



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-VİNİL 2-PIROLİDON ESASLI KOPOLİMERİK
HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR
METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI**

Mümin EVREN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman

Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ

Mart, 2012

İSTANBUL

2601080088 öğrenci numaralı Mümin EVREN tarafından hazırlanan bu çalışma 20/03/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Hüseyin Deligöz
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Nihal YILMAZ ONUL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

İstanbul Üniversitesi' ne gelip Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı' na adım attığım ilk günden itibaren her daim bana yol gösteren, Yüksek Lisansım süresince bana her türlü desteği veren, tez çalışmalarım boyunca benim için yapmış olduğu çalışmaları, tanımış olduğum andan itibaren üzerimdeki emeği, ilgisi ve tüm samimiyeti için çok değerli bir bilim insanı olduğuna inandığım, öğrencisi olmakla hep bir adım önde olmamı sağlayan, danışman hocam Prof. Dr. Gamze Güçlü' ye tüm saygıyla sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bilgi birikimleri ile bizlere yeni ufuklar açan, bilimi bizlere sevdiren, önemini anlamamızı sağlayan, her birinin buldukları konuları fazlasıyla hakettiklerine inandığım Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı' ndaki tüm hocalarıma teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım boyunca bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen, sürekli yapıcı olup, olumlu düşünmemi sağlayan çok değerli hocam Yard. Doç. Dr. Işıl Acar' a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda gerekli ölçümlerin alınmasındaki yardımlarından dolayı Analitik Kimya A.B.D. üyesi Doç. Dr. Kubilay GÜÇLÜ ve Arş. Gör. M. Koray Gök' e teşekkür ederim.

Mensubu bulunmaktan gurur ve onur duyduğum tüm Ziraat Bankası ailesine ve birlikte bulunduğum tüm Kırklareli Şubesi çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Hayatımın her döneminde daha iyiye ulaşmam için çabalayan, söz konusu ben olunca tüm şartları zorlayan, bugünlere gelmemin asıl mimarları olan babam Rasim Evren ve annem Zekiye Evren ile hayatıma girdiği ilk günden itibaren zor anlarımda yanımda olan, hüznü ya da neşeyi ve de coşkuyu benimle paylaşabilen çok sevdiğim Sibel Gürşen' e teşekkürlerimi bir borç biliyorum.

Mart, 2012

Mümin EVREN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMERLER	3
2.1.1. Polimerlerin Sentezi	5
2.1.2. Basamaklı Polimerizasyon	5
2.1.3. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	6
<i>2.1.3.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu</i>	<i>6</i>
<i>2.1.3.2. İyonik Polimerizasyon</i>	<i>8</i>
<i>2.1.3.3. Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu</i>	<i>8</i>
2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri	8
<i>2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu</i>	<i>8</i>
<i>2.1.4.2. Çözelti Polimerizasyonu</i>	<i>9</i>
<i>2.1.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu</i>	<i>9</i>
<i>2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu</i>	<i>10</i>
2.2. HİDROJELLER	11
2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı	11
2.2.2. Çapraz Bağlanma ve Hidrojel Eldesi	12

2.2.3. Hidrojellerin Şişmesi.....	13
2.2.4. Jellerin Faz Geçişi	14
2.2.4.1. <i>Hidrojen Bağları</i>	15
2.1.4.2. <i>İyonik Etkileşimler.....</i>	15
2.1.4.3. <i>Van de Waals Etkileşimleri</i>	15
2.1.4.4. <i>Hidrofobik Etkileşimler</i>	16
2.2.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Fick Difüzyonu Kanunu	16
2.2.6. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	19
2.1.6.1. <i>Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller</i>	20
2.1.6.2. <i>İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller</i>	20
2.1.6.3. <i>Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller</i>	21
2.2.7. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller.....	22
2.1.7.1. <i>Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller.....</i>	23
2.1.7.2. <i>pH'a Duyarlı Hidrojeller</i>	24
2.1.7.3. <i>Mekanik ve Elektriksel Alan Duyarlı Hidrojeller</i>	25
2.1.7.4. <i>Işığa Duyarlı Hidrojeller</i>	26
2.2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	26
2.3. ATIK SULAR VE AĞIR METALLER	28
2.3.1. Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....	29
2.4. ADSORPSİYON.....	29
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	30
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	31
2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	31
2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	34
2.4.4.1. <i>Langmuir İzotermi.....</i>	35
2.4.4.2. <i>Freundlich İzotermi.....</i>	36
2.5. SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	37
3. MALZEME VE YÖNTEM	43
3.1. KİMYASAL MADDELER	43
3.1.1. N-Vinil-2-Pirolidon (NVP)	43
3.1.2. İtakonik Asit (IA).....	44

3.1.3. N,N'- Metilen Bisakrilamid (NMBA)	45
3.1.4. Amonyum Persülfat (APS)	46
3.1.5. TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilediamin)	46
3.1.6. Bakır Asetat ve Kurşun Asetat	47
3.2. CİHAZLAR	47
3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu.....	47
3.2.2. Vakum Etüvü.....	48
3.2.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi	48
3.2.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS).....	49
3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	49
3.3.1. Hidrojellerin Sentezi	49
3.3.2. Hidrojellerin Karakterizasyonu	50
3.3.2.1. Hidrojellerin Su Absorplama Kapasitelerinin Belirlenmesi	50
3.3.2.2. Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	50
3.3.3. Adsorbsiyon Denemeleri.....	50
3.3.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği	50
3.3.3.2. Adsorpsiyon İzotermeleri	51
4. BULGULAR	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	62
5.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	62
5.1.1. FTIR Analizi	62
5.1.2. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri.....	63
5.1.3. Hidrojellerin Şişme Özellikleri	65
5.2. HİDROJELLERİN Cu^{2+} VE Pb^{2+} İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERİNDENUZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI.....	68
5.2.1. Hidrojellerin İyon Tutma Kapasitelerinin Zamanla Değişimi	68
5.2.2. Hidrojellerin İyon Tutma Denemelerine Ait Kinetik Modeller.....	69
5.2.3. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	74
5.2.4. Hidrojellerin İyon Tutuma Kapasitelerinin Zamana Göre Değişiminin Yarışmalı Olarak İncelenmesi.....	77
5.2.5. Hidrojellerin Rejenerasyonu.....	79
5.3. SONUÇ	81

KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	97

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Etil asetat eldesi.....	5
Şekil 2.2	: Benzoil peroksidin bozunma reaksiyonu	7
Şekil 2.3	: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma şekilleri	11
Şekil 2.4	: Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri	12
Şekil 2.5	: Hidrojel içindeki temel moleküler etkileşimlerin sistematik olarak gösterilmesi.....	16
Şekil 3.1	: NVP	43
Şekil 3.2	: NVP monomerine ait FTIR grafisi.....	44
Şekil 3.3	: IA.....	44
Şekil 3.4	: IA monomerine ait FTIR grafisi.....	45
Şekil 3.5	: NMBA.....	45
Şekil 3.6	: APS.....	46
Şekil 3.7	: TEMED	46
Şekil 3.8	: Bakır Asetat.....	47
Şekil 3.9	: Kurşun Asetat.....	47
Şekil 3.10	: Polyscience sirkülasyonlu su banyosu	47
Şekil 3.11	: Memmert vakum etüvü	48
Şekil 3.12	: Digilab Excalibur-FTS 3000 MX marka FTIR cihazı.....	48
Şekil 3.13	: Varian Spectro AA 220-FS marka AAS cihazı.....	49
Şekil 4.1	: H-2 Hidrojelinin FTIR spektrumları	57
Şekil 5.1	: H-2 Hidrojelinin FTIR spektrumu.....	63
Şekil 5.2	: Hidrojellerin görünümleri.....	64
Şekil 5.3	: Hidrojellerin zamanla su absorplama kapasitelerinin değişimi.....	65
Şekil 5.4	: a) H-05 b) H-1 c) H-2hidrojel ürünleri için Fick Kanunu uygulaması.....	67
Şekil 5.5	: Hidrojellerin Cu^{2+} tutma kapasitelerinin zamanla değişimi	68
Şekil 5.6	: Hidrojellerin Pb^{2+} tutma kapasitelerinin zamanla değişimi.....	68
Şekil 5.7	: Cu^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojellerinin pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği	70
Şekil 5.8	: Pb^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojellerinin pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	71
Şekil 5.9	: Cu^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojellerinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği	72
Şekil 5.10	: Pb^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojellerinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği.....	73
Şekil 5.11	: H-2 hidrojeline ait a) Cu^{2+} b) Pb^{2+} iyonları için Freundlich İzotermi ..	75
Şekil 5.12	: H-2 hidrojeline ait a) Cu^{2+} b) Pb^{2+} iyonları için Langmuir izotermi....	76
Şekil 5.13	: H-05 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları.....	77
Şekil 5.14	: H-2 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları.....	78
Şekil 5.15	: H-4 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları.....	78
Şekil 5.16	: Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 3 ürünü hidrojinin Cu^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	79

Şekil 5.17	: Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 3 ürünü hidrojinin Pb^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	80
Şekil 5.18	: Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 5 ürünü hidrojinin Cu^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	80
Şekil 5.19	: Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 5 ürünü hidrojinin Pb^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi.....	81

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: n değerine göre difüzyon mekanizması.....	18
Tablo 4.1	: Hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri.....	52
Tablo4.2	: H-05 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri	53
Tablo4.3	: H-05 Hidrojelinin zamana bağlı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri.....	54
Tablo 4.4	: H-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri	55
Tablo 4.5	: H-1 Hidrojelinin mekanik özellikleri	55
Tablo 4.6	: H-2 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri	56
Tablo 4.7	: H-2 Hidrojelinin mekanik özellikleri	56
Tablo 4.8	: H-2 Hidrojelinin zamana bağlı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri.....	57
Tablo 4.9	: Rejenere edilmiş H-2 Hidrojelinin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözültiden bu iyonları zamana bağlı olarak tutma kapasiteleri.....	58
Tablo 4.10	: H-3 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri	59
Tablo 4.11	: H-3 Hidrojelinin mekanik özellikleri	59
Tablo 4.12	: H-4 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri	60
Tablo 4.13	: H-4 Hidrojelinin mekanik özellikleri	60
Tablo 4.14	: H-4 Hidrojelinin zamana bağlı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri.....	61
Tablo 4.15	: Rejenere edilmiş H-4 Hidrojelinin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözültiden bu iyonları zamana bağlı olarak tutma kapasiteleri.....	61
Tablo 5.1	: Hidrojellerin mekanik özellikleri.....	64
Tablo 5.2	: Hidrojellerin Fick Kanunu uygulamasından elde edilen difüzyon parametreleri.....	66
Tablo 5.3	: Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellere göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları	69
Tablo 5.4	: Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	74

SEMBOL LİSTESİ

AAc	:Akrilik Asit
AAm	:Akrilamid
AAS	:Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
AIBN	:Azobisisobutironitril
AMPS	:2-Akrilamido-2-Metilpropan Sülfonik Asit
APS	:Amonyum Persülfat
BPO	:Benzoil Peroksit
dL	:Maksimum kuvvetteki deformasyon (uzama)
E_{mod}	:Elastik Modül
F_{max}	:Maksimum Kuvvet
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
HCl	:Hidroklorik Asit
IA	:İtakonik Asit
IPN:	:İç İçe Geçmiş Polimerik Ağ Yapılar (Interpenetrating Polymer Network)
KBr	:Potasyum Bromür
M	:Molarite
MA	:Metakrilat
MPa	:Mega Paskal
N	:Newton
NMBA	:N,N'- Metilen Bisakrilamid
NVP	:N-Vinil-2-Pirolidon
p(AAM)	:Poliakrilamid
pNIPAAm	:Poli(N-izopropilakrilamid)
ppm	:Milyonda Bir (Parts Per Million)
TEMED	:N,N,N',N'-Tetrametiletildiamin

ÖZET

N-VİNİL 2-PIROLİDON ESASLI KOPOLİMERİK HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

Günümüzde, endüstrileşmenin artmasına bağlı olarak, ağır metal iyonlarından kaynaklanan çevre kirliliği de artış göstermiştir. Zehirli ve kirliliğine neden olan ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması son yıllarda daha çok önem kazanmıştır. Ağır metal içeriğinin sulardan uzaklaştırılması, canlı organizmalar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle oldukça önemlidir. Doğa ve insan için zararlı olan ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Adsorpsiyon bu amaç için en yaygın olarak kullanılan metottur. Doğal ve atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında aktif karbon, doğal ve modifiye killer, polimerik hidrojeller gibi farklı adsorbanlar kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, çapraz bağlayıcı olarak farklı oranlarda N-N'-metilen bisakrilamid (NMBA) kullanılarak, N-vinil-2-pirolidon/itakonik asit (NVP/IA) esaslı kopolimerik hidrojeller sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcının, hidrojellerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin, mekanik özellikleri, su absorplama kapasiteleri ve şişme kinetikleri tayin edilmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla, hidrojellerin mekanik dayanımının artmakta olduğu ancak su absorplama kapasitelerinin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, bu tez kapsamında, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden, NVP/IA hidrojelleri kullanılarak uzaklaştırılmaları da incelenmiştir. Bu amaçla, çözelti ile temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerin metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Hidrojellerin metal iyonu adsorpsiyon kapasiteleri Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar metal iyonu uzaklaştırma sırasının $Cu^{2+} > Pb^{2+}$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon prosesinden sonra, hidrojeller asit çözeltisi ile rejenere edilmişlerdir ve bu rejenere hidrojeller, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmışlardır.

SUMMARY

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY N-VINYL 2- PYRROLIDONE BASED COPOLYMERIC HYDROGELS

Nowadays, due to the increased industrialization, environmental pollution caused by heavy metal ions also increased. The removal of toxic and polluting heavy metal ions from aqueous solutions has been given much more attention over the past few years. The removal of heavy metal content of waters because of their toxic effects on living organisms is extremely important. Various methods were developed for the removal of heavy metal ions, which are harmful to human and nature, from the waters. Adsorption is the most widely used method for this purpose. Different adsorbents such as activated carbon, natural and modified clays, polymeric hydrogels have been used in removal of heavy metal ions from natural and waste waters.

In this study, NVP/IA based copolymeric hydrogels were synthesized by using different rates of NMBA as crosslinking agent. The effects of crosslinking agent on the properties of hydrogels were investigated. Mechanical properties, water adsorption capacities and swelling kinetics of these hydrogels were determined. It is observed that mechanical strength of hydrogels was increased and water adsorption capacities of hydrogels were decreased by increasing the amount of cross-linker. In addition, the removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions by NVP/IA hydrogels was investigated in this thesis. For this purpose, various factors affecting the adsorption of heavy metal ions, such as treatment time with the solution, initial metal ion concentration. Metal ion adsorption capacities of this hydrogels were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer. The results showed that the order of the removal of metal ions was $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. After the adsorption process, hydrogels were regenerated with acid solution and these regenerated hydrogels were used for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions as adsorbent.

GİRİŞ

Günümüzün en önemli sorunlarından biri haline gelen çevre kirliliğinin, sanayi devriminden itibaren artmaya başladığı bilinmektedir. Endüstriyel atıklardan çevreye sızan ağır metaller ve endüstriyel boyalar önemli kirlilik unsurları olup organizmaya zarar vermektedirler. Doğal ve yapay yollarla ortama atılan ağır metaller çevrede kolayca birikerek kompleks yapılar oluşturmaktadırlar. Bu nedenle de ağır metaller tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Ağır metallerin en önemli karakteristik özelliklerinden bazıları biyolojik olarak parçalanamamaları, ayrışmaya karşı direnç göstermeleri, canlı bünyesinde birikim yapmaları ve besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmeleridir. Ağır metaller, buldukları ortamda başka metal bileşiklerine de dönüşebilmektedirler. Bu dönüşme esnasında bazen bir metalin toksik ve suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Bazı metallerin düşük konsantrasyonları yaşam için gerekli olmasına rağmen, eşik değerleri aşıldığı zaman zehirli etkileri görülmektedir. Bütün bunlara ilave olarak, metal kirliliği konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere taşınabilmektedir. Genellikle eser miktarlarda bulunmaları nedeniyle ölçümlerinde hata payı büyük olan bu kirleticilerin doğada dolanım hızları da güçlükle saptanabilmektedir. Bu nedenle kirlenmeye maruz kalmış çevreyi yeniden yaşanabilir hale getirmek, ekonomik ve teknik açıdan zor hale gelse de bilim adamları atık arıtma yöntemlerinden kaynaklanan ikincil atıkların uzaklaştırılması problemine karşı çözümü, çevre ile dost olan yeni arıtma sistemlerini geliştirmede bulmaktadır. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü, etkinlik ve çevre dostu olması nedenleri ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Bir iyonun ya da molekülün, başka bir fazın yüzeyinde ya da boşluklarında yoğunlaşmasına, yani, birikmesine adsorbsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddeye 'adsorblanan' (adsorbat), yüzeyinde tutan maddeye de 'adsorban' (adsorbant) denir. Adsorbsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır.

Adsorpsiyon, tekstil atık sularının arıtımında, ağır metal iyonu ve boyar madde gideriminde, hem etkin olması hem de maliyetinin düşük olması nedenleri ile, günümüzde önemi gittikçe artan bir yöntem haline gelmektedir. Bu yöntemde, adsorbanın adsorbata seçicilik göstermesi verim açısından, adsorbanın kolay elde edilmesi ise maliyet açısından önemlidir. Adsorpsiyon kinetik çalışmaları ile uzaklaştırılması planlanan adsorbatın adsorban ile temas süresi bulunabilmektedir.

Tez çalışmamızda N-vinil-2-pirolidon/itakonik asit (NVP/IA) esaslı kopolimerik hidrojel farklı oranlarda çapraz bağlayıcı N,N'- metilen bisakrilamid(NMBA) kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen hidrojellerin su absorplama kapasiteleri ve mekanik özellikleri belirlenerek hidrojel karakterize edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun, hidrojin mekanik özellikleri, su absorplama kapasiteleri ve ağır metal iyonu absorplama kapasiteleri üzerine etkisinin tespit edilmesi için, farklı oranlarda NMBA içeren hidrojel örnekleri hazırlanarak mekanik özellikleri tayin edilmiştir. Ayrıca hidrojellerin zamana bağlı olarak su absorplama kapasiteleri ve metal iyonu absorplama kapasiteleri incelenmiştir. Atık sulardaki ağır metal iyonu konsantrasyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek üzere, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanarak, hidrojel örneklerinin adsorpsiyon davranışları belirlenmiştir. İyon türlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi ise, bu iyonları eşit miktarda ve bir arada bulunduran çözeltilerinden hidrojel örnekleri tarafından adsorplanan iyon miktarları tespit edilerek tayin edilmiştir. Ayrıca ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan hidrojel rejenere edilerek tekrar kullanılabilirlikleri de tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Bu tezin, Genel Kısımlar Bölümü'nde; polimerler, hidrojel, atık sular ve ağır metaller, adsorpsiyon, sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ile ilgili bugüne kadar yapılmış çalışmalar özetlenmiştir. Malzeme ve Yöntem Bölümü'nde; tez kapsamındaki denemelerde kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümü'nde; tez kapsamında gerçekleşen denemeler açıklanmıştır. Tartışma ve Sonuç Bölümü'nde ise, elde edilen sonuçlar, kendi aralarında ve literatürdeki verilerle karşılaştırmalı olarak incelenerek değerlendirilmiştir.

2.GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMERLER

Monomerler, birbirleri ile kovalent bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimerler ise çok sayıda monomerin polimerizasyon tepkimeleri üzerinden kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşmuş yüksek molekül ağırlıklı, büyük moleküllerdir. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomer birimi bulunabilmektedir [1].

Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan malzemeler olmaları nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Plastik, kauçuk, elyaf, boya, yapıştırıcı gibi günlük hayatımızda yaygın olarak kullanılan malzemelerin temel girdilerini oluştururlar [1].

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan her hangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle polimer molekülü yerine çoğunlukla polimer zinciri kavramı kullanılır [1-2].

Polimer zincirleri fiziksel şekillerine göre, doğrusal polimerler, dallanmış polimerler, çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılırlar [2].

Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerler doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı olmayıp, uygun çözücülerde çözünebilirler ve eritilerek defalarca şekillendirilebilirler [1-2].

Dallanmış polimerlerde ise ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Yan zincirlerin (dalların) uzunlukları birbirlerinden farklı olabileceği gibi yan dalların üzerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında

kovalent bağ düzeyinde etkileşimler bulunmaz ve dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılara yakındır [1-2].

Çapraz bağlı polimerlerde ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar ile bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması ağ yapılı polimer yapısının elde edilmesini sağlar. Ağ yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül olarak düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücüde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkilidir ve çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve çapraz bağ yoğunluğunun iyice artması ile de polimer çözücünden etkilenmez bir hal alır [1-4].

Polimerler yapılarına göre, homopolimer, kopolimer ve terpolimer olarak üç grup altında incelenebilirler. Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerdir. Kopolimer ise, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki ayrı monomer birimi bulunan polimerlerdir. Terpolimerler ise, ikiden fazla farklı monomer biriminden oluşan polimerlerdir [1-4].

Polimerler, ısıya karşı gösterdikleri davranış ve çözücü etkileşimleri dikkate alındığında termoplastik ve termoset polimerler olarak iki ana sınıfta incelenebilirler. Termoplastik, ısı etkisi ile eritilerek tekrar şekillendirilebilen polimerlerdir. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olup, zincirler arasında çapraz bağ gözlenmez. Polimer zincirlerini polar etkileşimler ve hidrojen bağları bir arada tutar [1-4]. Termosetler ise zincirleri arasında yoğun çapraz bağlar bulunan, ısı ile eritilemeyen, çözücülerde çözünmeyen ancak yüksek sıcaklıklarda bozunabilen polimerlerdir.

Polimerlerin bir kısmı doğada kendiliğinden vardır ve bunlara doğal polimerler denir. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan doğal polimerdir. Selüloz gibi canlıların yapısında bulunan, yün, saç, tırnak, protein yapısındaki doğal polimerlerdendir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asitler ve ribonükleik asitler gibi canlıların yaşlanma, duygu gibi özelliklerinden sorumlu biyopolimerler denilen doğal polimerler de bulunur. Doğal polimerlerden yola çıkılarak yapılarının değiştirilmesi ile yarı-

sentetik polimerler elde edilir. Sentetik polimerler ise uygun monomer ve çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır [1-4].

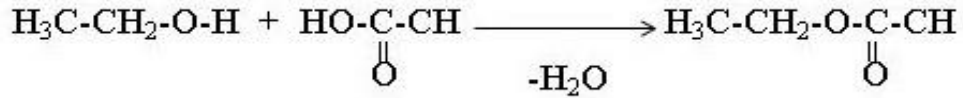
2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilir. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle de polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi, istenilen özellikte polimer üretimi açısından önemlidir [1-4].

2.1.2. Basamaklı Polimerizasyon

Fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün birleşerek aralarından küçük bir molekül çıkarmasıyla kondenzasyon tepkimeleri meydana gelir. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında, H_2O , NH_3 , HCl gibi küçük moleküllerin çıkışı olur [1-2].

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ile monofonksiyonel bir asit olan asetik asidin kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat eldesi;



Şekil 2.1: Etil asetat eldesi [1]

Reaksiyon esnasında bir molekül su açığa çıkar. Ürün etil asetatın üzerinde kondenzasyon tepkimesi koşullarında yeniden tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asit ile etkileşemez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse kondenzasyon tepkimesi bir adım daha ilerler.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde ise her tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi $-OH$ veya $-COOH$ olabileceği gibi, birisi $-OH$, diğeri $-COOH$ da

olabilir. Böylece bir molekül kondenzasyonu sürdürebilir ve sonuçta genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer (poliester) sentezlenir.

Polikondenzasyon tepkimesinde, polimer zincirlerinin büyümesi adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyon sonlarına doğru elde edilir. Ayrıca polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boyutlarda zincirler bulunur [1-4].

2.1.3. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

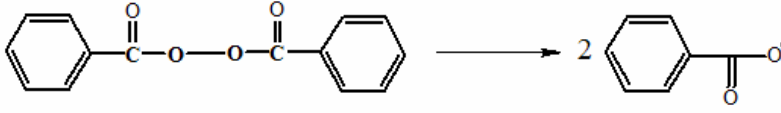
Katılma polimerizasyonunda monomerler, büyüyen zincirlere sırayla ve hızla katılırlar. Çok düşük monomer konsantrasyonlarında bile reaksiyon hızlı bir şekilde ilerler. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur [1-4].

2.1.3.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Başlama Basamağı;

Serbest radikal katılma polimerizasyonunda reaksiyon, peroksit ve diazo bileşikleri gibi çiftleşmemiş elektronları bulunan (serbest radikaller) bileşiklerden faydalanılarak başlatılır. Kimyasal maddeler kullanarak ya da fiziksel etkenlerden faydalanarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Bu tür bileşiklere örnek olarak, ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozulan benzoil peroksit (BPO) verilebilir[1-2].

Örneğin, polistiren, stirenin katılma polimerizasyonu ile üretilir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine başlatıcı olarak (*I*) az miktarda benzoil peroksit katıldıktan sonra karışım 70-80 °C dolayına ısıtılırsa, BPO aşağıdaki tepkimeyle iki benzoil oksid radikali verir:

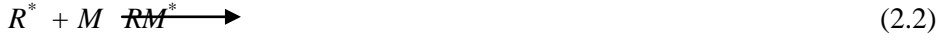


Benzoil peroksit

Benzoil oksı radikali

Şekil 2.2: Benzoil peroksidin bozunma reaksiyonu [1]

Benzoil oksı radikali (R^*) daha sonra, monomerin (M) π elektronlarının birisi üzerinden birleşerek ilk monomerik radikali (M^*) oluşturur.



Büyüme Basamağı;

Başlama basamağında meydana gelen radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif merkeze ardı ardına katılmasıyla ilerler. Büyüme reaksiyonunda binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincir büyümesine ve yüksek polimer oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Basamaklı polimerizasyonda büyüme tepkimeleri, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiriyle tepkimeye girerek zinciri büyütürken, katılma polimerizasyonunda, büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır [1-4].



Sonlanma Basamağı;

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamında bulunan değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Aktif iki zincir uçlarındaki radikaller birleşerek ya da aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atom aktarılmasıyla (genelde hidrojen atomu) monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşerek sonlanma meydana gelir.



2.1.3.2. İyonik Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu, radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleşebilir. Bu polimerizasyona iyonik katılma polimerizasyonu adı verilir. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik ya da anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde olabilir [1-4].

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda ise zincir büyümesi anyonik merkezler (genellikle karbanyon) üzerinden ilerler. İyonik polimerizasyonda reaksiyon mekanizması radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür [1-4].

2.1.3.3. Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile üretilmesi kolay olmayan polimerik yapılar üretilmektedir. Ziegler – Nata katalizörleri ile bir koordinasyon kompleks yapı hızla büyüyen monomer zincirine katılarak polimerleşme sağlanmaktadır [1-4].

2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri

2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu

Monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın, gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenlerle polimerleştirildiği tekniktir. Sıvı, katı ya da gaz haldeki monomerler bu yolla polimerleştirilebilse de daha çok sıvı monomerlerin veya polimerizasyon sıcaklığında eriyen monomerlerin polimerizasyonuna elverişlidir. Kütle polimerizasyonunun, uygulama kolaylığı, ekonomik olması, polimerizasyon hızının yüksekliği, dönüşümün yüksekliği, temiz polimer eldesi, polimerin doğrudan işlenebilmesi gibi avantajları bulunmakla beraber, polimerizasyon sırasında artan ortam viskozitesiyle ısı aktarımının zorlaşması, karıştırmanın zorlaşması gibi dezavantajları da vardır. Polikondenzasyon reaksiyonunda zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artmakta, ortam viskozitesi hemen yükselmektedir. Bu nedenle kütle polimerizasyonu reaksiyonları hafif ekzotermik olduğundan açığa çıkan ısının kolay uzaklaştırılabildiği polikondenzasyon reaksiyonları için daha uygundur [1-4].

2.1.4.2. *Çözelti Polimerizasyonu*

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıç sistemi homojendir. Çözücünün polimerizasyon esnasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda, ortamda oluşan polimer toz veya tanecik halinde ayrılır.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünden bazı özellikler beklenir. Çözücüler, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücünden ayrıca polimerizasyon koşullarına uygun erime ve kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılabilme, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir.

Su tercih edilen bir çözücüdür, ancak monomerlerin çoğu organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve su içerisinde çözelti polimerizasyonları yapılamaz. Poli(N-vinil pirolidon), poliakrilamid, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) suda çözünebildiğinden bu polimerler su ortamında çözelti polimerizasyonu ile sentezlenebilir.

Çözelti polimerizasyonunda, çözücü varlığı ile ortam viskozitesi düşüktür ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolaydır. Ayrıca ısı aktarımı kolaylığı, ürünün doğrudan kullanımı gibi avantajları vardır. Bununla birlikte çözücü varlığından, polimerizasyon hızı yavaşlar ve çözücüye zincir transferi gerçekleşerek molekül ağırlığında düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün polimerden uzaklaştırılması maliyeti yükseltir, ürün doğrudan kullanılmayacak ise bozunmaya neden olabilir [1-4].

2.1.4.3. *Emülsiyon Polimerizasyonu*

Emülsiyon polimerizasyonu su fazında çözünen bir başlatıcının kullanıldığı, su ortamında gerçekleştirilebilen bir polimerizasyon tekniğidir. Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusu olup başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Ortamda ayrıca su, monomer ve misel yapıcılar bulunur.

Emülsiyon polimerizasyonunun en büyük avantajı, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca, ısı aktarımı kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, organik çözücü kullanılmaması gibi avantajları da

vardır. Ancak oluşan ürünlerdeki safsızlıklar fazla olup uzaklaştırılmaları da güçtür [1-4].

2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. İyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomer damlaları 0,1–5 mm çapında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler organik karakterdeki monomer damlaları ile polar su moleküllerinin temas yüzeyini azaltırlar [1-4].

Başlatıcı, organik fazda (monomerde) çözünür türdür. Ortama katılan başlatıcı monomer damlalarında çözünür ve sistem başlatıcının bozunma sıcaklığına ısıtıldığında polimerizasyon başlatıcı moleküllerinin bulunduğu monomer damlaları içerisinde başlar. Polimerizasyon sonunda çapı 0,1–1 mm arasında değişen polimer tanecikleri ile elde edilir [1-4].

Süspansiyon polimerizasyonunun en büyük sorunu ortamdaki taneciklerin birleşerek toplanma eğilimidir. Monomer damlaları polimerizasyonun ilerlemesine bağlı olarak, içlerinde farklı miktarlarda polimerler bulunduran taneciklere dönüşürler [1-4].

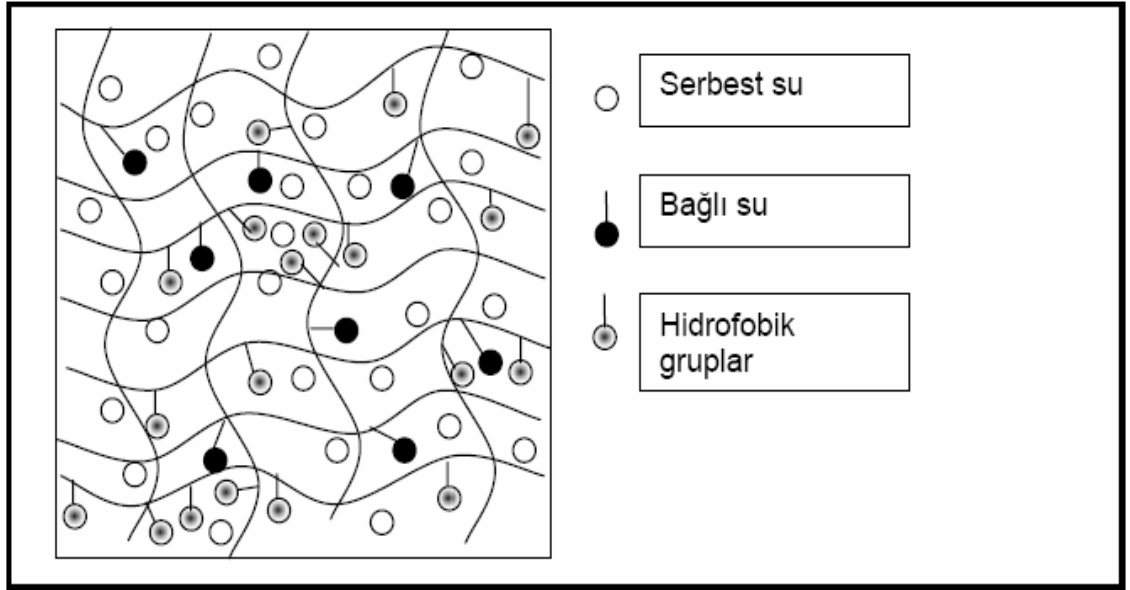
Süspansiyon polimerizasyonu, kolay sıcaklık kontrolü, dispersiyon viskozitesi, polimer ürün içinde düşük oranda safsızlık ve düşük ayırma maliyetleri nedeniyle de avantajlıdır [1-4].

2.2. HİDROJELLER

Hidrojeller yapılarındaki $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-NH_2$, gibi hidrofilik grupların varlığı ile şişme özelliği gösterebilen, çapraz bağlanmalarla meydana gelmiş üç boyutlu ağ yapısı ile çözünmezlik ve şekil kararlılığı gösteren, suda çözünmeyip şişerek, suyun büyük kısmını absorbe edebilme yeteneğine sahip polimerik yapılardır [5]. Hidrojeller, su içerisine konulduklarında suyu hızlı bir şekilde yapıları içerisine alarak, şekillerini korumak suretiyle denge hacmine kadar şişmekte, susuz ortamda ise büzülmetedirler [6-8].

2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı

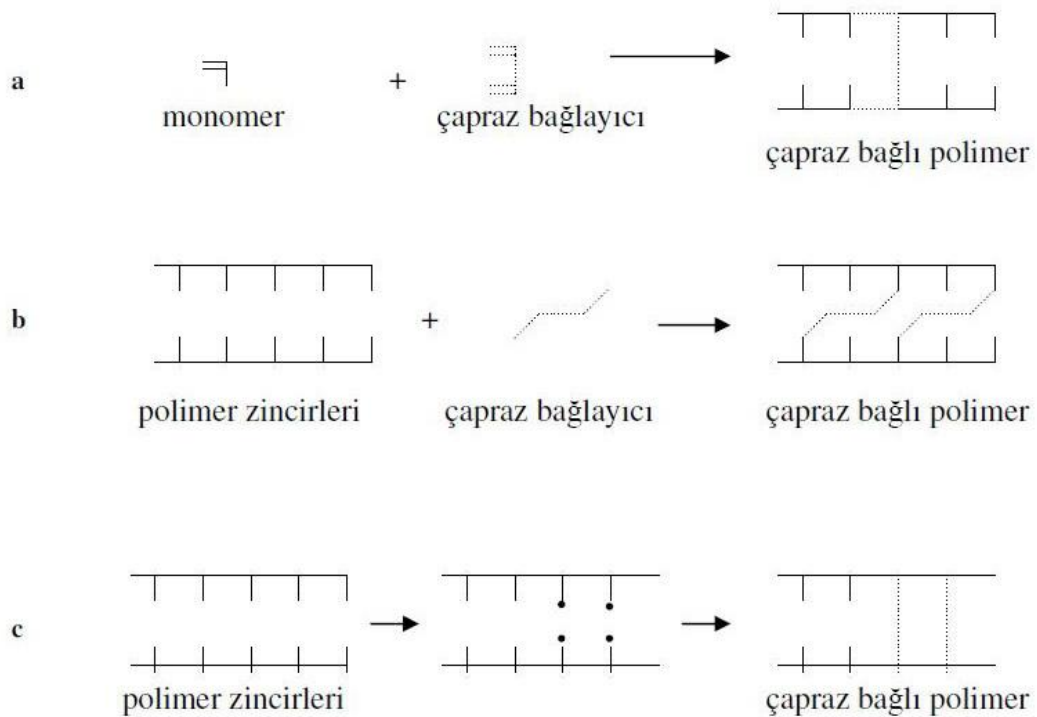
Hidrojellerin yapısında genellikle $-OH$, NH_2 , $-COOH$, $-COOR$ gibi polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplar bulunmaktadır [9]. Bu grupların su ile etkileşmesi sonucu hidrojen bağları meydana gelir. Jelin hacmi ve kütlesi artarak şişme başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı hidrojelın şişmesini arttırıcı etki yapar [10].



Şekil 2.3: Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma şekilleri [11].

2.2.2. Çapraz Bağlanma ve Hidrojel Eldesi

Çapraz bağlı polimerler, farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlanması ile oluşurlar [12]. Şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı bu polimerik yapılar ise hidrojeller olarak adlandırılırlar. Çapraz bağlanma tepkimesi, NMBA, etilen glikol dimetakrilat gibi en az iki fonksiyonel grubu bulunan çapraz bağlayıcılar ile, monomerden polimer oluşumunda ana zincirde yer alabileceği gibi (Şekil 2.3.a), var olan polimer zincirlerinin kovalent bağlarla bağlanması ile de gerçekleşebilir (Şekil 2.3.b) [13-15].



Şekil 2.4: Kimyasal jellerin oluşum tepkimeleri[13].

Azobisisobutironitril (AIBN), amonyumpersülfat (APS), potasyumpersülfat (KPS), benzoil peroksit gibi başlatıcı bir madde ile çapraz bağlanma tepkimesi başlatılır ve tepkime mekanizması, radikal oluşumu, başlama, monomer katılması şeklinde dört basamakta ilerler [16].

İtakonik asit ve akrilik asit gibi monomerler yapılarında yer alan karboksil grupları ve hidrofilik grupları dolayısıyla iyonik hidrojel üretiminde kullanılmaktadırlar. Ayrıca,

biyouyumlulukları, kolay kopolimerleşmeleri bu monomerlerin tercih edilmesine yol açmaktadır [17].

2.2.3. Hidrojellerin Şişmesi

Polimerin yapısında meydana gelen değişiklik ile küçük molekülü bir sıvının yapı içine girmesiyle şişme olayı meydana gelir. Polimerik yapının içine çözücünün girmesiyle polimer yapısı birbirinden ayrılmaya başlar ve içinde çözücü bulunan bir polimerik ağ yapı meydana gelir [18].

Hidrojellerin şişmesi hidrofilik gruplar ve çapraz bağ yoğunluğu ile kontrol edilir. Polimerik ağ şebekesinin çözünmeden yüksek miktarda sıvı absorplayabilmesi çapraz bağ miktarının artması ile sağlanır. Şişme sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırsız şişmede polimer, çok miktarda sıvı absorplayıp kendiliğinden çözeltiye karışır, çözünme olayı meydana gelir [18]. Çözücünün polimer tarafından tutulması sınırlanıp, polimer zincirleri birbirinden tam olarak ayrılmaz, çözünme meydana gelmez ise şişme sınırlıdır [11]. Fonksiyonel grupların fazlalığı ise çözücü molekülleri ile etkileşerek jelin şişme kabiliyetini artırır [19].

Hidrojelın şişme davranışı polimer ağ yapısı üzerine uygulanan üç kuvvet ile açıklanabilir. Jel üzerine etki eden osmotik basınç, kauçuk elastisitesi, polimer-polimer etkileşimi ve hidrojen iyonu basıncının toplamıdır. Jelin şişmesi ile kopolimer zincirleri gerilir ve kauçuk elastisitesi jeli büzölmeye, büzölmüş jelde ise genişletmeye çalışır [20]. Jel üzerindeki diğeri bir kuvvet polimer polimer etkileşimidir. Polimer uygun bir çözücü içerisinde değil ise polimer zincirleri birbirlerini çekerek negatif bir basınç oluştururlar ve jel büzölür. Çözücü ile polimer zincirleri arasındaki etkileşim, polimer zincirlerinin kendi arasındaki etkileşiminden büyük olması, sıvının yapı için uygun bir çözücü olduğunu gösterir ve şişme olayı meydana gelir. Jel üzerindeki kuvvet çözücü konsantrasyonu ile artmakta olup sıcaklıktan bağımsızdır [20]. Polimerik ağ yapı içine iyonik grupların eklenmesi H^+ iyonu konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Artan bu iyonlar birbirlerini iterler ve böylece jel şişer [21].

Hidrojelın şişebilmesi için polimerik yapının uygun çözücü ortamında bulunması gerekir. Bu çözücünün daha sonra yapının içine girmesiyle şişme olayı başlar ve şişme

olayı denge durumuna, çözücünün jele girme ile jelden salınım hızının eşit olduğu ana kadar devam eder [22].

Çapraz bağlayıcının varlığı hidrojinin çözünmeden yüksek miktarda sıvı absorptlamasını sağlarken, fazlası şişme olayını negatif yönde etkilemektedir [23]. Bu nedenle polimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı konsantrasyonu fazla ise artan serbest radikallerden dolayı polimere zincir transferi daha hızlı meydana gelecek ve çapraz bağlanma miktarı artarak şişme azalacaktır.

Kopolimerik jeller, farklı özelliklerdeki hidrofilik ve hidrofobik monomerlerden hazırlanabilir [24]. Hidrojinin hidrofilik grupları şişme kabiliyetini artırırken, hidrofobik gruplar ise şişme derecesini düşürecektir. Hidrofobik kısımlar jelde su akımına engel rol oynayan kristal bölgelerin oluşmasına sebep olmaktadır [24].

Tepkime hızı, jel boyutunun karesi ile ters orantılı olduğundan, küçük boyuttaki jeller, daha büyük yüzey alanına sahip jellere göre daha hızlı tepkime verirler [25].

Gözenekli yapıdaki hidrojelde, gözeneksiz bir hidrojele göre çözücü difüzyonu daha kolay olduğundan absorpsiyon olayı daha hızlı meydana gelir [26].

2.2.4. Jellerin Faz Geçişi

1970'li yıllarda jellerin çevre şartlarındaki değişimlere cevap olarak şişmiş ve büzölmüş haller arasında ani bir faz geçişine uğradıkları keşfedilmiştir [27-28].

Polimer jelleri şişmiş veya büzölmüş iki ayrı fazda bulunmakta olup faz geçişi, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, iyonik şiddet, elektrik akımı, ışık gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevap olarak sürekli veya süreksiz meydana gelir. Jellerin faz geçişi, polimer şebekesinde genişlemede rol oynayan itici güçler ile şebekede büzölmeye yol açan çekici güçler arasındaki karşılıklı dengenin bir sonucudur [29-31]. Yani polimerik bir jelin şişmesi, jel şebekesindeki fonksiyonel grupların itme ve çekmesi ile ilişkilidir [32]. Elektrostatik etkileşim en etkin itme gücü olup, şebekeye iyonize olabilen grupların dahil edilmesiyle sağlanabilir. İtme-çekme kuvvetleri dört temel etkileşimin ürünüdür.

Bu etkileşimler,

- Hidrojen bağları
- Hidrofobik etkileşimler
- Van der Waals etkileşimleri
- İyonik etkileşimlerdir.

2.2.4.1. Hidrojen Bağları

Polimer-polimer etkileşimin arttıran hidrojen bağları, polimer zincirlerini birbirlerine yakınlılaştırarak araya çözücü moleküllerinin girmesini engeller ve bu da jelin büzülmesine sebep olur. Hidrojen bağları etkileşimi $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iç içe geçmiş yapılarda yoğun bir şekilde görülür [32].

Hidrojellerin polimer-su sistemindeki hidrojen bağları ve hidrofobik özellikleri sıcaklıkla değişim gösterir. Bu durum sıcaklıkla değişen hidrofilik-hidrofobik dengenin oluşmasına sebep olur. Hidrofilik özellikteki şişmiş jel sıcaklığın etkisiyle hidrofobik özellikteki büzülmüş jele dönüşür [33].

2.2.4.2. İyonik Etkileşimler

Poliamfolitler olarak adlandırılan katyonik ve anyonik grupları bir arada bulunduran polimerler, pozitif veya negatif yüklü olup, aralarındaki mesafe az ise birbirlerini iter, mesafenin artması ile de birbirlerini çekmeye başlarlar.

Myoga ve Katayama nötr pH' ta büzülen, düşük ve yüksek pH' larda şişen bir poliamfolit jel sentezlemiştir. Bu durum nötr pH' larda anyon ve katyonların iyonlaşması üzerine birbirlerini çekip jelin büzülmesine sebep olması ile açıklanmaktadır. Düşük ve yüksek pH' larda ise sadece bir cins iyon grubu iyonlaşıp, diğer cins iyonlaşmadan kalacağı için, aynı yüklü bu iyon grubu birbirini itecek ve jel şişecektir [27,34-35].

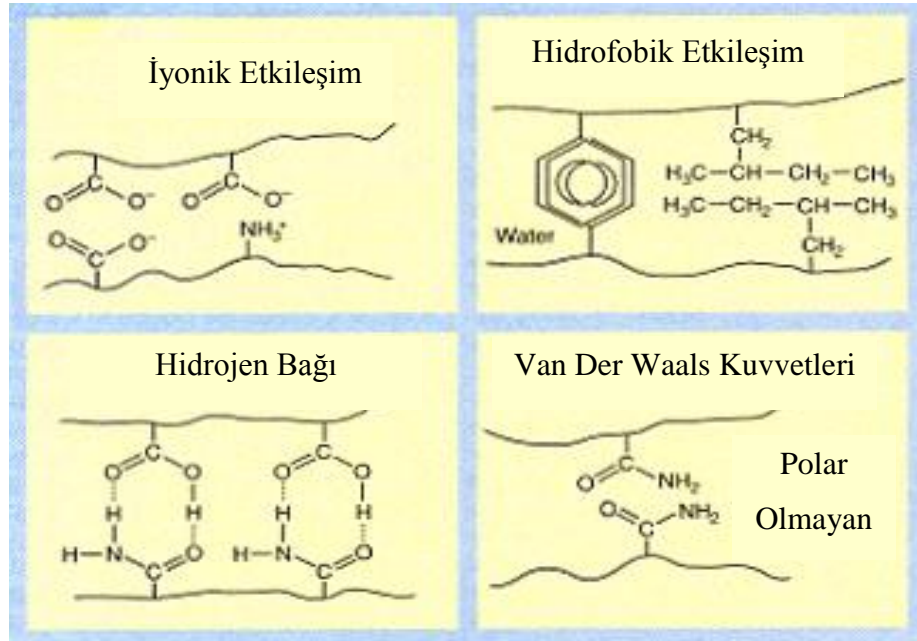
2.2.4.3. Van de Waals Etkileşimleri

Kısmen hidrolizlenmiş poliakrilamid (pAAm) jelinin aseton-su karışımındaki faz geçişi, Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Faz geçişinin ve polimer-polimer etkileşiminin gerçekleşebilmesi için suya zayıf ve polar olmayan aseton gibi bir

çözücünün ilavesi gereklidir. Bu çözücü geçişe sebep olacak yeterli yük değerine ulaşılmasını sağlayacaktır [27].

2.2.4.4. Hidrofobik Etkileşimler

Hidrofobik polimer zincirlerinin etrafındaki su moleküllerinin polimerlerden uzakta olan su moleküllerinden daha düzenli bir şekilde sıralanması, daha düşük bir entropiye sahip olmalarına sebep olur. Yüksek sıcaklıktaki polimer şebekesi büzülerek daha düzenli bir hal alır. Ancak polimer şebekesinden dışlanan su molekülleri daha düzensiz olur ve jel sisteminin entropisinde bir artış meydana gelir. Bunun sonucu olarak da jel büzülür. Sıcaklığın artması jeldeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatarak, hidrofobik etkileşimlerin baskın gelmesine sebep olur. Bu durum da jel de büzülmenin görülmesine sebep olur [17].



Şekil 2.5: Hidrojel içindeki temel moleküler etkileşimlerin sistematik olarak gösterilmesi [11]

2.2.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı ve Fick Difüzyonu Kanunu

Şişme davranışı gösteren hidrojellerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin bilinmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının da bilinmesi önemlidir. Şişme kinetiğinin incelenmesi için öncelikle şişme eğrileri oluşturulmalıdır. Şişme eğrileri ise, uygun bir çözücü ortamında bulunan jelin kütle ya da hacmindeki artışların zamana bağlı olarak izlenmesiyle oluşturulur [36].

Denge durumu, hidrojellerin en büyük şişme değerine ulaştığı durumundadır. Şişme Oranı şu eşitlikle hesaplanır.

$$S = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (2.5)$$

S : Şişme oranı

m_t : t anındaki şişmiş jelin kütlesi

m_0 : başlangıçtaki kuru jelin kütlesi

Fick yasaları kopolimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalardır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği aşağıdaki eşitlik ile belirlenir [37].

$$F = \frac{M_t}{M_d} = k t^n \quad (2.6)$$

F : Şişme kesri

M_t : Hidrojelin t anında absorpladığı su miktarı (g)

M_d : Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı (g)

k : Jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen Fick sabiti

n : Difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üsteli

Şişme kesri olarak tanımlanan “ F ”, jelin t anında absorpladığı su miktarının dengede absorplanan su miktarına oranıdır.

Difüzyon türünün belirlenebilmesi için “ n ” parametresi bilinmelidir. Difüzyon üsteli “ n ” şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede, $\ln F$ ve $\ln T$ değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi ile bulunabilmektedir [20].

$$\ln F = \ln k + n \ln T \quad (2.7)$$

Difüzyon türünün belirlenmesi, hız kontrolü yapan faktörün belirlenmesi açısından gereklidir. Hidrojelin şişmesi, çözücünün difüzyon hızı ya da çözücü sisteminin durulma hızı ile kontrol edilebilir.

$\ln F = \ln k + n \ln t$ eşitliğinden faydalanarak çizilen $\ln F - \ln t$ grafiğinden bulunan n değerine göre difüzyon türü aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

Fick tipi difüzyon (Fickian) : $n = 0,5$ olduğu durumda, polimer zincirlerinin gevşeme hızı, suyun hidrojele olan difüzyon hızından daha fazladır. Yani Fick tipi difüzyonda, şişme, difüzyon hızı ile denetlenir. Bu difüzyon türünde denge şişme değerine kısa sürelerde ulaşılır ve difüzyon mekanizması zamanın karekökü ile orantılıdır.

Fick tipi olmayan difüzyon (Non-Fickian) : $0,5 < n < 1$ olması durumunda, hidrojin şişmesi relaksasyon kontrollüdür. Yani suyun difüzyonu polimer segmentlerinin genişlemesi ile sınırlandırılmış olup suyun difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür [27].

Pseudo-Fickian difüzyon: $n < 0,5$ olması durumunda difüzyon tipi “Pseudo Fickian Difüzyon” olarak tanımlanır [38].

Süper durum: Birçok uygulamada da arzu edilen $n = 1$ olduğu durumda, hidrojin şişmesine, suyun difüzyon hızı ve polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki eder. Hız kontrolü, çözücü difüzyonu ve polimer relaksasyonu ile birlikte sağlanmaktadır. Süper durumda kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir [27,39].

Tablo 2.1: n değerine göre difüzyon mekanizması

n	<i>Difüzyon mekanizması</i>
0,5	Fickian (Fick tipi difüzyon) (Durum I)
$n < 0,5$	Pseudo-Fickian difüzyon (Durum I)
$0,5 < n < 1,0$	Non-Fickian (Fick olmayan tipte difüzyon) (Durum I ve Durum II)
1,0	Supercase II (Süper Durum Difüzyonu) (Durum II)

2.2.6. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik yapıdaki hidrojeller, “hazırlanma yöntemlerine”, “iyonik türlerine”, “fiziksel yapılarına” ve “çapraz bağlanma” durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler [40]. Bu sınıflandırmaya ait şematik gösterim aşağıda verilmiş ve hidrojel tipleri alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

- *Hazırlanma yöntemlerine göre*
 - Homopolimer
 - Kopolimer
 - Çoklu polimerik hidrojeller
 - IPN (interpenetrating networks) (iç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller)
- *İçerdikleri iyon gruplarına göre*
 - Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
 - İyonik hidrojeller
 - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
 - Katyonik (pozitif) yüklü hidrojeller
 - Poliamfolitik hidrojeller
- *Fiziksel yapılarına göre*
 - Amorf hidrojeller
 - Yarı kristalin hidrojeller
 - Hidrojen bağlı hidrojeller
 - Kimyasal hidrojeller
- *Kaynaklarına göre*
 - Doğal hidrojeller
 - Sentetik hidrojeller

- *Su içeriklerine göre*
 - Düşük şişme dereceli (% 20 - 50) hidrojeller
 - Orta şişme dereceli (% 50 - 90) hidrojeller
 - Yüksek şişme dereceli (% 90 – 99,5) hidrojeller
 - Süper absorbant (% > 99,5) hidrojeller

2.2.6.1. Hazırlanma Yöntemlerine Göre Hidrojeller

Homopolimerik hidrojeller, tek tür hidrofilik monomerden oluşturulan hidrojellerdir. Kontak lens yapımı, kontrollü ilaç salımı gibi uygulama yöntemleri bulunan bu hidrojellere poli(2-hidroksietil metakrilat), poli(3-hidroksi propil metakrilat) gibi poli(hidroksi alkil metakrilat)'lar örnek olarak gösterilebilirler [41].

Kopolimerik hidrojeller, monomerlerin en az bir tanesinin hidrofilik yapıda olduğu, kovalent ya da iyonik olarak çapraz bağlandığı yapılardır. Bu hidrojellere örnek olarak poli(2-hidroksi etil metakrilat-akrilik asit) ve poli(2-hidroksi etil metakrilat-metilmetakrilat) verilebilir [40].

Çoklu polimerik hidrojeller, üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır.

İç içe geçmiş (IPN) polimerik ağ yapılı hidrojeller, ağ yapısı biçiminde olan iki polimerin fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir veya çapraz bağlanır. Bu yapıları oluşturan polimer birimleri arasında kimyasal bağ olmaması, ilk polimerin de kendi özelliklerini korumasını ve istenilen şartlara uygun bir yapı oluşmasını sağlar [40]. p(AAm) jeli ve itakonik asidin APS başlatıcısı ile oluşturduğu PAAm/PIA semi-IPN yapısı buna örnek olarak verilebilir [42].

2.2.6.2. İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller

İyonik olmayan hidrojeller, yapılarında yüklü grup içermeyen, yüksüz hidrojellerdir. Bu hidrojellerin şişme ve büzülme davranışları genellikle ortam sıcaklığına bağlı olarak meydana gelir [43].

İyonik hidrojeller, anyonik, katyonik ve amfolitik hidrojeller olarak üçe ayrılır. İyonik hidrojeller iyon yüklü monomerlerden hazırlanır. İyonik hidrojellerin şişmesi pH değerinin değişmesinin bir sonucudur. Bu tür hidrojellerin ana zincirlerinde bulunan yüklü gruplar, uyarılara duyarlılıklarını arttırlar. İyonik ağ yapılar asidik ve bazik gruplar içerirler. Bu grupların uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda iyonize olmalarıyla jelde sabit yükler oluşur ve bu yükler elektrostatik itme kuvveti oluşturarak jel içerisine daha çok çözücü girmesini sağlarlar [43].

Anyonik hidrojeller, homopolimer olarak, negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerden, kopolimer olarak anyonik bir monomerle yüksüz bir monomerden oluşurlar. Bunlar, ortam pH denge değerine bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler [41]. Anyonik hidrojellerde iyonlaşacak grubun iyonlaşabilmesi için ortam pH'ı, iyonlaşacak grubun pK_a değerinin üzerinde olmalıdır. pH, pK_a değerinin üzerine çıktığı zaman polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artarak, zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetini güçlendirir. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini arttırarak, yüksek şişme değerlerine ulaşmasını sağlar [17,45]. Akrilik asit, krotonik asit ve itakonik asit monomerleri anyonik hidrojel eldesinde en çok kullanılan monomerlerdir [46].

Katyonik hidrojeller, pozitif yüklü hidrojellerdir. Bu hidrojellerde ortamın pH değerinin pK_b değerinin altına inmesi ile iyonlaşacak gruplar iyonlaşır ve elektrostatik itme kuvveti artarak hidrojel hidrofilik hale gelir. Artan hidrofilik ile hidrojel yüksek şişme değerine ulaşır [45]. PVP ile çapraz bağlayıcı vasıtası NMBA kullanılarak hazırlanan N,N-dimetilenaminoetilmetakrilat esaslı katyonik hidrojellerin, pH 6 değerinin üzerindeki ve altındaki değerlerde kararlı olduğu gözlemlenmiştir [17, 45].

Poliamfolitik hidrojeller ise, pozitif ve negatif monomer gruplarını bir arada bulunduran çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır.

2.2.6.3. Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller

Kimyasal hidrojeller, suda veya başka bir anyonik çözücüde çözünmeyen, kovalent bağlarla çapraz bağlanmış hidrojellerdir. İki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip bir çapraz bağlayıcı vasıtası ile suda çözünen monomerler polimerleştirilerek kimyasal hidrojel elde edilebilir. Bir başka yöntem ise, -OH, COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel

gruplar bulunduran suda çözünebilen polimerlerin bu gruplar üzerinden kimyasal tepkimeler ile çapraz bağlanmasıdır [8, 17].

Fiziksel hidrojellerde, hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, çözücü komplekşmesi gibi ikincil kuvvetlerin etkin olduğu zincir-zincir etkileşimleri mevcuttur. Fiziksel hidrojellerde kovalent çapraz bağlanmalar olmadığından uzun süre ağ yapılı biçimde davranamazlar [8, 17].

2.2.7. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller

Uyarıya duyarlı polimerler, dış ortamdan gelen uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak, tersinir fiziksel veya kimyasal özellik gösterecek şekilde tepki veren polimerlerdir [47].

Uyarıya duyarlı hidrojeller, çevresel faktörlerde meydana gelen ufak bir değişimle, mikro yapılarında hidrofilitikten hidrofobluğa ani ve tersinir geçiş yapabilirler. Makroskopik boyutta olan polimer veya hidrojeldeki değişim, çözelti içinde meydana gelen çökme veya hidrojel boyutunun küçülerek absorplanan suyu dışarı salması tersinirdir ve dış etki kalktığında polimer ilk konumuna geri döner. pH değişimi, zıt yüklü başka bir polimerin eklenmesi, elektrik alan etkisi, sıcaklık veya iyonik şiddet değişimine bağlı olarak hidrojen bağları etkilerinin değişimi makroskopik boyuttaki tersinir değişimlerin sebebidir.

Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı belli bir uyarıcı aralığında yavaş yavaş olabildiği gibi, belli bir uyarıcı değerinde ani ve keskin bir değişim şeklinde de gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak hacimsel faz geçişi- “volume phase transition” (VPT) olarak adlandırılmaktadır [27,48].

Uyarıya duyarlı hidrojeller uyarı türüne göre,

- Sıcaklık duyarlı hidrojeller
- pH duyarlı hidrojeller
- Elektrik duyarlı hidrojeller
- Manyetik alan duyarlı hidrojeller olarak sınıflandırılabilir.

2.2.7.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Uyarıcının sıcaklık olduğu sıcaklığa duyarlı hidrojeller durumunda hacim faz geçişin gerçekleştiği sıcaklık, hacim faz geçişi sıcaklığı “volume phase transition temperature” (VPTT) veya alt kritik çözelti sıcaklığı “lower critical solution temperature” (LCST) olarak adlandırılır.

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin genel özelliği, metil, etil ve propil gibi hidrofobik grupların varlığıdır [49]. Polimerik jellerin sıcaklık duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerin sıcaklığa duyarlılığı ile ilgilidir [50].

Lineer yapılı polimerler düşük sıcaklıkta çözünüp, çapraz bağlı polimerler ise şişerken, sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkmasıyla lineer yapıda çökme, çapraz bağlı yapılarda ise büzülme gözlenir [51]. Düşük sıcaklıklarda polimer zincirlerinin çözünmesi veya çapraz bağlı yapının şişmesi, hidrofobik polimer zincirleri etrafında bulunan su moleküllerinin hidrojen bağları ile bağlı olup, bu hidrojen bağlarının etkileşiminin karışımın serbest enerjisini azaltmasındandır [50]. Sıcaklığın artışı ile hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar. Tüm bu çözünmeden çökmeye şişmeden büzülmeye geçiş kritik bir sıcaklıkta meydana gelir.

Sıcaklığa duyarlı hidrojel eldesinde en çok kullanılan ve üzerinde araştırma yapılan monomer N-izopropilakrilamid (NIPAAm)' dir [11,27]. p(AAm) jeli, sıcaklıktan bağımsız bir şişme davranışı sergilerken, tekrar eden amid hidrojellerinden birisi hidrofobik N-izopropil grubu ile yer değiştirirse, oluşan poli (N-izopropilakrilamid) (pNIPAAm) sıcaklığa duyarlı hale gelir ve kritik sıcaklığı olan 34⁰C'nin altında şişer, üzerinde ise büzülür [50].

NIPAm için -COOH hidrofilik, -CH(CH₃)₂ grupları ise hidrofobiktir. Sulu ortamda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur [52]. Poli(NIPAAm)' ın LCST değeri 32-34⁰C arasında değişiklik göstermektedir. LCST değeri üzerinde çapraz pNIPAAm hidrojelinin büzülmesi su ve amid grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin zayıflayıp, polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerin artmasındandır [44,50].

Bununla birlikte komonomer miktarı ve türü, çapraz bağlayıcı miktarı, alkil grubu uzunluğu, düz zincirli polimer çözeltisinin konsantrasyonu gibi etkenler LCST değerini etkilemektedir [50-51].

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde jelin boyutunun çok küçük olması halinde sıcaklığın yükseltilmesiyle, büzülme çok kısa bir zaman diliminde gerçekleşirken, tanecik boyutunun büyümesi halinde büzülme süresi daha uzundur. Sürenin uzaması ise, sıcaklıkla büzülen dış yüzeyin iç taraftan gelen suyun geçişini engellemesinden kaynaklanmaktadır [52].

2.2.7.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller

pH' a duyarlı hidrojeller, polimer zincirinde veya çapraz bağlarda bir veya daha fazla iyonlaşabilen monomer içeren yapılardır. Kopolimerizasyon, nötral, hidrofilik ya da hidrofobik monomerler ile sağlanır. Hidrofobik monomerler ise yapıya mekanik dayanım kazandırmak amacı ile eklenir [53]. Monomer türü ve çapraz bağlayıcı vasıtası türü ve miktarı değiştirilmek suretiyle istenilen özellikte hidrojeller sentezlenebilir.

pH' a duyarlı hidrojeller polielektrolit yapısında olup, ortamın pH değerine bağlı olarak tersinir iyonlaşma yeteneği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirerek polimerin özelliklerine etki eder.

Ortam pH'ının artması asidik gruplar içeren hidrojellerde şişmeye sebep olurken, bazik gruplar içeren hidrojellerde ise pH değerinin düşmesi ile hidrojel şişer. Bazik ortamda –COOH grupları –COO⁻ iyonlarına dönüşerek birbirlerini iterler ve jelde şişme gözlenir [54].

Çapraz bağ miktarının artması jeli daha gergin ve sert yapmakla birlikte, şişmeyi sınırlayıcı etki yapmaktadır. Diğer uyarıya duyarlı hidrojellerde de olduğu gibi, çapraz bağ yoğunluğunun artması, hidrojelin şişmesini olumsuz yönde etkilemektedir. İyonik şiddetin artışı jel içindeki osmotik basıncı düşürerek, jelin denge şişme değerini azaltır [55].

pH' a duyarlı hidrojellerin denge şişme dereceleri, iyonik monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pKa değerlerine, iyonlaşma derecesine, ağ yapıda bulunan

iyonlaşabilen grupların konsantrasyonlarına, çapraz bağ yoğunluğuna, polimer zincirlerinin yapısına, pH'a, iyonik şiddete ve şişme ortamına bağlıdır [56].

Bazı hidrojellerde ise sıcaklığa ve pH'a duyarlı gruplar birlikte bulunurlar. $-COOH$, $-NH_2$ grupları pH'a duyarlılığı sağlarken, hidrofilik ve hidrofobik gruplar sıcaklığa duyarlılığı sağlarlar. Bu tür hidrojeller ise sıcaklı ve pH-duyarlı hidrojeller olarak adlandırılırlar.

2.2.7.3. Mekanik ve Elektriksel Alan Duyarlı Hidrojeller

Mekanik alana duyarlı hidrojellere özel olarak *ferrojel* denilmektedir. Ferrojel hazırlanırken diğer jellerde olduğu gibi özel bir monomer seçimi yoktur. Burada önemli olan jelin çapraz bağlı yapılar içermesidir. Fe_3O_4 gibi dolgu maddelerinin çözelti ortamında jele katılmasıyla jele magnetik özellik verilmektedir [57]. Burada jelin özelliği kullanılan dolgu maddesi ve çapraz bağ yoğunluğu ile belirlenir.

Çapraz bağlanmış pNIPAAm-co-PVA hidrojelleri içine koloidal magnetik parçacıklar yerleştirilmesi ile de magnetik alana duyarlı hidrojeller elde edilmiştir [58]. Magnetik alana duyarlı bu hidrojellerin vücut içerisine yerleştirilmesiyle, ilaç salım sistemlerinde, yapay kas uygulamalarında kullanılmaları mümkündür.

Elektrik akımına duyarlı hidrojeller, uygulanan elektrik alanın varlığında şişme veya büzölmeye uğrarlar. Bazen söz konusu hidrojelin bir tarafı şişme davranışı gösterirken diğer tarafı büzölme davranışı gösterir. Anot ve katot elektrotlarının her ikisiyle de temasta olan kısmen hidrolize olmuş hidrojeller, jel üzerindeki elektrik potansiyeline yapılan çok küçük bir değişimle hacim küçölmesine uğrarlar. Potansiyel uygulandığında hidratize olmuş H^+ iyonlar katoda göç ederek anot tarafında su kaybına sebep olurlar. Aynı anda negatif yüklü gruplar da anot yüzeyine göç ederek hidrojelin anot yüzeyinin büzölmesine sebep olurlar [17, 59].

Mikroküre biçimindeki hidrojel parçacıkları her hangi bir tuzun bulunmadığı su ortamına yerleştirildiğinde, elektrik alan uygulaması ile oluşan hidrojelden katoda su ve iyon göçü hidrojelin büzölmesine sebep olur. Bu özellik elektrik alanını aç kapa yaparak ayarlanan ilaç salımında (drug release) da kullanılmaktadır [17,60].

Elektrik ve manyetik alana duyarlı hidrojeller ilaç taşınım (drug delivery) sistemleri ve yapay kas gibi biyolojik alan uygulamaları için de önem arz etmektedir.

2.2.7.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Işığa duyarlı hidrojeller ışık uyarıcısına karşı anında cevap verebilirler. Bu da ışığa duyarlı hidrojellere çok küçük miktarlarda serbestleşmeyi, yüksek doğruluk ve hassasiyette gerçekleştirme olanağı sunar. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hassasiyetini termal difüzyon, pH' a duyarlı hidrojellerin hassasiyetini hidrojen iyonu difüzyonu sınırlamaktadır ve bu durum ışığa duyarlı hidrojelleri hassasiyet bakımından avantajlı kılmaktadır [17]. Işığa duyarlı hidrojellerin optik anahtarlar, görüntü birimleri ve gözle ilgili ilaç salım cihazlarında uygulamaları bulunmaktadır. Işığa duyarlı hidrojeller yapay kaslar, bellek cihazlarının geliştirilmesi, geçici ilaç serbestleşmeleri için de kullanılabilirler [58].

2.2.8. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerler ile uygun koşullarda kopolimerleşmesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek, ağır metal iyonları ve bazı boyar maddeleri sulu çözeltilerinden uzaklaştırmasında kullanılmaktadır [61].

Hidrojeller, iyonik şiddet, pH, sıcaklık ve elektromanyetik ışıma gibi çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini arttırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap vermeleri sayesinde, biyomedikal, farmasötik, teknoloji ve tarımsal alanda kullanılmaktadırlar [37].

Hızlı şişme ile birlikte süper gözenekli hidrojellerin süper absorplama özellikleri ve basınç altında suyu bırakmaması sebebiyle, bebek bezleri, sağlıkla ilgili peçeteler, cerrahi tamponları iyileştirme alanlarında da kullanılmaktadırlar [62].

Süper gözenekli hidrojeller boşlukları doldurması ve gözenek yapısında yeni doku gelişimlerine sebep olmalarıyla cerrahide kullanılabilirler [63].

Hidrojeller yüksek oranda su absorplayabilmeleri ile tarımsal alanda gübrelerin ve ilaçların kontrollü salımında, endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıkların saflaştırma

ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılabilirler [64-65]. Yine su tutucu olarak ve hastane atıklarında suda çözünebilen bazı fizyolojik (kan, üre vb) sıvıların ayrılmasında da kullanılmaktadır [66-67].

Hidrojeller mekanik kararlılığının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği, uygun kırılma indisine sahip olmaları sebebiyle, kontak lens şeklinde biyo malzeme olarak da kullanılmışlardır. Poli(hidroksi etilmetakrilat) yumuşak kontak lens yapımında kullanılmaktadır [56].

Hidrojeller göz damlaları ve burun spreylерinde de kullanım alanına sahiptirler. Hidrojel, göz damlası olarak göze sıvı halde düşmesine rağmen, gözdeki sıcaklığa maruz kaldığında viskoz bir hale gelir. Kaymaya karşı duyarlı olması sebebi ile de göz her kırılışında sıvı hale gelerek jelin bütün göze eşit miktarda yayılmasını sağlar [68].

1996 senesinde akıllı jel (smart gel) olarak tanımlanan jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut sıcaklığına maruz kaldığında katılaşıp bir yapıda olması sebebiyle, ayakkabıların ve patenlerin içine yerleştirilerek ayağa gerekli destek ve konforu sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [69].

Uyarıya duyarlı hidrojeller çeşitli sinyallere cevap olarak şişmeleri ya da büzülmeleri ile bir kuvvet üreterek sensör olarak robot teknolojisinde, robotu harekete geçirmede kullanılırlar [68]. Robot teknolojisinde kullanılırken bu hidrojellerin iskelet kaslarına yakın bir güç ürettikleri gözlemlenmiştir [70].

Hidrojeller uyarıcı büyüklüğü ile orantılı olarak şişip büzöldüklerinden salım sisteminden ilaç çıkış hızını ayarlayabilmekte bu sayede de kontrollü ilaç salımı için taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar [49].

Hidrojeller dış etkilere duyarlılıkları ile sensör, devre açma kapama cihazlarında da kullanılmaktadırlar. Fiber optik üzerine jel kaplanarak nem ölçücü kimyasal sensör olarak kullanılabilirler. Köprülerde su girişini ölçmek amacı ile poli(etilen oksit) esaslı hidrojellerden optik elyaf sensörü de geliştirilmiştir [71].

Hidrojellerin, elektrot, elektroforez hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi uygulama alanları da vardır. Bunun yanında homojen materyal olarak, kulak zarı tıkacı, sentetik kırıkdağ, yapay safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanı ve biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi gibi alanlarda da kullanılırlar [64-65,72].

Hidrojeller, esnek olmaları, dayanıklılıkları, antijenik olmaları, su buharı ve metabolitleri geçirebilmeleri ile yanık tedavilerinde de kullanılabilirler. Oksijen ve su bazlı ilaç geçişine izin veren poliüretan membran destekli hidrojeller yapışkan olmayan yanık sargıları olarak kullanılmaktadırlar [73].

Elektriksel alandaki değişimlerden ilaç veya diğer biyomolekülleri salacak hidrojeller de geliştirilebilir. Elektrik akımı ile zayıf çapraz bağlı polielektrolit hidrojellerden dışarı insülin difüzyonuna izin veren insülin akışı kesildiğinde insülin akışı durmaktadır. Hareketli kısmı olmayan insülin pompasının temelini de bu hidrojeller oluşturmaktadır [74].

2.3 ATIK SULAR VE AĞIR METALLER

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamı ya da ekolojik dengenin zamanla değişmesi sulara kirlenmeye sebep olabilmektedir. Çeşitli alanlarda kullanımlardan sonra kirlenmiş yüzey ve yeraltı sularına atık su adı verilir. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller bulunur. Bu metaller boşaltım ortamındaki canlı yaşamı üzerinde, konsantrasyonlarına bağlı olarak toksik etki yapabilirler. Tehlikeli olabilen bu ağır metallerin en önemlileri, kurşun, bakır, krom, çinko, kadmiyum, cıva arsenik gibi elementlerdir [13,75].

Ağır metaller insan vücudunda, enzim inhibisyonuna, yüksek konsantrasyonlarda solunum yüzeylerinin hasar görmesine, ölümcül olmayan konsantrasyonlarda ise uzun dönemde iç organların zarar görmesine sebep olmaktadır [75].

2.3.1 Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Yeryüzü ve yeraltı sularının kirlenmesini önlemek için atık suların arıtılması gerekmektedir. Atık suların arıtılmaları fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapılabilmektedir. Fiziksel arıtmada atık suyun içerdiği askıdaki kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeler ayrıştırılır. Mekanik olarak yapılan bu işlemde sonra suya biyolojik ya da kimyasal arıtma uygulanabilir. Mekanik arıtma genelde çöktürme, süzme, yüzdürme gibi yöntemlerle yapılır.

Biyolojik arıtma yöntemleri, atık suda bulunan organik ya da inorganik maddelerin mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak üzere atık sulardan uzaklaştırılmasıdır.

Kimyasal arıtma proseslerinde, atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısı değiştirilerek, daha az zararlı ya da zararsız atıklar oluşturmak üzere arıtma yapılır. Kimyasal arıtmada en çok kullanılan yöntemler; yükseltgeme-indirgeme, çöktürme, iyon değişimi, yüzdürme ve adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon ekonomik ve kolay uygulanabilirliği açısından en önemli arıtma prosesi olarak ortaya çıkar [75]. Bu yöntemde aktif karbon, kok, cüruf, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojeller gibi yüzey tutucu maddelerden yapılan süzgeçlerden kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi bu maddelerle kirli su belli bir müddet etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir [13,75].

2.4 ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, birbirleriyle temas halinde bulunan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesidir. Adsorpsiyonda karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalmaktadır. Adsorpsiyon, bir yüzeye tutunma olayı olup tutunma, hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir fazda bulunan iyon ya da moleküller diğer fazın yüzeyinde birikmeye başlar. Birikmenin gerçekleştiği bu yüzeye adsorplayan ya da adsorban, yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan ya da adsorbat adı verilir [76].

Adsorpsiyon sıvı fazda bulunan eser miktardaki bileşenlerin uzaklaştırılmasında ve yeniden kazanılmasında, zararlı maddelerin endüstriyel bir atıktan kolayca uzaklaştırılmasında kullanılır [77].

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemesinden ileri gelmekte ve sınır yüzeyindeki bu kuvvetlerin denkleşmesi ile adsorpsiyon olayı sona ermektedir.

2.4.1 Adsorpsiyon Türleri

Üç tip adsorpsiyon vardır. Bunlar, fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) adsorpsiyondur.

- *Fiziksel adsorpsiyonda*, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyinde tutan zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf kuvvetlerle olduğu için ortaya çıkan enerji miktarı da düşüktür ve bu enerji, adsorplanmış maddenin yapısındaki enerjiyi kırmaya yeterli olmadığından, yüzeye tutulan türlerin özellikleri tamamen korunur [78]. Adsorpsiyon dengesi iki yönlü çabuk olur ve adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.
- *İyonik adsorpsiyonda*, iyonlar, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile adsorban yüzeyindeki yüklü bölgede tutulur. İyonların eş yüklü olası durumunda, daha küçük olan adsorban yüzeyinde tutulur [17].
- *Kimyasal adsorpsiyonda*, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal bir etkileşim vardır. Adsorban ile yüzey arasında sürekli bir yük aktarımı söz konusudur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve adsorpsiyon sırasında açığa çıkan enerji oldukça yüksektir [79].

2.4.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorplanan maddenin derişiminin artması adsorplayıcı yüzeyinde tutulan moleküllerin sayısını artırır. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha fazla adsorplanan olmayacağından, belli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır [80].

Adsorpsiyon sıcaklık artışı ile azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Sıcaklığın artışı ile kimyasal bağın kırılması için gerekli enerji sağlanacağından desorpsiyon olayı meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da azalmaktadır.

Adsorplanan maddenin gözenekli yapıda olması, yüzey alanının geniş olması ve tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu arttıran başka bir olaydır.

İyonize olmuş maddelerin de nötral maddelere göre daha az adsorplanmasının sebebi, pH değişimi ile yapıda bulunan iyonlaşabilen grupların iyonlaşarak çözeltiyle olan etkileşimlerinin artmasındandır.

Polimerlerin yapılarındaki iyonlaşabilen gruplar ortamda bulunan tuz iyonları ile küçük olmalarından dolayı daha kolay etkileşmekte ve adsorpsiyon için gerekli olan aktif merkezlerin doldurularak adsorpsiyonun azalmasına sebep olmaktadır [13].

2.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorbat arasındaki temas süresini verir. Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi açıklanabilmesi açısından adsorpsiyon kinetiği önem taşımaktadır [81].

Bir çözeltide adsorpsiyon dört aşamada meydana gelmektedir. İlk olarak adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakasına doğru difüze olur. Ancak bu süreçte belli hızla karıştırma işlemi yapıldığından, bu basamak göz önünde bulundurulmaz. Daha sonra film tabakasına gelen adsorbat durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın por yapısına nüfuz eder. Buradan da adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru yol alır. En son aşamada da gözenek yüzeyine tutunur [82-83]

Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci dereceden hız denklemi, katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değiştiğini ifade etmekte olup, eşitlik aşağıdaki gibidir [84].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.8)$$

q_e : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

t :Süre (dk)

Denklemin integralini alırsak;

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (2.9)$$

Denklemin lineer hale getirilmiş şekli ise;

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.10)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2.11)$$

şeklindedir.

Eşitliğin son halinden yola çıkılarak çizilen $\log(q_e - q_t)$ ile t arasındaki grafiğin doğrusal olması adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci dereceden hız denklemine uyduğunu göstermektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından ise q_e değeri hesaplanır.

Ho ve McKay tarafından geliştirilen, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaya yönelik Pseudo ikinci dereceden hız denklemini eşitlik 2.12' de verilmiştir

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (2.12)$$

q_e : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t :Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 :Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t :Süre (dk)

Denklemin integralini alırsak eşitlik 2.13 ' yi elde ederiz.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.13)$$

Denklemin lineer hale getirilmiş şekli ise eşitlik 2.14 ' te gösterildiği gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.14)$$

Denklemin son hali olan lineer eşitliğe göre, t/q_t 'nin zamana karşı grafiğinin eğiminden denge anında adsorplanan madde miktarı (q_e), kesim noktasından ise k_2 değeri hesaplanır [85].

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminde göre kimyasal adsorpsiyon hızı belirleyen adımdır. Adsorpsiyon başlangıç hızının ise metal iyonu derişimi ile arttığı hız sabitinin (k_2) ise azaldığı tespit edilmiştir [85].

2.4.4 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta yürütülen adsorpsiyon çalışmalarından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge konsantrasyonu arasındaki matematiksel bağıntıya *adsorpsiyon izotermi* adı verilir. Adsorpsiyon izotermi yardımıyla, sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorbatın iki faz arasındaki dağılımı belirlenebilmekte, adsorpsiyon izotermi ise denge derişimine karşı adsorplanan madde miktarının grafiğe geçirilmesi ile elde edilmektedir [86].

Adsorpsiyon izotermi ile adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon tipi de belirlenebilmektedir. Bu yüzden adsorpsiyon maliyetlerinin düşürülebilmesi ve verimliliğinin yükseltilebilmesi açısından adsorpsiyon izotermi önemlidir [87].

Adsorpsiyon izotermi çalışmaları sabit sıcaklıkta yapılır ve bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını verir. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırılarak elde edilir. Adsorpsiyon sonunda, çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve adsorban yüzeyine tutulan madde miktarı belirlenir.

Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan maddenin teması sonucu adsorpsiyon tek tabakalı olarak tamamlanmakta iken, fiziksel adsorpsiyon uygun basınç ve sıcaklıkta birden çok tabakalı olabilmektedir [87].

2.2.4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyon ve bunun yanında tek tabakalı adsorpsiyon ile çözeltiden adsorpsiyon basamakları ve gaz moleküllerinin katı yüzeye adsorbe olmalarını baz alarak 1916 yılında Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Langmuir izoterminde adsorban yüzeyinde bulunan mikro gözenekler halindeki adsorpsiyon merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon yapamayacak kadar küçük oldukları kabul edilmiştir. Adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu ve adsorban yüzeyinde bulunan tüm aktif merkezlerin adsorplanacak moleküllere karşı aynı ilgiyi gösterdiği kabul edilmiş olduğundan Langmuir izotermi tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamada kullanılır [88].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile lineer olarak artar ve maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanır, yüzeye adsorplanan madde miktarı da sabit kalır. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve boş adsorpsiyon merkezleri ile orantılıdır [17].

Langmuir denklemi eşitlik 2.15' te gösterildiği gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2.15)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_0 : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg/g)

b : Adsorban ile adsorbat arasındaki ilgiyi gösteren sabit.

Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu belirlemek için gerekli olan R_L (dağılma sabiti) değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$R_L = 1/(1+b C_e) \quad (2.16)$$

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen, C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiğinin doğrusal ve R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygunluğunu belirtir.

2.2.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, 1916 yılında Herbert Max Finley Freundlich tarafından geliştirilmiş olup, Langmuir izoterminin kabul ettiği tek tabakalı homojen adsorpsiyonun yerine daha gerçekçi olan adsorpsiyon merkezlerinin birbirlerinden farklı olduğu heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade etmiştir [89].

Freundlich izotermi, genel olarak adsorplanacak maddenin konsantrasyonunun artmasının, dengede adsorplanan madde miktarının artacağını kabul eder [90].

Langmuir izoterminde kimyasal adsorpsiyon yani adsorban ile adsorbat arasında kuvvetli bağlar vardır. Freundlich izoterminde ise adsorbanın yüzeyi heterojendir ve adsorban ile adsorbat molekülleri arasında basit fiziksel adsorpsiyon söz konusudur [87].

Freundlich izotermi için önerilen denklem, eşitlik 2.17' da gösterilmiştir.

$$q_e = K C_e^{(1/n)} \quad (2.17)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

K : Freundlich izoterm sabiti

n : Freundlich izoterm sabiti

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek, eşitlik 2.18' deki gibi olur.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.18)$$

$\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında grafik çizilerek, doğrunun eğimi ve kesim noktası bulunur. Eğim ve kesim noktaları ile Freundlich izoterm sabitleri n ve K değerleri bulunmuş olur [87].

2.5.SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Zehirli ve çevre kirleticisi olan ağır metal iyonlarının, endüstriyel sulardan ve kaynak sularından uzaklaştırılması, çevresel etkiler nedeniyle gün geçtikçe artan bir öneme sahiptir. Bölüm 2.3.1'de de ifade edildiği gibi sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan farklı yöntemler mevcut olmakla birlikte bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon ekonomik ve kolay uygulanabilirliği açısından en önemli arıtma prosesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında farklı adsorbanlar kullanılarak gerçekleştirilen pek çok çalışma mevcuttur.

Yapılan kaynak araştırmasında, aktif karbon, kil gibi adsorbanların sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanıldığı ve bu konuda pek çok çalışmanın mevcut olduğu görülmüştür. Bu çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Uzun ve Güzel ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili olarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında, Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, aktif karbon kullanımını denemişler ve elde ettikleri sonuçları bu amaçla kullanılan diğer adsorbanlara ait sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Ayrıca aktif kömür kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonda, bu çalışmada kullanılan ağır metal iyonlarından hangisine yönelik bir seçicilik olduğu da araştırılmıştır. En fazla adsorbsiyon Cu^{2+} çözeltilisinde olup, adsorplanan Cu^{2+} miktarı zamanla orantılı bir şekilde artmıştır [91].

Zhou, Xue ve Jiang sepiyolit ile oda sıcaklığında yaptıkları çalışmada, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının 45 dakikalık adsorbsiyon süresi sonucunda sırasıyla adsorblanan miktarlarını 13,05 mg/g, 85,47 mg/g, 62,36 mg/g ve 15,67 mg/g olarak bulmuşlardır. 0,2 g sepiyolit ilavesi ile Zn^{2+} iyonunun adsorbsiyon yüzdesi %85' e yakın iken Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının yüzdeleri sırasıyla 65, 63 ve 55 değerlerine yakındır. Dozaj 1 grama çıkarılınca da en yüksek adsorbsiyon oranı %96,8 ile Zn^{2+} iyonuna ait olduğu belirtilmiştir [92].

Erdem ve diğ. doğal zeolitin içerisine 30 °C' de 100-400 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarını içeren çözeltiler ilave ederek artan konsantrasyon miktarı ile adsorplamanın azaldığını görmüşlerdir. Örneğin Cu^{2+} için 100mg/L derişimdeki çözeltiliden adsorblanan iyon %65 değerine yakınken 400 mg/L derişiminde bu değer yaklaşık %20 değerine kadar düşmüştür [93].

Hongping ve diğ., kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında Ca-montmorillonit, illit ve kaoliniti kullanmışlardır. Bu killerin Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarını adsorplama dereceleri araştırılmış, Cr^{3+} iyonunun her üç kil mineralinde de yüksek oranda adsorblandığı, aynı zamanda Pb^{2+} iyonunun illit ve kaolinite, Cu^{2+} iyonunun da montmorillonite eğilimi olduğu gözlemlenmiştir [94].

Singh ve ark., fosforlu killerin Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin adsorplanmasında kullanımı üzerine çalışmışlar ve bu metallerin adsorblanmasında seçimliliğin $Pb > Cd > Zn$ şeklinde gerçekleştiğini gözlemlenmiştir [95].

Son yıllarda karbon nano tüplerin adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar da önem kazanmıştır. Stafiej ve Pyszynska karbon nano tüplerin ağır metal iyonlarının adsorplanmasında kullanımını incelemişler ve pH 9 olduğu ortamda adsorblama miktarlarını Pb^{2+} iyonları için 2,96 mg/g, Cu^{2+} iyonları için de 3,49 mg/g olarak bulmuşlardır [96].

Bitkisel ve hayvansal kökenli doğal adsorbanlar da, sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Bu konuda yapılan çalışmaların bir özeti aşağıda verilmiştir.

Bilgin ve Balkaya (2003) tarafından yapılan çalışmada ise atık sudan Pb^{2+} adsorbsiyonunda, koyun yününün kullanılabilirliği araştırılmış ve yün miktarının ve temas süresinin kurşun adsorbsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda, 200 mg/L Pb^{2+} içeren atık sudan 0,5 saat içerisinde %48 Pb^{2+} adsorbsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir [97].

Sun ve Shi, atık sulardan Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} gibi metal iyonlarının giderimi için ayçiçeği sapının adsorban olarak kullanmışlardır. Adsorbanın bu dört ağır metal için ayrı ayrı maksimum adsorbsiyon kapasiteleri, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, 100 mg/L ve ayçiçeği sapı konsantrasyonu 4 g/L deney koşullarında, sırasıyla Cu^{2+} için 29,30 mg/g, Zn^{2+} için 30,73 mg/g, Cd^{2+} için 42,18 mg/g ve Cr^{3+} için 25,07 mg/g olarak bulunmuştur [98].

Kadirvelu ve diğ. hindistan cevizi lifinden elde edilen aktif karbon ile yapılan denemelerde pH 5 ve 30 °C şartlarında Cd^{2+} iyonunun adsorblanan miktarını 93,4mg/g [99], Mouni ve diğ. ise kayısı çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbon ile Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmada optimum pH' ı 6, adsorblanan iyon miktarını ise 21,38 mg/g olarak bulmuşlardır [100].

Çeşitli endüstriyel atıklar, sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak değerlendirilmektedir. Örneğin Guo ve arkadaşları, kâğıt üretimi sonucunda oluşan siyah likör atığından elde edilen lignin ile Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+}

iyonlarının adsorbsiyonunu incelemiştir. Bu araştırmanın sonucunda, lignin yüzeyi üzerindeki karboksilik ve fenolik asit gruplarının yukarıda söz edilen ağır metal iyonlarına ilgisi olduğu görülmüştür ve adsorbsiyonun pH ile iyonik kuvvete bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [101].

Kaynak araştırmasında, doğal ve sentetik esaslı polimerlerin ve özellikle de hidrojenlerin adsorban olarak kullanımı ile ilgili pek çok çalışmaya rastlanmıştır. Doğal polimer esaslı adsorban olarak genellikle nişasta, selüloz ve çitosan graft kopolimerler kullanılmıştır. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmaların özeti aşağıda sunulmuştur.

Selüloz- graft-akrilik asit kopolimerlerinin ve hidroksietil selüloz-graft-akrilik asit kopolimerlerinin Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili iki ayrı çalışma, sırasıyla, Güçlü ve arkadaşları ile Çavuş ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [102, 103].

Güçlü ve arkadaşları, sentezledikleri nişasta-graft-akrilik asit/montmorillonit nanokompozit hidrojenleri, sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Kullanılan kil oranının hidrojenin mekanik özellikleri ve hidrojenin metal iyonu adsorplama kapasitesi üzerine etkisini incelemiştir. Ayrıca zamana bağlı olarak hidrojenlerin metal iyonu adsorplama kapasiteleri tayin edilerek, kullanılan kil miktarının değişimine bağlı olarak adsorpsiyon hızının değişimi incelenmiştir [104].

Güçlü ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen diğer bir grup çalışmada ise, nişasta-graft-akrilik asit hidrojenlerinin, Cu(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanımı incelenmiştir [105-107].

Ngah ve arkadaşları, çitosan ve çapraz bağlı çitosan boncukların sulu çözeltilerden Cu²⁺ iyonunun uzaklaştırılmasında kullanımını incelemiştir [108]. Mishra ve arkadaşları ise, çitosan-g-N-vinil formamid kopolimerinin sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımını incelemiştir [109].

Yukarıda özetlenen çalışmalarda görüldüğü gibi, doğal polimerler selüloz, nişasta ve çitosanın graft kopolimerleri ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilir. Sentetik polimer esaslı adsorbanların da, benzer amaçlı kullanımına yönelik pek çok çalışma mevcuttur. Bu konuda gerçekleştirilmiş olan çalışmaların kısa bir özeti aşağıda sunulmuştur.

Zhao ve diğ. DNA modifiyeli poroz polisülfon boncukların Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi ağır metal iyonlarını adsorbladığını bulmuşlardır [110].

Kaşgöz ve diğ. akrilamid (AAm)-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) sodyum tuzu ve kil ile yeni tipte hidrojel-kil nanokompozit sentezleyerek kil miktarı ve monomer oranının şişme özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Hidrojel/kil nanokompozitinin hidrojellere göre daha gelişmiş şişme özellikleri gösterdiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %10 miktarında hidrojele ilave edilen kilin hidrojin iyon adsorplama kapasitesini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır [111].

Karadağ ve diğ. tarafından iki farklı uranil çözeltisinden, akrilamid/itakonik asit hidrojinin ağır metal adsorbsiyon kabiliyeti araştırılmıştır. 1 gram hidrojin uranil asetatından 178-219 mg uranil adsorbladığı, uranil nitrattan ise 42-76 mg uranil iyonu adsorbladığı bulunmuştur [112].

Özay ve diğ. fotopolimerizasyon ile 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asitten (AMPS) magnetik hidrojel sentezlemişlerdir. Bu hidrojin sulu ortamdan Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{3+} gibi toksik metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Magnetik iyon içeren p(AMPS) hidrojin klasik yöntemlere göre birçok avantaja sahip olduğu belirtilmiştir [113].

Özkahraman ve arkadaşları, metakrilik asit -1,4-vinil pirolidon esaslı Zn(II) iyon imprinted mikrojeller ile sulu çözeltilerden Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması konusunda çalışmışlardır. Bu çalışmanın amacı Zn^{2+} iyonuna selektif bir adsorban geliştirmektir. Elde edilen sonuçlar, çalışma kapsamında hazırlanan metakrilik asit -1,4-vinil pirolidon esaslı Zn(II) iyon imprinted mikrojellerin Zn^{2+} iyonunu diğer iyonlara oranla seçici olarak adsorpladığını göstermiştir [114].

Yaşar ve diğ., polianilin ile sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonunun uzaklaştırılmasını incelemişlerdir [115].

N-N-metilen-bisakrilamid kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı NVP/AAc/AMPS hidrojellerinin şişme davranışları ve metal iyon adsorbsiyonları araştırılmıştır. Şişme denemelerinden AMPS içeriği yüksek olan hidrojel, yüksek şişme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu hidrojeller Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmışlardır. Hidrojel metal iyonlarına ilgisi sırasıyla, $Cd > Cu > Fe$ şeklinde bulunmuştur [116].

Ali ve diğ. tarafından poli(NVP)/AAc kopolimerinin şişme davranışı üzerine pH etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılma denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ortamın pH'ının ve temas süresinin etkisi ile uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarının arttığı gözlemlenmiştir. pH 1-4 arasında iken şişme derecesinin kopolimerdeki PVP miktarının artması ile yükseldiği, pH 6-7 arasında azaldığı, pH 5 iken ise tüm bileşimlerdeki şişme derecesinin neredeyse aynı olduğu bulunmuştur [117].

Essawy ve Ibrahim farklı bileşimlerde NMBA çapraz bağlayıcısı ile poli(NVP-ko-metilakrilat) esaslı iki farklı grup hidrojel hazırlamışlardır. Birinci grupta, NMBA oranı sabit tutularak VP/MA oranı değiştirilmiştir; ikinci grupta ise, monomer oranı sabit tutulurken NMBA farklı oranlarda katılmıştır. Hazırlanan bu hidrojeller ile sentetik atık sulardan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması denemeleri yapılmıştır. Artan pH değerleri ve artan etkileşim süreleri sonucunda adsorblanan iyon miktarlarının arttığı gözlemlenmiş ve en çok adsorblanmanın ise Cu^{2+} iyonunda olduğu bulunmuştur [118].

İnam ve diğ. poli(vinil-2-pirolidon-g-sitrik asit) hidrojel ile U^{4+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorbsiyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Yarışmalı adsorbsiyon değerleri NVP polimerine göre oldukça düşük iken; sitrik asit ilavesi ile bu değerlerin yükseldiği gözlemlenmiştir. Yarışmalı adsorbsiyon ile iyonların hidrojele ilgisi ise $U > Pb > Cd$ olarak belirlenmiştir [119].

Çaykara ve İnam, poli(NVP) ve poli(NVP/AAc) hidrojellerini γ ışması ile sentezlemişlerdir. Yarışmalı koşullarda metal iyonlarının hidrojellere olan ilgileri sırasıyla Zn>Pb>Cu>Cd şeklindedir. Sulu ortamda sıcaklığın artması ile metal iyonlarının adsorbsiyonu azalmıştır [120].

Yukarıda verilen kaynak araştırmasının özetinden de görüldüğü gibi, ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında farklı adsorbanların kullanımı ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Ancak bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirdiğimiz gibi, N-vinil piroolidon-itakonik asit hidrojellerinin sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı ile ilgili bir çalışma mevcut olmayıp tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar özgündür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

3.1.1.N-Vinil-2-Pirolidon (NVP)

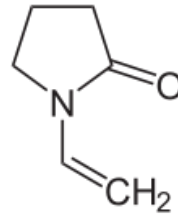
Denemelerde monomer olarak kullanılmıştır. Karakteristik kokusu olan sarımtırak bir sıvıdır. Su ve organik çözücülerde çözünmektedir. Yüksek polarite, düşük toksisite, kimyasallara dayanıklılık gibi özelliklere sahiptir. Deri ve gözde tahriş oluşturmakta; gözle teması halinde kornea bulanıklığına neden olmaktadır. Tıp, tekstil, kozmetik alanlarında kullanıldığı gibi, mürekkep ve kaplamalarda seyreltici olarak da kullanılmaktadır [121].

Molekül ağırlığı: 111 g/mol

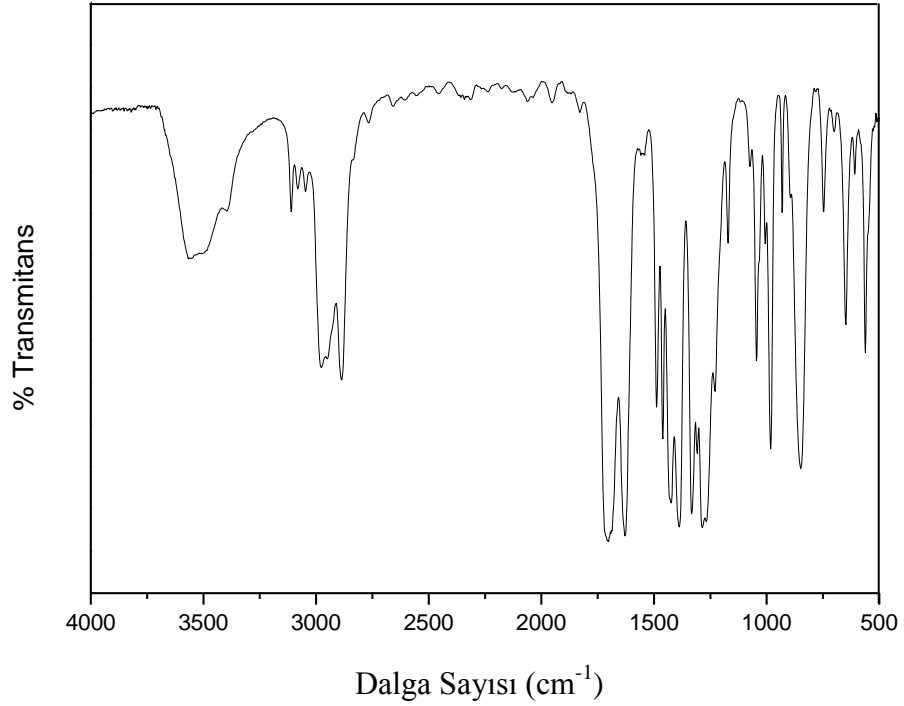
Yoğunluk: 1,040g/mL

Erime Sıcaklığı: 13-14 °C

Kaynama Sıcaklığı: 90-92 °C



Şekil 3.1: NVP



Şekil 3.2: NVP Monomerine Ait FTIR Grafiği

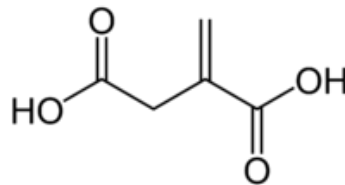
3.1.2. İtakonik Asit (IA)

Oda sıcaklığında katı halde olan Metilensüksinik asit olarak ta adlandırılan IA başlangıç monomerlerinden biridir. Kokusuz, beyaz kristalin, su, etanol ve aseton gibi çözücülerde kolaylıkla çözünebilen, toksisitesi az olan bir kimyasaldır. Stiren-Bütadien-Akrilonitril ve Akrilat Latekslerin üretiminde kullanılır [122].

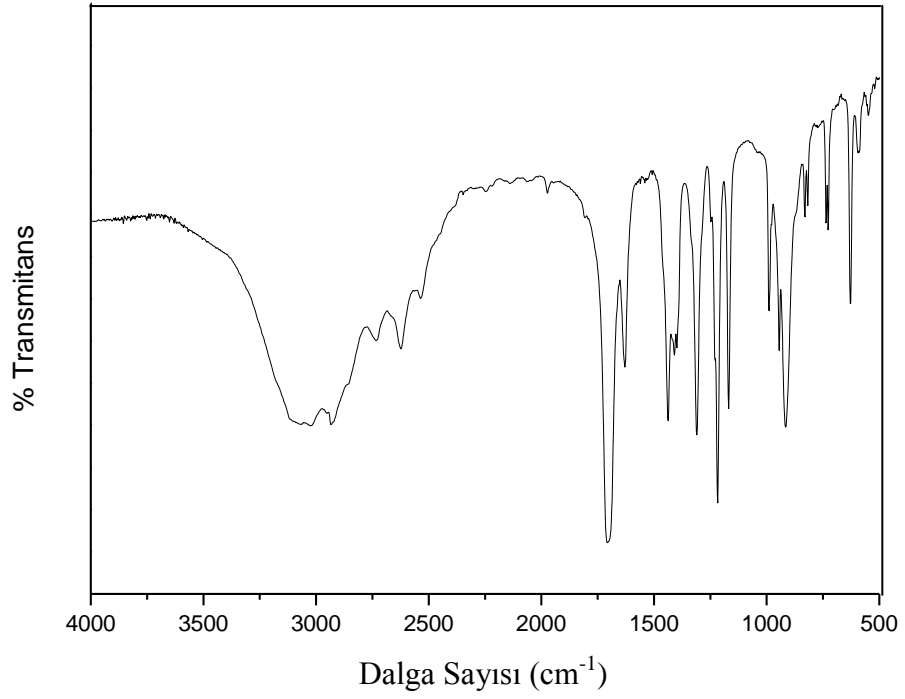
Molekül ağırlığı: 130,1 g/mol

Yoğunluk: 1,63 g/cm³

Erime Sıcaklığı: 162-164 °C



Şekil 3.3: IA



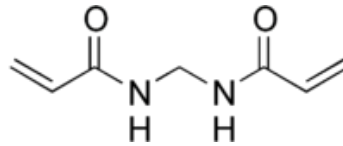
Şekil 3.4: IA Monomerine Ait FTIR Grafiği

3.1.3. N,N' - Metilen Bisakrilamid (NMBA)

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan, beyaz renkli, kokusuz, suda çözünebilen kristal halde bir tozdur. Genellikle Poliakrilamid gibi polimerlerin eldesinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır [123].

Molekül ağırlığı: 154,17 g/mol,

Erime Noktası: 185 °C



Şekil 3.5: NMBA

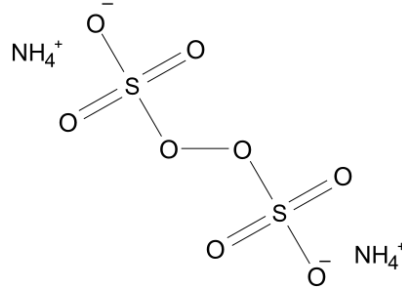
3.1.4. Amonyum Persülfat (APS)

Yüksek derecede okside edici ajan olan APS radikalik başlatıcı olarak kullanılmıştır. Beyaz bir kristal olan APS' nin sudaki çözünürlüğü yüksektir [124].

Molekül ağırlığı: 228,2 g/mol

Yoğunluk: 1,98 g/cm³

Erime Sıcaklığı: 120 °C



Şekil 3.6: APS

3.1.5. TEMED (N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin)

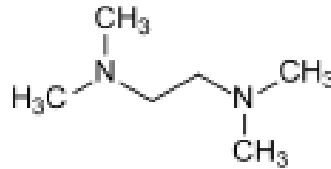
Oda sıcaklığında sıvı olan TEMED, Akrilamidin polimerizasyonunu katalizleyen APS ile birlikte kullanılmaktadır [125].

Molekül Ağırlığı: 116,24 g/mol

Yoğunluk: 0,78 g/cm³

Erime Sıcaklığı: -55 °C

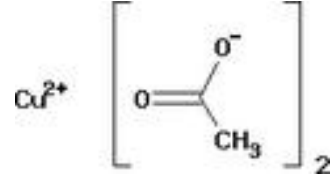
Kaynama Sıcaklığı: 120-122 °C



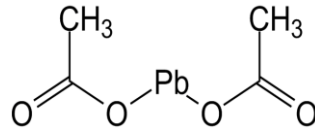
Şekil 3.7: TEMED

3.1.6. Bakır Asetat ve Kurşun Asetat

Elde edilen hidrojellerle Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için bu bileşiklerin çeşitli konsantrasyonlarda (100-1000ppm aralığında) çözeltileri hazırlanmıştır.



Şekil 3.8: Bakır Asetat



Şekil 3.9: Kurşun Asetat

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu

Polimerizasyon reaksiyonları ve sabit sıcaklık gerektiren tüm denemelerde kullanılan, -50 ile 200 °C arasında $\pm 0,01$ °C hassasiyetle çalışan su banyosu Şekil 3.10' da gösterilmektedir.



Şekil 3.10: Polyscience Sirkülasyonlu Su Banyosu

3.2.2. Vakum Etüvü

Hazırlanan örneklerin kurutulması için, 0-200 °C aralığında çalışan şekil 3.11’de görülen vakum etüvü kullanılmıştır.



Şekil 3.11: Memmert Vakum Etüvü

3.2.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

Ürünlerin yapı aydınlatmasında, Digilab marka, Excalibur-FTS 3000MX marka şekil 3.12’ de görülen FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. FTIR analizleri 1/200 hidrojel/KBr oranında hazırlanan tabletler kullanılarak, 400-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çalışılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Digilab Excalibur-FTS 3000 MX marka FTIR cihazı

3.2.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Şekil 3.13' te görülen Varian Spectro AA 220-FS cihazı kullanılarak hidrojellerin metal iyonu adsorbsiyon kapasiteleri tayin edilmiştir.



Şekil 3.13: Varian Spectro AA 220-FS marka AAS cihazı

3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1. Hidrojellerin Sentezi

Yapılan çalışmada, çapraz bağ yoğunluğu farklı beş adet NVP-IA esaslı kopolimerik hidrojel, çözelti ortamında serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Hidrojellerin hazırlanmasında çapraz bağlayıcı olarak NMBA kullanılmıştır. Deney tüplerine konulan NVP ve IA monomerleri üzerine APS (monomerin molce %1'i oranında) ve TEMED (monomerin molce %2'si oranında) ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Ardından deney tüplerine farklı oranlarda NMBA eklenmiş, inert bir reaksiyon ortamı sağlamak üzere deney tüplerinden azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra deney tüpleri 20°C'deki su banyosu içerisinde jel oluşumu tamamlanana kadar bekletilmiştir. Jelleşme reaksiyonları tamamlandıktan sonra tüpler kırılarak, jeller alınmış ve disk şeklinde kesilen jeller destile su içerisine alınarak her gün suları değiştirilmek suretiyle 1 hafta süre ile yıkama işlemi uygulanmıştır. Safsızlıklar giderildikten sonra hidrojeller vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.3.2 Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.3.2.1. Hidrojellerin Su Absorplama Kapasitelerinin Belirlenmesi

Hidrojellerin başlangıç kuru ağırlıkları belirlendikten sonra, suyu süzdürebilen ancak hidrojel çıkışına izin vermeyen bir kesenin içerisine konularak, şişmeye başlamaları için destile suya daldırılmışlardır. Belirli t sürelerinde kese içindeki hidrojeller alınarak, yüzey suyunun giderilmesi amacıyla süzgeç kâğıdı ile kurulanıp tartılmışlardır. Şişmiş örnekler için eşitlik 3.1 kullanılarak denge şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{W_{i,jel} - W_{k,jel}}{W_{k,jel}} \quad (3.1)$$

Q_e : Denge şişme değeri (g su/g hidrojel)

$W_{i,jel}$: Dengedeki jelin tartılan ağırlığı (g)

$W_{k,jel}$: Kuru jelin ağırlığı (g)

3.3.2.2. Hidrojellerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan hidrojeller tüp içerisinden çıkarıldıktan sonra 1cm yüksekliğinde diskler halinde kesilmiştir. Hidrojellerin mekanik özelliklerinin tayin edilmesinde, Zwick/Roell (Z0,5 TH) model bilgisayar kontrollü test cihazı kullanılmıştır. % 30 deformasyon sağlanana kadar 1,2 mm kalınlığında proba 10mm/dak hızla kuvvet uygulanmıştır. Sonuçlar elastik modül (E_{mod}) (MPa), maksimum kuvvet (F_{max}) (N) ve maksimum kuvvetteki deformasyon yani uzama (dL) (%) olarak "Bulgular Bölümünde" verilmiştir.

3.3.3. Adsorpsiyon Denemeleri

Ağır metal iyonu kirliliğinin giderilmesi amacı ile hidrojel örneklerinin uygulanabilirliğini incelemek üzere Cu^{2+} ve Pb^{2+} çözeltileri hazırlanmış, hidrojel örneklerinin zamana bağlı iyon tutma kapasiteleri ve metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonları arasındaki ilişki incelenmiştir.

3.3.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Çapraz bağ yoğunluğu farklı hidrojel örneklerinin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını adsorplama kapasitelerini zamana bağlı olarak incelemek üzere, kurşun ve bakırın asetatlarından yola çıkarak, bu iyonları ayrı ayrı ve bir arada içeren (4mmol/L Cu^{2+} , 4 mmol/L Pb^{2+})

çözeltiler hazırlanmıştır. Deneme 1 (H-O5), deneme 3 (H-2) ve deneme 5 (H-4) hidrojellerinden alınan 0,075' er gramlık örneklerin üzerine 50' şer mL iyon çözeltilerinden ilave edilerek 0,5., 1., 2., 3., 5., 7., 24., 48., 72., 96., saatler sonunda çözeltilerden alınan örneklerde tutulmadan kalan metal miktarları Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilmiştir.

3.3.3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Hidrojel örneklerinin ağır metal iyonu adsorpsiyon davranışının Freundlich ve/veya Langmuir izotermine uygunluğunu incelemek üzere, 100-1000 ppm' lik Cu^{2+} ve Pb^{2+} nin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hidrojel örneklerinin 0,03 gramı üzerine 20'şer mL farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cu^{2+} ve Pb^{2+} çözeltilerinden ilave edilmiştir. Dengeye ulaşmak için gerekli sürenin sonunda çözeltiden alınan örneklerde tutulmadan kalan iyon miktarları AAS ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Bölüm 2.2.4.1' de verilen eşitlik 2.15 ve Bölüm 2.2.4.2' de verilen eşitlik 2.18'den yararlanılarak çizilen grafiklere ve bu grafiklerden yola çıkılarak hesaplanan parametrelere göre hidrojellerin metal iyonu adsorpsiyonlarının Freundlich ve Langmuir izotermine uyumu incelenmiştir.

4.BULGULAR

Bölüm 3.3.1’ de anlatıldığı gibi, tez kapsamında, beş adet NVP/IA esaslı kopolimerik hidrojel, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında sentezlenmiştir. Bu denemelerin ayrıntılı bir şekilde anlatımı aşağıda verilmiştir.

Sentezlenen hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo. 4.1: Hidrojellerin sembolleri ve bileşimleri

Hidrojellerin Sembolleri	NVP/IA (molce)	Başlatıcı APS (% molce)	Hızlandırıcı TEMED (% molce)	Çapraz Bağlama Vasıtası NMBA (% molce)
H-05	1	1	2	0,5
H-1	1	1	2	1
H-2	1	1	2	2
H-3	1	1	2	3
H-4	1	1	2	4

Deneme 1: Tüm denemeler için, NVP/IA oranı molce 1/1 olacak şekilde çalışılmıştır. İlk olarak 1,3 g IA deney tüpü içerisine alınarak 2 mL suda çözülmüş ve üzerine 1 mL NVP ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1’ i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,0456 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 2’ si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,06 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir. Takiben, monomerin molce % 0,5’ i olacak şekilde 1,5 mL su içerisinde çözülen 0,015 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonun tamamlanması amacıyla 20⁰C’ deki su banyosunda bekletilmiştir. 10 gün süren jelleşme süresinden sonra su banyosundan çıkarılan jel (H-05) saflaştırılmıştır. Bu amaçla ilk olarak tüp kırılmış, jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Ancak, bu denemede elde edilen hidrojel son derece yapışkan ve kolay dağılılabiliyor olup düzgün şekilli olmadığından istenilen boyut ve şekilde diskler elde edilememiştir. Hidrojel, su içerisine alındığında dağılıp şeklini koruyamamıştır. Saflandırma amaçlı

olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C’ de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojellerin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1’ de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-05’ in denge şişme değeri 543 g H₂O/g hidrojel’ dir. H-05’ in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.2’ de verilmiştir.

Tablo 4.2: H-05 Hidrojinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (dakika)	H-05 Su Tutma (g H ₂ O/ g polimer)	Zaman (dakika)	H-05 Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)	Zaman (saat)	H-05 Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)
15	162	135	268	4,5	330
30	169	150	276	5	330
45	178	165	290	24	378
60	196	180	300	48	416
75	217	195	307	72	463
90	228	210	320	144	516
105	242	225	324	168	543
120	254	240	328	192	543

H-05 hidrojeni son derece yapışkan ve kolayca dağılabilir yapıda olduğundan, su içerisinde şeklini koruyamayıp dağıldığı için bu hidrojinin mekanik özellikleri belirlenememiştir.

Bu denemede elde edilen H-05 hidrojeni sulu çözeltilerinden Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Hidrojinin Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarını zamana bağlı tutma kapasiteleri Tablo 4.3’ de verilmiştir.

Tablo 4.3: H-05 Hidrojelinin zamana bağılı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri

Zaman(saat)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$			
	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)
0,5	0,95	0,15	0,36	0,19
1	1,25	0,27	0,55	0,25
2	1,60	0,38	0,71	0,32
3	1,64	0,40	0,78	0,40
5	1,66	0,45	0,88	0,47
7	1,68	0,51	0,98	0,52
24	1,70	0,53	1,13	0,54
48	1,79	0,54	1,16	0,59
72	1,84	0,55	1,20	0,61
96	1,86	0,56	1,23	0,61

Deneme 2: İlk olarak 1,3 g IA deney tüpü içerisine alınarak 2 mL suda çözülmüş ve üzerine 1mL NVP ilave edilmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,0456 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 2' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,06 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir.

Takiben, monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1,5 mL su içerisinde çözülen 0,03 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20°C ' deki su banyosunda bekletilmiştir. 72. saat sonunda kısmi jellenme görülmüş olup, 10. günün sonunda jelleşme tamamlanmış ve jel (H-1) su banyosundan çıkarılarak saflaştırılmıştır. Bu amaçla, önce tüp kırılarak jel tüp içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmış ve bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojeller 40°C ' de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojelin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1' de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-1' in denge şişme değeri 163,5 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ hidrojel olarak

bulunmuştur. H- 1' in zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4: H-1 Hidrojelinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (dakika)	H-1		Zaman (dakika)	H-1		
	Su Tutma (g H ₂ O/g polimer)			Su Tutma (g H ₂ O/g polimer)	Zaman (saat)	Su Tutma (g H ₂ O/g polimer)
15	41,0		135	61,0	4,5	70,5
30	43,0		150	63,0	5	71,5
45	45,0		165	64,0	24	117
60	51,0		180	65,5	48	136
75	54,0		195	66,0	72	149
90	57,0		210	67,0	144	163,5
105	58,5		225	68,0	168	163,5
120	60,0		240	69,0	192	163,5

Hidrojelin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.2' de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. H-1 hidrojeline ait mekanik özellikler Tablo 4.5' te verilmiştir.

Tablo 4.5: H-1 Hidrojelinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Elastik Modül (kPa)	F _{max} (N)	Max. Def. (%)
H-1	171	2,84	11

Deneme 3: İlk olarak 1,3 g IA deney tüpü içerisine alınarak 2 mL suda çözülmüş ve üzerine 1mL NVP ilave edilmiştir. Aynı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,0456 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 2' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,06 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir.

Takiben, monomerin molce % 2' si olacak şekilde 1,5 mL su içerisinde çözülen 0,06 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20⁰C' deki su banyosunda bekletilmiştir. 36. saat sonunda jellenme görülmüş olup, 72. saat sonunda jel (H-2), su banyosundan çıkarılarak saflaştırıldıktan sonra tüp kırılarak içerisinde çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma amaçlı olarak 1 hafta

boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C’ de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1’ de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-2’ nin denge şişme değeri 125 g H₂O/g hidrojel olarak bulunmuştur. H-2’ nin zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.6’ de verilmiştir.

Tablo 4.6: H-2 Hidrojinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

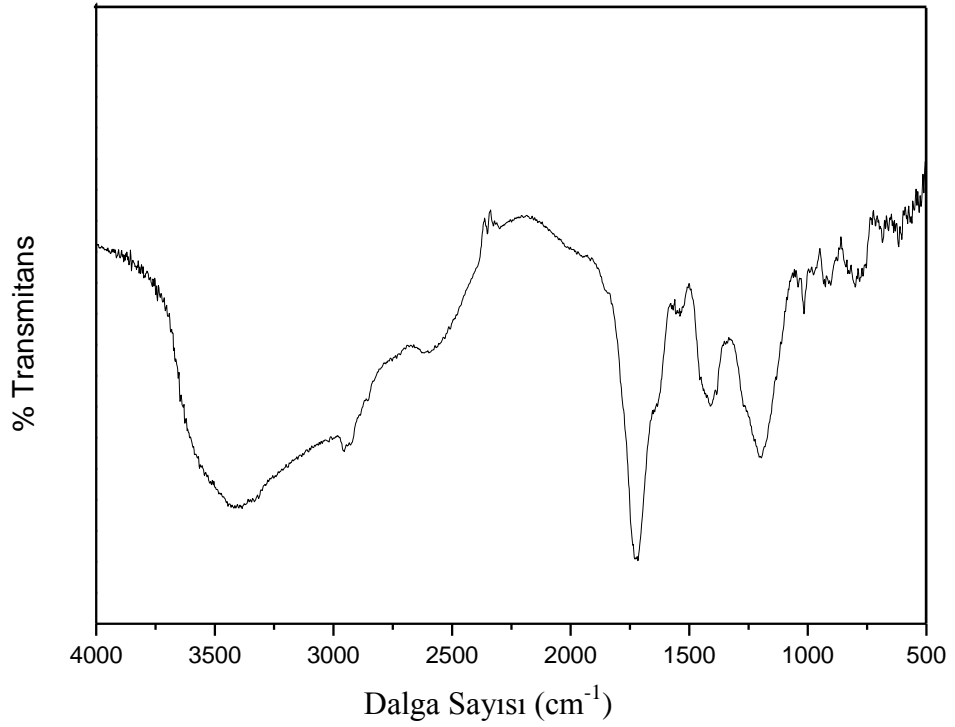
H-2		H-2		H-2	
Zaman (dakika)	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)	Zaman (dakika)	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)	Zaman (saat)	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)
15	37,0	135	44,5	4,5	48,5
30	39,0	150	45,0	5	49,0
45	40,0	165	45,5	24	91,0
60	41,5	180	46,0	48	107,0
75	42,0	195	46,5	72	116,0
90	42,5	210	47,0	144	125,0
105	43,0	225	47,5	168	125,0
120	44,0	240	48,0	192	125,0

Hidrojin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.2’ de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. H-2 hidrojeline ait mekanik özellikler Tablo 4.7’ de verilmiştir.

Tablo 4.7: H-2 Hidrojinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Elastik Modül (kPa)	F _{max} (N)	Max. Def. (%)
H-2	915	4,3	6,13

H-2 hidrojeline ait FTIR spektrumları Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1: H-2 Hidrojelinin FTIR spektrumları

Bu denemede elde edilen H-2 hidrojel sulu çözeltilerinden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Hidrojelin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını zamana bağlı tutma kapasiteleri Tablo 4.8’ de verilmiştir.

Tablo 4.8: H-2 Hidrojelinin zamana bağlı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri

Zaman(saat)	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	
			Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)
0,5	0,28	0,10	0,22	0,12
1	0,55	0,23	0,36	0,18
2	1,01	0,32	0,69	0,28
3	1,22	0,40	0,78	0,35
5	1,54	0,47	0,84	0,42
7	1,84	0,54	0,90	0,48
24	1,99	0,57	1,00	0,60
48	2,01	0,58	1,11	0,62
72	2,04	0,59	1,17	0,62
96	2,10	0,59	1,22	0,64

H-2 hidrojelini 1 M'lık HCl çözeltisi ile rejenere edilerek, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını eşit mol miktarda ve bir arada içeren sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Tablo 4.9' da H-2 hidrojelinin rejenerasyon sonrası zamana bağlı iyon tutma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 4.9: Rejenere edilmiş H-2 Hidrojelinin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözeltilerden bu iyonları zamana bağlı olarak tutma kapasiteleri

Zaman(saat)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	
	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)
0,5	0,22	0,05
1	0,40	0,08
2	0,59	0,18
3	0,66	0,25
5	0,68	0,30
7	0,7	0,32
24	0,78	0,38
48	0,85	0,39
72	0,88	0,40
96	0,88	0,40

Deneme 4: İlk olarak 1,3 g IA deney tüpü içerisine alınarak 2 mL suda çözülmüş ve üzerine 1mL NVP ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1' i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,0456 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 2' si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,06 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir.

Takiben, monomerin molce % 3' ü olacak şekilde 1,5 mL su içerisinde çözülen 0,09 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonunun tamamlanması amacıyla 20°C ' deki su banyosunda bekletilmiştir. 24. saat sonunda jellenme görülmüş olup, 72. saat sonunda jel (H-3) su banyosundan çıkarılarak saflaştırılmıştır. Bu amaçla, önce tüp kırılarak jel tüp içerisinde çıkarıldı ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alınmıştır. Saflandırma

amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek hidrojel yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C’ de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1’ de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-3’ ün denge şişme değeri 48 g H₂O/g hidrojel’ dir. H-3’ ün zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.10’ da verilmiştir.

Tablo 4.10: H-3 Hidrojinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (dakika)	H-3		Zaman (dakika)	H-3		Zaman (saat)	H-3	
	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)			Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)			Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)	
15	14,5		135	18,5		4,5	23,0	
30	16,0		150	19,0		5	23,5	
45	16,5		165	19,0		24	40,0	
60	17,0		180	19,0		48	41,0	
75	17,0		195	19,0		72	43,0	
90	17,0		210	19,5		144	48,0	
105	17,5		225	19,5		168	48,0	
120	18,0		240	20,0		192	48,0	

Hidrojin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.2’ de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. H-3 hidrojeline ait mekanik özellikler Tablo 4.11’ de verilmiştir.

Tablo 4.11: H-3 Hidrojinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Elastik Modül (kPa)	F _{max} (N)	Max. Def. (%)
H-3	1520	4,97	5,58

Deneme 5: İlk olarak 1,3 g IA deney tüpü içerisine alınarak 2 mL suda çözülmüş ve üzerine 1mL NVP ilave edilmiştir. Ayrı bir beherde monomerin molce % 1’ i olacak şekilde 1 mL su içerisinde çözülen 0,0456 g APS başlatıcı ve monomerin molce % 2’ si olacak şekilde hızlandırıcı olarak kullanılan 0,06 mL TEMED monomer karışımı üzerine ilave edilmiştir.

Takiben, monomerin molce % 4’ ü olacak şekilde 1,5 mL su içerisinde çözülen 0,12 g çapraz bağlayıcı NMBA ortama katılmıştır. Daha sonra, reaksiyon karışımı içerisinde 5 dk süreyle azot gazı geçirilmiş ve tüpün kapağı kapatılarak, jelleşme reaksiyonun

tamamlanması amacıyla 20 °C’ deki su banyosunda bekletilmiştir. 24. saat sonunda jellenme görülmüş olup, 72. saat sonunda jel (H-4) su banyosundan çıkarılarak saflaştırılmıştır. Bu amaçla, önce tüp kırılarak jel, tüp içerisinden çıkarılmış ve takiben 1 cm yüksekliğinde disk şeklinde kesilerek destile su içerisine alındıktan sonra saflandırma amaçlı olarak 1 hafta boyunca her gün suyu değiştirilerek yıkanmıştır. Bu sürenin sonunda suyu ayrılan hidrojel 40 °C’ de etüvde kurutulmuştur.

Kuru olarak elde edilen hidrojin su absorplama özellikleri Bölüm 3.3.2.1’ de anlatılan şekilde gerçekleştirilmiştir. H-4’ ün denge şişme değeri 33,7 g H₂O/g hidrojel’ dir. H-4’ ün zamana bağlı su absorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.12’ de verilmiştir.

Tablo 4.12: H-4 Hidrojinin zamana bağlı su tutma kapasite değerleri

Zaman (dakika)	H-4		Zaman (dakika)	H-4		
	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)			Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)	Zaman (saat)	Su Tutma (g H ₂ O / g polimer)
15	13,3		135	15,5	4,5	16,3
30	14,2		150	15,6	5	16,4
45	14,6		165	15,7	24	26,4
60	15,0		180	15,8	48	27,8
75	15,2		195	15,9	72	29,7
90	15,3		210	16,0	144	33,7
105	15,4		225	16,1	168	33,7
120	15,4		240	16,2	192	33,7

Hidrojin mekanik özellikleri Bölüm 3.3.2.2’ de belirtilen şekilde tayin edilmiştir. H-4 hidrojinine ait mekanik özellikler Tablo 4.13’ te verilmiştir.

Tablo 4.13: H-4 Hidrojinin mekanik özellikleri

Hidrojel	Elastik Modül (kPa)	F _{max} (N)	Max. Def. (%)
H-4	1830	5,64	5,47

Sulu çözeltilerinden Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan H-4 hidrojinin, Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarını zamana bağlı tutma kapasiteleri Tablo 4.13’ de verilmiştir.

Tablo 4.14: H-4 Hidrojelinin zamana bağılı olarak Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri

Zaman(saat)	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	
			Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)
0,5	0,15	0,18	0,28	0,13
1	0,27	0,25	0,32	0,20
2	0,70	0,34	0,66	0,30
3	0,93	0,39	0,85	0,34
5	1,34	0,45	0,90	0,41
7	1,61	0,51	0,98	0,46
24	1,99	0,55	1,13	0,50
48	2,02	0,56	1,15	0,52
72	2,04	0,57	1,16	0,52
96	2,11	0,59	1,19	0,54

H-4 hidrojeli 1 M'lık HCl çözeltisi ile rejenere edilerek, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını eşit mol miktarda ve bir arada içeren sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Tablo 4.15' te H-4 hidrojelinin rejenerasyon sonrası zamana bağılı iyon tutma kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 4.15: Rejenere edilmiş H-4 Hidrojelinin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada içeren çözeltilerden bu iyonları zamana bağılı olarak tutma kapasiteleri

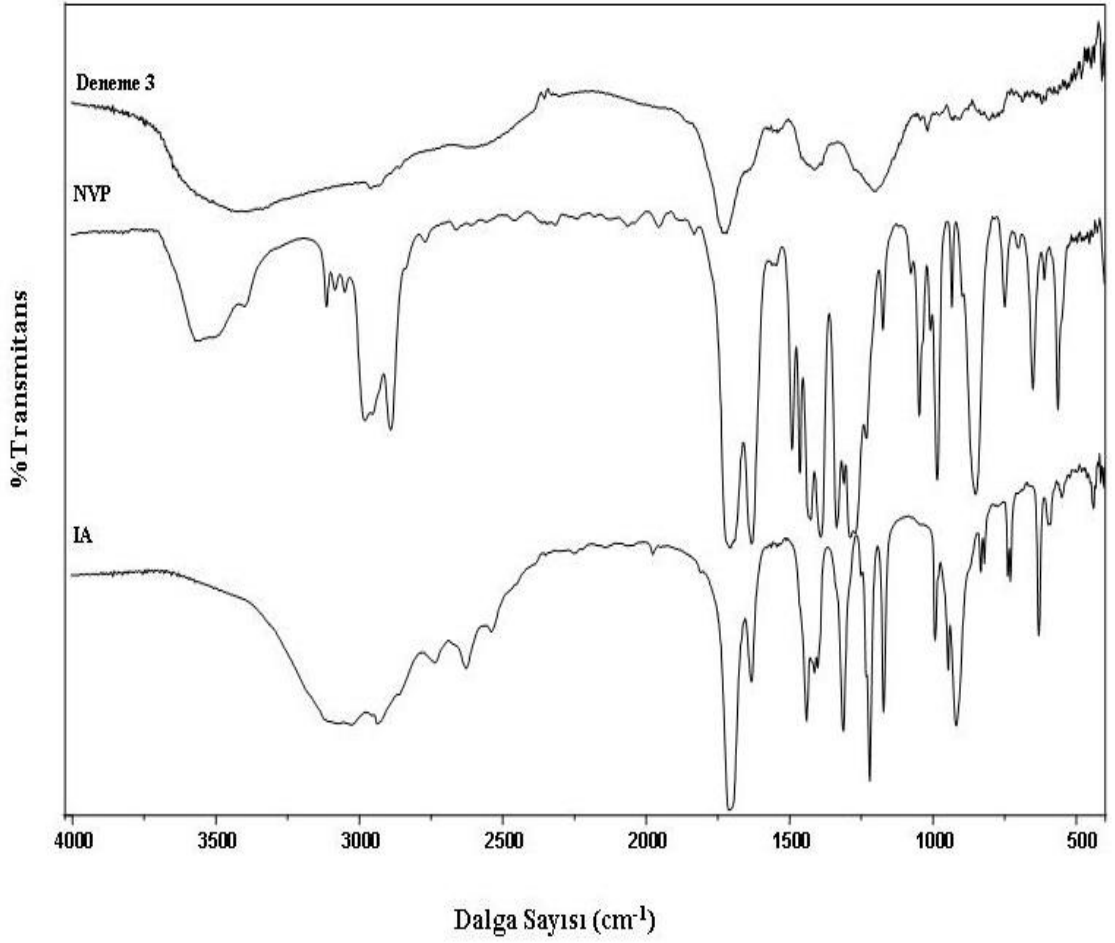
Zaman(saat)	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	
	Cu^{2+} (mmol/g)	Pb^{2+} (mmol/g)
0,5	0,36	0,06
1	0,48	0,12
2	0,61	0,19
3	0,64	0,23
5	0,67	0,28
7	0,70	0,31
24	0,74	0,34
48	0,77	0,36
72	0,79	0,37
96	0,79	0,37

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

5.1.1. FTIR Analizi

Şekil 5.1' de NVP, IA monomerleri ve Deneme 3 ürünü (H-2) NVP-IA kopolimerinin FTIR spektrumları görülmektedir. NVP' ye ait spektrumda 1630 cm^{-1} ' de olefinik C=C gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik görülmektedir. Yine aynı spektrumda karbonil (C=O) gerilmesinden kaynaklanan 1705 cm^{-1} piki mevcuttur. Ayrıca bu spektrumda $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ vinil çifte bağlarından kaynaklanan şiddetli pikler yer almaktadır [126-127]. $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ise yine vinil grubundan kaynaklanan pikler gözlemlenmektedir [128]. Yukarıda sözü geçen vinil ve karboksil gruplarından kaynaklanan pikler, yapıda vinil ve karboksil gruplarının mevcudiyeti dolayısıyla, IA' e ait spektrumda da yer almaktadır. NVP-IA kopolimerinin spektrumunda ise beklenildiği gibi, vinil grubundan kaynaklanan 1630 cm^{-1} piki, $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde pikler ve $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen pikler yok olmaktadır. Bu durum her iki monomerde de mevcut olan vinil gruplarında bulunan çifte bağların açılarak kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Kopolimere ait spektrumda, polimer zincirinde mevcut olan karbonil gruplarından kaynaklanan 1720 cm^{-1} piki de belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir [128].



Şekil 5.1: H-2 Hidrojelinin FTIR spektrumu

5.1.2 Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Hidrojel örneklerinin karakterizasyonu amacıyla hidrojellerin mekanik özellikleri belirlenmiş ve bu özellikler Tablo 5.1' de gösterilmiştir. Ancak Deneme 1 ürünü H-05 hidrojelini son derece yapışkan ve kolay dağılılabir olup düzgün şekilli olmadığından mekanik özellikleri belirlenememiştir. Hidrojellerin görünüşleri Şekil 5.2' den görülmektedir.



Şekil 5.2: Hidrojellerin görünümleri

Tablo 5.1. Hidrojellerin mekanik özellikleri

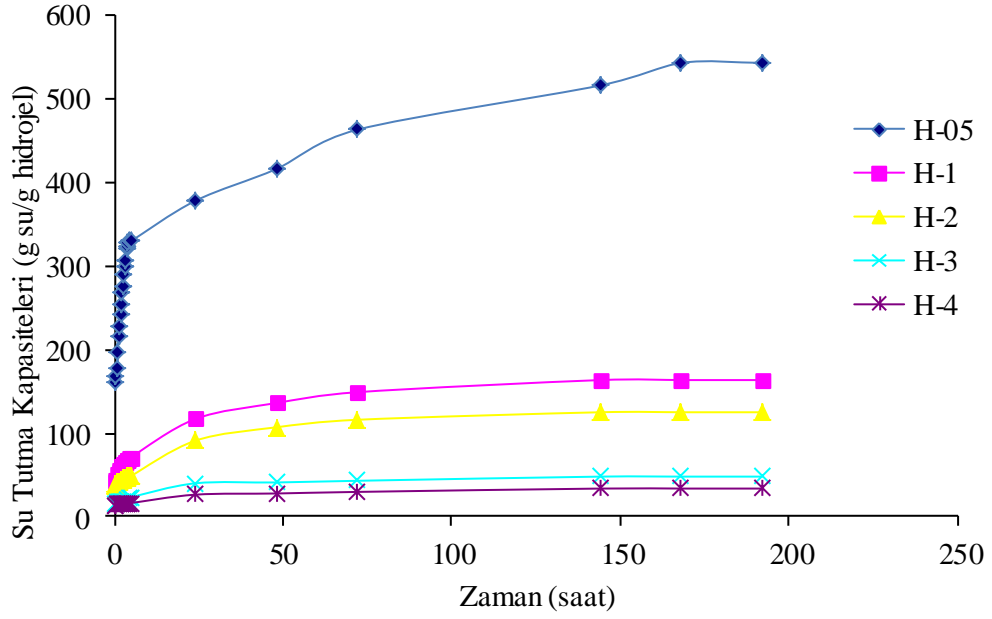
	Elastik Modül (kPa)	Fmax (N)	Max. Def. (%)
H-05	-	-	-
H-1	171	2,84	11
H-2	915	4,3	6,13
H-3	1520	4,97	5,58
H-4	1830	5,64	5,47

Tablo 5.1’den görüldüğü gibi, hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlama vasıtasının miktarının artmasına bağlı olarak elde edilen hidrojel örneklerinin mekanik dayanımları da beklenildiği gibi artış göstermektedir. Yukarıda belirtildiği gibi çapraz bağlama vasıtası oranı monomerin molce %0,5’i olarak alındığında, mekanik dayanımı son derece düşük olan, şeklini koruyamayan ve kolaylıkla dağılabilen bir hidrojel elde edilmiştir ve sonuç olarak H-05 hidrojelinin mekanik özellikleri tayin edilememiştir. Diğer dört hidrojel için ise, elastik modül, maksimum kuvvet ve maksimum kuvvet uygulandığında meydana gelen uzama (maksimum deformasyon) değerleri tayin edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, çapraz bağlama vasıtasının miktarı %1-4 aralığında arttırıldıkça, jelin mekanik dayanımının artması sebebiyle, elastik modül değerleri de 171 kPa değerinden 1830 kPa değerine artış göstermiştir. Yine tablodan görüldüğü gibi, artan çapraz bağlama vasıtası miktarına bağlı olarak, elastik modül artarken hidrojellerin % maksimum deformasyon değerleri düşmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup, hidrojel yapısında meydana gelen çapraz bağ

yoğunluğundaki artış, hidrojinin mekanik dayanımını ve sertliğini artırırken elastikiyetinde azalmaya neden olmaktadır.

5.1.3. Hidrojellerin Şişme Özellikleri

Çapraz bağlayıcı NMBA' in hidrojinin su absorplama kapasitesine etkisini belirlemek üzere, hidrojinin zamana bağlı su tutma kapasiteleri incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5.3' de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Hidrojellerin zamanla su absorplama kapasitelerinin değişimi

Hidrojel ürünlerinin, şişme kinetikleri incelendiğinde, H-05 hidrojinin diğer hidrojelere göre su absorplama kapasitesinin belirgin ölçüde daha yüksek olduğu görülmektedir. H-05 hidrojinin su absorplama kapasitesi, H-1, H-2, H-3, H-4 hidrojinleri ile karşılaştırıldığında, sırasıyla yaklaşık 3, 4, 11 ve 16 kat daha yüksektir. Bu hidrojinin su absorplama hızı da diğer hidrojelere göre daha yüksektir. H-05 hidrojeli, ilk 4 saat içerisinde toplam su absorplama kapasitesi değerinin %60'lık kısmına ulaşmaktadır. Diğer hidrojelere ise, 4 saat içerisinde toplam su absorplama kapasitelerinin %40'ına ulaşabilmektedirler. Tüm hidrojelere 24 saat sonunda toplam su absorplama kapasitelerinin yaklaşık %70-80'ine ulaşabilmektedirler. Hidrojellerin denge şişme değerlerine ulaşma süreleri ise 6 gün olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarındaki artışa bağlı olarak hidrojinin su absorplama kapasitelerindeki düşüş, hidrojel yapısındaki çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak, suyun

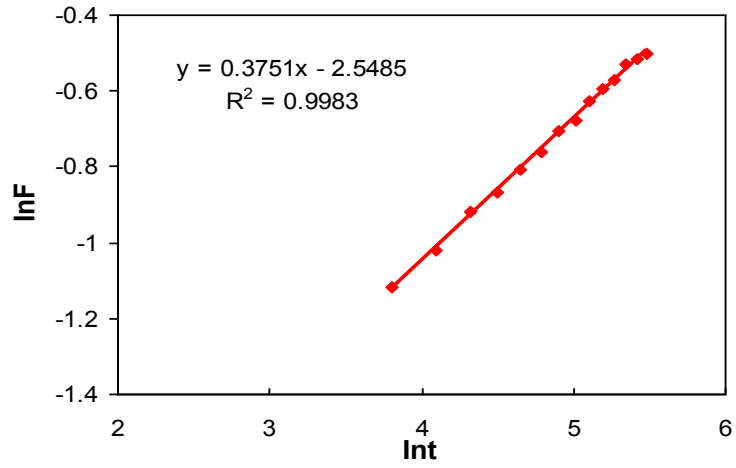
hidrojel yapısı içerisinde difüzyonunun güçleşmesinden kaynaklanmaktadır. Hidrojelin çapraz bağ yoğunluğu arttıkça, mekanik dayanımı yükselmekte ancak su absorplama kapasitesi değeri düşmektedir.

Hidrojellere suyun difüzyon tipini belirlemek üzere, şişme kinetiği verileri kullanılarak, H-05, H-1, H-2 hidrojelleri için, F değerleri hesaplanmış ve Bölüm 2.2.5’de verilen eşitlik 2.7’den yararlanılarak ayrı ayrı $\ln F - \ln t$ grafikleri çizilerek Şekil 5.4’te gösterilmiştir. H-3 ve H-4 hidrojellerinin su absorplama kapasiteleri düşük olduğundan ve bu kapasiteye ulaşmak için geçen sürenin de uzun olması sebebiyle bu hidrojeller için Fick Kanunu sağlıklı bir şekilde uygulanamamış ve bu hidrojellere ait parametreler hesaplanmamıştır. Dolayısıyla tez çalışması kapsamında hazırlanmış olduğumuz beş adet hidrojelden üçü (H-05, H-1, H-2) için Fick kanunu uygulanarak difüzyon tipi belirlenmiş ve ilgili parametreler hesaplanmıştır. H-05, H-1, H-2 hidrojelleri için $\ln F - \ln t$ arasında çizilen grafiklerin lineer bölgelerindeki değerleri kullanılarak, üç hidrojel için de Fick Kanunu’na ait değerler, n , k , ve R^2 hesaplanmış ve bu değerler Tablo 5.2’de verilmiştir.

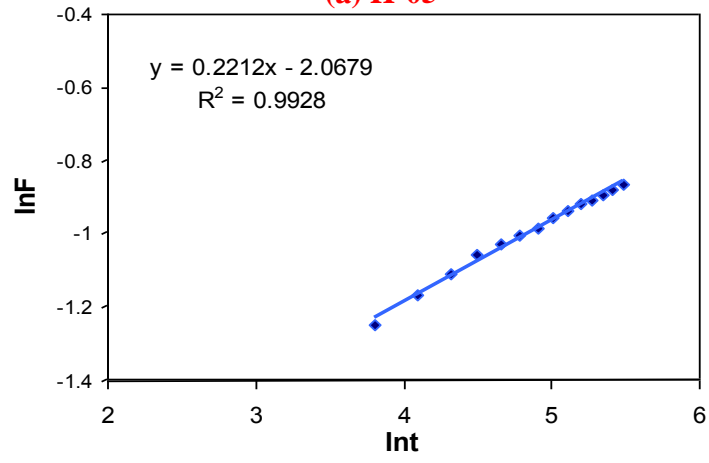
Tablo 5.2: Hidrojellerin Fick Kanunu uygulamasından elde edilen difüzyon parametreleri

	Fick Kanunu’na ait değerler		
	n	k	R^2
H-05	0,3751	0,0782	0,9983
H-1	0,2212	0,1264	0,9928
H-2	0,1081	0,2104	0,9927

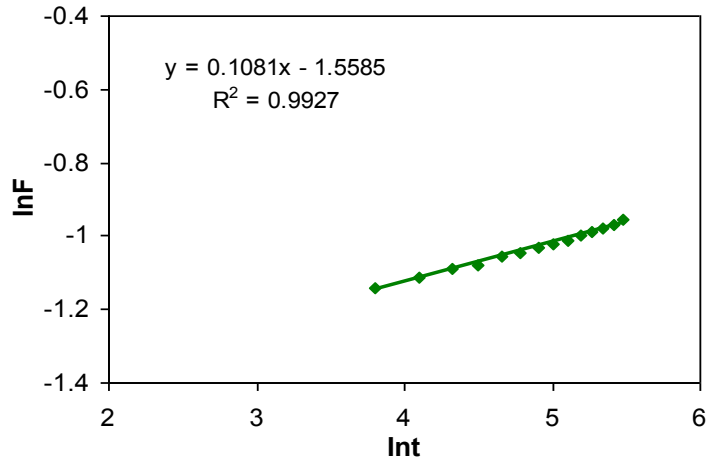
Elde edilen verilerden Fick Kanunun’na ait değerler incelendiğinde n değerinin her üç hidrojel için de 0,5’ in altında olduğundan, hidrojel ürünlerinin şişme davranışlarının Pseudo-Fickian tipte olduğu tespit edilmiştir.



(a) H-05



(b) H-1



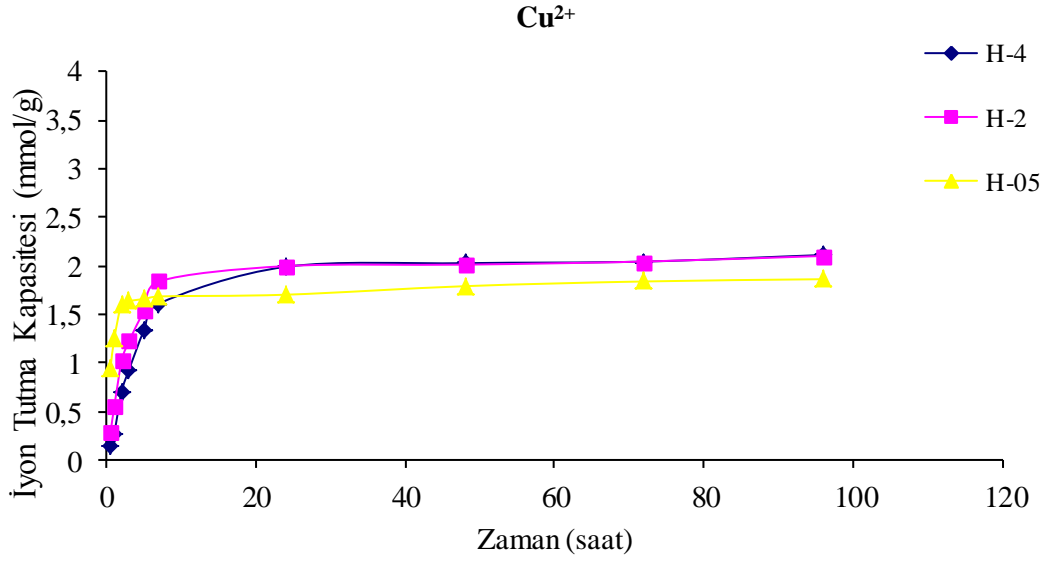
(c) H-2

Şekil 5.4:a) H-05 b) H-1 c) H-2 hidrojel türünleri için Fick Kanunu uygulaması

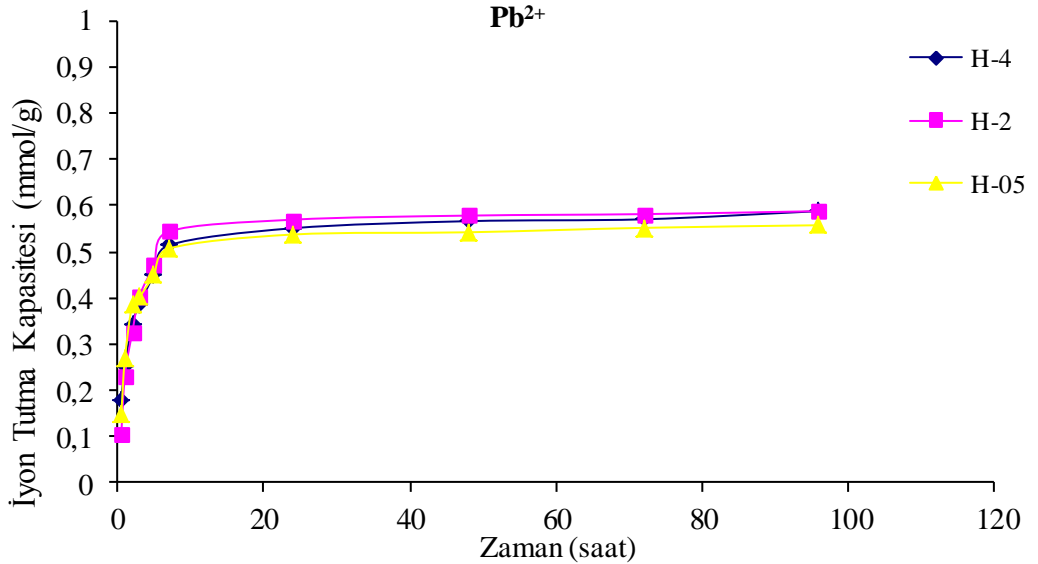
5.2. HİDROJELLERİN Cu^{2+} VE Pb^{2+} İYONLARININ SULU ÇÖZELTİLERİNDEN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

5.2.1. Hidrojellerin İyon Tutma Kapasitelerinin Zamanla Değişimi

Hidrojel ürünlerinin zamana bağlı iyon tutma kapasitelerini belirlemek üzere, H-05, H-2, H-4 hidrojelleri için zamana bağlı iyon tutma çalışmaları yapılmış ve sonuçlara ait grafikler Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6' te verilmiştir.



Şekil 5.5: Hidrojellerin Cu^{2+} tutma kapasitelerinin zamanla değişimi



Şekil 5.6: Hidrojellerin Pb^{2+} tutma kapasitelerinin zamanla değişimi

Hidrojel örneklerine ait zamana bağlı iyon tutma kapasiteleri incelendiğinde (Tablo 4.3, Tablo 4.8 ve Tablo 4.13), hidrojellerin hızlı bir şekilde iyon adsorplamaya başladığı, ilk 7 saat içerisinde hidrojellerin iyon tutma kapasitelerinin yaklaşık %80-90'ı oranında iyon adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri görülmüştür. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'den de görüldüğü gibi hidrojellerin iyon tutma kapasiteleri ve hızları arasında belirgin bir farklılık olmadığı ve tüm hidrojel örnekleri tarafından Cu^{2+} iyonunun Pb^{2+} iyonuna göre daha fazla adsorplandığı gözlemlenmiştir.

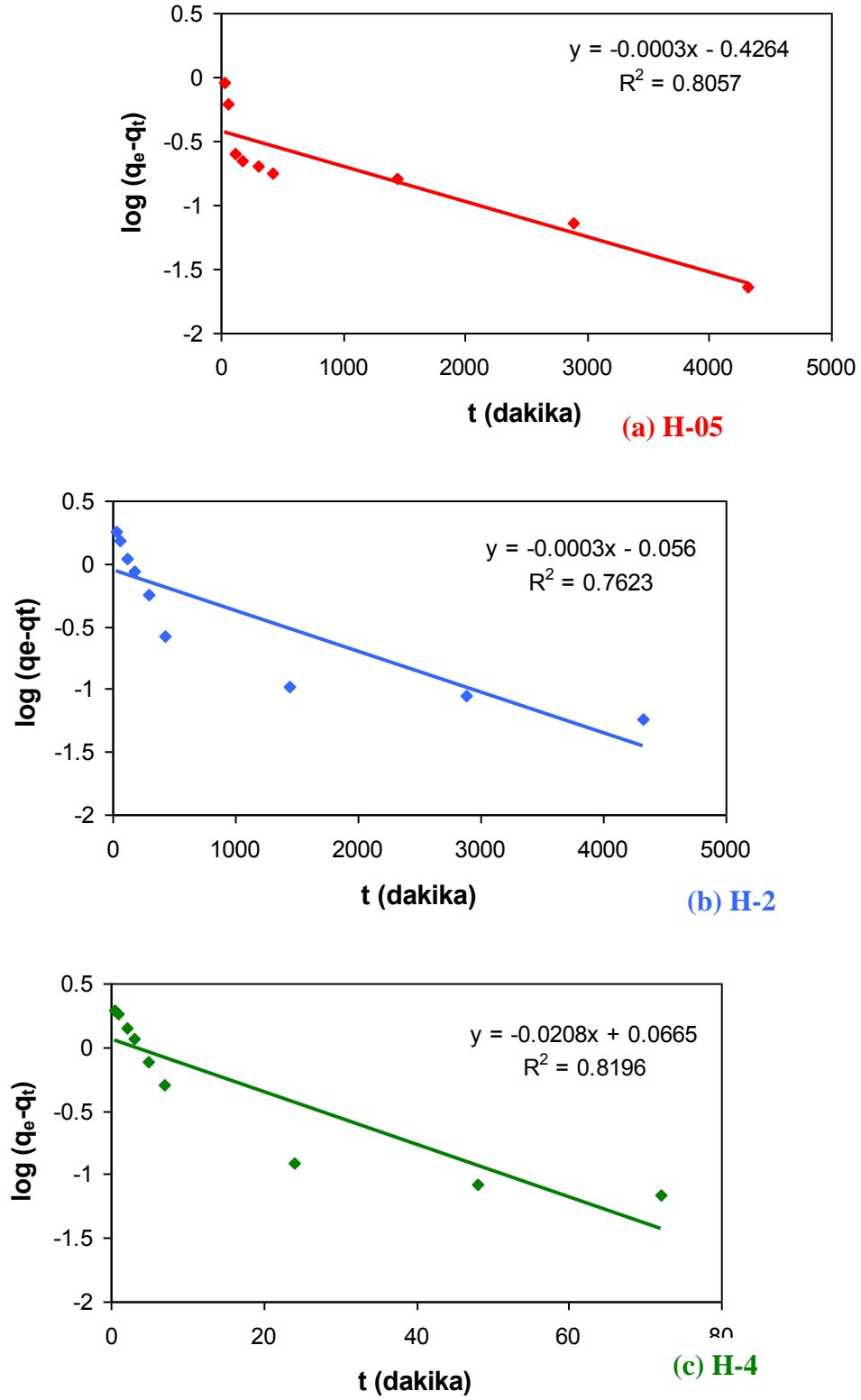
5.2.2. Hidrojellerin İyon Tutma Denemelerine Ait Kinetik Modeller

Hidrojel ürünlerinin metal iyonu adsorpsiyonunun uygun olduğu kinetik modeli belirlemek üzere, hidrojellerin zamana bağlı adsorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlardan yararlanılmış ve Bölüm 2.4.3'de tanımlanan kinetik hız denklemleri kullanılmıştır. Cu^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için ayrı ayrı $\log(q_e - q_t)$ ile t arasındaki grafikler çizilerek pseudo birinci dereceden ve t/q_t nin zamana karşı grafikleri çizilerek de pseudo ikinci dereceden hız denklemlerine uygunlukları belirlenmiştir. Çizilen grafikler Şekil 5.7 – Şekil 5.10'da verilmiştir.

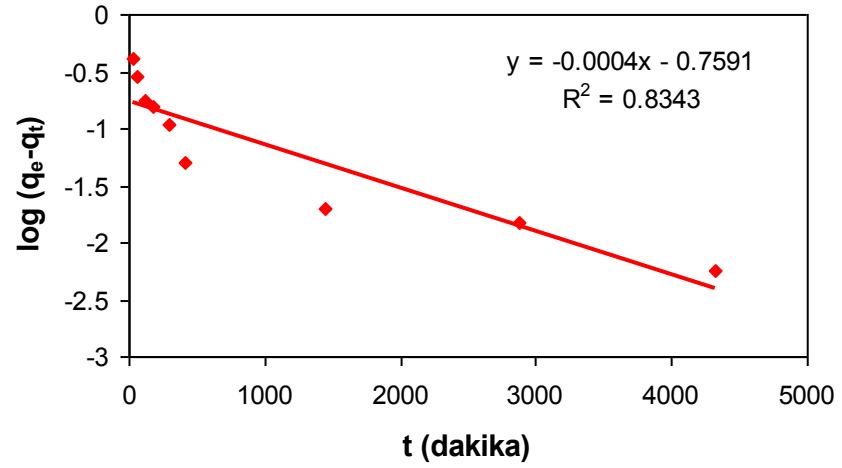
Hidrojel ürünlerinin kinetik modellerini belirlemek için çizilen grafikler kullanılarak elde edilen denklemlerden, hidrojellerin Cu^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için, pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellerine ait parametreler hesaplanarak, Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3: Pseudo birinci dereceden ve pseudo ikinci dereceden kinetik modellere göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları

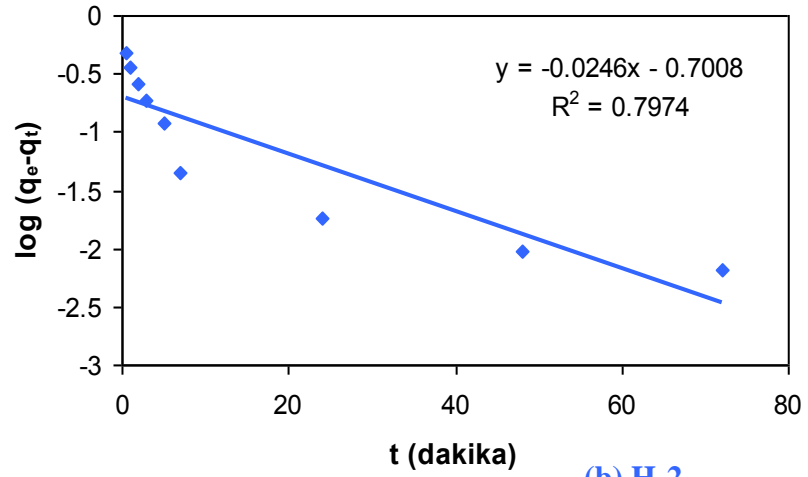
Hidrojel	İyon	q_e (Deneysel)	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
			R^2	q_e (Teorik)	k_1	R^2	q_e (Teorik)	k_2
H-05	Cu^{2+}	1,860	0,8057	0,374	$6,909 \cdot 10^{-4}$	0,9996	1,858	$11,70 \cdot 10^{-3}$
H-2	Cu^{2+}	2,100	0,7623	0,880	$6,909 \cdot 10^{-4}$	0,9995	2,134	$3,397 \cdot 10^{-3}$
H-4	Cu^{2+}	2,110	0,8196	1,165	$4,79 \cdot 10^{-2}$	0,9979	2,206	$1,683 \cdot 10^{-3}$
H-05	Pb^{2+}	0,557	0,8343	0,174	$9,212 \cdot 10^{-4}$	0,9999	0,562	$2,576 \cdot 10^{-2}$
H-2	Pb^{2+}	0,588	0,7974	0,200	$9,212 \cdot 10^{-4}$	0,9998	0,596	$1,874 \cdot 10^{-2}$
H-4	Pb^{2+}	0,588	0,7952	0,211	$6,909 \cdot 10^{-4}$	0,9997	0,590	$1,910 \cdot 10^{-2}$



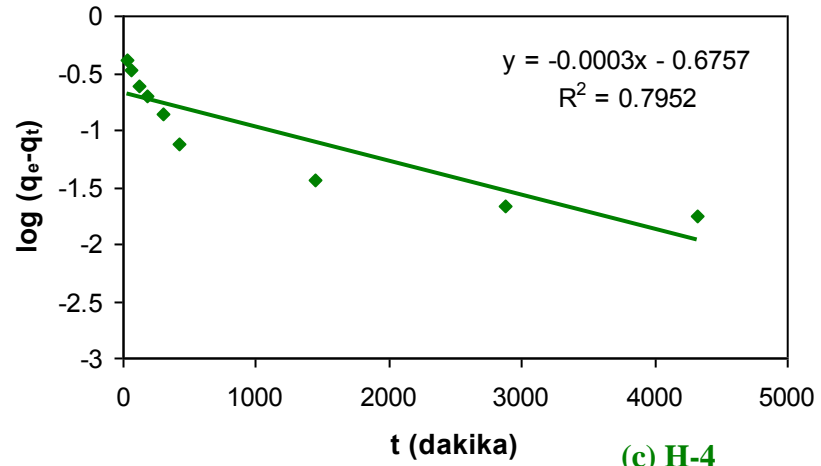
Şekil 5.7: Cu^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojenlerinin pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



(a) H-05

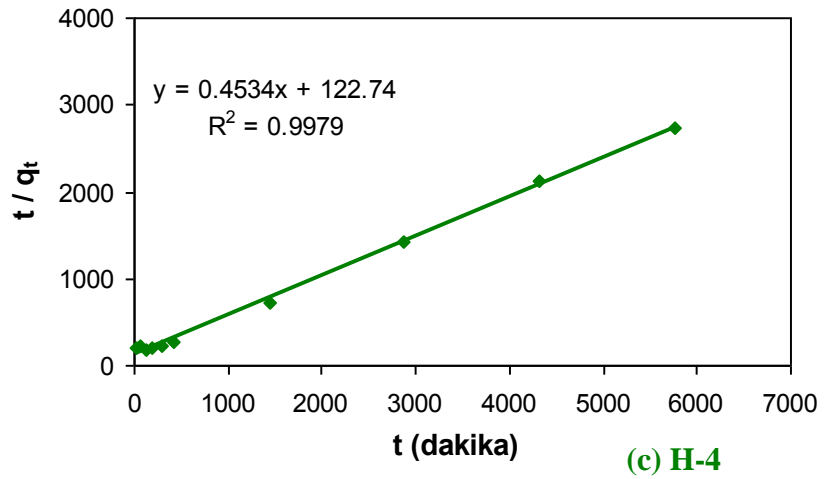
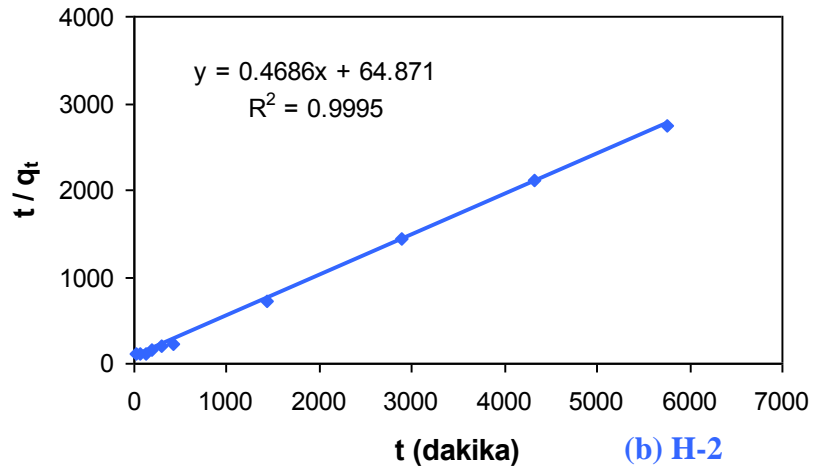
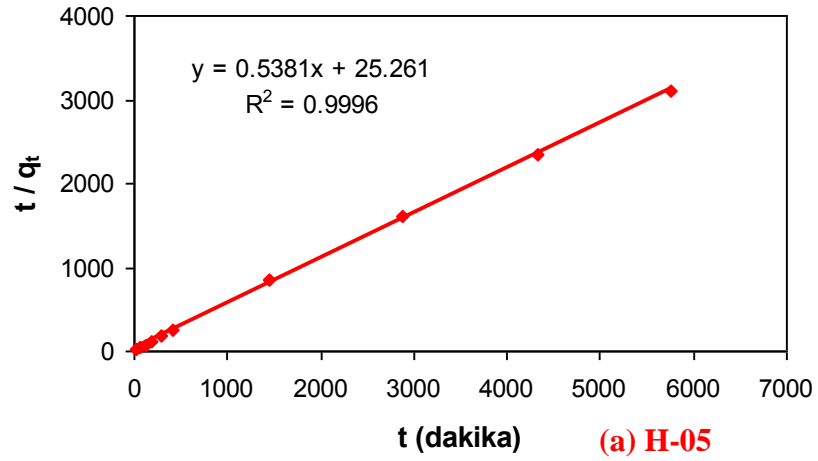


(b) H-2

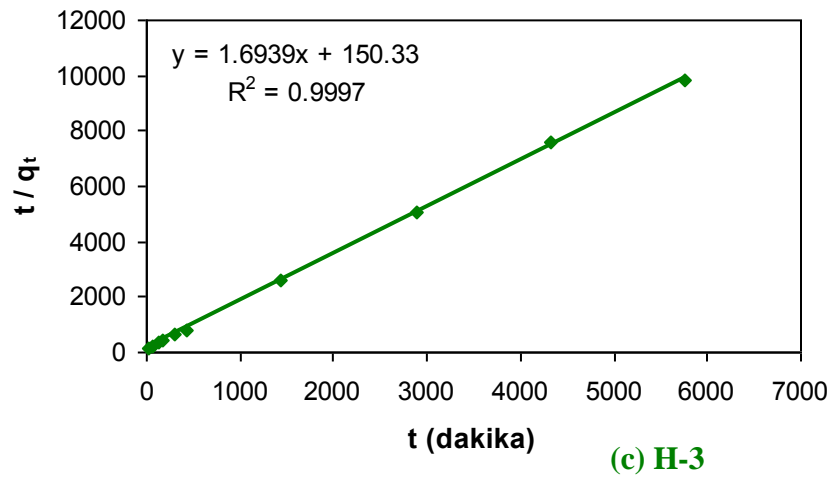
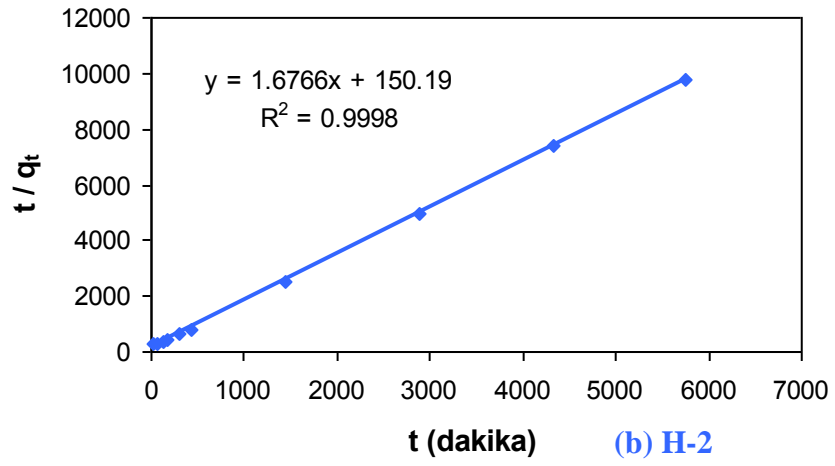
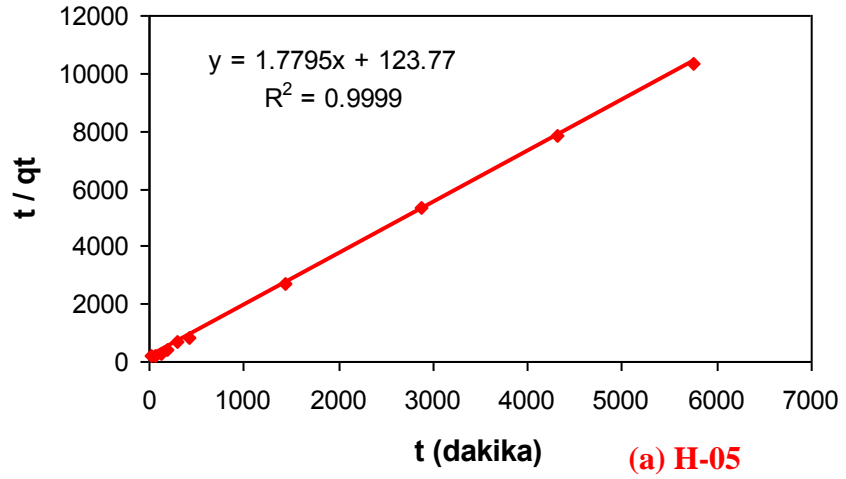


(c) H-4

Şekil 5.8: Pb^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojenlerinin pseudo birinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.9: Cu²⁺ adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojenlerinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği



Şekil 5.10: Pb^{2+} adsorpsiyonu için a) H-05 b) H-2 c) H-4 hidrojenlerinin pseudo ikinci dereceden modele göre adsorpsiyon kinetiği

Tablodan ve grafiklerden açıkça görüldüğü gibi NVP-IA kopolimerik hidrojenleri kullanılarak sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu pseudo ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır. Pseudo ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan R^2 değerlerinin tümü 0,99'un üzerindedir. Ayrıca her iki model için hesaplanan teorik denge iyon tutma kapasitesi (q_e) değerleri incelendiğinde, pseudo ikinci dereceden kinetik model için hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel değerler ile birebir uyumlu olduğu, pseudo birinci dereceden kinetik model için hesaplanan değerlerin ise, deneysel değerler ile uyumsuz olduğu görülmektedir (Tablo 5.3).

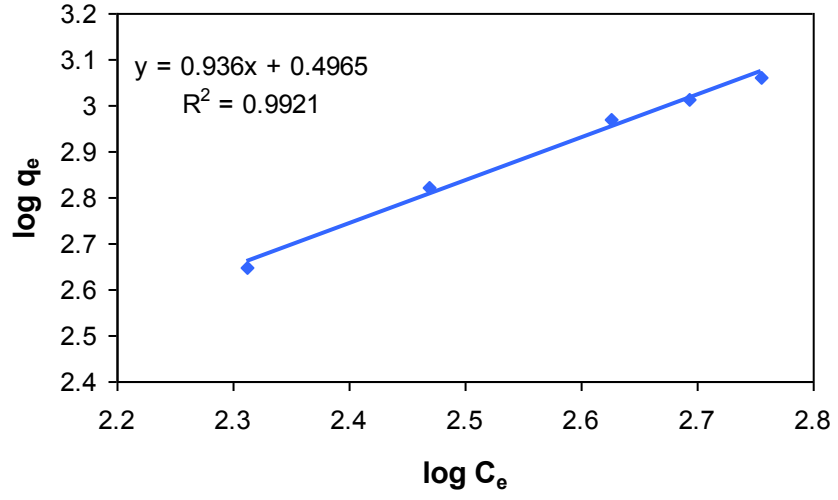
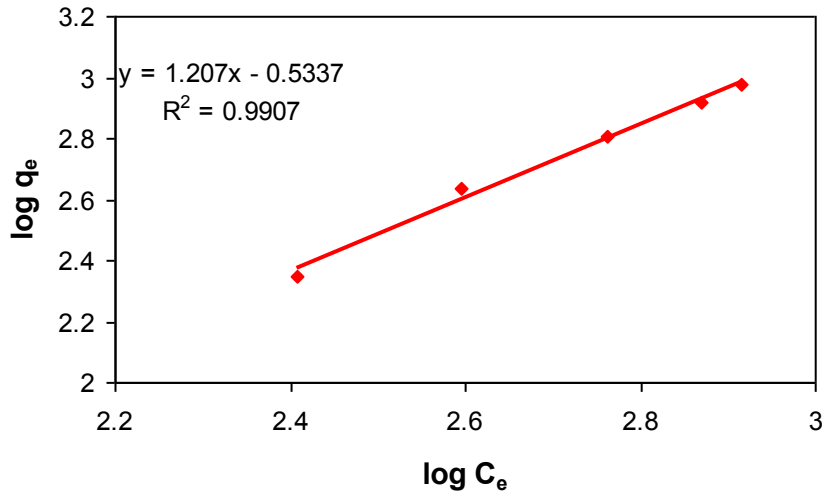
5.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

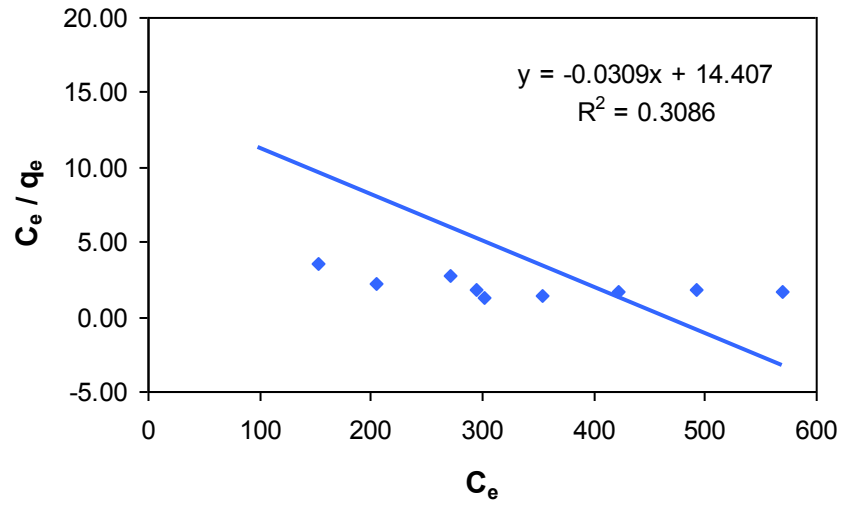
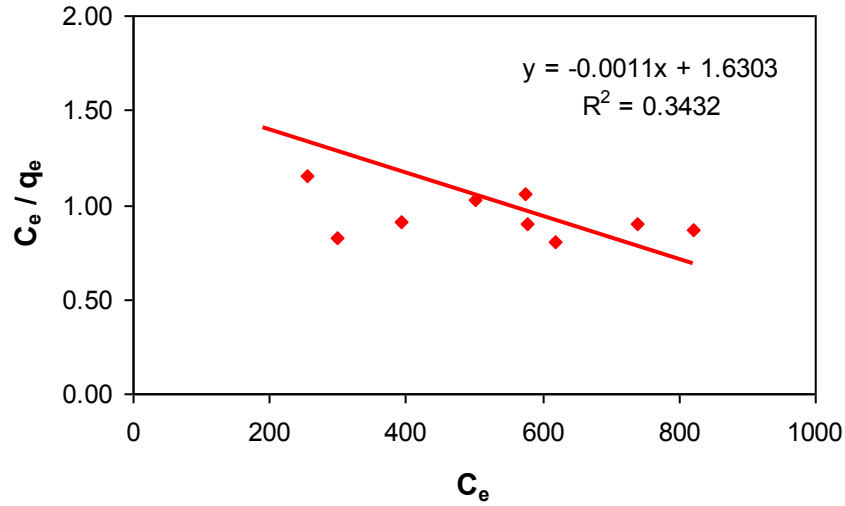
Hidrojel ürünlerinin adsorpsiyon davranışlarını belirlemek üzere, Cu^{2+} ve Pb^{2+} nın farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak, tez kapsamında hazırlanan hidrojenlerden, Deneme 3 ürünü H-2 hidrojenli ile muamele edilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Bölüm 2.2.4.1'de tanımlanan eşitlik 2.15 ve Bölüm 2.2.4.2'de tanımlanan eşitlik 2.18 yardımıyla değerlendirilerek, C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı grafiği çizilerek Langmuir izotermine ve $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasındaki grafik çizilerek hidrojenlerin adsorpsiyon davranışlarının Freundlich izotermine uygunlukları incelenmiştir. Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için çizilen Freundlich ve Langmuir grafikleri sırasıyla Şekil 5.11 ve Şekil 5.12' de gösterilmiştir.

Hidrojel ürünlerinin adsorpsiyon davranışlarını belirlemek için çizilen grafikler kullanılarak elde edilen denklemlerden, hidrojenlerin Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri hesaplanarak, Tablo 5.4' de verilmiştir.

Tablo 5.4: Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

İyon	Freundlich			Langmuir		
	R^2	K	n	R^2	b	q_0
Cu^{2+}	0,9921	3,137	1,1	0,3086	$-2,145 \cdot 10^{-3}$	-32,362
Pb^{2+}	0,9929	1,437	1,1	0,3432	$-6,747 \cdot 10^{-4}$	-909,1

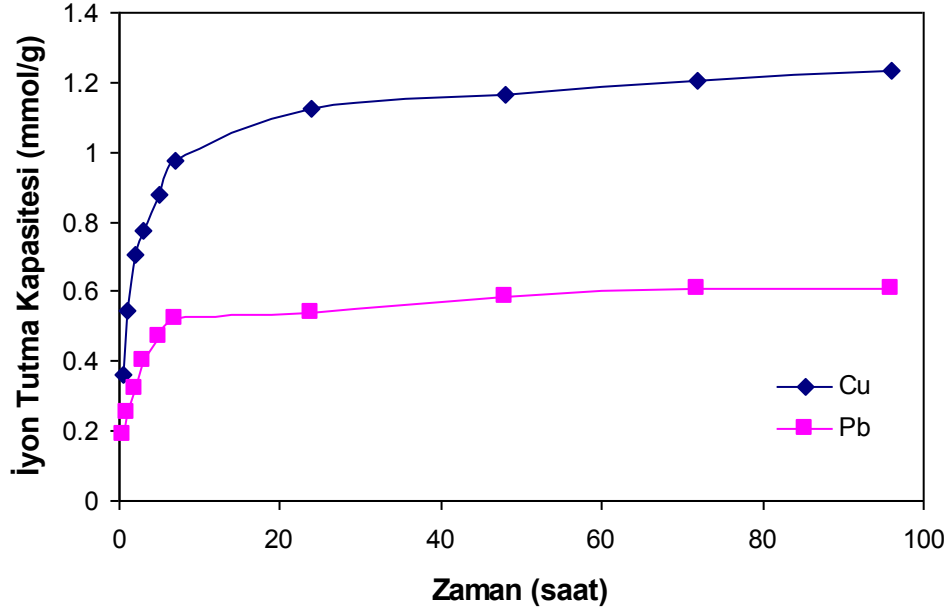
(a) Cu^{2+} (b) Pb^{2+} Şekil 5.11: H-2 hidrojeline ait a) Cu^{2+} b) Pb^{2+} iyonları için Freundlich İzotermi

(a) Cu²⁺(b) Pb²⁺Şekil 5.12: H-2 hidrojeline ait a) Cu²⁺ b) Pb²⁺ iyonları için Langmuir izoterminin

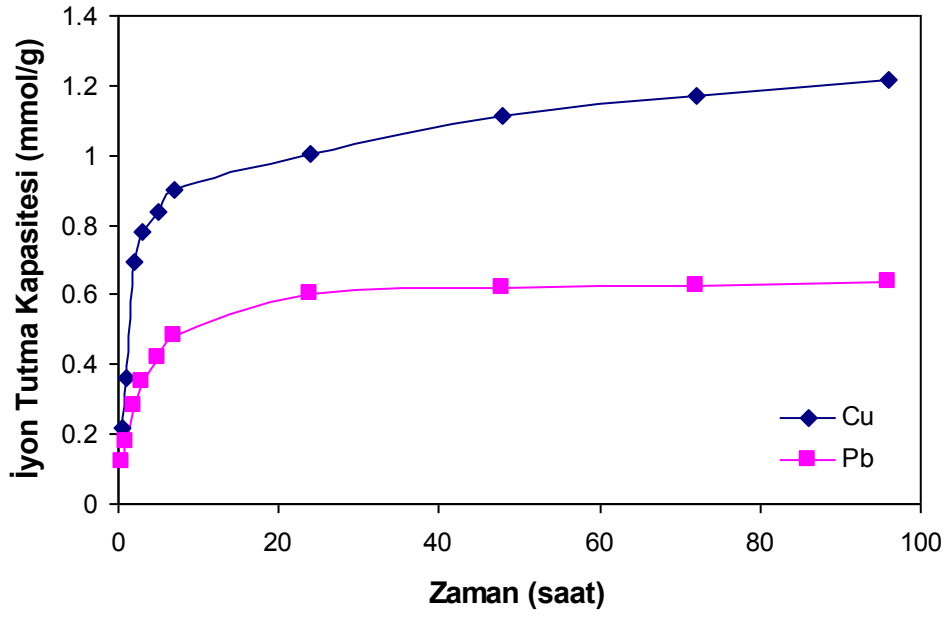
Tablo 5.4, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'den görüldüğü gibi, Freundlich İzoterminin için R^2 değerleri 0,99'un üzerindedir. Langmuir izoterminin için ise R^2 değerleri, Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonları için sırasıyla, 0,3086 ve 0,3432 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, NVP-IA kopolimerik hidrojelleri kullanılarak sulu çözeltilerden Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Elde edilen bu bilgiye dayanarak, iyonların adsorpsiyonunun, adsorpsiyon merkezlerinin birbirlerinden farklı olduğu heterojen adsorban yüzeylerinde meydana geldiği, yüzeye tutunan iyonlar ile adsorban arasında ise zayıf fiziksel bağlar oluştuğu yorumunu yapabiliriz.

5.2.4. Hidrojellerin İyon Tutuma Kapasitelerinin Zamana Göre Değişiminin Yarışmalı Olarak İncelenmesi

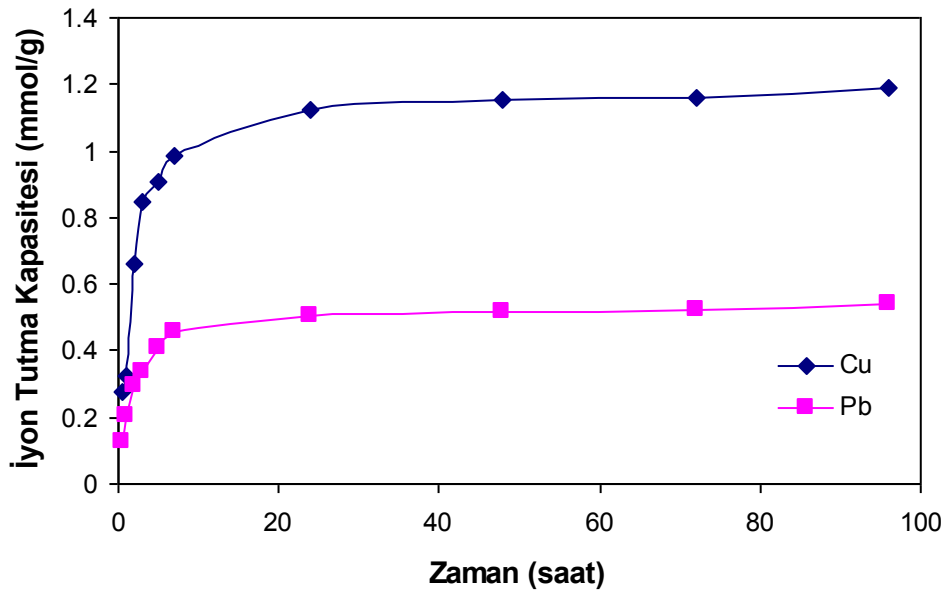
Hidrojel ürünlerinin, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada ve eşit miktarda içeren çözeltilerinden adsorpsiyonu zamana bağlı olarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.13-Şekil 5.15' de gösterilmiştir.



Şekil 5.13:H-05 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları



Şekil 5.14:H-2 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları



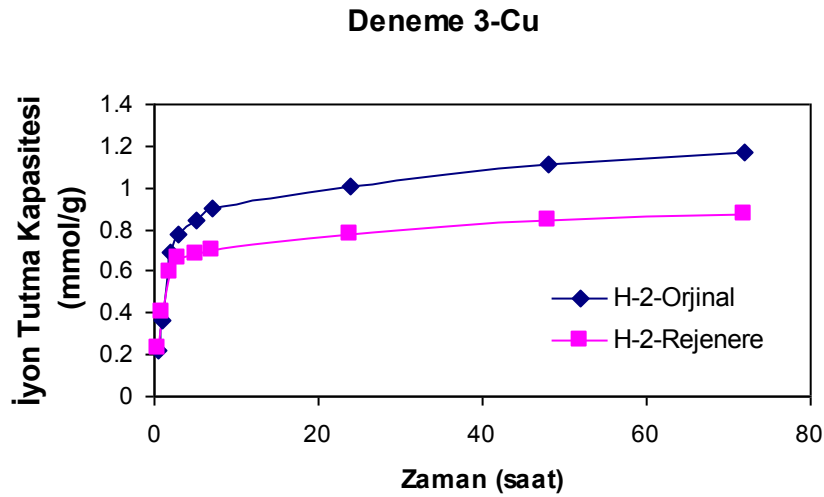
Şekil 5.15:H-4 hidrojeline ait yarışmalı iyon tutma sonuçları

Şekil 5.13-Şekil 5.15' den görüldüğü gibi, Deneme 1, Deneme 3 ve Deneme 5 ürünü NVP-IA kopolimerik hidrojellerinin tümü, Cu^{2+} iyonunu, Pb^{2+} iyonuna göre yaklaşık iki kat daha fazla adsorplamaktadır. Bu durum muhtemelen, bakır iyonuna göre daha büyük iyon çapına sahip olan kurşun iyonunun, çapraz bağlı hidrojel yapısında mevcut karboksil iyonları ile etkileşiminin, bakır iyonuna göre daha güç olmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, bu iki iyon için düşünüldüğünde, tez kapsamında

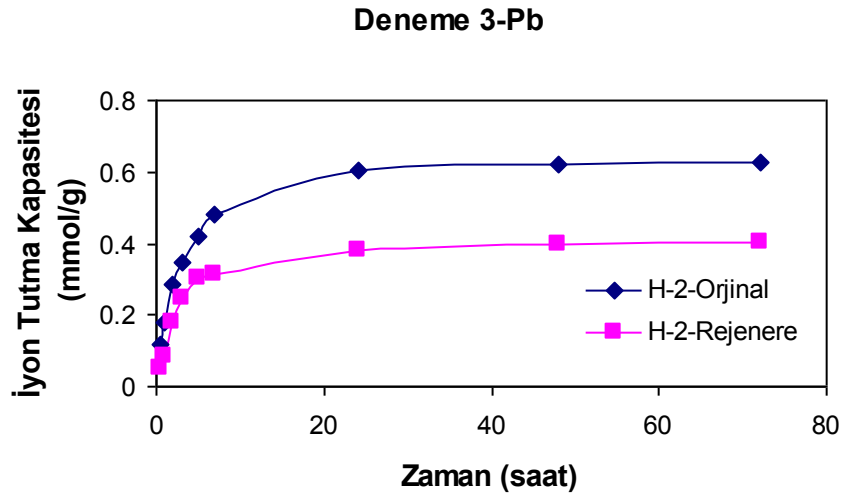
hazırlanmış olan NVP-IA kopolimerik hidrojellerinin Pb^{2+} iyonuna karşı belli oranda bir seçiciliğinin olduğundan söz edilebilir.

5.2.5. Hidrojellerin Rejenerasyonu

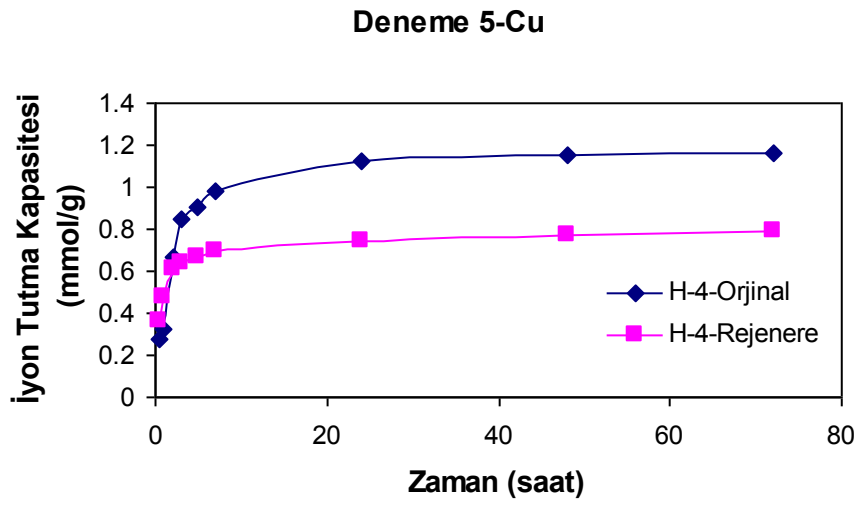
Hidrojel ürünlerinin adsorpsiyon işlemi ardından tekrar kullanılabilirliklerini incelemek üzere, ilk olarak hidrojeller asit ile rejenere edilmiştir. Daha sonra rejenere ürünler, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını bir arada bulunduran çözeltilerinden uzaklaştırılmak üzere zamana bağlı adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 16-Şekil 19’ da verilmiştir. Metal adsorpsiyonu denemelerinde kullanılan H-05, H-2 ve H-4 hidrojellerinin rejenere edilebilirlikleri denenmiştir. Bu üç hidrojelden H-05 dışında kalan iki hidrojel asit ile rejenere edilebilmiş ve tekrar metal iyonu adsorpsiyonunda kullanımları denenmiştir. Ancak %0,5 çapraz bağlama vasıtası kullanılarak hazırlanan Deneme 1 ürünü H-05 hidrojelini, asit çözeltisi içerisinde dağılmış ve çözeltilerden geri kazanılması mümkün olmamıştır. Dolayısıyla bu hidrojin rejenere edilerek tekrar metal adsorpsiyonu denemelerinde kullanımı mümkün olmamıştır. H-2 ve H-4 hidrojellerine ait metal iyonu adsorpsiyon sonuçları Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla, Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19’ da orijinal ve rejenere örnekler için karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



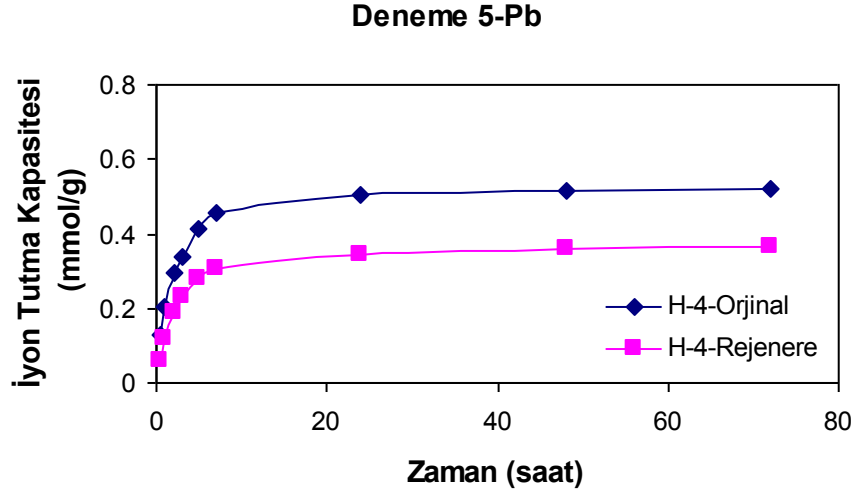
Şekil 5.16: Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 3 ürünü hidrojin Cu^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi



Şekil 5.17:Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 3 ürünü hidrojel için Pb^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi



Şekil 5.18:Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 5 ürünü hidrojel için Cu^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi



Şekil 5.19:Orijinal ve rejenere edilmiş Deneme 5 ürünü hidrojinin Pb^{2+} tutma kapasitesinin zamanla değişimi

Yukarıdaki grafikler incelendiğinde rejenere ürünlerin iyon tutma kapasitelerinin, orjinallerine göre azalma gösterdiği görülmektedir. Rejenerasyon sırasında asit ile muamele edilen hidrojellerden metal iyonlarının tamamen geri alınamaması, rejenere örneklerde iyon tutma kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, hidrojellerin rejenerasyon sonunda iyon tutma kapasitelerinde %25-30 oranında bir düşüş gözlenmektedir. Çapraz bağlı hidrojel yapısı içerisinde asitle rejenerasyon işlemi ile ağır metal iyonlarının tamamen geri alınması mümkün olamamakta ve bu durumda rejenere ürünlerin iyon tutma kapasitelerinde düşüşe neden olmaktadır. Ancak asitle muamele süresinin uzatılması, asit derişiminin değiştirilmesi şeklinde farklı parametrelerin etkisi incelenerek hidrojellerin rejenerasyon etkinliklerinin artırılması yönünde çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirmiş olduğumuz denemeler, %1 çapraz bağlayıcı oranında ve daha yüksek oranlarda çapraz bağlayıcı ile çalışılarak hazırlanan hidrojellerin rejenere edilebilir oldukları ve tekrar kullanımlarının mümkün olduğu sonucunu ortaya çıkartmaktadır.

5.3. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, NVP ve IA monomerlerinden farklı çapraz bağlayıcı oranlarında çalışılarak beş adet kopolimerik hidrojel serbest radikal katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin, mekanik özellikleri, su

absorplama kapasiteleri tayin edilmiştir. Ayrıca, bu hidrojellerin sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmada kullanımları denenmiştir. Beklenildiği gibi hidrojellerin su absorplama kapasiteleri, artan çapraz bağlama vasıtası oranı ile azalırken mekanik dayanımları artmıştır. Hidrojellerin metal iyonu adsorplama kapasiteleri arasında belirgin bir farklanma mevcut değildir. Ancak, hidrojellerin zamana bağlı olarak metal iyonu adsorplama kapasitelerinin yarışmalı olarak incelendiği denemelerden elde edilen sonuçlar, tüm hidrojellerin Cu^{2+} iyonu adsorplama kapasitelerinin Pb^{2+} iyonu adsorplama kapasitelerinden yaklaşık iki kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Hidrojellerin Pb^{2+} adsorpsiyonu Cu^{2+} adsorpsiyonundan az olmakla birlikte, yarışmalı iyon tutma sonuçları incelendiğinde, Pb^{2+} adsorpsiyonunda bir azalma olmadığı görülmektedir. Bu da bize sentezlemiş olduğumuz hidrojellerin Pb^{2+} iyonuna karşı selektivitesi olduğunu göstermektedir. En düşük çapraz bağlayıcı oranı olan %0,5 çapraz bağlayıcı oranında hazırlanan hidrojel (H-05), diğer hidrojellere göre çok daha yüksek su absorplama kapasitesi değerine sahiptir. Su absorplama özelliğinden yararlanarak kullanılacak alanlarda, bu hidrojel diğerlerine göre daha üstündür denilebilir. Ancak, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, hidrojeller arasında, adsorpsiyon kapasitesi açısından bir fark gözlenmediğinden, hidrojelin rejenere edilebilirliği ve mekanik dayanımı önem kazanmaktadır. H-05 dışında kalan hidrojellerin tümü rejenere edilebilmiştir. Bu hidrojellerin mekanik dayanımları da artan çapraz bağlayıcı oranına bağlı olarak artmaktadır. Dolayısıyla, hidrojelin kullanım alanı sulu çözeltilerden ağır metal iyonu adsorpsiyonu olarak belirlendiğinde, çapraz bağlama vasıtası miktarının kullanılan monomer miktarına göre molce %1'in üzerinde olmasının gerekli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. SAÇAK M., Ekim 2010, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 978-475-8640-27-0,5.baskı.
2. SAÇAK M., Ağustos 2005, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, 978-975-8895-82-2, 1.baskı.
3. BEŞERGİL, B., Ekim 2008, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 978-975-8640-35-5, 2.baskı.
4. MUSTAFAEV, M., Ekim 2001, *Polimer Kimyası*, Seç Yayın Dağıtım, 978-975-7670-31-5, 24. Baskı.
5. DE ROSSI, D., KAJIWARA , K., OSADA , Y., YAMAUCHI A., 1991, *Polymer Gels: “Fundamentals and Biomedical Applications”*, Plenum Press, New York.
6. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 1997, Interaction of Nicotine and Its Pharmaceutical Derivatives with Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels, *J. App. Polym. Sci.*, Vol.66, 733-739.
7. BAJPAI, S.K., SONKUSLEY, J., 2002, Hydrogels for Oral Drug Delivery Peptides: Synthesis and Characterization, *J. App. Polym. Sci.*, Vol.83, 1717-1729.
8. PARK, K., SHALABLY, S. W. W., PARK ,H., Mayıs 1993, *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*, Technomic Publishing Co. Inc., 978-156676004-1, 1.baskı.
9. PEPPAS, N. A., MIKOS, A. G., 1986, Preparation Methods and Structure of Hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol.1, 2-19.
10. RATNER, B. D., PEPPAS, N. A., 1986, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, *Hydrogels Surfaces*, Vol.1, 85-93.
11. TANRIVERDİ F., 2007, *Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi*, Yükek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

12. HENNINK, W. E., VAN NOSTRUM, C.F., 2002, Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol.54.1, 13-36.
13. ÖGÜT, H.G., 2006, *Yüksek Oranda Şişebilen Kimyasal Çapraz Bağlı Akrlamid/İtakonik Asit Hidrojellerinde Su ve Model Molekül Soğurumunun Temellerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
14. KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö. B., SARAYDIN, D., 2002, Swelling Equilibria and Dye Adsorption Studies of Chemically Crosslinked Super Absorbent Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels, *European Polymer Journal*, Vol.38, 2133-2141.
15. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., 2002, Swelling Studies of Super Water Retainer Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels Crosslinked by Trimethylolpropane triacrylate and 1,4-Butanediol Dimethacrylate, *Polymer Bulletin*, Vol.48.3, 299-307.
16. RUDIN, A., 1982, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press.
17. ÖZKAHRAMAN, B., 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
18. BASAN, S., 2001, *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 28-36
19. KIM, J.J. , LEE, M.Y., KIM, S.X., 2003, Preparation and Characterization of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide)/Poly(Ethylenoxide) semi-Interpenetrating Polymer Networks, *J. Appl. Polm. Sci.*, Vol.90, 3032-3036.
20. ŞEMDİNOĞLU F., 2011, *Çapraz Bağlı PEEC ve PEEC-ko-PS_t Polimerlerinin Şişme Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
21. MARK, J. E., ERMAN, B., 1988, *Rubberlike Elasticity a Molecular Primer*, John Wiley and Sons-Interscience, 0471614998.

22. PEPPAS, N. A., MIKOS, A.G., 1986, Preparation Methods and Structure of Hydrogels, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Peppas NA (editor), vol:1, Fundamentals, CRC Press, Florida.
23. TANAKA, T., 1985, Phase Transition in Polymer Gels , *Sci. Am.*, Vol.7, 110-112.
24. MATSUDA, A., SATO, J., YASUNAGA, H., OSADA, Y., 1994, Order-Disorder Transition of a Hydrogel Containing an n-Alkyl Acrylate, *Macromolecules*, Vol.27.26, 7695-7698.
25. TANAKA, T., FILLMORE, D. J., 1979, Kinetics of Swelling of Gels, *Journal of Chemical Physics*, Vol.70.3, 1214.
26. OKAY, O., SAYIL, Ç., 2001, Macroporous Poly(N-Isopropyl Acrylamide) Network Formation Conditions, *Polymer*, Vol.42, 7639-7652.
27. EMİK, S., 2003, *Uyariya Duyarlı Hidrojeller*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
28. PEPPAS, N.A., 1987, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press. Boca Raton, Florida.
29. HARLAND, R., PRUD'HOMME, R. K., 1992, *Polyelectrolyte Gels Properties Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington, 08412-2176-6.
30. YOUNG, D.Y., YOUNG, C.B., 1998, Volume-Phase Transition of Submicron-Sized N-Isopropylacrylamide/N-Tert-Butylacrylamide Particles by Photon Correlation Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.67, 2087-2092.
31. PETROVIC, S. C., ZHANG, W., CISZKOWSKA, M., 2000, Preparation and Characterization of Thermoresponsive Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels: Studies With Electroactive Probes, *Anal. Chem.*, Vol.72, 3449-3454.

32. TIAN, Q., ZHAO, X., TANG, X., ZHANG, Y., 2003, Hydrophobic Association and Temperature and pH Sensitivity of Hydrophobically Modified Poly(N-Isopropylacrylamide/Acrylic Acid) Gels, *Journal of Applied Science*, Vol.87, 2406-2413.
33. KIM, B., PEPPAS, N.A., 2002, Effect of Crosslinking Level on Properties of Poly(Metacrylic Acid-co-Metacryloxyethyl Glycozyt) Hydrogel, *Macromolecules*, Vol.35, 9545.
34. KATAYAMA, S., MYOGA, A., AKAHORI, Y., 1992, Swelling Behaviors of Amphoteric Gels and The Dissociation Mechanisms, *Polymer Bulletin*, Vol.2, 227-233.
35. TANAKA, T., 1992, Phase Transitions of Gels, 1-21, Polyelectrolyte Gels, *ACS Symposium Series 480*.
36. EVMENENKO, G., ALEXEV V., BUDTOVA T., , BUYANOV A., and FRENKEL S., 1999, Swelling-Induced Changes of Polyelectrolyte Gels, *Polymer*, Vol.40.11, 2975-2979.
37. ENDE, M.T., PEPPAS, N.A., 1997, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(Acrylic Acid) and Poly(Acrylic Acid-co-2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels. II. Diffusion and release studies. *Journal of Controlled Release*, Vol.48, 47-56.
38. DALARAN, M., EMİK, S., GÜÇLÜ, G., İYİM, T. B., ÖZGÜMÜŞ, S., 2011, Study on a Novel Polyampholyte Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels: Synthesis, Characterization and Investigation of Removal of Indigo Carmine From Aqueous Solution, *Desalination*, Vol.279, 170–182
39. JIN. S., BIAN. F., LIU M., CHEN, S., LIU, H., 2009, Swelling Mechanism of Porous P(VP-co-MAA)/PNIPAM Semi-IPN Hydrogels With Various Pore Sizes Prepared by a Freeze Treatment, *Poly Int.*, Vol.58, 142-148.

40. SWAMI, S.N., 2004, *Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies*, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia188.
41. ASIL, D., 2006, *Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
42. KAYAMAN, N., HAMURCU, E.E.G., UYANIK, N., BAYSAL, B.M., 1999, Interpenetrating Hydrogel Network Based on Polyacrylamide and Poly(Itaconic Acid): Synthesis and Characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol.200.1, 231-238.
43. OSTROHA, J., PONG, M., LOWMAN, A., DAN, N., 2004, Controlling the Collapse/Swelling Transition in Charged Hydrogels, *Biomaterials*, Vol.25.18, 4345-4353.
44. PEPPAS, N., A., KHARE, A., R., 1993, Preparation, Structure and Diffusional Behaviour of Hydrogels in Controlled Release, *Adv. Drug Deliver. Tev.*, Vol.11, 1-35.
45. PEPPAS, N.A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., ICHIKAWA, H., 2000, Hydrogels in Pharmaceutical Formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol.50.1, 27-46.
46. ARAS, S., 1998, *İyonlaşabilen Gruplar İçeren N-izopropilakrilamid Kopolimer Jellerinin Sentez ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
47. DEMİRKOL, N., 2006, *Kitosan-Poliakrilamid-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları*, Yüksek Lisans tezi Gazi Üniversitesi.
48. KABRA, B.G., GEHRKE, S.H., SPONTAK, R.J., 1998, Microporous, Responsive HPC Gels 1.Synthesis and microstructure, *Macromolecules*, Vol.31, 2166-2173.

49. QIU, Y., PARK, K., 2001, Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol.53.3, 321-339.
50. ÖZTÜRK, V., OKAY, O., 2002, Temperature Sensitive Poly(N-t-Butylacrylamide-co-Acrylamide) Hydrogels: Synthesis and Swelling Behavior, *Polymer*, Vol.43, 5017-5026.
51. LIU, H. Y., ZHU, X. X. , 1999, Lower Critical Solution Temperatures of N-substituted Acrylamide Copolymers in Aqueous Solutions, *Polymer*, Vol.40.25, 6985-6990.
52. ZHANG, X.Z., ZHUO, R.X., 2002, Synthesis and Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-methyl methacrylate) Hydrogel With Rapid Response, *Materials Letters*, Vol.52, 5-9.
53. XUE, W., CHAMP, S., HUGLIN, M.B., 2001, Network and Swelling Parameters of Chemically Crosslinked Thermoreversible Hydrogels, *Polymer*, Vol.42.8, 3665-3669.
54. KÜÇÜK, İ., 2002, *İki Farklı Uyarıcıya Duyarlı Polimer Jellerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
55. YILDIZ, B., IŞIK, B., KIŞ, M., 2001, Synthesis of Thermoresponsive N-Hydroxymethyl Acrylamide Hdrogels by Redox Polymerization, *Polymer*, Vol.42, 2521-2529
56. YILMAZTÜRK, N.B., 1998, *Temperature and pH Responsive Hydrogels*, Yüksek Lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
57. VARGA, Z., FILIPCSEI, G., SZILAGYI, A., ZRINYI, M., 2005, Electric and Magnetic Field-Structured Smart Composites, *Macromol. Symp.*, Vol.227, 123-133.
58. ZRINYI, M., 2000, Intelligent Polymer Gels Controlled by Magnetic Fields, *Colloid Polym.Sci.*, Vol.278, 98-103.

59. TANAKA, T., NISHIO, I., SUN, S. T., UENO-NISHIO, S., 1982, Collapse of Gels in an Electric Fields, *Science*, Vol.218, 467-469.
60. OSADA, Y., OKUZAKI, H., HORI, H., 1992, Polymer Gel With Electrically Driven Motility, *Nature*, Vol.355, 242-244.
61. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 2000, Relationship Between The Swelling Process and The Releases of Water Soluble Agrochemicals From Radiation Crosslinked Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers, *Polymer Bulletin*, Vol.45.3, 287-294.
62. WU, S. X., HUFFMAN, S. A., YAGER, P., 1992, Synthesis and Characterization of Thermally Reversible Macroporous Poly(N-Isopropyl Acrylamide) Hydrogels, *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, Vol.30, 2121-2129.
63. DAVYDOV, A. B., ERSHOV, Y. A., KHROMOV, G. L., 1992, Polymeric Hydrogel Compounds and Their Application in Restorative Surgery in Cases of Portal Hypertension, *Medical Progress Through Technology*, Vol.18, 1-7.
64. OHARA, N., SAKAI, N., 1985, Water-Solvent Polymer Gels as Controlled Release Agrochemical Carriers, *Chemical Abstracts*, 103: 214P26q, 801.
65. CARDERELLI, N. F., 1980, Monolithic Elastomeric Materials, *Controlled Release Technologies*, Vol.1, 55-127.
66. SHIBANA, T., HO. K., 1987, Highly Water-Absorbing Polymer, *Chemical Abstract*, Vol.106, 33625t, 11.
67. TOKUYAMA, T., MUARATA, M., SENBA, K., 1985, Studies on The Purification of Waste Oils With Highly Water-Absorbent Polymers, *Chemical Abstract*, Vol.102, 1693 14r, 153.
68. ROSEMAN, T. J., CARDARELLI, N. F., 2001 Monolithic Polymer Devices, *Control. Relesae Tech.*, Florida, Vol.11, 46-49.

69. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGİN, D., 2001, *Akıllı Polimerler, Bilim ve Teknik Dergisi*, 52-55.
70. UYSAL, İ., 2001, *Poli(Vinil Eter) Bazlı Ampifilik Hidrojellerin Sentezi ve Kontrollü İlaç Salım Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
71. İZOL, D., 2006, *Hidrofobik Özellikli Poli[2-(Dietilamino) Etilmetakrilat-ko-N-Vinil-2-Pirolidon/Oktadesil Akrilat Hidrojellerinin Sentezi ve Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü.
72. BAYHAN, M., 1997, *Sıcaklığa Duyarlı Hidrojel Matrislere α -kemotripsin İmmobilizasyonu ve Reaktör Koşullarının İmmobilize Sistem Performansına Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
73. OH, K.S., OH, J.S., CHOI, H.S., BAE, Y.C., 1998 Effect of Crosslinking Density on Swelling Behaviour of NIPA Gel Particules, *Macromolecules*, Vol.31.21, 328-7335.
74. ÇİÇEK, H., 1998, *Poliakrilat Bazlı Hidrojel Matrislerin Sentezi ve Enzim İmmobilizasyonunda Kullanımı*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
75. GÜÇLÜ, K., 1999, *pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
76. MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D., 1997, *Physical Chemistry, A Molecular Approach*. Edward Brothers Inc., United States of America.
77. RICHARDSON, J. F., HARKER, J.H., BACKHURST, J.R., July 2002, *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*, Butterworth-Heinemann. Oxford. USA, 978-0-7506-4445-7, 5th Edition.
78. ADAMSON A.W., GAST A. P., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Inc., 978-0471148739, 6th Edition.

79. SMITH, J., M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill International Book, 978-0070587106, 3rd Edition.
80. BENEFIELD, L. D., JUDKINS, J. F., WEAND, B. L., 1981. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc, 978-0137229758, 1st Edition.
81. HO, Y.S., McKAY, G., 1998, Sorption Of Dye From Aqueous Solution by Peat., *Chem. Eng. J.*, Vol.70, 115–124.
82. BALCI, B., 2007, *Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli Ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi*, Çukurova Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
83. CHU, H. C., CHEN, K.M., 2002. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes By Biomass, *Process Biochem.*, Vol.37.6, 595-600.
84. LEWINSKY, A.A., 2007, *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.
85. Lİ, W., ZHANG, L., PENG, J., Lİ, N., ZHANG, S., GUO, S., 2008, Tobacco Stems as A Low Cost Adsorbent For The Removal of Pb(II) From Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies, *Industrial Crops and Products*, Vol.28, 294-302
86. RAO, M.M., RAMANA, D.K., SESHAI AH, K., WANG, M. C., CHANG CHIEN, S.W., 2009, Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from Phaseolus Aureus Hulls, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.166, 1006-1013.
87. GÜNEREN. E., 2010, *Sulu Çözeltilerdeki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
88. CONDON, J.B., 2006, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory, *Elsevier*, 978-0-444-51964-1, 1st Edition.
89. YENER, J., Aksu, Z., 1999, Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, *Engineering and Environmental Science*, Vol.23, 93-104.

90. KARABOYACI, M., 2010, *Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
91. UZUN, İ., GÜZEL, F., 2000, Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon and Comparison of Percent Adsorption Results of Activated Carbon with Those of Some Other Adsorbents, *Turk J. Chem.*, Vol.24, 291-297.
92. ZHOU, X., XUE, X., JIANG, W., 2011, Study on Adsorption of Heavy Metal Ion in Metallurgical Wastewater by Sepiolite, *2nd International Conference on Environmental Science and Development IPCBEE*, Vol.4, 100-103.
93. ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, E., 2004, The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.280, 309–314.
94. HONGPING, H., JIUGAU, G., XIANDE, X., JINLIAN P, 2000., Experimental Study of The Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals, *Chinese Journal of Geochemistry*, Vol.19.2,105–109.
95. SINGH, S., P., MA, L., Q., HARRIS, W.G., 2001, Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay, *Journal of American Quality*, Vol.30, 1961–1968.
96. STAFIEJ, A., PYRZYNSKA, K., 2007, Adsorption of Heavy Metal Ions with Carbon Nanotubes, *Separation and Purification Technology*, Vol.58, 49–52.
97. BİLGİN, A., BALKAYA, B., 2003, Atıksudan Kurşun Adsorbsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, *Çev. Kor.*, Cilt:12.47, 1-4.
98. SUN, G., SHI, W., 1998, Sunflower Stalks as Adsorbents for The Removal of Metal Ions from Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.37, 1324-1328.
99. KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C., 2003, Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd(II) From Aqueous Solution, *Advances in Environmental Research*, Vol.7, 471-478.

100. MOUNI, L., MERABET, D., BOUZAZA, A., BELKHIRI, L., 2011, Adsorption of Pb(II) From Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed From Apricot Stone, *Desalination*, Vol.276, 148–153.
101. GUO, X., ZHANG, S., SHAN, X., 2008, Adsorption of Metal Ions on Lignin, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.15, 134–142.
102. GÜÇLÜ, G., GÜRDAĞ, G., ÖZGÜMÜŞ, S., 2003, Competitive Removal of Heavy Metal Ions by Cellulose Graft Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.90, 2034-2039.
103. ÇAVUŞ, S., GÜRDAĞ, G., YAŞAR, M., GÜÇLÜ, K., GÜRKAYNAK, M.A., 2006, The Competitive Heavy Metal Removal by Hydroxyethyl Cellulose-g-poly(acrylic acid) Copolymer and Its Sodium salt: The Effect of Copper Content on The Adsorption Capacity, *Polymer Bulletin*, Vol.57, 445-456.
104. GÜÇLÜ, G., AL, E., İYİM, B., T., EMİK, S., ÖZGÜMÜŞ, S., ÖZYÜREK, M., 2010, Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Starch-graft-acrylic Acid/Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels, *Polymer Bulletin*, Vol.65, 33-346.
105. KELEŞ, S., GÜÇLÜ, G., 2006, Competitive Removal of Heavy Metal Ions by Starch-graft-acrylic Acid Copolymers, *Polymer Plastics and Technology*, Vol.45, 365-371.
106. GÜÇLÜ, G., KELEŞ, S., 2006, Removal of Cu²⁺ Ions From Aqueous Solutions by Starch-graft-acrylic Acid Hydrogels, *Polymer Plastics and Technology*, Vol.45, 55-59.
107. GÜÇLÜ, G., GÜÇLÜ, K., KELEŞ, S., 2007, Competitive Removal of Nickel (II), Cobalt (II), and Zinc (II) Ions From Aqueous Solutions by Starch-graft-acrylic acid Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.106, 1800-1805.
108. NGAH, W., S., W., ENDUD, C., S., MAYANAR, R., 2002, Removal of Copper(II) Ions From Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-linked Chitosan Beads, *Reactive and Functional Polymers*, Vol.50,181-190.

109. MISHRA D., K., TRIPATHY, J., SRIVASTAVA, A., MISHRA, M., M., BEHARI, K., 2008, Graft Copolymer (chitosan-g-N-vinyl formamide): Synthesis and Study of Its Properties Like Swelling, Metal Ion Uptake and Flocculation, *Carbohydrate Polymers*, Vol.74, 632-639.
110. ZHAO, C., S., YANG, K., G., LIU, X., D., NOMIZU, M., NISHI, N., 2004, DNA-Immobilized Porous Polysulfone Beads for Organic Compounds and Heavy Metal Ion Removal, *Desalination*, Vol.170.3, 2004, 263-270.
111. KAŞGÖZ, H., DURMUŞ, A., KAŞGÖZ, A., 2008, Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogel Nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.19.3, 213-220.
112. KARADAĞ, E., SARAYDIN, E., GÜVEN, O., 1995, Behaviors of Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels in Uptake of Uranyl Ions from Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, Vol.30.20, 3747-3760.
113. ÖZAY, Ö., EKİCİ, S., BARAN, Y., AKTAŞ, N., ŞAHİNER, N., 2009, Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels, *Water Research*, Vol.43.17, 4403-4411.
114. ÖZKAHRAMAN, B., ACAR, I., GÜÇLÜ, K., GÜÇLÜ, G., 2011, Synthesis of Zn(II) Ion-imprinted Polymeric Adsorbent for Selective Removal of Zinc From Aqueous Solutions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.50, 216-219.
115. YAŞAR, M., DELİGÖZ, H., GÜÇLÜ, G., 2011, Removal of Indigo Carmine and Pb (II) Ion from Aqueous Solution by Polyaniline, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.50, 882-892.
116. YETİMOĞLU, E.K., KAHRAMAN, M.V., ERCAN, Ö., AKDEMİR, Z.S., APOHAN, N.K., 2007, N-vinylpyrrolidone/Acrilic Acid/2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Based Hydrogels: Synthesis, Characterization and Their Application in The Removal of Heavy Metals, *Reactive and Functional Polymers*, Vol.67.5, 451-460.

117. EL-HAG ALI, A., SHAWKY, H., A., ABD EL REHIM, H., A., HEGAZY, E., A., 2003, Synthesis and Characterization of PVP/AAC Copolymer Hydrogel and its Applications in The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, *European Polymer Journal*, Vol.39.12, 2337-2344
118. ESSAWY, H., A., IBRAHIM, H., S., Synthesis and Characterization of Poly (vinylpyrrolidone-co-Methylacrylate) Hydrogel for Removal and Recovery of Heavy Metal Ions from Wastewater, *Reactive and Functional Polymers*, Vol.61.3, 421-432.
119. INAM, R., ÇAYKARA, T., ALAN, Ş., Ş., 2003, Polarographic Determination of The Competitive Adsorption of U(VI), Pb(II) and Cd(II) on Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-citric acid) Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.89.8, 2019-2024.
120. ÇAYKARA, T., İNAM, R., 2003, Determination of the Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions on Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) Hydrogels by Differential Pulse Polarography, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.89, 2013–2018.
121. N-Vinil-2-Pirolidon [online], www.basf.com, [Ziyaret Tarihi: 19.02.2012].
122. Itaconic acid [online], http://en.wikipedia.org/wiki/Itaconic_acid, [Ziyaret Tarihi: 19.02.2012].
123. N,N'-Methylenebisacrylamide [online], <http://en.wikipedia.org/wiki/N,N'-Methylenebisacrylamide> [Ziyaret Tarihi: 19.02.2012].
124. Ammonium Persulfate [online], http://msds.fmc.com/msds/100000010587-MSDS_US-E.pdf, [Ziyaret Tarihi: 19.02.2012].
125. Tetramethylethylenediamine [online], <http://en.wikipedia.org/wiki/Tetramethylethylenediamine>, [Ziyaret Tarihi: 19.02.2012].
126. GEEVER, L., M., DEVINE, D., M., NUGENT, J., D., KENNEDY, J., E., LYONS, J., G., HIGGINBOTHAM, C., L., 2006, “The Synthesis, Characterisation, Phase Behaviour and Swelling of Temperature Sensitive

Physically Crosslinked Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)/Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels, *European Polymer Journal*, Vol.42, 69–80.

127. ERDİK, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Yayınevi, Ankara, ISBN: 9757373041.
128. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., 1966, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York.

ÖZGEÇMİŞ

21.08.1986 yılında Kırklareli' nde doğdum. İlköğrenimimi Cumhuriyet İlköğretim Okulu' nda tamamladıktan sonra, 1997 yılında Anadolu Lisesi sınavlarını kazanarak, ortaokul ve liseyi Kırklareli Anadolu Lisesi' nde tamamladım. 2004 yılında Kırklareli Anadolu Lisesi' nden mezun olup aynı yıl Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nü kazandım. 2008 yılında lisans öğrenimimi tamamladım ve aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalı' nda yüksek lisans eğitime başladım. 2009 yılında T.C. Ziraat Bankası A.Ş.' de meslek hayatıma başladım ve halen Ziraat Bankası Kırklareli Şubesi' nde çalışmaya devam ediyorum.