanocomposite hybrid hydrogel: A potential responsive sorbent for removal of organic pollutant from water. *Desalination*, Vol. 281, pp. 429-437.
- [55] **Mahdavinia, G.R., Aghaie, H., Sheykhloie, H., Vardini, M.T., Etemadi, H.** 2013: Synthesis of CarAlg/MMt nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic crystal violet. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 98(1), pp. 358-365.
- [56] **Shirsath, S.R., Patil, A.P., Bhanvase, B.A., Sonawane, S.H.** 2015: Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 3(2), pp. 1152-1162.
- [57] **Mittal, H., Ray, S.S.** 2016: A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/TiO₂ nanoparticles-based hydrogel nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 88, pp. 66-80.
- [58] **Hadizade, G., Binaeian, E., Emami, M.R.S.** 2017: Preparation and characterization of hexagonal mesoporous silica/polyacrylamide nanocomposite capsule (PAM-HMS) for dye removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 238, pp. 499-507.

- [59] **Bermúdez, Y.H., Truffault, L., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V.** 2018: Sodium montmorillonite/ureasil-poly(oxyethylene) nanocomposite as potential adsorbent of cationic dye. *Applied Clay Science*, Vol. 152, pp. 158-165.
- [60] **Pekcan, A.H.** 2007. Montmorillonite and modified montmorillonite supported ZnO catalysts. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- [61] **Chamjangali, M.A., Bagherian, G., Javid, A., Boroumand, S., Farzaneh, N.** 2015: Synthesis of Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 150, pp. 230-237.
- [62] **Ghaedi, M., Ghaedi, A.M., Abdi, F., Roosta, M., Sahraei, R., Daneshfar, A.** 2013: Principal component analysis-artificial neural network and genetic algorithm optimization for removal of reactive orange 12 by copper sulfide nanoparticles-activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20(3), pp. 787-795.
- [63] **Ghaedi, M., Khajehsharifi, H., Yadkuri, A.H., Roosta, M., Asghari, A.** 2012: Oxidized multiwalled carbon nanotubes as efficient adsorbent for bromothymol blue. *Toxicological & Environmental Chemistry*, Vol. 94, pp. 873-883.
- [64] **Aydınoglu D, Akgul O, Bayram V, Sen S.** 2014: Polymer nanocomposite hydrogels with improved metal adsorption capacity and swelling behavior: Influence of spirulina immobilization onto montmorillonite lay. *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, Vol. 53, pp. 1706-1722.
- [65] **Helvacıoğlu, E., Nugay, T., Nugay, N., Uluocak, B.G., Şen, S.** 2011: High strength poly(acrylamide)-clay hydrogels. *Journal of Polymer Research*, Vol. 18, pp. 2341-2350.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Çağla YARMACI

Doğum Yeri ve Tarihi : Yalova / 1992

E-Posta : caglayarmaci@gmail.com

Lisans : Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği (2010-2015)

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Polin Waterparks, Metot Mühendisi (2018-Devam ediyor)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Yarmacı, Ç.,** Karaca N., Tekay, E., Aydınoğlu, D., Ökte, A.N., and Şen, S., 2018: Çinko Oksit-İmmobilize-Montmorillonit İçeren Nanokompozit Hidrojellerin Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı. *Uluslararası Katılımlı - VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 9-12 Eylül, 2018 Eskişehir, Türkiye.