

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-AKRİLAMİDO-2-METİLPROPAN SULFONİK
ASİT BAZLI HİDROJELLERLE AĞIR
METALLERİN ADSORPSİYONU**

Melike FIRLAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

1. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

2. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL 2008

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-AKRİLAMİDO-2-METİLPROPAN SULFONİK
ASİT BAZLI HİDROJELLERLE AĞIR
METALLERİN ADSORPSİYONU**

**Melike FIRLAK
(141100120060040)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

1. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

2. DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL 2008

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiş ve FEN-C-YLP-0612207-0230 no'lu proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince, aktarmış oldukları teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile bana yol gösteren, bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan tez danışmanlarım Yrd. Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN' a,

Çalışmalarında sağladığı imkanlar için Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Adnan AYDIN' a,

Atomik absorpsiyon spektrofotometre analizlerim sırasında büyük bir sabırla bana yardımcı olan Arş. Gör. Sabahattin DENİZ' e ve diğer Analitik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine,

Çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan Ozan YILMAZ' a, L. Elif ŞAHKULUBEY' e,

Yaşantım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme,

Sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

İyi ki varsınız...

Haziran, 2008

Melike FIRLAK

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
SEMBOLLER	ix
KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER	xii
TABLolar	xvi
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ	1
I.1. GİRİŞ	1
I.2. AMAÇ	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	3
II.1. KURŞUN	3
II.1.1. Deniz Organizmalarına ve Ekosistemlere Toksik Etkisi	4
II.1.2. İnsan Ve Diğer Memelilerde Zehirlilik Etkisi	5
II.2. KADMİYUM	5
II.2.1. İnsan Ve Diğer Memelilerde Zehirlilik Etkisi	6
II.3. AĞIR METALLERİN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI	7
II.4. METALLER İLE ŞELAT OLUŞTURUCU BİLEŞİKLER	7
II.4.1. Amin Ligandları	7
II.4.2. Fenol Bazlı Ligandlar	9
II.5. POLİMERİK ADSORBANLARIN KULLANILDIĞI AYIRMA YÖNTEMLERİ	10
II.6. POLİMERİK ADSORBANLARIN HAZIRLANIŞI	11
II.6.1. Radikalik Fotopolimerizasyon	11
II.6.1.1. UV Işınları İle Sertleştirilen Hidrojellerin Avantajları ..	11

II.7. HİDROJELLER	12
II.7.1.Hidrojellerin Sınıflandırılması	12
II.7.1.1. pH'a Duyarlı Hidrojeller.....	13
II.7.1.2. Isıya Duyarlı Hidrojeller.....	14
II.7.1.3. Kompleks Oluşturan Hidrojeller	14
II.7.1.4. Manyetik Alana Hassas Hidrojeller.....	15
II.7.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları	15
II.8. ADSORPSİYON	16
II.8.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	17
II.8.2. Adsorpsiyon Türleri.....	17
II.8.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
II.8.3.1. Langmuir İzotermi	19
II.8.3.2. Freundlich İzotermi.....	20
II.8.4. Adsorban Maddelerin Özellikleri.....	21
II.8.5. Çözültiden Adsorpsiyon.....	22
II.9. ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	22
II.9.1. Işık Kaynakları.....	24
II.10. SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	27
BÖLÜM 3. ÇALIŞMALAR	30
III.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	30
III.2. KULLANILAN CİHAZLAR	34
III.3. YÖNTEM	34
III.3.1. Modifiye AMPS Monomerinin Sentezi.....	34
III.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması.....	36
III.3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	37
III.3.3.1. FT-IR Analizi	37
III.3.3.2. TG Analizi.....	37
III.3.3.3. Yüzey Morfolojisi.....	37
III.3.3.4. Jelleşme Testi.....	37
III.3.3.5. Şişme Testi.....	38
III. 3.3.6. Hidrojeller İle Adsorpsiyon Çalışmaları.....	38
III.3.3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik.....	38
III.3.3.8. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda	

Adsorpsiyon Çalışması	39
III.3.3.9. Pb(II) ve Cd(II) Adsorpsiyonuna Freundlich ve	
Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği	39
BÖLÜM IV. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	40
IV.1. AMPSTU MONOMERİNİN VE	
POLİ(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) HİDROJELLERİNİN	40
KARAKTERİZASYONU	
IV.1.1. FT-IR Analizi	40
IV.1.2. TG Analizi	44
IV.1.3. Yüzey Morfolojisi	46
IV.1.4. Jelleşme Testi	47
IV.1.5. Şişme Testi	48
IV.2. ADSORPSİYON	48
IV.2.1. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II)	
İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	48
IV.2.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel	
Formülasyonunun Belirlenmesi	48
IV.2.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	50
IV.2.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı.....	51
IV.2.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	52
IV.2.1.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir	
İzotermlerine Uygulanabilirliği	53
IV.2.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	55
IV.2.2. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II)	
İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	55
IV.2.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel	
Formülasyonunun Belirlenmesi	55
IV.2.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	58
IV.2.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı	58
IV.2.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	59
IV.2.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir	
İzotermlerine Uygulanabilirliği	61
IV.2.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	62

IV.2.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması	63
IV.3. AMPSG MONOMERİNİN VE POLİ(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU	64
IV.3.1. FT-IR Analizi	64
IV.3.2. TG Analizi	67
IV.3.3. Yüzey Morfolojisi	69
IV.3.4. Jelleşme Testi	70
IV.3.5. Şişme Testi	71
IV.4. ADSORPSİYON	71
IV.4.1. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	71
IV.4.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi	71
IV.4.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	74
IV.4.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı	74
IV.4.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	75
IV.4.1.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermine Uygulanabilirliği	77
IV.4.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	79
IV.4.2. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	79
IV.4.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi	79
IV.4.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	82
IV.4.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı	82
IV.4.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	83
IV.4.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermine Uygulanabilirliği	85
IV.4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	86
IV.4.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması	87

IV.5. AMPSU MONOMERİNİN VE	
POLİ(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) HİDROJELLERİNİN	
KARAKTERİZASYONU	88
IV.5.1. FT-IR Analizi	88
IV.5.2. TG Analizi	91
IV.5.3. Yüzey Morfolojisi	93
IV.5.4. Jelleşme Testi	94
IV.5.5. Şişme Testi	95
IV.6. ADSORPSİYON	95
IV.6.1. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II)	
İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	95
IV.6.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel	
Formülasyonunun Belirlenmesi	95
IV.6.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	98
IV.6.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı.....	98
IV.6.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi.....	99
IV.6.1.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir	
İzotermlerine Uygulanabilirliği	101
IV.6.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	102
IV.6.2. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II)	
İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları	103
IV.6.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel	
Formülasyonunun Belirlenmesi	103
IV.6.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi	105
IV.6.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı	105
IV.6.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi	106
IV.6.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir	
İzotermlerine Uygulanabilirliği	108
IV.6.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	109
IV.6.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon	109
Çalışması	
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER ..	111
KAYNAKLAR.....	119

ÖZET

2-AKRİLAMİDO-2-METİLPROPAN SÜLFONİK ASİT BAZLI HİDROJELLERLE AĞIR METALLERİN ADSORPSİYONU

Hidrojeller sıvı ve katı arasında ara durumlarından dolayı önemli özellikler gösterirler. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında ve geri kazanımı uygulamalarında su ve sulu çözeltileri absorblama ve depolama kabiliyeti hidrojelleri yegane madde yapar.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla tiyoüre, guanidin ve üre modifiye 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asid (AMPS) monomerleri sentezlendi. Sonra radikalik fotopolimerizasyonla Poli(Tiyoüre modifiye AMPS/Akrilik Asit/N-Vinil-2-Pirolidon/2-Hidroksietil Metakrilat) [P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)] hidrojel, Poli(Guanidin modifiye AMPS/ Akrilik Asit / N-Vinil-2-Pirolidon /2-Hidroksietil Metakrilat) [P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)] hidrojel ve Poli(Üre modifiye AMPS/ Akrilik Asit / N-Vinil-2-Pirolidon /2-Hidroksietil Metakrilat) [P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA)] hidrojel hazırlandı. Monomer ve hidrojellerin yapıları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi, Termal Gravimetrik Analiz, Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize edildi.

Hidrojellerin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve adsorpsiyon denge süresinin etkisi incelendi.

Diğer metal iyonlarına karşı hidrojellerin seçiciliği incelendi. Hidrojellerle Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonunda sırasıyla P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için seçimlilik sırasının Pb(II)>Au(III) >Cd(II)>Hg(II) şeklinde, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için seçicilik Hg(II)>Pb(II)>Au(III)>Cd(II) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için Pb(II)>Au(III)>Cd(II)>Hg(II) şeklinde olduğu görüldü.

Adsorpsiyon parametreleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak tayin edildi. 0.5 M HNO₃ çözeltisi kullanılmasıyla yapılan rejenerasyon işlemleri modifiye polimerlerin adsorpsiyon kapasitesinde kayıp olmaksızın beş kez kullanılabilceğini göstermiştir.

Haziran, 2008

Melike FIRLAK

ABSTRACT

ADSORPTION OF HEAVY METALS BY 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPAN SULFONIC ACID BASED HYDROGELS

Hydrogels have special properties due to their intermediate state between a liquid and a solid. The ability to absorb and to store much water and water solutions make hydrogels unique materials for a variety of applications of removal and recovery of heavy metal ions

In this study, thiourea, guanidine and urea modified 2-acrylamido-2-methylpropan sulfonic acid (AMPS) monomers were synthesized in order to remove Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions. Then Poly(Thiourea modified AMPS/Acrilic Acid/N-Vinyl-2-Pyrrolidone/2-Hydroxyethyl Methacrilate) [P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)] hydrogels, Poly(Guanidine modified AMPS/Acrilic Acid/N-Vinyl-2-Pyrrolidone/2-Hydroxyethyl Methacrilate) [P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)] hydrogels, Poly(Thiourea modified AMPS/Acrilic Acid/N-Vinyl-2-Pyrrolidone/2-Hydroxyethyl Methacrilate) P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hydrogels were prepared by radicalic photopolymerization. The structures of monomers and hydrogels were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermal Gravimetric Analysis and Scanning Electron Microscopy.

The effect of pH, initial metal ion concentration and adsorption equilibrium time on the metal ion binding capacity of hydrogels was also investigated.

The selectivity of the hydrogels towards the different metal ions was tested. The competitive adsorption of Pb(II), Cd(II), Hg(II), and Au(III) by hydrogels was found to be Pb(II)>Au(III)>Cd(II)>Hg(II) for P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hydrogels, Hg(II)>Pb(II)>Au(III)>Cd(II) for P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hydrogels and Pb(II)>Au(III)>Cd(II)>Hg(II) for P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA), respectively. The adsorption parameters were determined using both Langmuir and Freundlich isotherm models. A regeneration procedure by treatment with 0.5 M HNO₃ solution showed that the modified polymers could be used five times without loss of their adsorption capacities.

SEMBOLLER

A	: Absorbans
a	: İzoterm sabiti
b	: İzoterm sabiti
c	: Adsorplanan madde konsantrasyonu
d	: Adsorpsiyon tabakasının kalınlığı
I	: Çıkan ışığın şiddeti
I₀	: Gelen ışığın şiddeti
k	: Adsorpsiyon katsayısı (Adsorplanan maddenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit)
k₁	: Adsorpsiyon orantı katsayısı
k₂	: Desorpsiyon orantı katsayısı
m	: Adsorban madde miktarı
n	: İzoterm sabiti
P	: Basınç
S	: Adsorpsiyon yapan toplam yüzey
w₀	: Hidrojelin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı
w_t	: Hidrojelin belirli t anındaki ağırlığı
y	: Adsorbanın birim kütlesi alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı
θ	: Adsorban madde ile kaplanan yüzey kesri

KISALTMALAR

AAc	: Akrilik asit
AMPS	: 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit
AMPSG	: Guanidin modifiye 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit monomeri
AMPSTU	: Tiyoüre modifiye 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit monomeri
AMPSU	: Üre modifiye 2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit monomeri
cm	: santimetre
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
g	: gram
G	: Guanidin
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
IPN	: İç içe geçmiş polimerik hidrojel
kg	: kilogram
km³	: kilometreküp
LCST	: En düşük kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solution Temperature)
LD₅₀	: %50 olasılıkla ölümcül olabilecek doz
lt	: litre
M	: molarite
m³	: metreküp
mA	: mili amper
mg	: miligram
mmol	: milimol
NVP	: N-vinil-2-pirolidon
P(AMPS-ko-IA)	: poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit-ko-itakonik asit)
P(EGDMA-VTAZ)	: poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol)
P(VP)	: poli(N-vinil-2-pirolidon)

P(VP/AAc)	: poli(N-vinil-2-pirolidon/Akrilik asit)
P(VP-g-CA)	: poli(N-vinil-2-pirolidon-g-sitrik asit)
PAMPS	: poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TU	: Tiyoüre
U	: Üre
UV	: Ultraviyole
V	: Volt
μ	: mikro
μg	: mikrogram

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1. Hidrojellerin Şişme Davranışları	16
Şekil II.2. Adsorpsiyon Prosesleri Arasındaki Farklar	17
Şekil II.3. 5 Tip Adsorpsiyon İzotermi	19
Şekil II.4. AAS 'nin Şematik Gösterimi	23
Şekil II.5. Oyuk Katod Lambası	25
Şekil II.6. Yaygın Olarak Kullanılan Sisleştiricilerin Şematik Gösterimi.....	25
Şekil III.1. Reaksiyon Düzenegi	36
Şekil IV.1. Tiyöüre Modifiye AMPS Monomerinin FTIR Spektrumu	41
Şekil IV.2. Hidrojellere Ait IR Spektrumları. a; P(AAc/NVP/HEMA), b; P(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA),c;P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA, d; P(AMPSG/ AAc/NVP/HEMA)	42
Şekil IV.3. IR Spektrumları a; P(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA), b; Cd(II) Adsorplamış P(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA), c; Pb(II) Adsorplamış P(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA).....	43
Şekil IV.4. P(AMPSTU /NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine Ait TG Analiz Sonuçları	45
Şekil IV.5 P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Ait SEM Fotoğrafi	46
Şekil IV.6. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Kırık Yüzeyden Alınmış SEM Fotoğrafi	47
Şekil IV.7. Farklı pH larda % 5 AMPSTU İçeren P(AMPSTU /NVP/AAc/HEMA) Hidrojelinin % Şişme Grafiği	48
Şekil IV.8. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	50
Şekil IV.9. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	50
Şekil IV.10. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	52

Şekil IV.11. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	52
Şekil IV.12. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	54
Şekil IV.13. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	54
Şekil IV.14. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	56
Şekil IV.15. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	58
Şekil IV.16. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	59
Şekil IV.17. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	60
Şekil IV.18. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	61
Şekil IV.19. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	62
Şekil IV.20. Guanidin Modifiye AMPS Monomerinin FT-IR Spektrumu	65
Şekil IV.21. IR Spektrumları a; Cd(II) Adsorplamış P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA), b;P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA), c; Pb(II) Adsorplamış P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)	66
Şekil IV.22. P(AMPSG /NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine Ait TG Analiz Sonuçları	68
Şekil IV.23. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Ait SEM Fotoğrafı	69
Şekil IV.24. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Kırık Yüzeyden Alınmış SEM Fotoğrafı	70
Şekil IV.25. Farklı pH larda % 10 AMPSG İçeren P(AMPSG /NVP/AAc/HEMA) Hidrojelinin % Şişme Grafiği	71
Şekil IV.26. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	72

Şekil IV.27. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	74
Şekil IV.28. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	75
Şekil IV.29. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	77
Şekil IV.30. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	78
Şekil IV.31. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	78
Şekil IV.32. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	80
Şekil IV.33. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	82
Şekil IV.34. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	83
Şekil IV.35. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	85
Şekil IV.36. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	85
Şekil IV.37. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	86
Şekil IV.38. Üre Modifiye AMPS Monomerinin FTIR Spektrumu	89
Şekil IV.39. IR Spektrumları a; P(AMPSU/Aac/NVP/HEMA) Hidrojeli, b; Cd(II) Adsorplamış P(AMPSU/Aac/NVP/HEMA) Hidrojeli	90
Şekil IV.40. P(AMPSU /NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine Ait TG Analiz Sonuçları	92
Şekil IV.41. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Ait SEM Fotoğrafı	93
Şekil IV.42. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Kırık Yüzeyden Alınmış SEM Fotoğrafı	94
Şekil IV.43. Farklı pH larda % 5 AMPSU İçeren P(AMPSU /NVP/AAc/HEMA) Hidrojelinin % Şişme Grafiği	95
Şekil IV.44. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA)	

Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	96
Şekil IV.45. Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	98
Şekil IV.46. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	99
Şekil IV.47. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	101
Şekil IV.48. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	101
Şekil IV.49. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	102
Şekil IV.50. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	103
Şekil IV.51. Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	105
Şekil IV.52. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	106
Şekil IV.53. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	108
Şekil IV.54. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	108
Şekil. IV.55. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	109

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo II.1. pH'a Duyarlı Hidrojellerin Hazırlanmasında En Çok Kullanılan Monomerler	14
Tablo II.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	18
Tablo IV.1. P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine Ait TGA Sonuçları	44
Tablo IV.2. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	49
Tablo IV.3. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	51
Tablo IV.4. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	53
Tablo IV.5. Pb(II) Adsorpsiyonu Yapmış P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	55
Tablo IV.6. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	57
Tablo IV.7. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	59
Tablo IV.8. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	60
Tablo IV.9. Cd(II) Adsorpsiyonu Yapmış P (AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	63
Tablo IV.10. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	63
Tablo IV.11. P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine ait TGA Sonuçları	67
Tablo IV.12. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA)	

Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	73
Tablo IV.13. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	75
Tablo IV.14. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	76
Tablo IV.15. Pb (II) Adsorpsiyonu Yapmış P (AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	79
Tablo IV.16. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	81
Tablo IV.17. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	83
Tablo IV.18. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	84
Tablo IV.19. Cd(II) Adsorpsiyonu Yapmış P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	87
Tablo IV.20. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	87
Tablo IV.21. P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine Ait TGA Sonuçları	91
Tablo IV.22. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Pb(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	97
Tablo IV.23. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	99
Tablo IV.24. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Pb(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	100
Tablo IV.25. Pb(II) Adsorpsiyonu Yapmış P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	103
Tablo IV.26. Farklı Formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerinin Çeşitli pH'lardaki Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri	104

Tablo IV.27. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	106
Tablo IV.28. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Cd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç İyon Konsantrasyonunun Etkisi	107
Tablo IV.29. Cd(II) Adsorpsiyonu Yapmış P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Tekrar Kullanılabilirliği	110
Tablo IV.30. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	110
Tablo V.1. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Uygun Koşullarda Pb(II) ve Cd(II) İyonlarını Adsorpsiyon Kapasiteleri..	114
Tablo V.2. Farklı Desorpsiyon Çözeltileri İle Elde Edilen Desorpsiyon Oranları	116
Tablo V.3. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerine Ait Langmuir İzoterm Sabitleri	116
Tablo V.4. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojellerinin Farklı Metal İyonlarını Adsorplama Kapasiteleri	118

BÖLÜM I

I.1. GİRİŞ

Canlıların yaşamlarını sürdürebilmesi, sınırlı olan doğal kaynakların etkin kullanılmasına bağlıdır. Yapılan araştırmalar, yazının keşfinden bu yana geçen son beş bin yıllık süre içinde, dünyanın su kaynaklarından daha iyi yararlanabilme ve suların zararlı etkilerinden korunabilme yönünde çalışmaların yapıldığını göstermektedir. Dünyada su kaynakları ile ilgili sayılara bakıldığında, bu kaynakların sınırsız olmadığını görülmektedir. Dünya'daki toplam su hacmi yaklaşık olarak 1400 milyon km³ dür. Bunun % 97 si denizlerdeki sular, % 2.2 kutuplardaki buzullar ve % 0.6 sı (hacim olarak yaklaşık 8 milyon km³) da yeraltı sularından oluşmaktadır [1].

Dünyada su kaynaklarına olan talep her geçen gün artmakta olup, su kaynakları ise bu talebi karşılayacak oranda artmamaktadır. Bunun yanı sıra küresel ısınmadan dolayı kullanılabilir su kaynakları hızlı azalırken sanayinin gelişimine paralel olarak atıksu miktarının artması mevcut proseslere alternatif olarak yeni bir prosesin geliştirilmesi gereği duyulmuştur. Dolayısıyla artan talebi karşılamak için ileri mühendislik teknolojileri ve su tasarrufu sağlayacak her türlü önlemin alınarak kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir.

Ağır metal iyonları ve bunların bileşikleriyle suların kirlenmesi önemli çevre sorunlarından biridir. Ağır metal iyonlarının kirlettiği çevre suları, bu sulara yaşayan canlılarla birlikte birçok yaşam türü için büyük tehlike teşkil etmektedir. Ağır metallerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşümü söz konusu olmadığından ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması ve bu sayede çevre sularının kirlenmesini önlemek gereklidir.

Metal iyonlarının atıksulardan uzaklaştırılmasında indirgeme, indirgeme ve nötralizasyon ile çöktürme yöntemleri, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, membran prosesleri ve biyolojik işlemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere alternatif olarak polimerik adsorban maddelerle ağır metallerin adsorpsiyonu yöntemi de kullanılmaktadır [2-6].

I.2. AMAÇ

Bu çalışmanın amacı, fonksiyonel grup içeren ve UV ışınları ile polimerleşebilen monomerlerin sentezlenmesi ve sentezlenen bu monomerleri içeren hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonu ve ağır metal iyonlarını adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesidir.

Bu amaçla, fonksiyonel grup içeren ve UV ışınları ile polimerleşebilen tiyoüre, üre ve guanidin modifiye 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit monomerleri sentezlenmiştir. Daha sonra, diğer fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı ve fotobaşlatıcı kullanılarak polimerik adsorban hazırlanmıştır. Tiyoüre, üre ve guanidin modifiye 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit bazlı hidrojeller termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Daha sonra hidrojellere adsorpsiyon denemeleri yapılarak, hidrojellerin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitelerine pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, süre ve diğer iyonların girişiminin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın sonunda, adsorplanan metal iyonlarının hidrojellerden desorpsiyon koşulları ve hidrojellerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

BÖLÜM II

II.1. GENEL BİLGİLER

Çevre kirliliği günümüzün önemli sorunlarından biridir ve su kirliliği bu kirliliklerin başında gelmektedir. Hızlı sanayileşme sonucunda deniz, göl, nehir gibi su kaynakları endüstriyel atıklarla her geçen gün daha fazla kirlenmektedir. Genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan ve yaşam türleri için zehirli olan ağır metal iyonları (demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, uranyum, kadmiyum, civa, kurşun, arsenik vb.) sulara karışması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır [7].

Kirliliğe yol açan toksik ağır metallerin katı yüzey üzerinde adsorpsiyonu, toprak çözeltilerinde ve yer altı sularındaki metal içeriğinin kontrolünde gittikçe önem kazanmaktadır.

II.1. KURŞUN

Kurşun, periyodik cetvelin 4A grubunun en metalik elementidir. Doğada daha çok, galen adlı kurşun sülfür formunda veya demir, bakır, çinko, antimon ve gümüş metalleriyle birleşik olarak bulunur.

Doğal kaynaklardan çevreye olan kurşun katkısı önemli değildir. Yerkabuğundan difüze olan ve havayla taşınan tozlardaki kurşun ile atmosferdeki kurşun konsantrasyonu yaklaşık $5 \cdot 10^4 \mu\text{g Pb/m}^3$ hava'dır. Bugün Grönland buzullarındaki Pb miktarı, doğal düzeyin 400 kat fazladır [8].

Kurşun ve bileşikleri yıllardır boru, oluk, tabak, para ve boya, dekoratif nesnelerin süslenmesi, kâselerin parlatılması ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılmış, çeşitli gıda maddelerine, onları daha tatlı hale getirmek için katılmıştır. Bugün ise, organizmada hiçbir biyokimyasal ve fizyolojik görevi olmayan toksik bir metal olması nedeniyle, kurşun ve birçok ağır metale giderek artan bir kuşkuyla yaklaşılmaktadır.

Endüstrideki kullanım nedeniyle kurşun biyosferde yoğun olarak bulunmaktadır. Özellikle kuzey yarım küredeki havada 1000 ton civarında kurşun sirkulasyonu söz konusudur [9]. Çevrede kurşun kirlenmesinin başlıca kaynağı alkilkurşun katkı maddelerini içeren motor yakıtlarının yanmasıdır. Motorlarda vuruntu önleyici olması nedeniyle benzine (normal benzin 0.15g Pb/lit ve kurşunsuz benzin ise 0.013g Pb/lit kurşun içermektedir) katılan tetraetil ve tetrametilin %70'i benzinin yanmasıyla havaya kurşun tanecikleri halinde derhal yayılır; geri kalanı ise egsoz sisteminde ve karter yağında kalır, çevreye buralardan yayılır. Havaya yayılan kurşun, diğer bölgelere hava yolu ile taşınır ve dolayısıyla toprak kirliliğine neden olur.

Kurşun ve bileşikleri genellikle, benzin katkı maddesi alkilkurşunların, akümülatörlerin üretiminde, pigmentlerin, su borularının, alaşımların ve insektisidlerin üretiminde, tekstilde kullanılmaktadır.

Kurşun tuzları deniz suyunun pH'ında (pH:8.1±0.2) genellikle çözünmez haldedirler. Bu durum, tatlı sulardan farklıdır. Birçok yayında atık sulardaki kurşunun denizde çabucak çökeldiğini ve bu yüzden dipte yaşayan faunanın dışında, pelajik türlerin kirlenmesi için yalnızca küçük bir olasılık olduğunu belirtmektedirler.

Kurşun, artan tuzluluk ile sedimanlardan desorbe de olabilir. Organik maddelerle kararlı Pb kompleksleri oluşabilir ve kurşun aktarımında etkili olabilir. Ortamın artan pH'ı genellikle kompleksleşmiş Pb miktarını artırır [8].

II.1.1. Deniz Organizmalarına Ve Ekosistemlere Toksik Etkisi

Kurşunun kimyasal bileşiklerinin türü kadar, ortamın pH'ı, organik maddelerin ve diğer elementlerin varlığı, suyun sertliği, klorinitesi gibi faktörler de kurşunun zehirliliğini etkiler. Deniz canlılarının kurşunu biriktirebilmeleri de kurşunun potansiyel zehirliliğini etkiler.

İstiridye embriyoları *Crassostrea virginica* için 48 saat LC₅₀ değeri 2,45 mg Pb/L; bir yumuşak kabuklu istiridye *Mya arenaria* için 96 saat LC₅₀ değeri 27,0 mg Pb/L dir.

Daha düşük kurşun konsantrasyonlarında ölüm olmamakla birlikte başka etkiler gözlenmektedir. Örneğin, *Eriphis spinifrons* bir kabuklu Krustade, 0,3 mg Pb/L içeren suda 30 gün sonunda protein sentezinde gerileme göstermiştir.

II.1.2. İnsan Ve Diğer Memelilerde Zehirlilik Etkisi

Kurşunun toksik etkileri akut ve kronik olarak ayrılırsa da, bu iki kategori arasında keskin bir sınır yoktur. Düşük dozlarda kurşun alımında akut etkiler, çoğunlukla hissedilmez. Öte yandan yüksek miktarda ve tekrarlanarak alınan kurşun, ağızda metalik tat, mide ağrısı, kusma ve diyareden başlayan; sinir sistemi hasarına bağlı intoksikasyon, koma, solunum durması ve hatta ölüme kadar uzayan sonuçlar doğurabilir [9].

Kurşun esasen insan ve hayvan bünyesinde bir miktar bulunur. Normal olarak besinlerden, sulardan ve havadan 0,4 mg/gün Pb insan vücuduna girer. İnsan ve diğer memelilerin dokularında biriken kurşun, bir süre sonra zehirlenmelere yol açar. Çocuklar yetişkinlere nazaran daha kolaylıkla kurşun zehirlenmelerinden etkilenirler. En bilinen çocuk kurşun zehirlenmesi, kurşun içeren boya parçalarının çocuk tarafından yutulmasıdır. Bu vakada beyinde hasar, kansızlık, böbreğin zarar görmesi ve nörolojik fonksiyonsuzluklar ortaya çıkmaktadır. Kurşun asetat, subasetat ve kurşun fosfat sıçanlara kanserojeniktir; ağızdan verilince böbreklerde tümörler oluşmaktadır. İnsanda ise herhangi bir yerde kurşun tuzları ile temasta kanser oluşumu için bilgi yoktur. Yalnızca kansere uzana bir epidemiyolojik çalışma vardır [8].

II.2. KADMİYUM

Kadmiyum, periyodik cetvelin 2B grubunda yer alan, atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112.40 akb olan bir metal elementtir. Kadmiyumun erime noktası 321,07 °C ve kaynama noktası 767 °C'dir. Kadmiyum, rölatif olarak yüksek buhar basıncına sahiptir ve atmosfere hızla kadmiyum oksit olarak oksitlenir. Kadmiyum sulfür, karbonat ve oksit gibi bazı kadmiyum bileşikleri, pratik olarak suda çözünmezler. Bu suda çözünmeyen kadmiyum bileşikleri, doğada oksijen ve asitlerin etkisi altında, kadmiyum sülfat ve kadmiyum nitrat gibi suda çözünür bileşiklere dönüşebilirler [10,11].

Kadmiyum 1817 yılında keşfedilmiş toksik bir metaldir. Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanır. Nonkorroziv özelliği sebebi ile genellikle kaplama ve galvanizasyon sanayinde kullanılır. Ayrıca nükleer santrallerde nötron absorblayıcı olarak, nonkorroziv özelliği sebebi ile uçak sanayinde, insektisit formülasyonlarında, plastik yapımında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Bunlardan başka boya ve nikel kadmiyumlu pil sanayinde de yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Kurşun

üretiminde ise yan ürün olarak oluşur. Bu durum çevre kirlenmesi açısından önemlidir.

1946'da Japonya'da "İtai-İtai" hastalığı olarak belirtilen epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Hastalığın görüldüğü bölgede bulunan Jintzu nehrinin, çinko, kurşun ve kadmiyum filizlerinin çıkarıldığı maden ocaklarının atık suları ile kirlendiği belirlenmiştir. Bölge halkının bu suları sulama ve günlük ihtiyaçlarında kullanması sonucu şiddetli romatizmal ağrılarla karakterize hastalık tablosunun ortaya çıktığı kaydedilmektedir.

Endüstriyel atık ve artık maddeler yoluyla toprak ve suya geçen kadmiyum, su ve toprağı kirletir. Toprak ve suda biriken kadmiyum, önce sudaki mikroroganizmalara, buradan da besinlerle hayvan ve insanlara yansımaktadır.

Pil imalathaneleri civarında bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu 4-5 mg/m³ gibi yüksek düzeylere ulaşabilir. Normalde havadaki yoğunluğu 0.02 µg/m³'tür. Et, balık ve sebzelerde 1-50 µg/kg, tahıllarda 10-150 µg/kg ve daha yoğun konsantrasyonlarda da hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur. Öte yandan midye istiridye gibi kabuklular için bu değerler 100-1000 µg/kg'a kadar çıkabilir. Kabuklulardaki kadmiyum birikimi, kadmiyumu bağlayan peptidlerden ve sudaki kadmiyum konsantrasyonundan kaynaklanır. Kadmiyum, vücuda solunum ve sindirim yolu ile girer. Solunum ile alınan kadmiyumun % 15-30'u absorbe edilir. En önemli kadmiyum kaynaklarından biriside sigaradır. Bir sigarada 1-2 µg kadmiyum bulunur. Bu miktarın % 10'u (0.1-0.2 µg) inhalasyon yolu ile alınır [12].

II.2.1. İnsan Ve Diğer Memelilerde Zehirlilik Etkisi

Kadmiyum ile zehirlenme, soluma veya beslenme yolu ile olur. Besin yolu ile geçen kadmiyum zehirlenmesi böbrek ve kemik hastalıklarına (Itai-Itai) yol açar [8,12]. Japonya'da bir çinko maden işletmesinin atık sularıyla kirlenmiş suların pirinç tarlalarında toplanan pirinçte, Japon pirincinin içerdiği ortalama kadmiyum düzeyinin 10 katı kadmiyum bulunmuş ve bu pirincin yenmesi ile yaklaşık 100 ölüm olayı olmuştur. Farelerde oral olarak 88 mg Cd/kg tartı/gün 'lük doz LD₅₀ değerdedir. Kobaylar için ise bu değer 63 mg Cd/kg tartı/gün 'dür.

Deneysel ve çevresel olarak bu metale maruz kalınması halinde testiste atrofi, renal fonksiyon kaybı, hepatik hasar, solunum ve sindirim sistemi bozuklukları, böbrek üstü bezleri etkileri ve anemi gibi ciddi rahatsızlıklar oluşmaktadır. Kadmiyumun çeşitli hücrelerin ince yapısı üzerindeki toksik etkileri ise nukleus

membran hasarı, kromatin yoğunlaşması, mitokondri kristallerinde hasar ve sonunda hücre ölümüdür. Kadmiyumun bu toksik etkilerinden antioksidan sistemler yoluyla korunulabilir [8,13].

Sıçanlara oral olarak su ile 0,63 mg Cd/kg tartı/gün 'lük 1 yıl süre ile CdCl₂ dozlamada sonucunda hipertansiyon, renal, arterial ve arteriolar lezyonlar gözlenmiştir. Sıçanlarda 2 saat süre ile 10 mg/m³' lük bir ortamda soluma sonucunda ciğerlerde biyokimyasal zararlar ortaya çıkar [8].

II.3. AĞIR METALLERİN ATIK SULARDAN UZAKLAŞTIRILMASI

Sanayileşme ve kentleşmenin artmasına bağlı olarak günden güne çevresel kirlenme de artmaktadır. Atık sularda bulunan metaller insan sağlığı ve doğa için büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle hidrometalurji, maden endüstrisi, otomotiv fabrikaları, silah, makina endüstrileri ve diğer endüstrilerinin atıksularından kaynaklanan kirliliği en aza indirmek gerekmektedir. Atık sulardaki metallerin ayrılması konusunda birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan başlıcaları şunlardır: İndirgeme-çökeltme yöntemi, yükseltgeme-çökeltme yöntemi, nötralizasyon-çökeltme yöntemi, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, membran prosesleri, biyolojik işlemler [2-6,14-17].

Solvent ekstraksiyonu ile metallerin atık sulardan uzaklaştırılması yaygın kullanılan bir metoddur [18]. Ancak bu metoddaki dezavantajlar ilgiyi adsorpsiyon metodu üzerine çekmektedir.

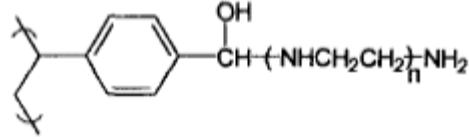
Solvent ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında şelat oluşturuju ajanların düşük kaybı, mekanik dayanım, uygulama alanlarındaki limitlerin diğer metodlara göre daha az olması gibi avantajları nedeniyle doğal ve sentetik adsorban maddelerin atıksulardaki metal iyonlarının uzaklaştırılmasındaki kullanımı artmıştır. [19-25]. Doğal adsorban maddelerin düşük maliyetli olmaları, sentetik adsorban maddelerin seçimli adsorpsiyon yapabilmeleri oldukça önemlidir. [19,23,26-27].

II.4. METALLER İLE ŞELAT OLUŞTURUCU BİLEŞİKLER

II.4.1. Amin Ligandları

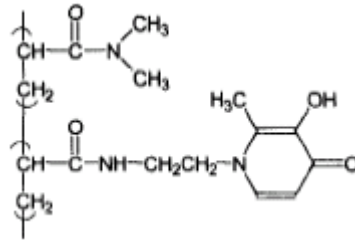
Metal iyonlarının ayrılmasında şelatlaştırıcı reaktifleri içeren polimerlerin kullanılması oldukça yaygındır. Şelat oluşturuju reaktif metal iyonuna iki ya daha fazla noktadan bağlanarak halkalı bir yapı oluşturur.

Özellikle metal iyonlarının ayrılmasında amin ligandları içeren polimerler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aşağıda görülen polietilenimin ve poli(vinilformaldehit)'in reaksiyonu sonucunda oluşan reçine Fe(III) iyonlarına Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II) ve Zn(II) varlığında daha fazla seçimlidir. Fe(II) iyonlarının ortamda olmaması halinde bu reçine Cu(II) iyonlarına karşı seçimlilik göstermektedir [28].



Polistiren dayanaklı poli(etilenimin)

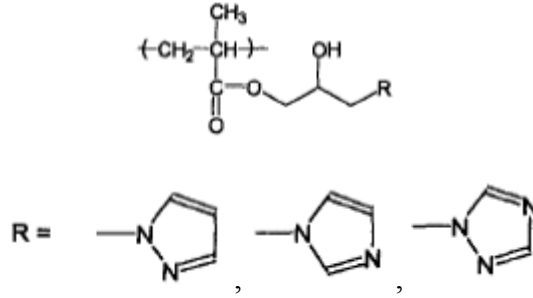
Diğer bir çalışmada Denizli ve arkadaşları, Alkali Mavi B6 molekülünü poli(etilen glikol dimetakrilat-ko-hidroksietil metakrilat)'a bağlamıştır ve oluşan bu polimerik yapı metal iyonları karışımı içeren çözelti ile temas ettirildiğinde metal iyonlarına karşı pH 7'de Pb(II)>Zn(II)>Cd(II)>>Cu(II) şeklinde seçimlilik göstermiştir [29]. Metal iyonlarının ayrılmasında heterosiklik amin ligandlarından da oldukça yararlanılmaktadır. 1-(β -akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(1H)-piridinon ve N,N-dimetilakrilamid kopolimerinin kan plazmasındaki Fe(III) ile şelat oluşturduğu Feng ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [30].



1-(β -akrilamidoetil)-3-hidroksi-2-metil-4(1H)-piridinon ve N,N-dimetilakrilamid kopolimeri

Başka bir çalışmada Yong ve arkadaşları, 1-(2-aminoetil)piperazin reçinesini sentezlemiş ve bu reçinenin 0,1 M HCl çözeltisinde Au(III), Pt(IV), Ir(IV) ve Os(IV) iyonlarına, 0,5 M HCl çözeltisinde Pd(II) ve Ru(III) iyonlarına affinite gösterdiklerini bildirmişlerdir [31]. Pirazol, imidazol ve 1,2,4-triazol modifiye poli(glisidil metakrilat) reçinelerinin pH>2,5'ta Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II)

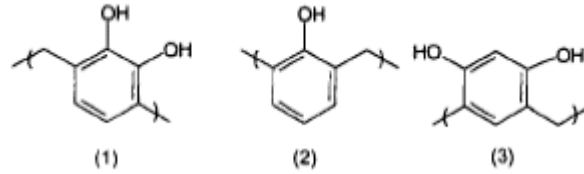
varlığında Cd(II)'ye seçimlilik gösterdiği Berkel ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [32].



Poli(glisidil metakrilat dayanaklı pirazol, imidazol ve 1,2,4 triazol

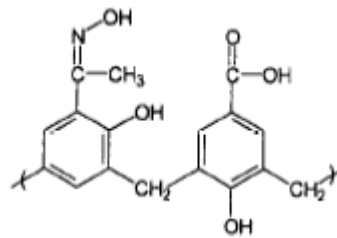
II.4.2. Fenol Bazlı Ligandlar

Katekol, fenol ve resorsinol formaldehit ile kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu reçinelerden katekol reçinesi alkali ortamda Li(I) iyonlarına Cs(I), K(I), Na(I) ve Rb(I) iyonlarından daha fazla seçimlilik göstermiştir. Fenol ve resorsinol reçineleri ise aynı karışım çözeltisinde Cs(I) iyonlarına karşı seçimlilik göstermiştir.



(1) katekol, (2) fenol, (3) resorsinol

4-hidroksibenzoik asit, 2- hidroksiasetofenon oksim ve formaldehit monomerlerinden elde edilen diğer bir reçinesinin pH3'te metal iyonlarına karşı seçimliliğini $\text{Mg(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)}$ şeklinde olduğu gösterilmiştir [33].



Metallerle ligand oluşturan diğer bileşikler arasında ditizon ligandları, taç eter ligandları ve hidroksilamin ligandları sayılabilir [34-36].

II.5. POLİMERİK ADSORBANLARIN KULLANILDIĞI AYIRMA YÖNTEMLERİ

Literatürde doğal polimerik adsorban maddelerin atık su arıtımında kullanıldığı görülmektedir [37-42].

Debbaudt ve arkadaşları, kitosan, pektin ve kitosan-pektin peletlerini Cd(II) iyonlarını asidik çözeltiden ayırmak için kullanmışlardır. Kitosan, Hg(II) iyonlarını %85-100 ve Pb(II), Cd(II) iyonlarını %70-75 oranında adsorplamıştır. Adsorban olarak pektin kullanıldığında ise Hg(II) adsorpsiyonu %15, Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu ise %4 oranında olduğunu göstermişlerdir. Kitosan-pektin pelletlerinin uygun pH'da Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını yüksek düzeyde adsorpladığını, ancak kitosan ve pektin ayrı ayrı kullanıldıklarında verimli sonuçlar vermediğini belirtmişlerdir [37].

Trimukhe ve grubu, kitini diizosiyanatohekzan ile çapraz bağlamışlar ve daha sonra deasetilleyerek metal iyonları ile temas edecek yüzeyde amin gruplarının oluşmasını sağlamışlardır. Elde ettikleri çapraz bağlı polimerik yapı ile Hg(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişler. Çapraz bağlı yapı ile çapraz bağ yapmamış kitosanın metal iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında benzer sonuçlar verdiklerini ve bunun nedeninin amin gruplarının çapraz bağlanma sırasında reaksiyona girdiğini belirtmişlerdir [40].

Malcı ve arkadaşları, 1,5,9,13-tetratiasikloheksadekan-3,11-diol bağlı poli(*p*-klorometilstiren-etilenglikoldimetakrilat), poli(*p*-CMS-EGDMA), mikroküreleri ile Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Cr(III) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu ve ön derişiklendirme işlemleri yapmışlardır. Malcı ve arkadaşları bu mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda 3M HCl ve 0,8 M tiyoüre ile yapılan desorpsiyon çalışması sonucunda adsorplanan metallerin %96'dan fazlasının desorbe olduğu ve 10 kullanımdan sonra adsorpsiyon kapasitesinde %8'den daha az kayıp olduğunu göstermişlerdir [43]. Kara ve çalışma grubu, etilen glikol dimetakrilat ile *n*-vinil imidazol monomerlerinin kopolimerizasyonu sonucu poli(etilen glikol dimetakrilat-*n*-vinil imidazol) [poli(EGDME-VIM)] boncuklarını sentezlemişlerdir. Hazırladıkları Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. [poli(EGDME-VIM)] boncukları Hg(II) > Cd(II) > Pb(II) sırasıyla metal iyonlarını adsorplamıştır [44].

II.6. POLİMERİK ADSORBANLARIN HAZIRLANIŞI

II.6.1. Radikalik Fotopolimerizasyon

UV ışınları ile başlatılan radikal polimerizasyonlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcı molekülünün UV ışını ile parçalanarak serbest radikal oluşturması nedeniyle polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür. UV ışınlarına duyarlı hidrojel formülasyonlarının önemli bir kısmı radikal mekanizma üzerinden sertleşmektedir.

Radikal katılma reaksiyonlarında fotokimyasal yolla uyarılmış başlatıcı molekülleri monomere bağlanarak polimerizasyonu başlatan aktif radikal molekülleri oluştururlar ve zincir reaksiyonu sonlanma basamağına kadar radikal moleküller üzerinden yürür.

Radikal mekanizma üzerinden yürüyen reaksiyonlar hızlı gerçekleşir ve oksijen tarafından durdurulmalarının dışında diğer atmosferik koşullardan etkilenmezler. Başlatıcının oluşturduğu serbest radikale ait primer radikal tek elektronu ile monomerde bulunan çifte bağların n elektronları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturmaktadırlar.

Serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi UV ışınları etkisi ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonda başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır [45].

II.6.1.1. UV Işınları İle Sertleştirilen Hidrojellerin Avantajları

- % 100 reaktif bileşenlerden (uçucu solventsiz) oluştuğu için çevre kirliliği en az düzeydedir.
- Sertleşme işlemi çok kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden hidrojellerin kalınlığı değişiklik göstermez.
- Elde edilen filmler, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduklarından kimyasal ve mekanik dirençleri yüksektir.
- UV ışınları ile sertleştirilen hidrojellerde, sertleşme olayı genellikle radikal mekanizma üzerinden ilerler. Polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlarına ulaşır. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitede gerçekleştirilir.
- Düşük sıcaklıklarda çalışılmaktadır ($T < 50^{\circ}\text{C}$).

- Uygulamada çözücü açığa çıkmadığından solvent buharlarında olduğu gibi açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması ya da yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu nedenle toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür [45].

II.7. HİDROJELLER

Hidrojeller, sulu ortamlarda şişebilen üç boyutlu çapraz bağlı polimerlerdir[46]. Hidrojellerin su absorplama kapasiteleri oldukça fazladır ve polimer ağırlığının 100 katı kadar fazla olabilir.

Suda şişebilen polimerik ağ yapılar olan hidrojeller fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar içerirler. Kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlarıyla çözünmez durumdadırlar. Fiziksel çapraz bağlar kristallenmelere veya hidrojen bağlar ya da Van Der Waals güçlerindeki gibi düşük (zayıf) ilişkilere engeller oluşturabilmektedir. Çapraz bağlar ağ yapı ve fiziksel bütünlük sağlar. Bu dış çevrede şişme davranışına bağımlı hidrojeller tasarlamaya olanak tanır. Geçen otuz yıl boyunca, fizyolojik ve çevresel olarak tepki veren hidrojellerin analizi ve geliştirilmesine ilgi yoğunlaşması oluşmuştur [48,49].

Hidrojellerin camsı ve elastiki özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılırlar [47]. Bu maddeler sensör, ayırma membranları, adsorbanlar ve ilaç taşınımı gibi uygulamalarda kullanılabilmesi açısından ve bazı ekolojik ve biyolojik sorunların çözümlenmesinde modern teknolojiler kadar başarılı sonuçlar verdikleri için oldukça ilgi çekicidir [46]. Hidrojeller asılı grupların iyonlaşmalarına bağlı olarak nötral ya da iyonik olabilirler. Ağ yapı kristalin ya da amorf olabilir. Ek olarak, ağ yapılar hidrojen bağları ve süpermoleküler yapıları içerir. Ayrıca ağ yapılar makrogözenekli, mikrogözenekli ve gözeneksiz jel formunda da görülebilirler [49].

II.7.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller hazırlanma metoduna, iyonik yüklerine ya da fiziksel özelliklerine bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler.

Hazırlanış metoduna göre hidrojeller;

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller

- Multipolimer hidrojjeller
- İ içe geçmiş polimerik hidrojjeller (IPN)

Homopolimer hidrojjeller; tek tipteki hidrofilik monomer ünitesinden oluşan çapraz bağlı ağyapılarken kopolimer hidrojjeller iki komonomer ünitesinden oluşurlar. Kopolimer hidrojjellerini oluşturan monomerlerden biri hidrofilik olmalıdır. Multipolimer hidrojjeller, üç ya da daha fazla komonomerin birlikte reaksiyona girmesiyle oluşurlar [50]. İ içe girmis polimerik ağ yapılar ise her iki polimerinde ağ yapı formunda olduğu polimer karışımlarıdır. Bunlar, çok fonksiyonlu monomerlerin farklı mekanizmalar ile çapraz bağlanmaları ile sentezlenirler [51].

İyonik yüklerine göre hidrojjeller;

- Nötral hidrojjeller
- Aniyonik hidrojjeller
- Katyonik hidrojjeller
- Amfolitik hidrojjeller

Fiziksel yapılarına göre hidrojjeller;

- Amorf hidrojjeller
- Semikristalin hidrojjeller
- Hidrojen bağ yapılı hidrojjeller

Amorf hidrojjellerde makromolekül zincirleri dağınık yerleşmiştir. Yarı kristalin hidrojjellerde ise makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlar içermektedir [50]. Hidrojen bağ yapılı hidrojjellerde ise hidrojel yapısında hidrojen bağları bulunmaktadır [52]. Çoğunlukla hidrojen bağları üç boyutlu yapının oluşmasında sorumludurlar.

II.7.1.1. pH'a Duyarlı Hidrojjeller

Fizyolojik olarak hidrojjellerin tiplerinden en geniş olarak alışılanlarından biri pH duyarlı hidrojjellerdir. Bu hidrojjeller asidik veya bazik askıda kalan grupların oluşturduğu iyonik ağlardan şişmektedir. pH ve iyonik kuvvet yaklaşımının sudaki araçlarında askıda kalan gruplar iyonize olabilir.

Nötr ağlarda iyonik malzeme kullanımının pek çok avantajları vardır. Tüm iyonik malzemeler pH ve iyonik kuvvete duyarlılık sergiler. Bu sistemlerde şişme güçleri gelişmesi noniyonik malzemelerle kıyaslandığında artar. şişme gücündeki bu artış askıda kalan gruplarda sabit yüklerin lokalizasyonuna uygundur [48].

Tablo II.1. pH'a duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan monomerler [52]

Tür	Monomer	pH'a duyarlı gruplar
Asidik	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stirensülfonat	-SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sülfoksietil metakrilat	-SO ₃ ⁻ H
Bazik	Aminoetil metakrilat	-NH ₂
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-diethylamino metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	Vinilpiridin	C ₄ H ₅ N
	Trimetilamonyum klorür	N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻

II.7.1.2. Isıya Duyarlı Hidrojeller

Çevresel olarak duyarlı malzemelerin bir diğer sınıfı olan ısıya duyarlı polimerler ilaç salınım uygulamaları için tasarlanmaktadır. Hidrojelin bu tipi ilgili ısı aralığında polimer şişme ajanının uyumluluğuyla değişime uğrayarak ısıya duyarlı şişme gösterir. Isıya duyarlı polimerler tipik olarak daha düşük çözelti sıcaklıkları (LCST) altında polimer çözünmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde polimerler tipik olarak hidrofobiktir ve su içinde ciddi olarak şişmez [48].

II.7.1.3. Kompleks Oluşturan Hidrojeller

Bazı hidrojeller polimer komplekslerinin oluşumundan dolayı çevresel duyarlılık sergiler. Polimer kompleksleri çözünmez, birinin diğerini sevmesiyle oluşan polimerlerin kovalent olmayan birleşmeleriyle oluşan makro moleküler yapılardır. Kompleksler farklı zincirlerde polimerler arası tekrarlanan ünitelerin birleşmesinden dolayı veya aynı zincirin (intra polimer kompleksleri) ayrılan

bölgelerinden dolayı oluşur. Polimer kompleksleri saran komplekslerden polielektrot kompleksler ve birleşmenin doğasıyla oluşan hidrojen bağlı kompleksler olarak sınıflandırılır. Birleşmelerin stabilitesi şişme ajanının tabiatı, ısı, çözünme ortamı tipi, pH ve iyonik kuvvet, ağ kompozisyonu ve yapısı ve etkileşen polimer zincirlerinin uzunluğu gibi bir takım faktörlere bağlıdır.

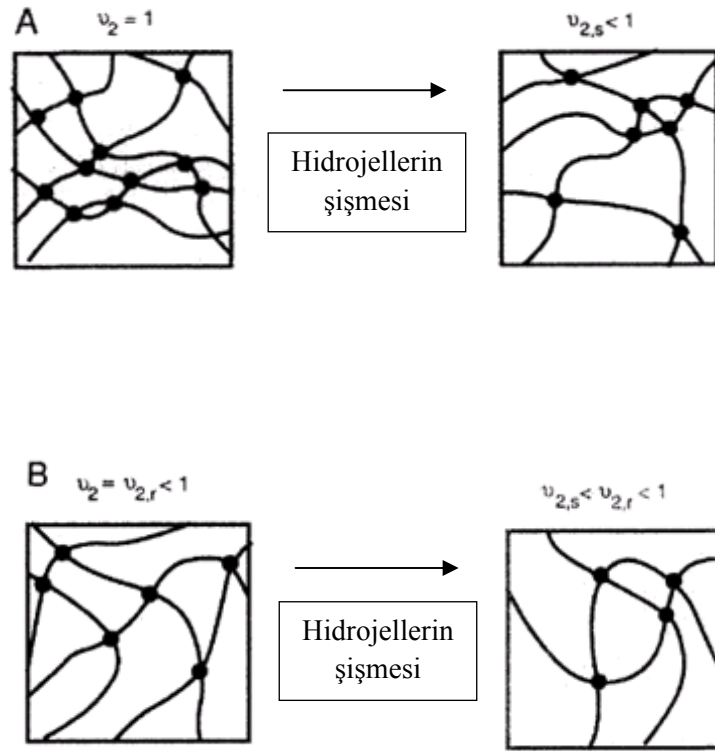
Jelin bu tipindeki kompleks oluşumu jeldeki fiziksel çapraz bağlardan ileri gelir. Efektif çapraz bağlanma derecesinin artışı gibi birbirine geçmiş ağ boyutu ve şişmenin derecesi ciddi olarak artmaktadır. Sonuç olarak, bu jellerdeki ilaç salınım oranı polimerler arası komplekslerin oluşumunda dramatik olarak düşer[48].

II.7.1.4. Manyetik Alana Hassas Hidrojeller

Manyetik alana duyarlı sistemler mikro boncuklar içeren kopolimer yada polimerlerden oluşur. Bu sistemler en çok polimerlerden hazırlanabilir, bununla birlikte bu sistemler için en çok kullanılan kopolimer hidrofobik polimer polietilen ko vinil asetatıdır. Bazı hidrojeller gibi tipik olarak sınıflandırılmaz, bunun nedeni fark edilemeyecek kadar şişmeleridir. Bu sistemlerin 3 boyutlu yapısı manyetik alan uygulanmadığında ilaç salınımının oluşmaması şeklindedir. Bununla beraber bir manyetik alan uygulandığında mikro boncuklar nabız gibi titreşmekte ve mikro gözenekler oluşmasına izin vermektedirler. İlaç olarak titreşen boncukların “sıkıştırması” ile ilaç bu gözenekler boyunca jelden dışarı atılır. Alan kaldırıldığında ilaç salınımı hızla durur. Bazı sistemler titreşen ilaç salınım araçları gibi kullanımlar için hedeflenmiştir ve sıra dışı kopyalanabilme tarzı sergilemesiyle gösterilmiştir [48].

II.7.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Hidrojellerin suda şişme davranışları, hidrojellerin fiziksel özelliklerini tamamlayan bir parçadır. Hidrojeller hazırlanırken su ile temasa getirilmelidirler. Şekil II.1 'de hidrojellerin iki farklı şekilde şişmesi görülmektedir. Bir kuru hidrojel, hidrofilik çapraz bağlı ağ yapı suya bırakılıyor. Daha sonra, makromoleküler zincirler nispeten iyi termodinamik uyumluluğa sahip çözücü molekülleri ile etkileşirler. Böylece, bu ağ yapı genişler. Elektrolit çözeltilerindeki hidrojellerin ideal olmayan termodinamik davranışları hiçbir teori ile kesin bir şekilde açıklanamamaktadır [50].



Şekil II.1. Hidrojellerin şişme davranışları

II.8. ADSORPSİYON

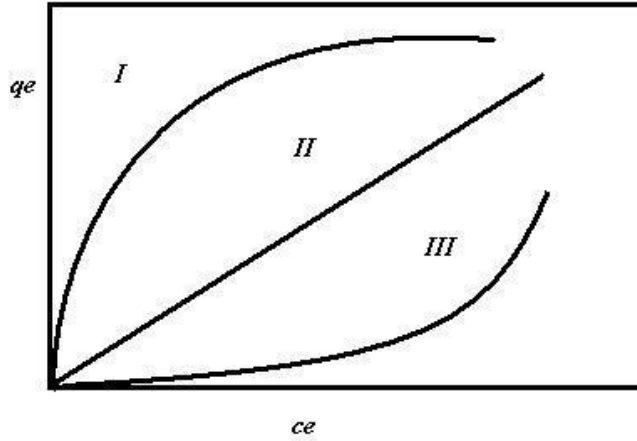
Adsorpsiyon, yıllardır bir fizikokimyasal proses olarak kullanılmasına rağmen, son kırk yıldır geliştirilip önemli bir endüstriyel ayırma tekniği haline gelmiştir. Adsorpsiyonda moleküller biri katı, diğeri sıvı ya da gaz olmak üzere iki ayrı fazda dağılırlar. Adsorpsiyondan farklı olarak, çözülmüş moleküller gaz fazının yoğun olduğu bölgeden sıvı fazının yoğun olduğu bölgeye difüze edilirler. Adsorpsiyonda moleküller akışkanın yoğun olduğu fazdan ayrı bir adsorplanmış faz oluşturmak üzere katı adsorbanın yüzeyine difüze edilirler. Aynı şekilde adsorpsiyon sıvı fazdaki eser miktardaki bileşenlerin uzaklaşmasında ve yeniden kazanılmasında ve zararlı maddelerin bir endüstriyel atıktan kolayca uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Adsorpsiyona alternatif olabilecek dikkate değer bazı uygulamalar; destilasyon, absorpsiyon ve sıvı ekstraksiyondur. Her proses bileşenlerin farklı özelliklerinden yararlanarak ayırma işlemini gerçekleştirir. Bu özellik destilasyonda buharlaşabilirlik, absorpsiyonda çözünürlük, ekstraksiyonda dağılım katsayısı ve adsorpsiyonda ise bileşenlerden birinin diğelerine göre daha hızlı adsorplanabilirliğidir [53].

II.8.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir solidin ya da bir likidin sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye ise adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Sınır yüzeyindeki kuvvetlerin denkleşmesi sonucunda adsorpsiyon olayı sona erer [54].

Adsorpsiyon prosesleri arasındaki farklar Şekil II.2’de gösterilmiştir. Şekilde q_e adsorplanan madde miktarını, c_e ise çözültideki adsorbat maddenin konsantrasyonunu belirtmektedir. I ve III nolu eğriler doğrusal olmayan adsorpsiyon tiplerini gösterirken II nolu eğri ise doğrusal adsorpsiyonu göstermektedir [55].



Şekil II.2. Adsorpsiyon prosesleri arasındaki farklar

II.8.2. Adsorpsiyon Türleri

İki tip adsorpsiyon vardır: Bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Az seçimseldir, solidin bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon, kemisorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorban yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir ve kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar [54].

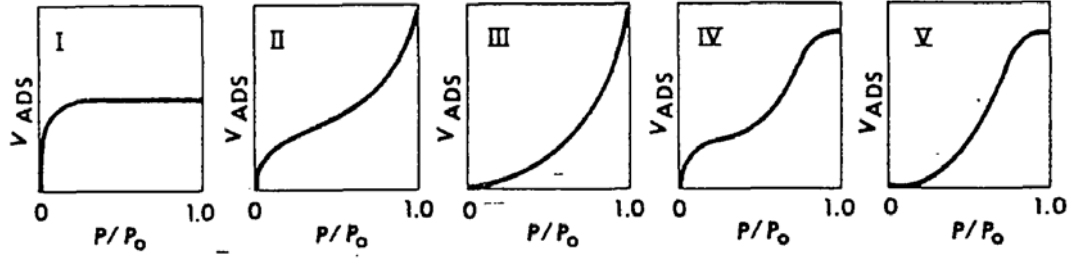
Tablo II.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [56].

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Özgül değildir.	Özgüldür.
Tek tabakalı veya çok tabakalıdır.	Sadece tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.
Hızlı, aktif değil ve tersinirdir.	Aktiftir, yavaş ve tersinmez olabilir.
Elektron transferi yoktur.	Bağ oluşumuna neden olan elektron transferi gerçekleşir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Adsorpsiyon ısı yayılması ile elele gider. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklık olan adsorpsiyondan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kemisorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyondur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir [54].

II.8.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Bunlar arasında çözeltilerin katı yüzeyde adsorpsiyonu ile ilgili olanları Freundlich ve Langmuir izotermidir. Bu izotermiler tek tabakalı adsorpsiyonu temel almaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyonu temel alan B.E.T. eşitliği Langmuir izotermilerinden türetilmiş olup oldukça karmaşıktır. Şekil II.3'de görülen beş tip izoterminden I tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır [54,57].



Şekil II.3. 5 Tip Adsorpsiyon İzotermi

II.8.3.1. Langmuir İzotermi

Esas olarak gazların katı üzerine adsorpsiyonu için geliştirilen bu model, adsorpsiyon enerjisinin sabit ve yüzeyden bağımsız olduğu varsayımını doğrular. Adsorpsiyon lokalize bölgelerde adsorbat moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaksızın oluşur ve maksimum adsorpsiyon adsorbat madde yüzey üzerine tek tabaka halinde kaplandığında gerçekleşir.

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; x/m oranı bir limite erişir ki, bu tüm solid yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir mono moleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir İzotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir:

- 1) Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- 2) Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, solid yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- 3) Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve solidin örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılıdır.
- 4) Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir; dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Adsorplanan toplam yüzeyi S , kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS ; serbest yüzey de $(1 - \theta) S$ dir. Eğer gazın basıncı P , k_1 ve k_2 ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayıları gösterilecek olursa dt zamanında,

$$k_1 p(1 - \theta) S dt = k_2 \theta S dt \quad (II.1)$$

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad (\text{II.2})$$

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (\text{II.2a})$$

olur. Burada $b=k_1/k_2$ 'dir. Adsorbanın birim kütlesi alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı y , örtülen yüzey kesri ile orantılıdır:

$$y=k\theta=kbP/1+bP \quad (\text{II.3})$$

$$y = \frac{aP}{1+bP} \quad (\text{II.3a})$$

olur; $a= kb$ 'dir.

(II.3a) bağıntısı Langmuir adsorpsiyon izotermidir. a ve b incelenen sisteme ait sabit miktarlar olup deneme ile tayin edilirler. y , bir gram adsorban tarafından madde miktarıdır. (II.3a) bağıntısı şöyle yazılabilir.

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a+(b/a)P} \quad (\text{II.4})$$

a ve b sabit olduklarından, apsise P , ordinata P/y değerleri konursa bir doğru bulunur; doğrunun eğimi b/a ' yı, ordinatı kestiği $1/a$ ' yı verir [54,55].

II. 8.3.2. Freundlich İzotermi

Langmuir ve B.E.T izotermi genellikle deneysel verileri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. 1926 yılında Freundlich adsorpsiyon denge anındaki verileri daha iyi açıklayan bir eşitliği ileri sürmüştür [55].

I tipi izotermelerinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra solid yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich, Freundlich izotermi önermiştir:

$$\frac{x}{m} = kp^n \quad (\text{II.5})$$

Burada x, m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, p adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n sabit miktarlar olup şu şekilde tayin edilebilirler. Yukarıdaki eşitliğin logaritması alındığında;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log p \quad (\text{II.6})$$

eşitliği bulunur. Eğer apsise log p, ordinata log x/m değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n' yi, ordinatı kestiği değer de log k' yı verir [54].

II.8.4. Adsorban Maddelerin Özellikleri

Adsorpsiyon yüzeyde oluşan bir hadisedir ve ticari adsorbanlar gözenekli katıların kapiler bölgeleri ve içteki yüzeylere bağlı geniş gözenekleri içeren geniş yüzey alanları ile karakterize edilirler.

Adsorban maddelere düzensiz granüller, sıkılmış peletler ve küre formlarında kullanılabilirler. Ticari olarak ilgi çekici olabilmeleri için adsorban maddeler şu özelliklere sahip olmalıdırlar:

- Geniş iç yüzey alanına sahip olmalılar.
- Moleküllerin yüzeyden gözeneklere geçebilmeleri için yüzey alanının yeterince büyük olması gereklidir. Gözeneklerin küçük olması istenmeyen moleküllerin adsorplanmasını önlemek açısından faydalıdır.
- Adsorban madde kolayca tekrar kullanılabilir hale getirilmelidir. Tekrar kullanımda adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmamalıdır ve adsorban uzun ömürlü olmalıdır.
- Adsorban madde herhangi bir endüstriyel ünite kullanılırken titreşim ve yoğun kullanıma dayanacak kadar mekanik dayanıma sahip olmalıdır [53,55].

II.8.5. Çözeltiden Adsorpsiyon

Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Örneğin asetik asit çözeltisi aktif karbonla çalkalanırsa, bir kısım asetik asit karbon tarafından adsorplanır ve çözeltinin derişimi azalır. Genellikle şu kural geçerlidir; aktif karbon elektrolit olmayan maddeleri, elektrolit maddelerden daha fazla adsorbe eder. Elektrolit olmayan maddenin molekül ağırlığı ne kadar büyükse adsorpsiyon o kadar kuvvetli olur. Öte yandan inorganik katı maddeler elektrolitleri daha çok adsorbe eder. Bazı maddelerin tercihen adsorbe edilmesi negatif adsorpsiyon denen olaya sebep olur. Öyle ki bir maddenin çözeltideki derişimi artış gösterir. Olay negatif adsorpsiyon gibi gözlenir ancak gerçekte katı madde elektroliti değil çözücüye adsorbe eder. Çözücü miktarı azaldığında elektrolit maddenin derişimi artmış olur. Çözeltiden yapılan çözünen madde adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha iyi uymaktadır [58].

II.9. ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden karasız uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır [59].

Işığın absorpsiyon olayı ile ilgili çalışmalar onsekizinci yüzyılın başlarında özellikle sıvılarda ve kristaller üzerinde yapılmıştır. 1760 yılında Lambert homojen bir ortamın üniform kalınlıktaki bir tabakasından geçen ışık miktarının, ışığın geçtiği tabakanın d'ye bağlı olduğu ve I geçen ışık şiddetinin gelen ışık I_0 'a oranının ışığın şiddetinden bağımsız olduğunu ispatlamıştır.

$$I=I_0 \cdot e^{-xd} \quad (II.6)$$

x: absorpsiyon faktörüdür. Absorpsiyon faktörü konsantrasyon c ile orantılıdır.

$$x = kc \quad (II.7)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcd \quad (\text{II.8})$$

Burada,

A= Absorbans

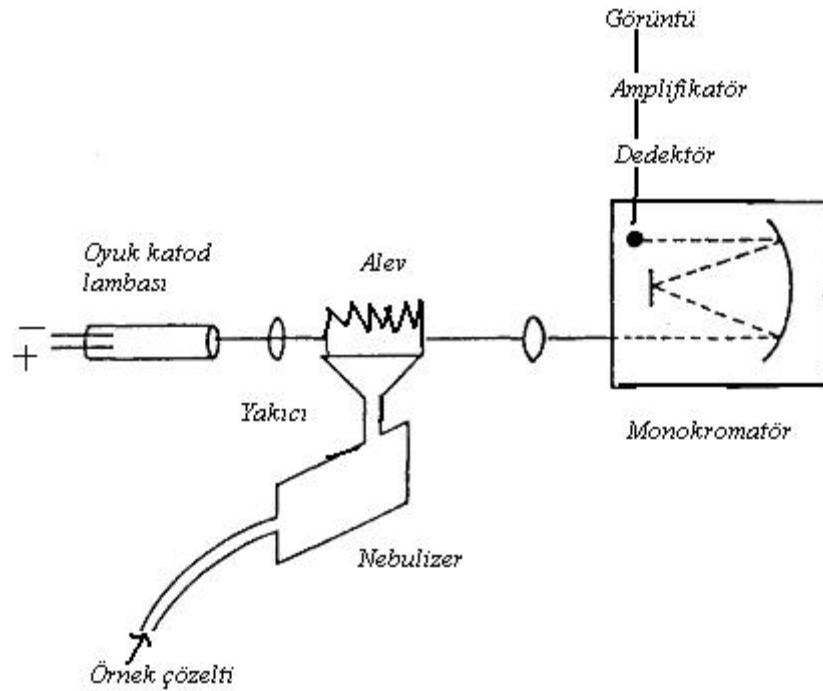
I_0 = Gelen ışığın şiddeti

I= Çıkan ışığın şiddeti

k= Absorpsiyon katsayısı (Absorplanan maddenin türüne ve ışık yoluna bağlı bir sabit)

d= Absorpsiyon tabakasının kalınlığı

c= Absorplanan maddenin konsantrasyonunu gösterir.



Şekil II.4. AAS 'nin Şematik gösterimi

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri şunlardır:

- Analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı,
- Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı,

- Çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör,
- Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör,
- Absorpsiyon sonuçlarını veren readout'tur.

II.9.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, incelenen elementin çok dar bir dalga boyu aralığında absorpsiyon yapması bir avantajdır. Bu nedenle, sürekli ışık kaynağı kullanarak absorpsiyon hattını ayırmaya çalışmak yerine, absorpsiyon hattından daha dar bir emisyon hattı veren bir spektral kaynak kullanmak alet tasarımı açısından çok büyük kolaylık sağlar [60].

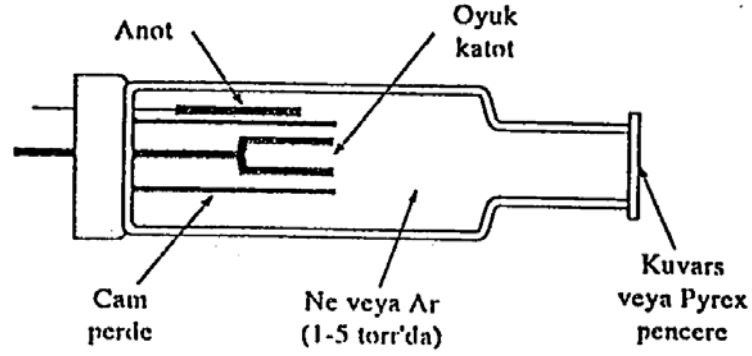
Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışık kaynağı olan oyuk katot lambası şekilde gösterilmektedir. Bu kaynak, 1-5 Torr arasında basınca sahip argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindirik şeklinde bir katottan ibarettir. Katot analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır.

Elektrotlar arasında uygulanan 300 V kadar bir potansiyel, argonun iyonlaşmasını sağlar ve argon iyonları ile elektronların elektrotlara yönelişinden doğan 5-10 mA'lık bir akım oluşturur. Potansiyel yeterince büyük ise, argon katyonları katota yeterli bir enerji ile çarparak metal atomlarının bazılarını yerinden sökerek bir atom bulutu oluşturabilir; bu işleme sıçratma adı verilir. Sıçratılan metal atomlarından bazıları uyarılmış halde olup temel hale dönerken karakteristik dalga boyundaki emisyonla neden olurlar. Hatırlanması gereken önemli nokta, emisyonun yaratıldığı lambadaki atomların, alevdeki analit atomlarına göre önemli ölçüde daha düşük sıcaklıkta olmasıdır. Böylece, lambanın emisyon çizgileri, alevdeki absorpsiyon piklerine göre daha az genişlerler.

Lambadaki sıçratılan metal atomları sonunda katot yüzeyine veya lambanın iç çeperlerine dönerek buralarda toplanırlar.

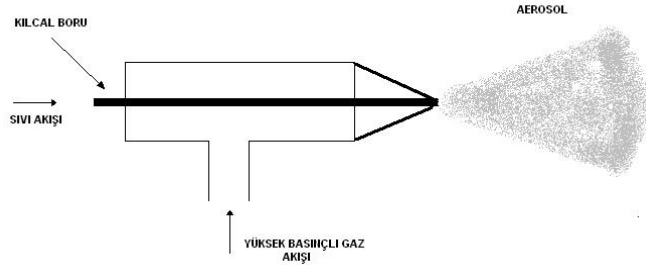
Ticari olarak yaklaşık 40 çeşit element için oyuk katot lambası bulunabilir. Bazılarının katodu, birden fazla element içerebilir; böyle kaynaklar birkaç analitin tayini için gerekli spektrum çizgilerini aynı anda verebilir. Oyuk katot lambalarının geliştirilmesi, genellikle atomik absorpsiyon spektroskopisinin doğuşunda rol oynamış en önemli olay olarak kabul edilir.



Şekil II.5. Oyuk katod lambası

Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcı, numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdüktan sonra alev başlığına yollayan bir pnömatik sisleştirciden ibarettir. Yaygın olarak kullanılan bir sisleştirci türü Şekil II.6'da görülen eş merkezli borulardan oluşan bir sistemdir; sıvı numune merkezdeki kılcal borudan bu borunun çevresinde yüksek basınçla verilen gazın etkisiyle emilir (Bernoulli Etkisi). Sıvının bu şekilde aktarılmasına püskürtme adı verilir. Yüksek hızdaki gaz sıvıyı çeşitli büyüklüklerde damlacıklara dönüştürerek aleve taşır. Bazı tür sisleştircilerde ise, yüksek basınçtaki gaz akışı numune sıvısının yollandığı kılcal borudan dik açıda gönderilir (Cross-flow sisleştirci). Bu tür sisleştircilerde sıvı numune genellikle kılcal boruya pompalanır. Atomlaştırıcıların çoğunda yüksek basınçlı gaz yükseltgen olup, aerosolu içeren bu gaz daha sonra yakıt gazı ile karıştırılır.



Şekil II.6. Yaygın olarak kullanılan sisleştircilerin şematik gösterimi

Laminer akışlı bir alev başlığı ve tek merkezli boru türü sisleştirci içeren tipik bir ticari sistemdir. Aerosol yakıt gazı ile karıştıktan sonra ancak en küçük boyuttaki

damlacıkların aşabildiği bir dizi engelden geçirilir. Bu engellemeler sonucu numunenin büyük bölümü karıştırma odacığının altında toplanarak bir atık kabına akıtılır. Aerosol, yükseltgen ve yakıt gazları daha sonra yarıklı bir alev başlığına ve buradaki yaklaşık 5 veya 10 cm uzunluğundaki aleve yöneltilir.

Laminer akışlı alev başlıkları oldukça gürültüsüz ve uzun ışık yollu bir alev oluşturur. Bu özellikler duyarlılık ve tekrarlanabilirliği yükseltir. Bu tür bir alev başlığındaki karıştırma odacığı patlamaya meyilli bir karışım içerir; akış hızları yeterli değil ise oluşabilecek bir geri yanma, bu patlamayı ateşleyebilir. Bu nedenle alev başlığı basınç düşürme çıkışları içermektedir.

Sisleştirilmiş bir numune aleve taşındığında, çözücü başlığın hemen üstünde yer alan birincil yanma bölgesinde buharlaşır. Böylece oluşan ince toz halindeki katı parçacıklar alevin ortasındaki iç bölgeye taşınırlar. Burası alevin en sıcak bölgesi olup, burada katı parçacıklar gaz halindeki atomları ve element iyonlarını oluşturur. Atomik emisyon spektrumları için uyarma işlemi de yine bu bölgede gerçekleşir. Son olarak, atomlar ve iyonlar ikincil yanma bölgesi adı verilen alevin daha uçtaki bir kısmına taşınır; burada atomlaştırma ürünleri atmosfere dağılmadan önce yükseltgenme olabilir. Yakıt/yükseltgen gaz karışımının alevdeki hızı yüksek olduğu için, numunenin ancak bir bölümü yukarıda anlatılan süreçlerden geçer; gerçekten de alev çok verimli bir atomlaştırıcı değildir.

Alev spektroskopisinde kullanılan yakıt ve yükseltgen gazların karışımından farklı sıcaklık aralıkları elde edilir. 1700° ile 2400°C arasındaki sıcaklıkların hava yükseltgen olduğu zaman çeşitli yakıt gazlarla elde edilebildiğine dikkat edilmelidir. Bu sıcaklıklarda sadece kolaylıkla uyarılabilen alkali ve toprak alkali metalleri gibi türler kullanılabilen emisyon spektrumlarını oluşturabilir. Daha zor şekilde uyarılan ağır metal türleri için ise yükseltgen olarak oksijen veya diazot monoksit kullanılması gereklidir. Bu yükseltgenler yaygın olarak kullanılan yakıtlarla birlikte 2500°C ile 3100°C arasında sıcaklıklar oluştururlar [61].

Monokromatör: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambalarının kullanılmasından dolayı monokromatörün ayırma gücü çok önemli değildir. Burada monokromatörün görevi incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır. Çok basit bir monokromatör, emisyon spektrumu en karmaşık elementler için bile bu ayırmayı sağlayabilir. Dedektör, olarak genellikle, fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Dedektörün

verdiği elektrik sinyali uygun elektronik devrelerle yükseltilerek bir galvanometre, potansiyometrik bir kaydedici veya dijital okuyucularla ölçülür [62].

II.10. SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yetimoğlu ve çalışma grubu, UV ile polimerleştirme tekniği ile poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit/ N-vinil-2-pirolidon /Akrilik asit) [P(AMPS/NVP/AAc)] hidrojelini hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları bu hidrojelini Cd(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonlarını adsorplama kapasitelerini incelemişlerdir. Farklı metal iyonlarının varlığında metallerin adsorplanma sırasının Cd(II)>Cu(II)>Fe(III) şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Hidrojeller, beş kez tekrar kullanıldığında adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir azalmanın olmadığını saptamışlardır [2].

İnam ve arkadaşları, Pb(II), Cd(II) ve U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için poli(N-vinil-2-pirolidon) [P(VP)] ve poli(N-vinil-2-pirolidon-g-sitrik asit) [P(VP-g-CA)] hidrojelini radyasyonla polimerleştirme yöntemi ile hazırlamışlardır. [P(VP)] hidrojelininin pH 7'deki maksimum adsorpsiyonunun U(VI) iyonları için 1.3 mg/g, Pb(II) için 1.2 mg/g ve Cd(II) için 0.3 mg/g olduğunu saptamışlardır. Aynı pH değerinde [P(VP-g-CA)] hidrojelininin U(VI) iyonları için 1.85-2.2 mg/g, Pb(II) için 1.58-2.1 mg/g ve Cd(II) için 0.47-0.64 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Sitrik asit içeriğine bağlı adsorpsiyon miktarı değişmiştir. Bu değişikliğin metal-şelat ligandı olan sitrik asitteki donör grupların ağır metal iyonlarına karşı affinitelerinden kaynaklanmakta olduğunu belirtmişlerdir. Sulu çözeltide farklı metal iyonlarının varlığında ise hidrojellerin metal iyonlarını adsorpsiyon kapasitelerinde azalma olduğunu saptamışlardır [63].

Kaşgöz ve çalışma grubu, transamidasyon ve Hofmann reaksiyonları ile farklı fonksiyonel grupları içeren modifiye çapraz bağlı poliakrilamidleri hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu hidrojelini Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorpsiyonda kullanmışlardır. Yarışmasız ortamda polimerler fonksiyonel grupları ve şişme kapasitelerine bağlı olarak farklı miktarlarda metal iyonlarını adsorpladıklarını belirtmişlerdir. Yarışmalı ortamda sekonder amin gruplarını içeren hidrojellerin Cu(II) iyonlarına karşı yüksek seçicilik (%99.4) gösterdiğini saptamışlardır. Sekonder amid ve karboksilat gruplarını içeren bu polimerlerin Pb(II) iyonlarına karşı da yüksek seçicilik (%99.5) gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu seçicilik pH'daki düşüş ile Cu(II) iyonları için azalmakta, Pb(II) iyonları için ise artmakta

olduğunu olduğunu saptamışlardır. Ayrıca bu polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde azalma olmaksızın defalarca kullanılabileceklerini belirtmişlerdir [64].

Çavuş ve çalışma grubu, poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit-ko- itakonik asit), [P(AMPS-ko-IA)], polimerleri ile yarışmalı ortamda Pb(II), Cd (II) ve Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. AMPS homopolimerlerinin (PAMPS) de bu metal iyonlarını adsorpladığını belirtmişlerdir. PAMPS ve P(AMPS-ko-IA) polimerlerinin toplam metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1.685 ve 1.722 mmol Me(II)/g polimer olduğunu saptamışlardır. Yarışmalı ortamda PAMPS polimerinin metal adsorplama sırasının Cd(II)> Pb(II)> Cu(II) olduğunu belirtmişlerdir. Polimerlerdeki –SOOH gruplarının –COOH grupları ile yerdeğiştirmesi durumunda adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişme olmadığını ancak metal iyonlarını uzaklaştırma sıralamasında değişme olduğunu ifade etmişlerdir [65].

Atia ve arkadaşları, amino ve tiyo grupları içeren şelat oluşturucu reçineler hazırlamışlardır. Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) iyonlarının sulu çözeltileri ile elde edilen reçinelerin etkileşimlerini incelemişlerdir. Reçinelerin, metal iyonlarına karşı seçimliliklerini ve metal iyonlarını adsorplama kapasitelerini araştırmışlardır. Hg(II) iyonları Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile karşılaştırıldığında amino ve tio reçinelerine karşı yüksek affinite gösterdiklerini saptamışlardır. Reçinelerin metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin ve seçimliliklerinin şelat oluşturucu grubun yapısına, metal-ligand kompleksinin kararlılığına ve ortamın asitliğine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Bıçak ve çalışma grubu, üre grupları içeren sorbent hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu sorbentin Hg(II), Ca(II), Mg(II), Zn(II), Pb(II), Fe(II) ve Cd(II) iyonlarına karşı seçimliliğini incelemişlerdir. Amid gruplarının Hg(II) iyonlarına seçimli olduğunu, amid grubundaki azot atomu ile kolaylıkla suda ve oda sıcaklığında kovalent bağ yapabildiklerini ifade etmişlerdir. Ayrıca tiol ve tioeter grupları içeren polimerlerin Hg(II) iyonlarına karşı seçimli olmakla beraber bu grupların Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını da adsorpladıklarını belirtmişlerdir [67].

Çaykara ve çalışma grubu, sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla ⁶⁰Co γ radyasyonu ile poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve poli(N-vinil-2-pirolidon/Akrilik asit) [P(VP/AAc)] hidrojelini hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu hidrojellerin Zn(II), Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorplama

kapasitelerine pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. pH 1-3 ve pH 11-13 gibi yüksek asidik ve yüksek bazik ortamlarda metal iyonlarının adsorpsiyonunun azaldığını saptamışlardır. En fazla adsorpsiyonun pH 8'de olduğunu belirtmişlerdir. Metal iyonlarının hidrojeller tarafından adsorpsiyonunun PVP hidrojelindeki karbonil grupları ile P(VP/AAc) hidrojelindeki asidik grupların elektrostatik etkileşimlere bağlı olabileceğini belirtmişlerdir. pH 8'de PVP hidrojellerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 1.78 mg Zn(II)/ g jel, 1.1 mg Pb(II)/ g jel, 1.0 mg Cu(II)/ g jel ve 0.85 mg Cd(II)/ g jel olarak belirlemişlerdir. P(VP/AA) hidrojellerinin aynı pH'daki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise 1.60-0.94 mg Zn(II)/ g jel, 1.08-0.59 mg Pb(II)/ g jel, 1.24-0.35 mg Cu(II)/ g jel ve 0.76-0.48 mg Cd(II)/ g jel olduğu belirtilmiştir.

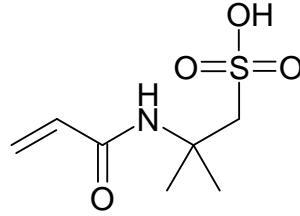
Uzun ve arkadaşları, poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol), [P (EGDMA-VTAZ)] kopolimer boncuklarını hazırlamışlar ve FTIR, elementel analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme testleri ile karakterize etmişlerdir. Metal adsorpsiyon çalışmaları için %84 şişme oranına sahip boncukları kullanmışlardır. Poli(EGDMA-VTAZ) boncuklarının Cd(II), Hg(II), Pb(II) iyonlarını adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlar (5-750 mg/L) ve farklı pH'ların (3.0-7.0) etkisini incelemişlerdir. Poli (EDGMA/VTAZ) boncuklarının maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 85.7 mg Cd(II)/ g polimer, 134.9 mg Pb(II)/g polimer ve 186.5 mg Hg(II)/g polimer olarak saptamışlardır. Maksimum adsorpsiyonun pH 5'te gerçekleştiğini belirtmişlerdir [69].

BÖLÜM III

III. ÇALIŞMALAR

III.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

2-Akrilamido-2-Metilpropan Sulfonik Asit (AMPS)

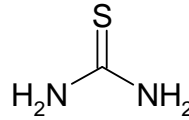


Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 207,25 g/mol

Erime Noktası: 195 °C

Tiyüre

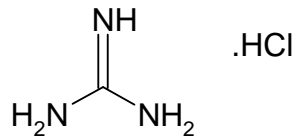


Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 76,116 g/mol

Erime Noktası: 171-175 °C

Guanidin Hidroklorür

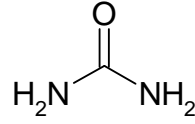


Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 95,932 g/mol

Erime Noktası: 178-185 °C

Üre

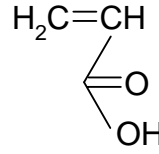


Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 120,111 g/mol

Erime Noktası: 135-137 °C

Akrilik Asit

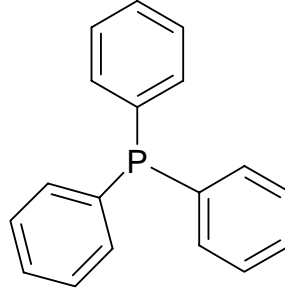


Henkel firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 72,06g/mol

Yoğunluk: 1,051 g/ml

Trifenilfosfin



Fluka Chemikadan temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 277,42 g/mol

Erime Noktası: 80-84 °C

Brom (Br₂)

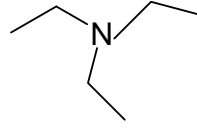
Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 159,808 g/mol

Kaynama Noktası: 58,7 °C

Erime Noktası: -7,2 °C

Trietilamin



Molekül ağırlığı: 101,1918 g/mol

Yoğunluk: 0,726 g/ml

Kaynama Noktası: 90 °C

Erime Noktası: -115 °C

Metanol (CH₃OH)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 32,04 g/mol Yoğunluk: 0,791 g/ml

Kaynama Noktası: 64,7 °C

Erime Noktası: -98 °C

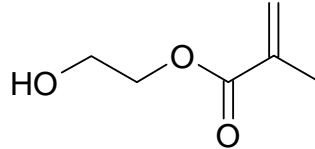
Asetonitril (CH₃CN)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 41,05 g/mol Yoğunluk: 0,78 g/ml

Kaynama Noktası: 81 °C

2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA)



Fluka Chemikadan temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

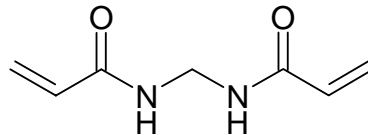
Molekül ağırlığı: 130,1436 g/mol

Yoğunluk: 1,073 g/ml

Kaynama Noktası: 205-208 °C

Erime Noktası: -12 °C

N,N'- Metilen Bisakrilamid

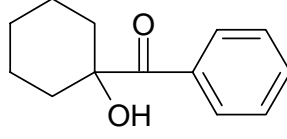


Fluka Chemikadan temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 154,1686 g/mol

Erime Noktası: > 300 °C

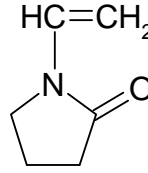
Irgacure 184 (1-Hidroksi sikloheksil fenil keton)



Ciba Speciality Chemicals firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan radikal fotobaşlatıcı olarak kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 204 g/mol Erime noktası: 45–49 °C

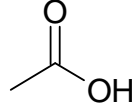
N-vinil-2-pirolidon (NVP)



ISP firmasından temin edilen NVP, herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

Molekül ağırlığı: 111 g/mol

Asetik Asit (CH₃COOH)



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 60,05 g/mol

Yoğunluk:1,04 g/ml

Kaynama Noktası: 117-118 °C

Erime Noktası: 16-16,5 °C

Sodyum Asetat (CH₃COONa)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 82,03 g/mol

Kadmiyum Nitrat (Cd(NO₃)₂)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 308.47 g/mol

Kurşun (II) Nitrat (Pb(NO₃)₂)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 331,2098 g/mol Yoğunluk:4,53 g/ml

Erime Noktası: 470 °C

III.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Analytikjena Zeenit 700

FT-IR Spektrofotometre Cihazı, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

FTIR-8300 Shimadzu.

ATR-IR Spektrofotometre Cihazı

UV lambası, Orsam Ultrawit 300.

Vakum Etüvü, Nüve EV018.

Çalkalayıcı, Clifton

pH metre, Hanna

III.3. YÖNTEM

III.3.1. Modifiye AMPS Monomerinin Sentezi

Modifiye AMPS monomerlerinin sentezi için uygulanan yöntem iki basamakta gerçekleşmiştir;

Birinci basamak;

50 mmol trifenilfosfin 50 ml metanolda çözülmüştür.0 °C'a soğutulmuş çözeltiliye damla damla 50 mmol Br₂ ilave edilmiştir. Brom ilavesinden sonra 100 ml metanol ve 30 ml asetonitril karışımında çözülmüş olan 20 mmol 2-akriloamido-2-metilpropan sulfonik asit çözeltiliye damla damla ilave edilmiştir. Karışım magnetik karıştırıcıda 0 °C'da 1 saat, oda sıcaklığında 1 saat olmak üzere 2 saat karıştırılmıştır.

İkinci basamak;

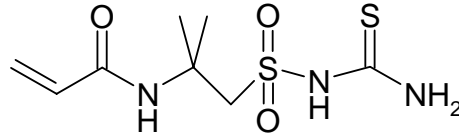
Reaksiyon sonunda çözeltili tekrar 0 °C'a soğutulup üzerine;

- A) tiyoüre modifiye AMPS monomerinin eldesi için damla damla 50 ml metanolde çözülmüş 50 mmol tiyoüre çözeltilisi,
- B) guanidin modifiye AMPS monomerinin eldesi için damla damla 50 ml metanolde çözülmüş 50 mmol guanidin çözeltilisi,
- C) üre modifiye AMPS monomerinin eldesi için damla damla 50 ml metanolde çözülmüş 50 mmol üre çözeltilisi

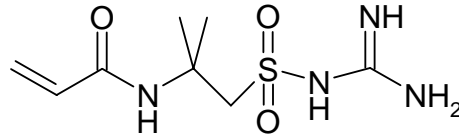
ve 7 ml trietilamin ilave edilmiştir. Karışım magnetik karıştırıcıda 0 °C’da 1 saat, oda sıcaklığında 1 saat olmak üzere 2 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda, trietilamin ilavesiyle pH 8’e ayarlanmıştır.

Sıvı faz evaporatörde kuruluğa kadar uzaklaştırılmıştır. Kalan katı kısım etilasetat ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda organik faz tekrar döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılıp kalan kısım vakum etüvünde 30 °C’ de kurutulmuştur [70].

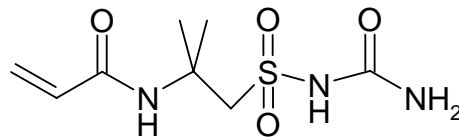
(A) Tiyöre Modifiye AMPS Monomeri (AMPSTU)

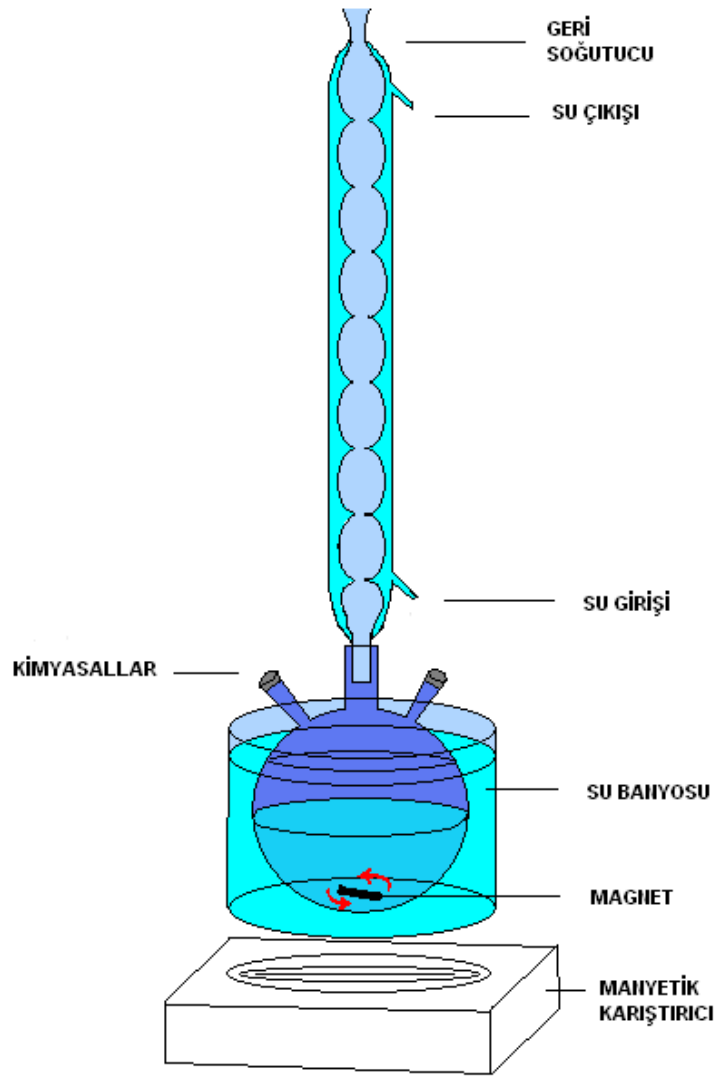


(B) Guanidin Modifiye AMPS Monomeri (AMPSG)



(C) Üre Modifiye AMPS Monomeri (AMPSU)





Şekil III.1. Reaksiyonu düzeneği

III.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması

Poli(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelinin sentezi için 0.5 g (1.89 mmol) monomer, 5.5 g (76 mmol) akrilik asit, 1.5 g (11.53 mol) HEMA, 1.5 g NVP (13.51 mmol), 1 g (6.49 mmol) metilen bisakrilamid, 0.3 g (1.47 mmol) Irgacure 184 ve 2 g (111 mmol) su karışımı tamamen çözünene kadar karıştırılıp kalıplara dökülmüştür. Poli(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) (4.05 mmol) ve Poli(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) (4.03 mmol) hidrojelinin sentezi için 1 g monomer, 5 g akrilik asit, 1.5 g (11.53 mol) HEMA, 1.5 g (13.51 mmol) NVP, 1 g (6.49 mmol) metilen bisakrilamid, 0.3 g (1.47 mmol) Irgacure 184 ve 2 g (111 mmol) su karışımı tamamen çözünene kadar karıştırılıp kalıplara dökülmüştür. Kalıba dökülen karışımlar 10 dakika süreyle UV lambası altında sertleştirilmiştir. Kalıptan çıkarılan

hidrojeller, polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaştırılması için 24 saat destile suda bekletilmiştir. Suda bekleyen hidrojeller vakum etüvünde 30 °C’ de kurutulmuştur.

III.3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu

III.3.3.1. FTIR Analizi

Monomerlerin ve hidrojellerin FTIR spektrumları, FTIR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. 0.1 g monomer ve 0.5 g KBr ile karıştırılmış, tablet hazırlanmış ve FTIR spektrumları çekilmiştir. Hidrojellerinin FTIR analizleri için ise yaklaşık 0.5 g KBr ile tablet hazırlanıp üzerine hidrojel formülasyonundan damlatılıp UV ışığı altında sertleştirilip FTIR spektrumu çekilmiştir.

III. 3.3.2. TG Analizi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonlarının TGA analizleri NETZCH marka TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. N₂ atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700°C’ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu analizler Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır.

III. 3.3.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Örneğin görüntüleri JEOL marka taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

III. 3.3.4. Jelleşme Testi

Hazırlanan hidrojeller tartılarak w₀ değeri bulunmuştur. İlk ağırlıkları belirlenen hidrojeller jel yapısında polimerleşmeye katılmayan monomerlerin uzaklaştırılması için destile suda 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra jeller 30 °C’de vakum etüvünde kurutularak w değeri bulunmuştur. Aşağıdaki eşitliğe göre % jelleşmeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ jellesme} = \frac{w}{w_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

III. 3.3.5. Şişme Testi

Polimerleşmeye katılmayan monomerler hidrojel yapısından uzaklaştırıldıktan sonra kurutulan hidrojellerin sudaki ve farklı pH'lardaki tampon çözeltilerindeki % şişme testleri yapılmıştır. Hidrojellerin başlangıç kuru ağırlıkları belirlendikten sonra su ve çözeltiler içerisinde şişmeye bırakılmıştır. Belirli t sürelerinde hidrojeller alınarak süzgeç kağıdı ile kurulanıp tartılmıştır. Dinamik olarak şişmesi belirlenen örneklerde, zamanla değişmeyen ağırlık değeri elde edildiğinde şişme deneyine son verilmiştir. Tartım değerlerinin aşağıdaki eşitlikte yerine konulması ile % şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ şişme} = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

w_0 , hidrojin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı; w_t ise hidrojin belirli t anındaki ağırlığını göstermektedir.

III. 3.3.6. Hidrojeller İle Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışılmıştır. Hidrojellerin Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri hızı ayarlanabilir bir magnetik karıştırıcıda 25ml'lik kapaklı cam kaplarda içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesine; başlangıç metal iyon derişimi, süre, pH ve diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Çözeltiler $\text{CH}_3\text{COOH-NaCH}_3\text{COO}$ tampon sisteminde hazırlanmıştır. Adsorpsiyon, adsorpsiyon denge süresince çözelti ve hidrojel karışımının magnetik karıştırıcıda karıştırılması ile sağlanmıştır. Süre sonunda çözelti dekante edilerek hidrojelden ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının derişimleri atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Sonuçlar üç kez tekrarlanan adsorpsiyon işlemlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

III.3.3.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Hidrojellerin adsorpladığı metal iyonlarının desorpsiyon işlemi, adsorpsiyon denemelerinde olduğu gibi kesikli sistemde yapılmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 3 M HCl ve 0.8 M tiyoüre, 0.5 M HNO_3 ve 1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. En uygun desorpsiyon oranı 24 saat hidrojellerin 0.5 M HNO_3 oda sıcaklığında

karıştırılmasıyla sağlanmıştır. Desorpsiyon oranı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ desorpsiyon} = \frac{\text{desorpsiyon alanına salınan metal iyonu}}{\text{adsorplanan metal iyonu}} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

Hidrojellerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri beş kez tekrarlanmıştır. Desorpsiyon çözeltisine salınan metal iyonu konsantrasyonu da alev atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmiştir.

III.3.3.8. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojellerin adsorplanma kapasiteleri belirlemek için sentetik atık su hazırlanmıştır. Sentetik atık suyun hazırlanması; her birinden 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH 5 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır [71].

III.3.3.9. Pb(II) ve Cd(II) Adsorpsiyonuna Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi için farklı konsantrasyonlarda Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ile hazırlanan hidrojeller 24 saat süre ile 150 rpm'de oda sıcaklığında çalkalandı. Freundlich ve Langmuir izotermlerine ait grafikler çizilerek metal iyonlarının adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanabilirlikleri belirlendi.

BÖLÜM IV

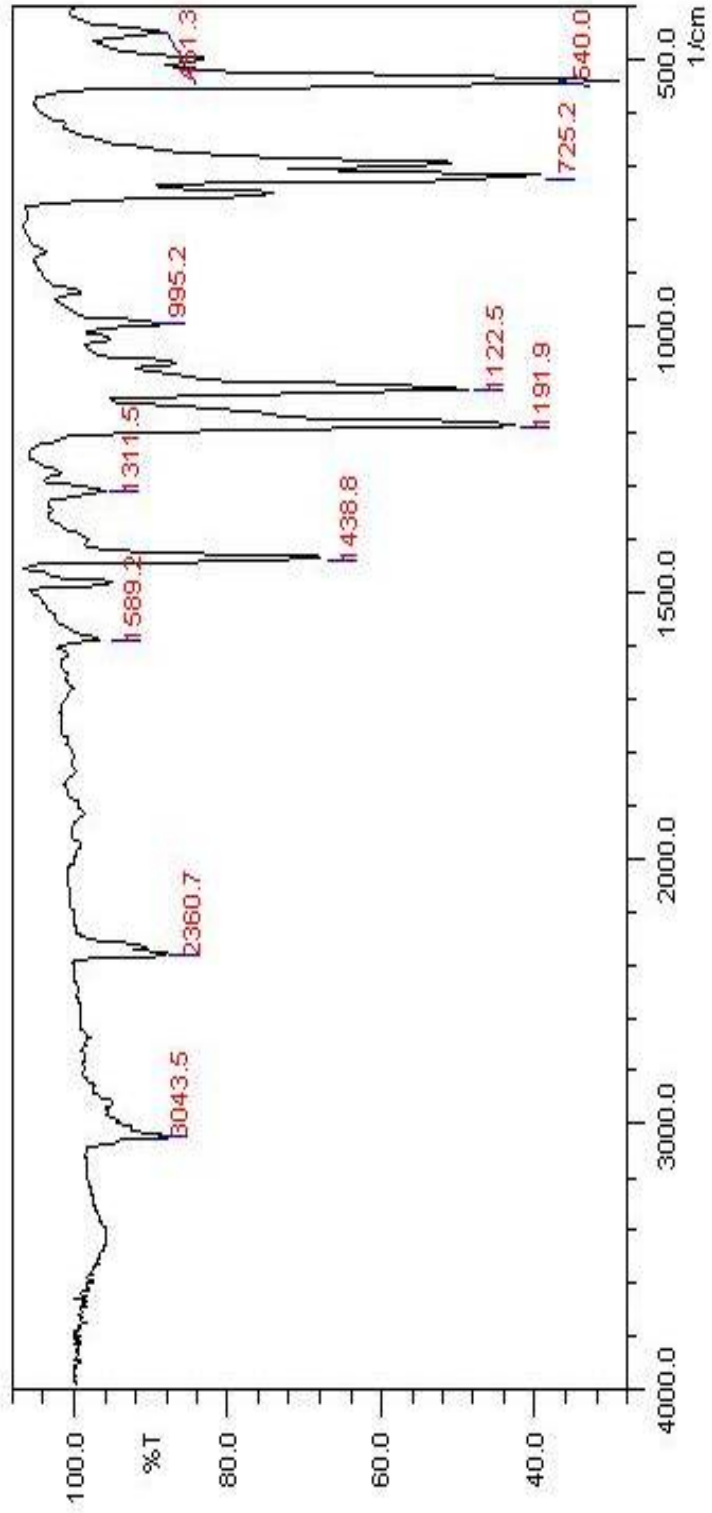
IV. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

IV.1. AMPSTU MONOMERİNİN VE POLİ(AMPSTU /NVP/AAc/HEMA) HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU

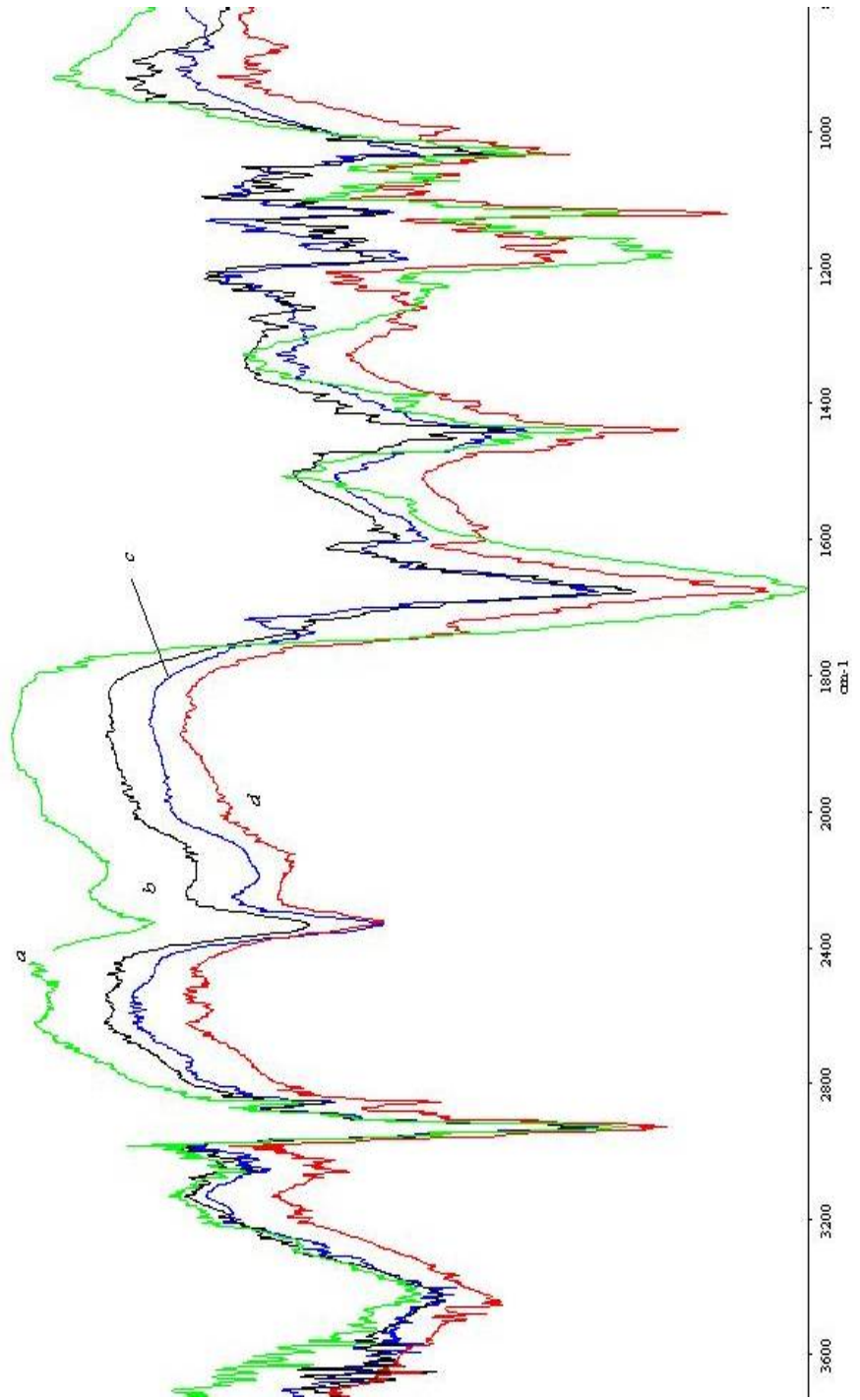
IV.1.1. FTIR Analizi

Bölüm III.3.1.'de anlatılan yöntemle sentezlenen AMPSTU monomerinin yapı aydınlatılması FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. AMPSTU monomerine ait FT-IR spektrumu şekil IV.1'de görülmektedir.

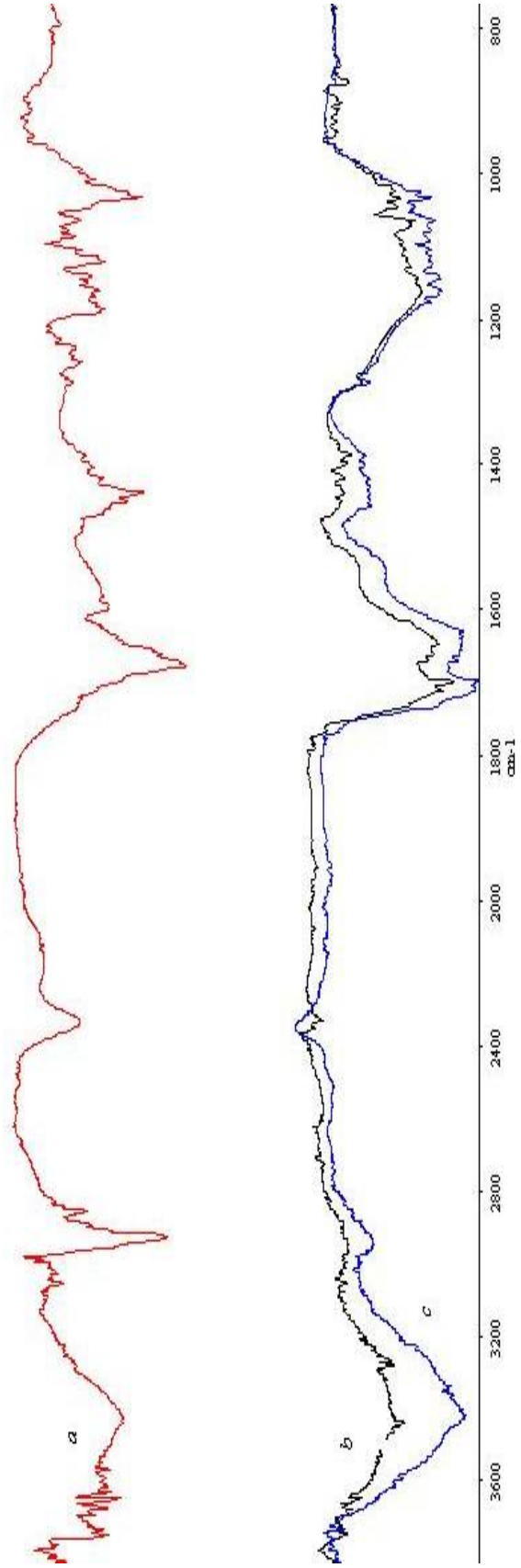
Şekil IV.1'de verilen spektrum incelendiğinde $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de NH bağına ait titreşim bandları ve 3043 cm^{-1} 'de AMPS'den gelen C-H alifatik titreşim bandları görülmektedir. 1700 cm^{-1} 'de -C=O- titreşim piki görülmektedir. 1311 ve 1191 cm^{-1} 'deki titreşim bandı AMPS'de bulunan simetrik sulfon gruplarından gelmektedir. 1075 cm^{-1} 'de tiyoüreden gelen -C=S- titreşim piki görülmektedir. [72-77].



Şekil IV.1. Tiyüre modifiye AMPS monomerinin FT-IR spektrumu



Şekil IV.2. Hidrojellere ait IR spektrumları. a; poli(AAc/NVP/HEMA), b; poli(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA), c; poli(AMPSU/AAc/NVP/HEMA), d; poli(AMPSG/ AAc/NVP/HEMA)



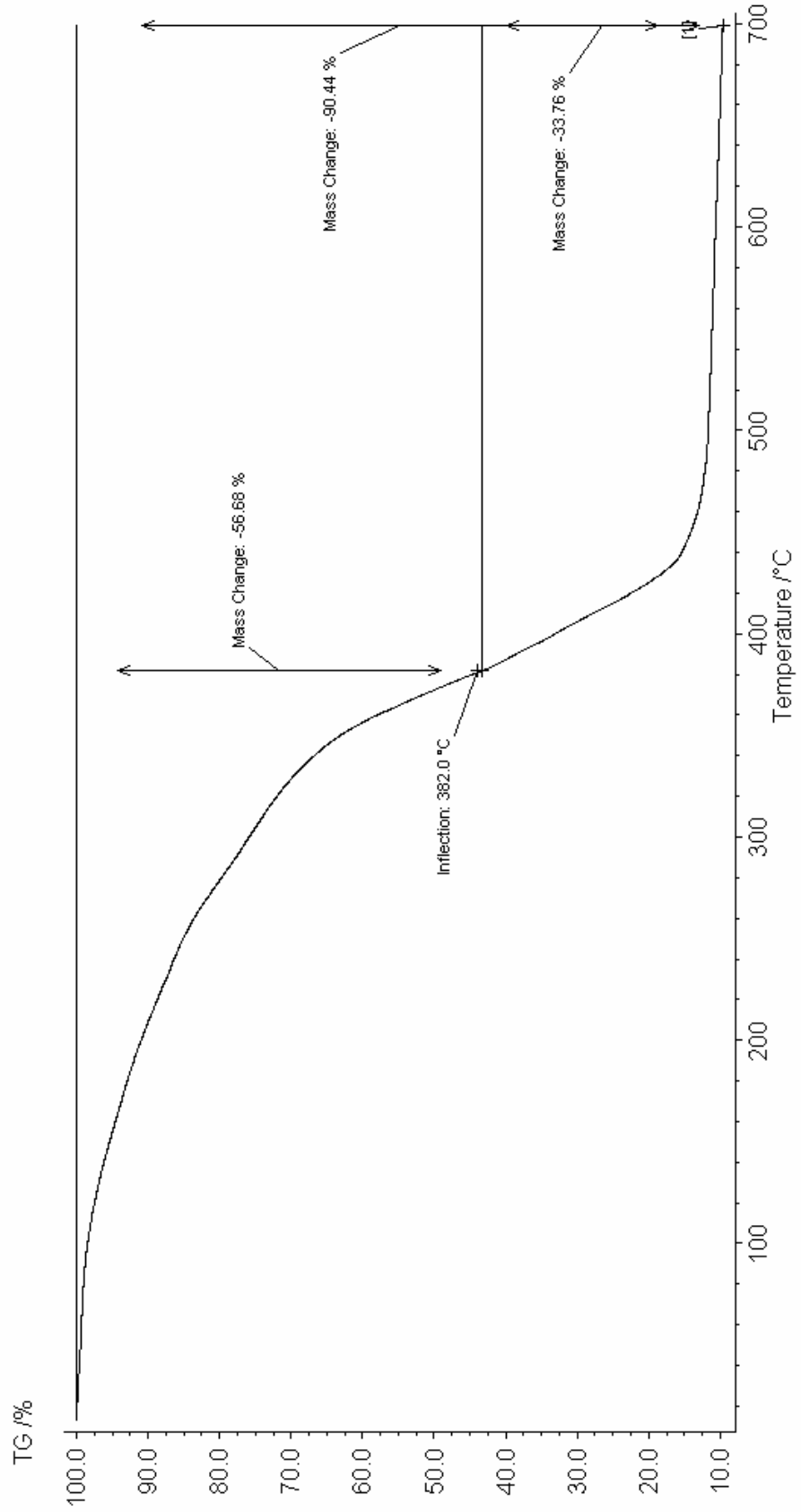
Şekil 4.3. IR spektrumları a; poli(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA), b; Cd(II) adsorplamış poli(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA), c; Pb(II) adsorplamış poli(AMPSTU/ AAc/NVP/HEMA)

IV.1.2. TG Analizi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonlarının TG analizleri NETZCH marka STA 409 CD cihazı kullanılarak yapılmıştır. N₂ atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700°C'ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu analizler Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır. Poli(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait analiz sonuçları Şekil IV.4'de ve Tablo IV.1'de görülmektedir.

Tablo IV.1. P (AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait TGA sonuçları

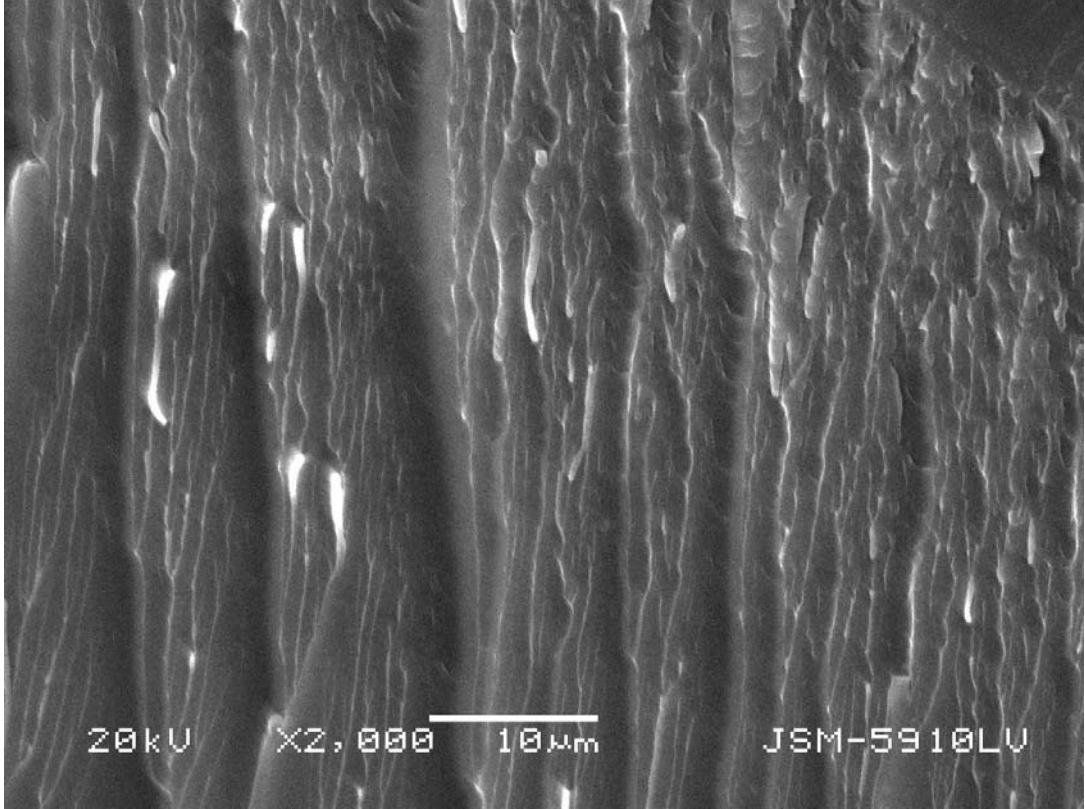
Örnek Kodu	%10 Ağırlık Kaybı	Ana Kütle Kaybı	% Kül Miktarı
P(AMPSTU/NVP /AAc/HEMA)	209 °C	400°C (Kalan %35, bozunan %65)	9.56



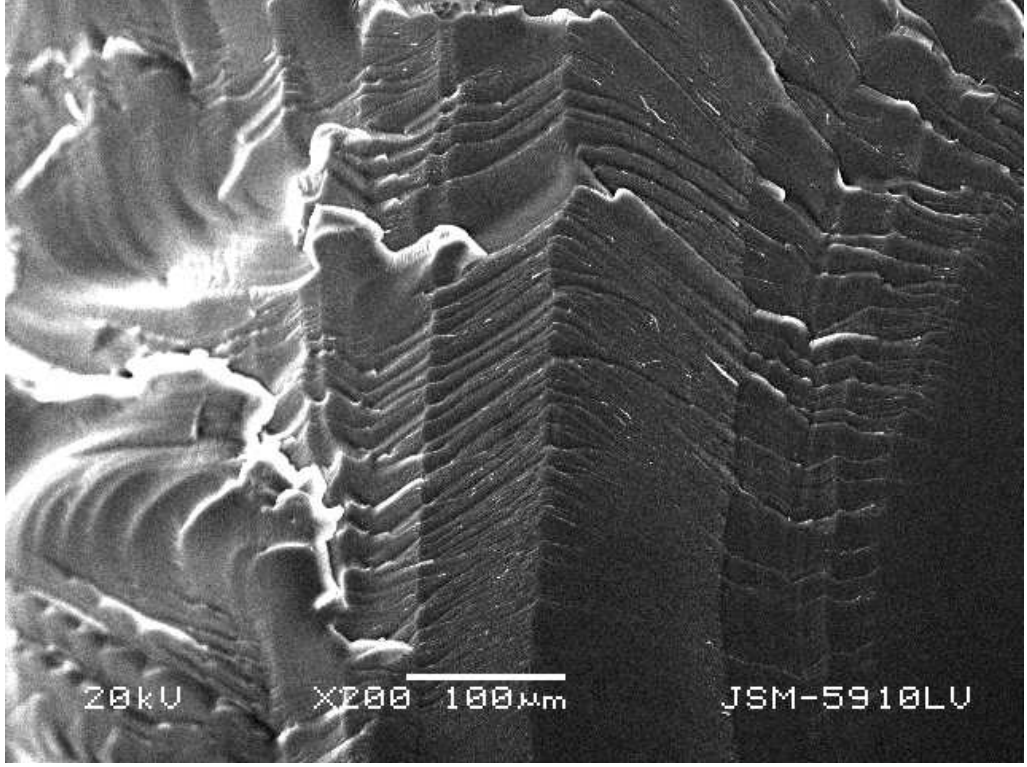
Şekil IV.4. P(AMPSTU /NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine ait TG analiz sonuçları

IV.1.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil IV.5' ve Şekil IV.6'daki fotoğraflar fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen hidrojellerin iç yapılarının incelenebilmesi için hidrojeller kırılarak alınmıştır. Altın kaplı kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojelinde düzgün gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil IV.5. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojelinde ait SEM fotoğrafı



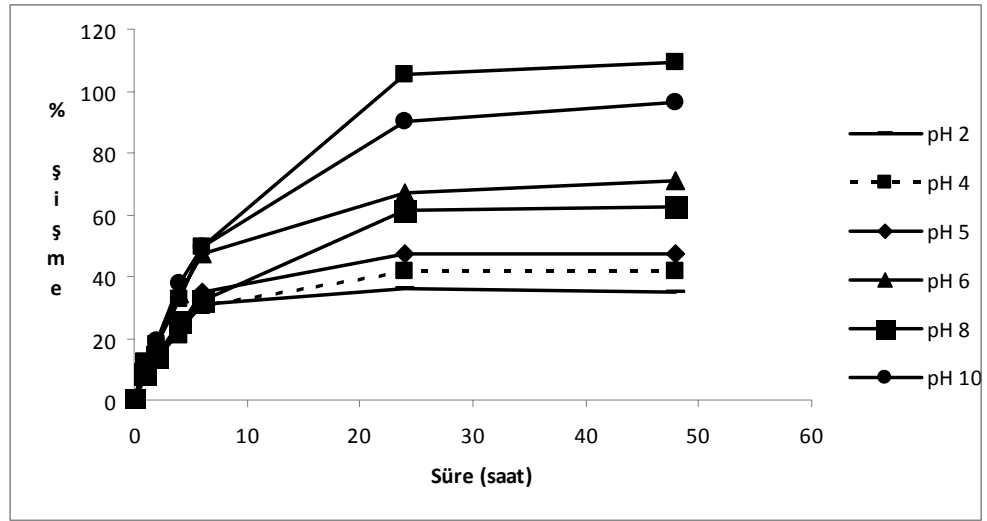
Şekil IV.6. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin kırık yüzeyden alınmış SEM fotoğrafı

IV.1.4. Jelleşme Testi

Maksimum adsorpsiyon yapacak hidrojel formülasyonunu belirlemek için % 0, 5, 10 ve 20 monomer içeren hidrojeller hazırlandı. Bu hidrojellerin % jelasyon değerleri hesaplandı. Buna göre;

- % 0 monomer içeren hidrojel; % 90.92
- % 5 monomer içeren hidrojel; % 91.08
- % 10 monomer içeren hidrojel; % 93.67
- % 20 monomer içeren hidrojel; % 89.96

IV.1.5. Şişme Testi



Şekil IV.7. Farklı pH larda % 5 AMPSTU içeren P(AMPSTU /NVP/AAc/HEMA) hidrojelinin % şişme grafiği

IV.2. ADSORPSİYON

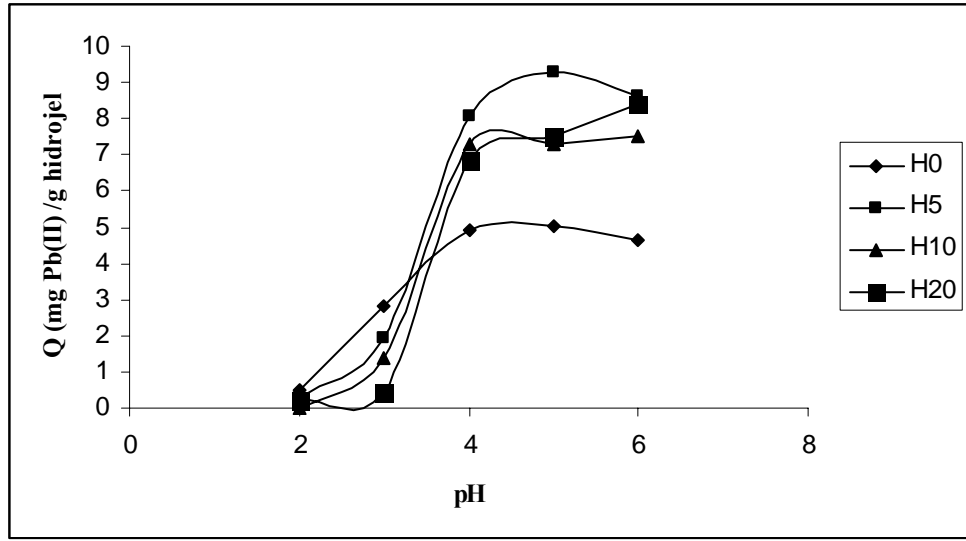
IV.2.1. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.2.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P (AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Pb(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Şekil IV.8 ve Tablo IV.2 'de farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.

Tablo IV.2. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAC/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

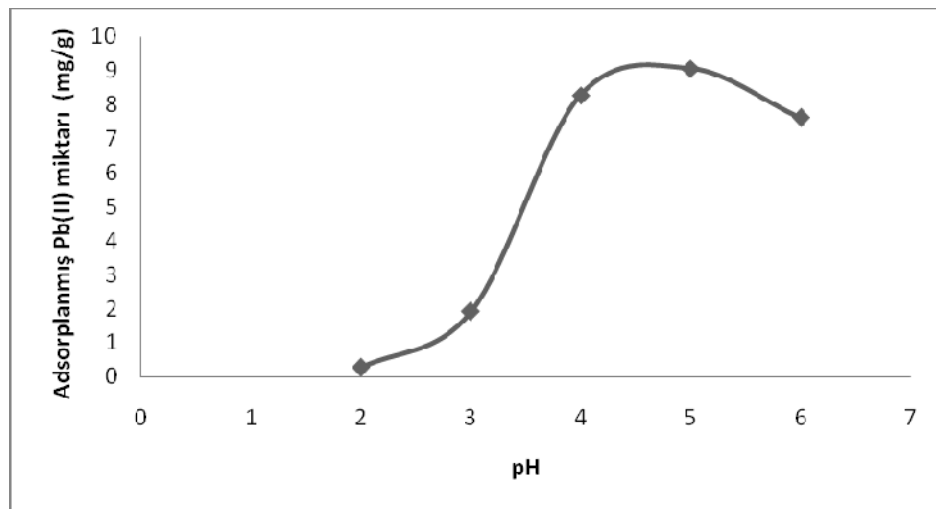
pH	2				3				4				5				6			
	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Jel adı																				
Q1 (mg/g)	0.42	0.28	0	0.21	2.64	2.06	1.25	0.42	4.92	8.62	7.43	7.10	5.32	10.25	7.70	7.92	4.17	8.49	7.69	8.67
Q2 (mg/g)	0.51	0.25	0	0.22	2.69	1.85	1.37	0.41	4.07	7.95	8.04	6.92	4.42	9.69	6.94	7.07	5.08	7.95	8.03	7.92
Q3 (mg/g)	0.51	0.25	0	0.25	3.14	1.89	1.56	0.52	5.68	7.68	6.37	6.50	5.36	7.84	7.22	7.52	4.61	9.42	6.78	8.52
Qort (mg/g)	0.48	0.26	0	0.23	2.83	1.93	1.40	0.45	4.89	8.08	7.28	6.84	5.03	9.26	7.29	7.51	4.62	8.62	7.50	8.37
SS	0.05	0.02	0	0.02	0.28	0.11	0.16	0.06	0.81	0.49	0.85	0.31	0.53	1.26	0.38	0.41	0.45	0.74	0.65	0.40
%BSS	2.83	7.71	0	9.10	9.76	5.86	11.39	13.65	16.47	6.02	11.65	4.49	10.55	13.61	5.24	5.50	9.86	8.59	8.62	4.80



Şekil IV.8. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) hidrojenlerinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

IV.2.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.9'da hidrojenlere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH'ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH'larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6'nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6'dan yüksek pH'larda çalışılmamıştır.



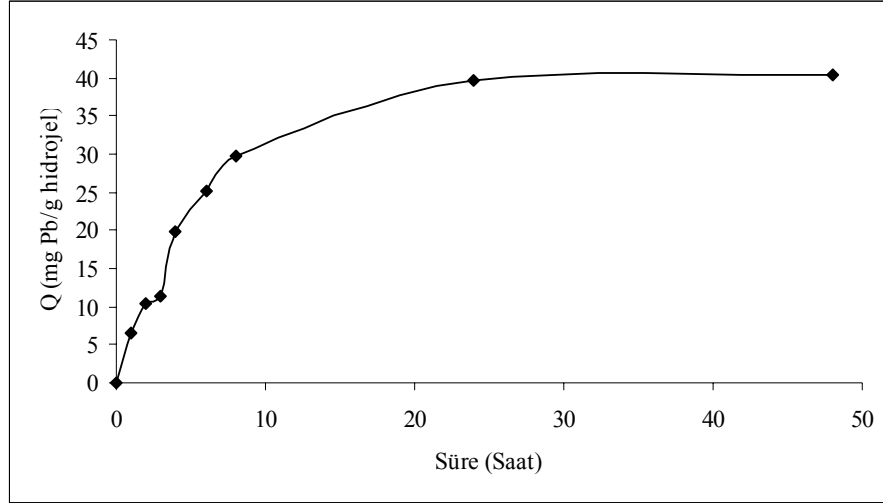
Şekil IV.9. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.2.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm'lik Pb²⁺ çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Şekil IV.10 ve Tablo IV.3'de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Pb(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.3. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

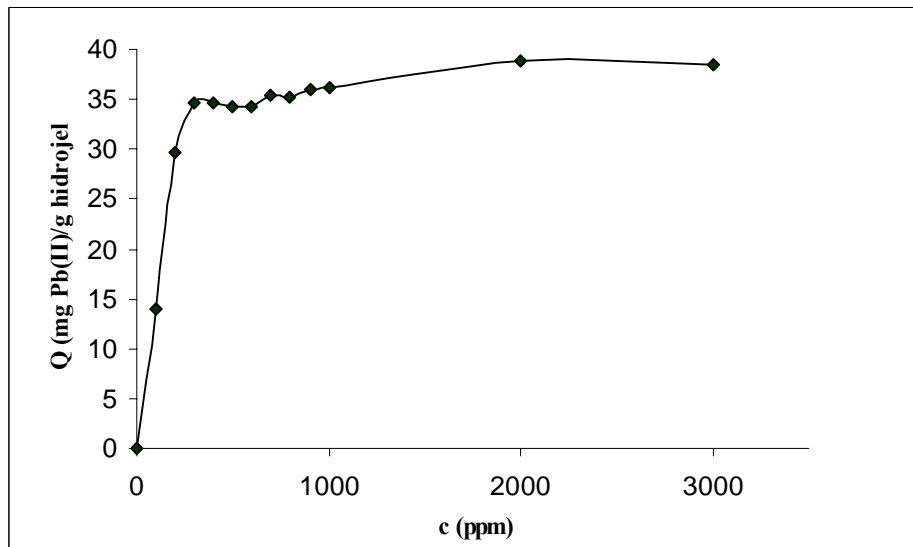
Süre (saat)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Q ort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
1	6.48	6.39	7.04	6.64	0.03	0.35	5.32
2	9.35	12.02	10.19	10.52	0.05	1.37	12.99
3	15.35	14.85	13.63	11.27	0.05	0.88	7.83
4	19.27	18.92	21.42	19.87	0.09	1.35	6.81
6	26.27	25.32	24.04	25.21	0.12	1.12	4.45
8	31.04	28.40	29.72	29.72	0.14	1.32	4.44
24	38.94	40.19	39.95	39.69	0.19	0.66	1.67
48	41.86	39.08	40.53	40.49	0.19	1.39	3.44



Şekil IV.10. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

IV.2.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.11 ve Tablo IV.4'de hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltide kalan Pb(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) iyonun miktarı Pb(II) başlangıç derişimine bağlı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 34.67 mg/g'dır.



Şekil IV.11. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

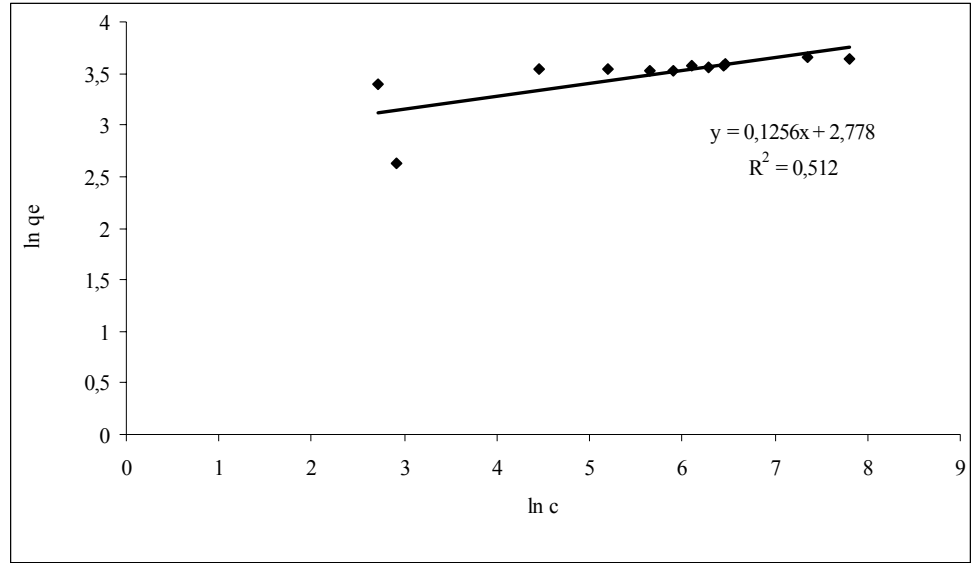
Tablo IV.4. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C(ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Q _{ort} (mg/g)	Q _{ort} (mmol)	SS	% BSS
100	14.87	12.97	13.87	13.90	0.07	0.95	6.84
200	31.72	28.07	29.39	29.73	0.14	1.85	6.21
300	34.41	35.81	33.80	34.67	0.17	1.03	2.97
400	33.42	35.69	33.67	34.58	0.17	1.25	3.60
500	33.57	35.69	33.29	34.26	0.17	1.31	3.83
600	36.67	33.69	32.19	34.18	0.17	2.28	6.68
700	33.67	35.19	33.69	35.49	0.17	0.87	2.45
800	35.07	34.42	35.97	35.15	0.17	0.78	2.21
900	34.98	36.82	36.05	35.95	0.17	0.92	2.57
1000	35.81	36.11	35.81	36.24	0.17	0.17	0.48
2000	37.94	39.11	39.62	38.89	0.19	0.86	2.21
3000	38.96	37.88	37.72	38.42	0.19	0.76	1.99

IV.2.1.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

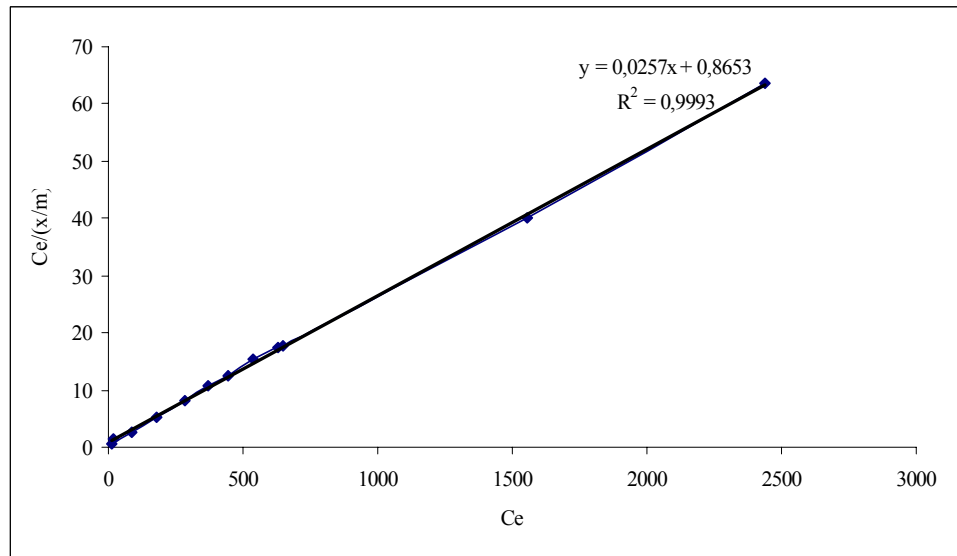
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermleri oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.12. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminin incelenmesi için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9993 olduğu belirlenmiştir. elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi. Pb(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Pb(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil IV.13. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.2.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSTU/AAcNVP/HEMA) hidrojellerine adsorplanmış Pb(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı %99.65-97.86 olarak belirlenmiştir. P(AMPSTU/AAcNVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak, 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

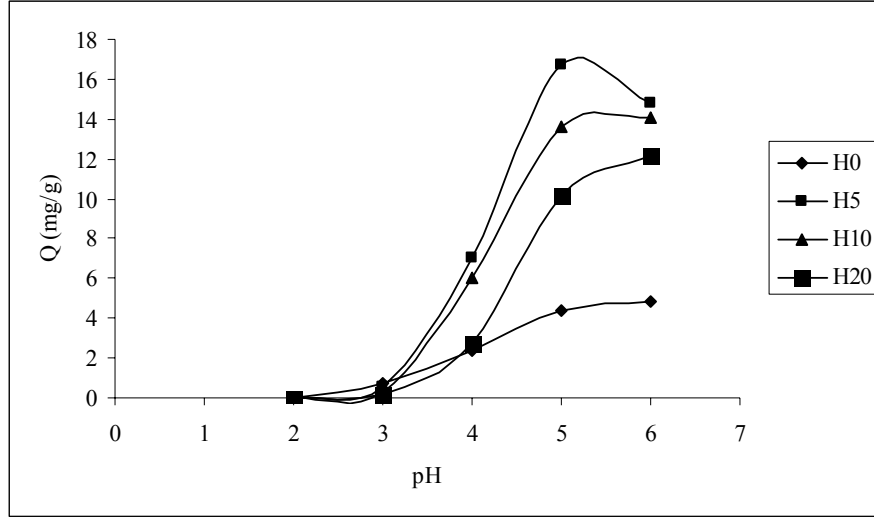
Tablo IV.5. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Pb(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	34.68	99.65
2	35.92	99.02
3	36.21	98.73
4	35.81	98.24
5	35.66	97.86

IV.2.2. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.2.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Cd(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Şekil IV.14 ve Tablo IV.6 'da farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



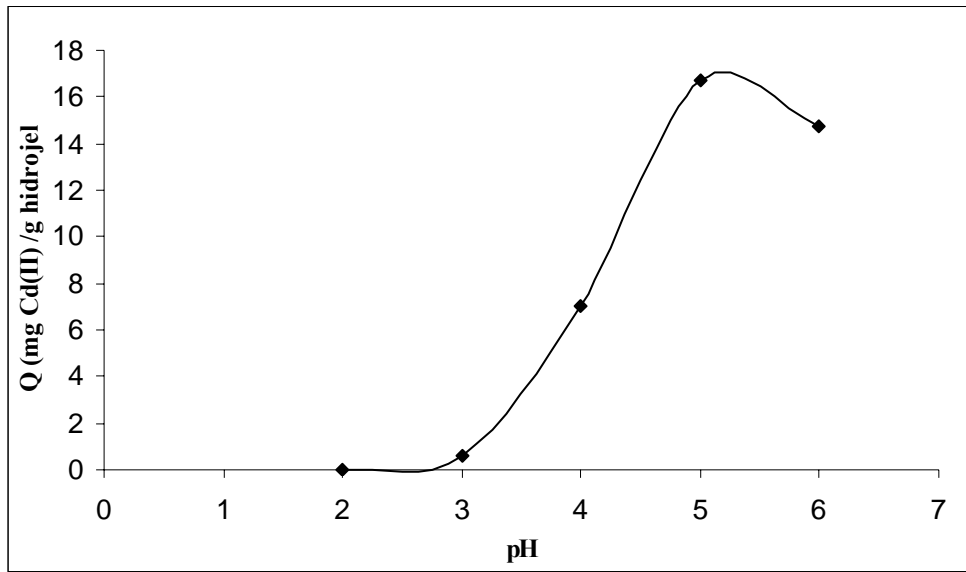
Şekil IV.14. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo IV.6. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSTU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

pH	2				3				4				5				6			
Jel adı	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Q1 (mg/g)	0	0	0	0	0.69	0.60	0.30	0.15	2.26	7.47	6.11	2.75	4.69	16.93	12.91	10.54	5.16	14.12	14.51	11.68
Q2 (mg/g)	0	0	0	0	0.75	0.59	0.27	0.17	2.60	6.42	5.41	2.88	4.08	15.34	13.97	9.04	4.94	14.39	13.92	12.22
Q3 (mg/g)	0	0	0	0	0.72	0.53	0.28	0.16	0.29	7.32	6.44	2.59	4.49	17.87	14.00	10.85	4.55	15.83	13.88	12.48
Qort (mg/g)	0	0	0	0	0.72	0.57	0.28	0.16	2.37	7.07	5.99	2.74	4.40	16.71	13.63	10.14	4.88	14.78	14.11	12.13
SS	0	0	0	0	0.03	0.03	0.01	0.01	0.18	0.57	0.52	0.15	0.35	1.28	0.62	0.97	0.31	0.92	0.35	0.40
% BSS	0	0	0	0	4.17	6.06	4.70	6.75	7.69	7.99	8.74	5.30	7.86	7.66	4.56	9.55	6.33	6.24	2.46	3.31

IV.2.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.15’de hidrojelere Cd(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi görülmektedir. Cd(II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH’ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH’larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6’nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6’dan yüksek pH’larda çalışılmamıştır.



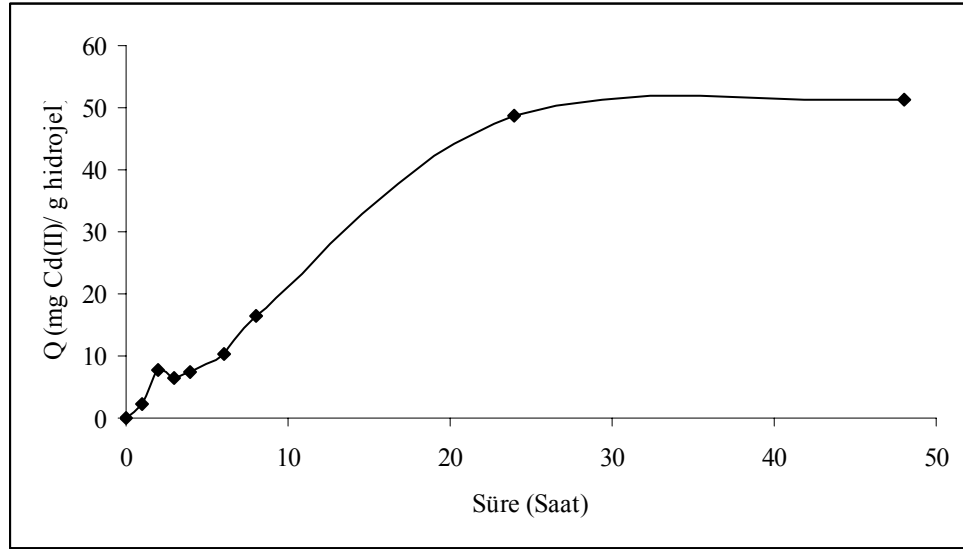
Şekil IV.15. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.2.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm’lik Cd²⁺ çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Şekil IV.16 ve Tablo IV.7’de hidrojelere Cd(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Cd(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.7. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
1	1.21	2.54	2.24	2.33	0.02	0.6	29.95
2	6.91	8.52	7.49	7.64	0.07	0.82	10.69
3	5.32	7.85	6.19	6.91	0.06	0.88	13.65
4	7.52	6.91	7.59	7.34	0.07	0.37	5.06
6	11.03	9.85	9.93	10.27	0.09	0.66	6.39
8	15.86	17.05	16.53	16.48	0.15	0.59	3.62
24	48.34	47.95	49.75	48.68	0.43	0.95	1.96
48	51.05	49.76	52.81	51.21	0.46	1.53	2.98



Şekil IV.16. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

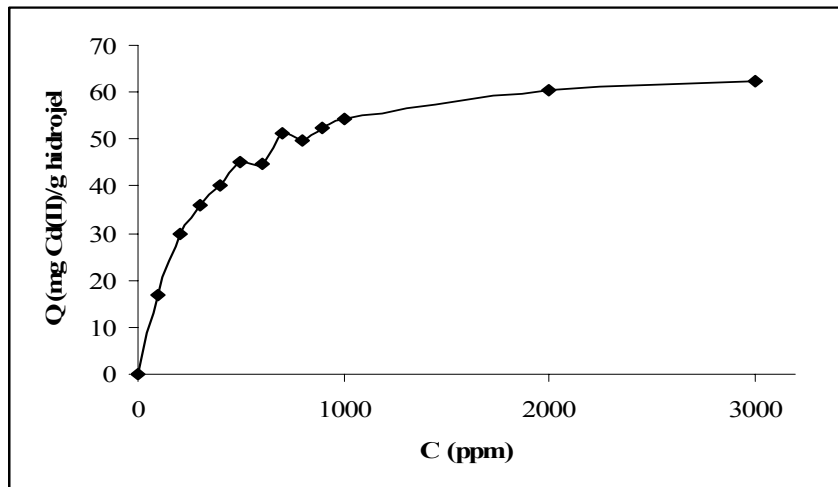
IV.2.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.17 ve Tablo IV.8'de hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltide kalan Cd(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin

birim kütlesi başına adsorplanan Cd(II) iyonun miktarı Cd(II) başlangıç derişimine bağlı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 41.87 mg/g'dır.

Tablo IV.8. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C(ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
100	19.73	18.81	21.9	16.81	0.15	1.59	9.45
200	27.79	24.41	27.18	29.79	0.27	1.79	6.04
300	42.06	41.9	41.65	41.87	0.37	0.21	0.49
400	38.7	39.16	42.09	39.98	0.36	1.84	4.60
500	46.24	44.08	44.89	45.07	0.40	1.09	2.41
600	43.76	44.74	45.22	44.57	0.39	0.74	1.67
700	47.02	45.22	47.02	51.39	0.46	3.79	7.37
800	50.62	48.27	49.45	49.55	0.44	1.33	2.69
900	51.94	53.05	52.59	52.53	0.47	0.56	1.06
1000	56.39	55.03	54.51	55.31	0.49	0.97	1.75
2000	59.62	63.91	58.35	60.63	0.54	2.92	4.81
3000	62.67	61.68	62.15	62.17	0.55	0.69	1.12

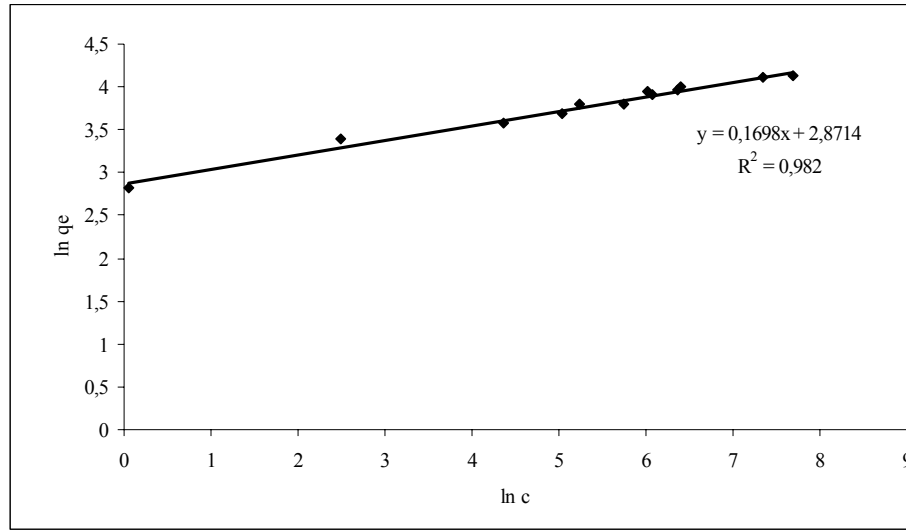


Şekil IV.17. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

IV.2.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermine Uygulanabilirliği

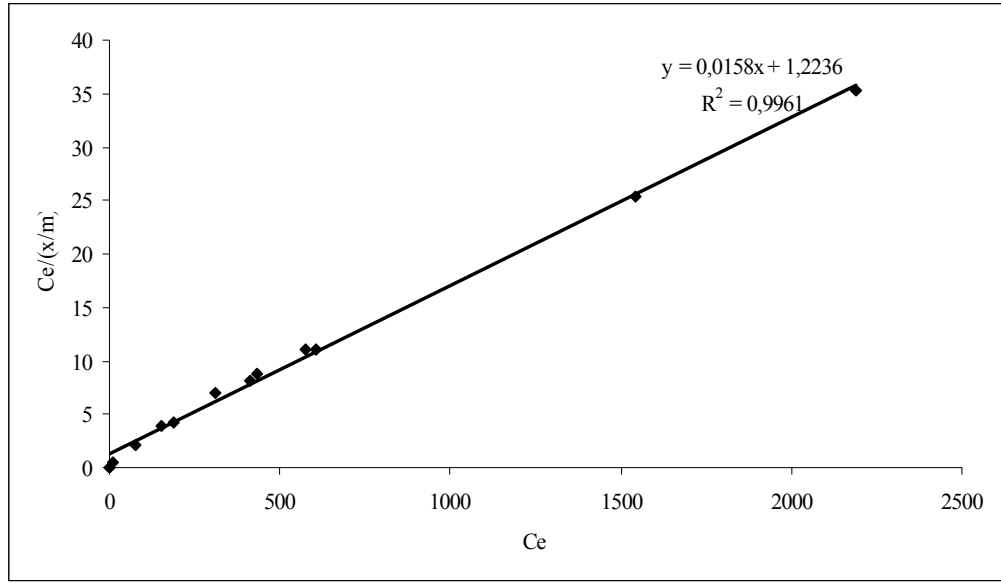
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermi oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.18. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izotermi incelemek için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9961 olduğu belirlenmiştir. elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi. Cd(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Cd(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil. IV.19. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.2.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSTU/AAcNVP/HEMA) hidrojellerine adsorplanmış Cd(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı %87.68-83.27 olarak belirlenmiştir. P(AMPSTU/AAcNVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak, 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

Tablo IV.9. Cd(II) adsorpsiyonu yapmış P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojjellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Cd(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	36.32	87.68
2	35.79	87.45
3	35.88	84.95
4	35.26	85.23
5	34.84	83.27

IV.2.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojjellerin adsorplanma kapasiteleri belirlemek için sentetik atık su hazırlanmıştır. Sentetik atık suyun hazırlanması; her bir metal iyonundan 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden hazırlanan pH 5 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır.

Tablo IV.10. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojjellerinin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri

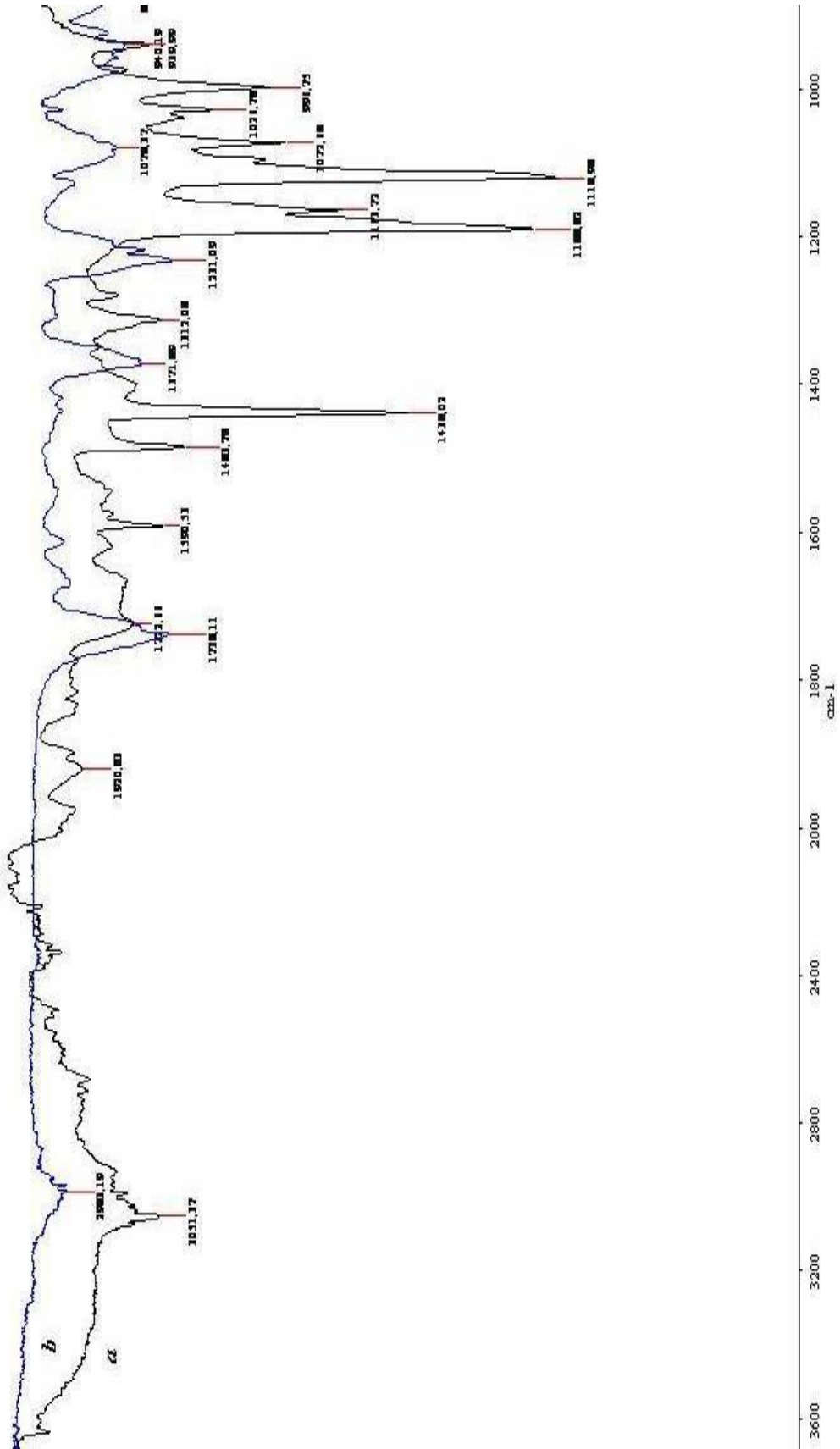
Metal İyonu	Q 1 (mmol/g)	Q 2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	%BSS
Pb(II)	0.052	0.066	0.068	0.063	0.009	14.543
Cd(II)	0.008	0.010	0.011	0.010	0.002	18.587
Hg(II)	0.009	0.007	0.010	0.009	0.001	16.227
Au(III)	0.025	0.031	0.034	0.030	0.004	14.193
Toplam	0.095	0.116	0.124	0.112	0.015	13.479

IV.3. GUANİDİN MODİFİYE AMPS MONOMERİNİN VE P(AMPSG/AAcNVP/HEMA) HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU

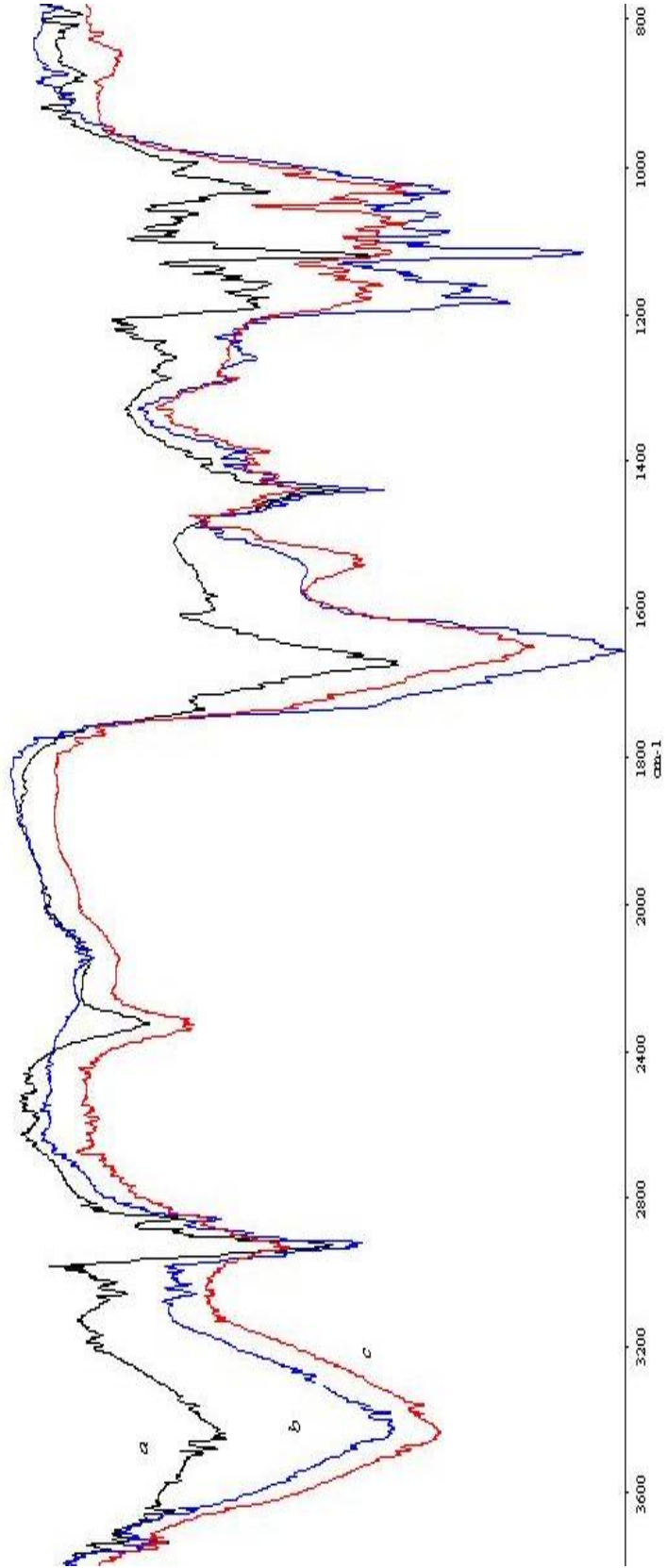
IV.3.1. FT-IR Analizi

Bölüm III.3.1.'de anlatılan yöntemle sentezlenen AMPSG monomerinin yapı aydınlatılması FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. AMPSG monomerine ait FT-IR spektrumu Şekil IV.18'de görülmektedir.

Şekil IV.20'de verilen spektrum incelendiğinde $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H bağına ait titreşim bandı, 2983cm^{-1} 'de AMPS'den gelen C-H alifatik titreşim bandları görülmektedir. 1738 cm^{-1} 'de -C=O- titreşim bandı görülmektedir. 1670 cm^{-1} 'de AMPS'den gelen -C=C- çift bağına ait titreşim bandı bulunmaktadır. 1371 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} 'deki titreşim bandı AMPS'de bulunan simetrik sulfon gruplarından gelmektedir. [72-77].



Şekil IV.20. Guanidin modifiye AMPS monomerinin FT-IR spektrumu. a; AMPSG. b; AMPS



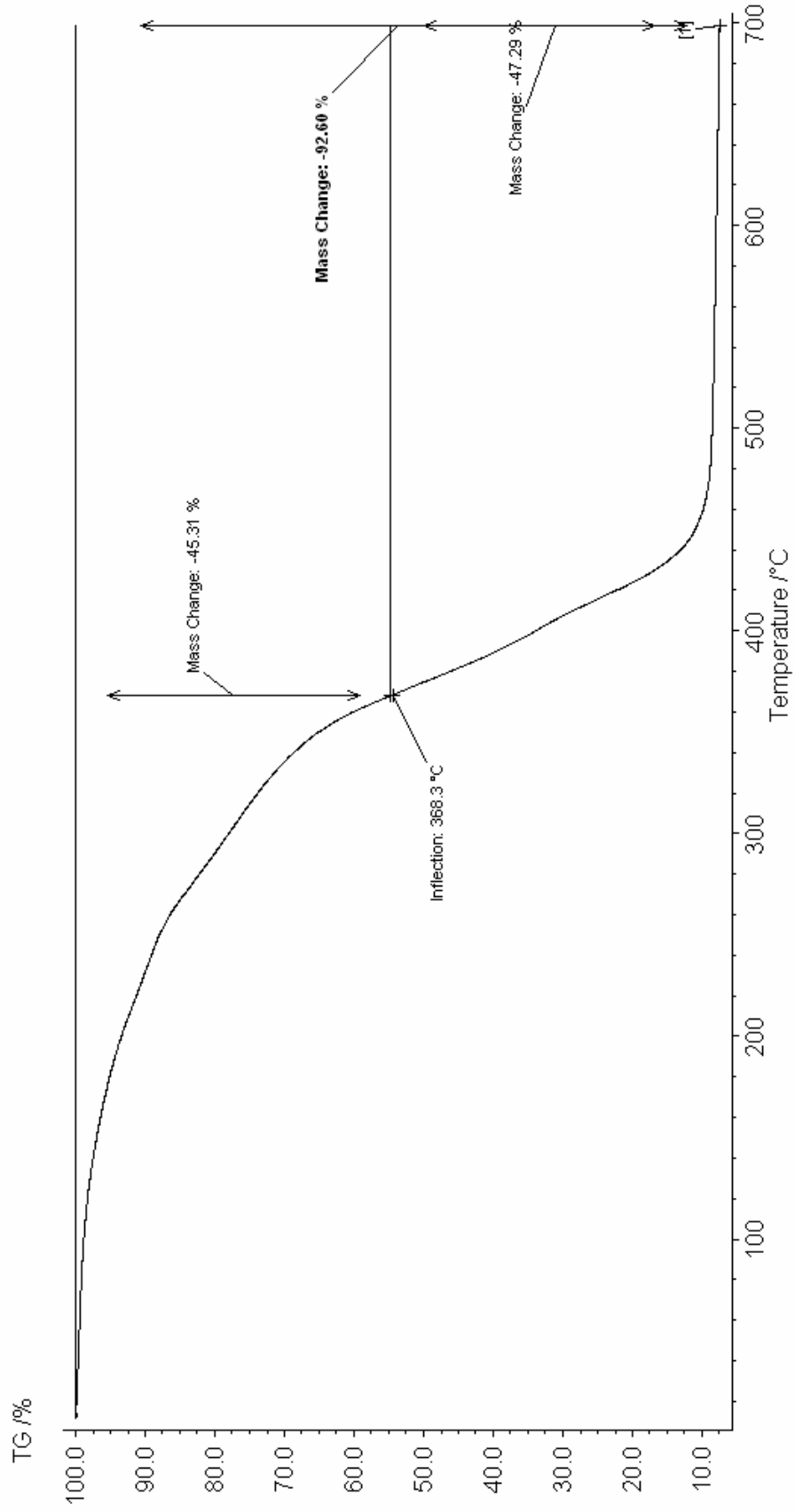
Şekil IV.21 IR spektrumları a; Cd(II) adsorplamış P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA). b; P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA). c; Pb(II) adsorplamış (AMPSG/AAc/NVP/HEMA)

IV.3.2. TG Analizi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonlarının TG analizleri NETZCH marka STA 409 CD cihazı kullanılarak yapılmıştır. N₂ atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700°C'ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu analizler Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır. P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait analiz sonuçları Şekil IV.22'de ve Tablo IV.11'de görülmektedir.

Tablo IV.11. P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait TGA sonuçları

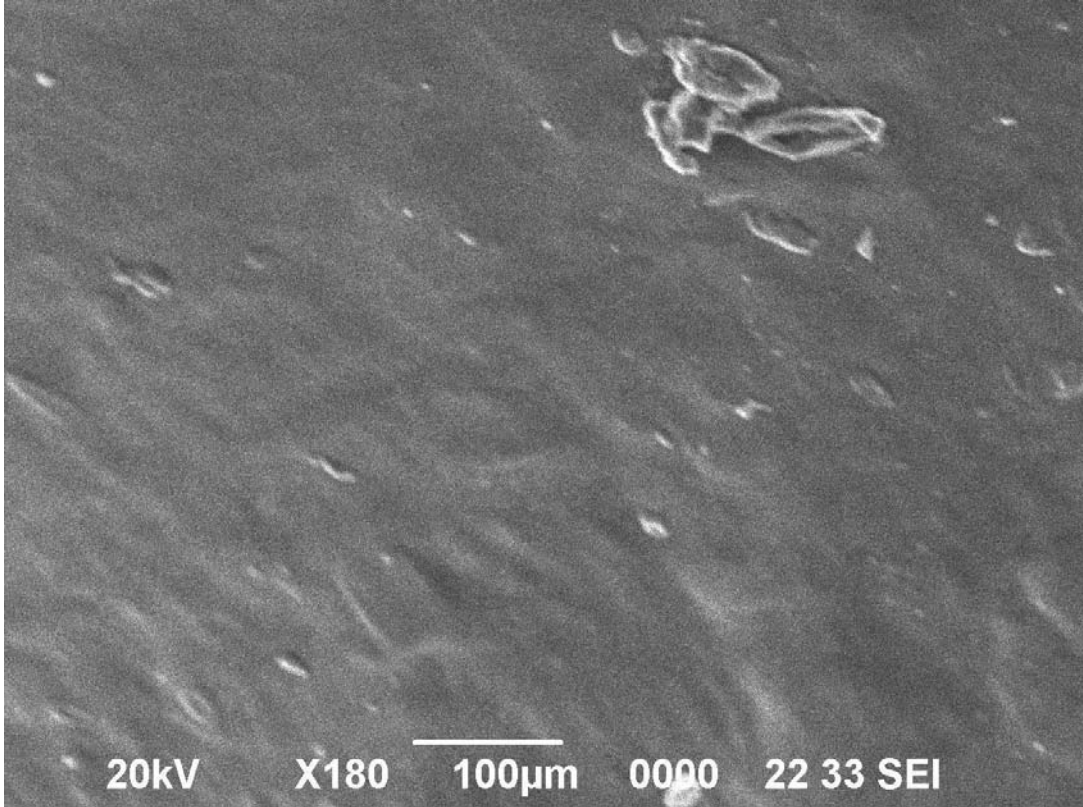
Örnek Kodu	% 10 Ağırlık Kaybı	Ana Kütle Kaybı	% Kül Miktarı
P(AMPSG/NVP /AAc/HEMA)	237 °C	397 °C (Kalan %36. bozunan %64)	7.4



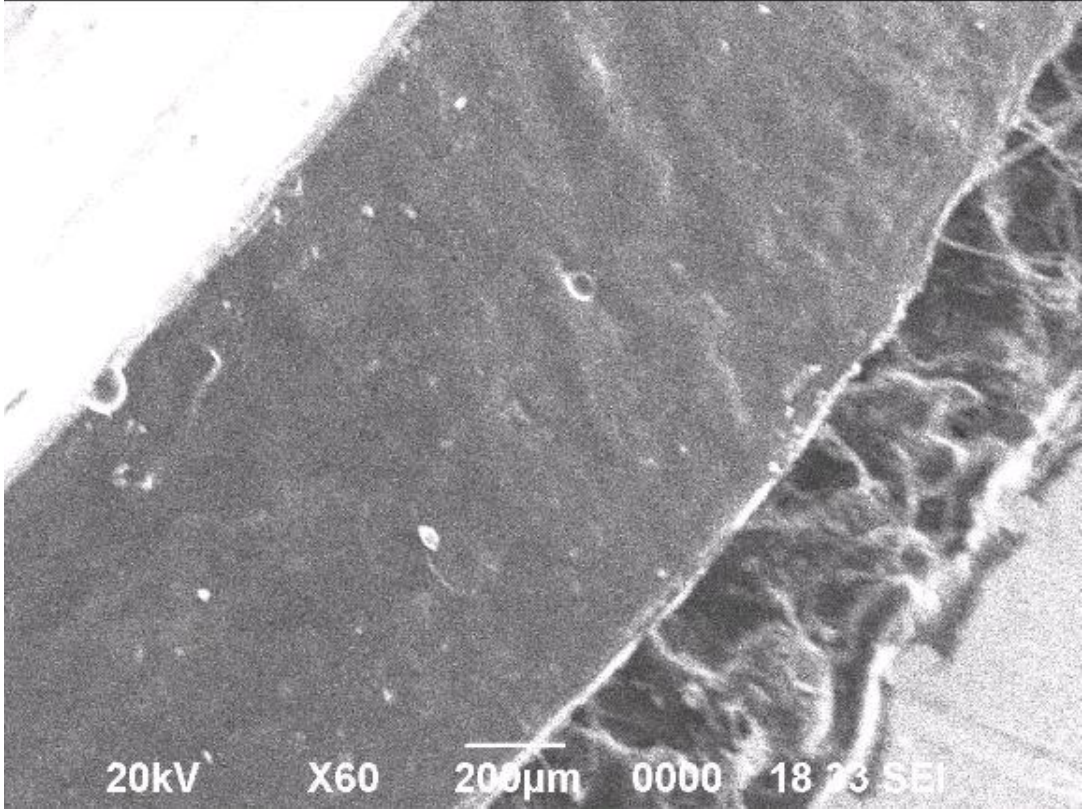
Şekil IV.22. P(AMPSG /NVP/AAc/HEMA) Hidrojellerine ait TG analiz sonuçları

IV.3.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil IV.23 ve Şekil IV.24'deki fotoğraflar fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen hidrojellerin iç yapılarının incelenebilmesi için hidrojeller kırılarak alınmıştır. Kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojelinin düzgün gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil IV.23. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine ait SEM fotoğrafı



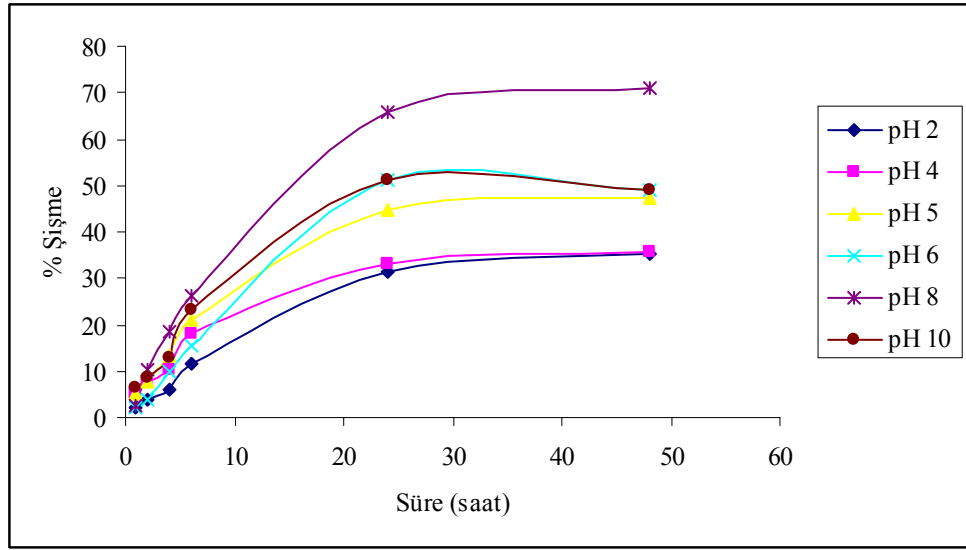
Şekil IV.24. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjlerinin kırık yüzeyden alınmış SEM fotoğrafı

IV.3.4. Jelleşme Testi

Maksimum adsorpsiyon yapacak hidrojel formülasyonunu belirlemek için % 0, 5, 10 ve 20 monomer içeren hidrojjeller hazırlandı. Bu hidrojjellerin % jelasyon değerleri hesaplandı. Buna göre;

- % 0 monomer içeren hidrojel; % 87.52
- % 5 monomer içeren hidrojel; % 87.42
- % 10 monomer içeren hidrojel; % 89.63
- % 20 monomer içeren hidrojel; % 90.38

IV.3.5. Şişme Testi



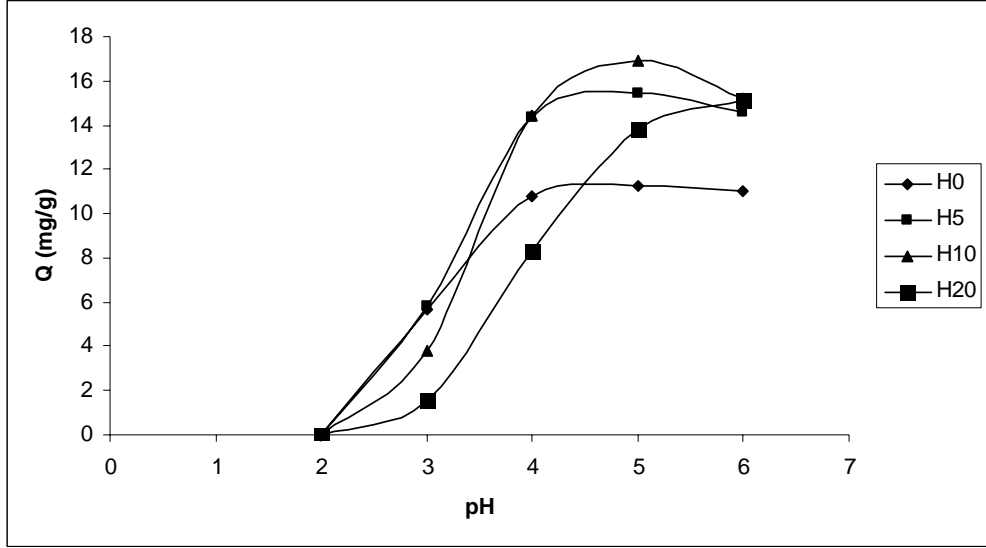
Şekil IV.25. Farklı pH larda % 10 AMPSG içeren P(AMPSG /NVP/AAc/HEMA) hidrojelinin % şişme grafiği

IV.4. ADSORPSİYON

IV.4.1. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.4.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P (AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Pb(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Tablo IV.12 ve Şekil IV.26'da farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



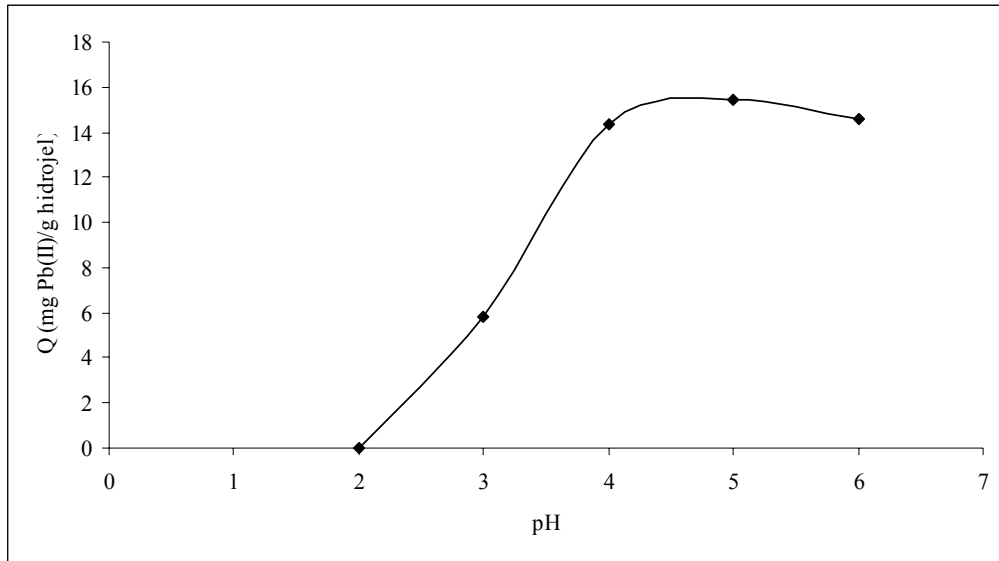
Şekil IV.26. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo IV.12. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojjellerinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

pH	2				3				4				5				6			
Jel adı	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Q1 (mg/g)	0	0	0	0	5.32	6.5	3.96	1.67	11.96	13.57	12.89	8.06	10.27	14.24	17.46	12.70	11.95	14.03	13.57	14.73
Q2 (mg/g)	0	0	0	0	6.24	5.95	3.87	1.66	9.82	14.96	14.50	7.82	12.38	16.20	15.35	14.12	10.54	15.64	15.87	13.93
Q3 (mg/g)	0	0	0	0	5.34	5.01	3.60	1.42	10.46	14.56	15.87	8.97	11.18	15.87	17.93	14.58	10.53	14.10	16.28	16.78
Qort (mg/g)	0	0	0	0	5.64	5.82	3.81	1.58	10.75	14.36	14.42	8.28	11.27	15.43	16.91	13.8	11.04	14.59	15.24	15.15
SS	0	0	0	0	0.53	0.75	0.19	0.14	1.10	0.72	1.49	0.61	1.06	1.05	1.38	0.98	0.82	0.91	1.46	1.47
% BSS	0	0	0	0	9.33	12.94	4.99	8.85	10.19	4.98	10.33	7.35	9.39	6.79	8.14	7.10	7.43	6.23	9.58	9.72

IV.4.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.27’de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH’ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH’larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6’nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6’dan yüksek pH’larda çalışılmamıştır.



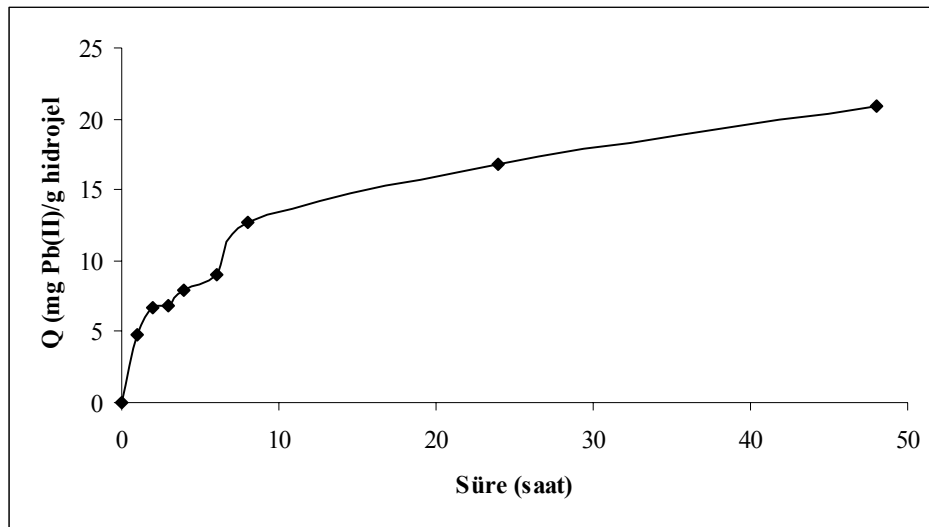
Şekil IV.27. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.4.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm’lik Pb²⁺ çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Şekil IV.28 ve Tablo IV.13’de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Pb(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.13. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
1	4.94	4.51	5.07	4.84	0.02	0.29	5.98
2	6.87	6.39	6.77	6.68	0.03	0.25	3.77
3	7.25	6.85	6.51	6.87	0.03	0.37	5.37
4	7.72	8.69	7.39	7.93	0.04	0.67	8.52
6	8.89	8.57	9.50	8.99	0.04	0.47	5.28
8	11.43	13.65	13.02	12.70	0.06	1.14	9.00
24	18.33	17.07	19.09	18.16	0.08	1.02	6.07
48	22.34	20.64	19.62	20.87	0.10	1.37	6.59



Şekil IV.28. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

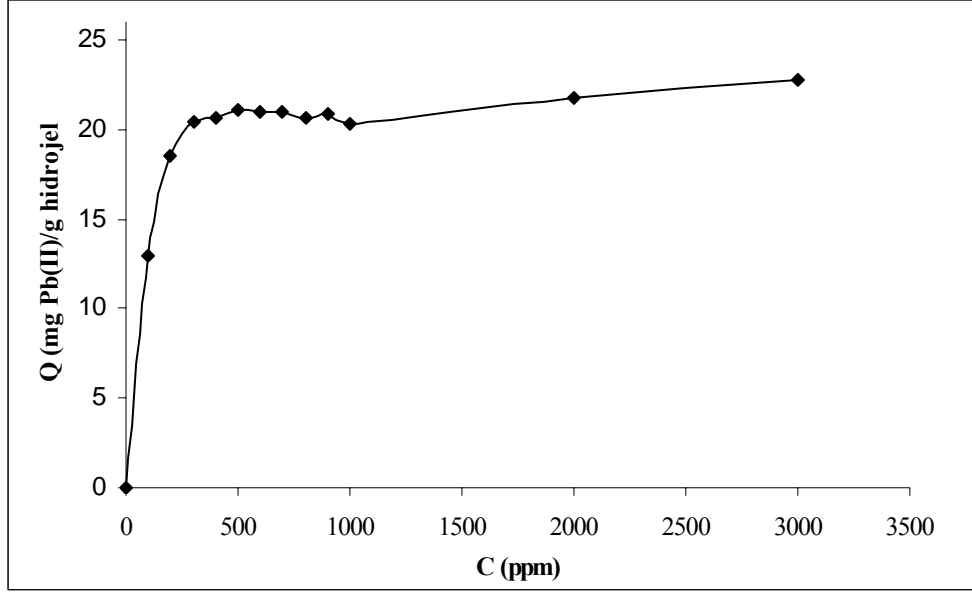
IV.4.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.29 ve Tablo IV.14'de hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltilerde kalan Pb(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin

birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) iyonun miktarı Pb(II) başlangıç derişimine bağlı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20.43 mg/g'dır.

Tablo IV.14. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C (ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
100	11.95	13.52	13.27	12.91	0.06	0.84	6.53
200	17.5	19.19	18.94	18.55	0.09	0.91	4.93
300	22.43	20.33	18.54	20.43	0.10	1.95	9.52
400	19.79	20.82	21.31	20.64	0.09	0.78	3.77
500	21.65	20.2	20.69	21.12	0.10	0.74	3.51
600	21.15	19.91	21.74	20.93	0.10	0.93	4.44
700	22.5	19.86	20.57	20.98	0.10	1.37	6.51
800	19.64	22.35	19.86	20.61	0.09	1.51	7.30
900	18.76	22.02	21.8	20.86	0.10	1.83	8.75
1000	18.95	22.45	19.57	20.32	0.09	1.87	9.19
2000	22.15	21.53	21.46	21.71	0.11	0.38	1.73
3000	23.05	22.58	22.76	22.81	0.11	0.33	1.46

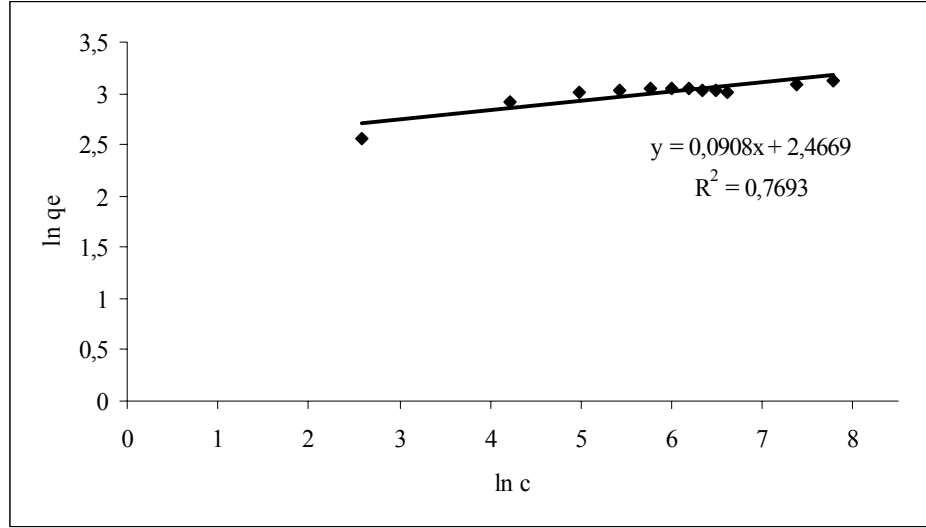


Şekil IV.29. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

IV.2.2.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

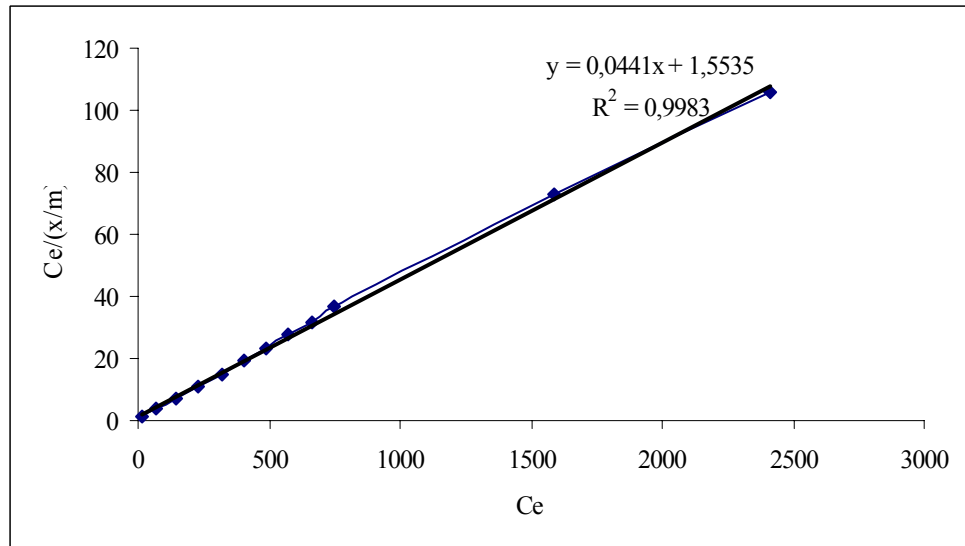
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermleri oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermini incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.30. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminin incelenmesi için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9983 olduğu belirlenmiştir. elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi. Pb(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Pb(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil IV.31. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.4.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSG/AAcNVP/HEMA) hidrojellerine adsorplanmış Pb(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı %99.72-97.59 olarak belirlenmiştir. P(AMPSG/AAcNVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak, 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

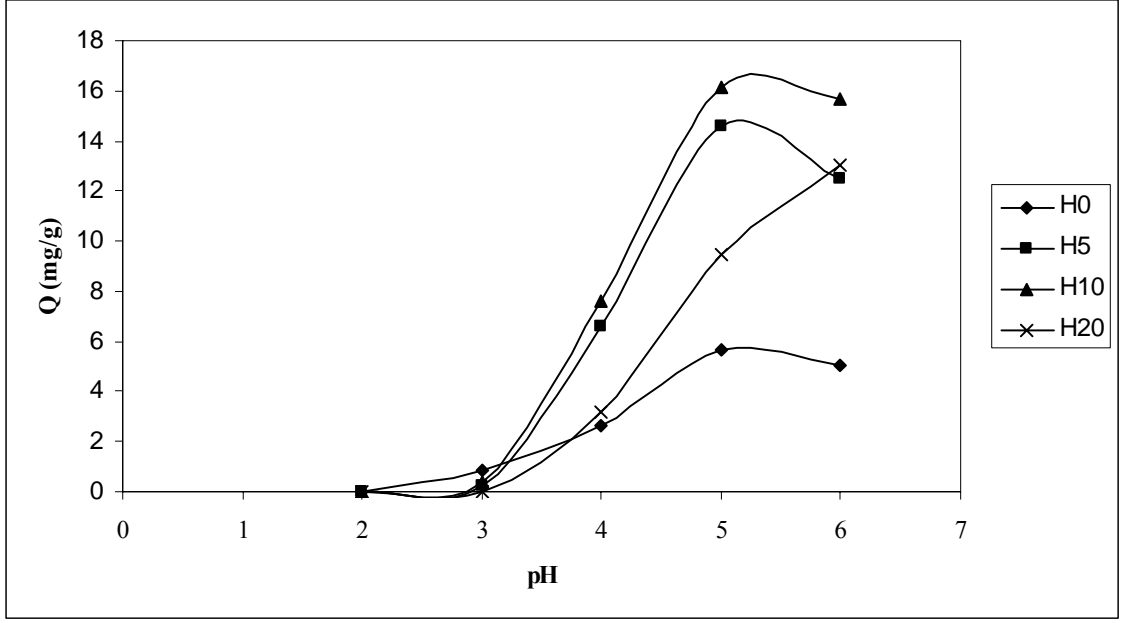
Tablo IV.15. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Pb(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	27.35	99.72
2	27.12	99.47
3	26.84	98.80
4	26.42	98.12
5	26.58	97.59

IV.4.2. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.4.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Cd(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Tablo IV.12 ve Şekil IV.32 'da farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



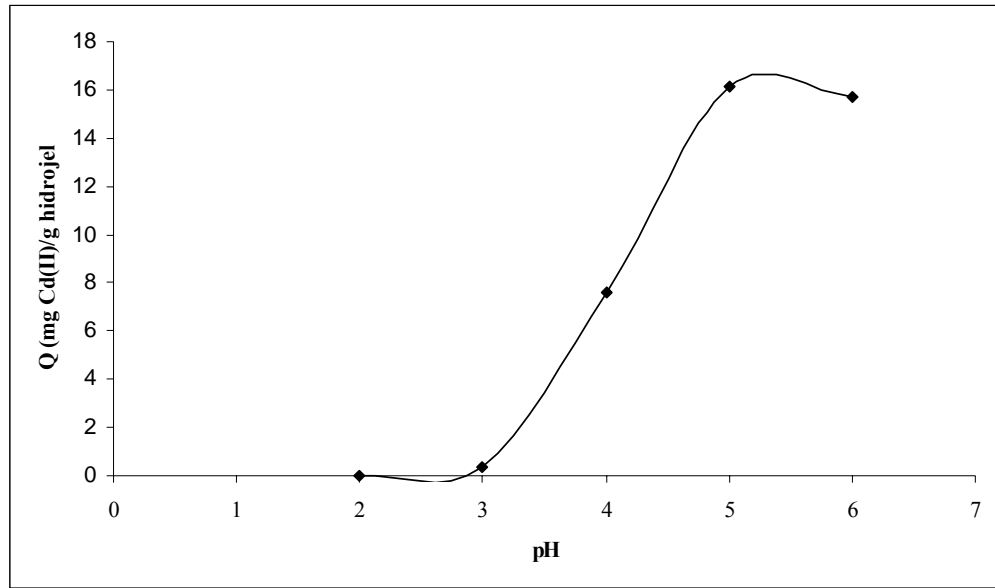
Şekil IV.32. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo IV.16. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSG/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

pH	2				3				4				5				6			
Jel adı	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Q1 (mg/g)	0	0	0	0	0.81	0.22	0.41	0	2.57	7.92	6.92	8.06	5.42	12.96	15.38	8.87	4.83	12.11	14.96	12.92
Q2 (mg/g)	0	0	0	0	0.85	0.19	0.38	0	3.10	7.57	8.02	7.82	6.03	15.76	16.43	9.56	5.77	13.42	15.92	13.54
Q3 (mg/g)	0	0	0	0	0.80	0.18	0.33	0	2.33	7.22	7.71	8.97	5.49	15.05	16.56	9.91	4.59	12.21	16.07	12.69
Qort(mg/g)	0	0	0	0	0.82	0.20	0.37	0	2.67	7.57	7.73	3.21	5.65	14.59	16.12	9.45	5.06	12.52	15.68	13.05
SS	0	0	0	0	0.02	0.02	0.04	0	0.39	0.35	0.57	0.31	0.33	1.46	0.65	0.53	0.62	0.63	0.61	0.44
% BSS	0	0	0	0	3.01	8.80	11.32	0	14.72	4.62	7.59	9.79	5.93	9.99	4.01	5.64	12.35	5.01	3.86	3.78

IV.4.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.33’de hidrojelere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH’ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH’larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6’nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6’dan yüksek pH’larda çalışılmamıştır.



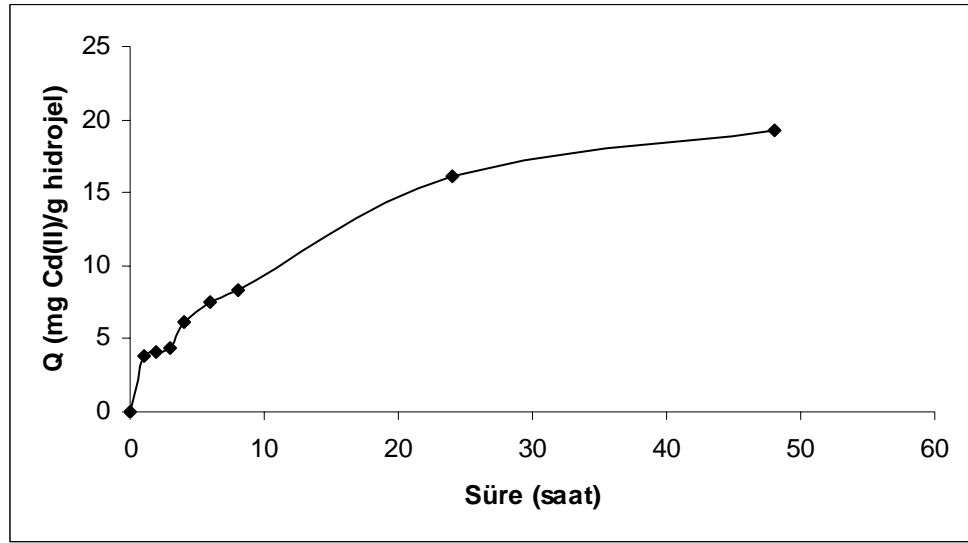
Şekil IV.33. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.4.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) hidrojelere Cd(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm’lik Cd^{2+} çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Şekil IV.34 ve Tablo IV.17’de hidrojelere Cd(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Cd(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.17. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Q _{ort} (mg/g)	Q _{ort} (mmol)	SS	% BSS
1	3.98	4.01	3.46	3.82	0.03	0.31	8.16
2	3.89	4.29	4.17	4.11	0.04	0.20	4.90
3	4.68	4.53	4.09	4.44	0.04	0.30	6.79
4	6.21	6.01	6.22	6.15	0.05	0.12	1.96
6	6.93	8.13	7.333	7.48	0.07	0.62	8.23
8	8.23	8.83	8.19	8.39	0.08	0.36	4.27
24	16.27	16.14	15.91	16.11	0.14	1.69	10.52
48	18.96	19.87	18.91	19.24	0.17	0.53	2.79



Şekil IV.34. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

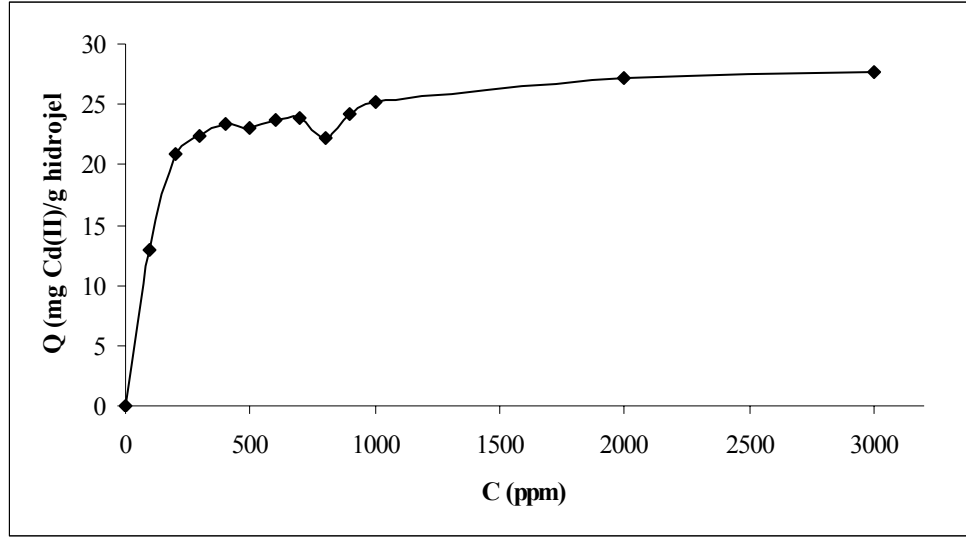
IV.4.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.35 ve Tablo IV.18'de hidrojjellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojjellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltide kalan Cd(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi

için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin birim kütlesi başına adsorplanan Cd(II) iyonun miktarı Cd (II) başlangıç derişimine bağılı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 22.32 mg/g'dır.

Tablo IV.18. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C (ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SSD	% BSS
100	12.04	13.2	13.78	13.00	0.12	0.89	6.81
200	19.73	22.18	20.85	20.92	0.17	1.23	5.87
300	23.68	22.71	20.8	22.32	0.20	1.47	6.58
400	24.46	22.92	22.84	23.40	0.21	0.91	3.89
500	23.58	20.86	24.50	22.98	0.20	1.89	8.23
600	24.68	22.82	23.68	23.73	0.21	0.93	3.94
700	22.11	25.27	24.15	23.85	0.21	1.61	6.73
800	20.28	22.58	23.61	22.16	0.20	1.71	7.60
900	25.79	24.5	22.12	24.14	0.21	1.86	7.71
1000	25.63	25.08	27.02	25.25	0.22	0.99	3.95
2000	25.90	28.64	26.78	27.10	0.24	1.39	5.16
3000	29.57	25.93	27.52	27.75	0.25	2.57	9.28

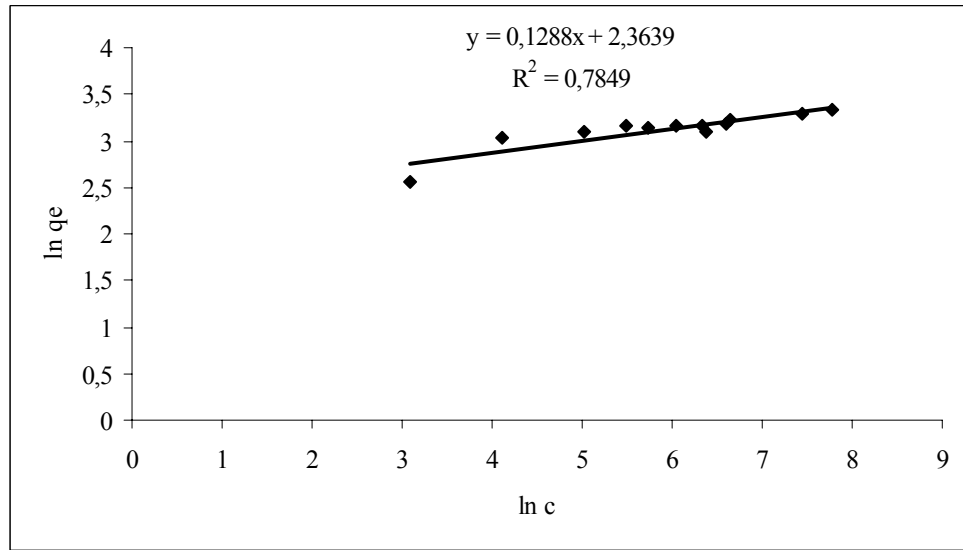


Şekil IV.35. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

IV.4.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

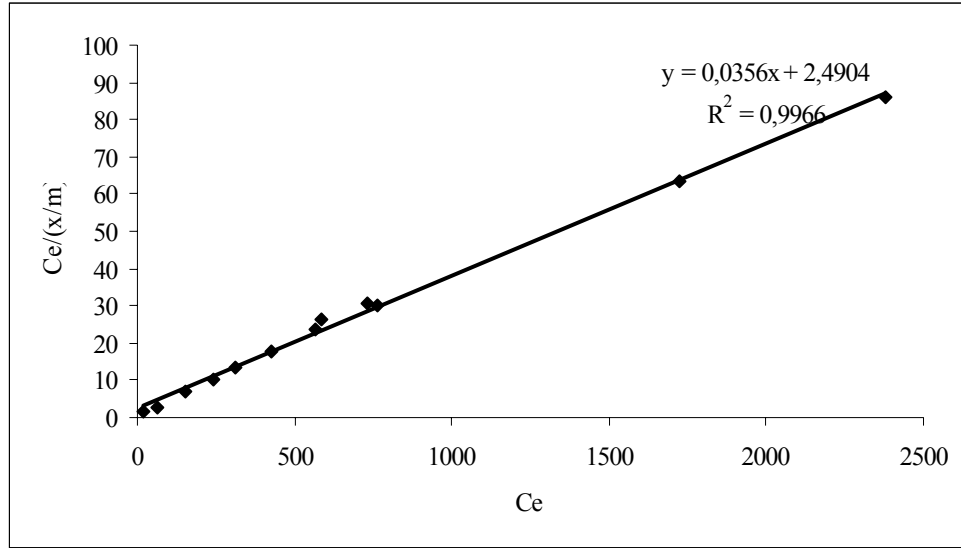
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermleri oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermini incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.36. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminin incelenmesi için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9966 olduğu belirlenmiştir. elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi. Cd(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Cd(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



şekil. IV.37. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde. adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSG/AAcNVP/HEMA) hidrojjellerine adsorplanmış Cd(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak geręekleřtirilmiřtir. Desorpsiyon oranı %94.03 olarak belirlenmiştir. P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjellerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak. 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görölmüştür.

Tablo IV.19. Cd(II) adsorpsiyonu yapmış P (AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojjellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Cd(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	27.35	94.03
2	27.11	93.91
3	26.98	93.02
4	26.91	92.06
5	26.99	92.32

IV.4.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojjellerin adsorplanma kapasiteleri belirlemek için sentetik atık su hazırlanmıştır. Sentetik atık suyun hazırlanması; her bir metal iyonundan 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH 5 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır.

Tablo IV.20. P(AMPSTU/AAC/NVP/HEMA) hidrojjellerinin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri

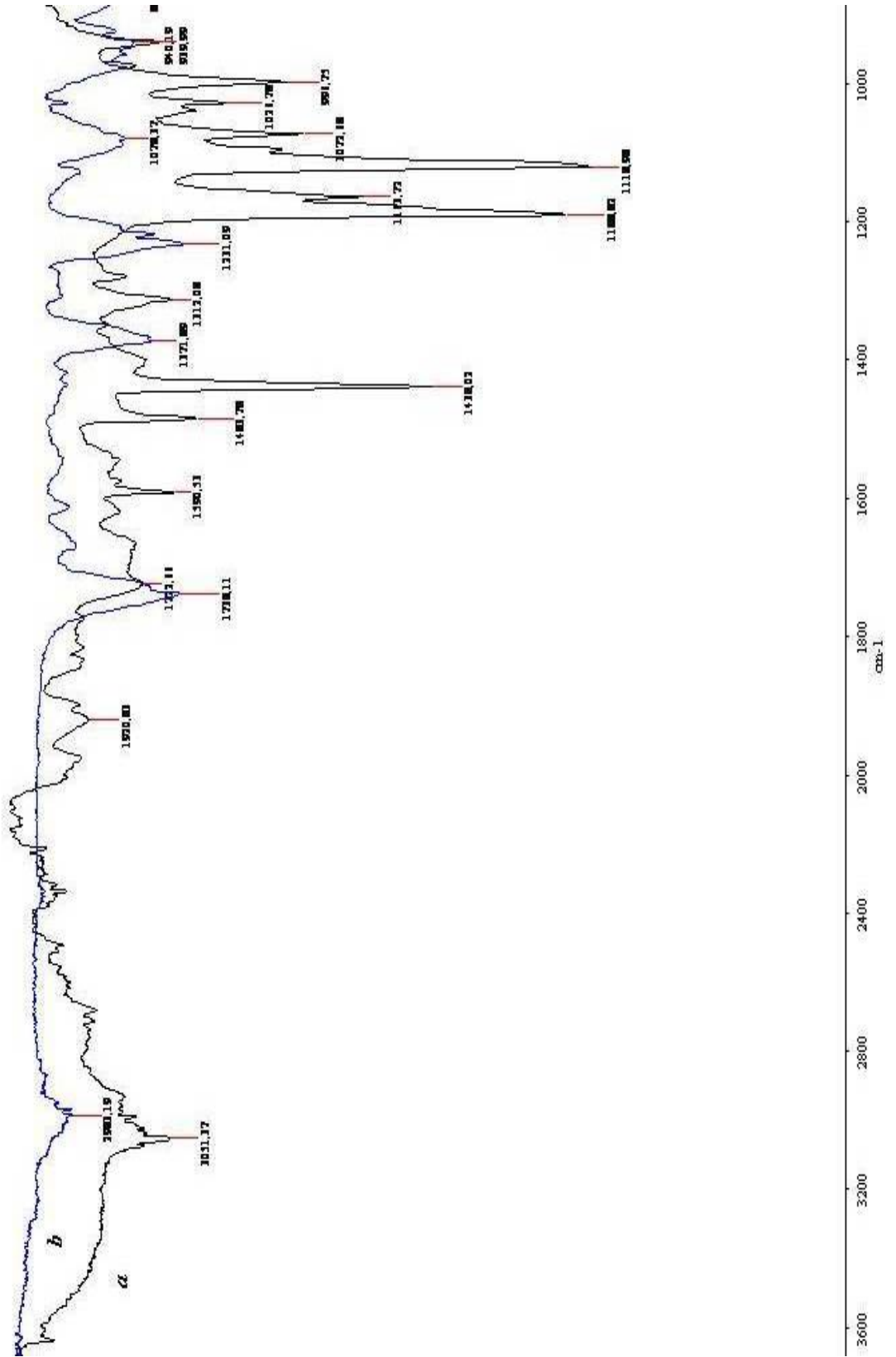
Metal İyonu	Q 1 (mmol/g)	Q 2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	%BSS
Pb(II)	0.041	0.041	0.046	0.043	0.003	6.629
Cd(II)	0.004	0.003	0.005	0.004	0.001	24.644
Hg(II)	0.055	0.055	0.054	0.055	0.001	1.19
Au(III)	0.019	0.013	0.017	0.017	0.003	18.467
Toplam	0.119	0.112	0.122	0.118	0.005	4.325

IV.5. ÜRE MODİFİYE AMPS MONOMERİNİN VE P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU

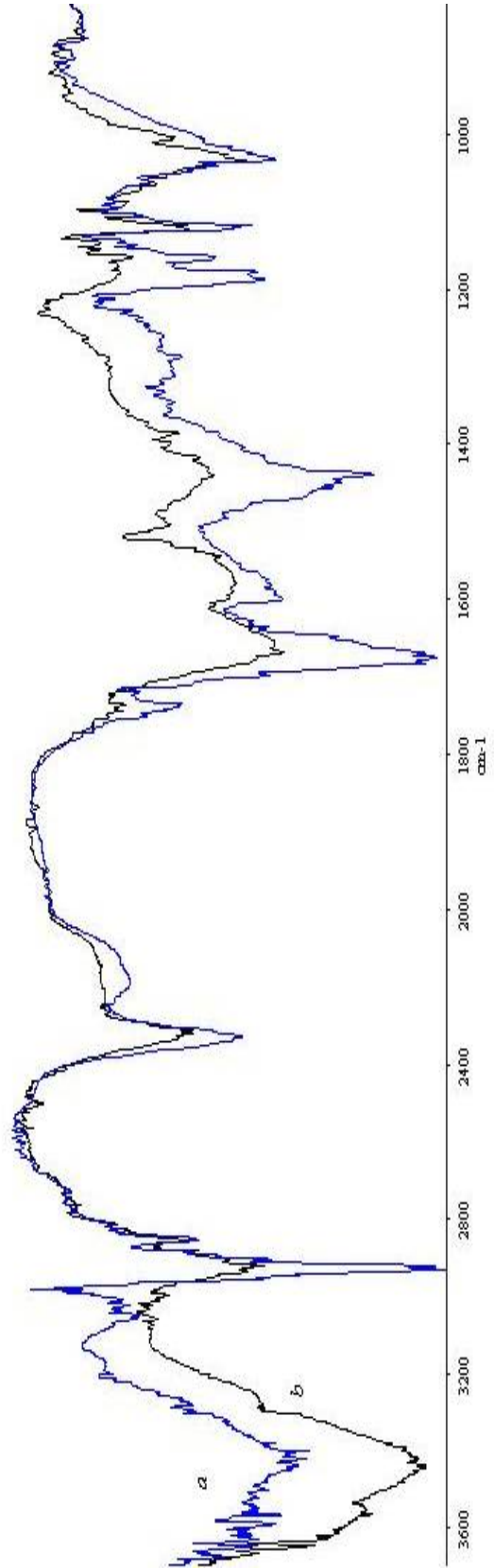
IV.5.1. FTIR Analizi

Bölüm III.3.1.'de anlatılan yöntemle sentezlenen AMPSU monomerinin yapı aydınlatılması FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır. AMPSU monomerine ait FT-IR spektrumu Şekil IV.34'de görülmektedir.

Şekil IV.38'de verilen spektrum incelendiğinde $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de -NH- bağına ait titreşim bandları bulunmaktadır. 3051 cm^{-1} 'de AMPS'den gelen -C-H - alifatik titreşim bandları görülmektedir. 1722 cm^{-1} 'de AMPS yapısında bulunan -C=O- grubuna ait titreşim bandı görülmektedir. 1312 ve 1118cm^{-1} 'deki titreşim bandı AMPS'de bulunan simetrik sulfon gruplarından gelmektedir [72-77].



Şekil IV.38. Üre modifiye AMPS monomerinin FT-IR spektrumu . a; AMPSU. b; AMPS



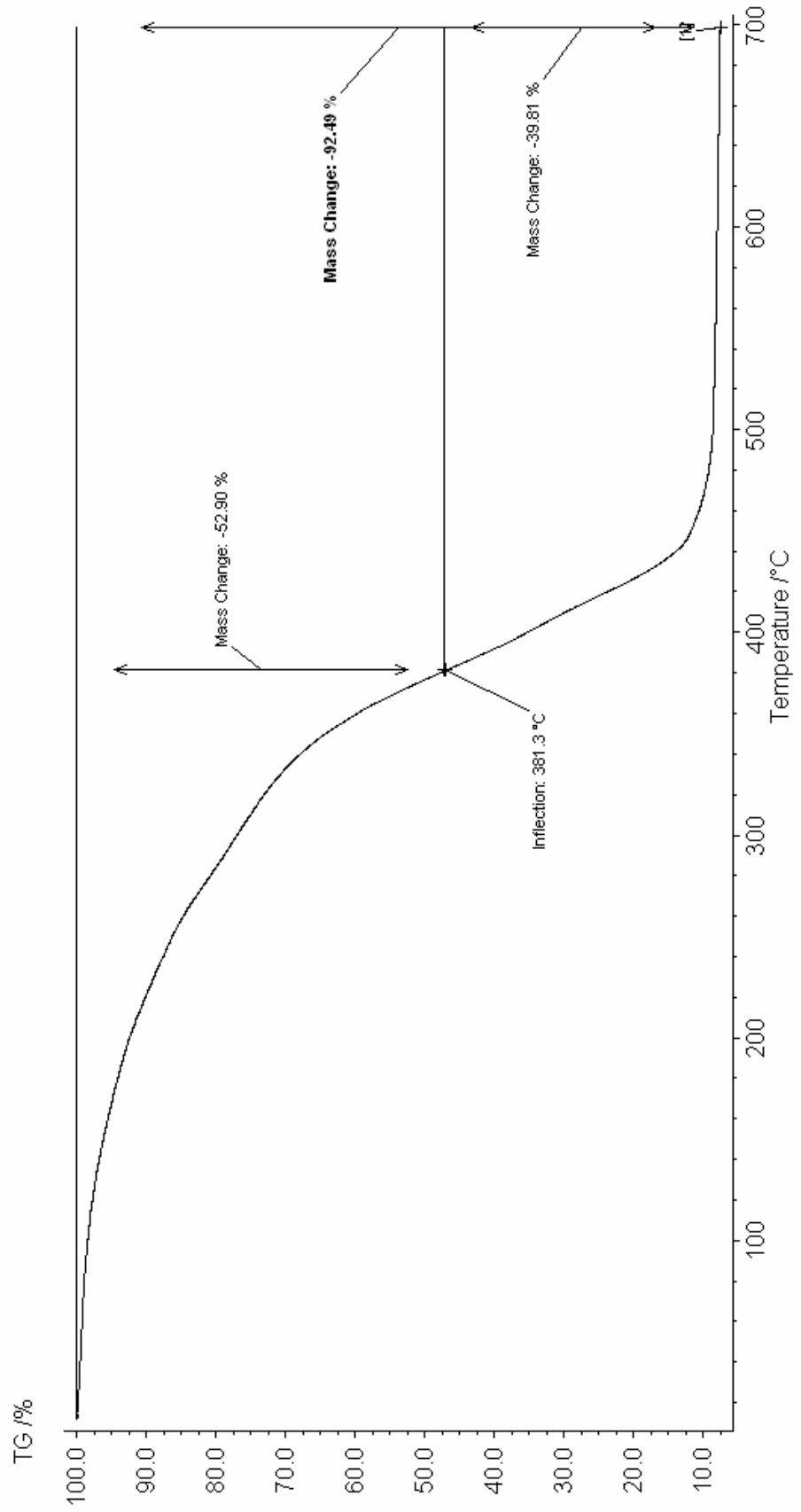
Şekil IV.39. IR spektrumları a; P(AMPSU/Aac/NVP/HEMA) hidrojel. b; Cd(II) adsorplamış P(AMPSU/Aac/NVP/HEMA) hidrojel

IV.5.2. TG Analizi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonlarının TG analizleri NETZCH marka STA 409 CD cihazı kullanılarak yapılmıştır. N₂ atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 700°C'ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. Bu analizler Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde yapılmıştır. P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait analiz sonuçları Şekil IV.40 ve Tablo IV.21'de görülmektedir.

Tablo IV.21. P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerine ait TGA sonuçları

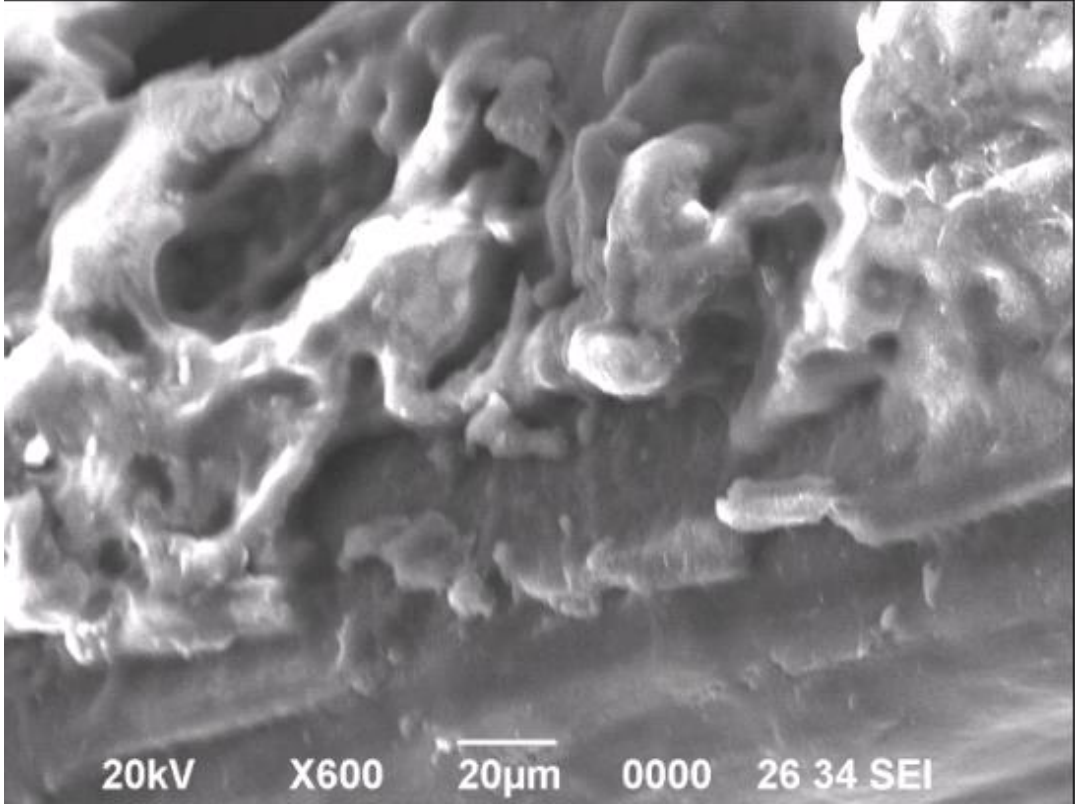
Örnek Kodu	%10 Ağırlık Kaybı	Ana Kütle Kaybı	% Kül Miktarı
P(AMPSU/NVP /AAc/HEMA)	225 °C	403°C (Kalan %35. bozunan %65)	7.51



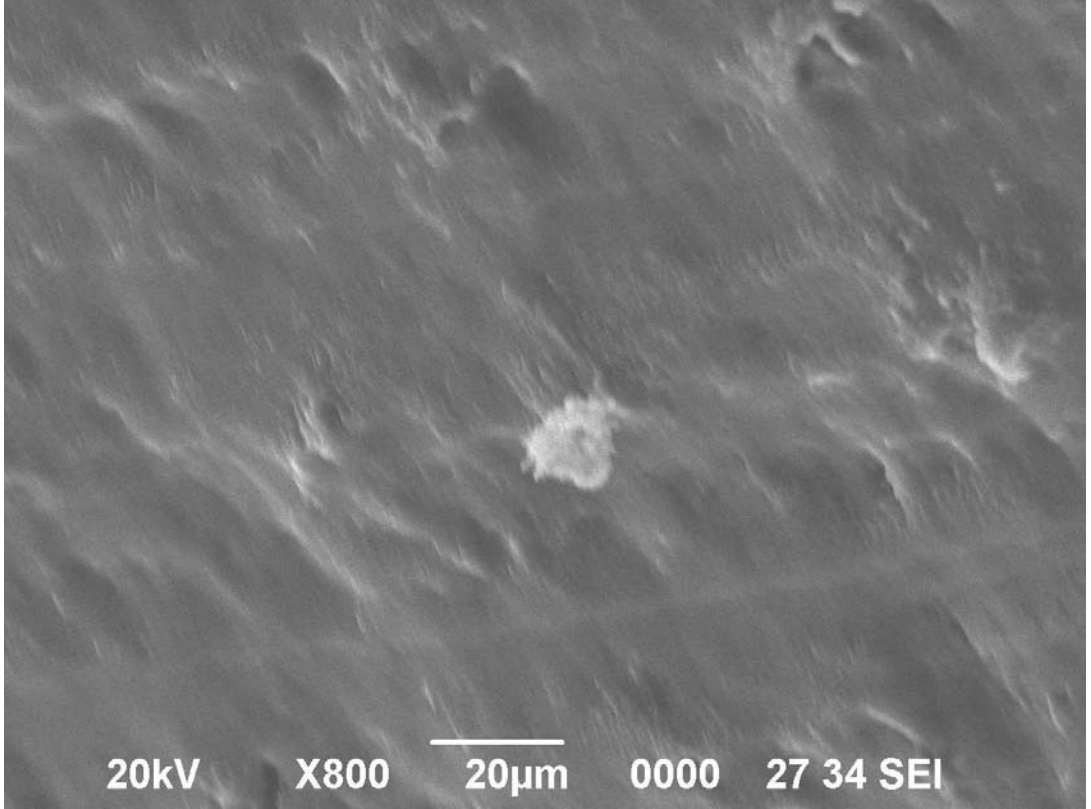
Şekil IV.40. P(AMPSU /NVP/AAC/HEMA) Hidrojellerine ait TG analiz sonuçları

IV.5.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil IV.41 ve Şekil IV.42'deki fotoğraflar fotopolimerizasyon sonucunda elde edilen hidrojellerin içyapılarının incelenebilmesi için hidrojeller kırılarak alınmıştır. Kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojin düzgün gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil IV.41. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine ait SEM fotoğrafı



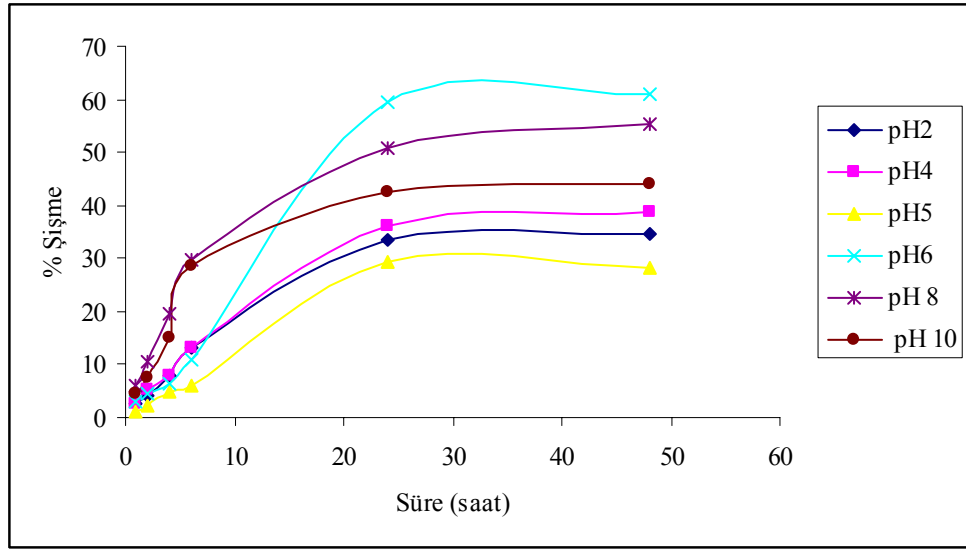
Şekil IV.42. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojjlerinin kırık yüzeyden alınmış SEM fotoğrafı

IV.5.4. Jelleşme Testi

Maksimum adsorpsiyon yapacak hidrojel formülasyonunu belirlemek için % 0, 5, 10 ve 20 monomer içeren hidrojjeller hazırlandı. Bu hidrojjellerin % jelasyon değerleri hesaplandı. Buna göre;

- % 0 monomer içeren hidrojel; % 86.77
- % 5 monomer içeren hidrojel; % 87.62
- % 10 monomer içeren hidrojel; % 88.73
- % 20 monomer içeren hidrojel; % 89.98

IV.5.5. Şişme Testi



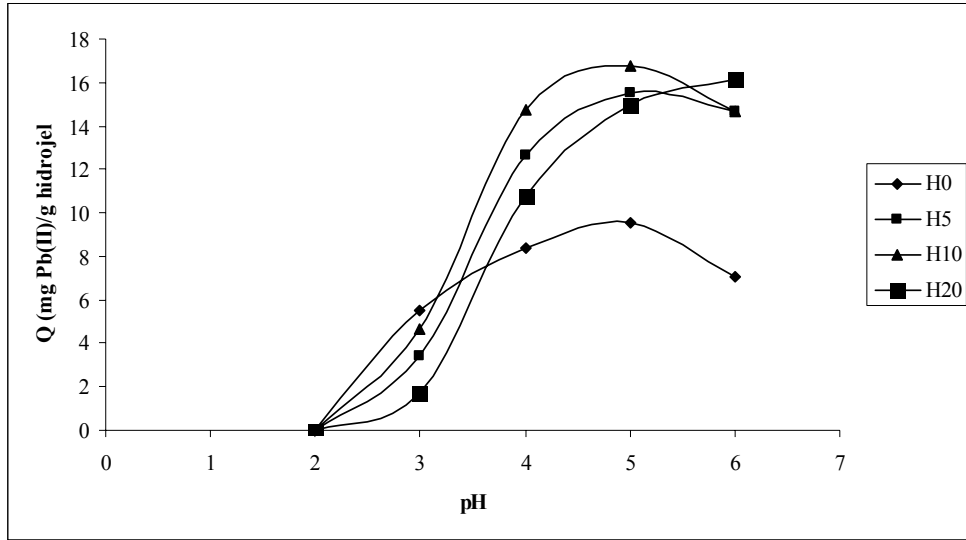
Şekil IV.43. Farklı pH larda % 10 AMPSU içeren P(AMPSU /NVP/AAc/HEMA) hidrojelinin % şişme grafiği

IV.6. ADSORPSİYON

IV.6.1. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.6.1.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P (AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Pb(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Tablo IV.22 ve Şekil IV.44'de farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



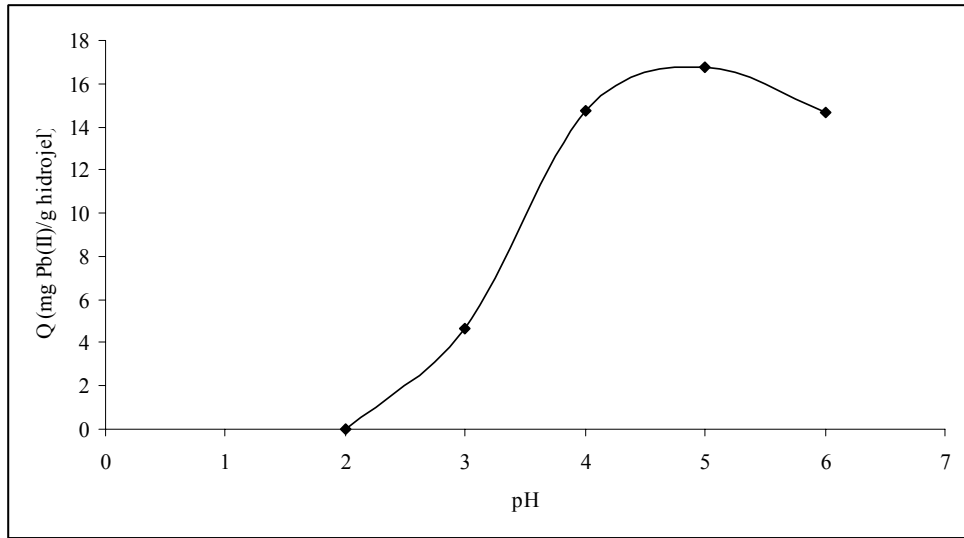
Şekil IV.44. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAC/HEMA) hidrojelinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo IV.22. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

pH	2				3				4				5				6			
Jel adı	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Q1 (mg/g)	0	0	0	0	5.73	3.31	4.37	1.66	8.96	13.69	14.11	9.03	10.23	14.89	17.83	15.46	7.02	15.13	14.59	16.63
Q2 (mg/g)	0	0	0	0	6.07	3.35	5.02	1.60	8.30	12.15	15.21	10.72	8.87	15.83	16.19	14.65	6.63	13.98	15.36	14.99
Q3 (mg/g)	0	0	0	0	5.39	3.47	4.55	1.78	7.96	12.11	14.84	12.56	9.58	15.77	16.17	14.83	7.54	14.86	13.95	16.75
Qort (mg/g)	0	0	0	0	5.49	3.38	4.65	1.68	8.41	12.65	14.72	10.77	9.56	15.49	16.73	14.98	7.06	14.67	16.43	16.12
SS	0	0	0	0	0.34	0.08	0.34	0.09	0.51	0.89	0.56	1.77	0.68	0.53	0.95	0.43	0.46	0.59	0.71	0.98
%BSS	0	0	0	0	6.23	2.49	7.27	5.35	6.04	7.10	3.78	16.43	7.16	3.39	5.66	2.85	6.46	4.08	4.82	6.08

IV.6.1.2. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.45’de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH’ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH’larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6’nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6’dan yüksek pH’larda çalışılmamıştır.



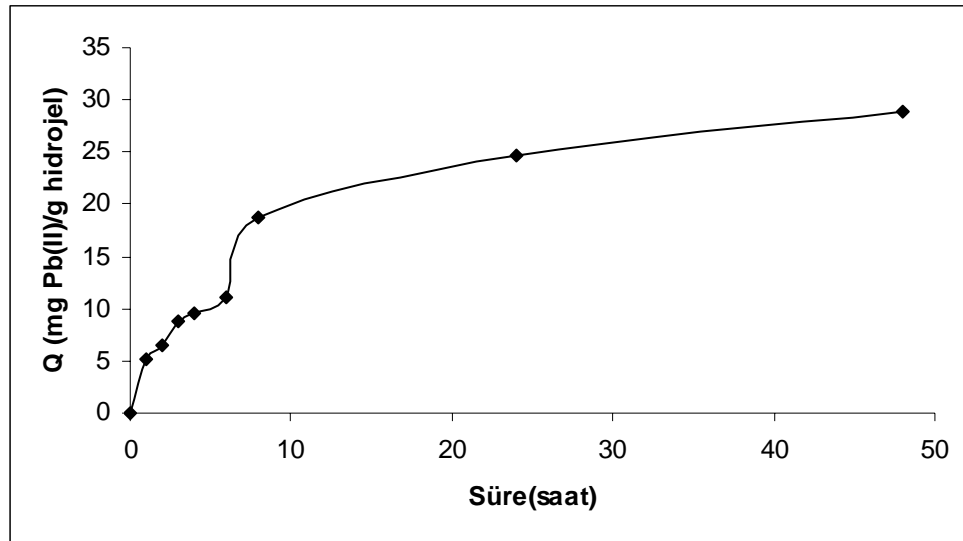
Şekil IV.45. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.6.1.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm’lik Pb²⁺ çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Tablo IV.23 ve Şekil IV. 46’da hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Pb(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.23. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
1	5.51	5.15	4.80	5.15	0.03	0.36	6.95
2	6.99	6.42	6.18	6.53	0.03	0.41	6.36
3	7.70	8.95	9.52	8.72	0.04	0.93	10.6
4	9.87	8.88	9.67	9.47	0.05	0.52	5.51
6	12.09	10.50	10.95	11.18	0.05	0.82	7.31
8	18.70	17.92	19.42	18.68	0.09	0.75	4.02
24	26.23	22.73	25.34	24.77	0.12	1.82	7.35
48	29.03	28.12	29.76	28.97	0.14	0.82	2.83



Şekil IV.46. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

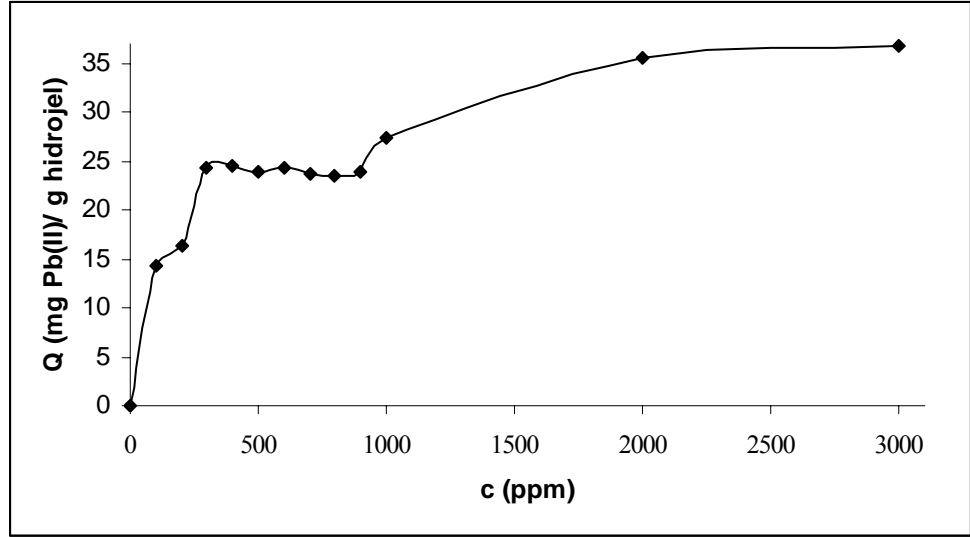
IV.6.1.4. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.47 ve Tablo IV.24'de hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojelere muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltilerde kalan Pb(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin

birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) iyonun miktarı Pb(II) başlangıç derişimine bağı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24.32 mg/g'dır.

Tablo IV.24. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C(ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
100	13.95	14.63	14.22	14.36	0.07	0.34	2.38
200	23.57	23.44	22.92	16.31	0.08	0.34	2.11
300	25.75	24.58	22.62	24.32	0.12	1.58	6.50
400	23.96	25.16	24.38	24.49	0.12	0.61	2.49
500	24.71	24.7	21.11	23.91	0.11	2.07	8.68
600	24.16	23.96	24.66	24.26	0.12	0.36	1.47
700	24.06	23.96	23.35	23.79	0.12	0.39	1.62
800	25.58	22.21	22.68	23.49	0.11	1.83	7.77
900	24.49	22.51	24.88	23.96	0.11	1.27	5.30
1000	25.37	29.22	27.68	27.42	0.13	1.93	7.06
2000	31.05	29.86	30.58	30.49	0.15	0.59	1.95
3000	33.1	32.69	32.74	32.89	0.16	0.29	0.89

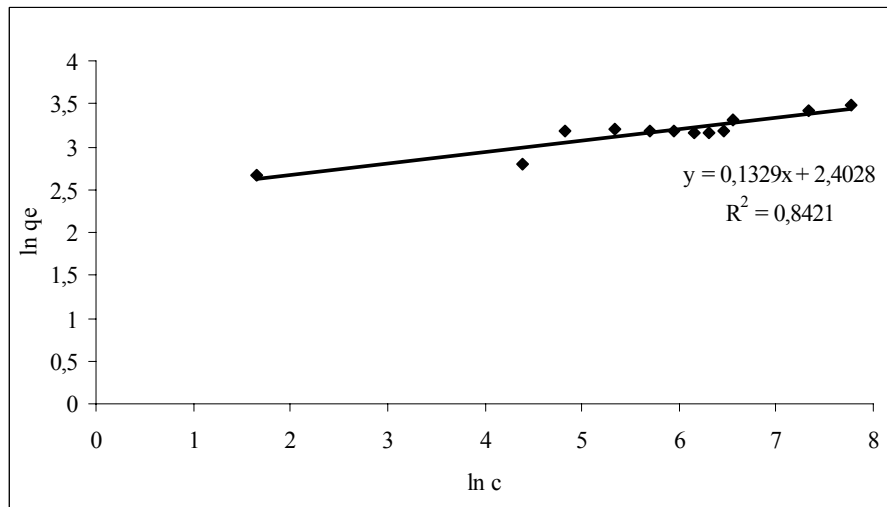


Şekil IV.47. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

IV.6.1.5. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermine Uygulanabilirliği

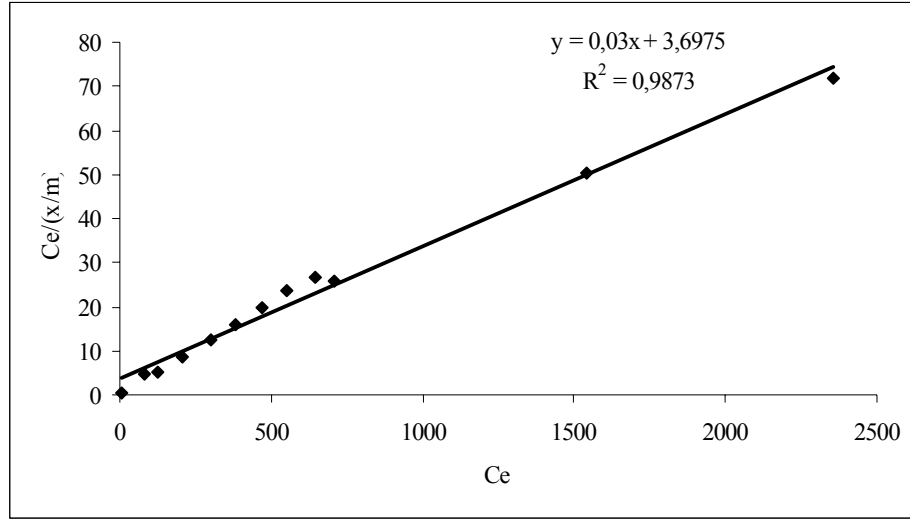
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermi oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.48. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminin incelenmesi için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9873 olduğu belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi, Pb(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Pb(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil IV.49. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel üzerine Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.6.1.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSU/AAcNVP/HEMA) hidrojel üzerine adsorplanmış Pb(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı %99.74-97.87 olarak belirlenmiştir. P(AMPSU/AAcNVP/HEMA) hidrojelünün tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak, 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

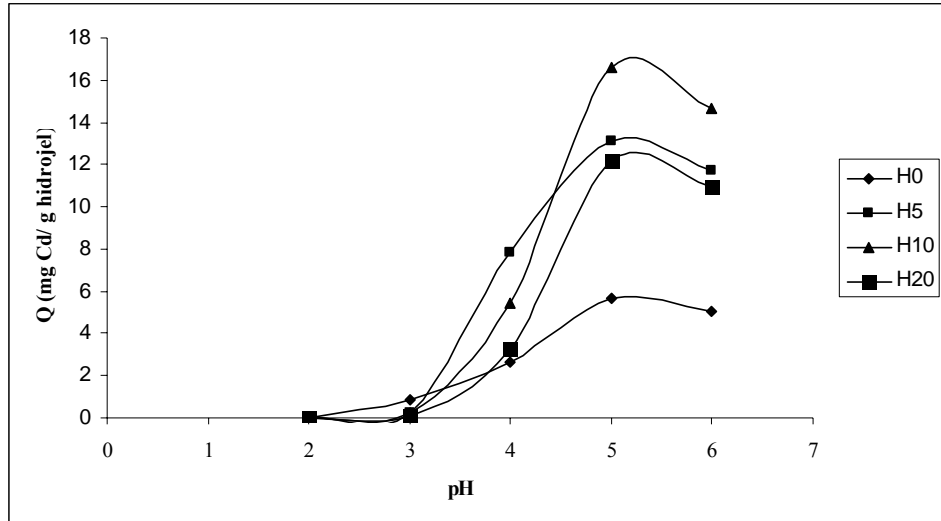
Tablo IV.25. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P (AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Pb(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	20.86	99.74
2	20.72	99.13
3	19.56	98.56
4	19.28	98.02
5	19.32	97.87

IV.6.2. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) Hidrojelleri ile Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

IV.6.2.1. Maksimum Adsorpsiyon Yapan Hidrojel Formülasyonunun Belirlenmesi

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlenmesi için %0, %5, %10 ve %20 monomer içeren P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller farklı pH'larda hazırlanan 100 ppmlik Cd(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de karıştırılmıştır. Tablo IV.26 ve Şekil IV.50'de farklı %'lerde monomer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir.



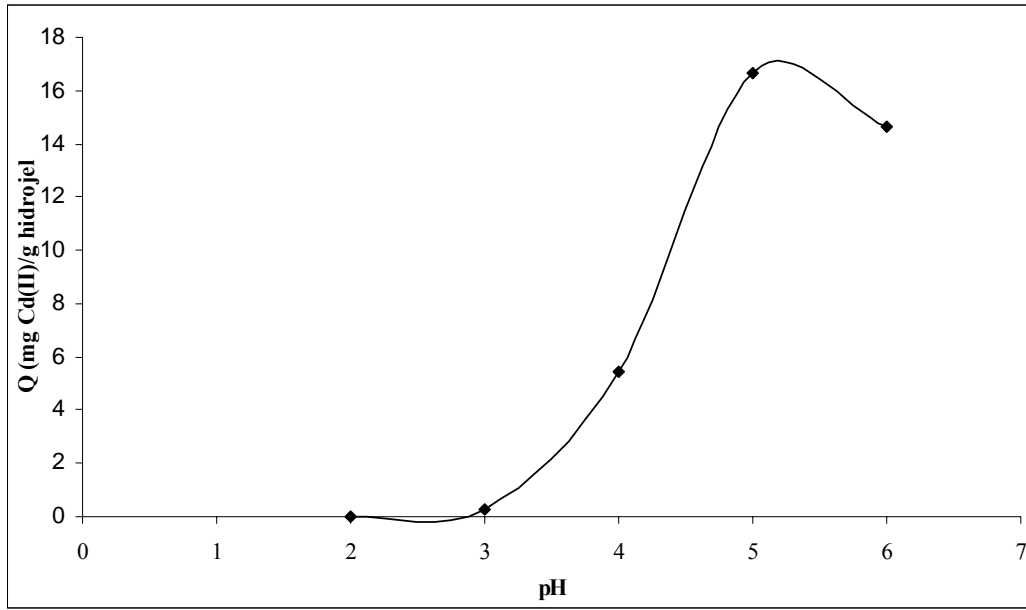
Şekil IV.50. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) hidrojellerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo IV.26. Farklı formülasyonlardaki P(AMPSU/NVP/AAc/HEMA) hidrojenlerinin çeşitli pH'lardaki Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

pH	2				3				4				5				6			
Jel adı	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20	H0	H5	H10	H20
Q1 (mg/g)	0	0	0	0	0.11	0.26	0.26	0.11	2.49	8.13	6.03	2.90	5.39	12.63	11.92	12.89	4.79	12.68	13.76	13.68
Q2 (mg/g)	0	0	0	0	0.13	0.27	0.22	0.12	2.68	7.28	5.13	3.57	6.13	14.19	13.01	10.39	4.34	11.07	15.35	14.27
Q3 (mg/g)	0	0	0	0	0.12	0.23	0.28	0.10	2.85	8.04	4.69	3.36	5.43	12.61	11.09	13.35	5.45	11.29	14.79	14.77
Qort (mg/g)	0	0	0	0	0.12	0.26	0.26	0.11	2.67	7.82	5.44	3.28	5.65	13.14	16.64	12.21	5.06	11.68	14.64	10.91
SS	0	0	0	0	0.01	0.20	0.03	0.01	0.18	0.46	0.67	0.34	0.41	0.90	0.96	1.59	0.34	0.87	0.81	0.55
%BSS	0	0	0	0	4.55	6.59	12.58	12.09	6.75	5.92	12.27	10.37	7.34	6.88	5.78	12.99	6.74	7.47	5.51	5.00

IV.6.2.2. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkidir. Şekil IV.51’de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH’ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH’ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH’larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6’nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6’dan yüksek pH’larda çalışılmamıştır.



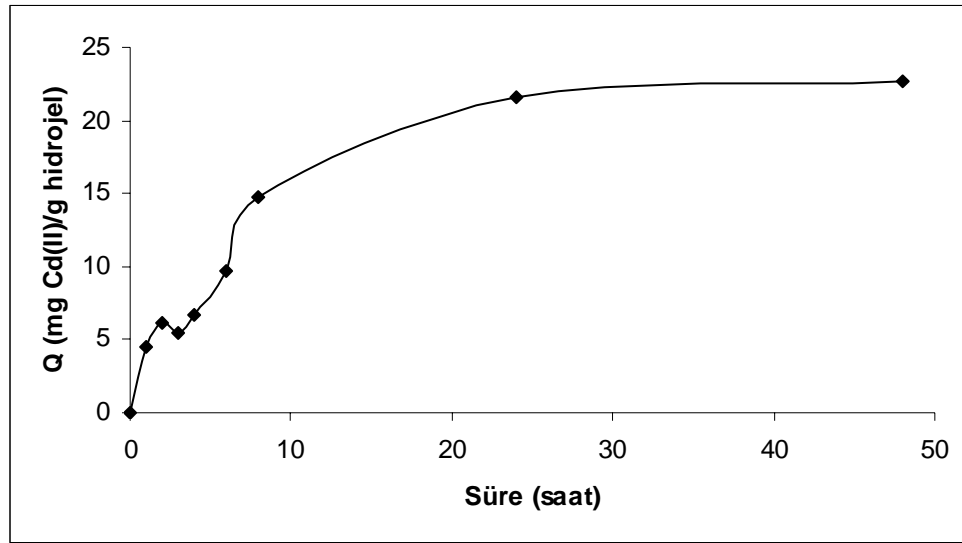
Şekil IV.51. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

IV.6.2.3. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında pH 5 tampon çözeltisinde hazırlanmış 500 ppm’lik Cd²⁺ çözeltisinden farklı sürelerde hidrojellerle muamele edilmek kaydıyla 10 ml ilave edilip karıştırılmıştır. Tablo IV.27 ve Şekil IV.52’de hidrojellere Cd(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı, hidrojeldeki fonksiyonel grupların Cd(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo IV.27. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Q _{ort} (mg/g)	Q _{ort} (mmol)	SS	% BSS
1	4.09	5.08	4.56	4.55	0.04	0.49	10.91
2	5.79	6.68	5.87	6.11	0.05	0.49	8.02
3	5.52	5.91	4.69	5.46	0.05	0.48	8.74
4	7.09	6.31	6.68	6.71	0.06	0.55	8.21
6	9.22	8.97	10.81	9.67	0.09	0.99	10.30
8	15.64	13.25	15.27	14.72	0.13	1.29	8.76
24	22.35	21.6	20.91	21.62	0.19	0.72	3.32
48	23.50	21.75	22.70	22.65	0.20	0.87	3.86



Şekil IV.52. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

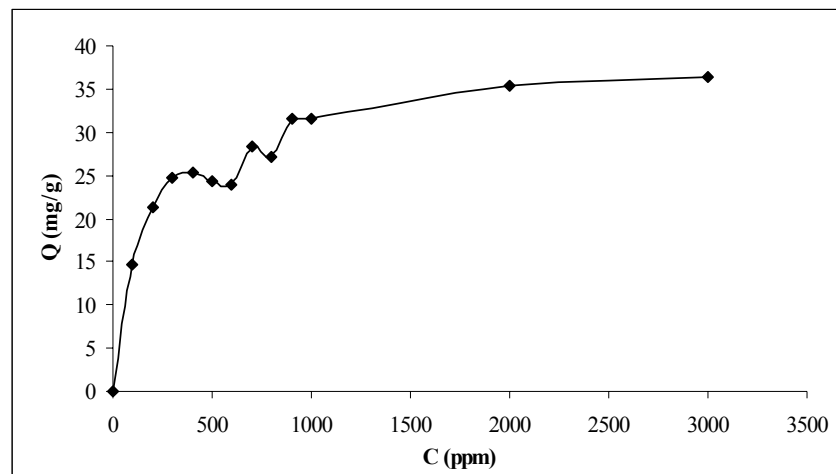
IV.6.2.4. Cd(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

Şekil IV.53 ve Tablo IV.28’de hidrojellerin adsorpsiyon kapasitesi görülmektedir. pH 5 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Cd(II) çözeltileri 24 saat süre ile hidrojellerle muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltide kalan Cd(II) iyonu konsantrasyonunun belirlenmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Polimerin

birim kütlesi başına adsorplanan Cd(II) iyonun miktarı Cd (II) başlangıç derişimine bağlı olarak artmaktadır. Hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24.68 mg/g'dır.

Tablo IV.28. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

C(ppm)	Q1 (mg/g)	Q2 (mg/g)	Q3 (mg/g)	Qort (mg/g)	Q ort (mmol)	SS	% BSS
100	14.38	15.40	13.98	14.59	0.13	0.73	5.03
200	19.67	21.17	23.02	21.29	0.19	1.68	7.88
300	24.91	25.39	23.75	24.68	0.22	0.84	3.40
400	23.61	25.81	26.31	25.24	0.23	1.44	5.69
500	25.35	23.96	23.86	24.39	0.22	0.83	3.41
600	24.68	22.86	24.43	23.99	0.21	0.98	4.10
700	27.86	29.03	28.16	28.35	0.25	0.61	2.15
800	26.98	27.57	26.72	27.09	0.24	0.41	1.51
900	32.37	30.38	31.72	31.49	0.28	1.01	3.22
1000	31.96	32.72	29.90	31.54	0.28	1.47	4.67
2000	34.58	36.75	34.79	35.38	0.31	1.19	3.38
3000	35.79	37.05	35.92	36.42	0.32	0.89	2.46

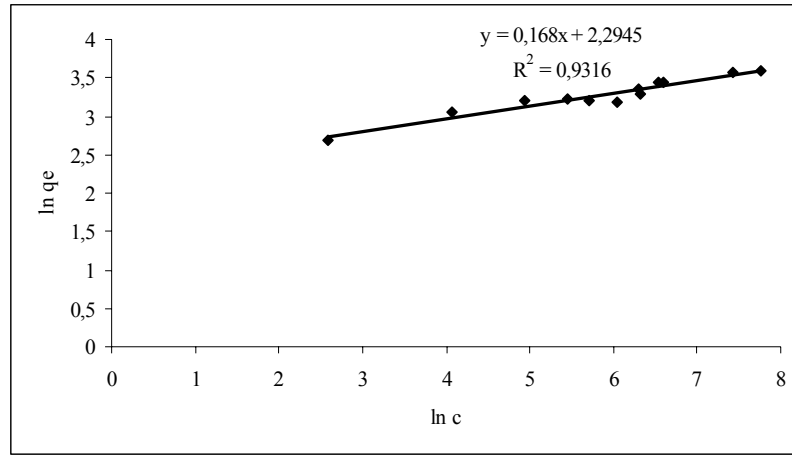


Şekil IV.53. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonuna başlangıç iyon konsantrasyonunun etkisi

IV.6.2.5. Cd(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermine Uygulanabilirliği

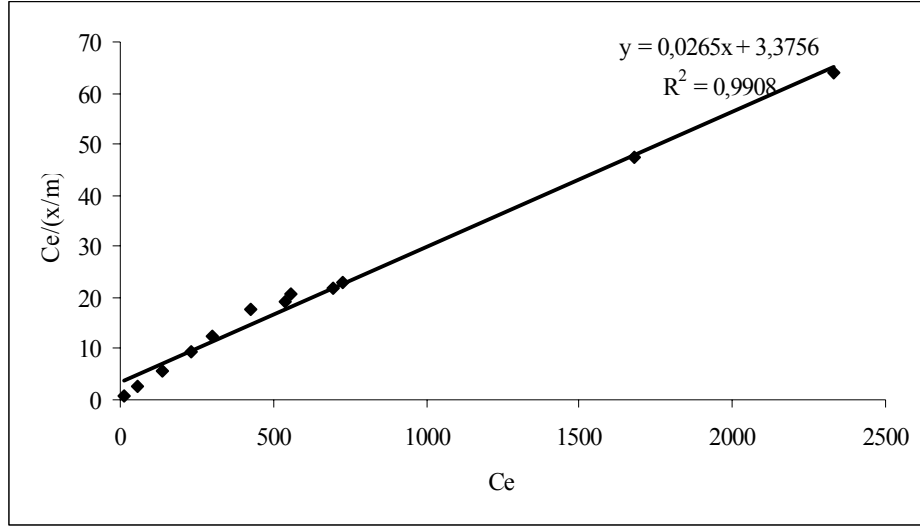
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermi oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi incelemek için $\ln C_e$ 'e karşı $\ln q_e$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının oldukça küçük olması adsorbent yüzeyine Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uymadığını göstermektedir.



Şekil IV.54. P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izotermi incelemek için $C_e/(x/m) - C_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0.9908 olduğu belirlenmiştir. elde edilen değerlerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi. Cd(II)'nin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir eşitliğine uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu da Cd(II)'in hidrojel üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir.



Şekil. IV.55. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine Cd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

IV.6.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde azalma olmaksızın tekrar kullanımı tercih edilen bir özelliktir. P(AMPSU/AAcNVP/HEMA) hidrojellerine adsorplanmış Cd(II) iyonunun desorpsiyonu 10 ml 0.5 M HNO₃ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı %96.45-95.46 olarak belirlenmiştir. P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla aynı adsorbent 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sonuç olarak, 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorbentin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı görülmüştür.

Tablo IV.29. Cd(II) adsorpsiyonu yapmış P(AMPSU/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerinin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	Adsorpsiyon (mg Cd(II)/g hidrojel)	Desorpsiyon %
1	26.32	96.45
2	26.22	96.32
3	26.09	96.18
4	26.05	95.84
5	25.89	95.46

IV.6.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojellerin adsorplanma kapasiteleri belirlemek için sentetik atık su hazırlanmıştır. Sentetik atık suyun hazırlanması; her bir metal iyonundan 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH 5 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır.

Tablo IV.30. P(AMPSG/AAC/NVP/HEMA) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri

Metal İyonu	Q 1 (mmol)	Q 2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	%BSS
Pb(II)	0.058	0.055	0.048	0.054	0.005	9.002
Cd(II)	0.008	0.005	0.006	0.006	0.001	21.778
Hg(II)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	6.006
Au(III)	0.026	0.021	0.022	0.023	0.002	10.825
Toplam	0.094	0.084	0.077	0.085	0.003	10.825

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Sanayileşmenin ve nüfusun hızla artması, su kaynaklarının hızla kirlenmesine yol açmaktadır. Endüstriyel atık suların içerdiği ağır metal konsantrasyonları oldukça fazladır. Ağır metalleri içeren atık sular toksik etkilerinden dolayı canlıların sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle atık sulardaki ağır metal miktarları standartlaştırılmalı ve metal iyonlarının konsantrasyonları belirli limitler altına çekilmelidir.

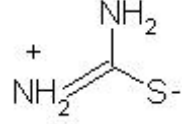
Literatürde endüstriyel atık sulardaki kirleticilerin uzaklaştırılması için birçok yöntem önerilmiştir. Çöktürme, ekstraksiyon, membran filtasyonu, biyolojik prosesler, adsorpsiyon metodları bunlara örnek verilebilir. Bu metodlar arasında adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılmasında, adsorbanların mekanik dayanımları, düşük maliyetleri, uygulamadaki kolaylık ve sınırlamaların diğer metodlara göre az olması, adsorbanın özelliklerinin çeşitlendirilebilmesi ve seçiciliğinin sağlanabilmesi gibi avantajlardan dolayı son zamanlarda bu yöntem oldukça dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada; tiyoüre, guanidin ve üre modifiye AMPS monomerleri sentezlenmiş ve FT-IR tekniğiyle karakterize edilmişlerdir. Daha sonra Poli(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel, Poli(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojel ve Poli(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel radikalik fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojellerin yapısı TGA, SEM, ATR-IR teknikleriyle ve % jelleşme, % şişme testleri ile karakterize edilmiştir.

Tiyoüre, guanidin ve üre modifiye AMPS monomerlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, fonksiyonel gruplara ait titreşim bandları görülmektedir. Metal iyonlarını adsorplamış ve adsorpsiyon yapmamış hidrojellere ait ATR-IR spektrumları incelendiğinde ise bazı fonksiyonel gruplara ait titreşim bandlarının şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Metal ile ligandın bu fonksiyonel gruplarla etkileştiği düşünülmektedir.

Literatürde rapor edildiği gibi, tiyoüre, üre, guanidin ve bunların türevleri N, O ya da S atomları üzerinden koordine olabilirler ve çevredeki donör atomlara bağlı olarak farklı stokiyometride olabilirler. Tiyoüre modifiye amid grupları, metal

iyonlarına ya azot, ya kükürt ya da aynı zamanda kükürt ve azot atomları ile koordine olabilmektedir. $S \rightarrow M$ bağının oluşumunun tiyoüre molekülünün yüksek polarlıktaki yapısına katkıda bulunduğu ve daha fazla N-C çifte bağ ve daha fazla C-S tek bağ oluşumu ile sonuçlandığı düşünülmektedir.



A grubu metal iyonları, azot atomları ile koordine olmayı tercih ederken B grubu metalleri ise kükürt atomu ile koordine olmayı tercih etmektedir. Kükürt donör ligandları ile geçiş metalleri arasındaki kompleksler oksijen donör olan benzer ligandların kompleksleri birbirlerinden oldukça farklı yapısal özellik gösterirler.

P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelinin metal iyonlarını adsorplamadan önceki ve adsorpsiyondan sonraki ATR-IR spektrumları incelendiğinde, 1698 cm^{-1} ve 1066 cm^{-1} 'deki tiyoüreden gelen -C=S- titreşim bandlarının kompleks oluşumundan dolayı pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun yanında AMPS'den kaynaklanan 1436 cm^{-1} 'deki amid titreşim bandının da şiddetinin azaldığı görülmektedir. Olası metal ligand etkileşiminin -C=S- ve -CO-NH- fonksiyonel grupları üzerinden olabileceği düşünülmektedir.

P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojelinin metal iyonlarını adsorplamadan önceki ve adsorpsiyondan sonraki ATR-IR spektrumları incelendiğinde, 1656 cm^{-1} 'de ve 1031 cm^{-1} 'de guanidinden gelen -C=N- titreşim bandlarının kompleks oluşumundan dolayı pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun yanında AMPS'den kaynaklanan 1436 cm^{-1} 'deki amid titreşim bandının da şiddetinin azaldığı görülmektedir. Olası metal ligand etkileşiminin -C=N- ve -CO-NH- fonksiyonel grupları üzerinden olabileceği düşünülmektedir.

P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelinin metal iyonlarını adsorplamadan önceki ve adsorpsiyondan sonraki ATR-IR spektrumları incelendiğinde, 1669 cm^{-1} 'de ve 1023 cm^{-1} 'de üreden gelen -C=O- titreşim bandlarının kompleks oluşumundan dolayı pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun yanında AMPS'den kaynaklanan 1434 cm^{-1} 'deki amid titreşim bandının da şiddetinin azaldığı görülmektedir. Olası metal ligand etkileşiminin -C=O- ve -CO-NH- fonksiyonel grupları üzerinden olabileceği düşünülmektedir.

Hidrojellerin termal gravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojeli ilk ağırlık kaybı verilerine göre termal

olarak diğer iki hidrojele göre daha karardır. %10 ağırlık kaybı P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelini için 209 °C, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojelini için 237 °C ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelini için 225 °C’de görülmektedir. Kül yüzdeleri incelendiğinde P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri sırasıyla % 9.56, %7.40 ve %7.51 oranında kül bırakmıştır. Her ne kadar % 9.56 oranında kül bırakan hidrojel yüksek sıcaklıkta termal olarak daha kararlı ise de o sıcaklık aralığında çalışma olanağı olmadığından çarpıcı bir sonuç değildir. TGA spektrumlarında 100 °C civarında görülen % 1-2 oranındaki ağırlık kaybı hidrojelini içerebileceği nemden, sudan ve reaksiyona girmemiş fotobaşlatıcıdan kaynaklanmaktadır. Söz konusu hidrojeller 100 °C’ye kadar bozunmadan kalmakta ve bu sıcaklığa kadar adsorpsiyon çalışmalarına imkan vermektedir.

Hidrojellere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde, hidrojellerin düzgün gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hidrojellerin gözenekli yapıya sahip olmaları metal iyonlarının hidrojel içerisine nüfuz etmesi ve tutulmasına olanak sağlamaktadır.

Hazırlanan hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerine, hidrojel formülasyonu, pH, süre ve başlangıç iyon derişimi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Maksimum adsorpsiyon yapan hidrojel formülasyonunun belirlemek için % 0, 5, 10 ve 20 monomer içeren hidrojel formülasyonları hazırlandı ve değişik pH değerlerinde adsorpsiyon kapasiteleri incelendi. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelini için %5, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojelleri için ise %10 oranında monomer içeren formülasyonların maksimum metal iyonu adsorpsiyonu yaptıkları gözlenmiştir.

Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının hidrojellerle adsorpsiyonunda optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2–6 aralığında çalışılmıştır. Düşük pH değerlerinde hidrojellerdeki metal iyon adsorpsiyonu oldukça düşüktür. pH’ın artması ile adsorpsiyon kapasiteleri de artması ligandların metal iyonları ile şelat oluşturmasının pH’a bağlı olduğunu göstermektedir. Düşük pH değerlerinde hidrojeldeki N, S ve O atomlarının protonlanması hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerini olumsuz etkilemektedir. pH değerinin artması ile protonlanmış N, S ve O atomlarının oranının azalması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde artma gözlenmiştir. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitesi pH 5’te maksimuma ulaşmaktadır.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 1-48 saat zaman aralığında çalışılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin polimerik ligandların metal iyonları ile şelat oluşturma hızlarına bağlı olarak 24 saatte sağlandığı saptanmıştır.

Metal iyonlarının hidrojellerle adsorpsiyonunda optimum başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi amacıyla 100-3000 ppm aralığında çalışılmıştır. Başlangıç metal iyon derişiminin artmasıyla birim hidrojel kütlesi başına adsorplanan metal iyonu derişimi önce artmakta daha sonra 300 ppm'den daha derişik konsantrasyon değerlerinde belirgin bir artış gözlenmemektedir.

Belirlenen koşullar sağlandığında. hidrojellerin Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki gibidir:

Tablo V.1. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin uygun koşullarda Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasiteleri

Metal iyonu Hidrojel	Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)	Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)	0.17	0.37
P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA)	0.12	0.22
P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)	0.10	0.20

Metal iyonları AMPS' deki amid ve sulfonamid gruplarıyla etkileşerek mono yada diamino metal kompleksleri verebilirler. Modifiye AMPS'lerde özellikle amid gruplarının baskın olduğu görülmektedir. Modifiye AMPS monomerlerin yapısında birbirlerinden farklı olarak S, O ve N atomları bulunmaktadır. Tiyöüre modifiye AMPS monomerindeki "S" atomu diğer monomerlerin yapısında bulunan "O ve N" atomlarına göre daha elektronegatif olup, metal ile daha güçlü etkileşim yapabilme özelliğine sahiptir. Bunun yanında üre modifiye AMPS monomerindeki "O" atomu, guanidin modifiye AMPS monomerindeki "N" atomuna göre daha elektronegatif olup, tiyöüre modifiye AMPS monomerine göre daha az, guanidin modifiye AMPS monomerine göre daha güçlü bir etkileşim yapmaktadır. Literatürde rapor edilen elektronegatiflik sırasının $S > O > N$ şeklinde olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak;

metal-ligand etkileşimi söz konusu elektronegatiflik sırasıyla paralellik göstermektedir.

P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojenlerinin Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarını adsorplama kapasitelerine bakıldığında ise, Cd(II) iyonlarının Pb(II) iyonlarına göre birim hidrojel kütlesi başına daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Bunun nedeni Cd(II) iyonlarının Pb(II) iyonlarına nazaran daha küçük yarıçapa sahip olmasıdır. Metal iyonunun küçük yarıçapa sahip olması metal iyonunun polimerik ağ yapı içerisine difüzyonunu kolaylaştırmaktadır.

Desorpsiyon işlemi 3M HCl ile asitlendirilmiş 0.8 M tiyoüre, 0.5M HNO₃ ve 1M HNO₃ çözeltilerinin çeşitli sürelerdeki desorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Pb(II) ve Cd(II) adsorplamış P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojeni, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojeni ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojeni 72 saat boyunca 24 saatlik periyodlarla desorpsiyon çözeltisi değiştirilerek desorpsiyon işlemi takip edilmiştir. 24 saat ve 72 saat sonundaki desorpsiyon yüzdeleri arasında belirgin bir fark olmaması nedeniyle uygun desorpsiyon süresi olarak 24 saat belirlenmiştir. Böylece 24 saat süreyle 10 ml 3M HCl ile asitlendirilmiş 0.8M tiyoüre, 0.5M HNO₃ ve 1M HNO₃ çözeltileri ile 150 rpm'de karıştırıldıklarında elde edilen desorpsiyon oranları TabloV.2'de verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda desorpsiyon işlemi için 0.5M HNO₃ çözeltisinin en uygun olduğu belirlenmiştir. Asidik çözeltide hidrojel yapısındaki N, O, S atomlarını protonlayarak polimerik liganda bağlanmış metal iyonlarının ayrılmasına neden olmaktadır. Çapraz bağlı polimerik ağ yapılar, mekanik dayanımları, fiziksel ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde kayıp olmaksızın defalarca kullanılabilirler.

Tablo V.2. Farklı desorpsiyon çözeltileri ile elde edilen desorpsiyon oranları

Metal iyonu	Desorpsiyon Yüzdesi					
	Pb(II)			Cd(II)		
Desorpsiyon Çözeltisi	3M HCl 0.8M Tiyoüre	0.5M HNO ₃	1M HNO ₃	3M HCl 0.8M Tiyoüre	0.5M HNO ₃	1M HNO ₃
P(AMPSTU/AAc/ NVP/HEMA)	69.43	99.76	98.42	78.52	89.70	87.48
P(AMPSG/AAc/ NVP/HEMA)	96.42	99.81	98.79	82.48	93.45	90.04
P(AMPSU/AAc/ NVP/HEMA)	95.73	99.54	97.42	87.78	96.51	95.16

Hidrojellerin üzerine Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait elde edilen verilerin bir doğru denklemi ile temsil edilmesi Langmuir izoterminde uygun olduğunu göstermektedir. Bu da metal iyonlarının hidrojeller üzerine monomoleküler olarak adsorplandığını göstermektedir. Langmuir izoterminde ait sabitler aşağıda verilmiştir.

Tablo V.3. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerine ait Langmuir izoterm sabitleri

Hidrojel Adı	Metal İyonu	R ²	a	b
P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)	Pb	0.999	1.156	0.029
P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)	Cd	0.996	0.817	0.013
P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)	Pb	0.998	0.644	0.028
P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)	Cd	0.997	0.401	0.014
P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA)	Pb	0.987	0.271	0.008
P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA)	Cd	0.991	0.296	0.079

Hidrojellerle Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonunda sırasıyla P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için seçicilik sırasının Pb(II)>Au(III) >Cd(II)>Hg(II) şeklinde, P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için seçicilik Hg(II)>Pb(II)>Au(III)>Cd(II) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojel için Pb(II)>Au(III)>Cd(II)>Hg(II) şeklinde olduğu görüldü. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri Tablo V.3’de gösterilmektedir.

Tablo V.3. P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA), P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA) ve P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri

	P(AMPSTU/AAc/NVP/HEMA)						P(AMPSG/AAc/NVP/HEMA)						P(AMPSU/AAc/NVP/HEMA)					
	Q 1 (mmol/g)	Q2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	% BSS	Q 1 (mmol/g)	Q2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	% BSS	Q1 (mmol/g)	Q2 (mmol/g)	Q 3 (mmol/g)	Q ort (mmol/g)	SS	% BSS
Pb(II)	0.052	0.067	0.069	0.063	0.009	14.543	0.041	0.042	0.046	0.043	0.003	6.629	0.058	0.055	0.048	0.054	0.005	9.000
Cd(II)	0.008	0.010	0.011	0.010	0.002	18.587	0.004	0.003	0.005	0.004	0.001	24.64	0.007	0.005	0.006	0.006	0.001	21.778
Hg(II)	0.009	0.007	0.010	0.009	0.001	16.227	0.055	0.055	0.054	0.055	0.001	1.188	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	6.006
Au(III)	0.025	0.032	0.034	0.030	0.004	14.193	0.019	0.013	0.017	0.017	0.003	18.467	0.026	0.021	0.022	0.023	0.003	10.825
Toplam	0.095	0.116	0.124	0.112	0.015	13.479	0.119	0.112	0.122	0.117	0.005	4.325	0.094	0.083	0.076	0.085	0.008	10.388

KAYNAKLAR

- [1] Price. M.. Introducing Groundwater. George Allen & Unwin. London. The United Kingdom. 195 pp.. 1985.
- [2] E. Kk Yetimoğlu. M.V. Kahraman. . Ercan. Z.S. Akdemir and N. Kayaman Apohan. "N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis. characterization and their application in the removal of heavy metals". *Reactive and Functional Polymers*. 67 (2007) 451-460
- [3] Kaşgz H.. New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solutions. *Polymer Bulletin*. 56 (2006) 517-528
- [4] Pekel N. Güven O. Separation of heavy metal ions by complexation on poly (N-vinyl imidazole) hydrogels. *Polymer Bulletin*. 51(2004) 307-314
- [5] Sharaby C. M. . Preparation. characterization and biological activity of Fe(III). Fe(II). Co(II). Ni(II). Cu(II). Zn(II). Cd(II) and UO₂(II) complexes of new cyclodiphosph(V)azane of sulfaguanidine. *Spectrochimica Acta Part A*. 62 (2005) 326-334
- [6] Gçl K.: "pH ve Kompleksan Bağımlı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Modellenmesi". *Doktora Tezi*. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye. (1999) 2-6
- [7] Kantipully C.; Katragadda S.; Chow A.; Gesser H.D.: "Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals". *Talanta*. 37 (1993) 491-517
- [8] Baykut F.; Aydın A.; Baykut S.: "evre Sorunları ve Korunma". İstanbul Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi. İstanbul. Türkiye (1987)
- [9] Dündar Y.; Aslan R.: "Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri". *The Medical Journal of Kocatepe*. 6 (2005) 1-5
- [10] <http://www.kimyaevi.org/elementler/kadmiyum/kadmiyum.asp> (12.05.2008)

- [11] Koçak M.: “Kronik Kadmiyum Toksikitesinin Hemostatik Sisteme Etkileri”. *Doktora Tezi*. Ankara Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü. Ankara. Türkiye (2004) 1-2
- [12] Baş L.; Demet Ö.: “Çevresel Toksikoloji yönünden Bazı Ağır Metaller”. *Ekoloji*.5 (1992) 42-46
- [13] Karabulut Bulan Ö.; Koyuyürk M.; Yanardağ R.; Tabakoğlu Oğuz Ayşe.: “Sıçan Tiroid Bezinde Kadmiyum Hasarına Karşı C Vitamini ve Selenyumun Kombine Kullanımının Etkileri”. *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*. 35 (2004) 174-180
- [14] Nicholas P. Hankins N. P. ; Lu N.; Hilal N.: “Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation”. *Separation and Purification Technology*. 51 (2006) 48–56
- [15] Moutsatsou A.; Gregou M.; Matsas C.; Protonotarios V.: “Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities”. *Chemosphere* 63 (2006) 1632–1640
- [16] Hoa T. T. H.; Liamleam W.; Annachhatre P. A.: “Lead removal through biological sulfate reduction process”. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2538–2548
- [17] Esalah J. O.; Weber M. E.; Vera J. H.: “Removal of lead from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(*n*-octyl) phosphinate”. *Separation and Purification Technology* 18 (2000) 25–36
- [18] Kostanyan A. E.; Safiulina A. M.; Tananaev I. G.: “Linear Models of Three-Phase Extraction Processes”. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 41. (2007) 755–759.
- [19] Pehlivan E.;Yanık B. H.; Ahmetli G.; Pehlivan M.: “Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp”. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3520–3527
- [20] Sajidu S. M. I.; Persson I.; Masambac W. R. L.; Henry E.M.T.:”Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS”. *Journal of Hazardous Materials*. baskıda.

- [21] Benhima H.; Chiban M.; Sinan F.; Seta P.; Persin M.: "Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 61 (2008) 10–16
- [22] Singh V.; Tiwari S.; Sharma A. K.; Sanghi R.; "Removal of lead from aqueous solutions using *Cassia grandis* seed gum-graft-poly(methylmethacrylate)". *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007) 224–232
- [23] Alinnor I.J.: "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash". *Fuel* 86 (2007) 853–857
- [24] Singh S.P.; Ma L.Q.; Hendry M.J.: "Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies". *Journal of Hazardous Materials B* 136 (2006) 654–662
- [25] Hammy F.; Mercier .; Blais J. F.: "Removal of lead in APCR leachates from municipal solid waste incinerator using peat moss in a batch counter-current sorption process". *Hydrometallurgy* 80 (2005) 232–240
- [26] Sekhar K. C.; Kamala C. T.; Chary N. S.; Sastry A.R.K.; Rao. T. N.; Vairamani M.: "Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass". *Journal of Hazardous Materials B* 108 (2004) 111–117
- [27] Halim S. H. A.; Shehata A.M.A.; El-Shahat M.F.: "Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials". *Water Research* 37 (2003) 1678–1683
- [28] Chanda M.; Rempel G. L.: *React. Polym.* 19 (1993) 213
- [29] Denizli A.; Salih B.; Pişkin E.: *React. Funct. Polym.* 29 (1996) 11
- [30] Feng M.; van der Does L.; Bantjes A.: *React. Polym.* 23 (1994) 63
- [31] Yi-Yong C.; Xing-Zhong Y.: *React. Polym.* 23 (1994) 165
- [32] van Berkel P. M.; Driessen W. L.; Sherrington D. C.; Zitsmanis A.: *React. Funct. Polym.* 27 (1995) 15

- [33] Samal U. K.; Nayak P.L.; Lenka S.J.: *Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1315
- [34] Shah R.; Devi S.: *React. Funct. Polym.* 31 (1996)1
- [35] Beauvais R. A.; Alexandratos S. D.: *React. Funct. Polym.* 36 (1998) 113-123
- [36] Zhao Q.; Batch R. A. J.: *Appl. Polym. Sci.* 57 (1995) 1465
- [37] Debbaudt A. L.; Ferreira M. L. Gschaidner M. E.: “Theoretical and experimental study of M^{2+} adsorption on biopolymers. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd.”. *Carbohydrate Polymers.* 56 (2004) 321-332
- [38] Trimukhe K. D.; Bachate S.; Gokhale D. V.; Varma A. J.: “Metal complexes of crosslinked chitosans Part II. An investigation of their hydrolysis to chitooligosaccharides using chitosanase”. *International Journal of Biological Macromolecules.* 41 (2007) 491-496
- [39] Wang F. Y.; Lin X. G.; Yin R.: “Role of microbial inoculation and chitosan in phytoextraction of Cu, Zn, Pb and Cd by *Elsholtzia splendens* field case”. *Environmental Pollution.* 147 (2007) 248-255
- [40] Trimukhe K. D.; Varma A. J.: “Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives”. *Carbohydrate Polymers.* 71 (2008) 66-73
- [41] Juang R. S.; Shiau R. C.: *Journal of Membrane Science.* 165 (2000) 159-167
- [42] Peiselt de-a Silva K. M.; Pais da Silva: “Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects.* 237 (2004) 15-21
- [43] Malcı S.; Kavaklı C.; Tuncel A.; Salih B.: “Selective adsorption, pre-concentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Cr(III) using 1,5,9,13-tetrathia-cyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-chloromethylstyrene-ethyleneglycoldimethacrylate) microbeads”. *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 24-32

- [44] Kara A.; Uzun L.; Beşirli N.; Denizli A.: “Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal”. *Journal of hazardous materials 106B* (2004) 93-99
- [45] Mert A.: “Akrilat Esaslı UV Işınlarıyla Sertleşebilen Reçinelerin Sol-Jel Tekniğiyle Modifiye Edilerek Diş Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması”. *Yüksek Lisans Tezi*. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye. (2006) 11-24
- [46] Karadağ E.; Üzüm Ö. B.; Saraydın D.: “Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels”. *European Polymer Journal*. 38 (2002) 2133-2141
- [47] Karadağ E.; Saraydın E.; Güven O.: “ Cationic dye adsorption by Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels in Aqueous Solutions”. *Polymer for Advanced Technologies*. 8 (2003) 574-578
- [48] www.kimyamuhendisi.com (05.09.2007)
- [49] Peppas N. A.; Huang Y.; Torre-Lugo M.; Ward J.H.; Zhang J.. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 2 (2000) 9–29
- [50] Schoen F. J.; Lemons J. E.: “Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine”. Ratner B. D.; Hoffman A. S. Editor.; Academic Pres. California. USA. (1996) 60-64
- [51] Akdemir Z. S. “pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişi Gösteren İç İç Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu”. *Yüksek Lisans Tezi*. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye. (2006) 18
- [52] Özyürek C.: “ Maleik Asit ve İtkonik Asit Esaslı Poli(2-Hidroksietil metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı”. *Doktora Tezi*. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. Türkiye (2003) 46-49
- [53] Richardson J. F.; Harker J. H.; Backhurst J. R.: “Chemical Engineering”. *Particle Technology and Separation Processes*. 5th Edition.; Butterworth-Heinmann. Oxford. USA (2002) 974-978

- [54] Berkem A. R.; Berkem M. L.; Baykut S.: “Fizikokimya”. İstanbul Üniversitesi Yayınları. İstanbul. Türkiye (1994)
- [55] Walter J.; Weber J. R.: “Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application”. Slejko F. L. Editor; Marcel Dekker. Inc.. New York and Basel. USA. (1985) 1-17
- [56] Dönmez Z.: “Geniştirilmiş Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Modelinin Zeolitler Üzerinde Uygulaması”. *Yüksek Lisans Tezi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye. (2006) 29
- [57] İnce H.: “ Bazı Eser Elementlerin Adsorpsiyonla Zenginleştirilmesi ve Alevli AAS İle Tayini”. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul. Türkiye. (1991) 7-9
- [58] Şenvar C.: “Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller” . Marmara Üniversitesi Yayınları. AVCIOL Matbaası. İstanbul. Türkiye. (1986) 244
- [59] Şeren G.: “Bazı Eser Elementlerin Bentonit Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini”. *Doktora Tezi*. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Edirne. Türkiye. (2000) 44-45
- [60] Bakırcıoğlu Y.: “Bazı Eser Elementlerin Deterjan Polimeri Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle Tayini”. *Doktora Tezi*. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Edirne. Türkiye. (2000) 43
- [61] Skoog D. A.; West D. M.; Holler F. J.: “Analitik Kimya Temelleri”. 7th Edition. Kılıç E.; Köseoğlu F.: editors. Bilim Yayıncılık. Ankara. (1999)
- [62] Birlik E.: “Eser Miktarındaki Metallerin Moleküler Baskılı Polimerler Kullanılarak Deriştirilmesi ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Analizi” *Doktora Tezi*. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir. Türkiye. (2003) 53
- [63] İnam R.; Çaykara T.; Alan Ş. Ş.: “Polarographic determination of the competitive adsorption of U(VI). Pb(II). and Cd(II) ions on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-

- citric acid) hydrogels”. *Journal of Applied Polymer Science*. 89 (2003) 2019-2024
- [64] Kaşgöz H.; Özgümüş S.; Orbay M.: “Investigation of Metal Ion Removal Selectivity properties of the modified polyacrylamide hydrogels prepared by transamidation and Hoffmann reactions”. *Journal of Macromolecular Science*. 42 (2005) 1287-1298
- [65] Çavuş S.; Gürdağ G.: “Competitive heavy metal removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-coitaconic acid)”. *Polymers for Advanced Technologies*. (2008) DOI: 10.1002/pat 1113
- [66] Atia A. A.; Donia A. M.; Yousif A. M.: “Synthesis of amine and thio chelating resins and study of their interaction with zinc(II). cadmium(II) and mercury(II) ions in their aqueous solutions”. *Reactive & Functional Polymers*.56 (2003) 75-82
- [67] Bıçak N.; Sherrington D. C.; Sungur S.. Tan N.: “A glycidyl methacrylate-based resin with pendant urea groups as a high capacity mercury specific sorbent”. *Reactive & Functional Polymers*.54 (2003) 141-147
- [68] Çaykara T.; İnam R.: “Determination of the competitive adsorption of heavy metal ions on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) hydrogels by differential pulse polarography”. *Journal of Applied Polymer Science*. 89 (2003) 2013-2018
- [69] Lokman U.; Kara A.; Tüzmen N.; Karabakan A.; Beşirli N.; Denizli A.: “Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1.2.4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal”. *Journal of Applied Polymer Science*. 102 (2006) 4276-4283
- [70] Kataoak T.; Iwama t.; Setta T.; Takagi A.: “ Preparation of Sufonamides From Sodium Sulfonates: $\text{Ph}_3\text{P}.\text{Br}_2$ and $\text{Ph}_3\text{P}.\text{Cl}_2$ as a Mild Halogenating Reagent for Sulfonyl Bromides and Sulfonyl Chlorides”. *Synthesis*. (1998) 423426
- [71] Kara A.; Uzun L.; Beşirli N.; Denizli A.: “ Polyethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal”. *Journal of Hazardous Materials*. 106 B (2004) 93-99

- [72] Felcman J.; Lopes D. C. N.; Cattapan R. A.; Teloz Soto C. A.: "Synthesis and characterization of cadmium complexes with phosphorylated ligands". *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31 (2001) 507-516
- [73] Sharaby C.: "Preparation, characterization and biological activity of Fe(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and UO₂(II) complexes of new cyclodiphospho(V)azane sulfaguanidine". *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 326-334
- [74] Zhu Y.; Sun C.; Wu W.: "A new synthetic chelating collector for the flotation of oxidized-lead mineral". *J. Univ. Sci. Technol. Beijing* 14 (2007) 9-13
- [75] Shin D. H.; Ko Y. G.; Choi U. S.; Kim W. N.: "Synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine and amidine groups". *Polym. Adv. Technol.* 15 (2004) 459-466
- [76] Zougagh M.; Pavon J. M. C.; Garcia de Torres A.: "Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 1103-1113
- [77] Qu W.; Zhai Y.; Meng S.; Fan Y.; Zhao Q.: "Selective solid phase extraction and preconcentration of trace mercury(II) with poly-allylthiourea packed columns". *Microchimica Acta*. DOI 10.1007/s00604-008-0011-8

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da dünyaya gelen Melike FIRLAK, 2006 yılında Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden mezun olmuştur.

2006 yılında Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.