

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KOMPOZİT HİDROJELLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
UZAKLAŞTIRILMASI**

Adem BÜYÜKBEKTAŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

Yozgat 2018

**T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KOMPOZİT HİDROJELLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE
UZAKLAŞTIRILMASI**

Adem BÜYÜKBEKTAŞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

İkinci Danışman

Doç. Dr. Ayşe BENK

Yozgat 2018

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110116003 numaralı öğrencisi Adem Büyükbektaş'ın hazırladığı “**KOMPOZİT HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDE UZAKLAŞTIRILMASI**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 29/08/2018 Çarşamba günü saat 10:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Abdullah ÇOBAN

Jüri Üyesi (Danışman) : Doç.Dr. Ali DELİBAŞ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Ramazan COŞKUN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun .12.../09.../18. tarih ve 32. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

.12.../09.../2018


Prof. Dr. Fuat KOKSAL
Müdür

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1.Hidrojeller.....	2
2.1.1. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri.....	4
2.2. Killer	8
2.2.1. Kil Mineralinin Kristal Yapısı.....	9
2.2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	11
2.2.3. Killerin Karakteristik Özellikleri	11
2.2.3.1. Şişme Özeliği.....	11
2.2.3.2. Adsorplama Özeliği.....	11
2.2.3.3. Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi.....	12
2.2.4. Laponite.....	12

2.3. Adsorpsiyon.....	14
2.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	15
2.3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	16
2.3.2.1. Freundlich İzotermi.....	16
2.3.2.2. Langmuir izotermi:.....	17
2.4. Kompozit Malzemeler.....	18
2.5. Literatür bilgisi.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller.....	22
3.2. Cihazlar.....	23
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	23
3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	23
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM).....	24
3.2.4. Morötesi-Görünür Bölge Spektrometresi (UV-Vis).....	24
3.3. Deneysel Yöntem.....	25
3.3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler.....	27
3.3.2. Şişme Çalışmaları.....	29
3.3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları.....	32
4.1.1. FTIR Sonuçları.....	32

4.1.2. XRD Analizi Çalışma Sonuçları.....	35
4.1.3. SEM-EDAX Sonuçları.....	36
4.2. poli(AMPS-ko-AA)/Laponit Kompozit Hidrojellerin Şişme Çalışma Sonuçları.....	41
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
4.3.1. Adsorpsiyona pH Etkisi.....	49
4.3.2. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	52
4.3.3. Adsorpsiyona Derişim Etkisi.....	54
4.3.4. Adsorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi.....	59
5. SONUÇLAR.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KOMPOZİT HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR

MADDE UZAKLAŞTIRILMASI

Adem BÜYÜKBEKTAŞ

Yozgat Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

2018; Sayfa:85

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Ayşe BENK

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, sanayideki gelişmeye bağlı olarak her geçen gün artarak devam eden ve tehlike haline gelmeye başlayan boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılacak kompozit hidrojellerin sentezi, karakterizasyonu ve adsorptif özelliklerinin araştırılmasıdır. Son yıllarda yüksek kapasiteli, maliyeti düşük adsorbanların sentezine yönelik çalışmalar bilim dünyası ve endüstride yoğun ilgi görmektedir. Killer ve polimerler, boyarmadde ve ağır metal gideriminde adsorban olarak ayrı ayrı veya kompozit materyel olarak tercih edilmektedir. Bundan dolayı laponit kili ile 2-akril-amido-2 metil propan sülfonik asit ve akrilik asit monomerlerinden elde edilen kompozit hidrojeller boyar madde olan metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanıldı.

Bu çalışmada kompozit hidrojeller, monomer olarak 2-akrilo-amido-2 metil propan sülfonik asit (AMPS) ve nötralize edilmiş akrilik asit (%70-AA), başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilen bisakrilamit ve laponit kili kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlandı. Hazırlanan kompozit hidrojeller FTIR, SEM ve XRD ile karakterize edildi. Kompozit hidrojellerde, monomer oranı ve kil miktarının şişme özelliklerine ve adsorpsiyona

etkisi incelendi. Kompozit hidrojellerde AMPS oranı arttıkça ve laponit oranı azaldıkça şişme miktarının arttığı görüldü. Kompozit hidrojellerin şişme davranışlarında laponitin çapraz bağlayıcı olarak davrandığı ancak tek başına yeterli olmadığı belirlendi. Bu nedenle kompozit hidrojellerin kararlılığını artırmak için kimyasal çapraz bağlayıcı kullanıldı. Sentezlenen kompozit hidrojeller MM adsorpsiyonu için kullanıldı. Sentezlenen kompozit hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerinin saf hidrojellerin kapasitelerinden düşük olduğu belirlendi. Kompozit hidrojellerin kapasiteleri 900-1300 mg/g arasında değişiklikler gösterdi. Kompozit hidrojellerden AMPS oranı yüksek olanların, sentetik deniz suyunun olduğu matriks ortamında ve 1000 ppm'lik MM derişiminde, yüksek boya giderimine sahip olduğu belirlendi. Ancak AA oranı yüksek olan kompozit hidrojellerde boya giderim oranının daha düşük olduğu belirlendi. LAP kilinin saf hidrojellere göre adsorpsiyon süresini azalttığı ve şişmeyi azaltmasından dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanım kolaylığı sağladığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Laponit, Hidrojel, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon

DYESTUFF REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH COMPOSITE HYDROGELS

Adem BÜYÜKBEKTAŞ

Yozgat Bozok University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

2018; Page: 85

Thesis Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Ali DELİBAŞ

Second Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Ayşe BENK

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the synthesis, characterization and adsorptive properties of composite hydrogels which can be used to remove dyestuffs which are becoming increasingly dangerous depending on the development of the industry. In recent years, studies on the synthesis of high-capacity, low-cost adsorbents have been attracted much attention by academics and industrials. Clays and polymers are preferred single-handed or composite materials as adsorbent in the removal of dyestuffs and heavy metals. Therefore, the composite hydrogels synthesized from laponite and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid and acrylic acid monomers was used to remove methylene blue from aqueous solutions.

In this study, composite hydrogels were prepared using 2-acrylamido-2 methyl propane sulfonic acid (AMPS) and neutralized acrylic acid (70% -AA), potassium persulfate (KPS), N, N-methylene bisacrylamide and laponite as monomers, initiator crosslinker and clay, respectively by free radical polymerization. The composite hydrogels were characterized with FTIR, SEM and XRD.

In composite hydrogels, swelling properties and adsorption effect of monomer ratio and clay content were investigated. It was observed that as the AMPS ratio increased

in composite hydrogels and the laponite ratio decreased, the amount of swelling increased. In the swelling behavior of composite hydrogels, laponite behaved as a cross-linker, but not alone. For this reason, chemical crosslinkers were used to increase the stability of composite hydrogels. Synthesized composite hydrogels were used for MM adsorption. It was determined that the adsorption capacities of synthesized composite hydrogels were lower than those of pure hydrogels. The capacities of composite hydrogels varied between 900-1300 mg / g. It was determined that those with higher AMPS than composite hydrogels had high dye removal in the matrix environment of synthetic sea water and at 1000 ppm MM concentration. However, it was determined that the rate of dye removal in composite hydrogels with high AA ratio was lower. It was observed that LAP decreased the adsorption time compared to the pure hydrogel and because of reduces swelling; it provides ease of use in adsorption work.

Key Words: Clay, Hydrogel, Methylene Blue, Adsorption

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince her konuda yardımını esirgemeyen, bilgi ve birikiminden faydalandığım danıŐman hocalarım Sayın Doç. Dr. Ali DELİBAŐ ve Doç.Dr. AyŐe BENK'e teŐekkűrlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca gerek pratik bilgisi gerekse laboratuvar çalıŐmalarındaki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ramazan COŐKUN'a Őukranlarımı bir borç bilirim. Yozgat Bozok Őniversitesi Kimya Bűlűmű ve analizler esnasındaki yardımlarından dolayı Bozok Őniversitesi BİLTEM çalıŐanlarına teŐekkűr ederim.

Tűm hayatım boyunca benden hiçbir zaman sevgi ve desteklerini esirgemeyen eŐim ve aileme sonsuz Őukranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Fiziksel çapraz bağlanmanın şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Kimyasal çapraz bağlanmasının şematik gösterimi: (A) serbest radikal, (B) kondensasyon, C) katılma reaksiyonu.....	5
Şekil 2.3. Hidrojellerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı monomer ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.4. Killerin doğada bulunuş şekilleri.....	9
Şekil 2.5. Düzgün Sekizyüzlü ve Oktahedral Tabaka.	9
Şekil 2.6. Düzgün Dörtüzlü ve Tetrahedral Tabaka Yapıları.	10
Şekil 2.7. Kil Taneciklerinin Oluşumu.	10
Şekil 3.1. Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı.....	23
Şekil 3.2. XRD Cihazı	23
Şekil 3.3. SEM Cihazı.....	24
Şekil 3.4. UV-Visspektrometre cihazı.....	24
Şekil 3.5. Poli(AMPS-ko-AA-ko-MBAAm)/ hidrojelinin yapısı.....	26
Şekil 3.6. Sentezlenen ve boya adsorplamış hidrojellerin dijital görüntüsü.....	27
Şekil 3.7. Kuru ve şişmiş kompozit hidrojellerin dijital görüntüsü.....	29
Şekil 3.8. Metilen Mavisi için Çalışma eğrisi grafiği.....	30
Şekil 3.9. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çalkalayıcı.....	31
Şekil 4.1. Laponit numunemizin FTIR Spektrum görüntüsü.....	32

Şekil 4.2. Hidrojel ve kompozit hidrojelimize ait FTIR Spektrum görüntüsü.....	33
Şekil 4.3. Hidrojel ve kompozit hidrojelimize ait FTIR Spektrum görüntüsü.....	34
Şekil 4.4. LAP, AB-1K, AB-1, AB-5, AB-9 örneklerine ait XRD Spektrumu.....	35
Şekil 4.5. Laponit kilinin a) x500 SEM görüntüsü b) x5000 SEM görüntüsü c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü.....	36
Şekil 4.6. AB 1 Kilsiz a) x1000 SEM görüntüsü b) x5000 SEM görüntüsü c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü.....	37
Şekil 4.7. AB 1 a) x5000 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü.....	38
Şekil 4.8. AB 5 a) x2500 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü.....	39
Şekil 4.9. AB 9 a) x5000 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü.....	40
Şekil 4.10. Şişmeye AMPS/AA oran etkisi; T=25 °C m=0,1g, Saf su.....	41
Şekil 4.11. Şişmeye kil etkisi; (80-20 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su...	42
Şekil 4.12. Şişmeye kil etkisi; (60-40 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su...	43
Şekil 4.13. Şişmeye kil etkisi; (40-60 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su...	43
Şekil 4.14. Şişmeye kil etkisi; (40-60 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su...	44
Şekil 4.15. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP(0.7 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su....	45
Şekil 4.16. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP(0.7 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su....	45
Şekil 4.17. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP(0.7 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su....	45

Şekil 4.18. %1 ÇB kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojenlerin şişme sonuçları..46	46
Şekil 4.19. %2 ÇB kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojenlerin şişme sonuçları..47	47
Şekil 4.20. Şişmeye elektrolit etkisi.....48	48
Şekil 4.21. AB-1 K hidrojenlerinde pH'ın adsorpsiyona etkisi; $C_{MB}=100$ ppm $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....49	49
Şekil 4.22. AB-1kompozit hidrojenlerinde pH'ın adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....50	50
Şekil 4.23. AB-5 Kompozit hidrojenlerinde pH'ın adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....50	50
Şekil 4.24. AB-9 Kompozit hidrojenlerinde pH'ın adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....51	51
Şekil 4.25. AB-1 Kompozit hidrojeninde sürenin adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....52	52
Şekil 4.26. AB-1K hidrojeninde sürenin adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....52	52
Şekil 4.27. AB-2 Kompozit hidrojenine sürenin adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....53	53
Şekil 4.28. AB-2K Hidrojenine sürenin adsorpsiyona etkisi; $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g.....53	53
Şekil 4.29. AB-1 K hidrojeninde derişimin adsorpsiyona etkisi; $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat.....54	54
Şekil 4.30. AB-1 Kompozit hidrojeninde derişimin adsorpsiyona etkisi; $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat.....54	54
Şekil 4.31. AB-4 Kompozit hidrojeninde derişimin adsorpsiyona etkisi; $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat.....55	55
Şekil 4.32. AB-8 Kompozit hidrojeninde derişimin adsorpsiyona etkisi; $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat.....56	56
Şekil 4.33. AB-12 Kompozit hidrojeninde derişimin adsorpsiyona etkisi; $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat.....56	56

Şekil 4.34. AB-5 Kompozit hidrojelinde derişimin adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat.....	57
Şekil 4.35. AB-9 Kompozit hidrojelinde derişimin adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat.....	57
Şekil 4.36. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi: $C_{MB}=1000$ ppm V=30 mL(15mL SDS), T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat.....	59

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Laponite Özellikleri.....	13
Tablo 3.1. Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.....	22
Tablo 3.2. Hidrojel ve kompozit hidrojelleri için deneylere ait reçete.....	25
Tablo 3.3. Sentetik deniz suyunun (SDS) bileşimi.....	28
Tablo 4.1. Polimerimizde SEM-EDAX analiz sonucu bulunan element oranları.....	41
Tablo 4.2. Sentezlenen hidrojel ve kompozit hidrojellere ait adsorpsiyon kapasite ve giderimin maksimum olduğu derişim değerleri.....	58
Tablo 4.3. Hazırlanan hidrojellerin MM adsorpsiyon kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması.....	58

KISALTMALAR LİSTESİ

FTIR: Forier Transform İnfared Spektroskopisi

UV-Vis: Mor ötesi ve Görünür bölge spektroskopisi

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopu

XRD: X-ışınları spektroskopisi

AA: Akriklik Asit

AMPS: 2-Akril Amido-2-Metil Propan Sülfonik Asit

KPS: Potasyum Persülfat

Ç.B: N,N-Metilen Bis Akrilamit

MM: Metilen Mavisi

Lap: Laponit kili

1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin hızlı bir şekilde artması çevresel sorunları da artırmıştır. Özellikle çevresel bir sorun olan sulardaki kirlilik insan yaşamını tehdit eder bir noktaya gelmiştir. Boyar maddelerin neredeyse tamamının toksik etkileri ve görüntü kirliliğine sebep olması nedeniyle, boyar maddelerin fabrika atık sularından uzaklaştırılması zorunlu hale gelmiştir. Boyarmaddelerin çeşitli endüstri sanayinde kullanılması oluşan atıksuların kirliliğine ve çevre felaketlerine neden olmaktadır. Boyarmaddeler kullanıldıkları endüstri koluna ve endüstriyel faaliyete göre çeşitlilik gösterirler. Boyarmaddelerin en çok kullanıldığı endüstri kolları; tekstil, kâğıt, deri, kauçuk, ilaç, gıda kozmetik ve boya endüstrileridir. Tekstil endüstrisinde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyarmaddelerin de biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır [1]. Ayrıca boyalar sulardaki güneş ışığı geçişini engellediğinden akuatik bitkileri olumsuz etkilemektedir. Boyar maddeler mutajenik, karsinojenik olabilmekte böbreklere, üreme sistemine, ciğerler, beyne ve merkezi sinir sistemine olumsuz etki yapmaktadır [2]. Ülkemizde özellikle tekstil endüstrisinde hızlı bir gelişim olduğu göz önüne alınırsa, oluşan renkli atıksuların arıtılması çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Boyar maddelerin çoğunun toksik etkisi olması ve görüntü kirliliğine yol açması nedeniyle fabrika atık sularından uzaklaştırılması gerekmektedir. Atık sulardan boyar madde uzaklaştırılması için genellikle fiziksel ve kimyasal metodlar kullanılmaktadır. Aktif karbon, kil ve polimerler boyarmaddelerin ve ağır metallerin adsorpsiyonu için uzun zamandır kullanılmakta ve bundan dolayı da son yıllarda bu tür kirleticilerin uzaklaştırılmasında geleneksel adsorbanlara ekonomik alternatif yeni adsorbanların geliştirilmesi oldukça önem kazanmış durumdadır.

Bu çalışmada, 2-Akril amido-2-metilpropan sülfonik asit/Akrilik asit/Laponit kili kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojel in adsorban olarak kullanım olanağı araştırılmıştır. Sentezlenen kompozit hidrojeller karakterize edilerek, şişme özellikleri ve metilen mavisinin uzaklaştırılmasında kullanımı incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Hidrojeller

Hidrojeller, yüksek miktarda suyu emebilen üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış suda şişebilir polimer ağlarıdır. Son yıllarda, ayarlanabilir kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı hidrojellerle ilgili çalışma sayısında kayda değer bir artış olmuştur. Hidrojeller çoğunlukla ilaç kontrollü salım ortamı, kavite dolgu maddeleri, hücre kapsülleme membranları ve biyo yapıştırıcılar gibi biyomedikal ve farmasotik uygulamalarda kullanılır. Aynı zamanda yumuşak kontakt lensler, yapay lensler, suni vitreuslar ve plastik cerrahi için malzemeler üretmekte kullanılırlar. Etkili nakliye ve depolama için taze balık ve etleri sıkıca saran jel levhalar geliştirilmiştir. Tıp, yapay kaslar, aktüatörler, kitle ayrımı, sensörler, kimyasal anılar, gıdalar, oyuncaklar, kimya, tarım ve diğer endüstriler alanında hayati bir rol oynamaktadırlar [3-4]. Hidrojeller ayrıca, sıcaklık, çözücü, pH, elektrik alanı, vb. gibi belirli dış uyaranlara tepki olarak şiddetli hacim değişiklikleri gösterirler. Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklıktaki küçük değişikliklerle faz geçişlerine maruz kaldıkları için birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Biyosensörler olarak, ilaç taşıyıcı sistemlerde, enzimlerin immobilizasyonu ve boyut seçici seperasyon süreçlerinde kullanılabilirler [5-6]. Termo-duyarlı hidrojeller, ilaç verme cihazlarındaki fizyolojik koşullardaki küçük değişikliklere yanıt veren açma / kapama anahtarları olarak kullanılmıştır [7]. Süper emiciler, sulu akışkanları binlerce kez kendi ağırlığına kadar emebilen ve tutabilen gevşek çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerdir. Bunlar, hijyenik adet pedleri ve tek kullanımlık çocuk bezleri gibi hijyenik ürünlerde ve ayrıca çeşitli başka alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diğer sentetik biyomateryallere kıyasla, hidrojeller, nispeten yüksek su muhtevası ve yumuşak ve kauçuk kıvamı nedeniyle canlı dokuları fiziksel özelliklerine yakından benzemektedir. Biyomateryaller, vücuttaki canlı dokuların veya organların doğal fonksiyonlarını restore etmek veya değiştirmek için tasarlanmış maddelerdir. Hidrojeller, geçici ya da kalıcı olarak vücudun bir parçası haline gelirler. Sadece

prostatik uygulamalar için kullanılmaz, aynı zamanda tanı ve tedavi uygulamaları için de kullanılır [8].

Bu tür uygulamalar için arzu edilen moleküllerin hidrojellere bağlanması son derece önemlidir.

Son yıllarda iyi tanımlanmış hidrojellerin sentezi alanında dikkate değer gelişmeler yaşanmıştır. Bu alandaki yayınlanmış makalelerin sayısındaki muazzam artış, hidrojellerin de önemini göstermektedir. Bu araştırma alanında yeni sentetik yaklaşımlar, hidrojel bazlı yeni teknolojiler geliştirmeye olan ilgiyi tetiklenmektedir [9-10].

Hidrojeller, çözünmeden büyük miktarlarda suyu emebilir. Teknolojik önemi ve bilimsel zenginliği göz önüne alındığında, jeller eşsiz özellikleri ile çeşitli uygulamalarda yararlı olmalarını sağlamaktadır.

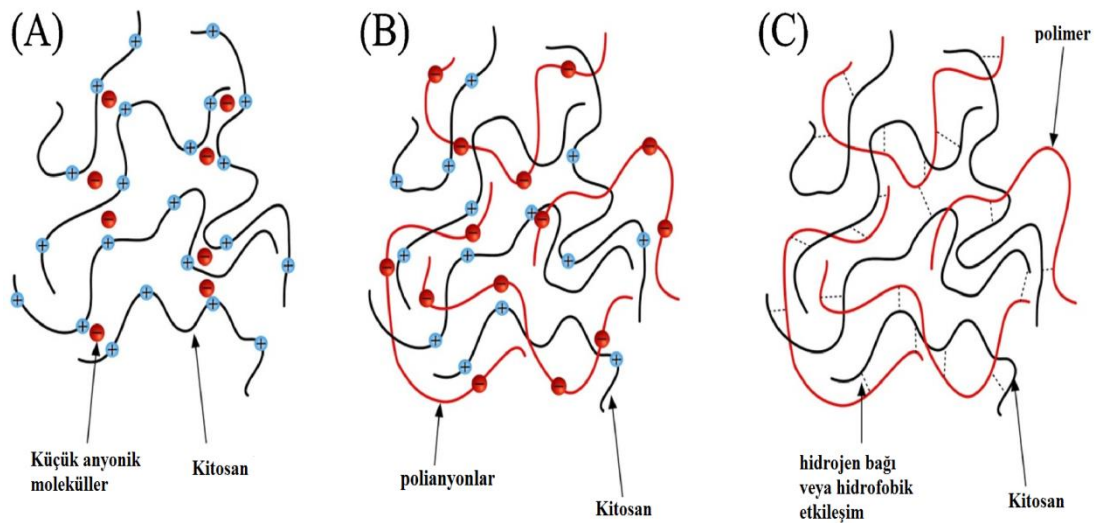
Mekanik veya biyolojik cihazlarda uygulandığında, mekanik olarak iyi ve hızlı tepki veren jellerin projeksiyonu son derece önemlidir. Bununla birlikte, jeller genellikle, uygulamalarını sınırlayan şişmiş durumda çok kırılmandır. Jellerin düşük mekanik stabilitesi, jel ağında etkin bir enerji yayılımı mekanizmasının bulunmamasından dolayı çatlak yayılmasına karşı çok düşük dirençlerinden kaynaklanmaktadır [11,12]. Ayrıca, homojen olmayan yapının hidrojellerin mekanik mukavemetini azaltan bir faktör olduğu düşünülmektedir. Yüksek derecede sertliğe sahip bir hidrojel elde etmek için, moleküler seviyede dağıtıcı mekanizma getirilerek jel numunesi boyunca genel viskoelastik yayılımın artırılması gerekir. Son yıllarda, birçok çalışma da, hidrojellerin mekanik mukavemetinin artırılmasına odaklanılmıştır. Sonuç olarak, jellerin sertleştirilmesi için bazı teknikler yakın zamanda topolojik jeller (TP jelleri) [13], çift ağ jelleri (DN jeller) [14], nanokompozit jeller (NC jeller) [15] ve makromoleküler mikrosfer (MMC jelleri) [16] dahil olmak üzere önerilmiştir.

Hidrojeller sadece araştırmacıların araştırmasıyla kalmayıp, aynı zamanda son yıllarda farklı teknolojik alanlarda da yaygın bir uygulama bulmuşlardır. Yumuşak malzemelerin mevcut ve birçok potansiyel uygulama alanlarında, hızlı bir tepki oranıyla birlikte iyi bir mekanik performansa sahip jellerin tasarımı çok önemlidir.

Örneğin, yapay organlar olarak uygulamalarında, yavaş tepki oranına sahip geleneksel jeller bu ihtiyacı karşılayamamaktadır. Ayrıca, seyrelticiler varlığında hazırlanan jeller şişmiş hallerinde çok yumuşaktır. Bu nedenle, yüksek şişmiş jellerin zayıf mekanik özellikleri ve yavaş yanıt oranları, teknolojik uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Son zamanlarda, bilim adamları hidrojellerin mekanik mukavemetinin geliştirilmesine odaklandılar. Yüksek derecede sertliğe sahip bir hidrojel elde etmek için, moleküler seviyede dağıtıcı mekanizmalar getirerek jel numunesi boyunca genel viskoelastik yayılımı arttırmak gerekir. Sonuç olarak, topolojik hidrojeller [13], çift ağ hidrojelleri [14], nanokompozit hidrojeller [15] ve makromoleküler mikroküreler kompozit hidrojeller [16] dâhil olmak üzere yüksek mekanik mukavemete sahip yeni hidrojel türleri de geliştirilmiştir.

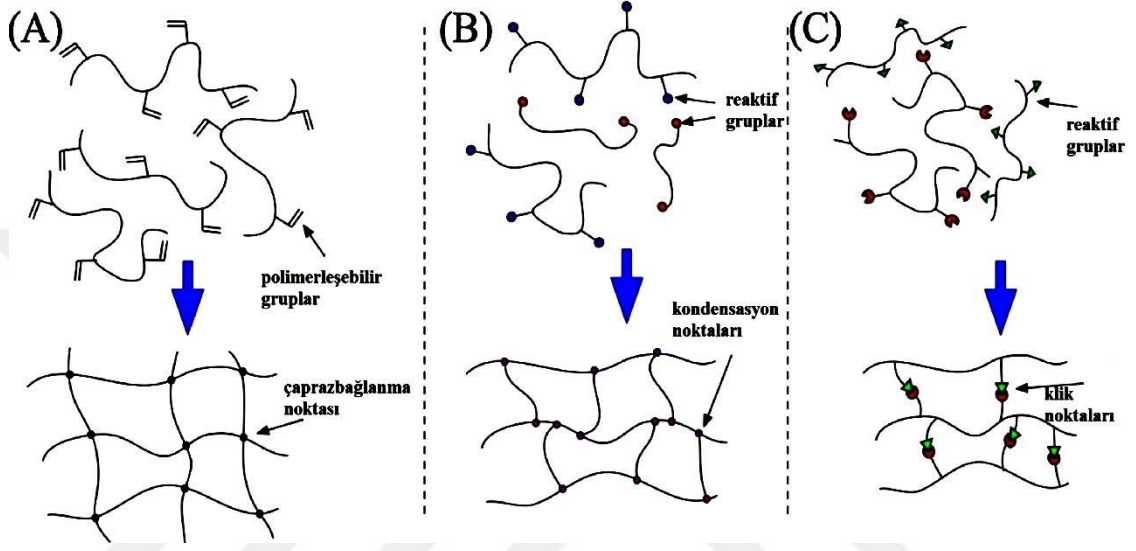
2.1.1. Hidrojellerin Sentez Yöntemleri

Bu alandaki ilerlemelerde, tam olarak işlevselleştirilebilen yeni çapraz bağlama metodolojileri ve tasarımcı hidrojellerinin sentezinde gelişmeler görülmüştür. Radikal polimerizasyon ile çapraz bağlanma ve enzimler kullanılarak çapraz bağlanma, iyonik etkileşimlerle çapraz bağlanma ve hidrojen bağlaması ile çapraz bağlanma arasında değişen bir hidrojel oluşturmak için kimyasal ve fiziksel çapraz bağlama yöntemleri vardır [17].



Şekil 2.1. Fiziksel çapraz bağlanmanın şematik gösterimi [18]

Kimyasal çapraz bağlayıcıların toksik olabilmesi veya bazen biyo karışabilirliği engellemesinden dolayı fiziksel çapraz bağlama avantaj sağlamaktadır. Ayrıca fiziksel çapraz bağlanmış hidrojel kendi kendini onarabilmektedir (self-healing). Fiziksel çapraz bağlanmış hidrojel küçük anyonik moleküllerin, polianyonların, hidrojen bağı veya hidrofobik etkileşimler ile elde edilebilir (Şekil 2.1).



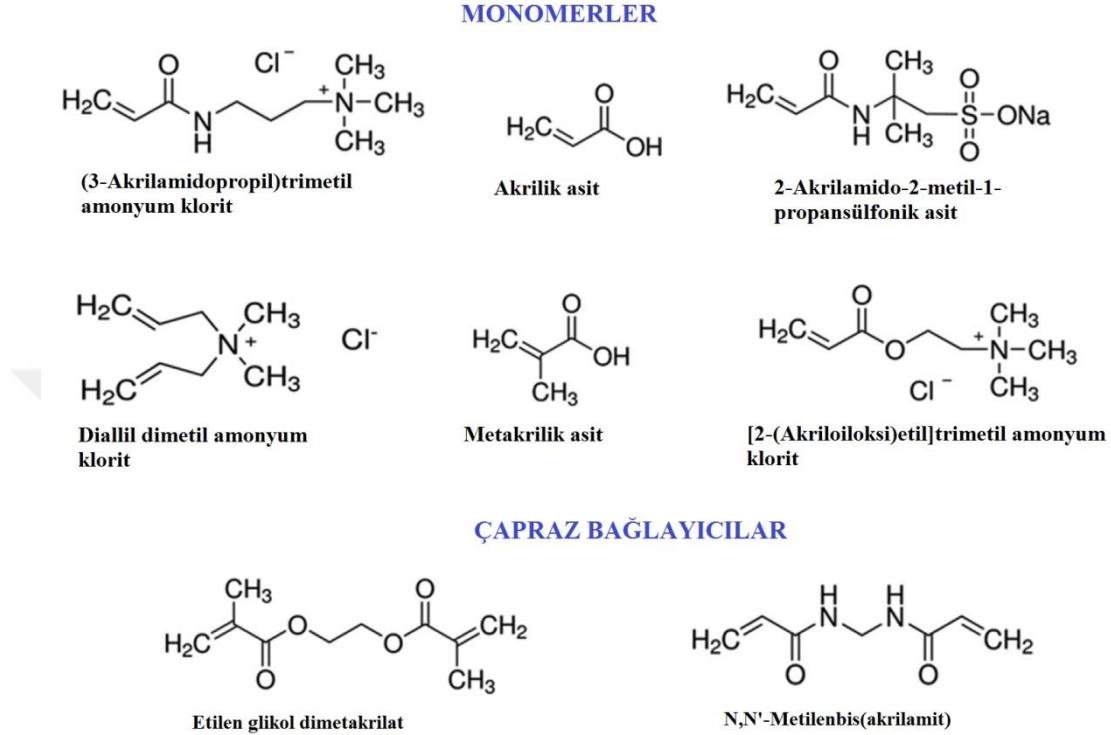
Şekil 2.2. Kimyasal çapraz bağlanmanın şematik gösterimi: (A) serbest radikal, (B) kondensasyon, C) katılma reaksiyonu [18]

İyi bir mekanik mukavemet sağlamak ve zaman içinde hidrojel özelliklerini korumak için kimyasal çapraz bağlama yöntemleri kullanılır. Ayrıca, fiziksel çapraz bağlamanın aksine, kimyasal çapraz bağlama tek tip (uniform) özellikteki hidrojel oluşumuna izin verir. Bununla birlikte, biyomedikal uygulamalar için, toksik bileşiklerin salınmasını önlemek için çapraz bağlayıcının parçalanmamasına (ya kimyasal ya da enzimatik yollarla yapılabilir) büyük önem verilmelidir.

Genelde, kullanılan kimyasal çapraz bağlama yöntemleri serbest radikal polimerizasyonu, kondensasyon reaksiyonları ve ekleme (klik-click) reaksiyonları olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.2).

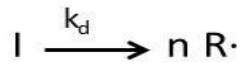
Serbest radikal polimerizasyonu, hidrojel hazırlamak için en yaygın kullanılan yöntemdir [19]. Tipik bir hidrojel formülasyonunda, monomer üç boyutlu çapraz bağlanmış bir polimerik ağ oluşturmak için bir çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girer.

Bazı yaygın olarak kullanılan monomerlerin ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapıları Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



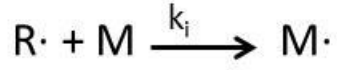
Şekil 2.3. Hidrojellerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı monomer ve çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısı [19]

Serbest radikal polimerizasyonu üç ana aşamadan oluşmaktadır: başlama, büyüme ve sonlanma. Başlama basamağında başlatıcının (I) parçalanmasıyla serbest radikaller (R•) meydana gelir:

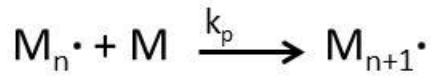


Burada k_d başlatıcının bozunma hız sabiti, n oluşan radikal(lerin) sayısıdır.

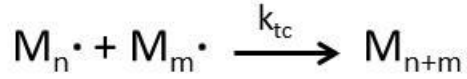
Polimerizasyon reaksiyonu potasyum persülfat veya amonyum persülfat gibi kimyasal başlatıcılar kullanılarak başlatılabildiği gibi γ veya UV ışınları ile de başlatılabilir. Sonraki basamakta, meydana gelen serbest radikal aktif monomerik serbest radikali oluşturmak üzere monomer (M) molekülü ile reaksiyona girer:



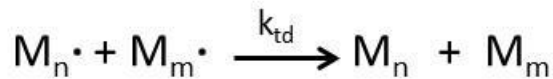
Burada k_i polimerizasyon başlama hız sabitidir. Büyüme basamağında; serbest radikal moleküllerin yüksek reaktivitesinden dolayı, radikal molekülleri makroradikalleri oluşturmak üzere monomer moleküllerine katılırlar.



Burada k_p polimerizasyon büyüme hız sabitidir. Sonlanma reaksiyonları çoğunlukla birleşerek veya ayrı-ayrı sonlanma reaksiyonları şeklinde meydana gelir. Birleşerek sonlanmada iki ayrı makroradikal birleşerek tek uzun bir polimer zinciri meydana getirir.



Burada k_{tc} birleşerek sonlanma hız sabitidir. Ayrı-ayrı sonlanma reaksiyonlarında zincir sonundaki hidrojen atomlarından bir tanesi başka bir zincire geçerek yer değiştirir ve böylece doymuş ve doymamış son gruplara sahip iki ayrı polimer zinciri meydana gelir.



Burada k_{td} ayrı-ayrı sonlanma hız sabitidir. Bu şekildeki sonlanmalar polimerin ortalama molekül ağırlığını etkiler: birleşerek sonlanmada elde edilen ortalama molekül ağırlığı ayrı-ayrı sonlanmanın iki katıdır.

Polimerizasyon reaksiyonlarının tamamlanmasından sonra hidrojel reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak için destile saf su ile yıkanılırlar.

Hidrojeller, homojen polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenir, burada hidrojel oluşturmak için kullanılan tüm bileşenler, tek bir ortamda homojen olarak karıştırılır. Sentezlenmiş yığın hidrojel, genellikle içinde polimerleştirildiği konteynerin şeklini alır. Daha iyi adsorpsiyon performansı (örneğin, hızlı kirletici madde uzaklaştırımı) için, hidrojellerin yığın şekli çoğunlukla mekanik öğütme ile küçük boyutlu parçacık formuna indirgenir. Ayrıca hidrojeller organik ve sulu fazın birlikte olduğu dispersiyon polimerizasyon yöntemi ile de sentezlenebilir (süspansiyon, emülsiyon) [19].

2.2. Killer

Tanecik büyüklüğü 2 mikrondan daha küçük olan parçacıklardan oluşan, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sert kalmaya devam eden, içeriğinde su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan yapılara kil denir. Daha önce amorf yapıda olduğu tahmin edilen kil minerallerinin ilk kez 1930'da Hendricks ve sonra 1931'de Kelly tarafından X-ışınları cihazında yapılan çeşitli çalışmalarla tabakalı yapıda olduğu fark edilmiştir [20,21].

Kil, yapıları farklı birçok mineralden meydana gelen bir karışımın ismidir. Bu tanım şu şekilde gösterilebilir;

$KİL = \text{Temel kil minerali} + \text{Diğer kil mineralleri} + \text{Eser organik maddeler}$

Yapılan analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprakalkali metaller ile kil olmayan quartz, kalsit, illit ve pridine gibi minerallerde içerdiği anlaşılmıştır. Mineral içerikleri ve kimyasal yapılarına bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin farklı tonlarında olabilir [20,22]. Killerin doğada bulunuş şekilleri Şekil 2.4'de verilmiştir.

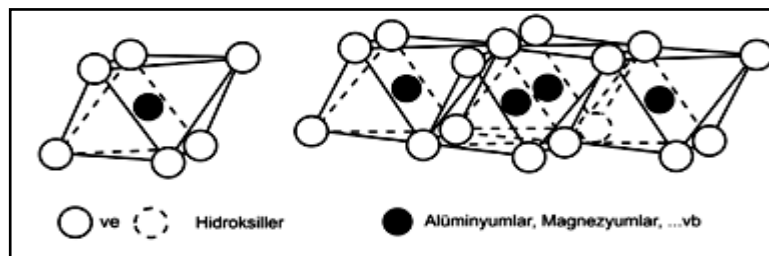
Kil, yapısı sebebiyle su emme özeliğine sahiptir ve bu özeliğinden dolayı her zaman nemlidir. Kilin neminin ortamdan uzaklaştırılması uzun ve hassas yapılması gereken bir adımdır [23,24].



Şekil 2.4. Killerin doğada bulunuş şekilleri

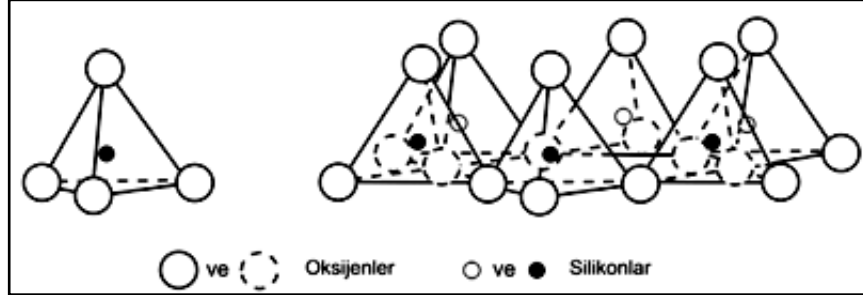
2.2.1. Kil Mineralinin Kristal Yapısı

Şekil 2.5’de verilen kil minerallerinin kristal yapısı, düzgün sekizyüzlü (oktahedral) ve düzgün dörtyüzlü(tetrahedral) olmak üzere iki tip atomik kristal hücre yapısı ile tarif edilir. Düzgün sekizyüzlü hücre yapısında üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında yerleşmiş katyonlar (alüminyum, demir ya da magnezyum) bulunur. Bu yapı ünitesine gibsit adı verilir.



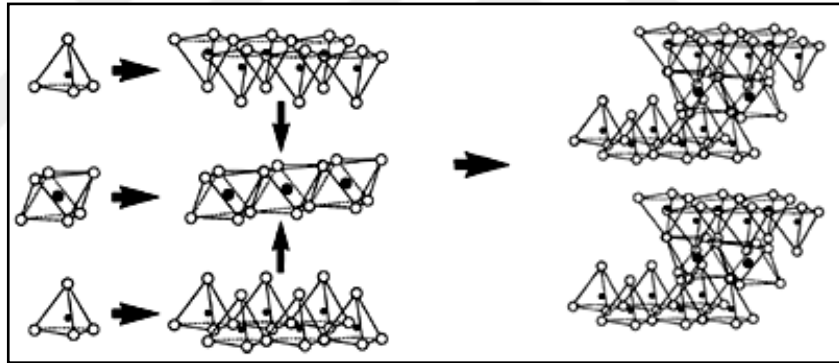
Şekil 2.5. Düzgün Sekizyüzlü ve Oktahedral Tabaka.

Şekil 2.6’da verilen diğer yapı birimi olan düzgün dörtyüzlü hücre yapısı etrafında dört adet oksijen atomu ortasında ise silisyum (silikon) atomu içermektedir.



Şekil 2.6. Düzgün Dörtyüzlü ve Tetrahedral Tabaka Yapıları.

Çok fazla kil mineralinde birim katmanlar birbirine paralel olarak tutunurlar. Birim katmanlar da birbirlerine yüzey-yüzey şeklinde tutunduklarında kristal örgüyü meydana getirirler.



Şekil 2.7. Kil Taneciklerinin Oluşumu.

Şekil 2.5’de görüldüğü gibi kristal yapıların birleşmesi meydana gelen yapı bir kil tabakasıdır. Her bir yapının baş harfinin sırasıyla yazılması Tetrahedral-Oktahedral-Tetrahedral (TOT) (2:1) şeklinde adlandırılır. Meydana gelen çok sayıda birim tabaka üst üste gelerek artar ve kil taneciklerini meydana getirir. Tabakaların arasında alkali ya da toprak alkali katyonları vardır [23, 25-26].

2.2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kili oluşturan kristal yapılar; bu temel birimleri meydana getiren örgü tabakalarının değişik yapılarıyla üst üste gelmeleri sonucu meydana gelir. Kil mineralleri bu yapılarına göre sınıflandırılır. Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikulit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve birdüzlü sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı (klorit grubu) olarak adlandırılır [27].

2.2.3. Killerin Karakteristik Özellikleri

Killerin hepsinde bulunan en temel belirgin özellikler; değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, yüzey yükleri, adsorpsiyon yetenekleri, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı hareketleri ve yüklerin meydana getirdiği elektriksel özelliklerdir. Bu özellikler killere göre değişiklik gösterir [28].

2.2.3.1. Şişme Özeliği

Birim hücreleri meydana getiren yapılar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına karşınbirim hücrelerin meydana getirdiği tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Bu sebeple su molekülleri tabakalar arasındaki bölgelere çok rahat girer ve şebekenin genişlemesine neden olur. Metaller arasındaki izomorfik süstitüsyondan dolayı negatif yüklü olan killer kendi elektrik yüküne eşit katyonları adsorplar. Hidrate katyonlar tabakalar arasındaki boşluklara girer, böylece komşu tabakalar arasındaki mesafelerin artmasına neden olur. İç ve dış yüzeyler olmak üzere yüzey tabakalarının tümü hidrate olabilir ve orada katyonların değişme reaksiyonları meydana gelir [26,29].

2.2.3.2. Adsorplama Özeliği

Killer ile kayalar arasındaki fark, killerin çok küçük kristallerden oluşmasıdır. Fiziksel olarak yüksek adsorpsiyon özeliği bulunmaktadır [30]. Kil minerali, yaklaşık 800 m²/g değeriyle çok yüksek yüzey alanına sahiptir [23]. Killer ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalar arasına girmesine imkan tanırlar. Organik karışımların adsorpsiyonu organo-kompleks killerin

oluşmasına neden olur [28,31]. Kil minerallerinin özellikle tabakalar içerisinde büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi XRD çalışmaları ile saptanır [28,32,33].

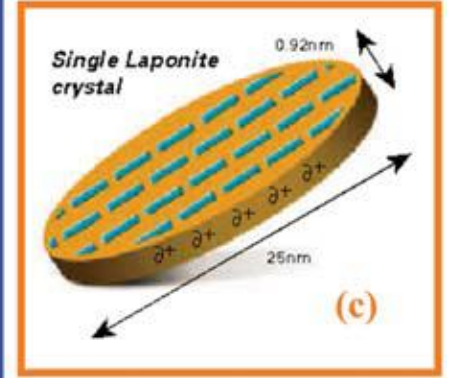
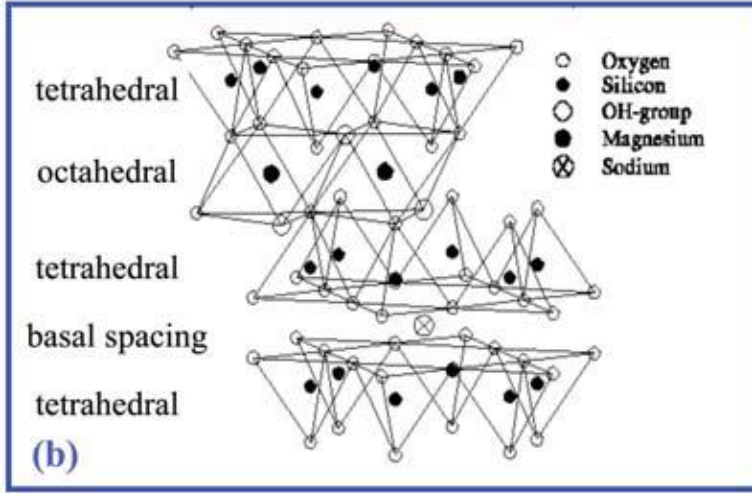
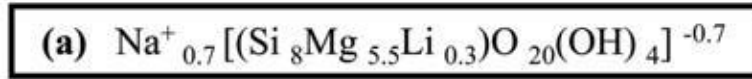
2.2.3.3. Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi

Çoğu hidrat mineralleri ısıtıldığı zaman su kaybederler. Killer 100-200 °C arasında ısıtılırsa, tetrahedral tabakalar arasında tutulan su önce uzaklaşır, yaklaşık 700 °C'de kil mineralindeki yapı suyu ayrılarak bozulur. Geriye metakaolinite benzer amorf bir silika kütlesi, alüminyum oksit ve magnezyum oksit kalır [28,34].

2.2.4.Laponit

Laponit RD sentetik tabakalı 1-25 en-boy oranında nanometrik oranlardaki disklerden oluşan, günümüzde yüzey kaplamaları, seramik sırlar, boyalar, temizlik ürünleri, kişisel bakım ürünleri gibi pek çok teknolojik uygulamada ve reoloji kontrolünde yaygın olarak kullanılan sentetik bir kildir. Çok sayıdaki su bazlı formülasyonlara kayma duyarlı (shear sensitive structure) bir yapı kazandırmak için kullanılır. Laponit, suda çözünmeyen ancak şeffaf ve renksiz koloidal dispersiyon oluşturmak üzere su tutan ve şişebilen, 2% ve üzerindeki konsantrasyonlarda oldukça tiksotropik jeller oluşturabilen bir kildir.

Laponit, yapısı ve bileşimi doğal kil minerali olan hektorite oldukça benzeyen sentetik simektit bir kildir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, iki tane paralel tetrahedral silika tabakası arasında oktahedral olarak yer alan magnezyum oksit tabakalarından oluşan 2:1 filosilikatlar ailesine ait tabakalı magnezyum silika hidrattır. Bazı magnezyum atomlarının lityum atomları ile yer değiştirmesi ile oluşan negatif yükün tabakalar arasındaki katyonlar (özellikle Na) ile dengelendiği ve oksijen ve OH⁻ gruplarının yer aldığı basit formül şekilde verilmiştir. Laponit su içerisinde disperse edildiğinde yüzeylerde negatif yük ve kenarlarda pozitif yükler oluşturan nanopartiküller olarak davranır [35].



Şekil 2.8. Laponit RD'nin yapısı [36].

Tablo 2.1. Laponit RD'nin Özellikleri

Görünüm	Akıcı katı beyaz toz
Yoğunluk	2,50 g/cm ³
Yüzey alanı (BET)	370 m ² /g
pH (2% süspansiyon)	9,8
Kimyasal bileşim (kuru bazda) SiO ₂	59,5%
Kimyasal bileşim (kuru bazda) MgO	27.5%
Kimyasal bileşim (kuru bazda) Li ₂ O	0.8 %
Kimyasal bileşim (kuru bazda) Na ₂ O	2.8%
Yanma kaybı (Kuru bazda)	8.2%

Jel kuvveti	22 g dak, QA Test kod: ELP-L-1H
Elek analiz	2% Max> 250 Mikron, QA Test kod: ELP-L-6A
Serbest nem	10% Max, QA Test kod: ELP-L-5A

Higroskopik yapısı nedeniyle kuru yerlerde saklanması ve muhafaza edilmesi gerekmektedir.

2.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözültide bulunan maddelerin uygun bir arayüzeyde biriktirilmesi işlemidir. Adsorpsiyon, sıvı fazdaki bir bileşenin katı faza aktarılmasından oluşan bir kütle transfer işlemidir. Adsorbat, ara yüzeydeki sıvı fazdan uzaklaştırılan maddedir. Adsorban, üzerine adsorbatın biriktiği katı, sıvı veya gaz fazıdır. Adsorpsiyon terimi ayrıca, adsorbat ve adsorban arasındaki iki tür etkileşim kuvvetini açıklamak için kullanılır. Bu etkileşim kuvvetleri, genel olarak fizisorpsiyon (fiziksel adsorpsiyon) ve kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olarak tanımlanmaktadır [37].

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) nispeten spesifik değildir ve moleküller arasındaki zayıf kuvvetlerin çalışmasına bağlıdır. Bu işlemde, adsorbe edilen molekül, katı yüzey üzerinde belirli bir yere yapıştırılmamıştır; Yüzeyde hareket etmek serbesttir [38].

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) elektrostatik kuvvetlere dayanır, ancak çok daha güçlü kuvvetler bu süreçte önemli bir rol oynar [38].

Kemisorpsiyonun entalpisi fizisorpsiyon için çok daha büyüktür ve tipik değerler 200 kJ / mol'dür, buna karşılık fizisorpsiyon için bu değer yaklaşık 20 kJ / mol'dür. Özel durumlar hariç, kemisorpsiyon ekzotermiktir. Kendiliğinden oluşan bu süreç, negatif serbest enerji (ΔG) değeri gerektirir. Entropi (ΔS) genellikle negatiftir. Bu nedenle,

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 'nin negatif olması için, ΔH 'nin negatif olması ve işlemin ekzotermik olması beklenir. Entalpi değeri -25 kJ / mol'den daha az negatif ise, sistem fizisorpsiyondur ve eğer değerler -40 kJ / mol'den daha negatif ise, bu, kemisorpsiyon olarak ifade edilir [39].

2.3.1. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon olayı pek çok parametreden etkilense de en önemli parametreler:

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey fenomendir ve adsorpsiyonun kapsamı belirli yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon için mevcut olan toplam yüzey alanının o kısmı olarak tanımlanabilir. Böylece, bir katı adsorbanın birim ağırlığı başına elde edilen adsorpsiyon miktarı, daha ince bölünmüş ve daha fazla katı olan katıdır.

Adsorbatın niteliği: Çözeltiden adsorpsiyon dikkate alındığında, çözünenin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesi için bir kontrol faktörüdür. Genel olarak, bir çözünenin adsorpsiyonu ve adsorpsiyonun meydana geldiği çözücü içindeki çözünürlüğü arasında bir ters ilişki beklenebilir. Çözünürlük-adsorpsiyon ilişkilerine göre kaydedilen etkiler, adsorpsiyon meydana gelmeden önce bir çeşit çözünen-çözücü bağının kırılması gerekliliğinin kabul edilmesiyle yorumlanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse, çözücü-çözünen bağı o kadar güçlüdür ve adsorpsiyon derecesi o kadar küçüktür.

pH: Adsorpsiyonun meydana geldiği bir çözeltinin pH'sı, bir veya daha fazla nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyebilir. Hidrojen ve hidroksit iyonları oldukça güçlü bir şekilde adsorbe olduğu için, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Dahası, bir asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşmasının adsorpsiyonunu etkilediği ölçüde, pH, iyonlaşma derecesini yönetmesiyle adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon reaksiyonları normalde ekzotermiktir; böylece adsorpsiyonun kapsamı genel olarak azalan sıcaklık ile artar. Adsorpsiyon için entalpide meydana gelen değişiklikler genellikle sırasıyla yoğunlaşma veya kristalleşme reaksiyonları içindir.

Karışık çözünen maddelerin adsorpsiyonu: Suların ve atık suların arıtılması için adsorpsiyon uygulamasında, yaygın olarak adsorbe edilecek malzeme, tek bir bileşenden ziyade birçok bileşimin bir karışımı olacaktır. Bileşikler karşılıklı olarak adsorpsiyonu artırabilir, nispeten bağımsız olarak hareket edebilir veya birbirleriyle etkileşime girebilir. Benzer şekilde, bir maddenin adsorpsiyonu, açık alanların sayısını azaltma eğilimi göstereceğinden, dolayısıyla diğer maddenin adsorpsiyonu için bir itici güç olarak davranabilir.

Adsorbentin yapısı: Adsorbentin fizikokimyasal yapısı, adsorpsiyon için hem adsorpsiyon hızı hem de kapasite üzerinde büyük etkilere sahip olabilir. Her katının, potansiyel bir adsorbent olduğu unutulmamalıdır.

Adsorbentin partikül büyüklüğü: Daha küçük parçacık büyüklükleri, adsorbent içindeki adsorbentin penetrasyonuna dahili difüzyon ve kütle transferi sınırlamasını azaltır (yani, denge daha kolay elde edilir ve neredeyse tam adsorpsiyon yeteneği elde edilebilir) [40].

Temas süresi etkisi: Genellikle temas süresi arttıkça, adsorpsiyon artar.

2.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen miktar ile adsorplananın konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbe türünün sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılımını tanımlayan matematiksel modeller olup katı yüzeyin heterojenitesine, homojenliğine ve bunların arasındaki etkileşim olasılığı ile ilgili bir dizi varsayımlara dayanmaktadır.

2.3.2.1. Freundlich İzotermi

Denklem (1) 'de verilen üstel bir denklem olan Freundlich eşitliği, adsorbent konsantrasyonu arttıkça, adsorbent yüzeyindeki adsorbent konsantrasyonunun da arttığını varsayar. Teorik olarak, bu ifadeye göre, sonsuz miktarda adsorpsiyon meydana gelebilir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

C_e adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve K_F Freundlich sabiti olup kabaca adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir.

$1/n$ heterojenlik faktörüdür ve dolayısıyla heterojen sistemleri tanımlamak için Freundlich izotermi kullanılabilir. Uygun adsorpsiyon için, $1/n$ değeri 0 ile 1 arasında olmalıdır.

K_F ve $1/n$ sabitlerini belirlemek için, yukarıda verilen denklemin log alınarak denklem 2'de verilen lineer formadönüştürülür. $\log(q_e)$ - $\log(C_e)$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden $1/n$, kesim noktasından da $\log K_F$ hesaplanır.

$$\log q_e = \log K_F + 1 / n \log C_e \quad (2.2)$$

2.3.2.2. Langmuir izotermi: Bu adsorpsiyon modeli, homojen bir adsorban yüzeyi üzerinde adsorbatın tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğunu varsayar. Grafikselsel olarak, adsorplanan miktar ile adsorbat konsantrasyonu arasında çizilen grafiğin bir plato oluşturması Langmuir izotermi karakterize eder. Platoda bir doyma noktasına ulaşılır ve başka bir adsorpsiyon meydana gelemez. Adsorpsiyonun, adsorban içindeki spesifik homojen alanlarda gerçekleştiği varsayılmaktadır. Bir adsorbatıyonu veya molekülü bir yeri işgal ettikten sonra, bu alanda başka bir adsorpsiyon meydana gelemez [41].

Langmuir Denklemi Denklem 2.3 'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2.3)$$

Q_0 (mg g^{-1}): Yüzeydeki tek tabakalı adsorpsiyona karşılık gelen maksimum adsorpsiyon miktarı, yani adsorpsiyon kapasitesidir.

K_L (L g^{-1}): Langmuir sabiti.

Q_0 değeri, C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden, K_L 'nin değeri ise kesim noktasından hesaplanır. Langmuir Denklemi, her bir molekülün adsorpsiyonunun eşit aktivasyon enerjisine sahip olduğu homojen sorpsiyona uygulanabilir [41].

2.4. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme iki ya da daha fazla sayıdaki malzemelerin özelliklerini bir araya getirerek kendilerinden daha iyi özelliklere sahip olan yeni bir malzemenin ortaya çıkarılması olarak tanımlanabilir. Başka bir ifadeyle birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek üstün özellikler elde etmek için bir araya getirilmiş farklı tür malzemelerden ya da fazlardan meydana gelen malzemeler olarak da adlandırılabilirler

Nanokompozit elde edilmesinde polimer ve kilin karışabilirliği önemli bir parametre olup, polimer-kil uyumluluğunun sağlanması gerekmektedir. Bundan dolayı polimer-kil yapılarının benzer özellikte olması ya da kil mineralinin organik yapıdaki polimer fazında dağılabilmesi için organo-kil sentezi yapılmalıdır. Bu şekilde kilin organik yapıdaki polimer fazında homojen bir şekilde dağılması mümkün olur. Kompozit polimer sentezi için (in-situ)polimerleşme, çözelti polimerizasyonu, emülsiyon ya da eriterek birleştirme yöntemlerinden biri uygulanarak kompozit malzeme elde edilebilir. Meydana gelen son ürün tepkime ve organokilin koşullarına göre geleneksel kompozitler ve nanokompozitler olarak iki farklı yapıya sahip olabilir [42, 23].

2.5.Literatür bilgisi:

Chen Y. ve arkadaşları potasyum hidroksit ile kısmen nötrale edilmiş AA, AMPS monomerleri ve değişik oranlarda N,N metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcısı ile 1-10 g arasında değişen miktarlarda Laponit XLG kullanarak hidrojel hazırladıklarını bildirmişlerdir. Başlatıcı olarak amonyum persülfat-sodyum metabisülfid karışımı kullanmışlar ve polimerizasyonu 110°C'de 6 dak ve 20 saat oda sıcaklığında bekleterek gerçekleştirmişlerdir. AMPS miktarının arttıkça su tutma oranının ve su tutma hızının arttığını, kil içeren jellerin mekanik kuvvetlerinin kil içermeyen jellerden daha iyi olduğunu bildirmişlerdir [43].

Hosseinzadeha H ve Khoshnood N, AA ve AMPS monomerleri, montmorillonit (MMT) kili ile başlatıcı olarak amonyum persülfat, çapraz bağlayıcı olarak metilen bisakrilamid(MBAAm) kullanarak hidrojel nanokompozitlerinin sentezini bildirmişlerdir. Sentezlenen nanokompozit hidrojel metilen mavisi adsorpsiyonu

için kullanılmıştır. Adsorban için süre, MMT miktarı, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sıcaklığın etkisi incelenerek termodinamik parametreleri belirlemişlerdir. 120 dk kontak süresi, 0.5g MMT içeriği, pH=10, başlangıç boya derişimi 90 ppm, adsorbant miktarı 0.1 g ve ve sıcaklık 55°C olarak belirlenen optimum şartlarda adsorpsiyon kapasitesini 215 mg/g olarak belirlemişlerdir [44].

Du J. ve arkadaşları AMPS ve AAm laponit dispersiyonunda iyonik nanokompozit hidrojjelerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Nanokompozit hidrojjelerin mekanik özelliklerinin çok iyi olduğunu ve iyonik nanokompozit hidrojjelerin kendi kendini iyileştirme (self-healing) özelliğe olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir [45].

Chen P ve arkadaşları AMPS ve AA hidrojjelerini sentezlemişlerdir. Çalışmada laponiti çapraz bağlayıcı olarak tercih etmelerinin yanında kimyasal çapraz bağlayıcı olarak MBAAM de kullanmışlardır. AMPS nin açilamino ve sülfonik asit fonksiyonel gruplarının laponitin kararlı dispersiyonlarının oluşumunda önemli olduğunu ve mekanik özelliklerinin iyi olduğunu bildirmişlerdir [46].

Boyacı T ve Orakdoğan N, N,Ndimetilaminoetil metakrilat-ko-AMPS kopolimer kompozit hidrojjelerini ve cryo-hidrojjelerini laponit kullanarak hazırlamışlardır. Kil-polimer nanokompozit hidrojjeleri sabit monomer konsantrasyonunda ancak değişen laponit (0-4.40 w/v) oranlarında sentezlenmiştir. Kimyasal olarak çapraz bağlanmış jellerin şişme davranışlarını ve mekanik özelliklerini karşılaştırmışlardır. Kilin hidrojjelerin fizikokimyasal özelliklerini etkilediğini, laponitli hidrojjelerin daha fazla şişmeye sahip olduğu, cryo-jellerin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir [47].

Shen J ve arkadaşları poli(N-izopropilakrilamit) (PNIPAM) ve poli(akrilikasit) (PAA) ve çapraz bağlayıcı olarak laponit kullanarak pH ve sıcaklık duyarlı hidrojjeller hazırlamışlardır. Hidrojjelerin yapısını SEM ve FTIR ile sıcaklık duyarlılıklarını ise DSC ve TGA ile analiz etmişlerdir. Şişme/su uzaklaşması (deswelling) ve mekanik özelliklerini kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojjeller ile karşılaştırmışlardır. PAA oranı arttıkça şişme özelliklerinin arttığını, laponit

miktariyla şişme özelliğinin az miktarda arttığını ve mekanik özelliklerinin arttığını bildirmişlerdir [48].

Zhu L ve arkadaşları, AA,AMPS monomerlerini başlatıcı olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak MBAAm ve MMT kili kullanarak super absorbent kompozit polimerlerini hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozit hidrojelleri FTIR, SEM, XRD ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Maksimum su tutmalarını destile su içerisinde ve 0.9% NaCl içerisinde 722 ve 108 g/g olarak bulmuşlardır. Ni²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 211.0, 159.6 and 1646.0 mg/g olarak bildirmişlerdir [49].

Mahdavinia GR ve arkadaşları, karragenan (kıvamlaştırıcı ve emülgatör özelliğe sahip doğal sülfolanmış bir polisakkarit) magnetik laponit kullanarak magnetik nanokompozit hidrojelleri in-stu metot ile sentezlemişlerdir. Nanokompozit hidrojellerin yapısı XRD, SEM,TEM ile karakterize etmişlerdir. Magnetik laponitin yapıya girmesiyle hidrojel nanokompozitlerin su tutmalarında azalma olduğunu ve su tutmanın pH'dan bağımsız olduğunu bildirmişlerdir. Kristal violet (CV) boyasının sulu ortamdan uzaklaştırılması çalışmalarında batch metot kullanılmış süre, pH, iyonik kuvvet ve CV derişiminin etkilerini araştırmışlardır. Karragenan hidrojelinin 78 mg/g , nanokompozit hidrojelinin 164 mg/g kapasiteye sahip olduğunu bildirmişlerdir [50].

Cao X. ve arkadaşları, hidrotermal metot kullanarak sentezledikleri laponiti FTIR, XRD, zeta potansiyeli, BET yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü analizleri ile karakterize etmişler ve Ni(II) adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanmışlardır. Ni(II) adsorpsiyonunun pH'ya bağılı olduğunu fakat iyonik kuvvete bağılı olmadığını ve Ni(II) için adsorpsiyon kapasitesini 65,79 mg/g olarak bildirmişlerdir [51].

Thomas P.C. ve arkadaşları, laponitin çapraz bağlayıcı olarak kulanıldığı poli(NIPAM) hidrojellerinin metilen mavisini hızlı bir şekilde sulu ortamdan emdiğini ayrıca jelin katyonik ve anyonik boyanın birlikte bulunduğu ortamda katyonik boyaya (metilen mavisi) seçici olduğunu bildirmişlerdir. Nanoyapılı jeli tipik katyon değışim reçinesi (polistiren- sülfonat) ile karşılaştırmışlar ve hızlı ve daha etkili olduğunu bildirmişlerdir [52].

Marandi G.B. ve arkadaşları, akrilamit/itakonik asit sulu ortam serbest radikal polimerizasyonu ile laponiti çapraz bağlayıcı olarak kullanarak poli(akrilamit/itakonik asit) nanokil hidrojelini hazırlamışlardır. Hidrojeller FTIR, XRD ve TGA ile karakterize edilerek, şişme ve katyonik boya adsorpsiyon davranışlarını incelenmiştir. Metilen mavisi (MB), metilen yeşili (MG) ve kristal violet (CV) katyonik boyaları için adsorpsiyon kapasitelerinin $MG > MB > CV$ sırasında azaldığını bildirmişlerdir [53].

Yi J.Z. ve Zhang L.M., sodyum humat (SH), poliakrilamit ve laponit ile potasyum persülfat başlatıcısı ve MBAAm çapraz bağlayıcısı kullanarak yeni hibrit hidrojel sentezini bildirmişlerdir. Hidrojellerin MB için adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerini araştırılmış ve maksimum MB adsorpsiyon konsantrasyonu 800 mg/L/g hidrojel olarak bildirilmiştir. Adsorpsiyon konsantrasyonunun artan SH veya kil miktarıyla arttığını, ancak artan SH miktarıyla MB desorpsiyonunun daha az olduğunu, kil miktarının desorpsiyonu etkilemediğini açıklamışlardır. Bu etkinin kaynağı olarak MB'nin imin grupları ile SH'nin iyonize karboksil grupları arasındaki iyonik kompleks oluşumuna atfedilebileceğini ifade etmişlerdir [54].

Zhang L.M. ve arkadaşları, Laponit kilini poli(akrilik asit-N-vinil-2-pirolidon) içerisine in-situ polimerizasyon ile birleştirerek kompozit hidrojelini hazırlamışlar ve kristal violet için adsorpsiyon kinetik ve izotermelerini incelemişlerdir. CV'nin kompozit hidrojeller üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceye uyumlu olduğu, kompozit hidrojellerin, saf hidrojelleden daha etkili adsorpsiyon özelliği gösterdiği bildirilmiştir [55].

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal ve Materyaller

Metilin mavisi,2-akril-amido-2 metil propan sülfonik asit, Akrilik Asit,Potasyum Persülfat ve N,N-Metilen Bis Akrilamit, Sodyum klorür(NaCl), üre bileşikleri analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Sodyum pirofosfat analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Laponite(Kil), BYK firmasının Türkiye temsilciliği olan Feza Kimya Şirketinden hediye olarak temin edilmiştir.

Sodyum hidroksit, %50'lik çözelti olup teknik saflıktadır.

Tablo 3.1: Hidrojellerin üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve kısaltmaları.

Madde	Formül	Gösterim
Akrilik asit	$H_2C=CHCOOH$	AA
2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonikasit	$H_2C=CHCONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	AMPS
Laponit	$(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6.nH_2O$	LAP
Potasyum persülfat	$(NH_4)_2S_2O_8$	APS
Sodyum pirofosfat	$Na_4P_2O_7$	SPF
N,N-Metilen Bis Akrilamit	$C_7H_{10}O_2N_2$	MBAAm

3.2. Cihazlar

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri, Perkin Elmer Spectrum Twomodeli cihaz ile ATR modunda Bozok Üniversitesi Kimya Bölümünde yapıldı.



Şekil 3.1. Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Cihazı.

3.2.2. X-Işın Kırınımı (XRD)

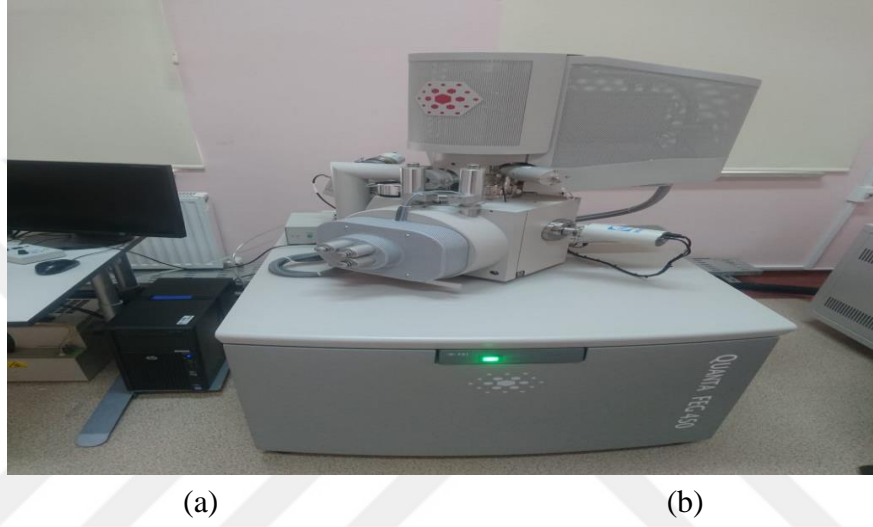
Elde edilen polimer-kil kompozit filmlerinin XRD analizleri Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEM), laboratuvarında bulunan PANalytical-EMPYREAN cihazı ile yapıldı. X-ışını kaynağı Cu tüp ($\lambda = 1,5405\text{nm}$), 2° ile 80° arası 2° 'lik adımlarla taranarak yapılmıştır. Kil-Polimer kompozitlerinin yapısal karakterizasyonunda kullanıldı.



Şekil 3.2. XRD Cihazı

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

FE-SEM (Field emission-scanning electron microscopy) ile, polimer ve polimer-kil kompozit görüntüleri incelenmiştir. FE-SEM ve FE-SEM-EDAX (energy dispersive X-ray analysis) analizleri Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİLTEM), laboratuvarında bulunan FEI Quanta 450 FEG cihazı ile 20 kV'da yapılmıştır.



Şekil 3.3. SEM Cihazı

3.2.4. Morötesi-Görünür Bölge Spektrometresi (UV-Vis)

Boya derişimlerini belirlemek amacıyla Shimadzu UV-1208 model UV-Vis spektrometresi kullanıldı.



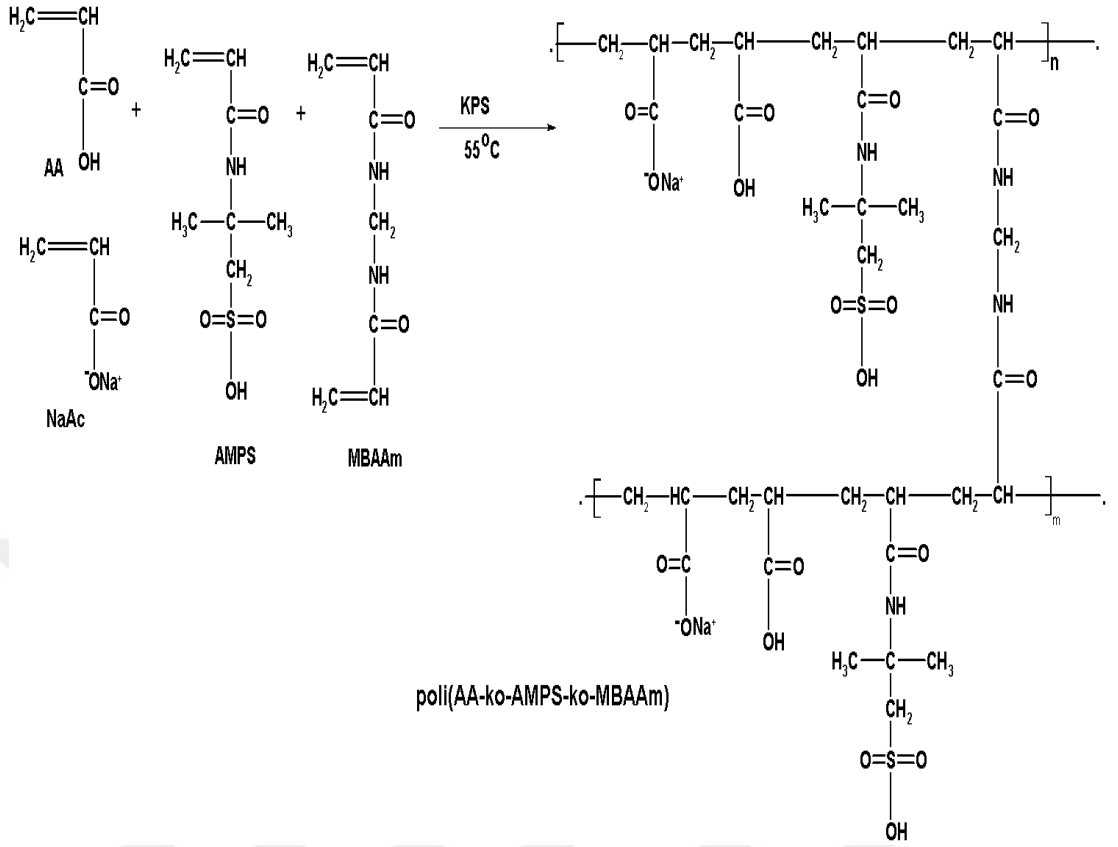
Şekil 3.4. UV-Visspektrometre cihazı

3.3. Deneysel Yöntem

Hidrojellerin ve kompozit hidrojellerin hazırlanmasında Tablo 3.2’de verilen reçete bilgileri kullanıldı.

Tablo 3.2. Hidrojel ve kompozit hidrojellerin sentezine ait reçete

Deney No	AMPS (%mol)	AA (%mol)	KPS(%mol)	Ç.B(mol)	Laponit (g)
AB-1 K	80	20	1	1	-
AB-2 K	60	40	1	1	-
AB-3 K	40	60	1	1	-
AB-4 K	20	80	1	1	-
AB-1	80	20	1	1	0.7
AB-2	60	40	1	1	0.7
AB-3	40	60	1	1	0.7
AB-4	20	80	1	1	0.7
AB-5	80	20	1	1	0.5
AB-6	60	40	1	1	0.5
AB-7	40	60	1	1	0.5
AB-8	20	80	1	1	0.5
AB-9	80	20	1	1	0.3
AB-10	60	40	1	1	0.3
AB-11	40	60	1	1	0.3
AB-12	20	80	1	1	0.3



Şekil 3.5. Poli(AA-ko-AMPS-ko-MBAAm)/ hidrojelinin yapısı

Tüm deneylerde akrilik asit, %50'lik sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak %70 nötrale edilerek kullanıldı [56].

Hidrojellerin hazırlanması için monomer miktarı n_T : 0.01 molde sabit tutularak Tablo 3.2'de verilen reçete kullanılarak 1 M derişimde çözeltiler hazırlandı. 15 ml'lik kapalı falkon tüplere konuldu. Kompozit hidrojellerin sentezinde kilin %10 oranında SPF kullanıldı. Örnekler falkon tüpe konduktan sonra üzeri 10 mL tamamlanarak vorteks karıştııcıda 5 dk karıştııldı. Daha sonra 30°C'yi geçmeyecek şekilde homojenizasyon için ultrasonik banyoda 15 dk. işleme tabii tutuldu. 2 dk daha vortekste karıştııldıktan sonra 55 °C'ye ayarlanmış etüvde polimerisasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyondan sonra elde edilen hidrojel ve kompozit hidrojeller monomer ve serbest haldeki Lap'ın uzaklaşması için saf su ile yıkandı. Hidrojeller tekrar 55 °C'de etüv içerisinde kurutuldu. Kurutulan hidrojeller öğütüldükten sonra,

şişme ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapaklı tüpler içerisinde saklandı. Sentezlenen ve boya adsorplanmış hidrojellerin görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.

Çapraz bağlayıcının şişme üzerine etkisi çalışmaları için %2 oranında ÇB da kullanıldı. Bu çalışmalar 2*Ç.B kısaltması ile gösterildi.

Yine aynı şekilde 0.7-0.5-0.3 g laponit içeren ancak çapraz bağlayıcı içermeyen hidrojellerde benzer şekilde hazırlandı.



Şekil 3.6. Sentezlenen ve boya adsorplanmış hidrojellerin dijital görüntüsü

3.3.1. Deneysel Çalışmalarımızda Kullanılan Çözeltiler

pH 3 tamponu: 25.3 mL derişik CH_3COOH ve 0.38 g CH_3COONa kullanılarak hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 25.3 mL derişik CH_3COOH ve 3.8 g CH_3COONa kullanılarak hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9.5 tamponu: 2.5 mL derişik NH_3 ve 1.07 g NH_4Cl kullanılarak hazırlandı. Çözelti saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Sentetik deniz suyu (SDS) hazırlanması aşağıdaki reçeteye göre yapılmıştır.

1 Litre suda 23.479 g NaCl, 4.981 g MgCl₂, 3.917 g Na₂SO₄, 1.102 g CaCl₂, 0.664 g KCl, 0.192g NaHCO₃, 0.096 g KBr, 0.026 g H₃BO₃, 0.024 g SrCl₂, 0.03 g NaF çözümlenerek hazırlandı. Hazırlanan SDS içeriği Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Sentetik deniz suyunun (SDS) bileşimi

İyon	Derişim	
	mg/L	mmol/L
Na ⁺	10 569	459.5
Mg ²⁺	1270	52.3
K ⁺	379	9.7
Ca ²⁺	397	9.9
Sr ²⁺	13	0.15
Cl ⁻	18 990	534.9
SO ₄ ²⁻	2 648	27.6
HCO ₃ ⁻	139	2.3
Br ⁻	65.5	0.8
BO ₂ ⁻	18	0.42
F ⁻	14	0.74
Toplam	34 502.5	1098.3

3.3.3. Şişme Çalışmaları

Sentezlenen hidrojel ve kompozit hidrojellerin şişme özelliklerini belirlemek için önceden hazırlanan numunelerden yaklaşık olarak 0.1 gr tartıldı. 100 mL saf su eklendi. %0.9'luk NaCl ve %0.9'luk üre çözeltilerinden şişmenin dengeye için 12 saat bekletildi daha sonra süzülerek tartıldı. % Şişme değerleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Şişme} = (W_{\text{ıslak}} - W_0 / W_0) * 100$$

W_0 : Kuru jel kütlesi

$W_{\text{ıslak}}$: Şişmiş jel kütlesi

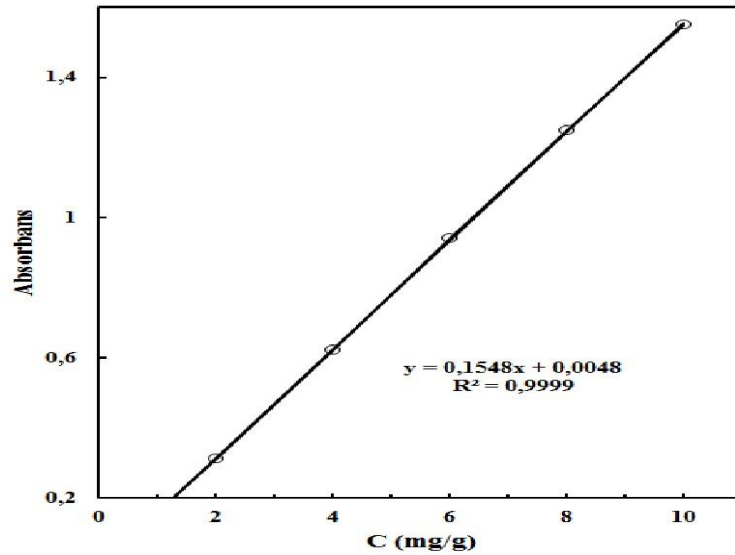
Kuru ve şişmiş kompozit hidrojellerin görüntüsü şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Kuru ve şişmiş kompozit hidrojellerin dijital görüntüsü

3.3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 150 mL'lik erlenlerde 0.1 g adsorban kullanılarak kesikli (batch) yöntem ile 25 °C de yapıldı. 100-7000 ppm farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışıldı. Çalışmalarda karıştırma işlemleri 200 rpm hızda Şekil 3.9'da verilen Mikrotest çalkalayıcıda gerçekleştirildi. Karıştırma tamamlandıktan sonra numuneler santrifüjlendi (1000 rpm, 5 dak.) ve her bir numunenin absorbans değeri Uv-Vis Spektrometresi ile 665 nm de ölçüldü. Daha önce hazırlanan Şekil 3.8'de verilen çalışma eğrisi yardımı ile ortamda kalan boya miktarı belirlendikten sonra adsorplanan boya miktarı eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplandı.



Şekil 3.8. Metilen Mavisi için Çalışma eğrisi grafiği

$$Q : (C_0 - C_t)X_v / m \quad (3.4)$$

Q : Bir gram adsorban tarafından adsorplanan boya miktarı (mg/g)

C₀ : Boya çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C : Boya çözeltisinin denge konsantrasyonu (ppm)

V : Boya çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorban miktarı (g)



Şekil 3.9. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çalkalayıcı

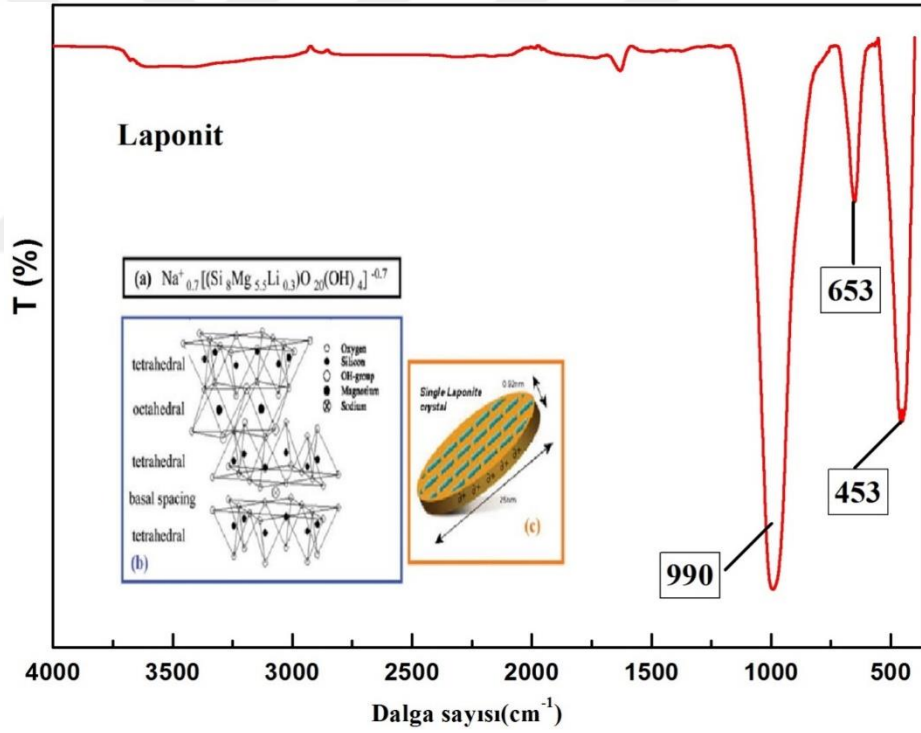
4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda sulu ortamlardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanacağımız hidrojenlerin sentezlenmesi ve karakterizasyon çalışmaları ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları bu bölümde sunulmuş ve sonuçlar üzerinde gerekli tartışmalar yapılmıştır.

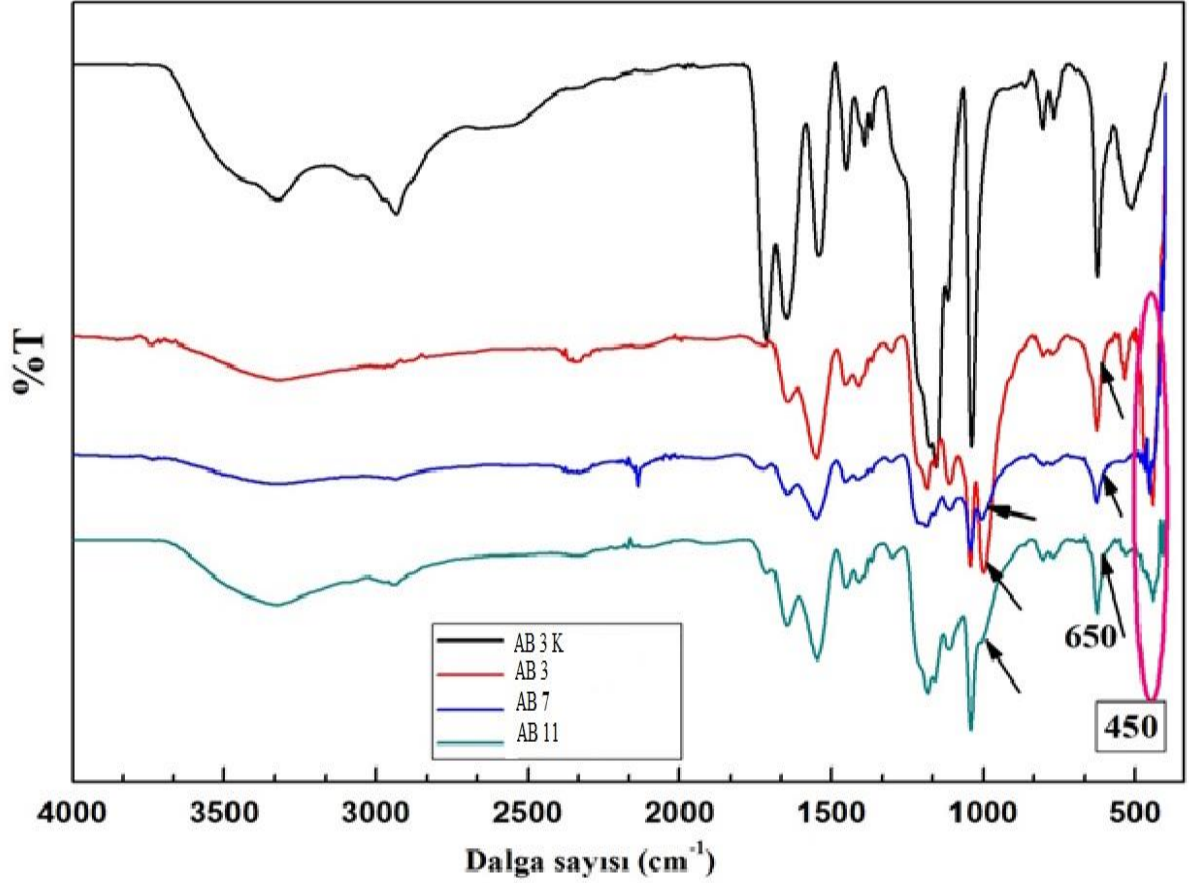
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. FTIR Sonuçları

Kil ve sentezlenen hidrojel numunelerinin 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınan FTIR Spektrumları Şekil 4.1,4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

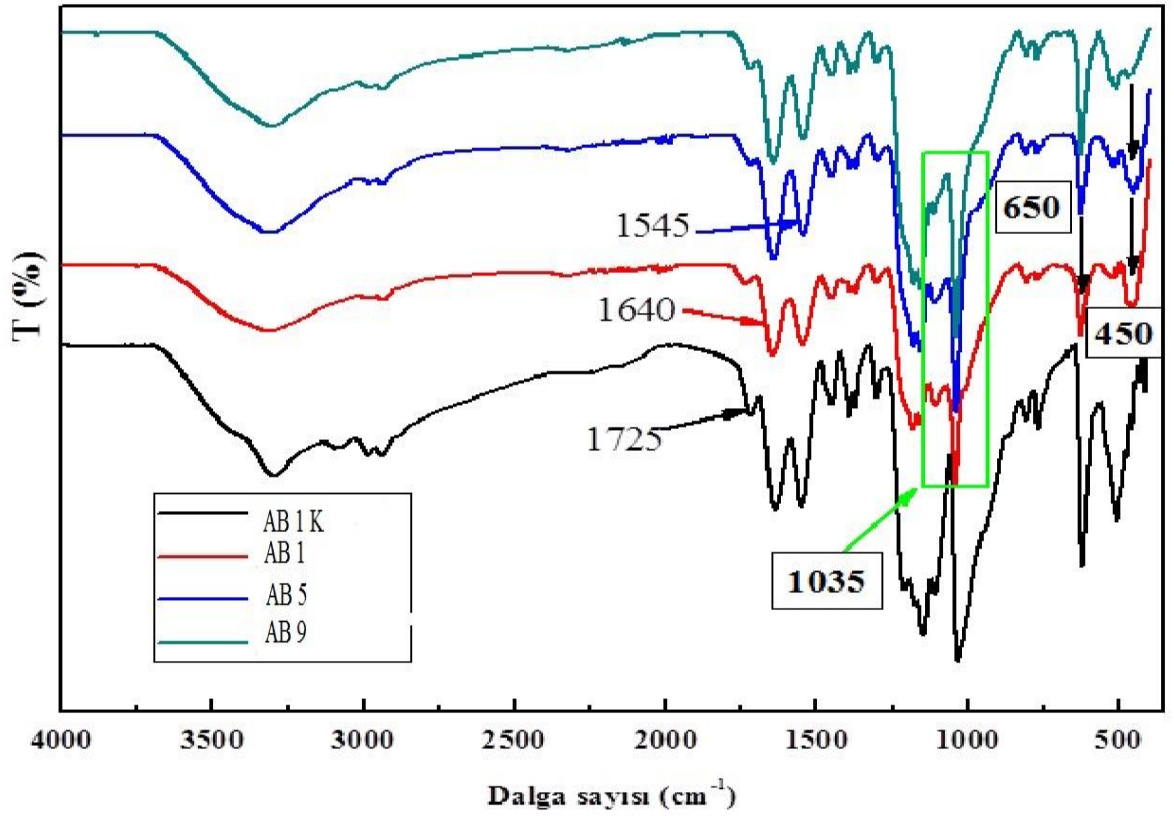


Şekil 4.1. Laponit kilinin FTIR Spektrum görüntüsü



Şekil 4.2. Saf ve Kompozit hidrojelere ait FTIR Spektrumu

Şekil 4.17’de verilen laponitin FTIR spektrumunda 990 cm^{-1} , 653 cm^{-1} ve 453 cm^{-1} de yer alan bandlar sırasıyla Si-O-Si ve Mg-O gerilme bandları ile Si-O eğilme bandına ait olan ve laponiti simgeleyen bandlardır[57,58,59]. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, laponit içeren kompozit hidrojel örneklerin $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan –NH ve –OH gerilmelerine ait bandların şiddeti artan laponit miktarıyla zayıflamaktadır. Bu durum laponit ile polimer zincirleri arasında oluşabilecek kuvvetli hidrojen bağlarına atfedilebilir. Ayrıca, band şiddetlerindeki azalma AA oranı fazla olan kompozit hidrojelerde daha belirgin iken, Şekil 4.3’den de görüldüğü gibi AMPS oranı fazla olan hidrojelerde belirgin değildir.

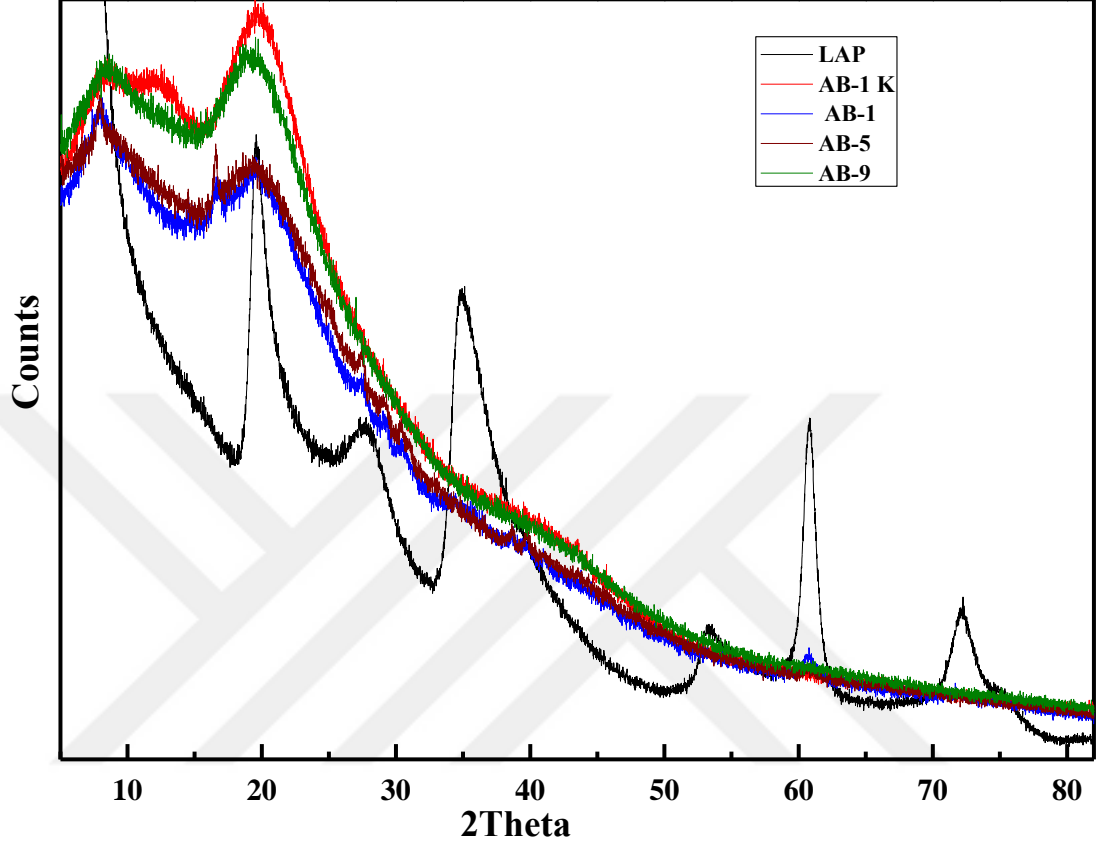


Şekil 4.3. Hidrojel ve Kompozit hidrojelimize ait FTIR Spektrum görüntüsü

Şekil 4.2 ve 4.3'deki FTIR Spektrumlarında 1725 cm^{-1} 'de yer alan band AA'e ve sodyum akrilat'a ait olan -C=O karbonil [10], 1640 cm^{-1} de yer alan band AMPS deki -C=O karbonil (amit karbonili), 1540 cm^{-1} de N-C gerilmesi, 1210 ve 1050 cm^{-1} AMPS de yer alan $\text{-SO}_3\text{H}$ grubundaki O=S=O simetrik ve asimetric gerilmelerine ait bandları olduğu düşünülmektedir [60,61,62].

Kil içermeyen hidrojelerde AMPS ve AA ait olan bandların gözlenmesi ve kil içeren kompozit hidrojelerde laponit kiline ait olan bandların belirgin şekilde gözlenmeleri hidrojelerin sentezlendiğine ve kilin polimer içerisinde dağılımına kanıt olarak gösterilebilir.

4.1.2. XRD Analizi Çalışma Sonuçları

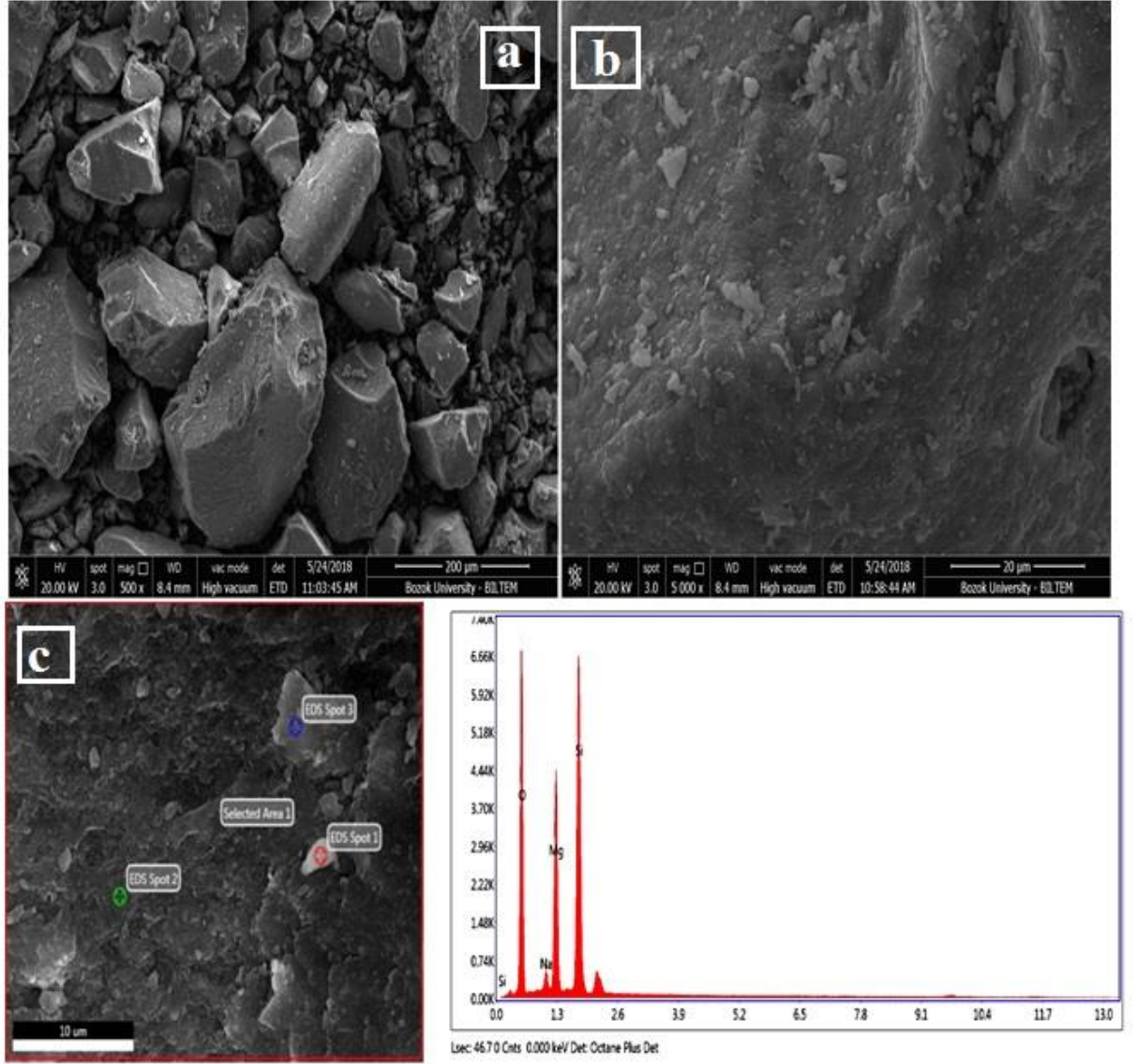


Şekil 4.4. LAP, AB-1K, AB-1, AB-5, AB-9 örneklerine ait XRD Spektrumu

LAP, AB-1K, AB-1, AB-5, AB-9 örneklerine ait XRD Spektrumları Şekil 4.4'de verildi. XRD spektrumu incelendiğinde LAP'ın 19.5° , 27.8° , 34.9° , 53.4° , 60.8° ve 72.1° de pikler görülmektedir. Buna karşılık AB-1, AB-5 ve AB-9 kompozit hidrojenlerinin hiçbir bölgede difraksiyon piki vermedikleri görülmektedir. Bu durum kil tabakalarının polimer yapısı içerisinde tamamen dağılmış olduğunu, difraksiyon yapacak kil tabakalarının olmadığını göstermektedir. Bu durum polimer nanokompozitler için literatürde bilinen dağılmış (exfoliated) ve tabakalı (intercalated) nanokompozit yapılardan dağılmış (exfoliated) yapının sentezlenen kompozit hidrojenlerde yer aldığını göstermektedir.

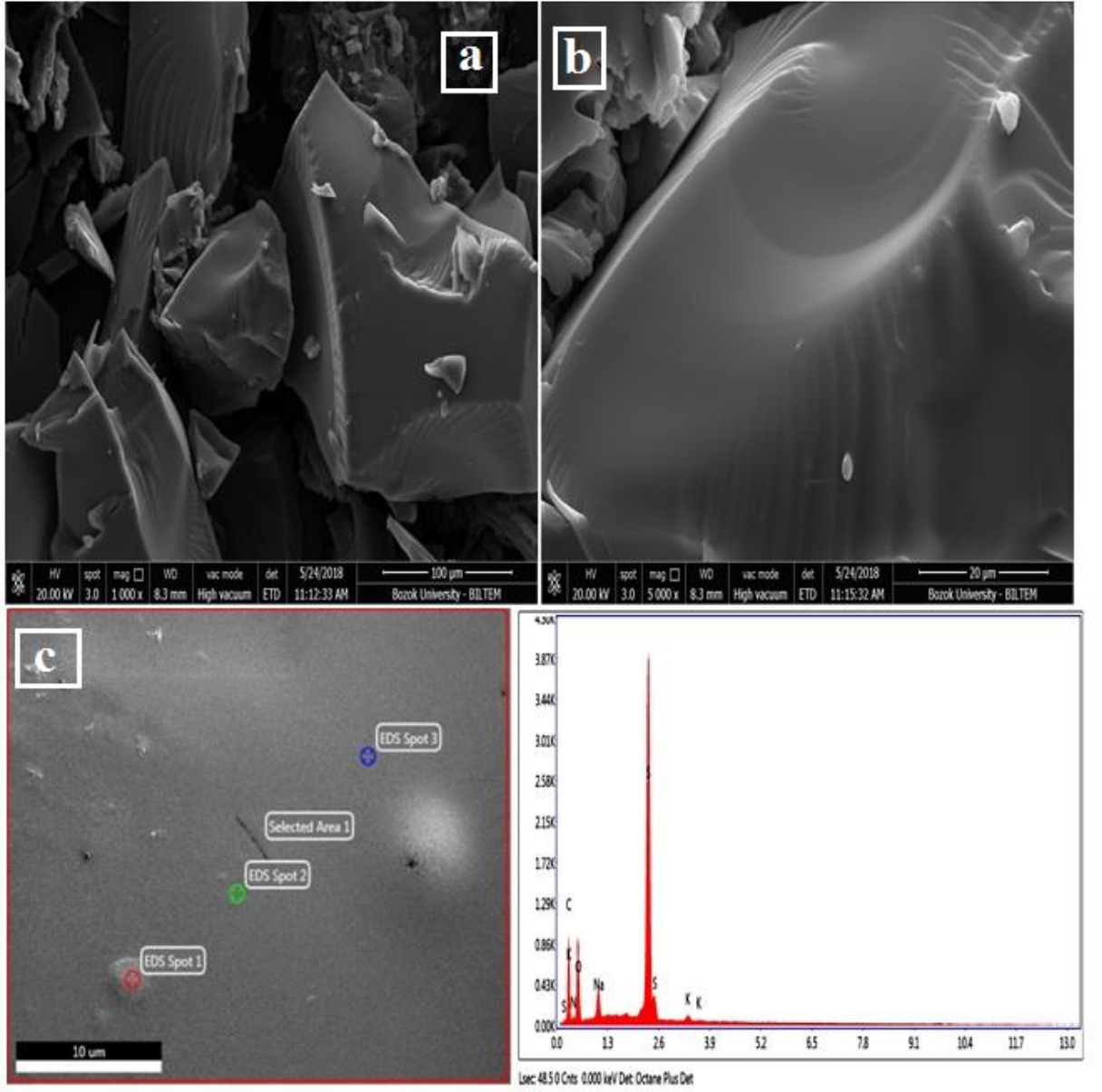
4.1.3. SEM-EDAX Sonuçları

Laponit, AB-1K hidrojel ve farklı miktarlarda LAP kullanılarak hazırlanan AB-1, AB-5, AB-9 kompozit hidrojellerinin SEM görüntüleri ve SEM-EDAX spektrumları sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verildi.



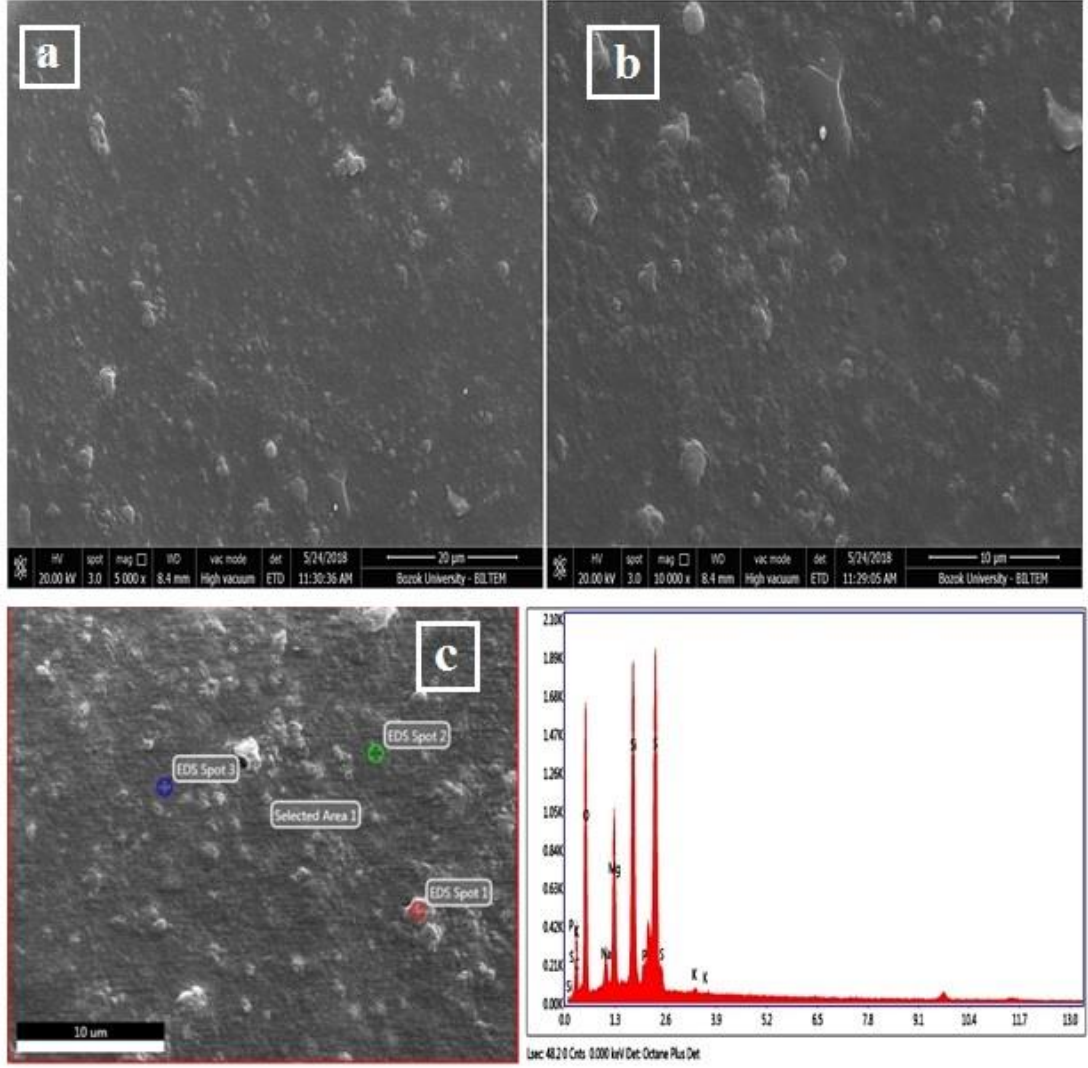
Şekil 4.5. Laponit kilinin a) x500 SEM görüntüsü b) x5000 SEM görüntüsü

c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü



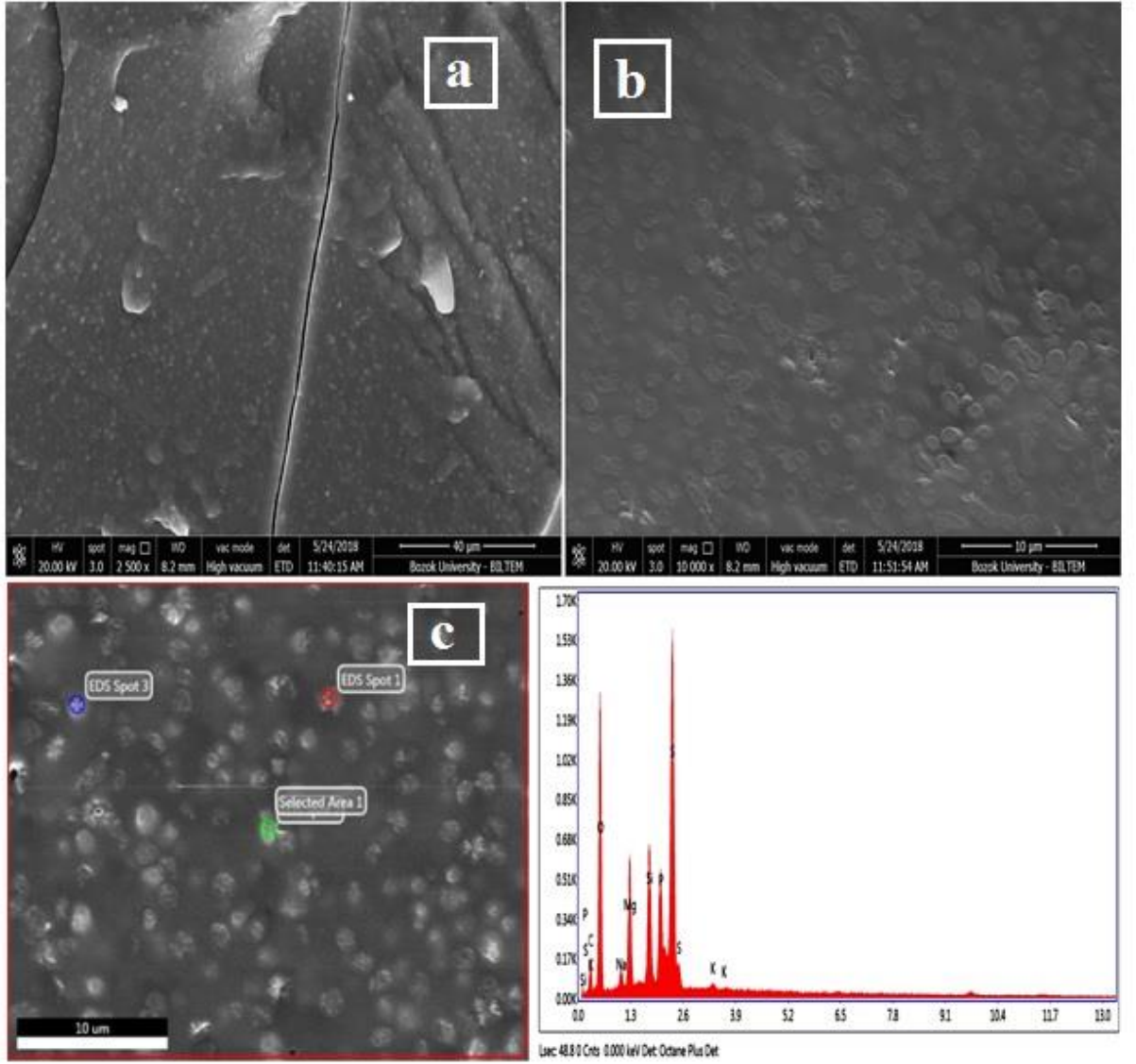
Şekil 4.6. AB 1 Kilsiz a) x1000 SEM görüntüsü b) x5000 SEM görüntüsü

c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü



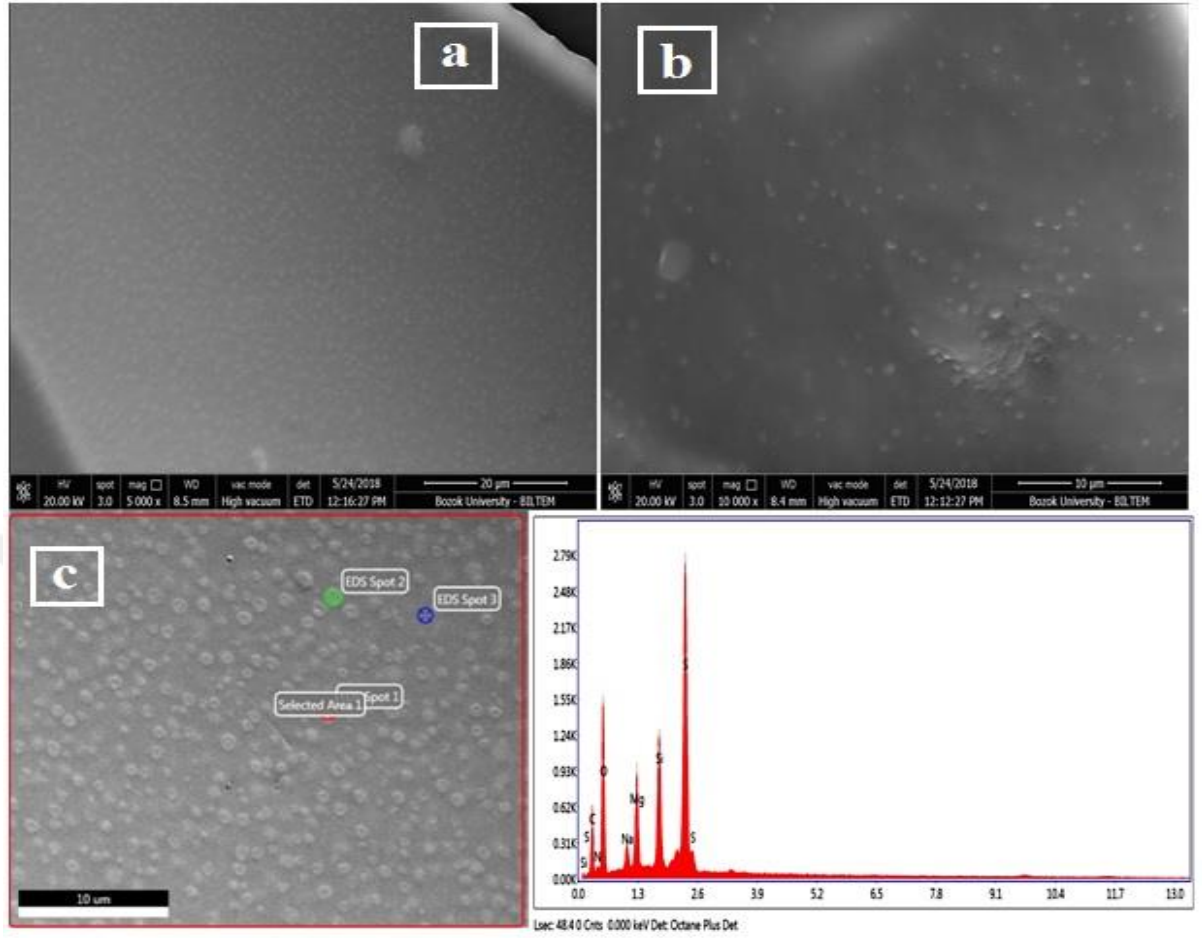
Şekil 4.7. AB 1 a) x5000 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü

c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü



Şekil 4.8. AB 5 a) x2500 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü

c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü



Şekil 4.9. AB 9 a) x5000 SEM görüntüsü b) x10000 SEM görüntüsü

c) SEM-EDAX spektrum görüntüsü

Şekiller incelendiğinde LAP'ın pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ancak saf hidrojinin yüzeyinin ise homojen ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Hazırlanan AB-1, AB-5 ve AB-9 kompozit hidrojinin yüzey morfolojilerinin hemen hemen benzer olduğu, LAP'ın homojen dağıldığı görülmektedir. Kompozit hidrojinin morfolojilerinin AB-1K hidrojinin morfoljisinden oldukça farklı olduğu gözlemlendi. SEM görüntülerinden kompozit hidrojinin hepsinin yüzeylerinde AB-1K hidrojinin farklı olarak kabarcıklar bulunduğu, kabarcıkların homojen bir dağılım gösterdiği ve ayrıca kabarcık yüksekliklerinin ise azalan laponit miktarıyla azaldığı görülmektedir. Hidrojellerde gözenekli yapıların olmaması hem şişme etkinliğinde hem de adsorpsiyon etkinliğinde fonksiyonel grupların daha etkin olacağını göstermektedir.

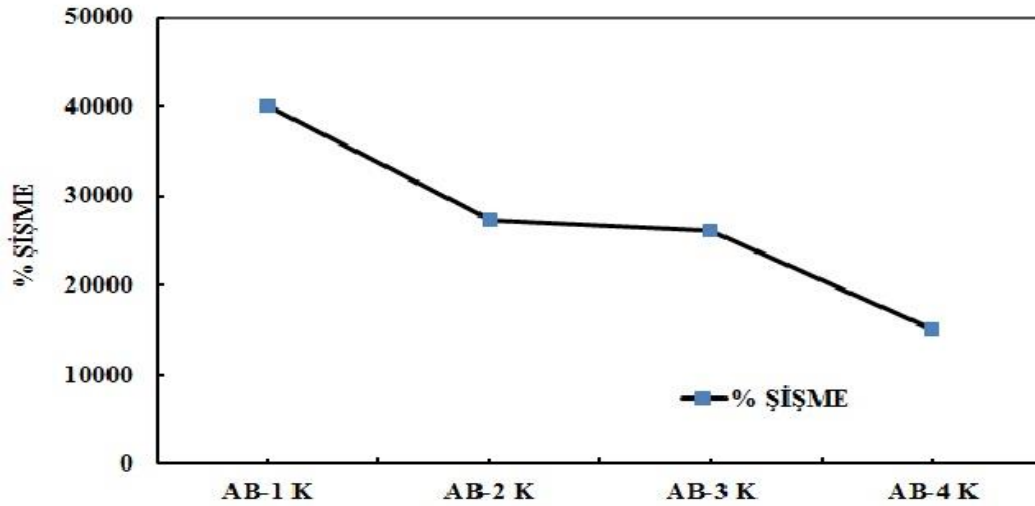
Tablo 4.1’de verilen SEM-EDAX sonuçları incelendiğinde kompozit hidrojenlerinin hepsinin laponitten gelen Si, Mg, Na elementlerini içermiş olması, laponitin hidrojenin yapısına katıldığına bir göstergesidir.

Tablo 4.1. SEM-EDAX analiz sonucu bulunan element oranları

Ağırlık(%)	Laponit	AB-1 Kilsiz	AB-1	AB-5	AB-9
S	-	15.23	13.10	12.96	14.18
Na	3.85	-	1.99	2.38	2.06
Mg	19.10	-	5.96	3.40	4.53
Si	29.63	-	8.52	7.24	4.64

4.2. poli(AMPS-ko-AA)/Laponit Kompozit Hidrojellerinde Şişme Çalışma Sonuçları

Farklı monomer oranlarında sentezlenen poli(AMPS-ko-AA) hidrojenlerine ait % şişme eğrisi Şekil 4.10’da verildi.

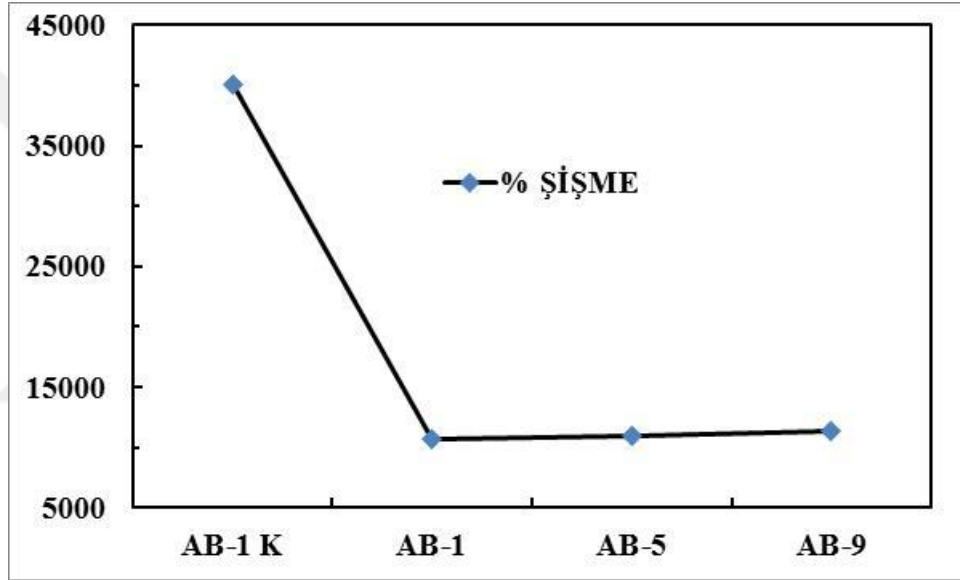


Şekil 4.10. Şişmeye AMPS/AA oran etkisi; T=25 °C m=0,1g, Saf su

Şekil 4.10 incelendiğinde % şişme değerlerinin artan AA oranı ile azaldığı açıkça görülmektedir. Yani AMPS’nin yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda fark edilir artışlar gözlenmiştir. Bunun temel nedeni AMPS yapısında AA’dan daha fazla hidrofilik (su sever) grupların fazlalığı ile açıklanabilir. Yapıya

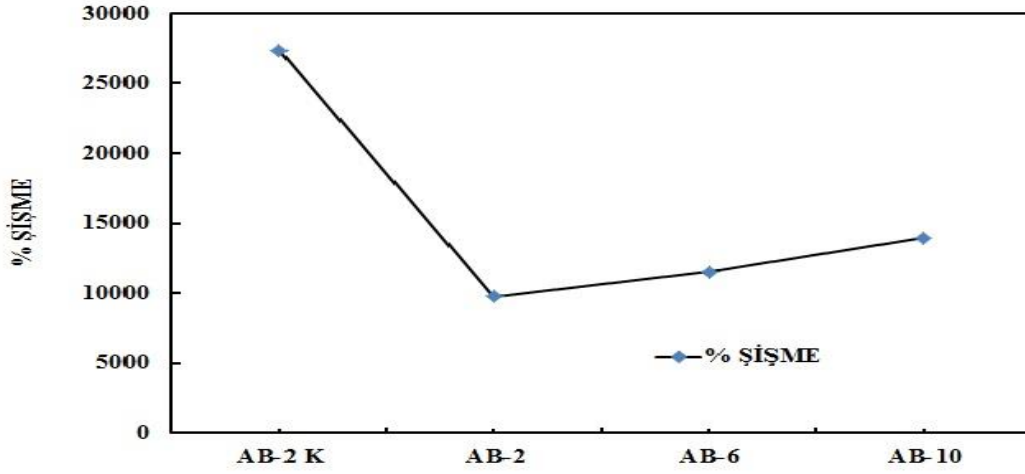
daha fazla su sever—S(O)₂OH gruplarının eklenmiş olması, şişme değerlerinin artmasına neden olur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme eğilimi diğer bir ifadeyle boşluk hacminin artması ayrıca sülfonik gruplarının kolay iyonize olması nedeniyle artan AMPS oranı ile hidrojellerin şişme oranında yüksek gözlenmiştir [63].

Monomer oranı (80-20 AMPS/AA) sabit tutularak değişen LAP miktarlarında hazırlanan AB-1, AB-5 ve AB-9 kompozit hidrojellerinin % şişme sonuçları Şekil 4.11’de verildi.



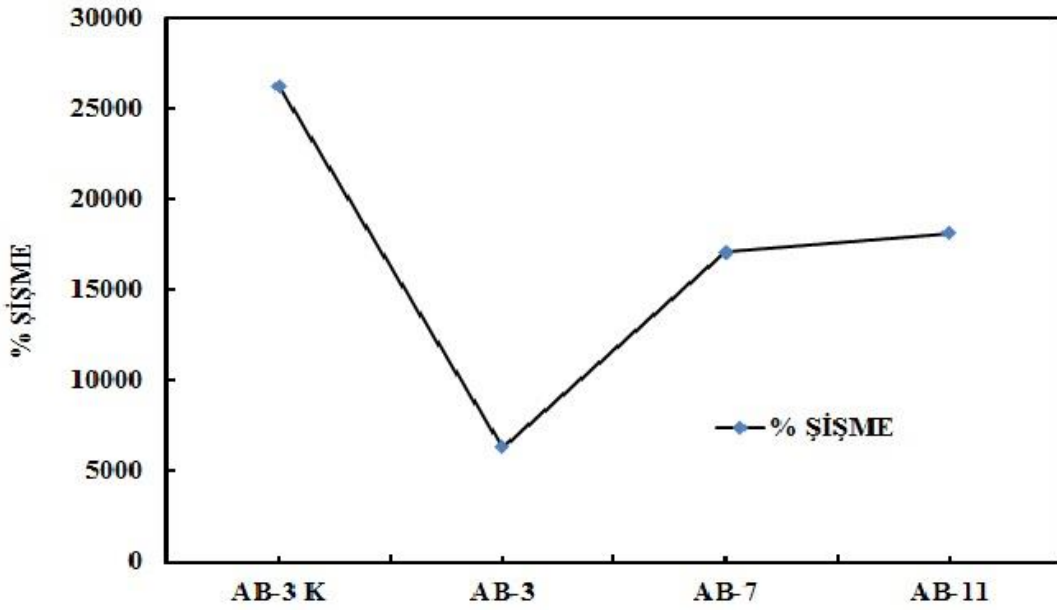
Şekil 4.11. Şişmeye Kil etkisi;(80-20 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su

Monomer oranı (60-40 AMPS/AA) sabit tutularak değişen LAP miktarlarında hazırlanan AB-2, AB-6 ve AB-10 kompozit hidrojellerinin % şişme sonuçları Şekil 4.12’de verildi.



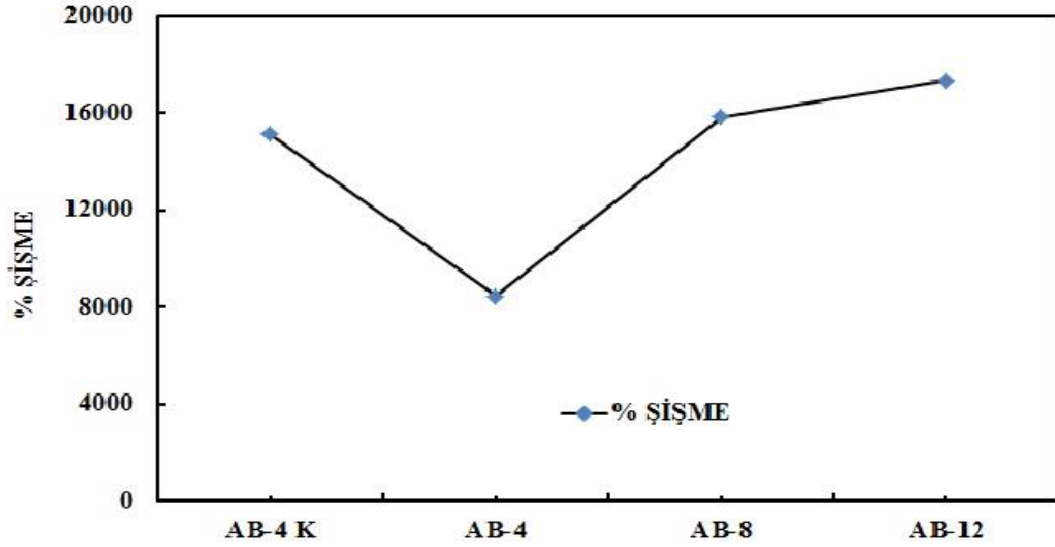
Şekil 4.12. Şişmeye Kil etkisi; (60-40 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su

Monomer oranı (40-60 AMPS/AA) sabit tutularak değişen LAP miktarlarında hazırlanan AB-3, AB-7 ve AB-11 kompozit hidrojellerinin % şişme sonuçları Şekil 4.13'de verildi.



Şekil 4.13. Şişmeye Kil etkisi; (40-60 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su

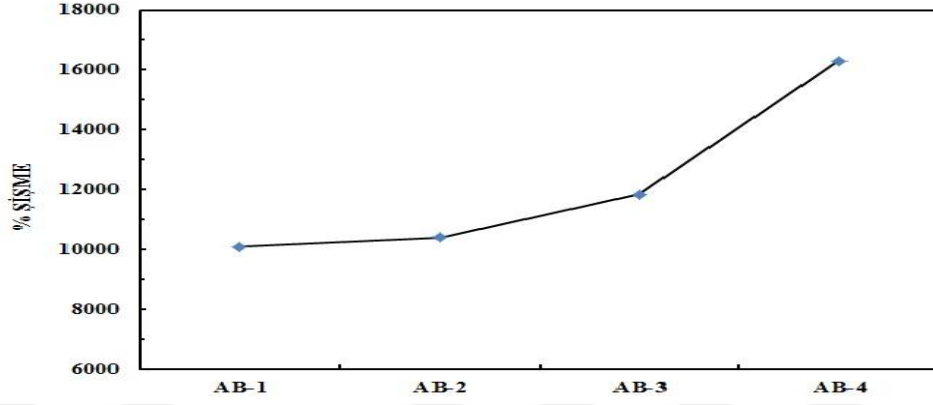
Monomer oranı (20-80 AMPS/AA) sabit tutularak değişen LAP miktarlarında hazırlanan AB-4, AB-8 ve AB-12 kompozit hidrojellerinin % şişme sonuçları Şekil 4.14’de verildi.



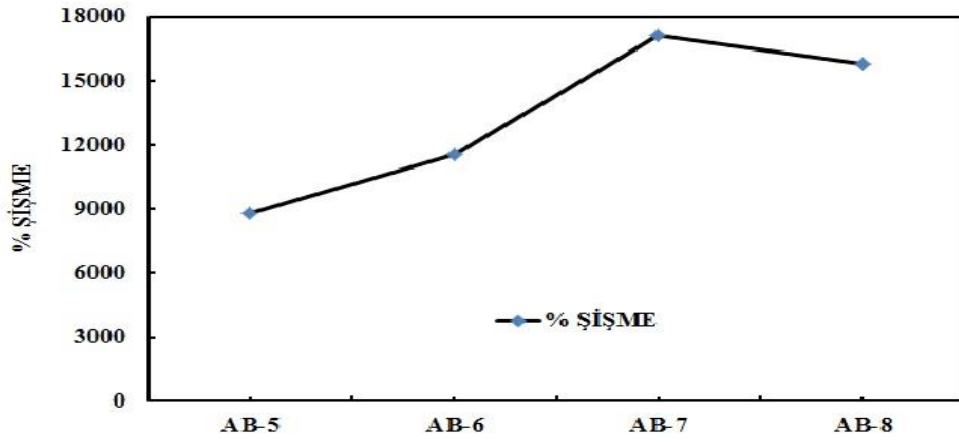
Şekil 4.14. Şişmeye Kil etkisi; (20-80 AMPS/AA)/LAP T=25 °C, m=0,1 g, saf su

Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14 incelendiğinde LAP içeren tüm kompozit hidrojellerin şişme değerlerinin saf polimerik hidrojele göre çok düşük olduğu ve ayrıca her bir grafik kendi içerisinde değerlendirildiğinde LAP miktarının artmasıyla şişme oranlarının düştüğü görülmektedir. Budurum, LAP’ın kendi güçlü hidrofiliği ile çapraz bağlayıcı bir rol oynamasından kaynaklanabileceği, ayrıca artan LAP miktarı ile jellerin çapraz bağlanma yoğunluğunu artırması ile açıklanabilir [64]. Ancak Şekil 4.10’da görüldüğü gibi saf polimerik hidrojellerde AMPS oranındaki artma ile şişme oranları artarken, Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14’de verilen kompozit hidrojellerin şişme değerleri artan AMPS ile azalmaktadır. LAP’ın hidrofilik grupları AMPS’nin hidrofilik grupları ile daha fazla etkileşerek şişme oranlarının azalmasına neden olduğu düşünölmektedir.

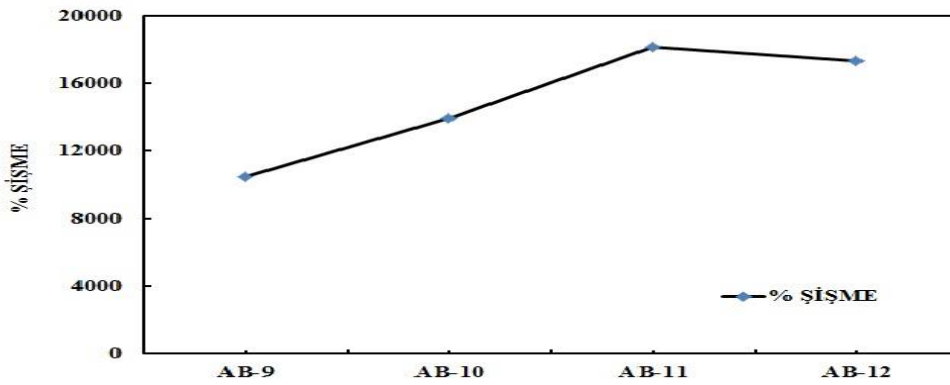
Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de sırasıyla 0.7/0.5/0.3 g LAP miktarları için şişmeye monomer oranı etkisi grafikleri verildi.



Şekil 4.15. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP (0.7 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su



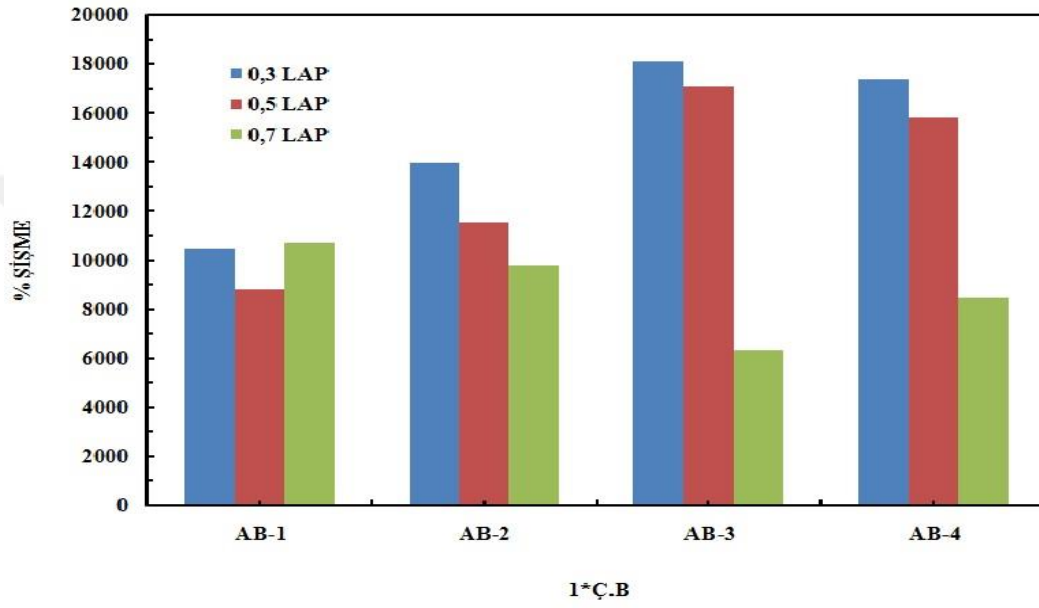
Şekil 4.16. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP (0.5 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su



Şekil 4.17. Şişmeye monomer oranı etkisi; LAP (0.3 g) T=25 °C, m=0,1 g, saf su

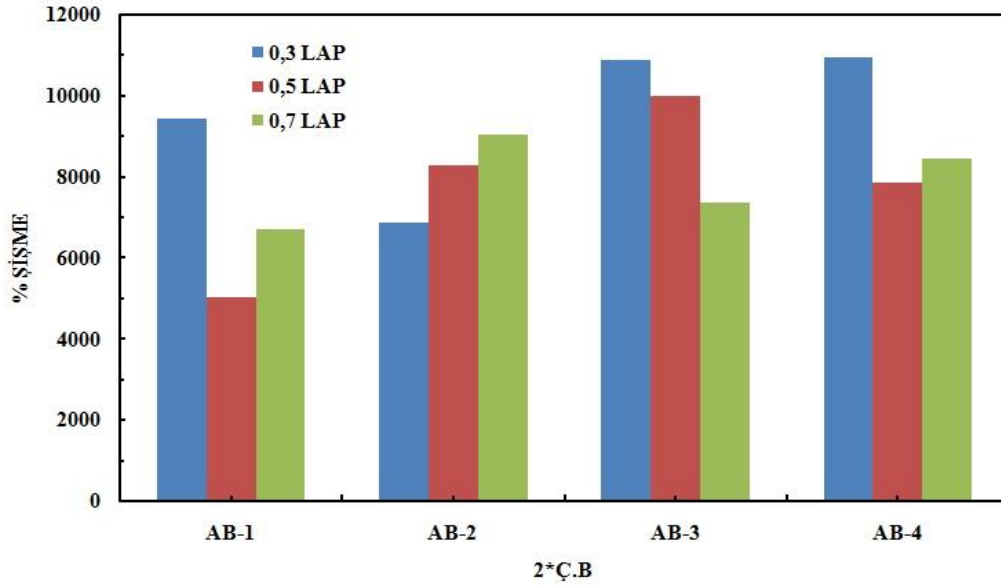
Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14 kompozit hidrojellerinde AA oranı arttıkça şişme değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.15, 4.16 ve 4.17 daha açık olarak görülmektedir.

Şekil 4.18'de %1 ÇB kullanılarak hazırlanan AB-1, AB-2, AB-3, AB-4 kompozit hidrojellerinin % şişme sonuçları verildi.



Şekil 4.18. %1 ÇB kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojellerin şişme sonuçları

Şekil 4.19’da %1 ÇB kullanılarak hazırlanan AB-1, AB-2, AB-3, AB-4 kompozit hidrojenlerinin % şişme sonuçları verildi.

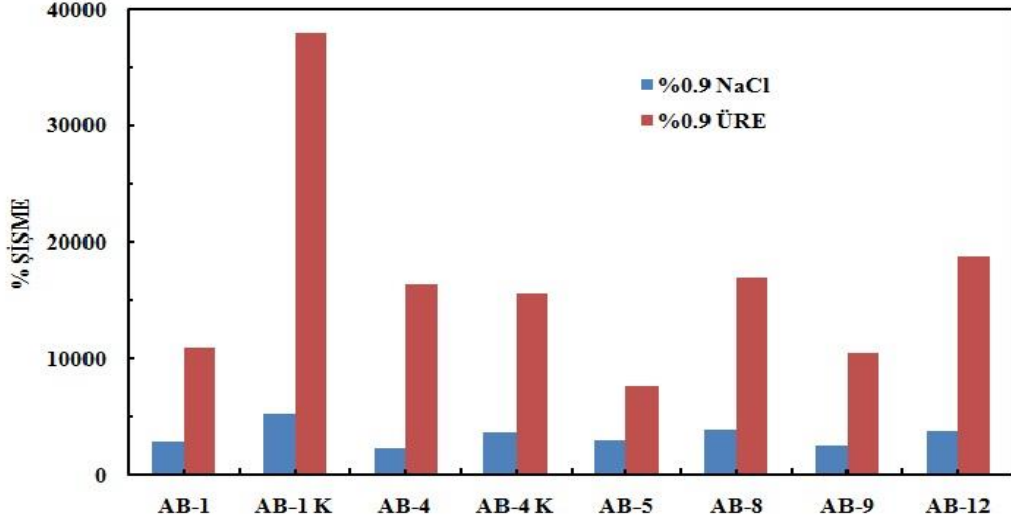


Şekil 4.19. %2 ÇB kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojenlerinin şişme sonuçları

Şekil 4.18 ve 4.19 incelendiğinde aynı oranlarda (AMPS/AA)/laponit kompozit hidrojenlerinde ÇB oranı %1 olması durumunda en az % şişme 10000 iken, ÇB oranı %2 olması durumunda % şişme en fazla 10000 olarak gözlemlendi. Daha yüksek çapraz bağlayıcı miktarı, daha fazla çapraz bağlanma noktası ve daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu ile sonuçlanacaktır. Bu da üç boyutlu ağı polimerik zincirler arasındaki boşluğu ve polimerik ağı esnekliğini azaltacaktır. Bu, ağı su tarafından genişlemesini ve şişmesini zorlaştırır ve bu nedenle kompozit hidrojenlerinin su emiciliğini azaltır [63,64,65].

Kilin çapraz bağlayıcı etkisi araştırılmak üzere kimyasal çapraz bağlayıcı MBAAm eklenmeden sadece LAP kullanılarak aynı şartlarda hidrojenler hazırlandı. Elde edilen hidrojenler için şişme deneyleri gerçekleştirildi. LAP miktarı düşük olan örneklerde jelleşme olmadığı, tamamına yakınınin çözündüğü, artan LAP miktarı ile jelleşmenin olduğu ancak bu jelleşmenin başlangıçta eklenen madde miktarına göre %20-30 aralığında olduğu gravimetrik olarak belirlendi. Buradan LAP ancak yüksek miktarlarda kullanılması durumunda ÇB görevi görebileceği sonucuna varıldı.

Farklı monomer oranı ve değişen LAP miktarlarında hazırlanan AB-1, AB-1K, AB-4, AB-4K, AB-5, AB-8, AB-9, AB-12 kompozit hidrojellerinin elektrolit içerisinde (0.9 NaCl; 0.9 Üre) % Şişme değerleri şekil 4.20’de verildi.



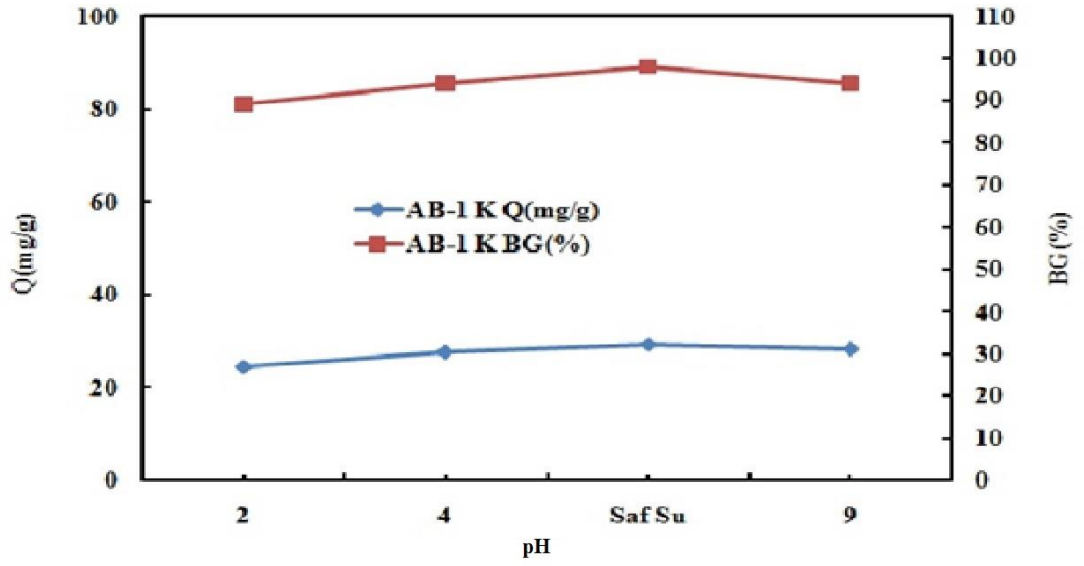
Şekil 4.20. Şişmeye elektrolit etkisi

Şekil 4.20 incelendiğinde hidrojellerin ve kompozit hidrojellerin şişme kapasitesinin elektrolit türlerinden önemli ölçüde etkilendiği görülmektedir. Genel olarak, tuz çözeltilerindeki jel ve sulu fazlar arasındaki ozmotik basınç azalması sonucu şişme miktarı azalır. Şişmenin güçlü bir şekilde azalmasının ortama eklenen NaCl tuzuna bağlı olduğu açıktır. Sulu ortamda elektrolit bulunması, hidrojel ağında karşıt yüklü iyonlar, hidrojel ağı ve çözelti arasındaki osmotik basıncın azalmasına sebep olur ve bundan dolayı hidrojellerin denge şişme oranları azalır. Ayrıca çözeltide fazla miktarda katyonun bulunması polimer zincirindeki anyonik gruplar arasındaki itmeleri azaltarak polimer zincirlerinin birbirlerine yaklaşmalarına sebep olur. Bu da aslında bir nevi çapraz bağlayıcı şeklinde görev yapması olarak yorumlanabilir. Tüm bu etkenler hidrojellerde denge şişme oranlarında azalmaya neden olur [64; 66].

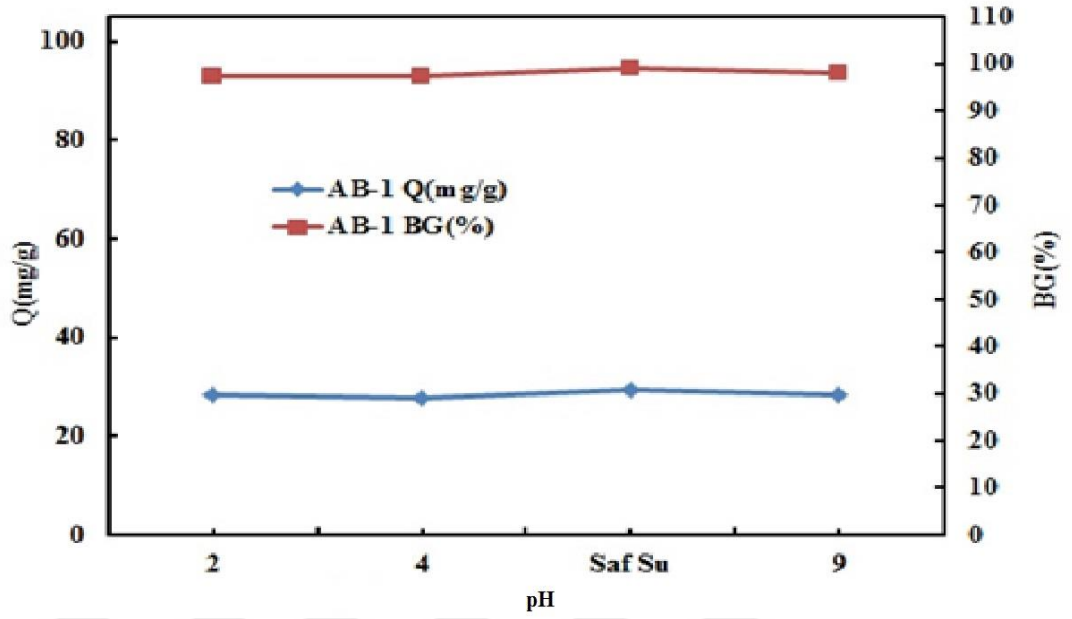
4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. Adsorpsiyona pH Etkisi

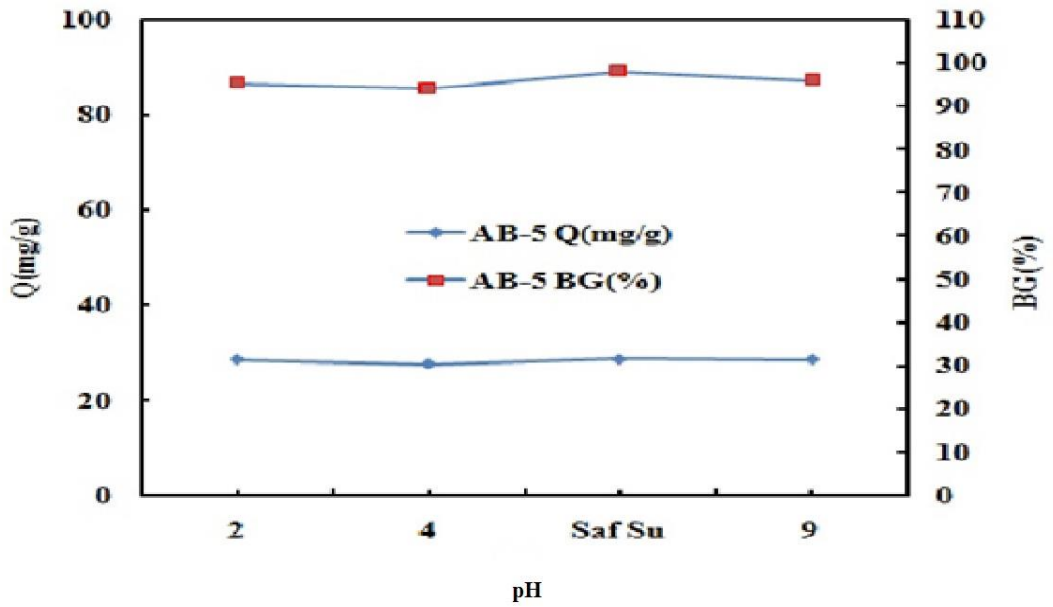
Değişik miktarlarda LAP kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojellerin MM adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisini araştırmak için yapılan deneysel çalışma sonuçları Şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmiştir.



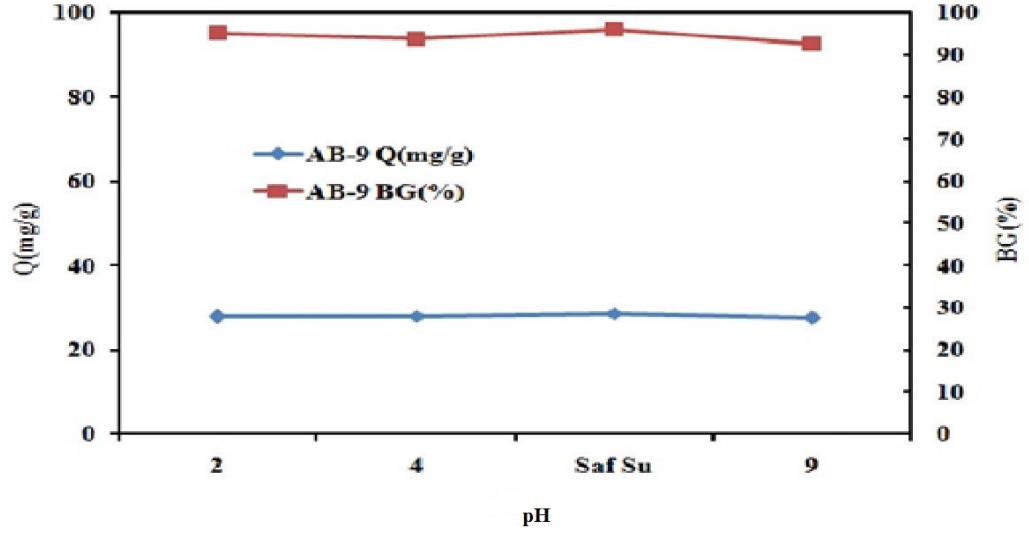
Şekil 4.21. AB-1 K hidrojellerinde pH'ın adsorpsiyona etkisi; $C_{MB}=100$ ppm
 $T=25$ °C, $V=30$ ml, $m=0,1$ g



Şekil 4.22. AB-1 Kompozit hidrojellerinde pH'ın Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 4.23. AB-5 Kompozit hidrojellerinde pH'ın Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g

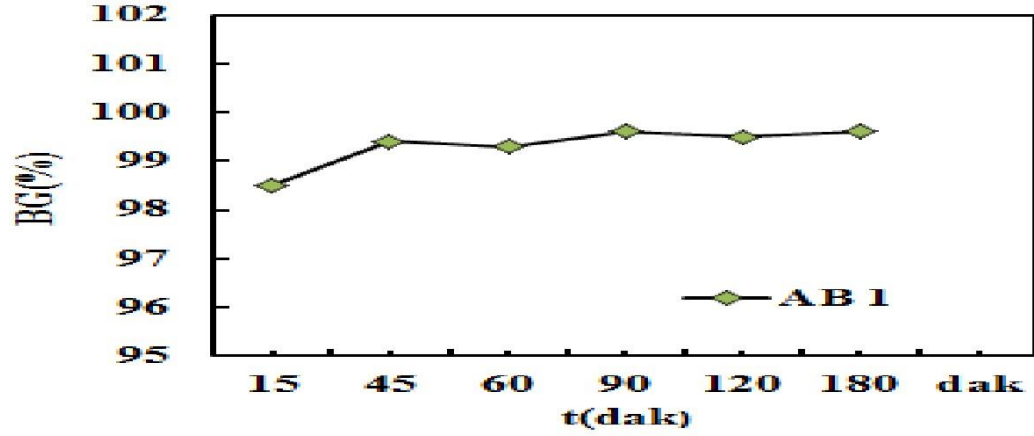


Şekil 4.24. AB-9 Kompozit hidrojellerinde pH'nin Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g

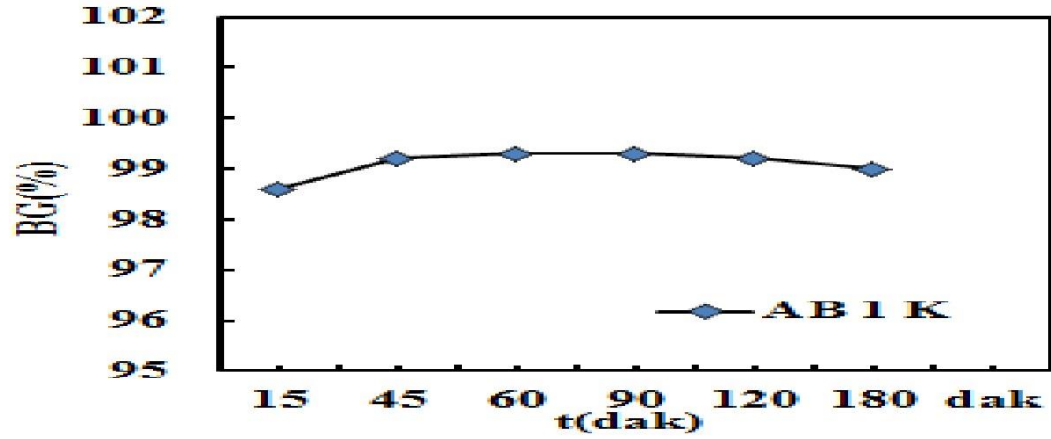
Şekil 4.21, 4.22, 4.23 ve 4.24'de görüldüğü gibi çalışılan tüm pH'larda kantitatif sonuçlar elde edildiğinden dolayı bundan sonraki çalışmalarda pH ayarlaması yapılmaksızın saf su içerisinde çalışmalar gerçekleştirildi. Şekil3.5'de verilen hidrojin kimyasal yapısı incelendiğinde yapıda karboksilli asit, karboksil asit tuzu ve AMPS den gelen sülfonik asit gruplarının yer aldığı görülmektedir. Hidrojin yapısında bulunan bu grupların çalışılan tüm pH'larda iyonlaşabilir olmasından dolayı hidrojel yüzeyi çalışılan pH'larda negatif yüklü olacağından pozitif yüklü MM'yi kolaylıkla adsorplayabilmektedir [19,63].

4.3.2. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

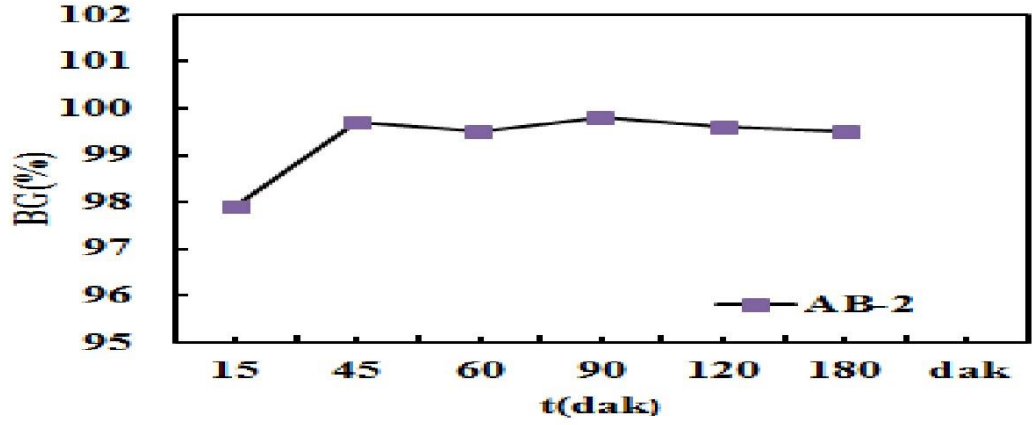
Değişik miktarlarda LAP kullanılarak hazırlanan kompozit hidrojelilerin MM adsorpsiyonuna sürenin etkisini araştırmak için yapılan deneysel çalışma sonuçları Şekil 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28’de verilmiştir.



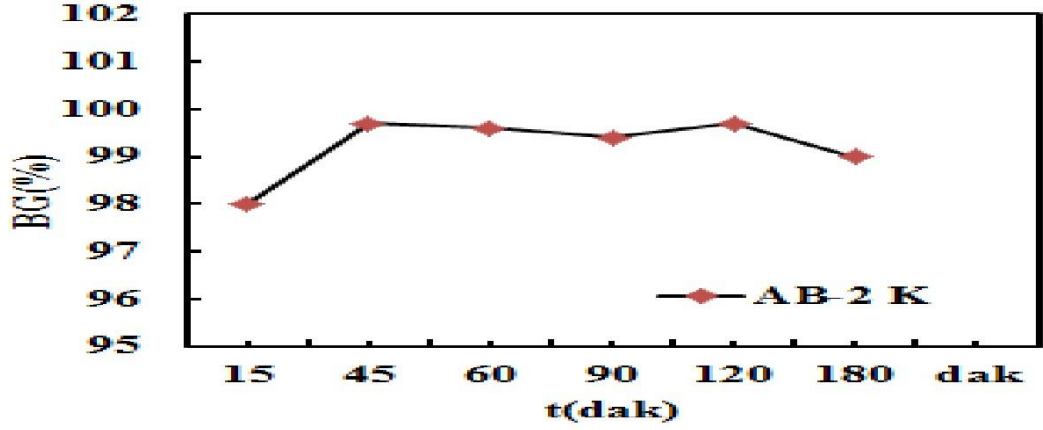
Şekil 4.25. AB-1 Kompozit hidrojelinde sürenin Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 4.26. AB-1K hidrojelinde sürenin Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g



Şekil 4.27. AB-2 Kompozit hidrojeline sürenin Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g

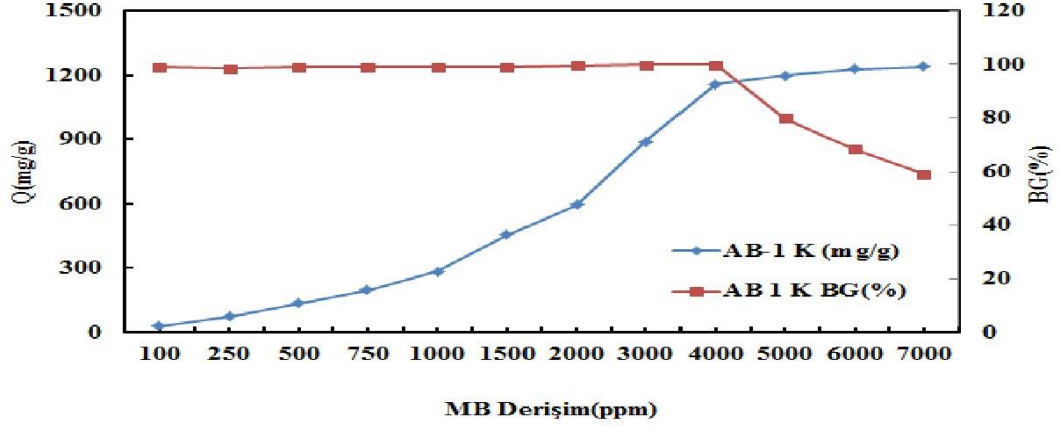


Şekil 4.28. AB-2K Hidrojeline sürenin Adsorpsiyona etkisi; T=25 °C, V=30 ml, m=0,1 g

Grafikler incelendiğinde LAP içermeyen hidrojellerin 100 ppm'de 60 dak'da %100 boya giderimi yaparken, LAP kullanılması durumunda sürenin 45 dak olduğu görülmektedir. LAP kullanılmasının MM giderim kinetiğinde etkin olduğu sonucuna varıldı.

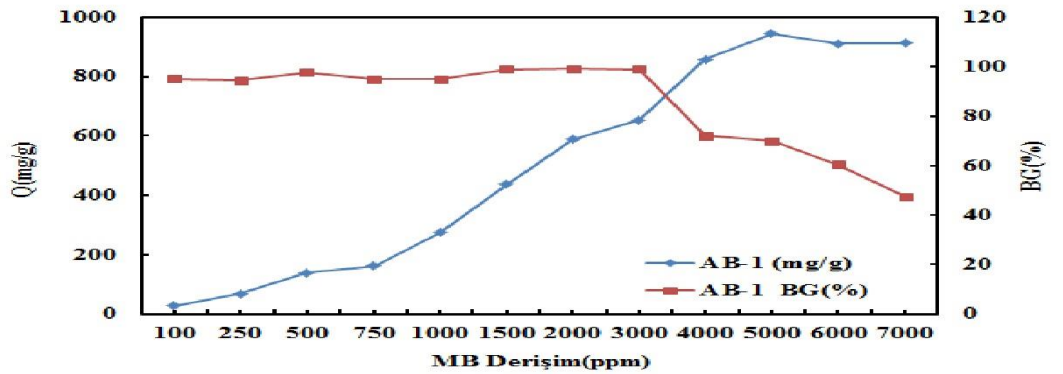
4.3.3. Adsorpsiyona Derişim Etkisi

Kil içermeyen 80-20 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.29'da verildi.



Şekil 4.29. AB-1 K hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

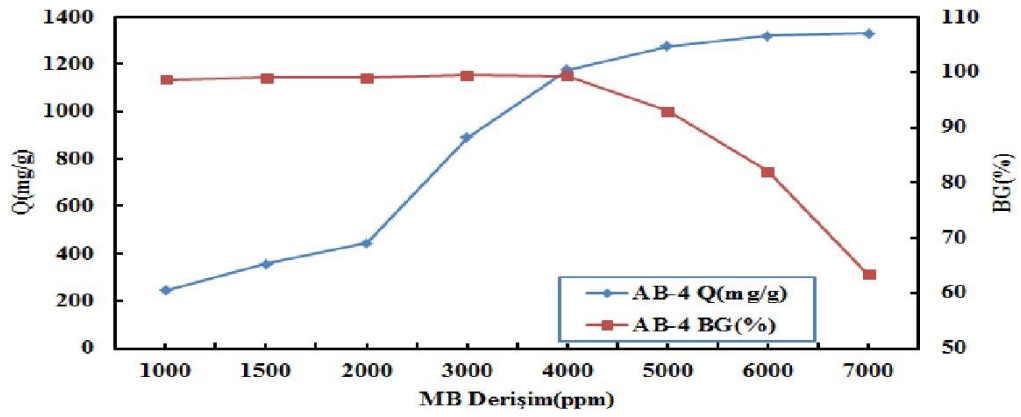
0.7 g kil içeren 80-20 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da verildi.



Şekil 4.30. AB-1 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

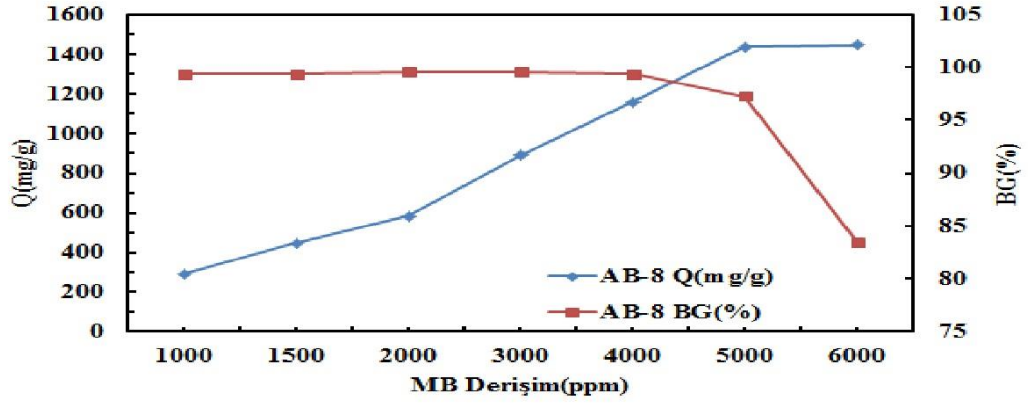
Şekil 4.29 ve 4.30 Boya adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında LAP kullanılması durumunda hazırlanan kompozit hidrojelilerin MM adsorpsiyon kapasitesinin ve aynı zamanda kullanılabilir MM derişim aralığını azalttığı görülmektedir.

0.7 g kil içeren 20-80 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.31'de verildi.



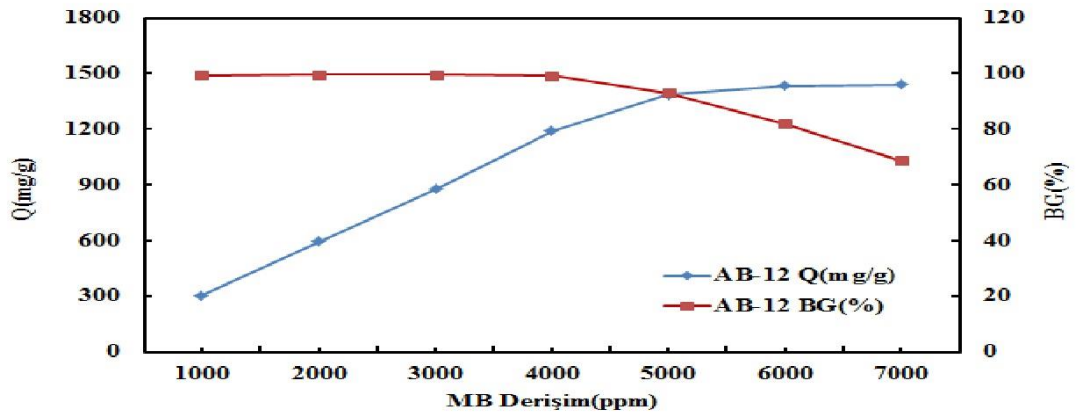
Şekil 4.31. AB-4 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

0.5 g kil içeren 20-80 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.32'de verildi.



Şekil 4.32. AB-8 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

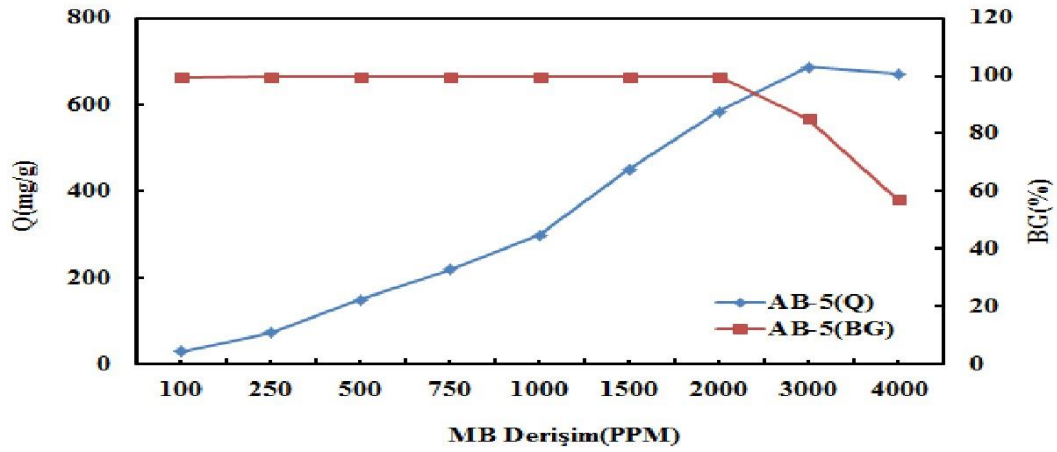
0.3 g kil içeren 20-80 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.33'de verildi.



Şekil 4.33. AB-12 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

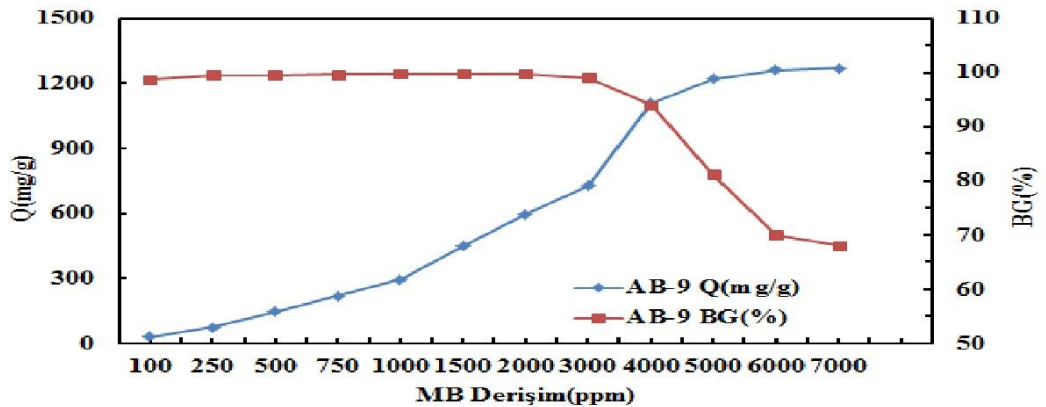
Şekil 4.31,4.32 ve 4.33 MM adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında LAP kullanılması durumunda hazırlanan kompozit hidrojellerin MM adsorpsiyon kapasitesinin ve aynı zamanda kullanılabilir MM derişim aralığını azalttığı görülmektedir.

0.5 g kil içeren 80-20 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'de verildi.



Şekil 4.34. AB-5 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

0.3 g kil içeren 80-20 AMPS/ AA oranı ile sentezlenen p(AMPS-ko- AA)/laponit kompozit hidrojelinin adsorpsiyona başlangıç boya derişiminin etkisi araştırıldı. adsorpsiyon miktarı(Q) ve yüzde boya giderim (BG) için elde edilen sonuçlar Şekil 4.35'de verildi.



Şekil 4.35. AB-9 Kompozit hidrojelinde derişimin Adsorpsiyona etkisi; T:25°C, m=0.1 g, t=6 saat

Şekil 4.34 ve 4.35 Boya adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında LAP kullanılması durumunda hazırlanan kompozit hidrojellerin MM adsorpsiyon kapasitesinin ve aynı zamanda kullanılabilir MM derişim aralığını azalttığı görülmektedir.

Tablo 4.2. Sentezlenen Hidrojel ve kompozit hidrojellere ait adsorpsiyon kapasite ve giderimin maksimum olduğu derişim değerleri

Deney No	Q(mg/g)	% 100 BG
AB-1 K	1197	4000
AB-1	944	3000
AB-5	686	2000
AB-9	1220	3000
AB-12	1385	4000

Kompozit hidrojellerin kapasitelerinin LAP olmayan hidrojellere göre kapasitelerinin azaldığı görülmektedir.

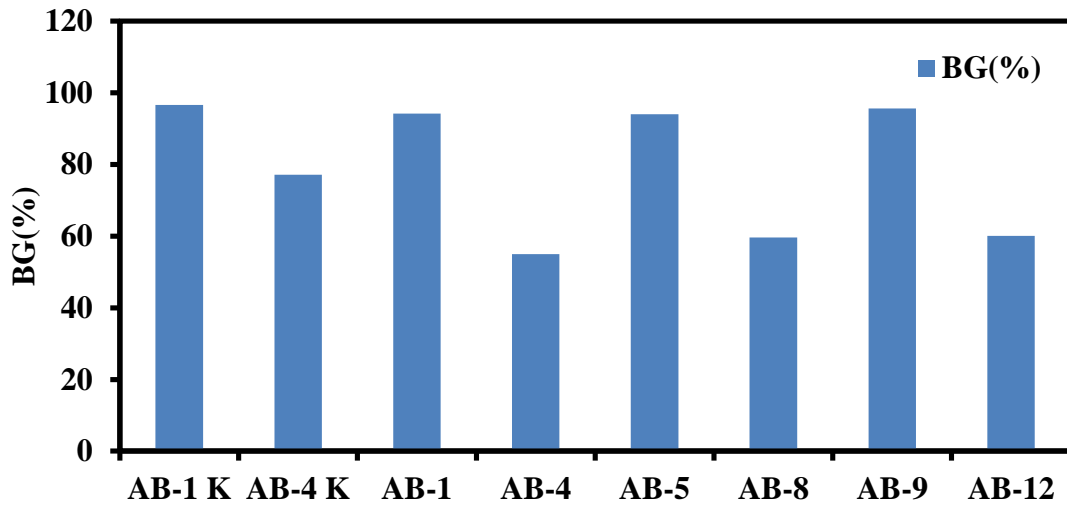
Tablo 4.3. Hazırlanan hidrojellerin MM adsorpsiyon kapasitelerinin literatürle karşılaştırılması

S.No	Hidrojel	Kapasite(mg/g)	Referans
1	AA	220	67
2	AMPS/ AA	215	44
3	AMPS/ AA	108	49
4	AMPS	164	50
5	AMPS/ IA	1000	68
6	AMPS/AA-LAP	980-1385	Bu Çalışma

Tablo 4.3’de verilen değerler incelendiğinde sentezlenen kompozit hidrojel MM adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek değerde olması sentezlenen kompozit hidrojinin sulu ortamlardan MM uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.3.4. Adsorpsiyona İyonik Şiddetin Etkisi

Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisini belirlemek için bölüm 3.3.1’de verilen reçete ve Tablo 3.3’de verilen içeriğe sahip olan sentetik deniz suyu kullanılarak başlangıç MM derişimi 1000 ppm olan çözelti kullanıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.36’da verildi.



Şekil 4.36. Adsorpsiyona iyonik şiddetin etkisi: $C_{MB}=1000$ ppm $V=30$ mL(15mL SDS), $T:25^{\circ}C$, $m=0.1$ g, $t=6$ saat

Şekil 4.36’da verilen sonuçlardan, AMPS miktarı %80 olan AB-1 K, AB-1, AB-5, AB-9 hidrojel ve kompozit hidrojellerinde %100’e yakın BG sağladığı görülmektedir. Ancak %BG’nin AA oranı %80 olan AB-4K, AB-4, AB-8, AB-12 örneklerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum AMPS’deki sülfonik grupların MM’sine seçici davrandığını ve ortamda bulunan diğer türlerden etkilenmediğine ve ayrıca matriks etkisini azaltıcı rol oynadığı sonucuna varıldı.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, metilen mavisi (MB) gibi boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için yüksek konsantrasyonda bile etkili bir şekilde kullanılabilen kompozit hidrojel sentezlenmiştir. Kompozit hidrojel, laponit kil ve 2-akrilo-amido-2 metil propan sülfonik asit (AMPS), % 70 nötrleştirilmiş akrilik asit (AA), potasyum persülfat (KPS), N, N-metilen bisakrilamid kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır.

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde çalışmada kullanılan LAP a ait FTIR spektrumunda 990 cm^{-1} , 653 cm^{-1} ve 453 cm^{-1} de yer alan bandlar sırasıyla Si-O-Si ve Mg-O gerilme bandları ile Si-O eğilme bandına ait olan ve laponiti simgeleyen bandlar hazırlanan kompozit hidrojel spektrumlarında da gözlemlendi. Laponit içeren örneklerde $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan –NH ve –OH gerilmelerine ait bandların şiddetinin artan laponit miktarıyla zayıfladığı gözlemlendi. Bu durum laponit ile polimer zincirleri arasında kuvvetli hidrojen bağlarının olduğu sonucuna varıldı.

Şekil 4.4’de verilen XRD Spektrumu incelendiğinde çalışmada sentezlenen numunelerden; LAP, AB-1K, AB-1, AB-5, AB-9 örneklerine ait XRD Spektrumu incelendiğinde LAP’ın 19.5° , 27.8° , 34.9° , 53.4° , 60.8° ve 72.1° de pik verdiği gözlemlendi. Buna karşılık AB-1, AB-5 ve AB-9 kompozit hidrojelinin hiçbir bölgede difraksiyon piki vermedikleri görüldü. Bu durum kil tabakalarının polimer yapı içerisinde tamamen dağılmış olduğunu, difraksiyon yapacak kil tabakalarının olmadığını göstermektedir. Bu durum polimer nanokompozitler için literatürde bilinen dağılmış (exfoliated) yapının sentezlenen kompozit hidrojelde yer aldığı göstermektedir.

SEM görüntülerinden LAP’ın pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu ancak saf hidrojel yüzeyinin ise homojen ve pürüzsüz olduğu görüldü. Hazırlanan AB-1, AB-5 ve AB-9 kompozit hidrojelinin yüzey morfolojilerinin hemen hemen benzer olduğu, LAP’ın homojen dağıldığı görüldü. Kompozit hidrojel morfolojilerinin AB-1K hidrojel morfoljisinden oldukça farklı olduğu gözlemlendi. SEM görüntülerinden kompozit hidrojel hepsinin yüzeylerinde AB-1K hidrojelinden farklı olarak

kabarcıklar bulunduğu, kabarcıkların homojen bir dağılım gösterdiği ve ayrıcakabarcık yüksekliklerinin ise azalan laponit miktarıyla azaldığı görüldü. Hidrojellerde gözenekli yapıların olmaması hem şişme etkinliğinde hem de adsorpsiyon etkinliğinde fonksiyonel grupların daha etkin olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen saf hidrojellerde AMPS'in yapıya girmesi ile denge şişme değerlerinde önemli oranlarda artış, kompozit hidrojellerde ise % şişme değerlerinin artan AMPS oranı ile azalma görüldü. Bu durum saf hidrojellerde AMPS yapısında AA'den daha fazla hidrofilik/su sever grupların fazlalığı, kompozit hidrojellerde ise AMPS'nin kil ile daha fazla olan etkileşimi ile açıklandı.

Şekil 4.11,4.12,4.13,4.14'de verilen % şişmeye kil etkisi grafikleri incelendiğinde kil artışı ile su tutmanın azaldığı gözlemlendi.

Adsorpsiyon sonuçlarından LAP'ın boyagiderim kapasitesi üzerinde çok fazla etkisi olmadığı, hidrojel yapısında yer alan fonksiyonel grupların şişme davranışları ve adsorpsiyon için daha etkili olduğu görüldü. Ancak LAP içeren kompozit hidrojellerin adsorpsiyon kinetiğinde etkisinin olduğu belirlendi. Bununla birlikte LAP ile hazırlanan kompozit hidrojellerin adsorpsiyon çalışmalarında şişmeye engellemesi nedeni ile çalışma kolaylığı sağlaması da bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Sonuç olarak sentezlenen kompozit hidrojelin, MB'nin geniş konsantrasyon aralığında yüksek çıkarılma yüzdesi (% 99-100) ile MB'nin çıkarılmasında kullanılabileceği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Gnder, Z., Barlas,B., H. Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, 562-567, Kasım 17-18, 2005.
- [2] Salleh, M.A. M.,“ve ark.” Cationic and Anionic Dye Adsorbstion by Agricultural Solid Waste, Desalination, 280,1-13, 2011.
- [3] Shibayama, M., Tanaka, T., Volume Phase-Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, Adv. Poly. Sci., 109,1-62,1993.
- [4] Fler, G.J.,“ve ark.” Polymers at Interfaces, Chapman and Hall, London,1993.
- [5] Heskins, M. and Guillet, J.E. Solution properties of poly(N-isopropyl acrylamide) J. Macromol. Chem. Sci ., A2, 8, 1441-1455,1968.
- [6] Sassi, A.P., Shaw, A.J. Sang, M.H. Partitioning of proteins and small biomolecules in temperature-and pH-sensitive Hydrogels. Polymer, 37,2151-2164,1996.
- [7] Feil, H.,“ve ark.” Effect of comonomer hydrophilicity and ionization on the lower critical solution temperature of N-isopropylacrylamide polymers. Macromolecules, 26, 2496-2500,1993.
- [8] Park, T.G., Hoffman, A.S., Preparation of large uniform-size emperature sensitive hydrogel beads. J. App. Poly. Sci ., 46, 659-671,1992.
- [9] Tabata, Y; The importance of drug delivery, Pharm. Sci. Tech. Today, Volume 3,80-89, 2000.
- [10] Murakami,Y.,“ve ark.” A Novel Synthetict Issue Adhesive Hydrogel Using a Crosslinkable Polymeric Micelle., J. Biomed. Mater. Res., 80,421-427,2007.
- [11] Ahagon, A., Gent, A.N., Threshold Fracture Energies for Elastomers, J. Poly. Sci.B-Poly. Phys., 13,1903-1911,1975.

- [12] Brown, H.R.; A model of The Fracture of Double Network Gels, *Macromolecules*, 40, 3815-3818,2007.
- [13] Okumura, Y., Ito, K., The Polyrotaxane Gel, A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-Links, *Adv. Mater.*, 13,485–487,2001.
- [14] Gong, J.P.,vd., Double-Network Hydrogels With Extremely High Mechanical Strength, *Adv. Mater.*, 15,1155-1158,2003.
- [15] Haraguchi, K.,Takehisa, T.,Nanocomposite Hydrogels: a Unique Organic–inorganic network structure with extraordinary mechanical, Optical, and Swelling/de-Swelling Properties,*Adv. Mater.*, 14, 1120–1124, 2002.
- [16] Huang, T.,“ve ark.” A Novel Hydrogel with High Mechanical Strength, A Macromolecular Microsphere Composite Hydrogel, *Adv. Mater.*,19,1622–1626, 2007.
- [17] Hennink,W.E., VanNostrum,C.F., Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 17,54(1),13-36,2002.
- [18] Pellá, M.,“ve ark.” Chitosan-Based Hydrogels, From Preparation to Biomedical Applications, *Carbohydr Poly.*,196,233–245, 2018.
- [19] Musharib, K., Irene, M.C.Lo.,A Holistic Review of Hydrogel Applications in the Dsorptive Removal of Aqueous Pollutants: Recent Progress, Challenges, and Perspectives,*Water Res.*, 106,259-271,2016.
- [20] Bektaş N., Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [21] Güngör, N., Bentonitik Kil Minerallerinin Yapı ve Özellikleri Üzerine Değişebilen Katyonların Etkilerinin Fiziksel Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul,1981.
- [22] Worrall, W.E., *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London, 1986.

- [23] Yalçınkaya, S.E., Nanokil Polimer Kompozitlerin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [24] Koroğlu, F.N., Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organo Bentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2004.
- [25] Tezcan, F., Aljinat Kil Biyopolimer Nanokompozit Filmlerin Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [26] Karagöz, T., Poliolefin-Kil Nanokompozitler İçin Modifiye Organo Killerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [27] Günister, C. E., Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [28] Balcı, O.M., Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi, Uygulamaları ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [29] Alparslan, M., Polimer Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2013.
- [30] İşçi, S., Kil/PVA Ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2008.
- [31] Meier, L.P., Organic Cations-Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, PhD Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1998.
- [32] Parfitt, R.L., Grenland, D.J., Clay Mineralogy, 8, 305-315, 1970.
- [33] Deraj, R.N., Guy, R.D., Clays and Clay Mineralogy, 29, 205-212, 1981.
- [34] Worrall, W.E., Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London, 1986.
- [35] <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/laponite-rd.php>.

- [36] Barbara, R., Emanuela, Z., A fresh look at the Laponite phase diagram, *Soft Matter.*, 7, 1268-1286,2011.
- [37] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Adsorption, Principles, Methodology and Applications by Powders and Porous Solids, Academic Press, Inc, New York.,1999.
- [38] Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L., Parkin, G.F., Çevre Mühendisliği Kimyası,4. baskı, Mc Graw-Hill, New York, 658,1994.
- [39] Atkins, P.V., Çeviri Editörleri Prof.Dr. Salih Yıldız, Doç.Dr. Hamza Yılmaz, Prof.Dr. Esmâ Kılıç,Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, 857-858, 2001.
- [40] Weber, W.J.,Physio chemical Processes for Water Quality Control., John Wiley ve Sons, New York Weber, W.J., Physicochemical Processes, For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY. Pp,199-255,1972.
- [41] Allen, S.J“ve ark.” Comparison of Optimized İsotherm Models For Basic Dye Adsorption Biores. Tech., 88, 143-152, 2003.
- [42] Hazer,O.,Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulanması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
- [43] Y. Chen., “ve ark.” Effect of AMPS and Clay on the Acrylic Acid Based Superabsorbent Hydrogels, *App. Mech. Mater.*, 427-429 ,364-367,2013.
- [44] Hosseinzadeh, H., Khoshnood, N., Removal of Cationic Dyes by Poly(AA-co-AMPS)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel, *Desalin. Water Treat.*, 57(14),6372-6383, 2016.
- [45] Du J., “ve ark.” Preparation and mechanical properties of a transparent ionic nanocomposite hydrogel, *J. Poly. Res.*, 21(9), 541, 2014.
- [46] Chen,P., “ve ark.” A Transparent Laponite Polymer Nanocomposite Hydrogel Synthesis via in-situ Copolymerization of Two Ionic Monomers, *App. Clay Sci.*, 72,196-200, 2013.

- [47] Boyaci,T., Orakdogan, N., Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate-co-2-Acrylamido-2-methyl-propanosulfonic acid)/Laponite Nanocomposite Hydrogels and Cryogels With Improved Mechanical Strength and Rapid Dynamic Properties, *App. Clay Sci.*, 121-122,162-173, 2016.
- [48] Shen, J., Li,N.,Ye, M., Preparation and Characterization of Dual-Sensitive Double Network Hydrogels With Clay as a Physical Crosslinker, *App. Clay Sci.*, 103,40-45, 2015.
- [49] Zhu,L., Zhang, L., Tang, Y., Synthesis of Montmorillonite/Poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1- propane sulfonic acid) Superabsorbent Composite and The Study of Its Adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33(5),1669-1674,2012.
- [50] Mahdavinia,G.R., “ve ark.” Effect of magnetic laponite RD on Swelling and Dye Adsorption Behaviors of κ -Carrageenan-Based Nanocomposite Hydrogels, *Desalin. Water Treat.*, 57(43),20582-20596, 2016
- [51] Xiaoqiang, C., “ve ark.” Use of Laponite as Adsorbents For Ni(II) Removal From Aqueous Solution, *Envirod. Prog. Sustain. Energy.*, 37(3),942-950, 2018.
- [52] Thomas,P.C., Cipriano, B.H., Raghavan, S.R., Nanoparticle-Crosslinked Hydrogels As a Class of Efficient Materials for Separation and Ion Exchange, *Soft Matter.*, 7(18),8192-8197,2011.
- [53] Marandi, G.B., “ve ark.” Hydrogel With High Laponite Content as Nanoclay: Swelling and Cationic dye Adsorption Properties, *Res. Chem. Intermed.*, 41(10),7043-7058, 2015.
- [54] Yi, J.Z., Zhang, L.M., Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution by Adsorption Onto Sodium Humate/Polyacrylamide/Clay Hybrid Hydrogels, *Biores. Tech.*, 99(7),2182-2186, 2008.
- [55] Zhang,L.M., “ve ark.” Novel Hydrogel Composite For The Removal of Water-Soluble Cationic Dye, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 81(5),799-804, 2006

- [56] Kabiri, K.,“ve ark.” Effect of Long-Chain Monoacrylate on The Residual Monomer Content, Swelling and Thermomechanical Properties of SAP hydrogels, *J. Poly. Res.*,18,1863-1870,
- [57] Dyab, A.K.F.,“ve ark.” Fabrication of Core/Shell Hybrid Organic–Inorganic Polymer Microspheres Via Pickering Emulsion Polymerization Using Laponite Nanoparticles, *J. Saudi Chem. Soc.*, 18,610–617,2014.
- [58] Du, J.,“ve ark.” A Facile Approach to Prepare Strong Poly(acrylic acid)/Laponite Ionic Nanocomposite Hydrogel at High Clay Concentration, *RSC Advances.*, 74, 60152-60160, 2015.
- [59] Zengeni, E.,“ve ark.” Highly Filled Polystyrene/Laponite Hybrid Nanoparticles Prepared Using the Admin Emulsion Polymerisation Technique, *Macromol. Chem. Phy.*, 214, 62–75, 2013.
- [60] Babaladimath, G., Badalamoole, V., Magnetic Nanoparticles Embedded in Pectin-Based Hydrogel For The Sustained Release of Diclofenac Sodium, *Biomacromolecules.*,12 (3), 824–830, 2011.
- [61] Delibaş, A.,Soykan, C., Novel Copolymers of N-(4-Bromophenyl)-2-Methacrylamide with 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propane sulfonic Acid, *Express Poly. Lett.*,9,594–603, 2007.
- [62] Das, M.,“ve ark.” Preparation, Characterization, and Water Sorption Study of 2-Acrylamido-2- Methylpropane Sulfonic Acid (AMPS) Based Hydrogel, *J. Chem. Pharma. Res.*,6(10),800-806,2014.
- [63] Chen. Y.,“ve ark.” Effect of AMPS and Clay on the Acrylic Acid Based Super absorbent Hydrogels *App Mech. Mater.*,429,09-27, 2013.
- [64] Pourjavadi, A.,“ve ark.” Porous Carrageenan-g-Polyacrylamide/Bentonite Superabsorbent Composites,Swelling and Dye Adsorption Behavior *J. Poly. Res .*, 23- 60, 2016.

[65] Wan, T.,“ve ark.” Influence of Cosslinker Amount on Swelling and Gel Properties of Hectorite/poly(acrylamide/itaconic acid) Nanocomposite Hydrogels; Korean J. Chem. Eng., 32(7), 1434-1439,2015.

[66] Olad, A.,“ve ark.” A Promising Porous Polymer-Nanoclay Hydrogel Nanocomposite as Water Reservoir Material, Synthesis and Kinetic Study, J. Porous Mat.,25, 665-675, 2018.

[67] Guin, J.P., Bhardwaj, Y.K., Varshney, L., Radiation Crosslinked Swellable Ionic Gels: Equilibrium and Kinetic Studies of Basic dye Adsorption, Desalin Water Treat., 57, (9), 4090-4099, 2016.

[68] Coşkun, R., Delibas, A., Removal of Methylene Blue From Aqueous Solutions by Poly(2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid-co-Itaconic Acid) Hydrogels Polym. Bull.,68,7,1889-1903,2012

ÖZGEÇMİŞ

1980 Yılında Sivas Yıldızeli ilçesinde doğan Adem BÜYÜKBEKTAŞ İlkokulu Demircilik köyü ilkokulunda Orta Okulu Adana Atatürk Ortaokulunda ve Lise Adana Mehmet Kemal Tuncel Lisesinde tamamlamıştır.

1997 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümünden 2001 yılında mezun olmuştur.2016 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başlamıştır. Doç. Dr. Ali DELİBAŞ danışmanlığında hazırladığı “Kompozit Hidrojeller İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması” başlıklı teziyle 2018 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Yenidoğan mah. Hayri Sığircı Cad.No:144 Merkez /SİVAS

Telefon:05052386389

e-posta:ademb-58@hotmail.com