



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SICAKLIĞA DUYARLI KOPOLİMERİK HİDROJELLER  
İLE SULARDAN BOYAR MADDE VE AĞIR METAL  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**Kim.Müh. Bengi ÖZKAHRAMAN  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman  
Yard. Doç. Dr. Işıl ACAR**

**Mayıs, 2009**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SICAKLIĞA DUYARLI KOPOLİMERİK HİDROJELLER  
İLE SULARDAN BOYAR MADDE VE AĞIR METAL  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**Kim.Müh. Bengi ÖZKAHRAMAN  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman  
Yard. Doç. Dr. Işıl ACAR**

**Mayıs, 2009**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 22/05/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd. Doç. Dr. Işıl ACAR  
Danışman

Prof. Dr. Nilgün Balkaya

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Müh. Bölümü

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Çevre Müh. Bölümü

Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğılu

Doç. Dr. Gamze Güçlü

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Müh. Bölümü

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Müh. Bölümü

Doç. Dr. Tülin Banu İyim

İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Müh. Bölümü

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğini 3023 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren çok değerli hocam Yrd.Doç.Dr.İşıl ACAR'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez ve laboratuvar çalışmalarım sırasında bana çok yardımcı olan Araş. Gör. Serkan Emik'e teşekkür ederim.

Bilgilerini ve yardımlarını benden esirgemeyen saygı değer hocalarım Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu, Doç. Dr. Gamze Güçlü, Doç. Dr. Tülin Banu İyim'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında hep yanımda olan dostluklarına çok değer verdiğim Zeynep Özçelik, ve Mert Dalaran'a, beni destekleyen ve sürekli gülümsememe neden olan Nihan Özyurt, Pelin Gamsız, Zeynep Gülser, Ayça Bal'a çok teşekkür ederim.

Her türlü sıkıntılarında ve sevinçlerimde hep yanımda olan, benden desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim sevgili annem Ayşe Özkahraman, babam Kadir Özkahraman ve kardeşim İsmail Özkahraman'a, sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2009

**Bengi ÖZKAHRAMAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	İ
İÇİNDEKİLER .....	İİ
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ .....	VIII
SEMBOL LİSTESİ .....	X
ÖZET.....	XI
SUMMARY .....	XII
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. POLİMERLER.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1. Polimerizasyon Sentez Yöntemleri .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2. Katılma (zincir) Polimerizasyonu .....</b>	<b>4</b>
2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	4
2.1.2.2. İyonik Polimerizasyon.....	5
2.1.2.3. Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu .....	5
<b>2.1.3. Kondenzasyon (adım) Polimerizasyonu .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri.....</b>	<b>6</b>
2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu.....	6
2.1.4.2. Çözelti Polimerizasyonu .....	6
2.1.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	7
2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	7
<b>2.2. HİDROJELLER .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2. Hidrojellerin Şişme Kinetiği ve Fick Difüzyon Kanunu .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2.4. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller .....</b>	<b>17</b>
2.2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller .....	18
2.2.4.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller.....	22
2.2.4.3. Elektriksel ve Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller .....	23
2.2.4.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller .....	25

2.2.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları .....	26
<b>2.3. ATIKSULARDA BULUNAN BOYAR MADDELER VE AĞIR METALLER.....</b>	<b>28</b>
2.3.1. Atıksular.....	28
2.3.2. Tekstil Atıksuları.....	28
2.3.2.1. Tekstil Atıksularında Bulunan Boyarmaddeler.....	29
2.3.2.2. Tekstil Atıksularında Bulunan Ağır Metaller.....	29
2.3.3. Atıksulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	29
2.3.3.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuları.....	29
2.3.3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	30
2.3.3.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderim Yöntemleri.....	31
2.3.3.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	33
<b>2.4. ADSORPSİYON .....</b>	<b>34</b>
2.4.1. Genel Bilgiler .....	34
2.4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	34
2.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	36
2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi .....	38
2.4.4.1. Langmuir İzotermi .....	38
2.4.4.2. Freundlich izotermi.....	40
<b>2.5. HİDROJELLERİN BOYAR MADDE VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>41</b>
<b>2.6. SICAKLIĞA DUYARLI N-İZOPROPİL AKRİLAMİD ESASLI HİDROJELLER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>43</b>
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>46</b>
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	46
3.1.1. N- İzopropilakrilamid (NIPAm) .....	46
3.1.2. İtakonik Asit (IA) .....	46
3.1.3. Kullanılan Boyar Maddeler.....	47
3.2. CİHAZLAR.....	49
3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu .....	49
3.2.2. Vakum Etüvü.....	49
3.2.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi.....	49
3.2.4. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	49
3.2.5. pH Metre .....	49
3.2.6. Görünür Bölge Spektrofotometresi .....	49
3.2.7. Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi.....	49

<b>3.3. YÖNTEMLER.....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.1. Hidrojellerin Hazırlanması .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3.2. LCST Ölçüm Yöntemleri.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.3. Hidrojellerin Şişme Deneyleri .....</b>	<b>52</b>
3.3.3.1. Hidrojellerin Şişme Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	52
3.3.3.2. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin Ölçümü.....	54
3.3.3.3. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi.....	54
3.3.3.4. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin pH ile Değişimi.....	54
3.3.3.5. Hidrojellerin Büzülme Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	55
<b>3.3.4. Hidrojellerin Adsorpsiyon Deneyleri.....</b>	<b>55</b>
3.3.4.1. Zamana Bağlı Boya Tutma Denemeleri.....	55
3.3.4.2. Boyar Madde İzoterm Denemeleri.....	55
3.3.4.3. Zamana Bağlı İyon Tutma Denemeleri.....	56
3.3.4.4. Metal iyonları İzoterm Denemeleri.....	57
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1. PNIPAM/IA KOPOLİMERİK HİDROJELLERİNİN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. HİDROJEL ÜRÜNLERİN FTIR ANALİZ SONUÇLARI .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2. HİDROJEL ÜRÜNLERİN LCST ÖLÇÜMLERİ.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ.....</b>	<b>63</b>
<b>4.4. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ.....</b>	<b>64</b>
<b>4.5. HİDROJEL ÜRÜNLERE FICK KANUNUNUN UYGULANMASI.....</b>	<b>65</b>
<b>4.6. HİDROJEL ÜRÜNLERİN PH'A BAĞLI ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİ.....</b>	<b>67</b>
<b>4.7. HİDROJEL ÜRÜNLERİNİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ.....</b>	<b>69</b>
<b>4.8. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BÜZÜLME DEĞERLERİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ .....</b>	<b>70</b>
<b>4.9. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNİTİKLERİ..</b>	<b>71</b>
<b>4.10. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ .....</b>	<b>79</b>
<b>4.11. HİDROJEL ÜRÜNLERİN AĞIR METAL İYONU ADSORPSİYON KİNİTİKLERİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ .....</b>	<b>84</b>
4.11.1. Hidrojel Ürünler ile Sulu Çözeltilerden Cu <sup>2+</sup> ve Pb <sup>2+</sup> İyonlarının Uzaklaştırması.....	84



4.11.2. Hidrojel Ürünler ile İki İyonu Birlikte İçeren Sulu Çözeltilerden $\text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}$ İyonlarının Uzaklaştırılması.....	86
4.11.3. Hidrojel Ürünlerin Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon Kinetiği .....	88
4.11.4. Hidrojel Ürünlerin Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon İzotermi.....	91
4.11.5. Hidrojel Ürünlerin Desorpsiyon Ön Denemeleri.....	93
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	94
KAYNAKLAR .....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	107

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri .....	8
Şekil 2.2. Hidrojelin tersinir şişme davranışı .....	9
Şekil 2.3. Semi-IPN yapısının şematik oluşumu .....	17
Şekil 2.5. pH'a duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi.....	23
Şekil 2.6. Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı .....	39
Şekil 2.7. Langmuir izotermi eğrisi .....	40
Şekil 2.8. Freundlich izotermi eğrisi .....	41
Şekil 3.1. Kinetik şişme ölçüm sistemi .....	53
Şekil 4.1. NaIA10 ve AIA10 hidrojellerinin IR spektrumları .....	59
Şekil 4.2. Na formu hidrojel ürünlerinin DSC eğrileri .....	61
Şekil 4.3. Asit formu hidrojel ürünlerinin DSC eğrilerinden elde edilen veriler.....	61
Şekil 4.4. Hidrojel ürünlerin denge şişme değerlerinin zamanla değişimi .....	65
Şekil 4.5. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait <i>Fick</i> kanunu uygulaması.....	66
Şekil 4.7. Hidrojel ürünlerin farklı pH değerlerindeki şişme denge değerleri.....	68
Şekil 4.8. Hidrojel ürünlerin büzülme değerlerinin zamanla değişimi .....	71
Şekil 4.9. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak ST tutma kapasiteleri .....	72
Şekil 4.10. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak CV tutma kapasiteleri .....	73
Şekil 4.11. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak BG tutma kapasiteleri .....	74
Şekil 4.13. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak BCB tutma kapasiteleri .....	76
Şekil 4.14. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin 96 saat sonunda boyar madde tutma kapasiteleri .....	77
Şekil 4.15. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST için Freundlich izoterm eğrileri .....	79
Şekil 4.16. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV için Freundlich izoterm eğrileri .....	80

<b>Şekil 4.17.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG için Freundlich izoterm eğrileri ....	<b>81</b>
<b>Şekil 4.18.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB için Freundlich izoterm eğrileri ....	<b>82</b>
<b>Şekil 4.19.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB için Freundlich izoterm eğrileri..	<b>83</b>
<b>Şekil 4.20.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Cu <sup>+2</sup> iyonu için pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği .....	<b>89</b>
<b>Şekil 4.21.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Pb <sup>+2</sup> iyonu için pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
<b>Şekil 4.22.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Cu <sup>+2</sup> iyonu için pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
<b>Şekil 4.23.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Pb <sup>+2</sup> iyonu için pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği .....	<b>90</b>
<b>Şekil 4.24.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Cu <sup>+2</sup> adsorpsiyonu Freundlich izoterm eğrileri .....	<b>91</b>
<b>Şekil 4.25.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin Pb <sup>+2</sup> adsorpsiyonu Freundlich izoterm eğrileri .....	<b>92</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1.</b> n değerine göre çözünen maddenin difüzyon mekanizması sınıflandırılması .....	<b>13</b>
<b>Tablo 4.1.</b> Hidrojel ürünlerin örnek kodları ve IA içerikleri .....	<b>58</b>
<b>Tablo 4.2.</b> Hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri .....	<b>63</b>
<b>Tablo 4.3.</b> Hidrojel ürünlerin Fick kanununa ait değerleri .....	<b>66</b>
<b>Tablo 4.4.</b> Hidrojel ürünlerin farklı pH' değerlerindeki şişme denge değerleri .....	<b>67</b>
<b>Tablo 4.5.</b> Hidrojel ürünlerin farklı sıcaklıklardaki şişme denge değerleri .....	<b>69</b>
<b>Tablo 4.6.</b> Hidrojel ürünlerin büzülme değerlerinin zamanla değişimi .....	<b>70</b>
<b>Tablo 4.7.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST tutma kapasiteleri .....	<b>71</b>
<b>Tablo 4.8.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV tutma kapasiteleri .....	<b>73</b>
<b>Tablo 4.9.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG tutma kapasiteleri .....	<b>73</b>
<b>Tablo 4.10.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB tutma kapasiteleri .....	<b>74</b>
<b>Tablo 4.11.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB tutma kapasiteleri .....	<b>75</b>
<b>Tablo 4.12.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin boyar madde tutma kapasiteleri .....	<b>76</b>
<b>Tablo 4.13.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	<b>78</b>
<b>Tablo 4.14.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	<b>79</b>
<b>Tablo 4.15.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	<b>80</b>
<b>Tablo 4.16.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	<b>81</b>
<b>Tablo 4.17.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	<b>82</b>
<b>Tablo 4.18.</b> Deneme 1 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi .....	<b>84</b>
<b>Tablo 4.19.</b> Deneme 2 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi .....	<b>85</b>
<b>Tablo 4.20.</b> Deneme 3 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi .....	<b>85</b>
<b>Tablo 4.21.</b> Her iki iyonu bir arada içeren çözeltiden Deneme 1 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi .....	<b>86</b>
<b>Tablo 4.22.</b> Her iki iyonu bir arada içeren çözeltiden Deneme 2 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi .....	<b>87</b>
<b>Tablo 4.23.</b> Her iki iyonu bir arada içeren çözeltiden Deneme 3 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi .....	<b>87</b>
<b>Tablo 4.24.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait $Cu^{+2}$ iyonu pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları .....	<b>88</b>

<b>Tablo 4.25.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait $Pb^{+2}$ iyonu pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modellerine göre adsorpsiyon kinetiği sonuçları .....	<b>89</b>
<b>Tablo 4.26.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin $Cu^{+2}$ adsorpsiyon izoterm sabitleri ....	<b>91</b>
<b>Tablo 4.27.</b> Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin $Pb^{+2}$ adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	<b>92</b>

## **SEMBOL LİSTESİ**

- I* : Polimerizasyon reaksiyonu başlatıcısı  
*R\** : Başlatıcı radikali

$M$	: Monomer
$M^*$	: Monomer radikali
$P$	: Polimer
$k_d$	: Radikal oluşum reaksiyonu hız sabiti
$k_i$	: Başlama basamağı hız sabiti
$k_p$	: Büyüme basamağı hız sabiti
$k_t$	: Sonlanma basamağı hız sabiti
$F$	: Şişme kesri
$M_t$	: Hidrojelin t anında absorpladığı su miktarı
$M_d$	: Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı
$C_o$	: Başlangıç çözelti konsantrasyonu
$C_t$	: t anında çözelti konsantrasyonu
$C_e$	: Dengede çözelti konsantrasyonu
$q_t$	: t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
$q_e$	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
$k$	: Fick sabiti
$n$	: Difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üsteli
$Q_t$	: t anında hidrojin şişme değeri
$Q_e$	: Dengede hidrojin şişme değeri
$W_{t,jel}$	: t anında jel ürünün tartımı
$W_{k,jel}$	: Başlangıçtaki kuru jel tartımı
$Q_{boya}$	: Tutulan boya miktarı
$Q_{iyon}$	: Tutulan iyon miktarı
$C_i$	: Başlangıç boya veya iyon konsantrasyonu
$C_t$	: Çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya veya iyon konsantrasyonu
$V$	: Çözelti hacmi
$T$	: Örnek tartımı
$K_f$	: Freundlich izotermi sabiti
$1/n$	: Heterojenlik faktörü
$q_o$	: Langmiur izoterminde birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit
$b$	: Langmiur izoterminde adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit
$k_1$	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
$k_2$	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti

## ÖZET

### SICAKLIĞA DUYARLI KOPOLİMERİK HİDROJELLER İLE SULARDAN BOYAR MADDE VE AĞIR METAL UZAKLAŞTIRILMASI

Günümüzde; kimya, maden ve metalurji gibi endüstrilerden kaynaklanan, metal ve boyar madde kirliliği içeren atıksular; çevre kirliliğini arttırmanın yanı sıra, ekolojik dengenin de bozulmasına sebep olurlar. Şimdiye dek kullanılan geleneksel yöntemlerin yanı sıra, çapraz bağlı polimer şebekesine sahip olan, suda çözünmeyen ve su ile şişebilen hidrofilik polimerler olan hidrojel de, çevre için zararlı olan boyalar ve ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir. Ağır metal uzaklaştırılması için, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin kullanımı, jelin proses sonrası asit ile rejenerasyonunu takiben sıcaklığın LCST üzerine çıkarılmasıyla jelde absorblanmış suyun çok hızlı ve ekonomik açıdan etkili bir şekilde desorplanması ve kuru jelin defalarca kullanılması açısından önemlidir. Bu nedenle önerilen çalışmada, atık sularda bulunan çeşitli boyar maddelerin ve ağır metal içeriğinin azaltılması için, kaynak araştırmasında uygulamasına rastlanmayan, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin kullanımı, metal seçimliliklerinin belirlenmesi ve etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada, farklı başlangıç oranlarına sahip, sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropilakrilamid) ve itakonik esaslı p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojel sentezlenmiştir. Takiben, sentezlenen tüm hidrojellerin; şişme denge değerleri, LCST değerleri, farklı sıcaklıklardaki ve farklı pH değerlerindeki şişme değerleri, şişme kinetikleri ve büzülme kinetikleri belirlenmiştir. Tekstil atık sularında bulunabilecek çeşitli katyonik boyar maddeler kullanılarak; sentezlenen tüm örneklerin, zamana bağlı boyar madde tutma kapasiteleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde tutma kapasiteleri, adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Ayrıca bu örneklerin iyon tutma özelliklerini incelemek amacıyla, sulu çözeltilerde  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  gibi metal iyonlarını uzaklaştırmadaki etkinlikleri de; zamana ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre belirlenmiş ve tüm örneklerin metal tutma seçimlilikleri de incelenmiştir.

## **SUMMARY**

### **REMOVAL OF BASIC DYES AND HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THERMOSENSITIVE COPOLYMERIC HYDROGEL**

Wastewater containing heavy metal and basic dye molecules that are by products of chemical and metallurgical industries processes are very harmful for environment and ecological balance. In recent years, various methods have been used for the removal of heavy metals and synthetic dyes from wastewaters. The conventional methods for the removal of ions and dyes from wastewater include coagulation and flocculation, oxidation or ozonation, membrane separation, and adsorption. Some materials have also been directly used as sorbents, such as chitosan, zeolites, clay, fly ash, coal, natural oxides, for ion and dye adsorption. There are also many articles about removal of basic dyes and ions with different types of hydrogel. Hydrogels are water-swollen network (crosslinked structure) of hydrophilic homopolymer or copolymers. Temperature sensitive hydrogels swell when cooled below LCST (lower critical solution temperature), and they collapse when heated above the LCST. Therefore, using of temperature sensitive hydrogels for removal of heavy metals and dyes, will be important by reason of desorption of water rapidly and economically from hydrogel above the LCST following regeneration with acid. A literature survey has not yielded any research on the using of temperature sensitive hydrogels for the removal of various basic dye molecules and heavy metals from wastewaters. In this study, temperature sensitive p(NIPAm-co-IA) copolymeric hydrogels were synthesized with different initial ratios of itaconic acid and poly(N-isopropyl acrylamide). Swelling behaviors, shrinking behaviors, pH sensitivities and temperature sensitivities of the hydrogels were determined. Dye adsorption experiments were carried out using different type cationic dyes. Then, adsorption capacities and adsorption isotherms of the hydrogels were determined. In addition, metal removal selectivity's and metal removal efficiencies' of hydrogels for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions were also be investigated.



## 1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber, her geçen gün yeni malzemeler ortaya çıkmakta ve bu malzemeler çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, özellikle polimerler, ilk keşfedildikleri günden bu yana, çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi sonucunda, endüstriyel alanda dikkat çeken malzemeler olarak yerini korumaya devam etmektedir. Günümüzde, zayıf mekanik ve fiziksel özellikleri ve işlenebilirliklerinin güç olması gibi dezavantajları sebebiyle, doğal yapıdaki polimerlerin yerine, daha iyi özelliklere sahip ve daha hafif olan sentetik polimerler geliştirilmiştir. Sonuç olarak, 1900'li yıllardan bu yana polimer teknolojisinde yapılan gelişmeler çerçevesinde, polimerler günlük hayatın vazgeçilmez malzemeleri haline gelmiştir.

İnsanoğlunun yaşam kalitesini artırma çabası sonucu artan ihtiyaçlar doğrultusunda hızla gelişen şehirleşme ve sanayileşme çevresel sorunları da beraberinde getirmiştir. Gittikçe artan evsel ve endüstriyel atıklar, doğaya karşı dirençli malzemeler, zehirli kimyasal maddeler vb. ekolojik dengenin bozulmasına sebep olmanın yanı sıra görüntü kirliliği de yaratmaktadırlar. Özellikle kullanılabilir su kaynaklarının evsel ve endüstriyel atıklar ile kirletilmesi önemli bir problem olarak ortaya çıkmaktadır.

Nüfus artışıyla birlikte suyun etkin kullanımı ve atık suların arıtılarak çeşitli alanlarda tekrar kullanılabilir hale getirilmesi önerilen çözüm yöntemlerinden biridir. Bununla birlikte, çevre ve insan sağlığını tehdit eden zararlı maddelerin sulardan uzaklaştırılması için ucuz, kolay uygulanabilir ve etkili yöntemlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar da sürekli olarak yapılmaktadır.

Atık sularda mevcut olan çeşitli kimyasalların, organik esaslı boyar maddelerin veya ağır metallerin yarattığı kirliliğin kısmen veya tamamen giderilerek arıtılması için kullanılan pek çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri de fiziksel arıtım çeşitlerinden olan adsorpsiyon prosesidir.

Günümüzde adsorpsiyon uygulamalarında, yüksek oranda su tutma kapasitelerinden dolayı hidrojel sıklıkla tercih edilmektedir. Bu hidrojel yapılar, üç boyutlu ağ yapısına sahip olan ve su içerisinde bekletildiklerinde büyük miktarlarda suyu bünyelerine alabilen polimerik maddelerdir. Bu nedenle su saflaştırma, ağır metal, boyar madde uzaklaştırılması, iyon değişimi ve kromatografik uygulamalar, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, sulu ortamlardan boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla kullanılmak üzere sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojel sentezlenmiştir. Yapılan kaynak araştırmasında, sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojellerin atık sulara bulunması muhtemel olan boyar maddelerin ve ağır metal iyonlarının gideriminde kullanımı ile ilgili bir uygulamaya rastlanmamıştır. Tez çalışması bu yönüyle özgündür. Tez çalışmasının devamında, sentezlenen bu jellerin sulu ortamlardan boyar madde ve ağır metal giderimi yanı sıra atık su arıtma çamurlarından ağır metallerin gideriminde kullanımı da denenecektir. Ayrıca sentezlenen hidrojellerin sıcaklığa duyarlı olması sebebiyle rejenere edilmeksizin veya rejenerasyonu takiben tekrar kullanımının mümkün olup olmayacağı yapılan desorpsiyon çalışmaları ile belirlenecektir. Burada bahsedilen bu çalışmalar da özgün olup, mevdut literatürde yer almamaktadır.

Yapılan tez çalışmasında, farklı oranlara sahip, sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropilakrilamid) (pNIPAm) ve itakonik asit (IA) esaslı pNIPAm-co-IA kopolimerik hidrojel sentezlenmiştir. Takiben hidrojellerin, denge şişme değerleri, kinetik şişme değerleri, büzülme kinetikleri, pH'a bağlı şişme değerleri ve dinamik şişme değerleri belirlenmiştir. Tekstil atık sularında bulunması muhtemel çeşitli katyonik boyar maddeler kullanılarak; sentezlenen hidrojellerin zamana bağlı adsorpsiyon kapasiteleri ve farklı başlangıç konsantrasyonlarına göre adsorpsiyon davranışlarını gösteren izoterm belirlenmiştir. Ayrıca bu örneklerin  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarını uzaklaştırma etkinliği belirlenmiştir. Yapılan ön denemelerde de, boyar madde ve ağır metal gideriminde kullanılan hidrojellerin, desorpsiyon değerleri de belirlenmiştir.

## **2. GENEL KISIMLAR**

### **2.1. POLİMERLER**

Polimerler, çok sayıda aynı ya da farklı molekülün kimyasal bağlarla oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler “monomer” adı verilen birimlerin çok sayıda tekrarı ile oluşmaktadır. Bir polimerdeki monomer sayısı polimerizasyon derecesiyle ifade edilir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları” adı verilir. Bir monomerin polimerize edilebilmesi için; ya monomer aktive edilebilir bir çifte bağa ya da birden fazla fonksiyonele gruba sahip olmalıdır [1-5].

İki fonksiyonlu monomerlerin birleşmesiyle lineer polimerler oluşur. İki den fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerden dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluşur. Aynı tür monomerlerin oluşturduğu polimerlere “homopolimer” adı verilir. İki farklı türde monomerin polimerize edilmesiyle “kopolimer”, üç ayrı türde monomerin polimerize edilmesiyle “terpolimer” oluşur [1-5].

Polimerler, doğal veya yapay olmaları, farklı zincir yapıları ve sentez yöntemleri gibi çeşitli başlıklar altında sınıflanabilir. Polimerler ısı karşısında gösterdikleri davranışa göre de “termoplastikler” ve “termosetler” olarak sınıflandırılabilir. Termoplastikler, lineer ve dallı zincir yapısına sahip polimerler olup tekrar tekrar ısıtılıp soğutulularak özelliklerini kaybetmeden şekillendirilebilirler. Termosetler ise, yüksek çapraz bağlı ağ yapılar olup, ısıtılıp soğutulduklarında geri dönülmez bir şekil değişimine uğrarlar [1-5].

#### **2.1.1. Polimerizasyon Sentez Yöntemleri**

Polimer sentezi katılma (zincir) polimerizasyonu ve kondenzasyon (adım) polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenebilir.

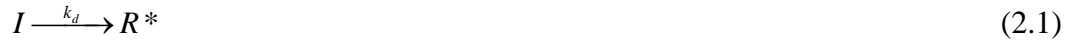
### 2.1.2. Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda doymamış bağlar içeren etilen, stiren gibi dien veya vinil monomerleri doğrudan birbirine katılarak polimerizasyon gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir [1-5].

#### 2.1.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

##### Başlama basamağı

Serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak genellikle peroksit ve diazobileşikler kullanılır. Başlatıcı olarak kullanılan madde ısı, ışık vb. etkenler ile bozularak bir çift radikal oluşturur. Daha sonra bu serbest radikaller vinil grubu içeren monomerlerle reaksiyona girerek yeni bir radikal oluştururlar.



Denklem 2.1'deki reaksiyonda  $k_d$  başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabitini ifade eder. Başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal ( $R^*$ ) meydana gelir. Oluşan radikale, ilk monomer molekülünün ( $M$ ) katılması ile zincir başlatıcı özelliğine sahip  $RM^*$  radikalinin oluşumu sağlanır (Denklem 2.2). Tüm bu reaksiyonlar başlama basamağını oluştururlar. Başlama basamağı hız sabiti  $k_i$  ile gösterilir [1-5].



##### Büyüme basamağı

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincir büyümesine ve yüksek polimer ( $P$ ) oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler (Denklem 2.3). Büyüme reaksiyonu hız sabiti  $k_p$  ile gösterilir [1-5].



### Sonlanma basamağı

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalmasa bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilimleri vardır (Denklem 2.4). Sonlanma, büyüyen aktif zincir ucunun aktivitesinin sona ermesi ile tamamlanır ve “birleşme ile sonlanma” ya da “orantısız sonlanma” olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir. Birleşme ile sonlanmada iki aktif zincir birbirine katılırken, orantısız sonlanmada aktif bir zincirden diğerine genellikle hidrojen atomu aktarılarak sonlanma meydana gelir. Sonlanma basamağı hız sabiti  $k_t$  ile gösterilir [1-5].



### 2.1.2.2. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir faz oluşturduğu heterojen sistemleri içerir. Anyonik ve katyonik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda asidik bir başlatıcı monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu iyon da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Anyonik polimerizasyonu başlatmak için ise bazik başlatıcılar kullanılır. Anyonik polimerizasyon, katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbonyum iyonuyla başlatılır. Mekanizma, serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme, sonlanma basamakları üzerinden yürür [1-5].

### 2.1.2.3. Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonla, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile üretilmesi kolay olmayan polimerik yapılar üretilebilmektedir. Bu sistemde Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak bir koordinasyon kompleks yapı oluşturulmakta ve monomerle

etkileşerek oluşan kompleks yapı hızla büyüyen monomer zincirine katılarak polimerleşme sağlanmaktadır [1-5].

### **2.1.3. Kondenzasyon (adım) Polimerizasyonu**

Kondenzasyon polimerizasyonu, - OH, - COOH, - NH<sub>2</sub> gibi en az iki fonksiyonel gruba sahip monomerlerin reaksiyona girmesi ve reaksiyon sonucu H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> gibi küçük moleküllerin ortamdaki ayrılmasıyla oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonunda, önce monomerler birleşerek dimerleri, dimerler birleşerek trimerleri oluşturur ve böylece polimer zincirinin boyu adım adım uzar. Zincir polimerizasyonu ile kıyaslandığında her boydaki polimer zinciri, aynı olasılıkla boyunu uzatarak büyümeye devam eder. Belli bir reaksiyon süresinden sonra ortamdaki monomerlerin tamamına yakını tükense bile ancak polimerizasyonun sonuna doğru zincirler son boylarına ulaşır [1-5].

### **2.1.4. Polimerizasyon Sistemleri**

#### *2.1.4.1. Kütle Polimerizasyonu*

Bu tür polimerizasyonda monomer, uygun bir başlatıcıyla belli sıcaklıkta ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu proste oldukça saf ürünler elde edilir ve diğer sistemlerle kıyaslandığında basit ve ekonomik bir prostedir. En önemli dezavantajı açığa çıkan ısının ortamdaki kolayca uzaklaştırılmamasıdır. Özellikle şiddetli ekzotermik olan radikalik polimerizasyonda, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşmasıyla ortam viskozitesi hızla artış gösterir ve sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon için daha uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyonda zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla ortam viskozitesi hemen yükselmez. Reaksiyonlar hafif ekzotermik olduğundan çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir [1-5].

#### *2.1.4.2. Çözelti Polimerizasyonu*

Polimerizasyon, monomer ve başlatıcı uygun bir çözücü içerisinde dağıtılarak yürütülür. Çözücü etkisi ile ortam viskozitesi düşüktür ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolaydır. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle, hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de çözücüye zincir transferi gerçekleşerek molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca son üründen çözücünün uzaklaştırılması için yapılacak işlemler, proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır [1-5].

#### 2.1.4.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı, dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. 0,05 ile 5  $\mu\text{m}$  boyutunda polimer tanecikler elde edilir. Diğer sistemlerde kıyaslandığında yüksek polimerizasyon hızı sayesinde çok daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi kolaydır. Ancak çok daha fazla katkı maddesi kullanıldığından oluşan üründeki safsızlıklar fazladır [1-5].

#### 2.1.4.4. Süspansiyon Polimerizasyonu

Başlatıcı monomer içinde çözüldükten sonra, monomer genellikle sudan oluşan dispersiyon ortamında damlacıklar oluşturmak üzere dağıtılır. Disperse edilen monomer fazın ve ayrıca dispersiyon ortamındaki son polimerin çözünürlüğü genellikle düşüktür. Polimerizasyon, damlacık fazında ve serbest radikal mekanizmaya göre yürür. Reaksiyonlar her bir damlacığın içinde gerçekleşir. Polimerizasyon olurken damlacıklar polimer boncukları haline dönüşür. Polimer boncuklarının büyüklük dağılımı, karıştırma hızı, karıştırma tipi, monomer fazın hacim fraksiyonu, kullanılan stabilizörün türü ve konsantrasyonu ile kontrol edilir. Stabilizörler, polimerizasyonun başlangıç aşamasında birleşmeyi ve son aşamasında da aglomerasyonu kontrol etmekte kullanılır. Bu polimerizasyon metodu kolay sıcaklık kontrolü, düşük dispersiyon viskozitesi, polimer ürün içinde düşük oranda safsızlık ve düşük ayırma maliyetleri nedeniyle avantajlıdır ve son ürün tanecik formundadır [1-5].

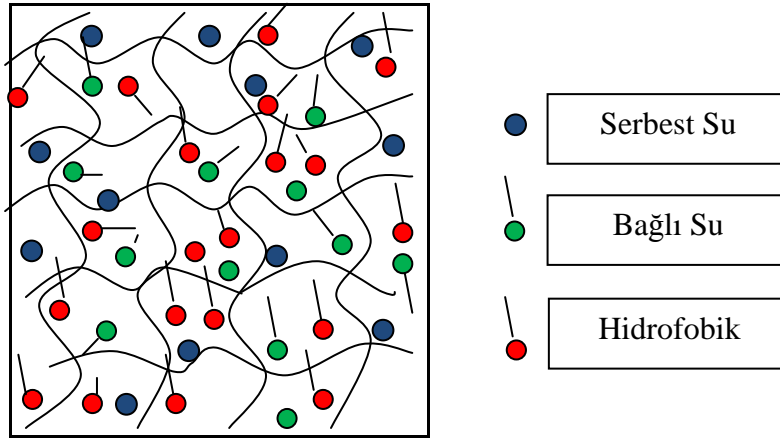
## 2.2. HİDROJELLER

Hidrojeller çok miktarda su absorplayabilme yeteneğine sahip homo- veya kopolimerlerden oluşan, çapraz bağlı, çözünmeyen polimerik ağ yapılar olarak tanımlanabilir [6]. Bir başka ifadeyle, hidrojeller, su içerisine konulduklarında hızlı bir şekilde şişebilme becerisi gösterirler ve şişmiş olan yapılarında büyük hacimlerde suyu tutabilirler. Bu malzemeler çapraz bağlanmalarla meydana gelmiş üç boyutlu ağ yapısındadırlar ve su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahiptirler [7-9].

Hidrojeller genellikle hidrofilik gruplara (-OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -COOR) sahip polimer moleküllerinden oluşurlar. Kopolimer yapısında olan

hidrojellerin en azından bir bileşenlerinin hidrofilik özelliğe sahip olması gereklidir. Hidrofilik yapıdaki polimer moleküllerinin çapraz bağlanmaları ya kimyasal bağlarla ya da iyonik etkileşme, hidrojen bağı veya hidrofobik etkileşme gibi diğer kohezyon kuvvetleri ile sağlanmaktadır [8].

Yukarıda da bahsedildiği gibi, bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında polar ve hidrofilik fonksiyonel grupların bulunması gerekmektedir [10,11]. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı hidrojin hacmi ve kütlesi artar ve şişmeye başlar. Bir hidrojeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır [12]. Şişmiş bir hidrojelde Şekil 2.1'de gösterildiği gibi üç tür su bulunmaktadır [13].



Şekil 2.1. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri [14]

- *Bağlı su:* Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- *Ara yüzey suyu:* Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
- *Serbest ya da kütle suyu:* Polimerin gözeneklerini dolduran bu su, normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

Bir şişmiş hidrojin yüzeyi çok farklı davranışlar gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, konsantrasyon derecelenmesi, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler hidrojel yüzeylerinin analizi ve karakterizasyonunu zorlaştırır.



Bir hidrojel yüzeyinde gerçekleşebilecek durum şu şekilde özetlenebilir.

- Suyun konumuna ve sistemdeki tüm kimyasal bileşenlerin etkilerine bağlı olarak yanıt veren polimer zincirleri hareketlenir.
- İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, hidrojel içindeki çözeltide bir konstantrasyon derecelenmesi oluştururlar.
- Serbest su, polimer zincirine, polimer moleküllerinden bağlanır [13-16].

Akrilamid (AAm), akrilik asit (AA) ve itakonik asit (IA) monomerleri hidrojel üretiminde sıklıkla kullanılan monomerlerdir [7]. Kolayca polimerleşebilmeleri, kopolimer oluşturabilmeleri, biyoyumlulukları bu monomerlerin tercih edilmesine yol açmaktadır. AA ve IA yapısında yer alan karboksil grubu ve hidrofilitik bu asitlerin iyonik hidrojel üretiminde kullanılmalarını sağlamaktadır.

Eczacılık, tıp, veterinerlik, ziraat, biyomühendislik, inşaat ve tekstil sektörlerinde; ilaç salımı, çocuk bezi, moleküler elek, kontak lens, yapay organ, nem tutucu olarak kullanılan ve ayırma proseslerinde giderek vazgeçilmez bir yere sahip olan hidrojellerin, gelecekte daha pek çok farklı ve yeni kullanım alanında yer alacağı da görülmektedir.

### 2.2.1. Hidrojellerin Şişme Davranışı

Hidrojellerin karakteristik özelliği, su varlığında şişmesi ve su yokluğunda büzülmesidir. Polimer zincirinin hidrofilitiği ve çapraz bağ oranı, hidrojin şişmesinde kontrolü sağlayan en temel iki faktördür.



Şekil 2.2. Hidrojin tersinir şişme davranışı [17]

Su içindeki şişme davranışı hidrojinin fiziksel davranışının en önemli kısmıdır. Jeli şişmiş ağ yapıya dönüştürmek için su ile temasta bırakmak gereklidir. Polimer jellerin şişmesi başlıca üç enerji terimi ile belirlenir [18].

*Karışma sonucu serbest enerji değişimi:*

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.6)$$

Polimer ve çözücünün karışımları esnasındaki entropi değişimi daima pozitifdir ve jeli şişmeye zorlar. Ancak entalpi değişimi genelde pozitifdir ve şişmeye karşı koyar.

*Elastik deformasyon sonucu enerji değişimi:*

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T\Delta S_e \quad (2.7)$$

Jel şiştikçe polimer zincirlerinin olası zincir konformasyon sayısı azalır. Dolayısıyla entropi azalır ve jel şişmeye karşı koyar.

*Elektrostatik etkileşme sonucu enerji değişimi:*

$$\Delta G_I = -T\Delta S_I \quad (2.8)$$

Bu enerji terimi iyonların jel içi ve jel dışı konsantrasyon farkı nedeniyle ve şişme yönündedir.

Bu eşitliklerde

$\Delta G$  : Serbest enerji değişimini,

$\Delta H$  : Entalpi değişimini,

$\Delta S$  : Entropi değişimini

$T$  : Kelvin cinsinden sıcaklığı simgelemektedir.

Polimerlerin şişme davranışı -şişme denge derecesinin hidrojenlerin çözünme difüzyon katsayısına etkisi dolayısıyla- yüzey özellikleri, yüzey hareketliliği ve optik özellikleri de etkiler [18].

Çapraz bağlı yapılar, çözücülerde çözünmez ancak şişebilirler. Polielektrolit olarak da bilinen yapılar, hidrofil gruplar içeren ve suda iyonlaşma özelliği olan monomerlerden hazırlanmaktadır. Bu tür çapraz bağlı polimer yapıları sadece su ile şişme özelliği gösterirken çapraz bağ yoğunluğu şişme oranını etkiler [18].

Çapraz bağ yoğunluğu, çapraz bağlar arasında tekrarlanan ortalama monomer birimi sayısının ifadesidir. Çapraz bağ yoğunluğu düştükçe, potansiyel şişme kabiliyeti büyür ancak jelin deforme olabilirliliği de o oranda yükselir. Polimer zincirleri arasındaki kovalent bağlarla oluşan sonsuz üç boyutlu ağ yapı, çapraz bağlanmanın en basit halidir [18].

Şişme derecesini etkileyen bir diğer parametre de hidrofilliktir. Özellikle poliakrilamid hidrojenler, yan grubun hidrofillik derecesine bağlı olarak suda oldukça fazla miktarda şişerler. Genelde hidrofillik, -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H gibi suda çözünen grupların varlığı ile artar. Düşük hidrofillik gösteren polimerler suda şişebilir, artan hidrofillik ile ise polimer suda çözünür hale geçebilmektedir [18].

### 2.2.2. Hidrojenlerin Şişme Kinetiği ve *Fick* Difüzyon Kanunu

Hidrojenlerin şişme kinetiğinin modellenmesi için, bir adsorpsiyon prosesinde suyun hidrojenle difüzyon türünün, difüzyon hızının ve hidrojenin şişmesinde etkin olan kuvvetlerin anlaşılması gerekmektedir.

Bir adsorban ile su birbirleri ile temas ettiğinde, su molekülleri zincirler arasına girmeye, onları ayırmaya ve şişmenin gerçekleşebilmesi için zincirleri hareketli kılmaya çalışmaktadır. Genellikle su moleküllerinin adsorpsiyonu 1. *Fick* yasasının ağ yapılı, şişebilen polimerlere uyarlanmış şekli olan *Fick* difüzyon kanunu ile açıklanmaktadır. Adsorbanların/Hidrojenlerin şişme davranışları difüzyon kontrollü veya relaksasyon (gevşeme) kontrollü olabilmektedir. Adsorbanların yani hidrojenlerin şişmesi sırasında meydana gelen difüzyon tipinin belirlenmesi, hızı sınırlayan faktörün belirlenmesi için

gereklidir. Difüzyon prosesi, zincir düzenliliği, düşük zincir hareketliliği ve su ile polimer molekülleri arasındaki uygun olmayan etkileşimler tarafından sınırlanabilmektedir.

Suyun hidrojele difüzyonu aşağıdaki eşitlik ile belirlenir.

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (2.9)$$

$F$  : Şişme kesri

$M_t$  : Hidrojelin  $t$  anında absorpladığı su miktarı (g)

$M_d$  : Hidrojelin dengede absorpladığı su miktarı (g)

$k$  : *Fick* sabiti

$n$  : Difüzyon mekanizmasını karakterize eden difüzyon üsteli

2.9 eşitliği lineer şekile getirildiğinde,

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.10)$$

halini alır.

Bu eşitlik kullanılarak,  $\ln F$  ve  $\ln t$  değerleri arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden ( $n$ ) ve kesim noktasından ( $\ln k$ ) kinetik parametreler bulunur.

$n$  değerinin 0.5 olması durumunda, önerilen difüzyon mekanizmasının kinetiği zamanın karekökü ile lineer ilişkilidir. Bu durumda suyun geçişi ve iletimi, şişme prosesinde önemli bir rol oynar. Suyun hidrojele olan difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından yavaştır. Dolayısıyla burada difüzyon, *Fick* tipi olup şişme davranışı, şişme kontrollüdür. Yani *Fick* tipi difüzyonda, hidrojin şişme hızını, difüzyon hızı belirler.

$0.5 < n < 1$  olması durumunda difüzyon mekanizması *Fick olmayan* tiptedir. Bu durumda suyun hidrojele olan difüzyon hızı, polimer zincirlerinin gevşeme hızından daha büyüktür. Bir başka deyişle suyun taşınma prosesi yani difüzyonu, polimer segmentlerinin genişlemesi ile sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla *Fick olmayan* difüzyonda, hidrojinin şişme hızını, polimer zincirlerinin gevşeme (relaksasyon) hızı belirler.  $n$  değerinin 1 olması ise, süper durum difüzyon mekanizmasını gösterir ki burada da kütle iletimi zamanla lineer ilişkilidir. Burada, hem çözücü difüzyonu hem de polimer relaksasyonu (gevşemesi) tüm şişme prosesinin hızını kontrol etmektedir. Yani şişme hızı üzerinde, hem suyun hidrojele difüzyon hızı, hem de polimer zincirlerinin gevşeme hızı aynı anda etki etmektedir [18-19].

Tablo 2.1.  $n$  değerine göre çözünen maddenin difüzyon mekanizması

$n$	<i>Çözünen maddenin difüzyon mekanizması</i>
0.5	<i>Fick tipi difüzyon</i>
$0.5 < n < 1.0$	<i>Fick olmayan tipte difüzyon</i>
1.0	Süper Durum difüzyonu

### 2.2.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller “çapraz bağlanma durumlarına”, “içerdikleri yan gruplara”, “hazırlanma yöntemlerine” ve “fiziksel yapılarına” göre sınıflandırılabilirler.

Bu sınıflandırmaların ayrıntıları şöyledir:

- *Çapraz bağlanma durumlarına göre*
  - Fiziksel hidrojeller
  - Kimyasal hidrojeller
- *İçerdikleri yan gruplara göre*
  - İyonik hidrojeller
    - Anyonik
    - Katyonik
    - Poliamfolitik
  - İyonik olmayan hidrojeller

- *Hazırlama yöntemlerine göre*
  - Homopolimer hidrojel
  - Kopolimer hidrojel
  - Çoklu polimer hidrojel
  - İç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) (interpenetrating networks) hidrojel
- *Fiziksel yapılarına göre*
  - Amorf
  - Yarı kristalin
  - Hidrojen bağlı

Bu sınıflandırmada yer alan hidrojel tipleri kısaca aşağıdaki paragraflarda açıklanmıştır.

*Fiziksel hidrojel*, fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya pseudo hidrojel olarak da adlandırılırlar. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojelde zincir-zincir etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimler hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereo kompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler olabilir [9]. Fiziksel hidrojelde kovalent çapraz bağlanmalar olmadığından, sadece kısa süreler için ağ yapılı biçimde gibi davranırlar. Fiziksel hidrojelere örnek olarak verilebilen aljinat, iyonik etkileşimlerle çapraz bağlanabilen polimerlerin en iyi bilinenidir. Çapraz bağlanma oda sıcaklığında ve fizyolojik pH değerinde kolaylıkla gerçekleştiğinden, aljinat jelleri hücre kapsüllenmesi için matris olarak sıkça kullanılmaktadır [20].

*Kimyasal hidrojel*, kovalent bağlarla çapraz bağlanmış hidrojeldir. Kovalent bağlar birbirinden ayrılmadıkça, kimyasal hidrojel suda veya herhangi bir organik çözücüde çözünmezler. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan iki farklı yöntem vardır. Birincisi iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. İkincisi ise, suda çözünen polimerlerin sahip oldukları -OH, -COOH ve -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplar üzerinden tipik organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanmaları yöntemidir [9].

*İyonik hidrojel*; anyonik, katyonik ve amfolitik hidrojel olarak üçe ayrılırlar. pH değerine bağlı olarak şişme davranışı gösteren bu hidrojel, yapılarında bulunan

iyonik ağ yapılardan dolayı şişerler. İyonik ağ yapılar, hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve hidrojelde sabit yükler meydana getirirler. Oluşan elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucu olarak ağ yapı içerisindeki çözücü alımı artar [11].

*Anyonik hidrojeller*, karboksilik veya sülfonik asit gibi gruplar içeren negatif yüklü hidrojellerdir. Bunlar dış ortamın pH değerine bağlı olarak, dinamik ve denge şişme davranışlarında ani veya kademeli değişimler gösteren şişmiş polimerik ağ yapılardır. Bu hidrojellerde iyonlaşma ortamın pH değeri, iyonlaşacak grubun  $pK_a$  değerinin üzerinde olduğu zaman meydana gelir. İyonlaşma derecesi arttığında yani sistemin pH değeri arttığında, sabit yüklerin sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri büyür. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğe sahip olmasına neden olur ve yüksek şişme oranları elde edilir [21].

*Katyonik hidrojeller*, amin gibi bazik gruplar içeren pozitif yüklü hidrojellerdir. Bu gruplar, iyonlaşacak grupların  $pK_b$  değerinin altındaki pH değerlerinde iyonlaşırlar. Böylece düşük pH ortamında iyonlaşma artar ve bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına neden olur. Hidrojel giderek hidrofilik hale gelir ve yüksek seviyelere kadar şişer [9]. Katyonik hidrojellere örnek olarak verilebilen ve sterik stabilizör (poli(vinil piroolidon)) ile çapraz bağlayıcı N,N-metilenbisakrilamid kullanarak hazırlanan N,N-dimetilenaminoetilmetakrilat esaslı katyonik mikrojuellerin, pH 6 değerininin üstündeki ve altındaki değerlerde oldukça kararlı olduğu rapor edilmiştir [21].

*Poliampfolitik hidrojeller*, hem pozitif ve hem de negatif monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimerik ağ yapılardır [22]. “Poli(etilenamin) – pNIPAm” poliampfolit hidrojeli, iç içe geçmiş ağ yapılı polimer hazırlama metodu ile sentezlenmiştir. Bu hidrojellerin şişme özellikleri ve fiziksel dayanımları incelenmiş ve pH 5-6 civarında nispeten yüksek şişme davranışı gösterdiği gözlenmiştir. [22]

*İyonik olmayan hidrojeller*, (nötral hidrojeller) yapılarında iyonik grup içermediklerinden yüksüzdürler. Akrilamid esaslı hidrojeller, iyonik olmayan hidrojellere örnek olarak verilebilir. Bu hidrojeller ile ilgili olarak son 15 yıl içerisinde pek çok çalışma yapılmış ve pek çok uygulama alanı oluşturulmuştur.

*Homopolimer hidrojel*ler, tek tip hidrofilik monomer birimlerinden oluşan çapraz bağlı ağ yapılarıdır.

*Kopolimer hidrojel*ler, içlerinden en az bir tanesi hidrofilik olacak şekilde iki komonomerin çapraz bağlanmasından oluşan yapılarıdır. Bu tür hidrojelere örnek olarak, poli(AAm-co-IA) ve poli(AA-co-IA) hidrojelileri verilebilir [23, 24].

Kopolimerik hidrojel ile ilgili olarak literatürde yer alan birkaç çalışma aşağıda özet olarak sunulmuştur.

L. Xion ve arkadaşları, sıcaklığa duyarlı  $Pb^{+2}$  iyonu adsorplayabilen pNIPAm-co-BCAm (benzo-18-crown-6-akrilamid) hidrojeli sentezlemişler ve farklı çevresel sıcaklıklarda,  $Pb^{+2}$  adsorpsiyon ve desorpsiyonu incelemişlerdir [25].

J. Zhang ve arkadaşları, pH ve sıcaklık değişimlerine hızlı cevap verebilen pNIPAm-co-akrilik asit mikrojeli sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sıcaklık  $63^{\circ}C$ 'den  $25^{\circ}C$ 'ye düşürüldüğünde, 40 saniye içinde %94 oranında su kaybının olduğu görülmüştür. Diğer normal tipteki mikrojellere bakıldığında aynı sürede %17 oranında su kaybı görülmüştür [26].

J. Kim ve arkadaşları, sıcaklığa duyarlı pNIPAm ve Chondroitin (ChS) hidrojeli sentezlemişlerdir. ChS içeriği hidrojeldeki su absorpsiyonunu %7.5 oranında artırmakla beraber aynı zamanda ağ yapısındaki gözenek boyutunu da arttırmıştır. Hidrojel yapısındaki gözenekler sayesinde, yaklaşık 2 dakikada ~%90-94 oranında su içeriğine ulaşılmıştır. Hazırlanan hidrojinin LCST değeri ise  $20-45^{\circ}C$  olarak bulunmuştur [27].

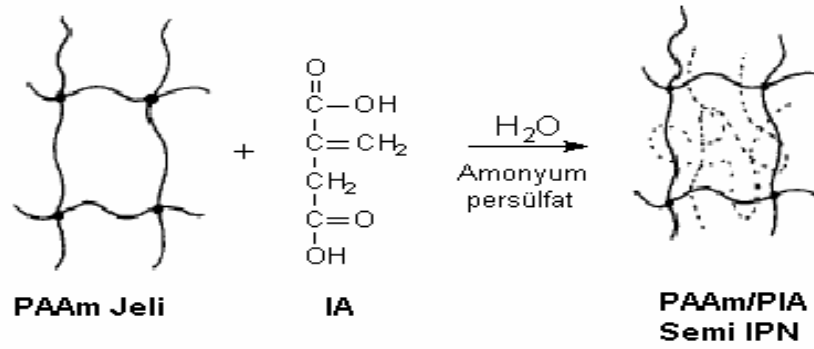
G. Pan ve arkadaşları, kirlilik oluşturan fenolün sudan uzaklaştırılması için pNIPAm ve tribütilfosfat (TBP) içeren, çapraz bağlayıcı vasıtası olarak da kalsiyum iyonunun kullanıldığı hibrit hidrojeli hazırlamışlardır [28].

*Çoklu polimer hidrojel*ler ise üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılarıdır [29]. 2-(dimetil amino)etil metakrilat (DMAEMA), 2-akrilamido-2-propan-3 sülfonik asit (AMPS) ve 2-hidroksi etilmetakrilat (HEMA) monomerleri, çapraz bağlama bileşiği



olarak N,N-metilenbisakrilamid (NMBA) ve nano parçacık bileşiği olarak da çeşitli oranlarda montmorillonit (MMT) kullanılarak çoklu polimer yapısında nanokompozit hidrojellerin üretildiği ve bunların sudaki şişme davranışlarının incelendiği bir çalışmada, sulu çözeltilerden *indigo carmine* boyar maddesi uzaklaştırılmıştır [30].

*İç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeller (Interpenetrating network (IPN))*, her biri ağ yapısı biçiminde olan iki polimerin birleştirilmesi olarak tanımlanır. Bu yapılardan en az biri diğerrinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır.



Şekil 2.3. Semi-IPN yapısının şematik oluşumu [31].

Poliakrilamid (PAAm) jeli ve itakonik asit'in amonyum persülfat başlatıcısı eşliğinde oluşturduğu PAAm/PIA semi-IPN yapısı buna güzel bir örnektir [31].

Hidrojeller, yukarıda verilen sınıflandırmalara ilave olarak dış ortam koşullarına göre de sınıflandırılırlar. Bunlar, tezin ilerleyen bölümlerinde ayrıntılı bir şekilde anlatılacağı gibi “uyarıya duyarlı hidrojeller” olarak isimlendirilirler.

#### 2.2.4. Uyarıya Duyarlı Hidrojeller

Uyarıya duyarlı hidrojeller, çevresel faktörlerin çok küçük değişimlere uğramasıyla, mikro yapılarında, hidrofilitikten hidrofobluğa ani ve tersinir bir geçiş yapabilirler. Ancak polimer veya hidrojeldaki değişim (çözelti içinde çökelme veya hidrojelin absorpladığı suyu dışarı salması) makroskopik boyuttadır. Bu makroskopik değişimler tersinirdir ve dış etki kalktığında, polimer ilk durumuna geri döner.

Bu tersinir değişim, belli bir uyarıcı varlığında yavaş yavaş olabildiği gibi, ani/keskin bir değişim şeklinde de gözlenebilmektedir. Bu olay termodinamik olarak ‐hacimsel faz geçişi - volume phase transition (VPT)‐ olarak adlandırılmaktadır.

Bu değişime neden olan etkiler; pH değişimi, zıt yüklü diğer bir polimerin eklenmesi, elektrik alan etkisi, sıcaklık ve/veya iyonik kuvvet değişimine bağlı olarak hidrojen bağları etkilerinin değişimidir [32].

Uyarıya duyarlı hidrojeller; sıcaklığa, pH'a, elektriksel ve manyetik alana, ışığa duyarlı olmak üzere dört grupta incelenebilir.

#### 2.2.4.1. Sıcaklığa Duyarlı Hidrojeller

Polimerik jellerin veya polimer çözeltilerinin sıcaklığa duyarlılığı, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimlerin sıcaklığa duyarlılığı ile ilgilidir [33].

‐LCST‐ değeri; ‐alt kritik çözeltili sıcaklığı‐ (Lower Critical Solution Temperature) veya ‐hacimsel faz geçişi sıcaklığı‐ (Volume Phase Transition Temperature : VPTT) olarak kısaltılmıştır. Bu değer, lineer polimerler için çözünme-çökme, çapraz bağlı polimerler (hidrojeller) için şişme-büzülme geçişinin gerçekteştiği sıcaklıktır. Ya da bir başka ifadeyle, uyarıcının sıcaklık olduğu durumda hacimsel faz geçişinin gerçekteştiği sıcaklıktır.

Bazı polimerler düşük sıcaklıklarda suda çözünür (lineer yapı) veya şişerken (çapraz bağlı yapı), sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkarılmasıyla sırasıyla çökme (çözünmeme) ve büzülme gözlenir [34]. Düşük sıcaklıklarda, hidrofobik polimer zincirlerinin etrafındaki su molekülleri hidrojen bağlarıyla bağlıdır. Bu hidrojen bağlarının etkileşimi, karışımın serbest enerjisini büyük miktarda azalttığı için, polimer zincirleri düşük sıcaklıklarda suda çözünür veya şişerler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler artar [33]. Sonuç olarak bir polimer çözeltilisinin veya polimer jelinin ısıtılması ile çözünmeden çökmeye veya şişmeden büzülme durumuna geçişi bir kritik sıcaklıkta meydana gelir. Örneğin poli(akrilamid) (PAAm) jeli, sıcaklıktan bağımsız bir şişme davranışı sergilerken, tekrar eden ünitesindeki amid hidrojenlerinden birisi hidrofobik N-izopropil grubu ile yer değiştirirse, oluşan yapı poli(N-izopropilakrilamid) (pNIPAm) sıcaklığa duyarlı olur ve

yaklaşık 34°C (LCST)'da hacimsel faz geçişi gösterir. pNIPAm bu sıcaklığın altında şişer, yukarısında ise büzülür [33].

Oda sıcaklığında, lineer yapılı pNIPAm genişlemiş zincir yapısında olup suda çözünür iken, sıcaklığın LCST değerine artmasıyla daha sıkı bir yapıya dönüşür [33]. Bu sıcaklıktaki geçiş, hidrojen bağı etkileşimlerinin zayıflayıp polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimlerin artmasıyla ve üstün gelmesi sonucu gerçekleşir. Çapraz bağı pNIPAm hidrojelinde ise LCST değerinin altında şişmiş, bu değerin üstünde ise büzülmüş haldedir [33, 11].

LCST değeri, polimerdeki hidrofobluğun artmasıyla azalır [33-35]. Komonomer miktarı [33] ve türü, çapraz bağlayıcı miktarı [36], alkil grubu uzunluğu [33], düz zincirli polimer çözeltisinin konsantrasyonu [34], ölçüm sırasındaki ısıtma hızı [34] vs gibi etkenler LCST değerini etkilenmektedir.

pNIPAm, organik çözücülerde serbest radikal başlatıcı sistemi; sulu ortamda redoks başlatıcı sistemi gibi metotlarla hazırlanmaktadır [36]. Organik çözücülü ortamda serbest radikal başlatıcı sistemleri ile çalışıldığında, çalışma sıcaklıkları 50-75°C arasında olup, gerçekleşen reaksiyonlar tipik serbest radikal zincir polimerizasyonu reaksiyonlarıdır [36].

Chen ve Park [37], N-izopropilakrilamid ve akrilamid'den süper gözenekli hidrojeller (NIPAm-co-AAm) elde etmişlerdir. Molce %90 NIPAm ve %10 AAm içeren jelin sıcaklığı 10°C'den 65°C'ye arttırıldığı zaman, jelin sudaki hacmi 37 cm<sup>3</sup>'den 6.5 cm<sup>3</sup>'e azalmaktadır. %70 ve 60 oranında NIPAm içeren, NIPAm-AAm jellerinin ise hidrofilik bir monomer olan akrilamidin jeldeki artan miktarı nedeniyle sıcaklığa duyarlılıkları azalmaktadır. %90, 80 ve 70 oranında NIPAm içeren jellerin LCST değerleri sırasıyla ~42, 53 ve 68°C'dir. pNIPAm homopolimer jelinin LCST değeri ise ~32°C'dir. Jellerin sıcaklık artışı ile büzülmesi ise artan sıcaklıklarda su ve amid grupları arasında oluşan hidrojen bağının zayıflaması ve hidrofobik etkileşimin artması nedeniyledir. Bu değişimler, NIPAm'ın yan zincirlerinde agregasyona neden olur ve süper gözenekli hidrojeller sıcaklık artışı ile büzülürler. Fakat sıcaklık artışı ile NIPAm yan zincirleri, agregasyona yönelirken hidrofilik monomer olan AAm yan zincirleri bu agregasyonla

girişim yaparlar. NIPAm yan zincirlerinin birbirleriyle agregasyon yapabilmek için bu girişimi yenmesi gerekmektedir. Bu nedenle daha fazla enerji gerekir ki, bu durumda jelde AAm miktarının artışı ile LCST değeri artar.

### *Jellerin Faz Geçişi*

Polimer jelleri şişmiş veya büzülmüş olarak iki ayrı fazda bulunmaktadır [38]. Faz geçişi fiziksel veya kimyasal uyarılara (sıcaklık, çözücü, pH, iyonik etki, elektriksel alan, ışık gibi) cevap olarak sürekli veya süresiz olarak meydana gelir [38, 39]. Jellerin faz geçişi, polimer şebekesinde genişlemede rol oynayan itici güçler ile şebekede büzülmeye yol açan çekici güçler arasındaki karşılıklı dengenin bir sonucudur [38-40]. En etkin itme gücü, aynı tür polimer yükleri arasındaki elektrostatik etkileşimdir ki bu durum, şebekeye iyonize olabilen grupların dahil edilmesiyle sağlanabilir. Çekici etkileşimler; *Van der Waals etkileşimi, hidrofobik etkileşim, zıt yüklü iyon-iyon etkileşimi ve hidrojen bağlarıdır* [38]. Başka bir deyişle bir polimerik jelin şişmeye cevabı, jel şebekesindeki fonksiyonel grupların itme ve çekme etkileşimleri ile ilişkilidir [41]. Bu itme ve çekme kuvvetleri, yukarıda da bahsedildiği gibi, dört adet kovalent olmayan etkileşimin (Van der Waals, hidrofobik, elektrostatik ve hidrojen bağı) kombinasyonundan oluşmaktadır.

- *Van der Waals Etkileşimleri*

Kısmen hidrolizlenmiş akrilamid jelinin aseton-su karışımındaki faz geçişi bu etkileşimlere örnek olarak gösterilebilir [38]. Polimer-polimer ilgisinin temelde Van der Waals etkileşimiyle sağlanması nedeniyle suya polar olmayan bir çözücünün, yani asetonun eklenmesi, geçişe sebep olacak yeterli bir yük değerine (çekimin artmasına) ulaşılmasını sağlamaktadır. Faz geçişi sıcaklığın değişmesiyle de sağlanabilir. Yüksek sıcaklıklarda şişen jel, düşük sıcaklıklarda büzülür.

- *Hidrofobik Etkileşimler*

Hirotsu ve arkadaşları [38] N-izopropilakrilamid-sodyum akrilat jellerinin sudaki hacimlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Sodyum akrilat içermeyen jel,

33°C’da süreksiz bir hacim değişimi sergilerken, sodyum akrilat konsantrasyonunun artmasıyla jelde iyonize olabilen grup miktarının, geçiş sıcaklığının ve hacim değişiminin arttığı gözlenmiştir. Bu jellerin düşük sıcaklıklarda şişmesi, yüksek sıcaklıklarda ise büzülmesi (bu durum Van der Waals etkileşimi ile olan geçişin tersidir), polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Hidrofobik polimer zincirlerinin etrafındaki su molekülleri, polimerlerden uzakta olan su moleküllerinden daha düzenli bir şekilde sıralanmıştır. Bu nedenle düşük bir entropiye sahiptirler. Yüksek sıcaklıklarda polimer şebekesi büzülür ve daha düzenli bir hal alır. Ancak polimer şebekesinden dışlanan su molekülleri daha düzensiz olurlar. Sıcaklığın artmasıyla tüm jel sisteminin entropisinde bir artış gözlenir. Bunun sonucunda yüksek sıcaklıklarda jelde büzülme meydana gelir. Ayrıca sıcaklığın artması sonucu, jeldeki hidrofilik gruplar ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları zayıflar ve hidrofobik etkileşimler baskın olur. Böylece büzülme gerçekleşir.

- *Hidrojen Bağları*

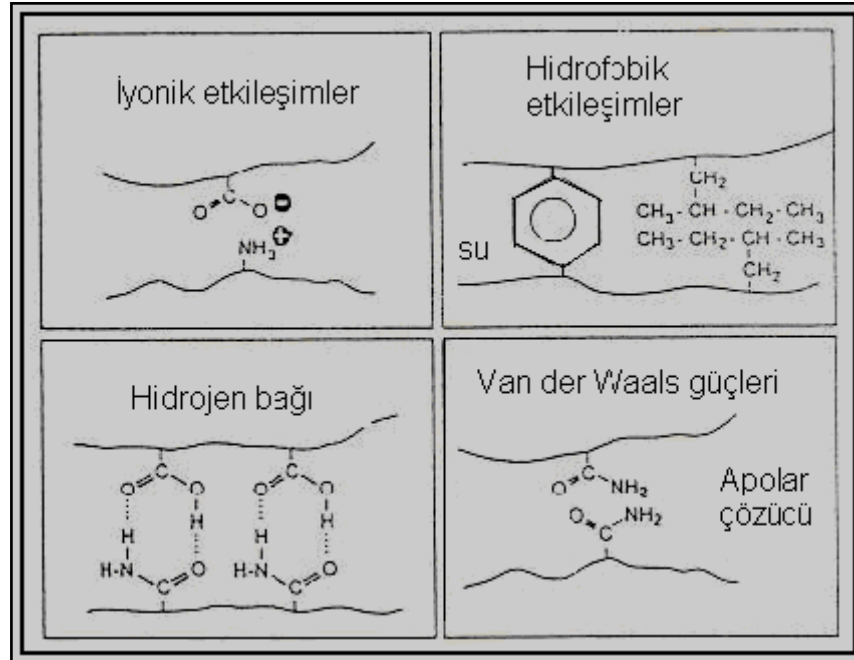
Hidrojen bağları, polimer-polimer etkileşimini arttıran önemli diğer bir etkendir. Hidrojen bağları etkileşimi –COOH veya –NH<sub>2</sub> vb. gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iç içe geçmiş ağ yapılarında (IPN) yoğun bir şekilde görülür. Bu etkileşim polimer zincirlerinin birbirine yakınlaştırarak araya çözücü moleküllerinin girmesine engel olur. Bu durumda jel büzülme yönünde davranış gösterir [42].

Çözücüsü su olan hidrojellerin sahip olduğu hidrofilik gruplar, su ile hidrojen bağı oluşturur. Bu kuvvetli hidrojen bağı hidrojellerde hacim faz geçişine sebep olur [43]. Poliakrilamid (PAAm) hidrojelleri göz önüne alındığında, su bu jel için iyi bir çözücüdür. Dolayısıyla bir PAAm zincirinin suyla etkileşimi, kendi polimer zinciriyle olan etkileşiminden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak PAAm hidrojelindeki zincirlerin etrafı su ile sarılır ve diğer zincirlerden uzaklaşır [42].

Hidrojellerin polimer-su sistemindeki hidrojen bağları ve hidrofobik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durumda sıcaklıkla değişen hidrofilik-hidrofobik dengenin oluşmasına sebep olur. Hidrofilik özellikteki şişmiş jel sıcaklığın etkisiyle hidrofobik özellikteki büzülmüş jele dönüşür [44,45].

- *Elektrostatik Etkileşimler*

Hem anyonik hem katyonik gruplar içeren polimerlere poliamfolitler denir. Bu polimerler, pozitif veya negatif yüklü olup, kısa mesafelerde birbirlerini iterlerken uzun mesafelerde birbirlerini çekerler. Myoga ve Katayama [38] nötr pH değerlerinde büzülen, yüksek ve düşük pH değerlerinde ise şişen jeller elde etmişlerdir. Nötr pH değerlerinde katyonların ve anyonların her ikisi de iyonize olup birbirlerini çekerler ve böylece jel büzülür. Düşük ve yüksek pH değerlerinde ise iyonize olan gruplardan bir tanesi nötralize olurken, diğeri iyonize olur ve böylece jel şişer. Hacim geçişi kademeli ve süreklidir.



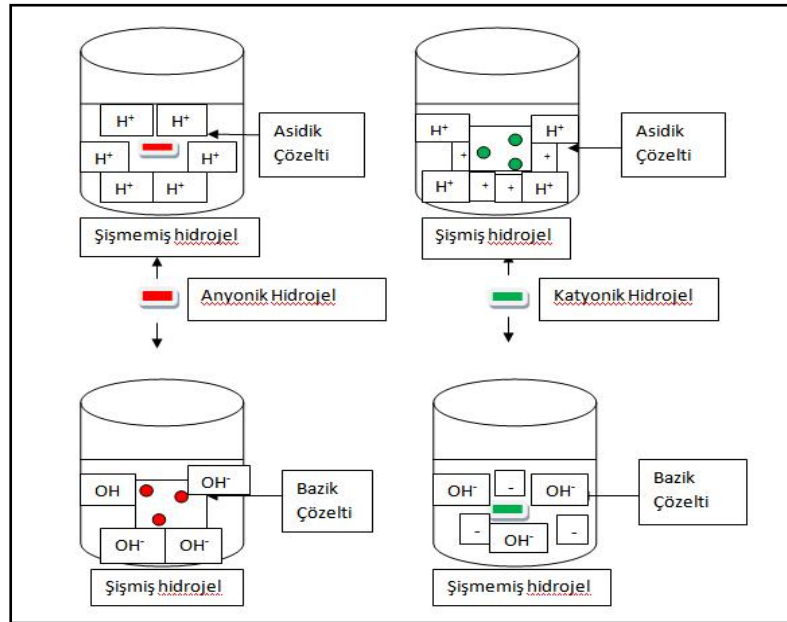
Şekil 2.4. Hidrojel içindeki temel moleküler etkileşimlerin sistematik olarak gösterilmesi [41]

#### 2.2.4.2. pH'a Duyarlı Hidrojeller

Hidrojeller iyonik karaktere göre; anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç sınıfta incelenmektedir. Özellikle akrilik asidin kopolimerizasyonu ile hazırlanan anyonik hidrojeller, endüstriyel ürünler açısından çok önemlidir ve süper absorbanlar olarak geniş bir kullanıma sahiptir. Katyonik hidrojellerin ise endüstriyel ürün olarak kullanımı yaygın değildir. İyonik olmayan hidrojeller, suda ve jel matrisinde çözünenler arasında iyonik etkileşimin olmadığı yapılardır ve geniş bir pH aralığında su absorplamaları nedeniyle çok kullanışlıdır [46]. pH'a duyarlı hidrojeller,

polielektrolit yapısında olup, ortam pH değerine bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimer özellikleri değişir [47-49]. Bununla birlikte, polielektrolitlerde iyonlaşma, diğer bitişik iyonlaşmış gruplarla kullanılan elektrostatik etkiler yüzünden daha zordur [50].

NIPAm-MAA (N-izoprilakrilamid-metakrilik asit) jelleri pH'a duyarlı jellere güzel bir örnek olup, N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) çapraz bağlayıcı (molce %1) varlığında hazırlanmıştır [20]. pH=1, 5.7 ve 12 olan çözeltilerde incelenen şişme ölçümlerinde, düşük pH değerinde şişme değerlerinin pek büyük olmamasına karşın, MAA içeriğinin artmasıyla şişme değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Düşük pH değerinde en düşük şişme değeri, en yüksek MAA içeriği ile sağlanmıştır. pH=5.7'de şişme değeri, kopolimer kompozisyonuna bağlı değildir. Yüksek pH değerinde ise düşük pH değerindeki davranışın tersi görülmüştür. En fazla miktarda MAA içeren jel, en yüksek şişme denge değerine sahip olmuştur. Çünkü iyonize durumdaki MAA üniteleri baskındır. Bu durumda sıkı yapının gelişmesi önlenmiş ve anyonik gruplar arasındaki elektrostatik itme şişmenin artmasına yol açmıştır [47,48].



Şekil 2.5. pH'a duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi [14]

#### 2.2.4.3. Elektriksel ve Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Elektrik veya manyetik alana duyarlı polimerler; daha çok, dış alandan gelen uyarılara cevap verebilen hidrojellerden üretilirler. Elektrik veya manyetik alana duyarlılık, ilaç

taşıyım (drug delivery) sistemleri ve yapay kas gibi biyolojik alanla ilgili uygulamalar için önemlidir [51]. Elektrik akımına duyarlı olan hidrojeller genellikle polielektrolitlerden yapılırlar ki bunlar pH'a duyarlı hidrojeller olarak bilinirler. Elektrik akımına duyarlı hidrojeller, uygulanan elektrik alanının varlığında şişme veya büzülme uğrarlar. Bazen, söz konusu hidrojelin bir tarafı şişme davranışı gösterirken diğer tarafı büzülme davranışı gösterir. Hidrojelin şekil değiştirmesi (şişme ve büzülme) birtakım koşullara bağlıdır. Hidrojel yüzeyi elektrot ile temasta ise, uygulanan elektrik akımının etkisi, hidrojelin elektrotla temas etmediği sistemlerden farklı olabilir [50]. Anot ve katot elektrotlarının her ikisiyle de temasta olan kısmen hidrolize olmuş hidrojeller, jel üzerindeki elektrik potansiyelinde yapılan çok küçük bir değişimle hacim küçülmesine uğrarlar. Potansiyel uygulandığında hidratize olmuş  $H^+$  iyonları katoda doğru göç ederler ve bunun sonucunda anot tarafında bir su kaybı meydana gelir. Bu durumla eş zamanlı olarak, negatif yüklü gruplar da anot yüzeyine doğru göç ederler. Bu iki eş zamanlı olay hidrojelin anot tarafının büzülmesine sebep olur [52,53].

Elektrik alan altında, sodyum akrilik asit-AAm kopolimerinden hazırlanan bir hidrojel, elektrotlara temas ettirilmeksizin sulu bir çözeltiliye (aseton-su karışımı) yerleştirildiğinde, bu türdeki hidrojel deformasyonu, elektrolitin konsantrasyonuna bağlı olur. Elektrolitin yokluğunda veya çok düşük konsantrasyonlarda bulunması durumunda, elektrik alan uygulaması hidrojelin büzülmesine neden olur. Bu  $Na^+$  iyonunun katoda göçünden kaynaklanır ve polimer zincirlerinin karboksil gruplarının  $-COONa^+$  durumundan,  $-COOH$  durumuna dönüşmesiyle sonuçlanır. Çözeltide elektrolit derişimi ne kadar yüksek olursa, hidrojelden katoda doğru göç edenden daha fazla  $Na^+$  iyonu hidrojelin içine girecektir [54].

Mikroküre biçimindeki hidrojel parçacıkları herhangi bir tuzun bulunmadığı suyun içerisine yerleştirildiğinde, elektrik alan uygulanması durumunda, hidrojelden katoda doğru gerçekleşen elektroosmoz (su göçü) ve elektroforez (iyon göçü)'den dolayı hidrojelde bir büzülme gerçekleşir. Bu özellik elektrik alanını aç-kapa yaparak ayarlanan ilaç salımında (drug release) da kullanılmaktadır [55].

Manyetik alan etkisiyle şişip büzülen hidrojeller de geliştirilmiştir. Ferromanyetik partiküllerin hidrojel içerisine gömülmesi ile hazırlanan bu tür malzemeler, vücut içine



yerleştirilmekte ve manyetik alan sağlamak üzere kullanılan bir cihaz aracılığı ile manyetik alan harekete geçmekte dolayısıyla jel içindeki ilaç serbestleşmektedir [56].

Çapraz bağlanmış pNIPAAm-co-PVA hidrojelleri içine koloidal manyetik parçacıklar yerleştirilmesiyle de manyetik alana duyarlı hidrojeller elde edilmiştir [57]. Jel tanecikleri düzenli bir manyetik alanda düz bir zincire benzer yapıdayken, homojen olmayan bir manyetik alanda agrege olmuş biçimdedir. Bu jellerin vücut içerisine yerleştirilebilen ilaç salım sistemlerinde, yapay kas gibi uygulamalarda, kimyasal tepkimeler için kimyasalları salan ve karıştıran sistemlerde kullanımı ile ilgili araştırmalar devam etmektedir.

#### 2.2.4.4. Işığa Duyarlı Hidrojeller

Işığa duyarlı hidrojellerin optik anahtarlar, görüntü birimleri ve gözle ilgili ilaç salım cihazlarında potansiyel uygulamaları vardır. Işığa duyarlı hidrojeller, ışık uyarıcısına karşı anında cevap verebildiklerinden, çok küçük miktarlarda serbestleşmeyi yüksek doğruluk ve hassasiyette gerçekleştirebilirler. Örneğin, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hassasiyetini termal difüzyon; pH'a duyarlı hidrojellerin hassasiyetini ise hidrojen iyonu difüzyonu sınırlandırmaktadır ve bu durum ışığa duyarlı hidrojelleri hassasiyet bakımından daha avantajlı kılmaktadır.

Işığa duyarlı hidrojeller; "UV-duyarlı" ve "görünür ışığa duyarlı" hidrojeller olarak ikiye ayrılabilirler. UV ışığının tersine görünür ışık kolayca elde edilebilir, ucuz, güvenilir ve temizdir [50].

UV-duyarlı hidrojeller, sabit bir sıcaklıkta, UV radyasyonuna cevap olarak şişme gösterirler ama UV ışığı ortadan kaldırıldığı zaman büzülürler [58].

Görünür ışığa duyarlı hidrojele örnek olarak, içinde ışığa duyarlı bir *kromofor* bulunan pNIPAm hidrojeli verilebilir. Bu tür bir hidrojel görünür ışıkla aktive ve pH değerinin artırılmasıyla deaktive edilebilir [59]. Işığa duyarlı hidrojellerin kullanım avantajları olduğu kadar, dezavantajları da vardır. Örneğin, uyarıcının ani hareketi karşısında hidrojellerin bu harekete verdikleri cevap çok yavaştır. Ayrıca kromoforların polimerin ana zincirine kovalent olarak bağlanmadıkça, şişme büzülme döngüsü sırasında yok olmaları da önemli bir sorundur [50]. Işığa duyarlı hidrojeller; foto duyarlı yapay kaslar,

anahtarlar ve bellek cihazlarının geliştirilmesinde kullanılabilirler [60]. Geçici ilaç serbestleşmeleri için görünür ışığa duyarlı hidrojellerin potansiyel uygulamaları da tasarlanmıştır [61].

### **2.2.5. Hidrojellerin Kullanım Alanları**

Günümüzde hidrojeller; iyonik şiddet, elektromagnetik ışımaya, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere hacimlerini yüzlerce kat arttırıp azaltarak kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde biyomedikal, farmasotik teknoloji ve tarımsal alanda geniş kullanım alanları bulmuştur [62-64].

Hidrojeller; endüstriyel açıdan son derece önemli olan seyreltik sulu çözeltilerden büyük moleküllerin ayrılmasında da kullanılmaktadırlar. E. Cussler Jr. ve arkadaşları, şişmiş bir jelin suyu emerken, su içerisinde çözülmüş maddeleri dışarıda tuttuğunu göstermişlerdir. Ayrıca hidrojeller, jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde ‘moleküler elek’ görevini üstlenirler [64].

Hidrojeller yüksek oranda su tutucu olmaları sebebiyle; genel olarak, peçete, çocuk bezi ve çeşitli temizlik ürünlerinin yapımında kullanılırlar [65]. Ayrıca gübrelerin ve tarım ilaçlarının kontrollü salımlarında [66], yağ ve petrol içerikli sulu atıkların saflaştırılması ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde [67] ve hastane atıklarından suda çözülebilen ya da hidrojele uyumlu olan bazı fizyolojik sıvıların (kan ve üre vb.) ayrılmasında da kullanılırlar [68, 69].

AAM/MA hidrojelleri sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [70]. Ayrıca bu hidrojeller ve AAM/itakonik asit hidrojelleri sulu çözeltilerdeki bazı bazik boyaların adsorpsiyonunda ve tekstil endüstrisinin önemli çevresel problemlerinden biri olan çözme işleminde de kullanılırlar [71, 72].

Hidrojellerin biyomalzeme olarak ilk uygulaması kontak lensler olmuştur. Mekanik kararlılığının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırılma indisine sahip olmaları, kontak lenslerde kullanılmalarının temel nedendir. PHEMA ve kopolimerleri yumuşak kontak lens yapımında kullanılmaktadır [73]. Suda şişmiş HEMA-etilenglikol

metakrilat kopolimeri de yumuşak kontak lens olarak kullanılmaktadır [73]. Tedavi amaçlı göz damlaları da hidrojellerin bir başka kullanım alanıdır [74].

Hidrojellerin, hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi uygulama alanları vardır. Ayrıca homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, sentetik kıkırdak, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve kontrollü salım teknolojisinde kullanılır [75, 76].

Robotların kullanıldığı alanlarda uyarıya duyarlı hidrojeller, yük kaldırma fonksiyonunu yerine getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Uyarı-cevap hidrojelleri veya uyarıya duyarlı hidrojeller çeşitli sinyallere cevap olarak büzülür veya şişerken bir kuvvet üretirler. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici olarak veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulmaktadır [77]. Hidrojellerin, iskelet kaslarıyla kıyaslanabilir bir güç ürettikleri de gözlenmiştir [78].

“Smart jel” adıyla 1996 yılında piyasaya sürülen ticari jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut ısısına maruz bırakıldığında katılaşan bir yapıdadır. Bu jel, günümüzde, ayakkabıların (özellikle patenlerin) içine yerleştirilerek, ayağa gerekli desteği ve konforu sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [74].

Günümüzde, biyoteknoloji alanında üzerinde en çok durulan konulardan biri, hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalardır [66]. Fiziksel enzim tutuklama yöntemi için kullanılan çapraz bağlı poliakrilamid, bunlar için iyi bir örnektir. Normal ya da kimyasal olarak modifiye edilmiş kalsiyum aljinat hidrojel de bu tür materyallerin bir diğer örneğini oluşturmaktadır.

Hidrojellerin kontrollü ilaç salımı için taşıyıcı olarak kullanıldığı çeşitli uygulamalar da geliştirilmiştir [79]. Bu tür sistemlerde hidrojelin, uyarıcı büyüklüğü ile orantılı şişme-büzülme cevabı, salım sisteminden ilaç çıkış hızının ayarlanması amacıyla kullanılmaktadır [50].

## **2.3. ATIKSULARDA BULUNAN BOYAR MADDELER VE AĞIR METALLER**

### **2.3.1. Atıksular**

Atıksu; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir [80].

Bazı endüstriyel atıksularda mevcut dayanıklı kirleticiler, çevrede ve canlı dokularında birikme ve -belli limitler üstünde- canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atıksuların sebep olduğu kirlenmeler sonucunda ekolojik denge bozulmakta ve bu bozulma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır [80].

### **2.3.2. Tekstil Atıksuları**

Tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksular, üretimde kullanılan proseslerin, boyar maddelerin ve diğer işlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin çeşitliliği sebebiyle karakterize edilmesi en zor atıksulardan birisidir. Ancak ortak bazı parametreler, hemen hemen bütün tekstil atıksularının karakteristik özelliklerini oluştururlar. Bunlar; renk, yüksek miktarda çözünmüş katı madde, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), geniş pH aralığıdır.

Tekstil atıksularını diğer endüstriyel atıksulardan ayıran en önemli özellik bu atıksuların renkli olmalarıdır [63]. Tekstil endüstrilerinden çevre ortamına verilen boyama atıkları tüm canlı yaşamı üzerine kısa ve uzun vadede toksik etki yapmakta, su kaynakları ve nehirlerin kendi kendini arıtma kapasitesini bozarak engellemektedirler [59]. Ayrıca su yüzeyine yayılan ve yüzeyi tamamen veya kısmen kaplayan boyar madde içeren renkli su, renk kirliliğinin yanı sıra, su yüzeyinin ışık geçirgenliğini düşürmekte dolayısıyla sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini engellemekte ve bu da su altında yaşayan canlılarının hayatını olumsuz yönde etkilemektedir.

### 2.3.2.1. *Tekstil Atıksularında Bulunan Boyarmaddeler*

Boyarmaddeler muamele edildikleri maddeye renklilik kazandıran kimyasal yapılardır. Ve genellikle tekstil, deri, kağıt, kauçuk, plastik, kozmetik, farmatik ve gıda endüstrilerinde geniş bir oranda kullanılırlar. Boyarmaddenin renk verebilmesi için çifte bağlara sahip olması gerekmektedir. Sentetik boyalar genellikle kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olup, geniş bir moleküler çeşitlilik gösterirler. Endüstriyel alanda sıklıkla tercih edilen boyalar genellikle azo bazlı kromoforlar ile kombine edilmiş farklı tipte reaktif grup içeren bileşikleridir. Kromofor, organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlardır. Kromofor gruplarının tümü azot, nitro, nitrozo ve karbonil grubu gibi çifte bağ içerirler [81]. Boyarmaddeler renk verecekleri yüzey üzerine bir veya birkaç fiziksel bağla bağlanır. Bu bağlar; hidrojen bağları, Van der Waals, elektrostatik veya koordinasyon bağlardır. Belirli durumlarda ise kovalent bağlarla kimyasal olarak bağlanırlar.

Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve viskon, rayon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılır. Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınabilir.

### 2.3.2.2. *Tekstil Atıksularında Bulunan Ağır Metaller*

Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği - suda tehlikeli ve zararlı maddeler tebliği'ne göre [82]; toksik ağır metaller (civa ve bileşikleri, kadmiyum ve bileşikleri, çinko, bakır, baryum, kurşun, nikel, krom, titanyum, gümüş, kobalt, antimon, kalay, vanadyum, molibden, berilyum, talyum, uranyum ve bileşikleri ile benzerleri) suda tehlikeli ve zararlı atıklar olarak tanımlanmaktadır. Bu metallerin su ve atık sulardan uzaklaştırılması toplum sağlığını koruma açısından önemlidir.

## 2.3.3. **Atıksulardan Boyar Madde ve Ağır Metal Giderim Yöntemleri**

### 2.3.3.1. *Tekstil Endüstrisi Atıksuları*

Tekstil endüstrisi atıksuları içerdikleri çok çeşitli kimyasallardan ve özellikle boyarmaddelerden dolayı arıtılması en zor olan endüstriyel atıksulardır. Değişik türde organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişen pH değerlerinde dış ortama verilen bu sular birinci derecede arıtma ihtiyacı duyulan atıksulardır [80].

### 2.3.3.2. *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri*

Genel olarak atıksu arıtımını; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. *Fiziksel arıtım prosesleri*, atıksuyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri ayırarak, suyu daha sonraki arıtım proseslerine hazırlayan yöntemlerdir. *Kimyasal arıtma prosesleri*, atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek arıtma sağlar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. *Biyolojik arıtım yöntemleri* ise, atıksu bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan uzaklaştırılması esasına dayanan yöntemlerdir.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtılması için uygulanabilecek arıtma yöntemleri başlıklar halinde aşağıda belirtilmiştir.

#### Fiziksel Arıtma (Ön Arıtma) Sistemleri

İzgaralar, Elekler, Dengeleme Havuzları, Kum Tutucular, Yağ Tutucular, Yüzdürme Sistemleri, Çöktürme Havuzları

#### Kimyasal Arıtma Sistemleri

Nötralizasyon Sistemleri, Koagülasyon Sistemleri, Flokülasyon Sistemleri, Koagülasyon-Flokülasyon Sistemleri

#### Biyolojik Arıtma Sistemleri

Aktif çamur Sistemi , Stabilizasyon Havuzları, Havalandırmalı Oksidasyon Havuzları (Lagünler), Damlatmalı Filtreler, Biyodiskler, Anaerobik Arıtma Sistemleri (Sürekli Karışım Tank Reaktörü, Anaerobik Filtre veya Yukarı akışlı dolgu sütunu, Akışkan Yataklı Sistemler)

#### İleri Arıtma Sistemleri

Dezenfeksiyon, Azot Giderme ve Nitrifikasyon, Fosfor Giderme, Filtrasyon, Adsorbsiyon, İyon Değişirme, Ters Osmoz, Ultrafiltrasyon, Mikrofiltrasyon, Elektrodializ , Dializ

### 2.3.3.3. *Tekstil Endüstrisi Atıksularında Renk Giderim Yöntemleri*

Günümüzde boyar madde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderimi büyük oranda fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

#### *Fiziksel yöntemler*

- Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, tekstil endüstrisi atıksularından renk gideriminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Aktif karbon en çok kullanılan ve yüksek verimli adsorbanlardandır. Ancak aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar uçucu kül, odun talaşı, çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar gibi maliyeti daha düşük olan ve daha ucuz malzemelerin renk gideriminde kullanılabilirliği üzerinedir [80, 81].

- Membran Sistemleri

Renk gideriminde ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Atıksudan boyayı uzaklaştırmada membran sistemlerinin kullanımı durumunda, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak bu yöntem kullanıldığında membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi mevcuttur [80].

- Koagülasyon – Flokülasyon

Bu işlemlerde inorganik koagülantlar, örneğin kireç, magnezyum ve demir tuzları boyarmaddelerin koagülasyonu amacıyla uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda, boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyarmaddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır.

#### *Kimyasal yöntemler*

- Ozonlama

Bu yöntem, tekstil atıksularından renk gideriminde kullanılan oldukça pahalı bir arıtma yöntemidir. Ayrıca, ozon rengin tamamını uzaklaştırmakta tam olarak başarılı olamamaktadır. Öte yandan bir başka problem ise boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanmasıyla ortaya çıkan ürünlerin, canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmasıdır.

- Kimyasal Oksidasyon

Bu yöntem için klor, klordioksit ve hidrojen peroksit gibi kimyasallar kullanılır. Klorla yapılan renk giderme işleminde sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bu yöntemle rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin çevreye olumsuz etkileri vardır.

- Kimyasal İndirgeme

Tekstil endüstrisi atıksularının renginin gideriminde, genellikle ön arıtımda kullanılan yöntemlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar sodyum hiposülfid, sodyum borhidrit, sodyum formaldehit sülfid ve kalay II klorürdür.

- Elektrokimyasal Yöntem

Yöntem, alüminyum ya da demir bileşiklerinden elde edilen flok yapıcı bileşikler oluşturmak amacıyla bir demir ya da alüminyum elektrod kullanılması esasına dayanır. Oluşan floklar kendi başına çökebileceği gibi, ortama ilave edilen inorganik maddelerin yardımıyla da çökebilirler.

### *Biyolojik Yöntemler*

- Biyodegradasyon

Bazı mantarların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*) havalı ortamda, bazı organik maddeleri yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin, anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtım tam olarak sağlanamamaktadır [80].

- Biyosorpsiyon

Boyarmadde gideriminde kullanılan bir diğer yöntem de biyosorpsiyondur. Genellikle ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan bu yöntemin, boyarmadde gibi organik kirleticilerin gideriminde de kullanılabileceği görülmüştür. Günümüzde, kurutulmuş alg, maya, küf mantarı gibi mikroorganizmalar, adsorban olarak hızlı, verimli, ekonomik ve güvenli bir şekilde hemen hemen her çeşit boyarmaddenin adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır [80].



#### 2.3.3.4. *Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ağır Metal Giderim Yöntemleri*

##### *Fiziksel Yöntemler*

- Adsorpsiyon

Atıksudaki ağır metal iyonu, bir adsorban yüzeyindeki aktif gruplara çeşitli fiziksel ve kimyasal bağlarla tutunarak atıksudan ayrılır. Ancak, aktif karbon nispeten yüksek fiyatı, yüksek operasyon maliyeti ve rejenerasyon problemleri sebebiyle geniş ölçekli olarak kullanılamamaktadır. Dolayısıyla son yıllarda yapılan araştırmalar; kitosan, zeolit, kil, uçucu kül, kömür, doğal oksitler, tarımsal atıklar ve endüstriyel atıklar gibi daha düşük maliyetli ve yenilenebilir adsorbanların kullanımı ile ilgilidir [83]

- İyon Değişimi

Bu yöntem, ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvetler yardımıyla katı madde yüzeyinde tutularak, katı madde bünyesinde yer alan farklı türdeki iyonlarla yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır.

##### *Kimyasal Yöntemler*

- Çöktürme

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların kimyasal arıtımı, ortamda bulunan metal iyonunun çökerek ortamdaki uzaklaştırılabilen bir bileşiği haline dönüştürülmesi esasına dayanır. Çöktürme işlemi; indirgeme, yükseltgeme ve nötralizasyon ile çöktürme gibi başlıca üç tür yöntem kullanılır. İndirgeme yöntemi ile çöktürme, özellikle kromlu atıkların arıtımında tercih edilirken, yükseltgeme yöntemi ile çöktürme demir ve mangan iyonlarını içeren atıksular için kullanılır. Nötralizasyon ile çöktürme yöntemi ise; krom, bakır, çinko, nikel ve kadmiyum gibi ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

##### *Biyolojik Yöntemler*

- Biyosorpsiyon

Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde, çeşitli şekillerde inaktive edilmiş ve kurutulmuş mikroorganizmaların adsorban olarak kullanılması (biyosorpsiyon) son yıllarda oldukça fazla araştırılan konularından biridir.

## 2.4. ADSORPSİYON

### 2.4.1. Genel Bilgiler

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle adsorpsiyon, birbirleriyle temas halinde bulunan iki fazdan birinde bulunan moleküllerin diğer faza geçmesidir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorblanan-adsorbat”, yüzeyinde tutan maddeye ise “adsorblayan-adsorban” adı verilir.

Adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesleri; çözücü geri dönüşümü, hava saflaştırması, gaz saflaştırılması, baca gazlarından sülfürün çıkarılması gibi gaz fazı uygulamalarının yanı sıra renk giderme ve içme suyu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır.

Hemen hemen tüm katı maddeler az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Kömür, zeolit ve çeşitli metal filizleri adsorplama gücü yüksek olan doğal katı maddelerdir. Aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler ise adsorpsiyon gücü yüksek olan yapay katı maddelerdir [84].

### 2.4.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Başlıca fiziksel, kimyasal ve iyonik (elektrostatik) olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi vardır.

- *Fiziksel adsorpsiyon*, adsorban yüzey ile adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvveleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf *Van der Waals* kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyona göre daha az bağ enerjisine sahiptir. Adsorplanan madde yüzeyde rahatlıkla hareket edebilmektedir.
- *Kimyasal adsorpsiyon*, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki kimyasal etkileşim ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür.

- *İyonik adsorpsiyon* prosesinde, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorban ile adsorbatın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeyde tutulur [84].

Bir yüzey işlemi olan adsorpsiyonda, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban olan maddenin gözenekli yapıda olması, yüzey alanının geniş olması ve tanecik boyutunun küçük olması adsorpsiyonu artırır [84].

Hidrojellerde adsorpsiyon, hidrojel meydana getiren monomerlerin iyonlaşabilen fonksiyonel grupları ile gerçekleşir. Bu fonksiyonlar gruplar, çözeltilerden boyar madde ve ağır metalleri adsorplayabilirler. Bazı hidrojeller ile asidik boyarmaddelerin, asidik hidrojeller ile de bazı boyarmaddelerin adsorplanması mümkündür.

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Adsorplanan maddenin çözeltideki konsantrasyonu arttıkça yüzeyde tutulan madde miktarı da artar.

Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olukun, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Ortamın pH değeri, gerçekleşen adsorpsiyonun çeşidine ve adsorban ile adsorbatın türüne göre farklı değerlerde olmaktadır. pH değişimi iyonizasyonu dolayısıyla da, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi etkilediğinden, özellikle kimyasal ve iyonik adsorpsiyonda ortamın pH değeri önem taşımaktadır.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime olduğundan, azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın artması, kimyasal bağın kırılması için verilmesi gereken enerjiyi sağlamak ve bu da desorpsiyona sebep olmaktadır. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da azalır.

Ortamda adsorban ve adsorbat'tan başka iyonik halde inorganik tuzlar bulunması durumunda, adsorbanın iyonlaşabilen grupları, tuzlar ile daha kolay etkileşime girdiğinden adsorpsiyon miktarı azalmaktadır.

### 2.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci dereceden hız denklemdir.

Reaksiyon denklemi aşağıda görülen eşitlik 2.13 ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.13)$$

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

$q_e$  : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$k_1$  : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

$t$  : Süre (dk).

Pseudo birinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik 2.14 elde edilir.

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.14)$$

Denklem 2.14.'un lineer hale getirilmiş hali şekil 2.15.'deki gibidir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.15)$$

$\ln (q_e - q_t)$  ile  $t$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının pseudo birinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir.

Diğer bir hız denkleminin Pseudo ikinci derece eşitliği ise Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Pseudo ikinci dereceden hız denklemine göre; difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır.

Reaksiyon denkleminin aşağıda görülen eşitlik 2.16 ile ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.16)$$

- $q_t$  : Herhangi bir anda birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- $q_e$  : Denge de birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- $k_2$  : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $dk^{-1}$ )
- $t$  : Süre (dk)

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alındığında eşitlik 2.16. elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.17)$$

Denklemin 2.17.'un lineer hale getirilmiş hali şekil 2.18.'deki gibidir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (2.18)$$

$\ln t/q_t$  ile  $t$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilere göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması durumunda adsorpsiyon hızının pseudo ikinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir.

#### 2.4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” adı verilir.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Adsorpsiyon işleminin sonucunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve yapılan hesaplamalarla adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı belirlenir.

Adsorpsiyon izotermi içerisinde en çok kullanılanları “Langmuir” ve “Freundlich” izotermidir.

##### 2.4.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbanın yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin sadece bir molekül adsorplayabileceği kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen adsorpsiyon tabakası bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanı sıra, tüm adsorpsiyon merkezleri adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uyguladığından, adsorbe olan bir molekül, bitişik adsorpsiyon merkezindeki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde bulunmaz. Bütün yüzeydeki adsorpsiyon prosesi aynı mekanizmaya göre yürür ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir.

Katı yüzeyler üzerinde yer alan adsorpsiyon merkezlerinde meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı, diğer izotermiler ile kıyaslandığında Langmuir izotermi daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyon

enerjisi homojendir. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon merkezleri ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [85].



Şekil 2.6. Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı [84]

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği önermiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \quad (2.19)$$

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

$C_e$  : Adsorpsiyon dengeye geldiğinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

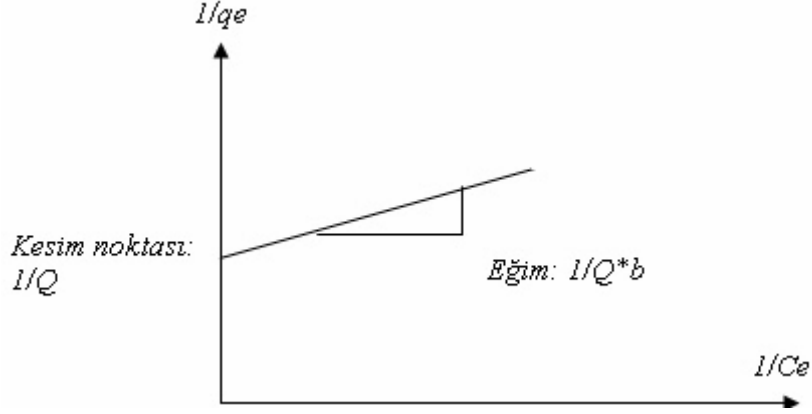
$q_o$  : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını gösteren sabit (mg/g)

$b$  : Adsorpsiyon enerjisini başka bir ifadeyle adsorban ve adsorplanan madde arasındaki ilgiyi gösteren sabit

Yukarıda eşitlikte her iki tarafın  $C_e$ ' ye bölünmesiyle denklem (2.20) elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o b C_e} + \frac{1}{q_o} \quad (2.20)$$

$1/q_e$  ile  $1/C_e$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve hesaplanan  $R_L=1/(1+bC_o)$  değerlerinin 0 ile 1 arasında olması durumunda adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğu kabul edilir.



Şekil 2.7. Langmuir izotermi eğrisi

#### 2.4.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılır.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K.C_e^{(1/n)} \quad (2.21)$$

$q_e$  : Birim adsorban başına tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$  : Adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözelti konsantrasyonu (mg/l veya mol/L)

$K$  : Freundlich izotermi sabiti

$n$  : Freundlich izoterm sabiti

$1/n$  heterojenlik faktörü olup, 0 ile 1 arasında yer alır ve bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar.

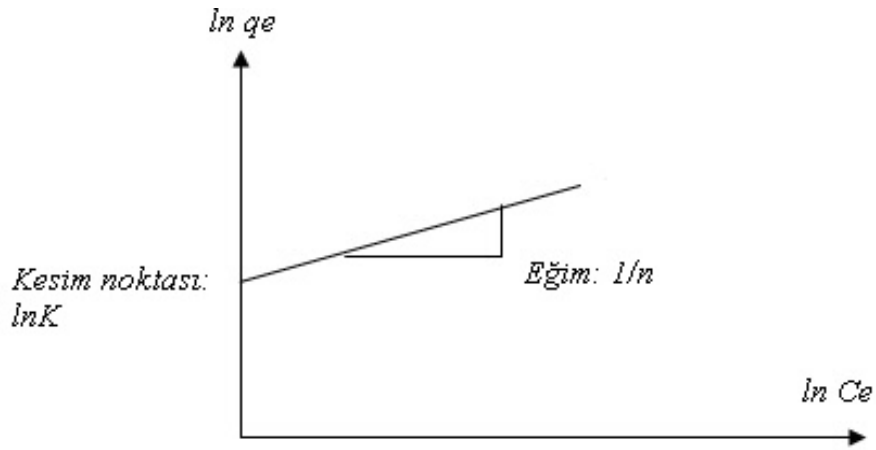


Freundlich denkleminin her iki tarafının  $\ln$ 'i alınırsa, denklem;

$$\ln q_e = \ln K + (1/n)\ln C_e \quad (2.22)$$

şeklini alır.

$\ln q_e$  ile  $\ln C_e$  değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması durumunda adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermine uyduğu kabul edilir. Burada  $1/n$  ve  $\ln K$  sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir [84]



Şekil 2.8. Freundlich izotermi eğrisi [84]

## 2.5. HİDROJELLERİN BOYAR MADDE VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amacıyla sentezlenen hidrojeller, ağır metal iyonları ile kompleks oluşturabilecek bir uç grubun polimer yapısına sokulmasıyla elde edilmektedir. Bu amaçla genellikle karboksil grubu (-COOH), azot uç grupları vb içeren monomerler kullanılmaktadır. Ağır metalleri hızlı bir şekilde adsorplayabilen bu tür hidrojellerin rejenerasyonu da genelde jelin bir asit çözeltisi ile muamelesi ile kolaylıkla yapılabilmektedir.

Kara ve arkadaşları poli(etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) hidrojelinin, Hg(II), Cd(II), Pb(II) iyonları içeren bir atık sudan bu iyonların uzaklaştırılması için

kullanmışlardır. Jellerin yüksek miktarda iyonu hızlı bir şekilde şelatlayarak ortamdan ayrılabilirdiği belirtilmiştir. Çalışmada en iyi verim için çeşitli pH değerlerinde çalışmalar yapılmış ve en iyi sonucun asidik pH değerlerinde ( $\text{pH} < 4$ ) elde edildiği gözlenmiştir. Jellerin rejenerasyonunun, iyon tutmuş jelin  $0.1\text{M HNO}_3$  ile muamelesi ile kolaylıkla yapılabildiği ortaya konmuştur [85].

Kinoshita ve arkadaşları poli(etilen glikol) monoakrilat (PEGA) ve poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) esaslı hidrojeller sentezleyerek Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine çalışmışlar ve yüksek miktarda Au(III) iyonunu Cu(II), Zn(II), Fe(III) ve Al(III) iyonlarının da bulunduğu ortamdan yüksek bir seçimlilik ile geri kazanabilmişlerdir [86].

İnam ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise Pb(II), Cd(II) ve iyonlarının bulunduğu bir çözeltide,  $\text{UO}_2^{2+}$  iyonuna seçimli poli(akrilamid-graft etilendiamintetraasetik asit) p(AAm-g-EDTA) hidrojeli sentezlemiştir. Bu çalışmada, p(AAm-g-EDTA) jelinin,  $\text{pH}=3-6$  aralığında, Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorblamadığı buna rağmen, gram jel başına  $0.5-2.2 \text{ mg UO}_2^{2+}$  adsorpladığı bildirilmiştir. Çalışmada ayrıca iyonik şiddet etkisi ve ortam sıcaklığının da etkileri incelenmiştir [87].

El-Hag Ali ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada; Fe(III), Cu(II) ve Mn(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için poli(vinil pirolidon/akrilik asit) hidrojeli sentezlenmiştir. Bu jelin kullanılmasıyla, 5'er ppm Fe(III), Cu(II), Mn(II) içeren bir çözeltiden sırasıyla %92 Fe(III), %82 Cu(II) ve %51 Mn(II) giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Jellerin rejenerasyonunun 2N HCl çözeltisi ile kolaylıkla gerçekleşebildiği ve jelin tekrar tekrar kullanılabilirdiği ortaya konmuştur [88].

Bir diğer çalışmada, (Essawy ve arkadaşları) poli(vinilpirolidon-co-metilakrilat) hidrojeli sentezlenerek  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının sentetik atık sudan uzaklaştırılması incelenmiştir. Metal iyonu uzaklaştırma prosesinde pH etkisinin de incelendiği çalışmada uzaklaştırma miktarı açısından  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  şeklinde olduğu bildirilmiştir. En iyi sonuçların  $\text{pH}=8$ ' de alındığı çalışmada, jellerin rejenerasyonu, asit ile yıkama ile gerçekleştirilmiştir [89].

Molina ve arkadaşlarının, Hg(II) iyonlarının uzaklaştırılması için yaptıkları bir diğer çalışmada, poli(N-vinil imidazol) jeli kullanılmıştır. pH=2'de %94.4'lük Hg(II) giderimi sağlanmıştır. Jelin rejenerasyonu 0.5-4 M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile kolaylıkla yapılabilmektedir [90].

Bunlar dışında çevre için zararlı boyalar ve ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla hazırlanan hidrojeller laboratuvar ölçekli olarak da denenmiştir [91-95].

## **2.6. SICAKLIĞA DUYARLI N-İZOPROPİL AKRİLAMİD ESASLI HİDROJELLER İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR**

Krusic ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, NIPAm ve itakonik asit (IA) esaslı hidrojellerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Hidrojel hazırlanırken, redoks tipi bir başlatıcı olan N'N'N'N tetrametilen diamin (TEMED), monomer ağırlığının %1'i oranında kullanılmıştır. pNIPAm ve pNIPAm/IA kopolimerik hidrojeller için şişme denge değerinin 25°C ve 37°C arasında olduğu bulunmuş, düşük pH değerlerinde  $pK_a$  değerinin de düşük olduğu hesaplanmıştır. Dinamik şişme çalışmalarında ise itakonik asit içeriği artıkça difüzyon katsayısının ve sabitinin arttığı bulunmuştur [96].

Taşdelen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, NIPAm ve itakonik asit (IA) esaslı hidrojelleri, başlatıcı olarak radyasyon kullanmak suretiyle sentezlemişlerdir. Takiben hazırladıkları bu hidrojellerin sıcaklığa duyarlılık özelliğinden yararlanılarak ilaç salımında kullanımları denenmiştir. Bu amaçla, jellerin 4 ve 37°C'deki ilaç adsorpsiyon ve salım davranışları incelenmiştir. Aynı çalışmada jellerin şişme özellikleri ve farklı pH değerlerindeki (2 ile 8 arasında) davranışları incelenmiştir [97].

Yamashita ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, pNIPAm ve poli(sodyum akrilat) ile iç içe geçmiş ağ yapılı polimerlerin (IPN) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş olan bu jellerin, atık sulardan ağır metal iyonu (Cu<sup>+2</sup>) uzaklaştırılmasında kullanımı incelenmiştir [98].

Chearuil ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hem biyolojik bozunabilir hem de sıcaklığa duyarlı özellik gösteren kopolimerik hidrojellerin sentezlenmesi

amaçlanmıştır. Bu amaçla, NIPAm ve poli laktik asit diakrilat (PLAM) makro moleküllerini içeren hidrojel sentezlemiştir. Sentezlenen hidrojellerin sıcaklığa duyarlı oldukları ve yüksek laktik asit varlığında LCST değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Bozunma ve parçalanma derecelerinin, laktid içeriği arttırıldıkça arttığı, LCST değerinin altında bozunmanın daha hızlı olduğu ve şebekenin hidrofilitesinin arttığı gözlenmiştir [99].

Karadağ ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; amonyum nitrat, potasyum nitrat ve amonyum sülfat gibi bazı inorganik tuzlar içeren, yüksek oranda şişirilmiş akrilamid/krotonik asit hidrojellerini radyasyon (*gamma-ray*) başlatıcı kullanarak hazırlamışlardır. Şişme testlerinin sonucunda, *gamma-ray* dozunun etkisi ve krotonik asitin içeriğinin şişirme özellikleriyle ilişkisi, suyun difüzyon davranışı, difüzyon katsayısı ve hidrojel sisteminin ağ özellikleri incelenmiştir. Bu tuzları içeren hidrojellerin %2045 - 4000 oranında şiştiği gözlenmiştir. Suyun hidrojelere difüzyon davranışının ise *fick olmayan* tipte olduğu gözlenmiştir [100].

Zhang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, yeni tipte poli(NIPAm-co-akrilik asit) mikrojellerini hazırlamışlardır. Bu mikrojellerin yapısında yer alan serbest uçlu aşılınmış zincirler, çevresel uyarıcıya cevap olarak şişebilme ve büzülebilme özelliklerini göstermişlerdir. Ayrıca hazırlanan mikrojellerin pH ve sıcaklık değişimine duyarlı olduğu da belirlenmiştir. Çevresel sıcaklık 25°C'den 63°C'ye yükseltildiğinde ise, saf su içerisinde %95 oranında hacim artışı olduğu görülmüştür [101].

Fundeueanu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çoklu polimer yapısında olan poli (N-izopropil akrilamid-co-akrilamid-co-hidroksi metilakrilat) hidrojellerini sentezlemişlerdir. Sentez; %1 yoğunluktaki çözeltide, LCST değeri yaklaşık 37°C'de ve pH 7.4 değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu hidrojellerin lineer polimer çözücüsüne karşı keskin faz değişimi gösterdiği gözlenmiştir [102].

Tokuyama ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, serbest radikal kopolimerizasyonu tekniği kullanarak sıcaklığa duyarlı NIPAm hidrojellerini sentezlemişlerdir. Sentez sırasında su, aseton, etanol ve N'N-dimetilformamid gibi dört farklı çözücü

kullanılmıştır. Takiben, farklı sentez ortamlarının, hidrojellerin şişme ve elastikiyet özelliklerine etkisi incelenmiştir [103].

Yukarıda da görüldüğü gibi yapılan kaynak araştırmasında sıcaklığa duyarlı bir monomer olan NIPAm kullanılarak hazırlanan hidrojeller ile ilgili çalışmalar mevcuttur. N-izopropil akrilamid / itakonik asit esaslı hidrojellerin sentezi ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Mevcut literatürde, genellikle bu hidrojellerin sentezi aşamasında başlatıcı olarak radyasyon ile ışınma tekniği kullanılmıştır. Ayrıca literatürde, hazırlanan N-izopropil akrilamid / itakonik asit esaslı hidrojellerin mekanik özelliklerinin incelenmesi ve ilaç salım/taşınım sistemlerinde kullanımı gibi konularda oldukça az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Sıcaklığa duyarlı bir monomer olan NIPAm içeren p(NIPAAm-co-IA) kopolimerik hidrojellerinin boyar madde ve ağır metal giderimi gibi uygulamalarda kullanımı ile ilgili bir çalışma ise literatürde bulunmamaktadır. Özellikle sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojellerin endüstriyel atıksulardan ve/veya tehlikeli atık özelliğindeki endüstriyel atıksu arıtma çamurlarından boyar madde ve ağır metal gideriminde tek başına veya diğer konvansiyonel yöntemlerle birlikte kullanımı ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Tez çalışmasının devamında, sentezlenen bu jellerin, sulu ortamlardan boyar madde ve ağır metal giderimi yanı sıra atık su arıtma çamurlarından ağır metallerin gideriminde kullanımı da denenecektir. Ayrıca sentezlenen hidrojellerin sıcaklığa duyarlı olması sebebiyle, rejenere edilmeksizin veya rejenerasyonu takiben tekrar kullanımının mümkün olup olmayacağı, yapılan desorpsiyon çalışmaları ile belirlenecektir. Bu tez kapsamında hazırlanan sıcaklığa duyarlı hidrojellerin; adsorpsiyon prosesi sonrasında, asit ile rejenerasyonun yanı sıra sıcaklığın LCST üzerine çıkarılmasıyla, jelde absorblanmış suyun çok hızlı ve ekonomik açıdan etkili bir şekilde desorplanabilmesi ve kuru jelin defalarca kullanılabilmesinin sağlanması açısından önemlidir.

Yukarıda belirtilen bütün bu açıklamalar çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır.

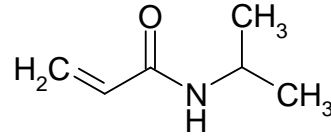
### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. KİMYASAL MADDELER

Denemelerde kullanılan NIPAm monomeri Aldrich ürünü olup %97 saflıktadır. N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA), itakonik asit (IA) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck ürünü ve sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır. Potasyum persülfat ( $K_2S_2O_8$ ) ve potasyum bisülfat ( $KHSO_3$ ) başlatıcı hızlandırıcı sistemi, Merck ürünü ve sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır. Polimerizasyon deneylerinde bidestile su kullanılmıştır.

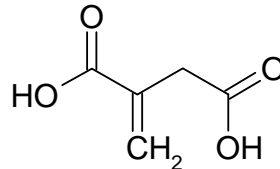
##### 3.1.1. N- İzopropilakrilamid (NIPAm)

NIPAm ağırlıkça %97 saflıktadır. Oda sıcaklığında katıdır ve suda kolaylıkla çözünür.

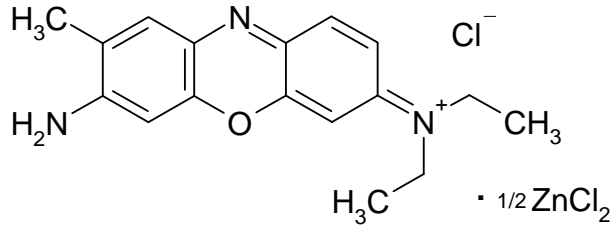


##### 3.1.2. İtakonik Asit (IA)

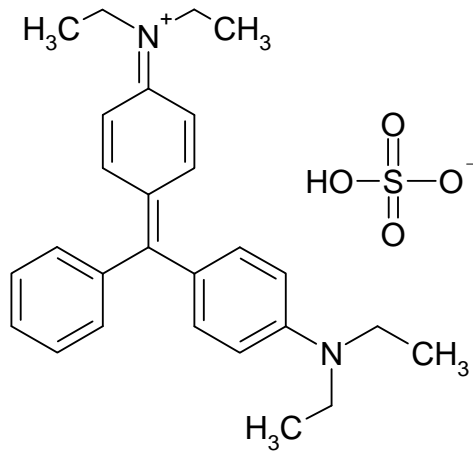
Kokusuz ve beyaz kristalin bir madde olan IA'nın diğer ismi metilen süksinik asittir. Oda sıcaklığında katı olup suda, etanolde ve asetonda rahatlıkla çözünür.



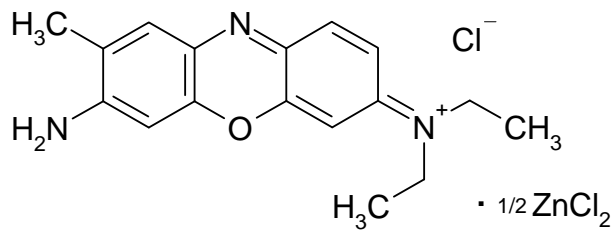
### 3.1.3. Kullanılan Boyar Maddeler



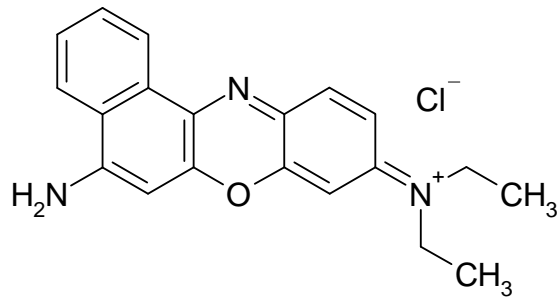
Safranin T (ST)



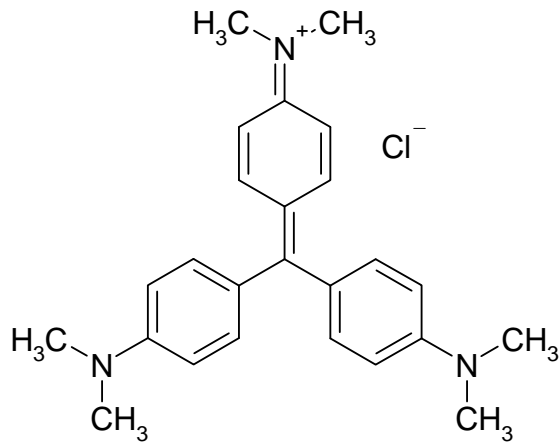
Brilliant Green (BG)



Brilliant Cresyl Blue (BCB)



Nile Blue (NB)



Crystal Violet (CV)



## **3.2. CİHAZLAR**

### **3.2.1. Sirkülasyonlu Su Banyosu**

Hidrojellerin sentezi esnasında reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için ve diğer sabit sıcaklık gerektiren deneylerde Polyscience marka -50 ile +200°C aralığında  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  hassasiyetle sıcaklık kontrolü yapabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanıldı.

### **3.2.2. Vakum Etüvü**

Ürünlerin kurutulması için Memmert marka 0-200°C aralığında çalışabilen vakum etüvü kullanıldı.

### **3.2.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi**

Ürünlerin yapı aydınlatmasında Digilab marka, Excalibur-FTS 3000MX model FTIR spektrofotometresi kullanıldı. FTIR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında kaydedildi.

### **3.2.4. Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Hidrojellerin LCST değerlerinin belirlenmesi SETARAM marka DSC 131 cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz -150 ile 600°C'ler arasında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda ısıl analiz yapabilmektedir.

### **3.2.5. pH Metre**

pH ölçülmesine dayalı denemelerde  $\pm 0,01$  hassasiyetle ölçüm yapabilen Hanna marka pH metre kullanıldı.

### **3.2.6. Görünür Bölge Spektrofotometresi**

Boyar madde adsorplama deneylerinde, sulu çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde miktarını tayin etmek için Optima marka SP-300 modeli görünür bölge spektrofotometresi kullanıldı.

### **3.2.7. Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi**

İstanbul Üniversitesi, İleri Analizler Laboratuvarı bünyesinde bulunan Perkin-Elmer marka, A400 model Alevli Atomik Adsorpsiyon cihazı kullanıldı.

### 3.3. YÖNTEMLER

#### 3.3.1. Hidrojellerin Hazırlanması

N-izopropilakrilamid (NIPAm) esaslı hidrojellerin hazırlanması sırasında kullanılan ve başlangıç maddelerinden biri olan itakonik asit sodyum tuzu (IANa); 1 mol itakonik asidin (IA), 2 mol 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir ve 1 mL IANa 0.174 g IA içermektedir.

##### *Deneme 1*

12x10 mm boyutundaki bir cam tüpe, toplam karışım molce %5 IA içerecek şekilde 0.527 g NIPAM ve 0.173 mL IANa, ayrıca toplam karışımın %1 molar oranında olacak şekilde 0,007 gr çapraz bağlama vasıtası (NMBA) ve 8,5 mL bidestile su (çözünmeyi sağlayan minimum su miktarı) ilave edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 dakika boyunca sürekli olarak sabit bir hızda karıştırılmış ve tüm başlangıç maddelerinin suda tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Takiben tüpün ağzı lastik tıpa ile kapatılmış, iki enjektör vasıtasıyla bu çözülden 30 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş ve tüp +10°C'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Cam tüp bu sıcaklıktaki su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra toplam karışımın %1.5 molar oranında olacak şekilde 0,018 gr  $K_2S_2O_8$  başlatıcı ve başlatıcı ile eşit ağırlıkta hızlandırıcı  $KHSO_3$ , 2,5 mL bidestile suda çözünerek bir enjektör yardımıyla tüpe ilave edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için tüp, +10°C'deki su banyosunda 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saat sonunda su banyosundan çıkarılan tüp, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırılarak içindeki hidrojel, destile su içeren 1 L'lik behere alınmıştır. Belli zaman aralıklarında beher içindeki destile su değiştirilmek suretiyle hidrojel yaklaşık 4 gün süresince destile su içerisinde bekletilmiştir. Takiben su içerisinden çıkarılan hidrojeller, oda sıcaklığında bir süre bekletildikten sonra, etüvde 50°C'de 24 saat kurutulmuştur.

##### *Deneme 2*

12x10 mm boyutundaki bir cam tüpe, toplam karışım molce %7,5 IA içerecek şekilde 0.527 g NIPAM ve 0.267 mL IANa, ayrıca toplam karışımın %1 molar oranında olacak şekilde 0,007 gr çapraz bağlama vasıtası (NMBA) ve 8,5 mL bidestile su ilave edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 dakika boyunca sürekli

olarak sabit bir hızda karıştırılmış ve tüm başlangıç maddelerinin suda tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Takiben tüpün ağzı lastik tıpa ile kapatılmış, iki enjektör vasıtasıyla bu çözülden 30 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş ve tüp +10°C'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Cam tüp bu sıcaklıktaki su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra toplam karışımın %1.5 molar oranında olacak şekilde 0,018 gr  $K_2S_2O_8$  başlatıcı ve başlatıcı ile eşit ağırlıkta hızlandırıcı  $KHSO_3$ , 2,5 mL bidestile suda çözünerek bir enjektör yardımıyla tüpe ilave edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için tüp, +10°C'deki su banyosunda 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saat sonunda su banyosundan çıkarılan tüp, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırılarak içindeki hidrojel, destile su içeren 1 L'lik behere alınmıştır. Belli zaman aralıklarında beher içindeki destile su değiştirilmek suretiyle hidrojel yaklaşık 4 gün süresince destile su içerisinde bekletilmiştir. Takiben su içerisinden çıkarılan hidrojeller, oda sıcaklığında bir süre bekletildikten sonra, etüvde 50°C'de 24 saat kurutulmuştur.

### *Deneme 3*

12x10 mm boyutundaki bir cam tüpe, toplam karışım molce %10 IA içerecek şekilde 0.527 g NIPAM ve 0.173 mL IANa, ayrıca toplam karışımın %1 molar oranında olacak şekilde 0,007 gr çapraz bağlama vasıtası (NMBA) ve 8,5 mL bidestile su ilave edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcı kullanılarak 15 dakika boyunca sürekli olarak sabit bir hızda karıştırılmış ve tüm başlangıç maddelerinin suda tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Takiben tüpün ağzı lastik tıpa ile kapatılmış, iki enjektör vasıtasıyla bu çözülden 30 dakika boyunca azot gazı geçirilmiş ve tüp +10°C'deki su banyosuna yerleştirilmiştir. Cam tüp bu sıcaklıktaki su banyosunda 15 dakika bekletildikten sonra toplam karışımın %1.5 molar oranında olacak şekilde 0,018 gr  $K_2S_2O_8$  başlatıcı ve başlatıcı ile eşit ağırlıkta hızlandırıcı  $KHSO_3$ , 2,5 mL bidestile suda çözünerek bir enjektör yardımıyla tüpe ilave edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için tüp, +10°C'deki su banyosunda 24 saat boyunca bekletilmiştir. 24 saat sonunda su banyosundan çıkarılan tüp, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kırılarak içindeki hidrojel, destile su içeren 1 L'lik behere alınmıştır. Belli zaman aralıklarında beher içindeki destile su değiştirilmek suretiyle hidrojel yaklaşık 4 gün süresince destile su içerisinde bekletilmiştir. Takiben su içerisinden çıkarılan hidrojeller, oda sıcaklığında bir süre bekletildikten sonra, etüvde 50°C'de 24 saat kurutulmuştur.

*Deneme 4*

Deneme 1’de belirtildiği gibi hazırlanan hidrojel 0.1 N’lık HCl çözeltisinde 24 saat bekletilerek asit formuna dönüştürülmüştür.

*Deneme 5*

Deneme 2’de belirtildiği gibi hazırlanan hidrojel 0.1 N’lık HCl çözeltisinde 24 saat bekletilerek asit formuna dönüştürülmüştür.

*Deneme 6*

Deneme 3’de belirtildiği gibi hazırlanan hidrojel 0.1 N’lık HCl çözeltisinde 24 saat bekletilerek asit formuna dönüştürülmüştür.

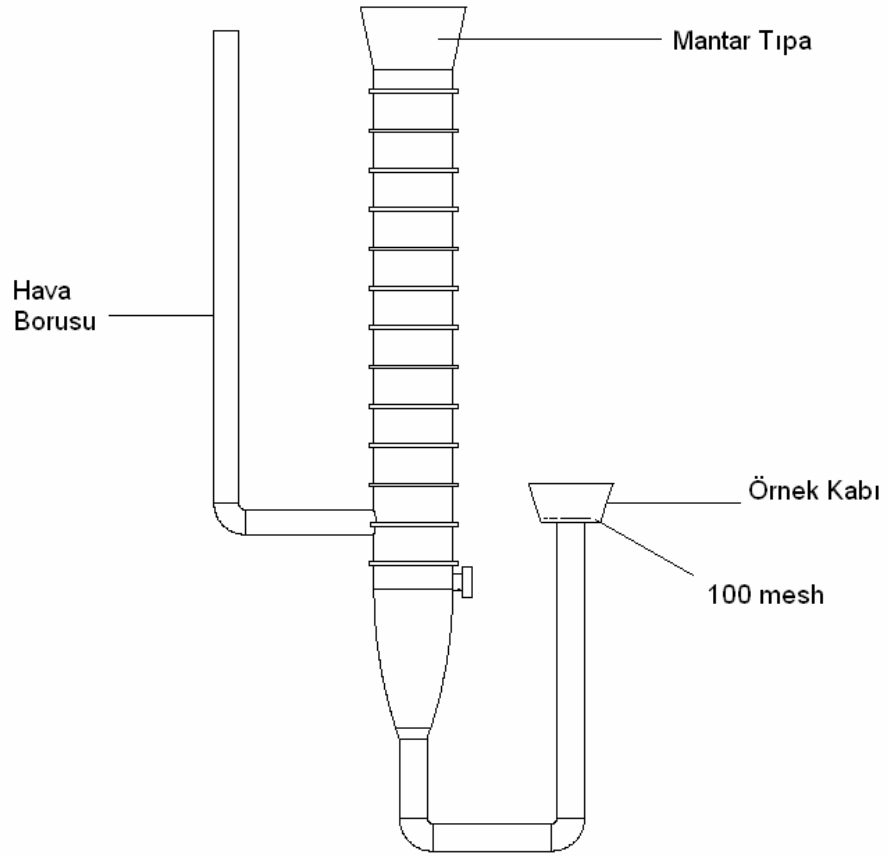
**3.3.2. LCST Ölçüm Yöntemleri**

Hem zincirsel, hem de jel yapıdaki polimerlerin LCST değerlerini bulmak için kullanılan bir yöntem “*Differential Scanning Calorimetry*” (DSC) metodudur. Bu metotta, ısıtma esnasında LCST noktasına gelindiğinde endotermik bir pik gözlenmiştir. DSC çalışmalarında genellikle  $\leq 30^{\circ}\text{C/saat}$ ’lik ısıtma rejimlerinde çalışılmaktadır. DSC çalışmalarında polimerin sayısal ortalama molekül ağırlığının ( $M_n$ ) büyük etkisi vardır.  $M_n$  değeri arttıkça LCST değeri düşmektedir [104].

**3.3.3. Hidrojellerin Şişme Deneyleri***3.3.3.1. Hidrojellerin Şişme Değerlerinin Zamanla Değişimi*

Hidrojellerin kinetik şişme ölçümleri Şekil 3.1.’de gösterilen bir düzenele belirlenmiştir. Bu sistemde büretin iç kısmına bir havalandırma borusu yerleştirildikten sonra, büretin içi su ile doldurulup üst tarafı bir mantar tıpa ile kapatılmıştır. 100 mesh’lik elek ile kaplı örnek kabı, bir hortum yardımı ile büretin uç kısmına bağlandıktan sonra kuru haldeki numune tartımlı olarak örnek kabına konulmuştur. Bir U borusu gibi çalışan bu sistemde, örnek kabının suya temas eden yüzeyi ile büret içerisindeki su seviyesinin aynı olması gereklidir. Jelin zamanla şişmesine bağlı olarak, U borusundaki denge durumu bozulmaktadır. Büretin su seviyesinde, jelin absorbladığı su miktarına eşdeğer miktarda meydana gelen azalmaya bağlı olarak suyla yer değiştiren hava, kabarcık şeklinde büret içerisine geçmektedir. Bu durum, hidrojel şişme

denge değerine ulaşıncaya kadar devam etmektedir. Brettteki su seviyesinin zamanla değişimi ölçülerek,  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri belirlenir.  $M_t$  belirli bir  $t$  anındaki g H<sub>2</sub>O/g polimer cinsinden şişme değeri ve  $M_\infty$  hidrojelin şişme denge değeridir.  $M_t$  ve  $M_\infty$  değerleri yardımıyla, zamana karşı çizilen grafiklerle şişme kinetiği hesaplamaları yapılabilir [18].



şekil 3.1. Kinetik şişme ölçüm sistemi [18]

### 3.3.3.2. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin Ölçümü

Jellerin şişme denge değerleri, belirli miktardaki kuru polimerin, 24 saat istenilen sıcaklıkta destile suda bekletildikten ve şişmiş jelin yüzey suyu süzgeç kağıdı ile alındıktan sonra tartılarak hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{W_{t.Jel} - W_{k.Jel}}{W_{k.Jel}} \quad (3.1)$$

$Q_e$  : Denge anındaki şişme değeridir (g H<sub>2</sub>O/ g hidrojel).

$W_{t,jel}$  : t anında jel ürünün tartımı (g)

$W_{k,jel}$  : Başlangıçtaki kuru jel tartımı (g)

### 3.3.3.3. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin Sıcaklıkla Değişimi

Hidrojellerin şişme değerlerinin sıcaklıkla değişimi, destile suda denge şişme süresi olan 24 saat boyunca incelenmiştir. Etüvde kurutulup sabit tartıma getirilen kuru hidrojeller tartıldıktan sonra cam tüplere konulmuştur. Her bir tüp 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda 24 saat bekletildikten sonra, banyodan alınan tüplerden çıkarılan jellerin yüzeylerindeki su süzgeç kağıdı ile kurulanmış ve sonra tekrar tartılm alınmıştır. Hidrojellerin  $Q_t$  değeri denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_t = \frac{W_{t.Jel} - W_{k.Jel}}{W_{k.Jel}} \quad (3.2)$$

$Q_t$  : Herhangi bir anda şişme değeri (g H<sub>2</sub>O/ g hidrojel).

$W_{t,jel}$  : t anında jel ürünün tartımı (g)

$W_{k,jel}$  : Başlangıçtaki kuru jel tartımı (g)

### 3.3.3.4. Hidrojellerin Şişme Denge Değerlerinin pH ile Değişimi

Hidrojellerin pH'a karşı duyarlılığını araştırmak amacıyla hidrojel örnekleri 50'şer mL pH: 1.95, 4.83, 7.00, 9.06 ve 9.94 çözeltilerinin içerisine konulmuştur. 24 saat 25°C sıcaklıkta bekletilen jel örneklerin yüzey suları süzgeç kağıdı ile alındıktan sonra tartılmış ve denklem 3.2 kullanılarak  $Q_t$  değerleri hesaplanmıştır.

### 3.3.3.5. Hidrojellerin Büzülme Değerlerinin Zamanla Değişimi

Hidrojellerin büzülme değerlerinin zamanla değişimi; belirli miktarlarda tartılan ve şişme denge değerinde olan jel örneklerinin 55°C sıcaklıkta su banyosunda bekletilerek, jeldeki ağırlık kaybının zamana karşı incelenmesi ile belirlenmiştir. Su banyosundan belirli zaman aralıklarında (5., 10., 20., 40., 60., 80., 100., 120. dakikalar) çıkarılan jeller, yüzey suları süzgeç kağıdı ile alındıktan sonra tekrar tartılmış ve denklem 3.2 kullanılarak  $Q_t$  değerleri hesaplanmıştır.

### 3.3.4. Hidrojellerin Adsorpsiyon Deneyleri

#### 3.3.4.1. Zamana Bağlı Boya Tutma Denemeleri

Boya tutma denemelerinde, katyonik özellikte olan Safranin T (ST), Nile Blue A (NBA), and Brilliant Cresyl Blue (BCB), Brilliant Green (BG) ve Crystal Violet (CV) boyar maddeleri kullanılmıştır.

Tüm boya çözeltileri, destile su kullanılarak 500 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. 0,05 g'lık hidrojel örnekleri, 50 mL'lik 500 mg/L boya çözeltileri içerisine konularak bekletilmiş ve 1., 3., 5., 7., 24., 48. ve 96. saat sonunda boya çözeltilerinden örnekler alınmıştır. Alınan örneklerdeki tutulmadan kalan boya miktarları Görünür Alan Spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Cihazdan elde edilen sonuçlardan, herbir ürünün boya tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

$$Q_{boya} = \frac{(C_i - C_t)/V}{T} \quad (3.3)$$

$Q_{boya}$  : Tutulan boya miktarı (mg/g)

$C_i$  : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)

$C_t$  : Çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya konsantrasyonu (mg/L)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

$T$  : Örnek tartımı (g)

#### 3.3.4.2. Boyar Madde İzoterm Denemeleri

Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,05 g'lık hidrojel örnekleri; 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanmış boya

çözeltilerinin 50 mL'si içerisine konularak 24 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya miktarları Görünür Alan Spektrofotometresiyle sırasıyla, ST, BCB, BG, NB ve CV için 530, 622, 618, 638 ve 590 nm dalga boylarında tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre boya çözeltisinin denge konsantrasyonu ile tutulan boya miktarı arasındaki ilişkinin Freundlich ve/veya Langmuir izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

#### 3.3.4.3. Zamana Bağlı İyon Tutma Denemeleri

0,05-0,1 g'lık hidrojel örnekleri, 50 mL'lik 500 mg/L metal çözeltilerinin içerisine ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ayrı ayrı konularak bekletilmiş ve 0,5., 1., 2., 3., 5., 7., 24. ve 48. saat sonunda metal çözeltilerinden örnekler alınmıştır. Alınan örneklerdeki tutulmadan kalan metal miktarları Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilmiştir. Cihazdan elde edilen sonuçlardan, her bir hidrojin iyon tutma kapasiteleri hesaplanmıştır.

Ayrıca, 0,05-0,1 g'lık hidrojel örnekleri, 50 mL'lik 500 mg/L konsantrasyonlarında  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  çözeltilerini bir arada eşit mol miktarında içeren çözelti içerisine de konularak bekletilmiş ve yukarıda belirtildiği gibi AAS kullanılarak zamana bağlı ölçümler alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

$$C_{iyon} = \frac{(C_i - C_t)/V}{T} \quad (3.4)$$

$Q_{iyon}$  : Tutulan iyon miktarı (mmol/g Hidrojel)

$C_i$  : Başlangıç metal iyon konsantrasyonu (mmol/L)

$C_t$  : Çözelti içerisinde tutulmadan kalan metal iyonu konsantrasyonu (mmol/L)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

$T$  : Örnek tartımı (g)

İyon tutma denemelerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında, bakır ve kurşunun asetatları kullanılmış ve çözeltinin pH değeri, 4,0'e ayarlanmıştır.



#### *3.3.4.4. Metal iyonları İzoterm Denemeleri*

0,5 g'lık hidrojel örnekleri, 50 mL'lik 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L metal çözeltilerinin ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) 50 mL'si içerisine konularak 24 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan metal iyonları miktarları Atomik Adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hidrojellerin metal iyonlarını tutma davranışlarının, Freundlich ve/veya Langmuir izotermelerine uygunlukları incelenmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. PNIPAM/IA KOPOLİMERİK HİDROJELLERİNİN ELDE EDİLMESİNE AİT DENEMELER

pNIPAm/IA kopolimerik hidrojelleri sentezlenirken; NIPAm, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı miktarları sabit tutulmuş olup, sadece IA miktarları farklılaştırılmıştır.

Sentezlenen hidrojellerin; şişme denge değerleri, farklı sıcaklıklardaki ve farklı pH'lardaki şişme değerleri, şişme kinetikleri, büzülme kinetikleri, zamana bağlı boyar madde ve iyon tutma kapasiteleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde ve iyon tutma kapasiteleri, adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Ayrıca yapılan ön denemelerde desorpsiyon değerleri de belirlenmiştir.

Hazırlanan hidrojellerin, sembolleri ve IA içerikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

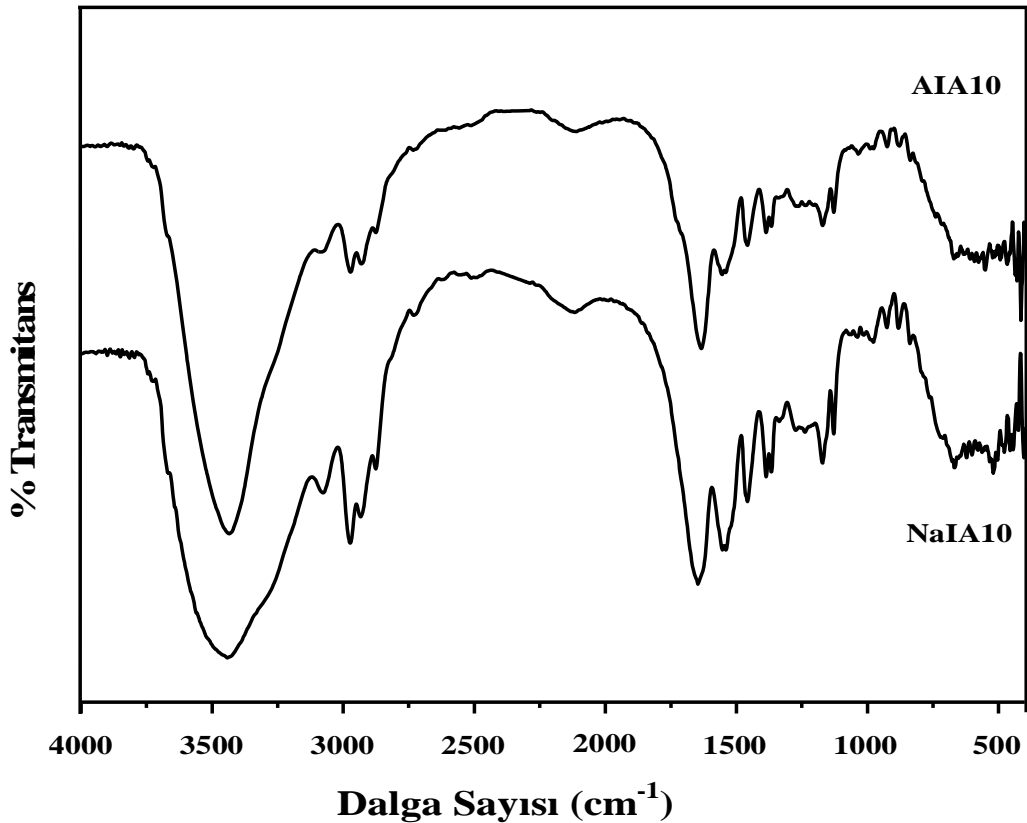
Tablo 4.1. Hidrojel ürünlerin örnek kodları ve IA içerikleri

<i>Örnek Kodu</i>	<i>IA içeriği (%)</i>	<i>Form</i>
<b>NaIA5</b>	5	Na formu
<b>NaIA7.5</b>	7.5	Na formu
<b>NaIA10</b>	10	Na formu
<b>AIA5</b>	5	Asit formu
<b>AIA7.5</b>	7.5	Asit formu
<b>AIA10</b>	10	Asit formu

## 4.2. HİDROJEL ÜRÜNLERİN FTİR ANALİZ SONUÇLARI

NaIA10 hidrojelinin ve AIA10 hidrojelinin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir. p(NIPAm-co-IA) hidrojellerinin ve literatürde verilen pNIPAm'ın spektrumları arasındaki farklılıklar aşağıda tartışılmıştır.

Literatürde verilen pNIPAm'ın IR spektrumunda  $1660\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amid I bantı,  $1577\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amid II bantı ve  $1177\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda amid III bantları yer almaktadır. NIPAm'ın izopropil grubundaki C-H bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilmelere ait bantlar da sırasıyla  $1350$  ve  $1444\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında bulunmaktadır.  $2859$  ve  $2959\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki pikler, metil grubundaki C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir.  $3355$  ve  $3416\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki pikler ise sırasıyla N-H bağına ait simetrik ve asimetrik gerilmelerden kaynaklanmaktadır. Yukarıda bahsedilen dalga boylarında yer alan tüm pikler, pNIPAm'a ait karakteristik piklerdir [18].



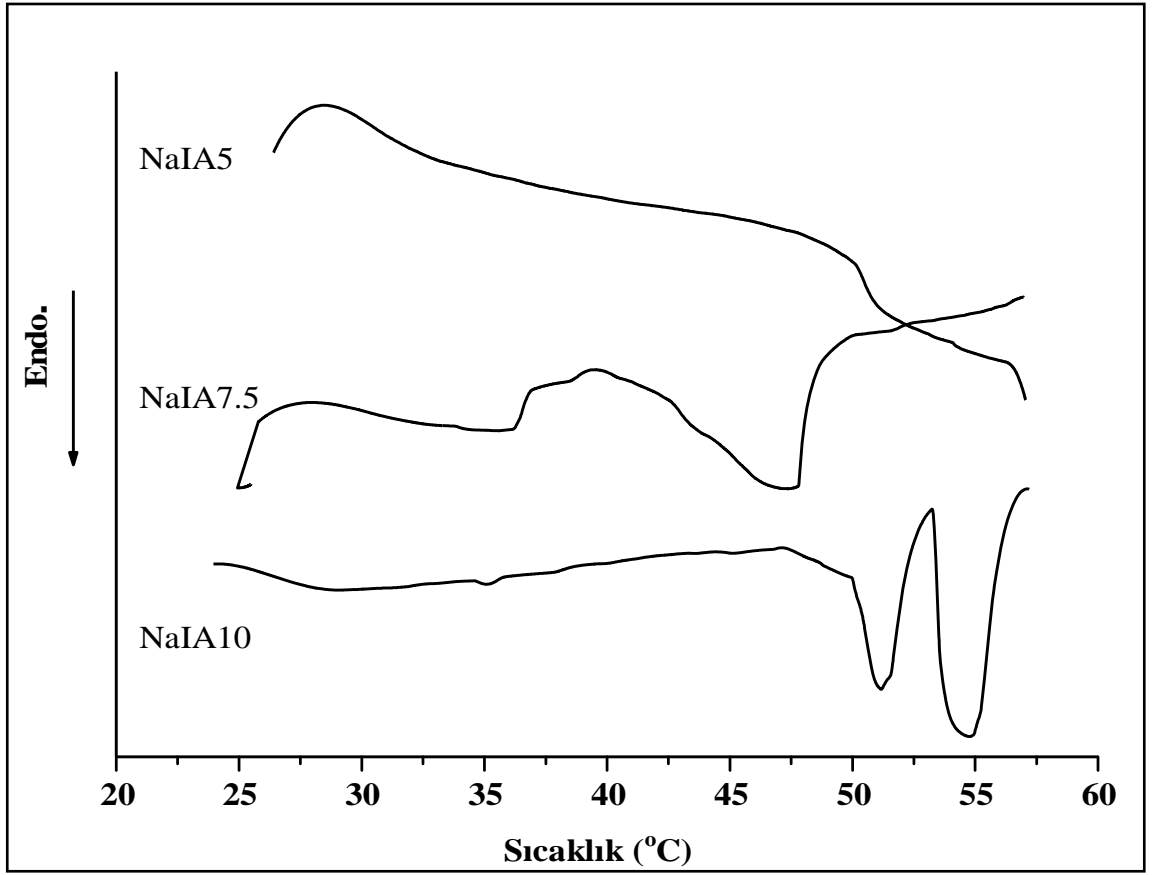
Şekil 4.1. NaIA10 ve AIA10 hidrojellerinin IR spektrumları

%10 IA içeren hidrojin (AIA10) ve %10 NaIA içeren hidrojin (NaIA10), FTIR spekturumları Şekil 4.1'de yer almaktadır. Hem %10 IA ve hem de %10 NaIA içeren hidrojin IR spektrumlarında, yaklaşık  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de pNIPAm'ın tipik amid I bandına işaret eden pik görülmektedir. Yine her iki spektrumda da, NIPAM'ın  $3055\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan hidrojen bağı N-H gerilmesinden kaynaklanan pikin,  $3079\text{ cm}^{-1}$  civarına kayarak belirgin bir şekilde yer aldığı görülmektedir. AIA10 ürününün spektrumunda yaklaşık  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan ve itakonik asidin C=O grubuna atfedilen pik ile yaklaşık  $1650\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan ve pNIPAm'ın tipik amid I bandına işaret eden pikin birleşerek,  $1730\text{ cm}^{-1}$  de omuz veren daha geniş bir pik oluşturduğu da gözlenmektedir.  $2731$  ve  $978\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan karboksil piklerinin yanı sıra, ayrıca yaklaşık  $930\text{ cm}^{-1}$ 'de itakonik asidin OH grubuna işaret eden pik gözlenmektedir. Beklenildiği gibi, NaIA10 ürününün spekturumunda, itakonik asidin C=O grubuna atfedilen pik yer almamakta, yaklaşık  $1388$  ve  $1540\text{ cm}^{-1}$  civarında yer alan Na formundaki COO grubuna ait asimetrik gerilme titreşim pikleri bulunmaktadır [18, 105-106].

pNIPAm'ın ve P(NIPAAm-co-IA) hidrojinlerinin spektrumları arasında yer alan ve yukarıda bahsi geçen bu farklılıklar kopolimerik yapının oluştuğuna işaret etmektedir.

## 4.2. HİDROJEL ÜRÜNLERİN LCST ÖLÇÜMLERİ

Sentezlenen hidrojinlerin LCST ölçümleri Bölüm 3.3.2'de verildiği gibi belirlenmiştir. Na formundaki hidrojin ürünlere ait DSC eğrileri Şekil 4.2'de ve asit formundaki hidrojin ürünlere ait DSC eğrilerinden elde edilen veriler Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Na formu hidrojel ürünlerinin DSC eğrileri

Örnek Kodu	1. endoterm		2. endoterm	
	onset	offset	onset	offset
AIA5	28	38	39	56.5
AIA7.5	26	50	-	-
AIA10	29	33	34	39

Şekil 4.3. Asit formu hidrojel ürünlerinin DSC eğrilerinden elde edilen veriler

Literatürdeki değerlere bakıldığında, pNIPAm'ın LCST sıcaklığı 37°C olarak belirlenmiştir [18]. Bilindiği gibi, pNIPAm sıcaklığa duyarlı polimerlerin tipik bir örneği olup, bu hidrojeller LCST değerinin altında (32-34°C aralığında) şişerler ve bu sıcaklığın üzerine ısıtıldıklarında büzülürler.

Katime I. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sentezlenen P(NIPAAm-co-IA) hidrojellerinin LCST değerleri DSC ile tayin edilmiş ve farklı oranlarda IA içeren hidrojellerin (NIPAAm/IA: 100/0; 95/5; 90/10; 85/5; 80/20) LCST değerleri 32.3°C, 33°C, 33.4°C, 33.7°C ve 33.8°C olarak bulunmuştur [107].

LCST değeri, polimerdeki hidrofobluğun artmasıyla azalır [33-35]. Komonomer miktarı [33] ve türü, çapraz bağlayıcı miktarı [36], alkil grubu uzunluğu [33], düz zincirli polimer çözeltisinin konsantrasyonu [34], ölçüm sırasındaki ısıtma hızı [34] vs gibi etkenler LCST değerini etkilenmektedir.

Yapıdaki iyonik monomer, polimerin LCST değerini değiştirdiği gibi, hacimsel faz geçişi mekanizmasını da oldukça etkilemektedir. Bazı araştırma sonuçları yüklü monomerlerin faz geçişinin sürekli olmasına sebep olduğunu gösterirken bazı araştırma sonuçları da faz geçişinin sürekli değil ani olduğunu göstermektedir [33]. Bir jelin hem şişme derecesi, hem de LCST değeri polimeri oluşturan monomerlerin hidrofobik/hidrofilik yapısı ve miktarları dışında, monomerdeki yan gruplardan da etkilenmektedir.

DSC eğrileri burada verilmemiş olmakla birlikte, %5 ve %10 IA ile hazırlanan asit formundaki hidrojel ürünlerin sırasıyla; 28-38 ile 39-56.5°C aralığında ve 29-33°C ile 34-39°C aralığında oldukça geniş iki adet endoterm, %7.5 oranda IA içeren ürünün de 26-50°C aralığında bulunan geniş bir yayvan bölgeye sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). DSC eğrisinde tek endoterm görülmesi, polimerin su salımının sürekli ve polimerin nispeten homojen yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu hidrojel ürünlerin LCST değerleri de literatürde verilen değerler ile uyumludur.

%10 NaIA ile hazırlanan, Na formundaki hidrojel ürünün DSC eğrisi incelendiğinde, 47-53 ve 53-57°C aralığında iki adet belirgin endoterm bulunmaktadır. %7.5 NaIA içeren üründe ise yine 28-39°C ve 40-50°C aralığında oldukça geniş iki adet endoterm görülmektedir. %5 oranında NaIA içeren üründe de, çok belirgin bir endoterm görülmemekle birlikte, 29-50°C aralığında yayvan bir bölge görülmektedir. DSC eğrilerinde birden fazla endoterm görülmesine rağmen Tablo 4.6 da verilen büzülme değerleri incelendiğinde, hemen hemen tüm ürünlerde 40 dakika sonunda %55-60

civarında bir su kaybı olduğu görülmektedir. Ayrıca su bırakma davranışı, zamana bağlı olarak incelendiğinde, oldukça yavaş fakat düzenli bir su salımı olduğu söylenebilir. Literatürde verildiği gibi, hidrojel yapı içerisinde yer alan polimer segmentlerindeki uzun ve kısa zincirlerin varlığı ve bunların farklı sıcaklıklarda su salımını gerçekleştirmesine bağlı olarak DSC eğrilerinde birden çok endotermin görülmesi beklenebilecek bir durumdur [108-109].

Dolayısıyla hem asit, hem de Na formunda hazırlanan hidrojel ürünlerin DSC eğrilerinde ve DSC verilerinde de görüldüğü gibi, genelde hidrojellerin su salımı davranışları sürekli ve LCST değerleri literatürde verilen değerler ile uyumludur.

### 4.3. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ

Sentezlenen hidrojellerin şişme denge değerleri Bölüm 3.3.3.2’de verildiği gibi tayin edilmiş ve hesaplamalar denklem 3.1 kullanılarak yapılmıştır. Ürünlerin denge şişme değerleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Hidrojel ürünlerin denge şişme değerleri

<i>Örnek Kodu</i>	<i>IA içeriği (%)</i>	<i>Denge Şişme Değeri (g H<sub>2</sub>O/g Hidrojel)</i>
<b>NaIA5</b>	5	236
<b>NaIA7.5</b>	7.5	306
<b>NaIA10</b>	10	329
<b>AIA5</b>	5	175
<b>AIA7.5</b>	7.5	200
<b>AIA10</b>	10	210
<b>pNIPAm</b>	-	35

Denge şişme değerleri incelendiğinde beklendiği gibi, P(NIPAAm-co-IA) hazırlanmasında kullanılan IA miktarının %5’den %10’a çıkarılması ile şişme denge değerinde 175 g H<sub>2</sub>O/g hidrojel değerinden 210 g H<sub>2</sub>O/g hidrojel değerine yaklaşık %20’lik bir artma gözlenmiştir. Bir başka deyişle, NIPAm yapısına hidrofilik bir monomer olan IA’nın girmesiyle ve bu monomerin miktarına bağlı olarak, hidrojellerin 24 saat sonundaki denge şişme değerleri kademeli olarak artmıştır. Yapıya %5-10

arasında IA'nın girmesi, pNIPAm homopolimerine göre 5-6 kat daha yüksek şişme değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

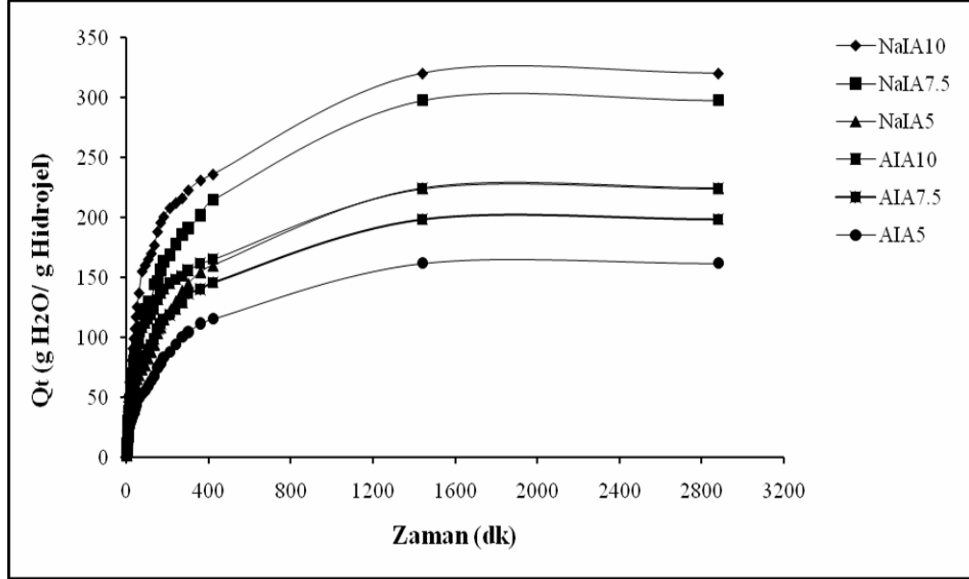
Na formunda hazırlanmış hidrojellerin şişme denge değerlerinin, asit formundaki eşleniklerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. %5 IA içeren kopolimer, aynı oranda IANa içeren eşleniği ile karşılaştırıldığında şişme denge değerinde 175 g H<sub>2</sub>O/g hidrojel değerinden 236 g H<sub>2</sub>O/g hidrojel değerine 1.35 oranında bir artma gözlenmiştir. Aynı şekilde, %7.5 IA içeren kopolimer ve Na formundaki eşleniği için bu oran 1.53, %10 IA içeren kopolimer ve Na formundaki eşleniği için ise 1.57 dir.

Bilindiği gibi organik asitlerin iyonizasyon değerlerine bağlı olarak hidrojel yapıdaki bir polimerin şişme değeri de değişmektedir. Eşdeğer miktarda IA ve IANa formu içeren örneklerin denge şişme değerleri karşılaştırıldığında bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Asit gruplarının Na formunda bulunduğu örnekler, eşlenikleri ile karşılaştırıldıklarında asit formuna göre ortalama 1.5 kat daha yüksek şişme değerlerine ulaşmaktadır. Na formunda olan grupların, asit formuna göre çok daha fazla iyonizasyona uğruyor olması bu durumu açıklamaktadır.

#### **4.4. HİDROJEL ÜRÜNLERİN ŞİŞME DENGE DEĞERLERİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ**

Sentezlenen ürünlerin şişme denge değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Bölüm 3.3.3.1'de anlatılan yöntem ve Şekil 3.1'de gösterilen düzenek kullanılarak belirlenmiştir. 1-2800 dakika süresince elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



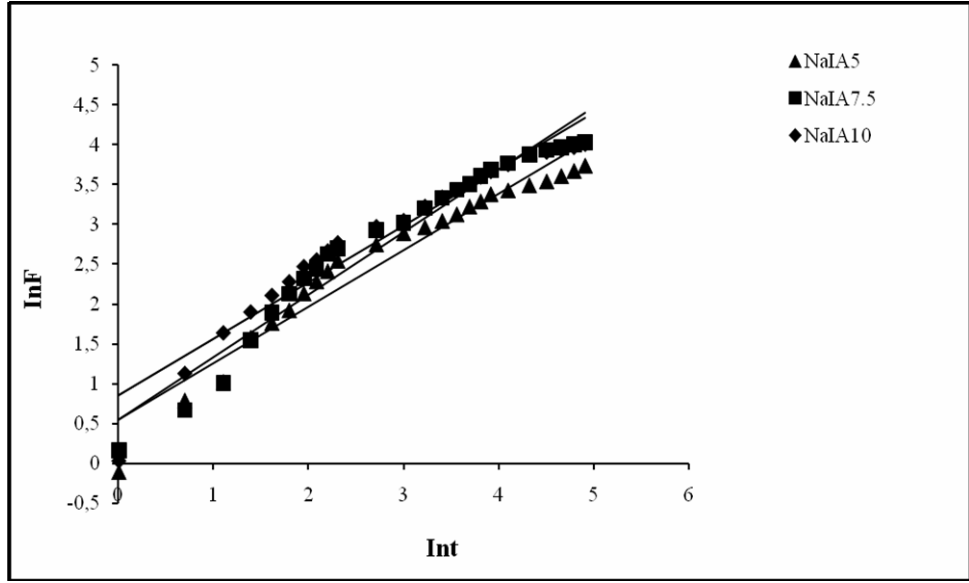


Şekil 4.4. Hidrojel ürünlerin denge şişme değerlerinin zamanla değişimi

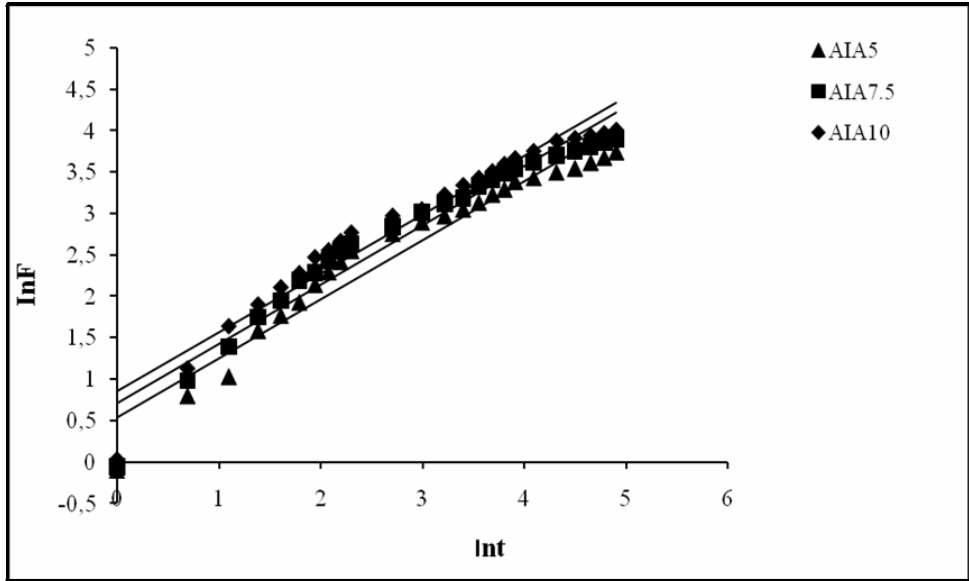
Şekil 4.4'de verilen şişme kinetiği verileri incelendiğinde, hazırlanan p(NIPAAm-co-IA) kopolimerik hidrojelleri arasında şişme hızı ve davranışı açısından belirgin bir farklılık gözlenmemektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, Na formunda olan hidrojeller, asit formunda olanlara göre belirli bir zamanda daha yüksek miktarlarda su absorblamaktadır. Kinetik verilere göre tüm hidrojeller ilk 7 saatte denge şişme değerlerinin yaklaşık %70'ine ulaşmaktadırlar.

#### 4.5. HİDROJEL ÜRÜNLERE *FICK* KANUNUNUN UYGULANMASI

Hidrojellere suyun difüzyon tipini belirlemek için Bölüm 2.2.2. ve Bölüm 3.3.3.1'de açıklandığı gibi ve denklem 2.10 kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Deneme 1, 2, 3'e ait sonuçlar Şekil 4.5.'de, Deneme 4, 5, 6'ya ait sonuçlar ise Şekil 4.6.'de verilmiştir.  $\ln F$  ve  $\ln t$  arasında grafik çizilirken lineer bölgede yer alan  $F < 0.6$ 'ya kadar olan değerler kullanılmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait *Fick* kanunu uygulaması



Şekil 4.6. Deneme 4, 5, 6 hidrojel ürünlerine ait *Fick* kanunu uygulaması

Tablo 4.3. Hidrojel ürünlerin *Fick* kanununa ait değerleri

Örnek Kodu	<i>Fick Kanununa ait değerler</i>		
	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
<b>NaIA5</b>	0.7106	0.1718	0.942
<b>NaIA7.5</b>	0.7870	0.1718	0.952
<b>NaIA10</b>	0.7104	0.0233	0.943
<b>AIA5</b>	0.7106	0.0170	0.942
<b>AIA7.5</b>	0.7150	0.0200	0.954
<b>AIA10</b>	0.7104	0.0230	0.943

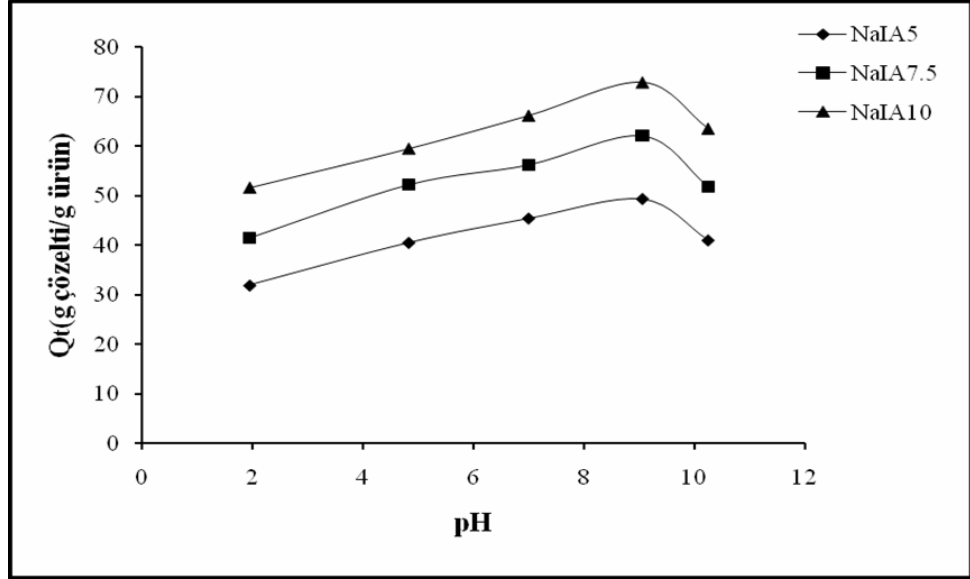
Şişme kinetiği verileri incelendiğinde, *n* değerlerinin tüm hidrojel ürünler için 0.7 mertebesinde olduğu ve  $0.5 < n < 1$  şartını sağladığı görülmektedir. Bu durumda kopolimerler *Fick* olmayan tipte (*non-Fickian*) şişme davranışı göstermektedirler. Suyun hidrojele olan difüzyon hızı kopolimer segmentlerinin relaksasyon hızından daha büyüktür ve hidrojin şişme hızı yavaş olan adım polimer zincirlerinin gevşeme hızı tarafından belirlenir.

#### 4.6. HİDROJEL ÜRÜNLERİN PH'A BAĞLI ŞİŞME DENGE DEĞERLERİ

Sentezlenen pNIPAm/IA kopolimerik hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerdeki şişme davranışları, Bölüm 3.3.3.4'de belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Bu denemelerin sonuçları Tablo 4.5. ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Hidrojel ürünlerin farklı pH değerlerindeki şişme denge değerleri (g H<sub>2</sub>O/g hidrojel)

<i>pH</i>	<i>NaIA5</i> (%5 IA)	<i>NaIA7.5</i> (%7.5 IA)	<i>NaIA10</i> (%10 IA)
<b>1,95</b>	32	41	52
<b>4,83</b>	41	52	60
<b>7</b>	45	56	66
<b>9,06</b>	49	62	73
<b>10,25</b>	41	52	64



Şekil 4.7. Hidrojel ürünlerin farklı pH değerlerindeki şişme denge değerleri

Sentezlenen kopolimerik hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki sulu çözeltilerdeki şişme davranışlarını gösteren tablo ve grafik incelendiğinde, beklenildiği gibi, pH değeri arttıkça 25°C’de ölçülen şişme denge değerlerinin de arttığı ve pH 9 civarında ise maksimum bir değer gösterdiği görülmektedir.

Bilindiği gibi, uyarıya duyarlı hidrojellerde dış ortam pH değerinin değişmesiyle şişme özellikleri de değişmektedir. Asidik grup içeren hidrojellerde, pH değerinin artmasıyla şişme denge değeri artarken, bazik grup içeren hidrojellerde ise, pH değerinin artmasıyla şişme denge değeri azalmaktadır.

Asidik grup içeren kopolimerik hidrojellerinin şişme denge değerlerinin pH 9 değerine kadar artış gösterdiği ve pH 10,25 değerinde ise bir miktar düşüş gösterdiği gözlenmektedir. Literatürde de bahsedildiği gibi, LCST sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda pH 10 değerine kadar, ortamın pH değerinin artmasıyla hidrojelin şişme denge değeri de artmaktadır [110]. pH değerinin yükselmesiyle, yüklü iyonlar ile H<sup>+</sup> iyonlarının yer değiştirmesi azalmaktadır. Böylece polimer üzerindeki yüklü grup miktarı artmakta, bu da jelin şişme denge değerini arttırmaktadır.

Düşük pH değerlerinde (pH=2) polimer zinciri üzerinde yer alan iyonlar, iyonlaşarak bulunduğu gruptan ayrılmakta, jelin dışına difüzyonlanmakta ve hidrojel dışına difüzyonlanan

iyonların yerine dış ortamda bulunan  $H^+$  iyonları geçmektedir. Bir başka deyişle hidrojeldeki yüklü iyonlar ile  $H^+$  iyonları yer değiştirmektedir.  $pH=3-10$  aralığında ise, polimer zincirleri üzerinde yer alan yüklü grup sayısı, jelin deiyonize suda bulunması durumunda içerdiği yüklü grup sayısından daha azdır. Dolayısıyla bu durum jelin yüksek miktarlarda şişmesine engel olmaktadır. Daha yüksek pH değerlerinde ise ( $pH>10$ ) jel dışındaki ortamda yer alan yüklü iyon konsantrasyonunun daha fazla olmasından dolayı, jel yapısındaki yüklü iyonlar gruplarından ayrılamazlar. Tuzun perdeleme etkisi olarak bilinen bu durum jelin şişme denge değerinin hızla düşmesine sebep olmaktadır [119].

#### 4.7. HİDROJEL ÜRÜNLERİNİN ŞİŞME DENGİ DEĞERLERİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Hidrojel ürünlerin farklı sıcaklıklardaki şişme denge değerleri Bölüm 3.3.3.3.'te belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Hidrojel ürünlerin farklı sıcaklıklardaki şişme denge değerleri (g  $H_2O$ /g hidrojel)

<i>Örnek Kodu</i>	<i>5°C</i>	<i>10°C</i>	<i>15°C</i>	<i>20°C</i>	<i>30°C</i>	<i>40°C</i>	<i>50°C</i>
<b>NaIA5</b>	288	267	248	236	219	150	57
<b>NaIA7.5</b>	337	320	309	305	224	190	99
<b>NaIA10</b>	388	365	334	328	244	204	101
<b>AIA5</b>	225	194	185	171	158	69	41
<b>AIA7.5</b>	244	221	215	209	161	91	52
<b>AIA10</b>	277	258	241	230	211	128	68

Sentezlenen kopolimerik hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki şişme denge değerlerini gösteren tablo incelendiğinde, bütün jellerin benzer davranış gösterdiği ve sıcaklık yükseldikçe hidrojellerin 24 saat sonundaki şişme denge değerlerinin de sıcaklığa bağlı olarak azaldığı görülmektedir.

24 saat sonunda en yüksek şişme değerlerini gösteren ve %10 IA içeren Na formundaki kopolimerik hidrojelin (NaIA10) 1 gramı, 5°C'de bünyesinde 388 g  $H_2O$  tutarken,

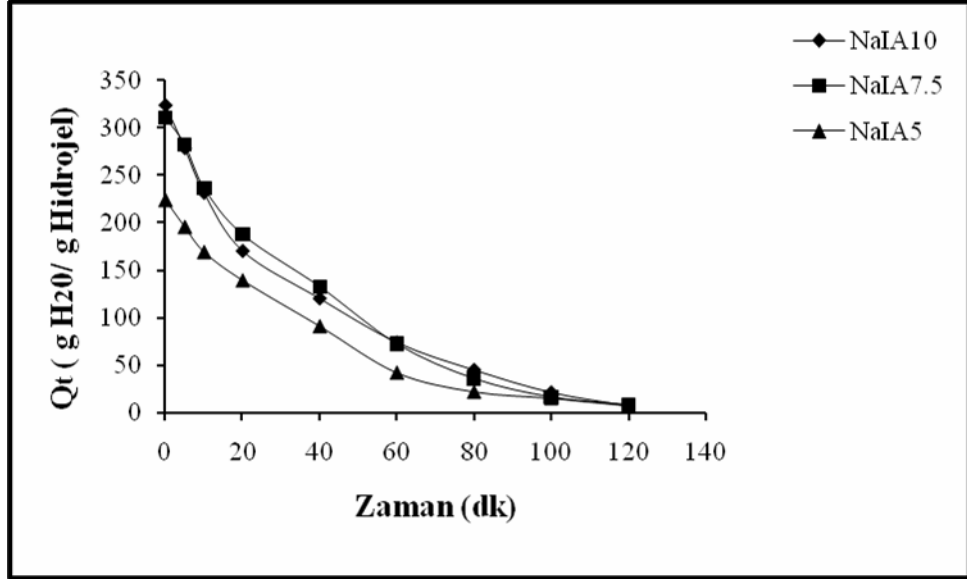
50°C’de sadece 101 g H<sub>2</sub>O tutabilmektedir. Sıcaklıktaki 45°C’lik artış, su tutma kapasitesinde %73’lük bir azalmaya sebep olmaktadır. %10 IA içeren Na formundaki kopolimerik hidrojelın eşleniği olan deneme 4 hidrojel ürününün (AIA10) 1 gramı ise, 24 saat sonunda, 5°C’de bünyesinde 277 g H<sub>2</sub>O tutarken, 50°C’de sadece 68 g H<sub>2</sub>O tutabilmektedir. Bu jel için sıcaklıktaki 45°C’lik artış, su tutma kapasitesinde %75’lik bir azalmaya sebep olmaktadır.

#### 4.8. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BÜZÜLME DEĞERLERİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ

Hidrojel ürünlerin büzülme değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Bölüm 3.3.3.5’te belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. 55°C’de 5-120 dakika boyunca elde edilen sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.8’da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Hidrojel ürünlerin büzülme değerlerinin zamanla değişimi (g H<sub>2</sub>O/g hidrojel)

<i>Zaman (dk)</i>	<i>Deneme 1 (%5 IA) NaIA5</i>		<i>Deneme 2 (%7.5 IA) NaIA7.5</i>		<i>Deneme 3 (%10 IA) NaIA10</i>	
	<i>g H2O/g hidrojel</i>	<i>% su kaybı</i>	<i>g H2O/g hidrojel</i>	<i>% su kaybı</i>	<i>g H2O/g hidrojel</i>	<i>% su kaybı</i>
<i>0</i>	236	0	306	0	329	0
<i>5</i>	207	13	280	9	284	14
<i>10</i>	179	24	234	24	236	28
<i>20</i>	148	38	186	39	173	48
<i>40</i>	97	59	132	57	123	63
<i>60</i>	46	81	73	76	76	77
<i>80</i>	25	90	37	89	46	86
<i>100</i>	17	93	18	94	22	93
<i>120</i>	9	96	10	97	8	98



Şekil 4.8. Hidrojel ürünlerin büzülme değerlerinin zamanla değişimi

Hidrojel ürünlerin 55°C'de elde edilen büzülme değerlerinin zamana bağlı olarak değişimini gösteren veriler incelendiğinde, iyonik karakter içeriği arttıkça büzülme değerlerinin arttığı görülmektedir. %5 IA içeren hidrojel üründe, 120 dakika sonundaki, su kaybı değerleri %96 iken, %7,5 IA içeren hidrojel üründe su kaybı değeri %97 ve %10 IA içeren hidrojel üründe ise %98'dir.

Ayrıca 120 dakika sonunda ve 55°C sıcaklıkta, bütün hidrojel sistemlerinin su kaybının %96-98 civarında olduğu yani tüm hidrojellerin absorbladıkları suyun hemen hemen tamamını bıraktıkları ve büzülmelerinin tamamlandığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, hiçbir hidrojelin sıcaklığa duyarlılık özelliğini kaybetmediği söylenebilir.

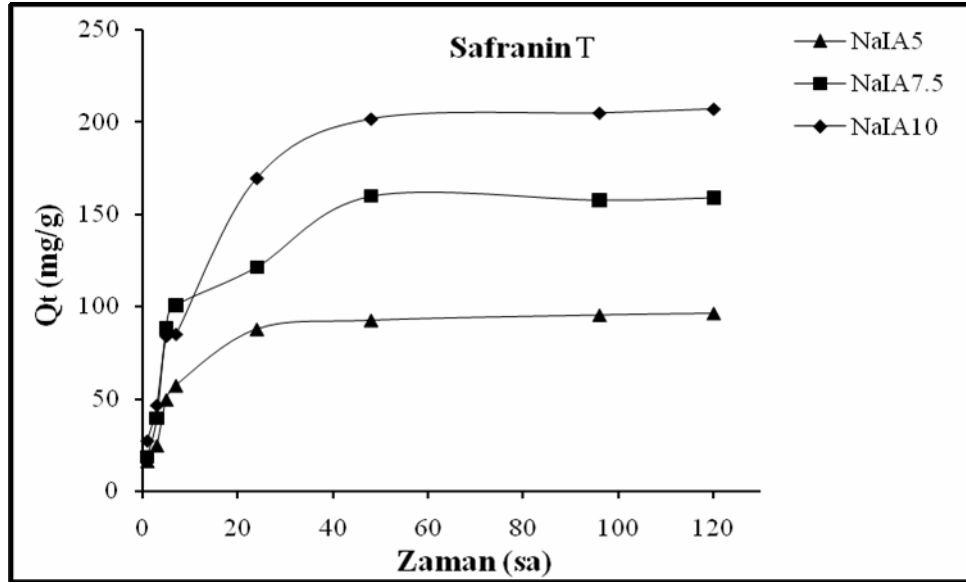
#### 4.9. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYON KİNETİKLERİ

Hidrojel ürünlerin zamana bağlı boya tutma kapasiteleri Bölüm 3.3.4.1'de belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Boya tutma denemelerinde, katyonik özellikte olan Safranin T (ST), Nile Blue A (NBA), and Brilliant Cresyl Blue (BCB), Brilliant Green (BG) ve Crystal Violet (CV) boyar maddeleri kullanılmıştır. 1., 3., 5., 7., 24., 48. ve 96. saat sonunda boya çözeltilerinden alınan örneklerdeki tutulmadan kalan boya miktarları

Görünür alan Spektrofotometresiyle tayin edilmiştir. Her bir boya için elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 – 4.12’de ve Şekil 4.9 – Şekil 4.13’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

Zaman (saat)	Deneme 1 (%5 IA)	Deneme 2 (%7,5 IA)	Deneme 3 (%10 IA)
1	16	19	27
3	25	39	46
5	50	88	84
7	57	101	85
24	88	121	170
48	92	160	202
72	95	158	205
96	96	159	207



Şekil 4.9. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak ST tutma kapasiteleri

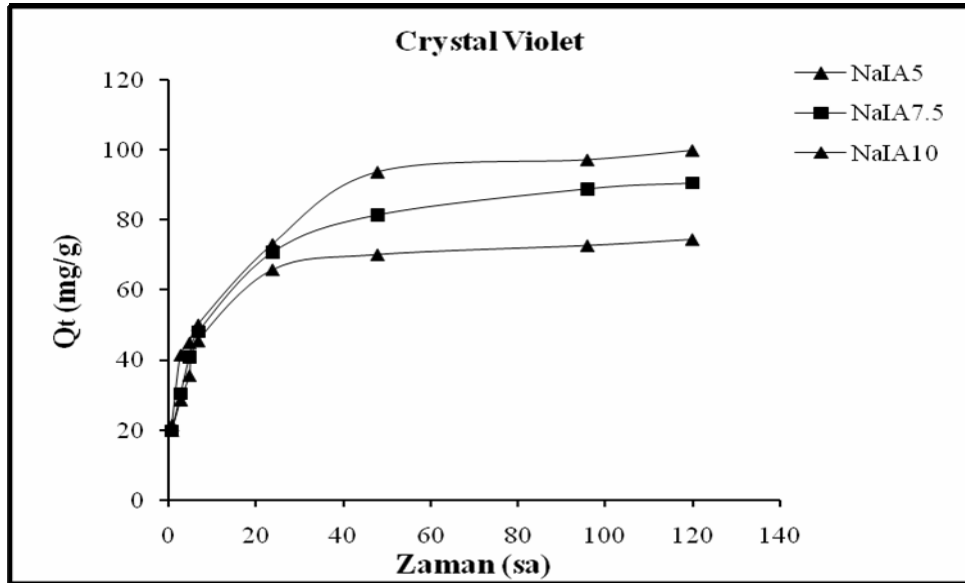
Yukarıdaki tablo ve grafik incelendiğinde, beklenildiği gibi, hidrojellerin içerdiği asit miktarı arttıkça, tutulan katyonik boya miktarı da artmaktadır. Ayrıca yine sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrojellerin ST tutma miktarları zamana bağlı olarak artmaktadır. En yüksek ST tutma kapasitesi, denge durumunda 207 mg boya/g hidrojel değeri ile %10 IA içeren hidrojele aittir. Hidrojellerin ST tutma davranışlarına bakıldığında, ilk 5 saatte nispeten hızlı bir şekilde boya tutulduğu, daha sonra boya tutma hızının bir miktar



azaldığı ve 48. saatten itibaren boya tutma hızının yaklaşık olarak sabitlendiği ve denge durumuna ise 96 saat sonunda ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 4.8. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Deneme 1 (%5 IA)</i>	<i>Deneme 2 (%7,5 IA)</i>	<i>Deneme 3 (%10 IA)</i>
<i>1</i>	19	20	22
<i>3</i>	29	31	42
<i>5</i>	36	41	45
<i>7</i>	46	48	50
<i>24</i>	66	71	73
<i>48</i>	70	82	94
<i>72</i>	73	89	97
<i>96</i>	75	91	100



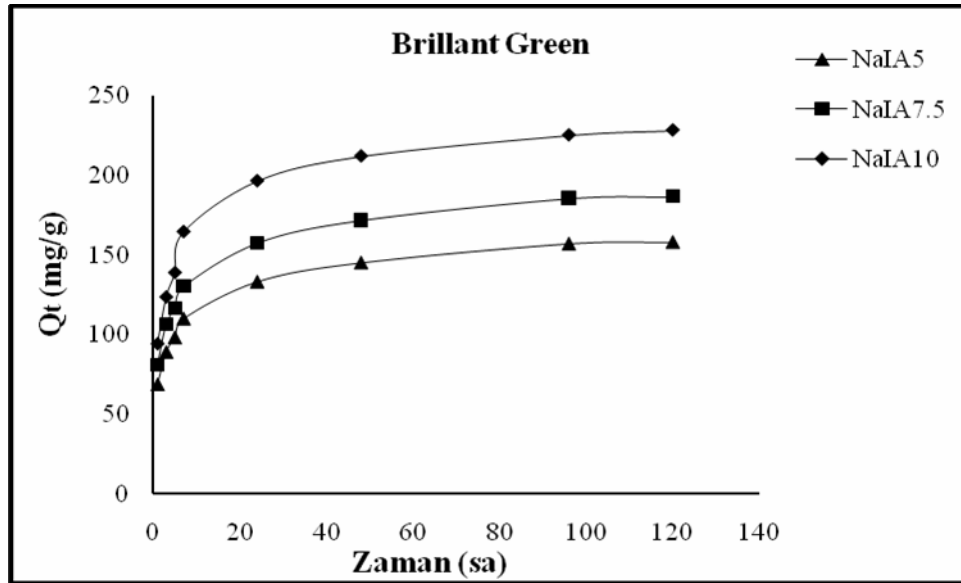
Şekil 4.10. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak CV tutma kapasiteleri

CV boyar maddesine ait tablo ve grafik incelendiğinde, beklenildiği gibi, burada da hidrojellerin içerdiği asit miktarı arttıkça, tutulan katyonik boya miktarı da artmaktadır. Ayrıca yine sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrojellerin CV tutma miktarları zamana bağlı olarak artmaktadır. 96 saat sonunda %10 IA içeren hidrojin CV tutma kapasitesi 100 mg boya/g hidrojel iken, %5 IA içeren hidrojin CV tutma kapasitesi ise

75 mg boya/g hidrojel değerindedir. Hidrojellerin CV tutma davranışlarına bakıldığında, genelde boya tutma hızının yavaş olduğu, 48. saatten itibaren nispeten sabitleyen boya tutma hızının 96 saat sonunda dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 4.9. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

Zaman (saat)	Deneme 1 (%5 IA)	Deneme 2 (%7,5 IA)	Deneme 3 (%10IA)
1	69	81	94
3	89	107	124
5	98	117	139
7	110	130	165
24	133	158	197
48	145	172	212
72	157	185	225
96	158	187	228



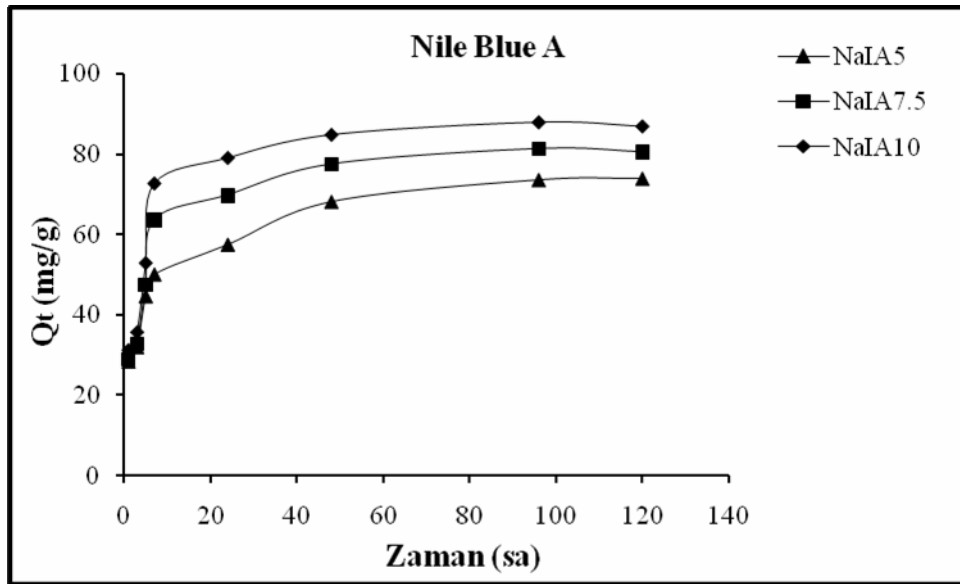
Şekil 4.11. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak BG tutma kapasiteleri

BG'ye ait tablo ve grafikler incelendiğinde, beklenildiği gibi, hidrojellerin içerdiği IA miktarı arttıkça, tutulan katyonik boya miktarı da artmaktadır. Ayrıca yine sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrojellerin BG tutma miktarları zamana bağlı olarak artmaktadır. BG tutma kapasitesinin ve hızının diğer katyonik boyalara göre daha yüksek olduğu da görülmektedir. 96 saat sonunda %10 IA içeren hidrojinin BG tutma kapasitesi 228 mg

boya/g hidrojel değerine ulaşmıştır. Hidrojellerin BG tutma davranışları incelendiğinde, genelde boya tutma hızının yüksek olduğu, 72. saate kadar boya tutmanın belli bir hızla devam ettiği ve 96 saat sonunda ise dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 4.10. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

Zaman (saat)	Deneme 1 (%5 IA)	Deneme 2 (%7,5 IA)	Deneme 3(%10 IA)
1	28	29	31
3	32	33	36
5	45	48	53
7	50	64	73
24	58	70	79
48	68	77	85
72	73	80	88
96	74	81	87



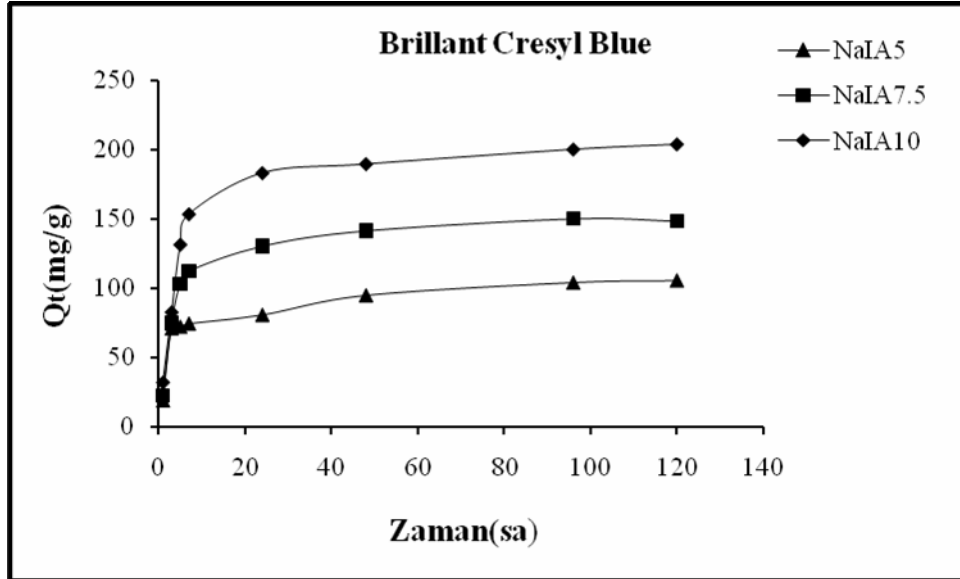
Şekil 4.12. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak NB tutma kapasiteleri

NB'ye ait tablo ve grafikler incelendiğinde, beklenildiği gibi, hidrojin yapısındaki IA yüzdesi arttıkça, tutulan katyonik boya miktarı da artmaktadır. Yine sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrojellerin NB tutma miktarları zamana bağlı olarak artmaktadır. Ancak genelde NB tutma kapasitesinin ve hızının düşük olduğu da görülmektedir.

96 saat sonunda %10 IA içeren hidrojinin NB tutma kapasitesi sadece 87 mg boya/g hidrojel gibi düşük bir değerdir. Hidrojellerin NB tutma davranışları incelendiğinde, benzer davranışlar göstererek düşük hızda ve kapasitede boya tuttıkları gözlenmektedir.

Tablo 4.11. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Deneme 1 (%5 IA)</i>	<i>Deneme 2 (%7,5 IA)</i>	<i>Deneme 3 (%10 IA)</i>
<i>1</i>	19	22	32
<i>3</i>	71	74	83
<i>5</i>	72	103	131
<i>7</i>	74	112	153
<i>24</i>	81	129	183
<i>48</i>	95	141	189
<i>72</i>	104	150	200
<i>96</i>	106	148	204



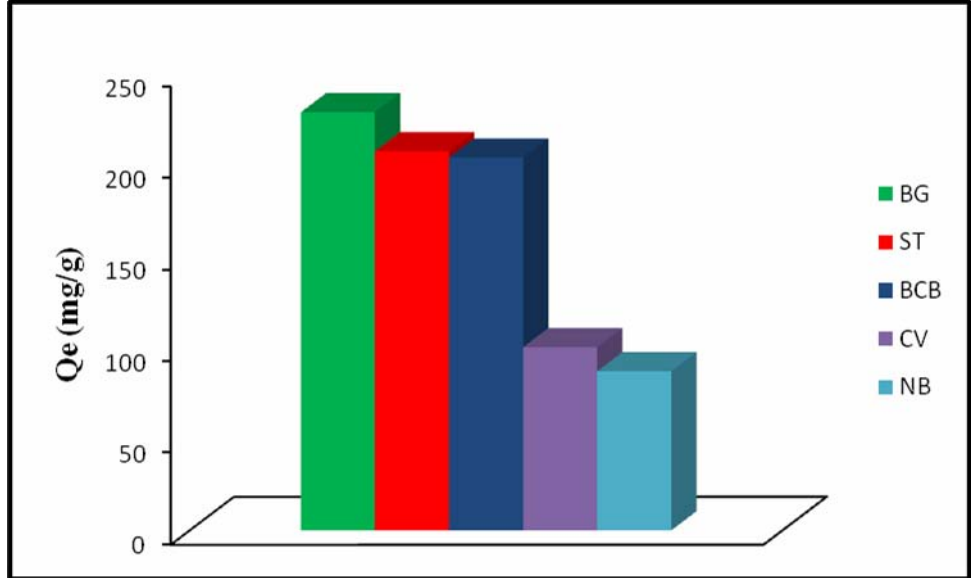
Şekil 4.13. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin zamana bağlı olarak BCB tutma kapasiteleri

Yukarıda yer alan BCB'ye ait tablo ve grafikler incelendiğinde, beklenildiği gibi, yine hidrojinin yapısındaki asit oranı arttıkça, tutulan katyonik boya miktarı da artmaktadır. Ayrıca, sonuçlardan görüldüğü gibi, hidrojinlerin BCB tutma miktarları zamana bağlı

olarak artmaktadır. Genelde BCB tutma kapasitesinin ve hızının yüksek olduğu görülmektedir. 96 saat sonunda %10 oranında asit içeren hidrojelın BCB tutma kapasitesi 204 mg boya/g hidrojel'dir. Hidrojellerin BCB tutma davranışları incelendiğinde, 72. saate kadar hızlı bir tutma gerçekleştiği ve 96 saat sonunda dengeye ulaşıldığı görülmektedir.

Tablo 4.12. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin boyar madde tutma kapasiteleri (mg boya/g hidrojel)

<i>Boyar madde</i>	<i>Deneme 1 (%5 IA)</i>	<i>Deneme 2 (%7,5 IA)</i>	<i>Deneme 3(%10 IA)</i>
<b>BG</b>	158	187	228
<b>ST</b>	96	159	207
<b>BCB</b>	106	148	204
<b>CV</b>	75	91	100
<b>NB</b>	74	81	87



Şekil 4.14. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin 96 saat sonunda boyar madde tutma kapasiteleri

Tüm hidrojel ürünlerin, 96 saat sonunda boyar madde tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında, %10 IA içeren hidrojel ürünün 96 saat sonunda BG, ST, BCB, CV ve NB boyar maddelerini adsorplama kapasitelerinin sırasıyla, 228, 207, 204, 100 ve 87 mg boya/g hidrojel olduğu görülmektedir. %7,5 ve %5 oranında IA içeren hidrojellerde

de boyar maddeler aynı sıra ile adsorplanmaktadır. Dolayısıyla tüm p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojel ürünlerin boyar madde adsorpsiyon tercihlerinin BG>ST>BCB>CV>NB sırasında olduğu görülmektedir.

Boyar maddeler içerisinde en çok tercih edilen boyanın BG olmasının, moleküler yapısında yer alan N<sup>+</sup>'nin, diğer boyar maddelerin tersine halkanın dışında yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Muhtemelen, ST, BCB ve NB boyar maddelerinde, N<sup>+</sup> grubunun halka içerisinde yer alması sebebiyle gerçekleşen sterik engelleme hidrojellerin bu boyaları BG boyar maddesine göre daha az tutmasına sebep olmaktadır.

Ayrıca, boyar maddelerin molekül büyüklükleri de hidrojel ürünlerin boyar madde tutma kapasitelerini etkileyen parametrelerden biridir. ST, BG, BCB, CV ve NB'nin molekül ağırlıkları, sırasıyla; 350.84, 382.63, 385.96, 407.98, 353.85'dir. Molekül yapısı olarak birbirine benzerlik gösteren, BG ve CV boyar maddelerinin boya tutma kapasiteleri, molekül büyüklükleri ve iyonlaşma oranları ile orantılı olarak değişim göstermektedir. Tüm hidrojel ürünlerin ST boyar maddesini tercih etmesinin sebebi, muhtemelen molekül ağırlığının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojel ürünlerin BCB ve NB boyar maddelerini tutma kapasiteleri incelendiğinde, daha büyük bir molekül yapısına sahip olan BCB boyar maddesinin tercih edilme sebebinin, NB boyar madde molekülünün sahip olduğu sterik engellemenin daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

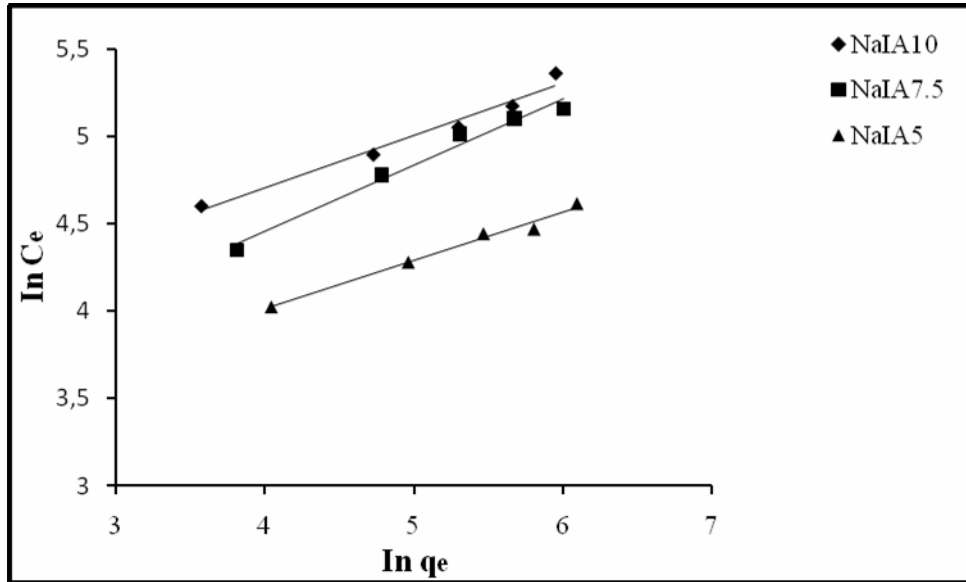
Sonuç olarak, sentezlenen hidrojellerin, boyar madde tercih sırası, boyar maddelerin molekül büyüklüklerine, yapıdaki sterik engellemelere, iyonlaşma oranlarına ve ortamın pH değerine göre farklılaşmaktadır. Tez çalışması kapsamında yapılan adsorpsiyon denemelerinde, tüm boyar maddeler kendi pH değerlerinde kullanılmış, herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. pH değerindeki farklılıkların da, boyar madde tercih sıralamasının değişmesine sebep olacağı düşünülmektedir. Tezin devamı kapsamında yapılacak olan çalışmalarda, boyar maddelerin maksimum oranda adsorplandığı pH değerleri de belirlenecektir.

#### 4.10. HİDROJEL ÜRÜNLERİN BOYAR MADDE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Boyar madde adsorpsiyon izotermi Bölüm 3.3.4.2’de belirtildiği gibi, hidrojel ürünlerin, farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin içerisinde 24 saat bekletilmesi ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan boya miktarlarının ölçülmesi şeklinde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, hidrojel ürünlerin boyar madde tutma davranışlarının Freundlich ve/veya Langmuir izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir. ST, CV, BG, NB ve BCB katyonik boyalara ait izoterm eğrileri Şekil 4.15 - Şekil 4.19’da verilmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm eğrilerine ait sabitler ise Tablo 4.13 – Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzoterm			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,985	3,575	31,039	0,958	0,01910	111	0,094
2	0,978	2,571	16,983	0,987	0,01089	250	0,155
3	0,973	3,223	70,685	0,900	0,00257	200	0,437



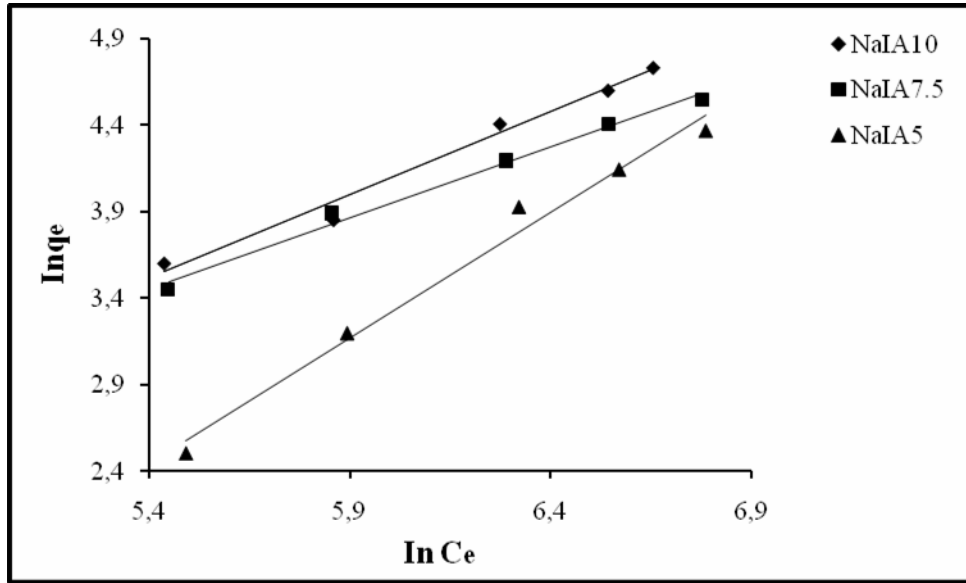
Şekil 4.15. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin ST için Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin ST boyar maddesini adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.14. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,983	1,453	2,054	0,992	0,0305	250	0,061
2	0,990	1,222	2,624	0,869	0,0003	200	0,869
3	0,983	1,042	5,322	0,924	0,0004	500	0,833



Şekil 4.16. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin CV için Freundlich izoterm eğrileri

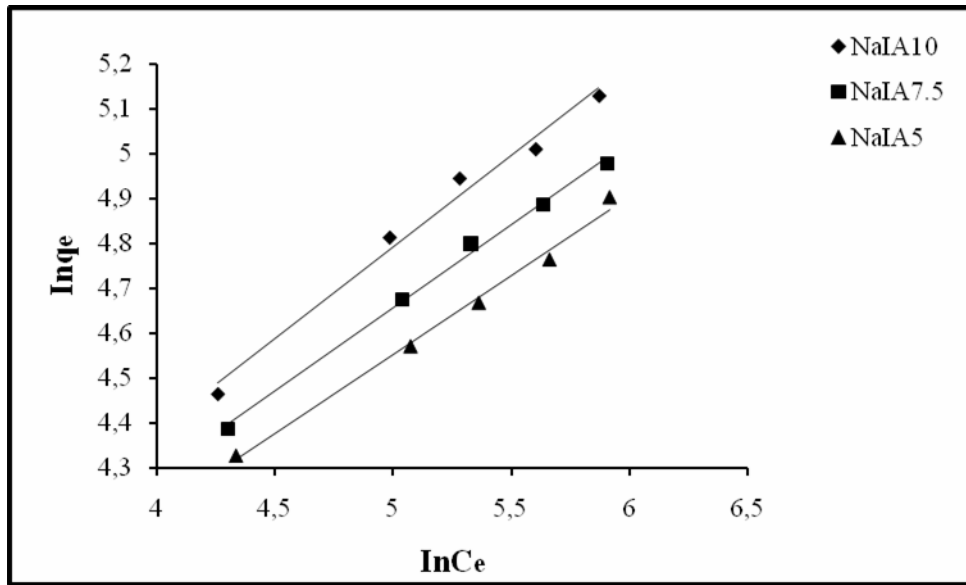
İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin CV boyar maddesini adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.



$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_o$	$R_L$
1	0,992	2,841	16,26	0,957	0,0027	151	0,425
2	0,996	2,703	16,56	0,991	0,0013	172	0,606
3	0,985	2,463	15,79	0,996	0,0097	212	0,017



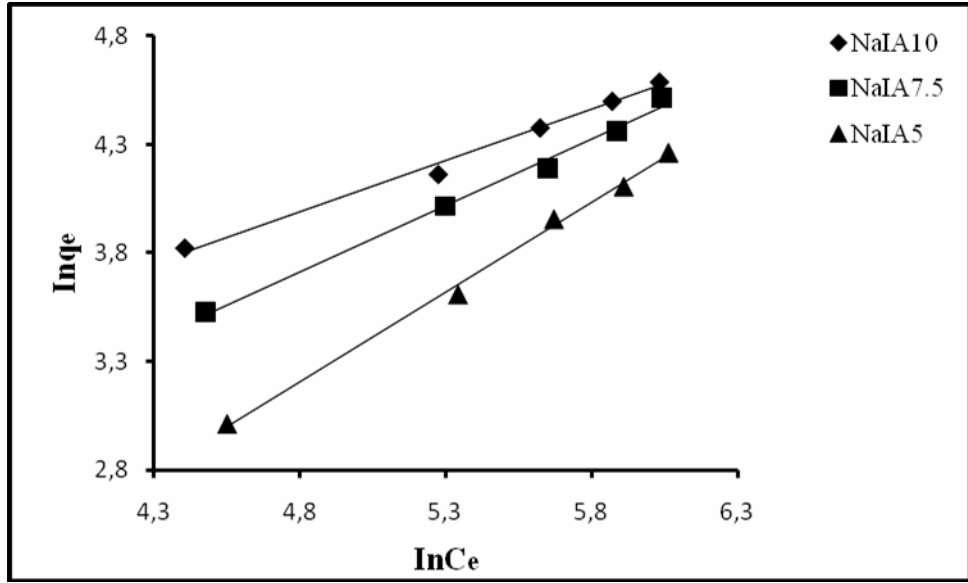
Şekil 4.17. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BG için Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin BG boyar maddesini adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatınlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.16. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzoterm			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,996	1,211	2,136	0,994	0,001	200	0,666
2	0,992	1,637	2,813	0,986	0,003	142	0,400
3	0,991	2,119	5,578	0,965	0,006	125	0,250



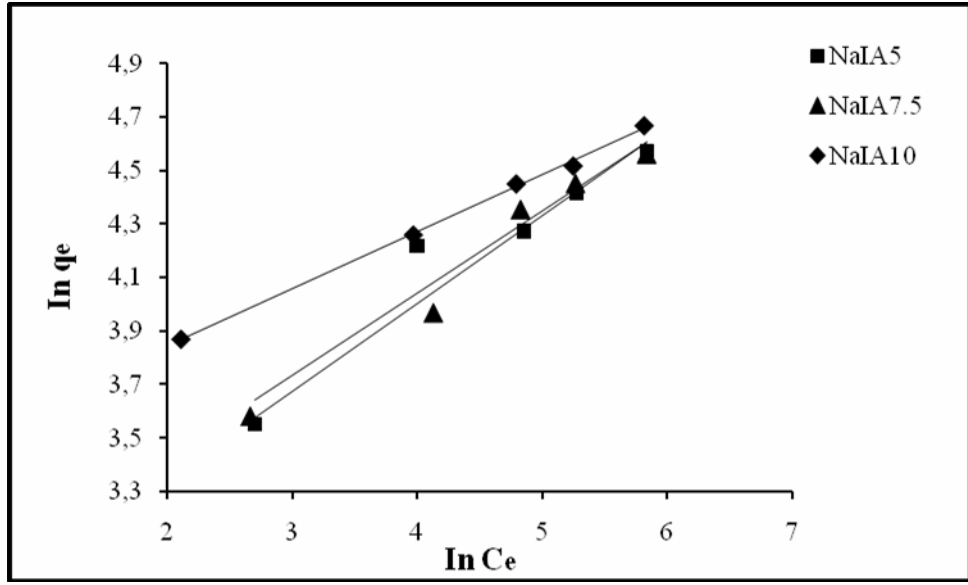
Şekil 4.18. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin NB için Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin NB boyar maddesini adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzoterm			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,976	3,058	2,695	0,917	0,0456	88,49	0,042
2	0,932	3,247	2,808	0,985	0,0388	95,23	0,049
3	0,998	4,717	3,418	0,927	0,1244	93,45	0,015



Şekil 4.19. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin BCB için Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin BCB boyar maddesini adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Bilindiği gibi, Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Burada, adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Bu izotermde yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı varsayılır. Ayrıca,

heterojenlik faktörü olan  $1/n$  değeri 0 ile 1 ( $n$  değeri ise 1 ile 10) arasında yer alır ve bu değer sifıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artar.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan tüm hidrojel ürünlerin, kullanılan bütün boyar maddeleri adsorplama davranışlarının yukarıda özetlenen Freundlich izotermine uyduğu ve  $n$  değerlerinin de 1 ile 10 arasında olduğu gözlenmiştir.

#### 4.11. HİDROJEL ÜRÜNLERİN AĞIR METAL İYONU ADSORPSİYON KİNETİKLERİ VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

##### 4.11.1. Hidrojel Ürünler ile Sulu Çözeltilerden $Cu^{2+}$ ve $Pb^{2+}$ İyonlarının Uzaklaştırması

Ağır metal tutma kapasiteleri Bölüm 3.3.4.3.'te belirtildiği gibi hidrojel ürünlerinin, belli konsantrasyondaki metal çözeltilerinin içerisinde ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) ayrı ayrı konularak 0,5., 1., 2., 3., 5., 7., 24. ve 48. saat bekletilmesi ve bu süreler sonunda metal çözeltilerinde tutulmadan kalan metal miktarlarının ölçülmesi şeklinde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, herbir hidrojin iyon tutma kapasiteleri hesaplanmış ve Tablo 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Deneme 1 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi

<i>Zaman (saat)</i>	<i><math>Pb^{2+}</math> (mmol/g)</i>	<i><math>Cu^{2+}</math> (mmol/g)</i>
<i>0.5</i>	0,11	0,19
<i>1</i>	0,23	0,27
<i>3</i>	0,34	0,50
<i>5</i>	0,46	0,65
<i>7</i>	0,57	0,82
<i>24</i>	0,69	1,15
<i>48</i>	0,80	1,17

Tablo 4.19. Deneme 2 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup>(mmol/g)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup>(mmol/g)</i>
<i>0.5</i>	0,12	0,20
<i>1</i>	0,24	0,34
<i>3</i>	0,37	0,61
<i>5</i>	0,49	0,75
<i>7</i>	0,61	0,92
<i>24</i>	0,74	1,26
<i>48</i>	0,86	1,33

Tablo 4.20. Deneme 3 hidrojel ürününün iyon tutma kapasitesi

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup>(mmol/g)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup>(mmol/g)</i>
<i>0.5</i>	0,13	0,20
<i>1</i>	0,27	0,41
<i>3</i>	0,41	0,63
<i>5</i>	0,54	0,82
<i>7</i>	0,82	1,00
<i>24</i>	0,96	1,60
<i>48</i>	1,09	1,65

Tüm hidrojel ürünlerin ayrı ayrı çözeltilerden Cu<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> iyonlarını tutma kapasitelerine ait veriler incelendiğinde beklenildiği gibi, %10 oranında IA içeren hidrojel ürününün en fazla miktarda iyon tuttuğu ve iyon tutma kapasitesinin de zamana bağlı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca genel olarak, tüm hidrojel ürünlerin her iki iyon için de benzer bir adsorpsiyon davranışı gösterdiği söylenebilir. Tüm hidrojel ürünlerin her iki iyonu da ortalama bir hız ile adsorpladığı, 48 saat sonunda iyon tutma miktarının hemen hemen sabitlendiği görülmektedir.

%10 IA içeren hidrojel ürünün 48 saat sonundaki Pb<sup>2+</sup> iyonu tutma kapasitesi 1,09 mmol/g iken, bu değer %7,5 IA içeren üründe 0,86 mmol/g, ve %5 IA içeren üründe ise 0,80 mmol/g'dır.

$\text{Cu}^{2+}$  iyonu için elde edilen değerlere bakıldığında, %10 IA içeren hidrojel ürünün 48 saat sonundaki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu tutma kapasitesi 1,65 mmol/g iken, bu değer %7,5 IA içeren üründe 1,33 mmol/g, ve %5 IA içeren üründe ise 1,17 mmol/g'dır.

Bütün bu sonuçlar incelendiğinde, genel olarak, tüm hidrojel ürünlerde  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinin,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç beklenen bir sonuç olup,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun iyon çapının,  $\text{Cu}^{2+}$  iyon çapından daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.11.2. Hidrojel Ürünler ile İki İyonu Birlikte İçeren Sulu Çözeltilerden $\text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}$ İyonlarının Uzaklaştırılması

Her iki iyonu birlikte içeren çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, Bölüm 3.3.4.3.'te belirtildiği gibi hidrojel ürünlerinin,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarını eşit miktarda içeren çözeltiler içerisine konularak; 0,5., 1., 2., 3., 5., 7., 24. ve 48. saat bekletilmesi ve bu süreler sonunda metal çözeltilerinde tutulmadan kalan metal miktarlarının ölçülmesi şeklinde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, her bir hidrojel için iyon tutma kapasiteleri hesaplanmış ve Tablo 4.21, 4.22, 4.23'de verilmiştir.

Tablo 4.21. Her iki iyonu bir arada içeren çözeltiden Deneme 1 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi

Zaman (saat)	$\text{Pb}^{2+}$ tutma kapasitesi (mmol/g)	$\text{Pb}^{2+}$ tutma kapasitesi (%)	$\text{Cu}^{2+}$ tutma kapasitesi (mmol/g)	$\text{Cu}^{2+}$ (tutma kapasitesi (%)	Toplam iyon tutma kapasitesi (mmol/g)
0.5	0,02	40	0,03	60	0,05
1	0,04	33	0,08	67	0,12
3	0,07	27	0,19	73	0,26
5	0,08	25	0,24	75	0,32
7	0,11	26	0,32	74	0,43
24	0,12	23	0,40	77	0,52
48	0,12	22	0,42	78	0,54

Tablo 4.22. Her iki iyonu bir arada içeren çözeltilerden Deneme 2 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (mmol/g)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (%)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (mmol/g)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup> (tutma kapasitesi (%)</i>	<i>Toplam iyon tutma kapasitesi (mmol/g)</i>
0.5	0,03	43	0,04	57	0,07
1	0,06	38	0,10	63	0,16
3	0,09	29	0,22	71	0,31
5	0,10	26	0,28	74	0,38
7	0,18	28	0,46	72	0,64
24	0,20	25	0,60	75	0,80
48	0,21	24	0,67	76	0,88

Tablo 4.23. Her iki iyonu bir arada içeren çözeltilerden Deneme 3 hidrojel ürününün bu iyonları uzaklaştırma kapasitesi

<i>Zaman (saat)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (mmol/g)</i>	<i>Pb<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (%)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup> tutma kapasitesi (mmol/g)</i>	<i>Cu<sup>2+</sup> (tutma kapasitesi (%)</i>	<i>Toplam iyon tutma kapasitesi (mmol/g)</i>
0.5	0,03	43	0,04	57	0,07
1	0,07	37	0,12	63	0,19
3	0,14	36	0,25	64	0,39
5	0,17	35	0,32	65	0,49
7	0,23	34	0,45	66	0,68
24	0,27	26	0,76	74	1,03
48	0,28	27	0,77	73	1,05

Tüm hidrojel ürünlerin Cu<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> iyonlarını eşit oranda, birlikte içeren çözeltilerden iyon tutma kapasitelerine ait veriler incelendiğinde beklenildiği gibi, yapısında daha fazla miktarda IA bulunan hidrojel ürününün, en yüksek miktarda iyon tuttuğu ve toplam iyon tutma kapasitesinin de zamana bağlı olarak arttığı görülmektedir. Genel olarak, tüm hidrojel ürünler benzer bir adsorpsiyon davranışı göstermektedir.

%10 IA içeren hidrojel ürünün 48 saat sonundaki Pb<sup>2+</sup> iyonu tutma kapasitesi 0,28 mmol/g iken, Cu<sup>2+</sup> iyonu tutma kapasitesi ise 0,77 mmol/g'dır. %7,5 IA içeren hidrojel

ürünün 48 saat sonundaki  $Pb^{2+}$  iyonu tutma kapasitesi 0,21 mmol/g iken,  $Cu^{2+}$  iyonu tutma kapasitesi ise 0,67 mmol/g'dır. Ve yine %5 IA içeren hidrojel ürünün 48 saat sonundaki  $Pb^{2+}$  iyonu tutma kapasitesi 0,12 mmol/g iken,  $Cu^{2+}$  iyonu tutma kapasitesi ise 0,42 mmol/g'dır.

Yukarıdaki değerlerden de görüldüğü üzere, tüm hidrojel ürünlerin, her iki iyonu da birlikte içeren çözeltilerden 48 saat sonunda  $Cu^{2+}$  iyonunu ortalama %75 oranında,  $Pb^{2+}$  iyonunu ise ortalama %25 oranında adsorplamaktadır.

Genel olarak, tüm hidrojel ürünlerde, her iki iyonu da birlikte içeren çözeltilerden  $Cu^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinin,  $Pb^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup,  $Pb^{2+}$  iyonunun iyon çapının,  $Cu^{2+}$  iyon çapından daha büyük olması ve  $Pb^{2+}$  iyonunun polimer şebekesi içerisinde yer alan asit grupları ile etkileşiminin  $Cu^{2+}$  iyonuna göre daha güç olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.11.3. Hidrojel Ürünlerin Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon Kinetiği

Seçilen ürünlerin ağır metal iyonu adsorpsiyon reaksiyon hızlarının kinetik modellere uygunluğunun belirlenmesi amacıyla Bölüm 2.4.3'de verilen eşitlikler ve kullanılmıştır. Takiben  $\ln(q_e - q_t)$  ile  $t$  değerleri ve  $\ln t/q_t$  ile  $t$  değerleri arasında grafikler çizilerek, adsorpsiyon hızlarının pseudo birinci dereceden ya da pseudo ikinci dereceden hız denkleminde uygunluğu incelenmiştir. Eşitlikler yardımıyla hesaplanan  $R^2$  değerleri, kinetik parametreler ve grafikler sırasıyla Tablo 4.24, 4.25'de ve Şekil 4.20 - Şekil 4.23'de verilmiştir.

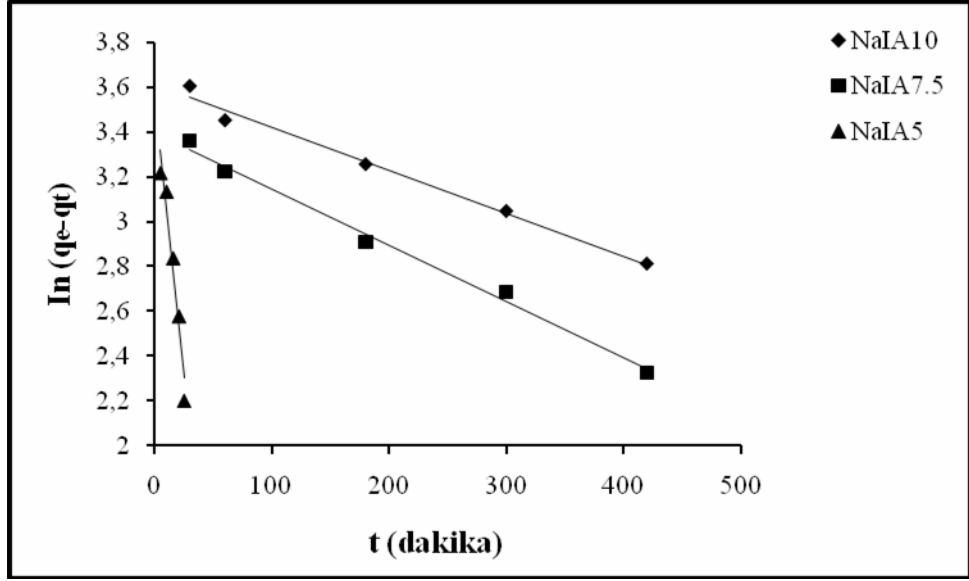
Tablo 4.24. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait  $Cu^{+2}$  iyonu pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modelleri kinetik parametreleri

Deneme	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
	$R^2$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$
NaIA5	0.987	37.080	0.0019	0.995	46.511	$4.6 \times 10^{-4}$
NaIA7.5	0.992	29.955	0.0025	0.997	36.496	$7.5 \times 10^{-4}$
NaIA10	0.951	27.074	0.0021	0.995	32.573	$9.4 \times 10^{-4}$

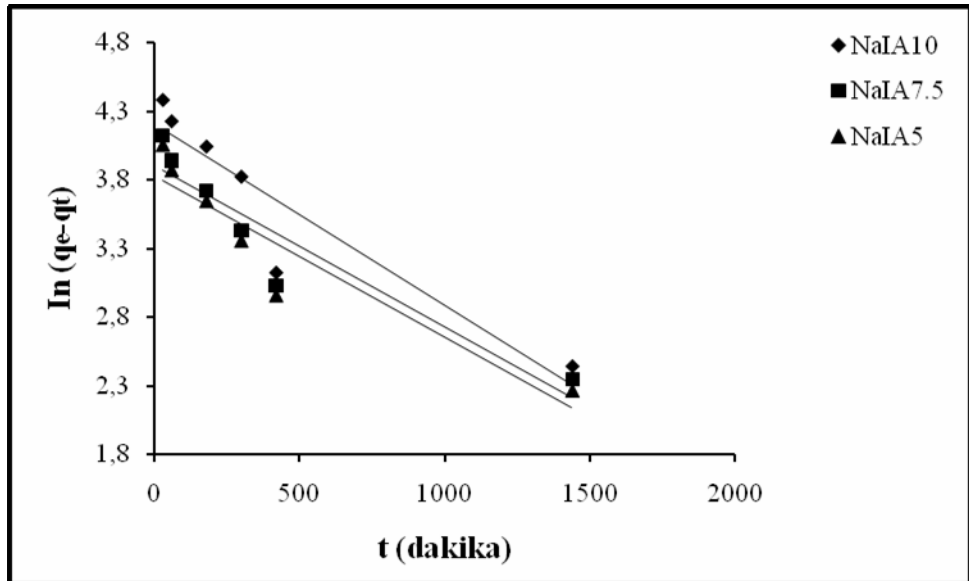


Tablo 4.25. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerine ait  $Pb^{+2}$  iyonu pseudo birinci ve ikinci dereceden hız modelleri kinetik parametreleri

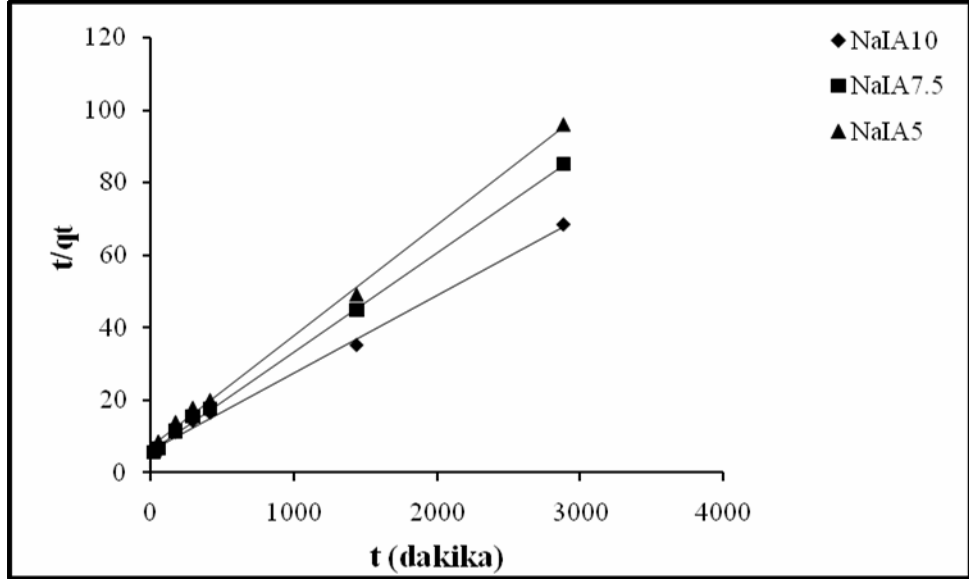
Deneme	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
	$R^2$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$
NaIA5	0.871	88.783	0.0029	0.995	98.039	$1.0 \times 10^{-4}$
NaIA7.5	0.864	64.199	0.0026	0.986	75.757	$1.7 \times 10^{-4}$
NaIA10	0.883	59.841	0.0024	0.996	70.921	$1.9 \times 10^{-4}$



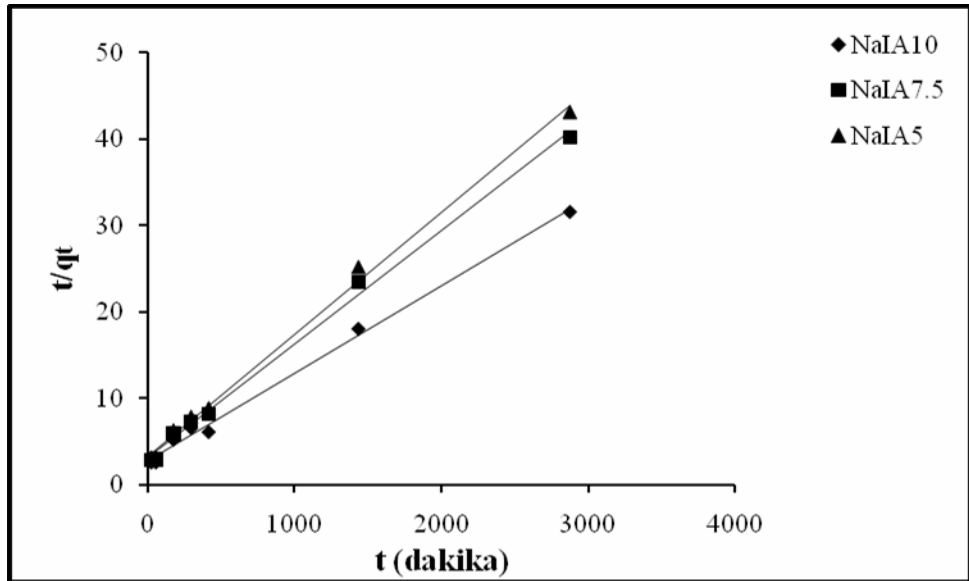
Şekil 4.20. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $Cu^{+2}$  iyonu için pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.21. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $Pb^{+2}$  iyonu için pseudo birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.22. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.23. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu için pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

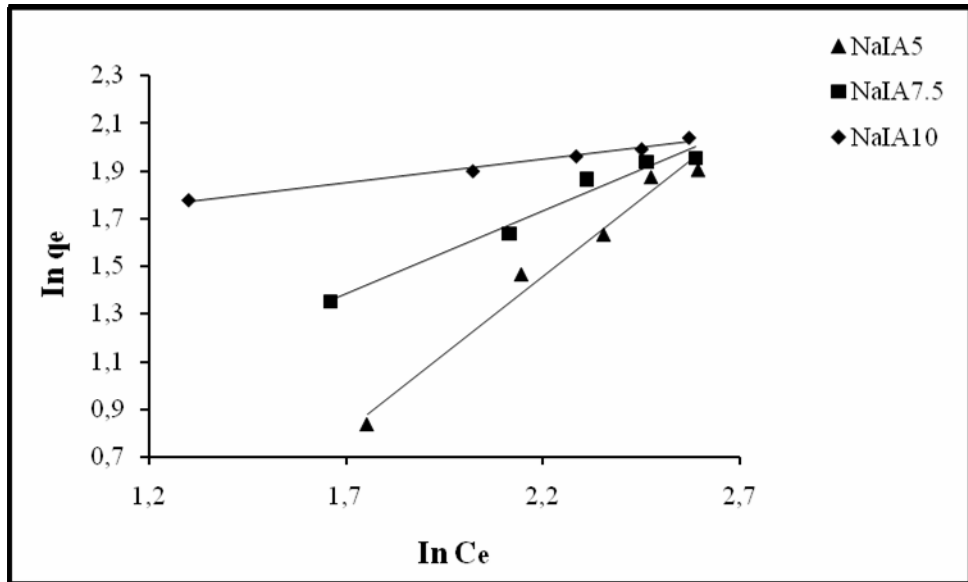
Yukarıda verilen tablo ve grafikler incelendiğinde;  $R^2$  değerleri, teorik ve pratik  $q_e$  değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, tüm hidrojel ürünlerin hem  $\text{Cu}^{2+}$  ve hem de  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon hızlarının pseudo ikinci dereceden modele uygunluk gösterdiği görülmektedir. Dolayısıyla difüzyon hızının, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğu söylenebilir.

#### 4.11.4. Hidrojel Ürünlerin Ağır Metal İyonu Adsorpsiyon İzotermeleri

Seçilen ürünlerin, ağır metal iyonu adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesi, Bölüm 3.3.3.4'de belirtildiği gibi, hidrojel örneklerinin farklı konsantrasyonlarda metal çözeltilerinin ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) içerisine konularak 24 saat bekletilmesi ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan metal iyonlarının ölçülmesi şeklinde tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hidrojellerin metal iyonlarını tutma davranışlarının, Bölüm 2.4.4'de verilen eşitlikler kullanılarak, Freundlich ve/veya Langmuir izotermine uygunlukları incelenmiştir. İzoterm sabitleri ve izoterm eğrileri Tablo 4.26 - 4.27.'de ve Şekil 4.21- 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.26. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzoterm			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,978	1,298	1,298	0,932	0,111	111,9	0,017
2	0,972	1,439	1,222	0,934	$3,6 \times 10^{-3}$	153,8	0,357
3	0,985	5,051	4,523	0,965	0,138	384,6	0,014



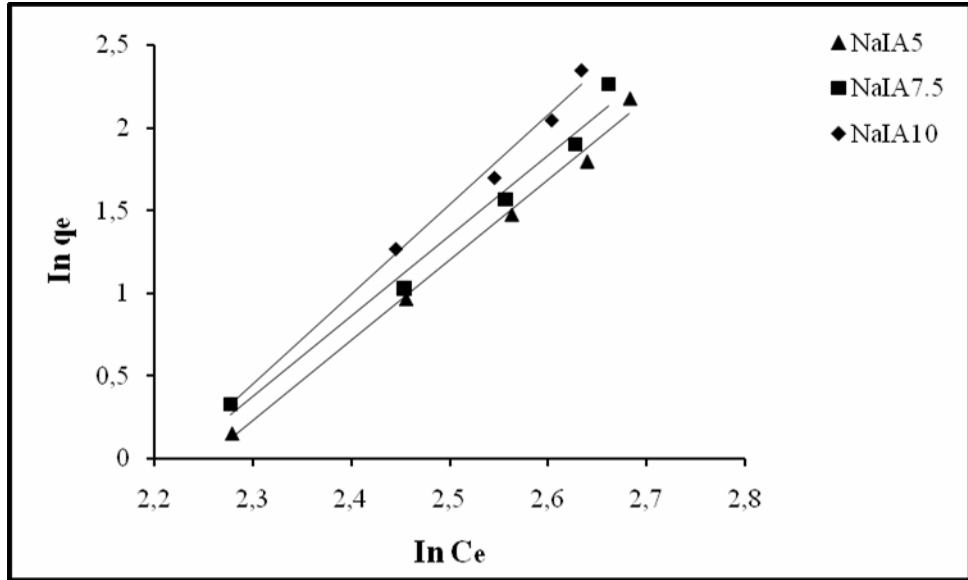
Şekil 4.24. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyonu Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıkta olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.27. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Pb}^{+2}$  adsorpsiyon izoterm sabitleri

Deneme	Freundlich İzoterm			Langmuir İzotermi			
	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b$	$q_0$	$R_L$
1	0,978	4,836	1,8	0,963	0,25	0,091	$7,9 \times 10^{-3}$
2	0,972	4,854	1,7	0,963	0,21	0,083	$9,4 \times 10^{-3}$
3	0,985	5,423	5,9	0,984	0,22	0,092	$9,0 \times 10^{-3}$



Şekil 4.25. Deneme 1, 2, 3 hidrojel ürünlerinin  $\text{Pb}^{+2}$  adsorpsiyon Freundlich izoterm eğrileri

İzoterm eğrileri ve izoterm sabitleri incelendiğinde, hazırlanan kopolimerik hidrojellerin  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorplama davranışının, her iki izoterme de yatkinlık gösterdiği, ancak Freundlich izotermine nispeten daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir.

$n$  değerleri 1 ile 10 arasında olduğunda bu durum “beneficial” adsorpsiyonu gösterir. Burada da tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin bu aralıktaki olduğu ve 1 olan kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu görülmektedir.

#### **4.11.5. Hidrojel rnlerin Desorpsiyon n Denemeleri**

Bilindiği gibi hidrojellerin adsorpsiyon prosesinden sonra bir asitle rejenere edilerek tekrar kullanımı mümkündür. Konvansiyonel jellerde, jel önce asitle rejenere edilir ve daha sonra uzun bir kurutma prosesi sonucunda tekrar kullanılabilir. Ağır metal ve boyar madde uzaklaştırılması için, tez kapsamında sentezlenen sıcaklığa duyarlı hidrojellerin kullanımı durumunda ise, jelin adsorpsiyon prosesi sonrası asit ile rejenere edilmeksizin veya asitle rejenerasyonunu takiben, sıcaklığın LCST değerinin üzerine çıkarılmasıyla, jelde absorblanmış suyun da çok hızlı ve ekonomik açıdan etkili bir Şekilde desorplanması, dolayısıyla kuru jelin defalarca kullanılmasının mümkün olacağı öngörülmektedir.

Bu amaçla, boyar madde ve ağır metal adsorplanmış sıcaklığa duyarlı jeller kullanılarak yapılan desorpsiyon n denemelerinde, asitle rejenere edilmeksizin LCST değerinin üzerine çıkıldığında, boyar maddelerin %20’sinin, ağır metallerin ise %40’ının kolayca desorplanabildiği görülmüştür. Bu durum rejenerasyon için daha az asit kullanımına işaret etmektedir ki bu da önemli bir bulgudur.

Sonuç olarak elde edilen bulgular ışığında, bu hidrojellerin rejenere edilmeksizin veya asit ile rejenere edildikten sonra, LCST sıcaklığının üzerine çıkarılması durumunda tekrar kullanılabilirliği mümkün görünmektedir. Tezin devamı kapsamında yapılacak olan çalışmalarda, bu konu daha detaylı olarak incelenecektir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezle sunulan çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden çeşitli boyar maddelerin ve ağır metallerin adsorbsiyonunda kullanılmak üzere, sıcaklığa duyarlı bir monomer olan N, N' izopropil akrilamid (NIPAm) ile birlikte, çeşitli miktarlarda itakonik asit (IA) kullanılarak serbest radikal katılma polimerizasyonu ile p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojenleri elde etmek ve elde edilen bu hidrojenlerin şişme ve büzülme davranışlarını, şişme kinetiklerini, boyar madde ve ağır metal tutma kapasitelerini, adsorpsiyon kinetiklerini ve izotermlerini incelemektir.

Konu ile ilgili olarak yapılan kaynak araştırmasında NIPAm/IA hidrojenlerinin sentezi, mekanik özelliklerinin incelenmesi, ilaç taşınımı amacıyla kullanımı gibi konularda çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Ayrıca bu hidrojenlerin sentezinde başlatıcı olarak genellikle radyasyon ile ışıma tekniği kullanılmıştır. IA ile birlikte farklı monomerlerin kullanıldığı çalışmaların yanı sıra IA ve NIPAm ile birlikte farklı bir monomerin birlikte kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Ancak literatürde, sıcaklığa duyarlı bir monomer olan NIPAm içeren p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojenlerinin boyar madde ve ağır metal giderimi gibi uygulamalarda kullanımı ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla yukarıda belirtilen bu husus çalışmanın özgün yönünü oluşturmaktadır. Özellikle sıcaklığa duyarlı kopolimerik hidrojenlerin endüstriyel atıksulardan ve/veya tehlikeli atık özelliğindeki endüstriyel atıksu arıtma çamurlarından boyar madde ve ağır metal gideriminde tek başına veya diğer konvansiyonel yöntemlerle birlikte kullanımı ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Tez çalışmasının devamında, sentezlenen bu jellerin, sulu ortamlardan boyar madde ve ağır metal giderimi yanı sıra atık su arıtma çamurlarından ağır metallerin gideriminde kullanımı da denenecektir.

Bu tezde sunulan çalışmada gerçekleştirilen denemeler iki ana grupta ele alınabilir. Birinci grupta; kopolimerik hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci grupta ise; sentezlenen hidrojellerin; şişme denge değerleri, LCST değerleri, farklı sıcaklıklardaki ve farklı pH değerlerindeki şişme değerleri, şişme kinetikleri, büzülme kinetikleri, zamana bağlı boyar madde ve iyon tutma kapasiteleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarında boyar madde ve iyon tutma kapasiteleri, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Ayrıca desorpsiyon ön denemeleri de gerçekleştirilmiştir.

Birinci grupta yapılan çalışmalar kapsamında p(NIPAm-co-IA) kopolimerik ürünler sentezlenmiş ve ürünlerin FTIR spektrumu ile karakterizasyonu sonucunda, kopolimerik yapının olduğu net bir şekilde görülmüştür.

Takiben sıcaklığa duyarlı olan p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojellerinin, DSC tekniği ile LCST değerleri belirlenmiş ve hem asit, hem de Na formunda hazırlanan hidrojel ürünlerin su salım davranışlarının sürekli olduğu ve LCST değerlerinin de literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Denge şişme değerleri incelendiğinde ise, beklenildiği gibi, yapıdaki itakonik asit miktarının artmasıyla bu değer arttığı belirlenmiştir. Şişme kinetiği verilerine göre, sentezlenen p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojelleri arasında şişme hızı ve davranışı açısından belirgin bir farklılık olmadığı, Na formunda olan hidrojellerin, asit formunda olanlara göre daha yüksek miktarlarda su absorbladığı ve tüm hidrojellerin ilk 7 saat içinde denge şişme değerlerinin yaklaşık %70'ine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca, hesaplanan  $n$  değerlerine göre hazırlanan tüm hidrojellerin, *Fick* olmayan tipte (*non-Fickian*) şişme davranışı gösterdiği de görülmüştür. pH değerine bağlı şişme davranışları verilerine göre, pH değeri arttıkça şişme denge değerlerinin de arttığı ve pH 9 civarında maksimum bir değer gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklardaki şişme denge değerleri incelendiğinde, bütün jellerin benzer davranış gösterdiği, sıcaklık yükseldikçe hidrojellerin şişme denge değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, tüm hidrojellerin, absorbladıkları suyun hemen hemen tamamını bıraktığı ve hiçbir hidrojelin sıcaklığa duyarlılık özelliğini kaybetmediği gözlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojel ürünlerin tümünün, boyar madde adsorpsiyon tercihlerinin molekül büyüklüğüne, sterik engellemelere ve iyonlaşma oranına bağlı olarak BG>ST>BCB>CV>NB sırasında olduğu, boyar madde adsorplama davranışlarının her iki izoterme de yatkinlık göstermekle birlikte daha çok Freundlich izotermine uyduğu ve  $n$  değerlerinin de 1 ile 10 arasında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, genel olarak, tüm hidrojel ürünlerde iyon çapına bağlı olarak,  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinin,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu tutma kapasitesinden daha yüksek olduğu, her iki iyonu da birlikte içeren çözeltilerden, metal iyonu adsorplama tercihlerinin  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu yönünde olduğu da görülmüştür. Hazırlanan kopolimerik hidrojellerin  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarını adsorplama davranışlarının, her iki izoterme de yatkinlık göstermekle birlikte, Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği, tüm hidrojel ürünlerin  $n$  değerlerinin kritik beneficial adsorpsiyon değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Tüm hidrojel ürünlerin hem  $\text{Cu}^{2+}$  ve hem de  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu adsorpsiyon hızlarının da pseudo ikinci dereceden modele uygunluk gösterdiği görülmüştür. Bu sonuca göre, difüzyon hızlarının, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğu görülmektedir.

Ağır metal ve boyar madde uzaklaştırılması için, sıcaklığa duyarlı hidrojellerin kullanımı, jelin adsorpsiyon prosesi sonrası asit ile rejenerasyonu takiben sıcaklığın LCST üzerine çıkarılmasıyla, jelde absorblanmış suyun da çok hızlı ve ekonomik açıdan etkili bir şekilde desorplanması ve kuru jelin defalarca kullanılması açısından önemlidir.

Konvansiyonel jellerde jel önce asitle rejener edilir ve daha sonra uzun bir kurutma prosesi sonrası jel tekrar kullanılabilir. Bu çalışma göstermiştir ki sıcaklığa duyarlı jeller durumunda önce LCST değerinin üzerine çıkıldığında, boyar maddenin %20'si ağır metallerin ise %40'ı kolayca desorplanabilmektedir. Bu durum rejenerasyon için daha az asit kullanımına işaret etmektedir ki bu da önemli bir bulgudur. Çalışmanın devamı Çevre Mühendisliği Bölümü ile ortak yapılan projede detaylı olarak incelenecektir.



Sonuç olarak elde edilen bulgular ışığında, bu hidrojellerin rejenere edilmeksizin veya asit ile rejenere edildikten sonra LCST sıcaklığının üzerine çıkarılması durumunda tekrar kullanılabilirliği mümkün görünmektedir. Ayrıca tekrar kullanım gerçekleştirilmediği takdirde de, LCST sıcaklığı üzerine çıkılarak büzölmüş olan jelin, çok az miktarda kayıp ile bünyesinde yaklaşık %80 boyar madde veya %60 ağır metali tutarak, atılabilmesi mümkün olabilecektir. Dolayısıyla bu durum büzölerek çok küçük hacimlere ulaşan hidrojellerin, diğer konvansiyonel jellere kıyasla daha kolay bertaraf edilebilmesini de mümkün kılacaktır.

Sıcaklığa duyarlı p(NIPAm-co-IA) kopolimerik hidrojellerinin sulardan ağır metal ve boyar madde uzaklaştırılmasında kullanımının, yukarıda sayılan sebeplerden dolayı hem çevre dostu, hem de ekonomik bir proses olacağı öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. SAÇAK, M., 2004, Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
2. SAÇAK, M., 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara.
3. PİŞKİN, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, Ankara.
4. HAZER, B., 1993, Polimer Teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Trabzon.
5. BAYSAL, B., 1981, Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, Ankara.
6. BYRME, M. E., PARK, K., PEPPAS N.A., 2002, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54:149-161
7. KARADAĞ, E., SARAYAYDIN, D., GÜVEN, O., 1997, Interaction of nicotine and its pharmaceutical derivatives with acrylamide/itaconic acid hydrogels, *J. App. Polym. Sci.*, 66:733-739
8. BAIPAI, S.K., SONKUSLEY, J., 2002, Hydrogels for oral drug delivery of peptides: synthesis and characterization, *J. App. Polym. Sci.*, 83:1717-1729
9. PARK, K., SHALABLY, S. W. W., PARK, H., 1993, Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, *Technomic Publishing Co. Inc.*, 2-3.
10. OĞUZ, O., SAYIL, Ç., 2001, Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) network formation conditions, *Polymer*, 7639-7652.
11. PEPPAS, N. A., KHARE, A. R., 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogel in controlled release, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 11:1-35
12. BASAN, S., 2001, Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas, 1-57.
13. AKÇAKAYA, İ., 2005, İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojenlerinin sentezi ve şişme davranışları, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-5, 13-17.
14. TURAN, E., 2005, Sıcaklık duyarlı poli(N-t-bütillakrilamid-ko-akrilamid) hidrojenlerinin şişme davranışlarına çapraz bağlayıcı türü ve miktarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-20.
15. ASIL, D., 2006, Kitsan-poliakrilik asit-polistrakonik asit içeren yarı IPN tipi hidrojenlerin şişme özellikleri ve flukonazol salım davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-5, 13-17.

16. TANAKA, T., 1985, Phase transition in polymer gels, *Sci. Am.*, 7: 110-112.
17. Institute of Physical Chemistry web sitesi: [http://www.pc.tu-clausthal.de/uploads/pics/abb1A\\_01.gif](http://www.pc.tu-clausthal.de/uploads/pics/abb1A_01.gif) [son erişim tarihi: 04.05.09]
18. EMİK, S., 2003, Uyariya duyarlı hidrojeller, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
19. JIN. S., BIAN. F., LIN., 2009, Swelling mechanism of porous P(VP-co-MAA)/PNIPAM semi-IPN hydrogels with various pore size prepared by a freeze treatment, *Poly Int.*, 58:142-148.
20. ÖZTÜRK, V., OKAY, O., 2002, Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behaviour, *Polymer*, 43, 5017-5026.
21. PEPPAS, N.A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., ICHIKAWA, H., 2000, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50:27-46.
22. ENGLISH, A. E., MAFE, S., MANZANARES, J. A., YU, X., GROSBERG, A. Y., TANAKA, T., 1996, Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels, *The Journal of Chemical Physics*, 104:8713-8720.
23. RODRIGUEZ, E., KATIME, I., 2003, Behavior of acrylic itaconic acid hydrogels n swelling, shrinking and uptakes of some metalsi ons from aqueous solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 90:530-536.
24. ÇAYKARA, T., DOĞMUŞ, M., KANTUĞLU, Ö., 2004, Network structure and swelling-shrinking behaviour of pH-sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel, *J. Polymer. Sci. Part B: Polym Phys*, 42:2586-2594.
25. XION, J., ZHANG, S., ZHOU, M., YANG, L., CHU, Y., 2008, Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition, *J.Hazardous Mat.*,
26. ZHANG, J., CHU. L., CHENG, D., ZHUO, M., 2008, Graft-type poly(N-isopropylamide-co-acrylamide) microgels exhibiting rapid thermoand pH responsive properties.
27. KIM. J., JUSTIN, M., ISMAIL, A., CHANG, L., SHIN, M., 2008, Thermoresponsive hydrogelsbased on poly(N-isoproylamide)/chondroitin sulfate,
28. PAN, G., KURUMADA, K., YAMADA, Y., Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in waater,
29. BAG, D.S., ALAM, S., MATHUR, G.N., 2004, Terpolymer smart gels: synthesis and characherizations, *Smart Materials and Structures*, 13:1258-1262.

30. DALARAN, M., EMİK, S., GÜÇLÜ, G., İYİM, T., ÖZGÜMÜŞ, S., 2009, Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly(DMAEMA–AMPS–HEMA) terpolymer/MMT nanocomposite hydrogels, *Polymer Bulletin*, 00289-009-0077-4
31. 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.*, 200:231-238.
32. KABRA, B. G., GEHRKE, S. H., SPONTAK, R. J., 1998, Microporous Responsive HPC Gels 1. Synthesis and Microstructure, *Macromolecules*, 31, 2166-2173.
33. ÖZTÜRK, V., OKAY, O., 2002, Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling Behaviour, *Polymer*, 43, 5017-5026.
34. LIU, H. Y., ZHU, X. X., 1999, Lower critical solution temperatures of N-substituted acrylamide copolymer in aqueous solution, *Polymer*, 40:6985-6990.,
35. KIATKAMJORNWONG, S., PHUNCHAREON, P., 1999, Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic-co-acrylamide) Synthesized by inverse suspension polymerization, *J. App. Polym. Sci.*, 72, 1349-1366.
36. SCHILD, H.G., 1992, Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163-249.
37. CHEN, J., PARK, K., 1999, Superporous hydrogels: fast responsive hydrogel systems, *J. M. S.-Pure Appl. Chem*, A36(7&8), 917-930.
38. HARLAND, R. S., PRUD'HOMME, R. K., 1992, Polyelectrolyte gels, properties preparation and applications, *American Chemical Society*, Washington, 08412-2176-6.
39. 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*, 67, 2087-2092.
40. PETROVIĆ, 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.*, 72, 3449-3454.

41. 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 Polymer Science* 87, 2406-2413.
42. AYÇIÇEK, İ., 2004, İyonik Poli[ 2-(diethylamino) etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon] Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme Davranışları, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 38-42.
43. TURAN, E., 2005, Sıcaklık duyarlı P(N-t-bütillakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin şişme davranışlarına çapraz bağlayıcı türü ve miktarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11-22.
44. DIEZ-PENA E., QUIJADA-GARRIDO, BARRALES-RIENDA, J. M., 2002, On the water swelling behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(NIPAAm)], poly(methacrylic acid) [P(MAA) their random copolymers and sequential interpenetrating polymer Networks, *Polymer*, 43:4341.
45. KIM, B., PEPAS, N.A., 2002, Effect of crosslinking level on properties of poly(methacrylic acid-co-methacryloxyethyl glycozyt) hydrogel, *Macromolecules*, 35:9545.
46. KIATKAMJORNWONG, S., PHUNCHAREON, P., 1999, Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic-co-acrylamide) Synthesized by inverse suspension polymerization, *J. App. Polym. Sci.*, 72, 1349-1366.
47. BULUT, M., 2005, Macrogözenekli poli(akril amit) hidrojellerinin hazırlanması ve farklı ortamlardaki şişme davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-14, 16-19.
48. ORHAN, E., 2004, Poli(vinil alkol)/Poli(vinil pirolidon) ve (PVA- aş1-1-Vinil-2-Pirolidon) salisilik asitin kontrollü salımı, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 16-18.
49. SIEGEL, R. A., FIRESTONE, B. A., 1988, pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte gels, *Macromolecules*, 21:3254-3259.
50. QUI, Y., PARK, K., 2002, Environmen-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv. Drug Delive. Rev.*, 53:321-339.

51. SHIGA, T., 1997, Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields, *Adv. Poly. Sci.*, 134:131-163.
52. TANAKA, T., NISHIO, I., SUN, S. T., UENO-NISHIO, S., 1982, Collapse of gels in an electric fields, *Science*, 218:467-469.
53. GONG, J.P., NITTA, T., OSADA, Y., 1994, Electrokinetic modeling of the contractile phenomena of polyelectrolyte gels: One dimensional capillary model, *J. Phys. Chem.*, 98:9583-9587.
54. SHIGA, T., HIROSE, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., 1992, Electric fields-associated deformation of polyelectrolyte gel near a phase transition point, *J. Appl. Poly. Sci.*, 46:635-640.
55. OSADA, Y., OKUZAKI, H., HORI, H., 1992, A polymer gel with electrically driven motility, *Nature*, 355:242-244.
56. ZRINYI, M., BARSZ, L., BUKI, A., 1997, Ferrogel: a new magneto-controlled elastic medium, *Polymer Gels and Networks*, 5:415-427.
57. ZRINYI, M., 2000, Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields, *Colloid Polym. Sci.*, 278:98-103.
58. MAMADA, A., TANAKA, T., KUNGWACHAKUN, D., IRIE, M., 1990, Photoinduced phase transition of gels, *Macromolecules*, 23:1517-1519.
59. SUZUKI, A., ISHII, T., MARUYAMA, Y., 1996, Optical switching in polymer gels, *J. Appl. Phys.*, 80:131-136.
60. SUZUKI, A., TANAKA, T., 1990, Phase transition in polymer gels induced by visible light, *Natura*, 346:345-347.
61. YUI, N., OKANO, T., SKURAI, Y., 1993, Photo-responsive degradation of heterogeneous hydrogels comprising crosslinked hyaluronic acid and lipid microspheres for temporal drug delivery, *J. Controlled Release*, 26:141-145.
62. PEPPAS, N. A., BURES, P., LEOBANDUNG, W., ICHIKAWA, H., 2000, "Hydrogels in pharmaceutical formulations", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50:27-46.
63. HOFFMAN, A. S., 2002, Hydrogels for biomedical applications, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 54:3-12.

64. ARI, A., 1998, Sıcaklık ve pH duyarlı poli(vinil eter) hidrojellerinin sentezi ve biyolojik karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-12, 19-22.
65. WU, S. X., HOFFMAN, S. A., YAGER, P., 1992, Synthesis and characterization of thermally reversible macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels, *J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem.*, 30:2121-2129.
66. ROSEMAN, T. J., CARDERELLI, N. F., 2001, Monolithic polymer devices, *Control. Release Tech.*, Florida, 11:46-49.
67. OHARA, N., SAKAI, N., 1985, Water-solvent polymer gels as controlled release agrochemical carriers, *Chemical Abstract*, 103:214P26q, 801.
68. SHIBANA, T., HO, K., TOYAMA, S., 1987, "Highly water-absorbing polymer", *Chemical Abstract*, 106:33625t, 11.
69. CHMELIR, M., DAHMEN, K., HOFFMAN, G., WERNER, G., 1983, "Absorbents for blood and seous body fluids", *Chemical Abstract*, 98:11379r, 391.
70. SARAYDIN. D., KARADAĞ, E., GÜVEN, O., 1995, Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions by acrylamide/maleic acid hydrogels, *Sep. Sci. And Tech.*, 30(17):3219-3302.
71. DURAN, S., ŞOLPAN, D., GÜVEN, O., 2000, Synthesis and characterization of acrylamide-acrylamide acid hydrogel and adsorption of some textile dyes, A Thesis of Master of Science, *The Institute for Graduated Studies in Pure and Applied Sciences of Hacettepe University*, Ankara, 6-8.
72. KARADAĞ, E., SARAYDIN, D., GÜVEN, O., 1995, Behaviors of acrylamide itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions, *Sep. Sci. Techno.*, 30(20):3747-3760.
73. YILMAZTÜRK, N. B., 1998, Temperature and pH responsive hydrogels, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20-24.
74. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., KESGİN, D., 2001, Akıllı Polimerler, *Bilim ve Teknik*, 52-55.
75. PEPPAS, N. A., 1997, Hydrogels and drug delivery, *Curr. Opin Colloid In.*, 2:531-537.

76. CARDERILLI, N. F., Monolithic elastomic materials, *Controlled Release Technologies*, CRC Pres, Florida 1:55-127.
77. ÇİÇEK, H., 1998, Poliakrilat bazlı hidrojel matrislerin sentezi ve enzin immobilizasyonunda kullanımı, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 26-30.
78. UYSAL, İ., 2001, Poli(vinil eter) bazlı ampifilik hidrojellerin sentezi ve kontrollü ilaç salım uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-7.
79. BAYHAN, M., 1997, Sıcaklığa duyarlı hidrojel matrislere  $\alpha$ -kemotripsin immobilizasyonu ve reaktör koşullarının immobilize sistem performansına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14-17.
80. TAŞÇI, A., E., 2008, Akriklik esaslı gözenekli polimerler ile çevreye zararlı maddelerin giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
81. İYİM, B., ACAR, I., ÖZGÜMÜŞ, S., Removal of basic dye from aqueous solutions with sulfonated phenol formaldehyde resin, *J. Appl. Polym.Sci.*, 109:2774-2780.
82. 20106 sayılı Resmî Gazete, 1989.
83. YILMAZ, N., 2007, Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
84. BALCI, B., 2008, Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
85. KARA, A., UZUN, L., BEŞİRLİ, N., DENİZLİ, A., 2004, Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. *J Hazard Mater.*, 106B: 93–99.
86. KINOSHITA, T., ISHIGAKI Y., NAKANO, K., YAMAGUCHI, K., AKITA, S., NII, S. KAWAIZUMI , F., 2006, Application of acrylate gel having poly(ethylene glycol) side chains to recovery of gold from hydrochloric acid solutions. *Sep Pur Tech.*, 49: 253–257.
87. ILNAM, R., ÇAYKARA, T., KANTOĞLU, Ö., 2003, Polarographic determination of uranyl adsorption onto poly(acrylamide-g-



ethylenediaminetetraacetic acid) hydrogels in the presence of cadmium and lead, *Nuclear Inst Met Phys Res.*, B 208: 400–404.

88. EL-HAG ALÌ, A., SHAWKY, H.A., ABD EL REHÌM, 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. *Eur Polym J.*, 39: 2337–2344.
89. ESSAWY, H.A., IBRAHIM, H.S., 2004, Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, *React Func Polym.*, 61: 421–432.
90. MOLINA, M. J., GOMEZ-ANTON, M. R., RIVAS B. L. MATURANA, H. A. PIEROLA, I. F., 2001, Removal of Hg(II) from Acid Aqueous Solutions by Poly(N-Vinylimidazole) Hydrogel. *J Appl Polym Sci.*, 79:1467–1475.
91. AL, E., GÜÇLÜ, G., İYİM, T.B., EMİK, S., ÖZGÜMÜŞ, S., 2008, Synthesis and properties of starch-graft-acrylic acid/Na-montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels, *J Appl Polym Sci.*, 109 (1): 16-22.
92. GÜÇLÜ, G., KELEŞ, S., 2007, Removal of basic dyes from aqueous solutions using starch-Graft-acrylic acid copolymers, *J. Appl. Polym Sci.*, 106: 2422-2426.
93. KELEŞ, S., GÜÇLÜ, G., 2006, Competitive removal of heavy metal ions by starch-graft-acrylic acid copolymers. *Polym-Plast Tech Eng.*, 45 (3): 365-371.
94. GÜÇLÜ, G; GÜÇLÜ, K; KELEŞ, S., 2006, Removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid hydrogels, *Polym-Plast Tech Eng.*, 45 (1): 55-59.
95. 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. *J Appl Polym Sci.*, 106 (3): 1800-1805.
96. KRUSIC, M., FILIPVIC, J., 2005, Copolymer hydrogels based on N-isopropylacrylamide and itaconic acid, *Polymer*, 47:148-155.
97. TASDELEN, B., KAYAMAN, N., GÜVEN O., BAYSAL, B., 2004, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) copolymeric hydrogels and their drug release behavior, *Int. J. Pharm.*, 278:343-351.
98. YAMASHITA, K., NISHIMURA, T., NANG, M., 2003, *Polym. Adv. Technol.* 14:189-194.
99. CHEARUIL, N., CORRIGAN, O., 2008, Thermosensitivity and release from N-isopropylacrylamide-poly lactide copolymers, *Int. J. Pharm.*, 21; 366 (1-2): 21-30.

100. KARADAĞ, E., SARAYAYDIN, D., ÇALDIRAN, Y., GÜVEN O., 2000, Swelling studies of copolymeric Acrylamide/Crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses, *Polym. Adv. Technol.*, 11:59-68.
101. ZHANG, J., CHU, L., CHERY C., MI, D., ZHOU, M., JU, X., 2008, Graft-type poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) microgels exhibiting rapid thermo- and pH responsive properties polymer, *Polym.*, 49:2595-2603.
102. FUNDUENU, G., CONSTATIN, M., BORTOTTI, F., CORTESI, R., ASCENZİL, P., 2007, Poly(N-isopropylacrylamide-co-(hydroxyethyl-methacrylate)) thermoresponsive microspheres: an accurate method based on solute exclusion technique to determine the volume phase transition temperature, *European Polym. J.*, 43:3500-3509.
103. TOKUYAMA, H., ISHIHARA, N., SAKOHARA, S., 2007, Effects of synthesis-solvent on swelling and swelling and elastic properties of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels, *European Polym. J.*, 43:4975-4982.
104. LING, M., LU, M., 2009, Thermo and pH dual responsive p(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels prepared in aqueous NaCl solution and their characterization, *J. Polym. Res.*, 16:29-37.
105. LIU GQ, GUAN CL, ZOU WJ. et al 2007, Swelling behaviors and mechanical properties of polymer gel/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) complexes, *J Polym Res*, 14:461-465.
106. BELLAMY, L.J., 1975, *The infra-red spectra of complex molecules*, New York, John Wiley, ISBN 0412 13850 6.,
107. KATIME, I., VALDERRUTEN, N., QUINTANA, R., 2001, Controlled release of aminophylline from poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels, *Polym. Int*, 50:869-874.
108. TANAKA, T., 1992, Phase Transitions of Gels: Polyelectrolyte Gels, *ACS Symposium Series*, 480, 1-21.
109. GEHRKE, S.H., 1993, Synthesis, Equilibrium Swelling, Kinetics, Permeability and Applications of Environmentally Responsive Gels, *Adv Polym Sci*, 81, 110.
110. LING, M., LU, M., 2009, Thermo and pH dual responsive p(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid) hydrogels prepared in aqueous NaCl solution and their characterization, *J. Polym. Res.*, 16:29-37.

## **ÖZGEÇMİŞ**

26.05.1983 yılında Çorum'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Çorum'da tamamladım. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya mühendisliği bölümüne başladım. Stajlarımı 2005 yılında Unilever A.Ş., 2006 yılında Anadolu Şişecam Topkapı Fabrikası ve TSE Kurumda yaptım. 2007 yılında mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalında yüksek lisans öğrenimine başladım.