

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**BİYOMEDİKAL VE ÇEVRE UYGULAMALARINA YÖNELİK
POLİMERİK JELLER İLE ANTİKOROZİF KAPLAMALARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

AHMET ERDEM

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



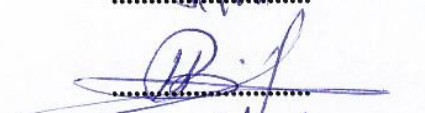
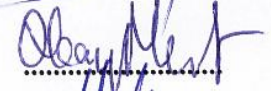

KİMYA
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BİYOMEDİKAL VE ÇEVRE UYGULAMALARINA YÖNELİK
POLİMERİK JELLER İLE ANTİKOROZİF KAPLAMALARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET ERDEM

Prof. Dr. Ufuk YILDIZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Erdoğan TARCAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Emine Hilal MERT
Jüri Üyesi, Yalova Üniversitesi


.....

.....

.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 23.06.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez kapsamında polietereaminler kullanılarak farklı kriyojeller sentezi ve bu kriyojellerin indirgeme yoluyla gerek biyomalzeme olarak ve gerekse çevreye zararlı ağır metallerin uzaklaştırmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışma ile birlikte ticari olarak satışı yapılan polietereaminlerin farklı uygulamalarda da kullanılabilmesi belirlenmiştir. Bunun yanında San-tez ve Tübitak 2211-D projeleri kapsamında yapmış olduğumuz antikorozyon kaplamalarında biyomedikal cihazlarda kullanımı üzerine de araştırmalar yapılmıştır. Sentezlenen kaplamaların karakterizasyonları sonucunda ticari ürüne göre daha iyi antikorozyon özellik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasalların kolay ulaşılabilir ve ucuz, sonuçların ise daha etkili olması çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

Doktora eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Prof. Dr. Ufuk YILDIZ'a,

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Deniz BİNGÖL'e ve değerli vaktini bana ayırıp bu süreçte büyük emeği olan laboratuvar arkadaşım Asabuwa N. FAHANWI'ye,

San-Tez projesindeki bilimsel ve teknik desteklerinden dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Asgar KAYAN ve Prof. Dr. Elif KAÇAR'a

Çalışmalarımız esnasında analiz ve numune hazırlama konusunda bize cihaz desteği veren değerli hocalarım Doç.Dr. Olcay MERT, Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ, Prof.Dr. Sibel ZOR, Doç.Dr. Halime KENAR ve yardımlarını esirgemeyen Seda ÇETİNTAŞ, Mehmet O. ARICAN, Nergis SAVCAK'a ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma,

Çalışmalarımıza ve bilim insanlarına verdikleri desteklerden dolayı TÜBİTAK (2211-D), Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı (1324.STZ.2012-1) ve Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne (2011/60 ve 2017/33),

Ve son olarak çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm annem, babam ve kardeşime; yaşadığım tüm bu süreçte yanımda olan ve desteğine her zaman ihtiyaç duyacağım sevgili eşim Esra'ya ve kızım Asya'ya gösterdikleri sabır ve anlayış için sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Haziran-2017

Ahmet ERDEM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	7
1.1. Polimerik Jeller	7
1.2. Hidrojeller	8
1.3. Makrogözenekli Jeller	9
1.4. Kriyojeller	10
1.4.1 Kriyojel sentezi	11
1.5. Jeffaminler.....	12
1.6. Glutaraldehit.....	13
1.7. Doku Mühendisliği.....	14
1.8. Adsorpsiyon	15
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	17
2.1. Kullanılan Kimyasallar	17
2.2. Kriyojellerin Hazırlanışı.....	17
2.2.1. Jeffamin türevli Schiff baz kriyojellerin sentezi.....	17
2.2.2. Jeffamin ED600- 1,6-diaminohekzan türevli kriyojellerin sentezi.....	19
2.2.3. Schiff bazlı kriyojellerin indirgenmesi	20
2.3. Kriyojellerin Karakterizasyonu	21
2.3.1. Kriyojellerin jelleşme oranı	21
2.3.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR).....	21
2.3.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (¹³ C-NMR).....	21
2.3.4. Yüzey morfolojisi	22
2.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	22
2.3.6. Denge şişme ve makrogözenek hacim analizi	22
2.3.7. In vitro bozunma analizi	23
2.3.8. Sıkıştırma analizi	23
2.3.9. In vitro sitotoksosite analizi.....	23
2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	24
2.4.1. Jeffamin türevli kriyojellerin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu.....	24
2.4.2. Jeffamin ED600-1,6-diaminohekzan kriyojellerin modellemesi.....	25
2.5. Desorpsiyon ve Geri Kazanım Çalışmaları	26
2.6. Hata Analizi.....	26
3. BULGULAR	28

3.1. Jeffamin Bazlı Kriyojel Doku İskelelerinin Sentezi.....	28
3.1.1. FTIR analizi	29
3.1.2. ¹³ C-NMR karakterizasyonu	31
3.1.3. Mikroyapı analizi (SEM).....	33
3.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	34
3.1.5. In Vitro bozunma analizi	35
3.1.6. Jelleşme oranı, makrogözenek hacmi ve şişme analizleri	36
3.1.7. Sıkıştırma analizi	38
3.1.8. In vitro sitotoksosite - MTT tahlili	39
3.2. Jeffamin Bazlı Kriyojellerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	40
3.2.1. SEM -EDX analizi	41
3.2.2. Adsorpsiyon incelemesi.....	43
3.2.2.1. Başlangıç pH'sının etkisi.....	43
3.2.2.2. Temas süresinin etkisi.....	44
3.2.2.3. Kriyojel dozajı etkisi.....	45
3.2.2.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi	46
3.2.3. Sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği.....	47
3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları	49
3.2.5. Adsorpsiyon mekanizması.....	51
3.2.6. İzoterm modelleri.....	53
3.2.6.1. Langmuir izotermi	53
3.2.6.2. Freundlich izotermi.....	54
3.2.6.3. Temkin izotermi.....	55
3.2.7. Adsorbant karşılaştırması	57
3.2.8. Geri kazanım çalışmaları	58
3.3. Jeffamin-1,6-Diaminohekzan Bazlı Kriyojellerin Optimizasyonu	58
3.3.1. Kriyojel sentez optimizasyonu.....	58
3.3.1.1. Çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı oranlarının jel fraksiyonu üzerine etkisi	60
3.3.1.2. Çapraz bağlayıcının ve zincir uzatıcı oranının Cu(II) iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi	61
3.3.2. Adsorbant karakterizasyonu	62
3.3.2.1. FTIR karakterizasyonu	62
3.3.2.2. ¹³ C-NMR karakterizasyonu	63
3.3.2.3. SEM-EDX karakterizasyonu	64
3.3.2.4. Sıkıştırma analizi	66
3.3.3. Adsorpsiyon incelemesi.....	67
3.3.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi.....	67
3.3.3.2. Temas süresinin etkisi.....	68
3.3.4. Adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve optimizasyonu	69
3.3.4.1. 3D yanıt yüzeyi interaktif etki grafikleri	71
3.3.5. İzoterm modelleri.....	73
3.3.6. Kinetik çalışma	76
3.3.6.1. Adsorpsiyon kinetikleri.....	76
3.3.6.2. Adsorpsiyon mekanizması.....	77
3.3.7. Termodinamik araştırmalar.....	78
3.3.8. Geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik.....	79

4. KONFORMAL KAPLAMA	81
4.1. Genel Bilgiler	81
4.1.1. Baskı devre kartlarında yüzey kaplama yöntemleri.....	81
4.1.2. Korozyon ve önemi.....	81
4.1.3. Atmosferik korozyon	82
4.1.4. Korozyon hızı	83
4.1.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi	83
4.1.5. Atmosferik korozyonun önlenmesi.....	84
4.1.6. Organik kaplamalar.....	85
4.1.6.1. Konformal kaplama	85
4.2. Malzeme ve Yöntem	87
4.2.1. Kullanılan kimyasallar	87
4.2.2. Polimerlerin karakterizasyonu	87
4.2.3. Polimerlerin hazırlanışı.....	88
4.2.3.1. Poli (metil metakrilat) (PMMA) sentezi.....	88
4.2.3.2. Poli (metil metakrilat- <i>ko</i> -glisidil metakrilat) P(MMA- <i>ko</i> -GMA) sentezi.....	88
4.2.3.3. P(MMA- <i>ko</i> -GMA) kopolimerinin perflorooktanoik asit ile reaksiyonu	88
4.2.3.4. P(MMA- <i>ko</i> -BA- <i>ko</i> -GMA) kopolimerlerinin sentezi.....	89
4.2.3.5. P(MMA- <i>ko</i> -BA- <i>ko</i> -GMA) kopolimerinin perflorooktanoik asit ile reaksiyonu	89
4.3. Bulgular	90
4.3.1. Polimer karakterizasyonları	90
4.3.1.1. PMMA, P(MMA- <i>ko</i> -GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin karakterizasyonu	90
4.3.1.2. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 polimerlerinin karakterizasyonu.	95
4.3.2. Kaplamaların hidrofobikliği ve antikoroziyonluğu	100
4.3.3. Çizme (Scratch) testi.....	101
4.3.4. Endüstriyel uygulamalar	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	106
KAYNAKLAR	109
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	118
ÖZGEÇMİŞ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Polimerik jel yapısının genel gösterimi.....	7
Şekil 1.2.	Kriyojelasyon yöntemi	11
Şekil 1.3.	a. Difonksiyonel ve b. trifonksiyonel polieteraminler.....	13
Şekil 1.4.	Glutaraldehit.....	13
Şekil 1.5.	Sulu çözeltideki olası glutaraldehit yapılarının özeti	14
Şekil 2.1.	Jeffamin bazlı kriyojellerin sentez reaksiyonu A: kriyojel, B: indirgenmiş kriyojel	18
Şekil 2.2.	Jeffamin/1,6-diaminohekzan türevli indirgenmemiş ve indirgenmiş kriyojellerin sentezi.....	20
Şekil 3.1.	İmin içeren moleküllerin oluşum reaksiyon mekanizması.....	28
Şekil 3.2.	Kriyojel başlangıç maddelerinin ve kriyojellerin (A: C600- RC600, B: C900-RC900 ve C: C2003-RC2003) FTIR spektrumları.....	30
Şekil 3.3.	Kriyojellerin (A: C600-RC600, B: C900-RC900 ve C: C2003- RC2003) indirgeme öncesi ve sonrası ¹³ C-NMR spektrumları.....	32
Şekil 3.4.	İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin SEM görüntüleri	33
Şekil 3.5.	İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin TGA termogramları	34
Şekil 3.6.	İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin in vitro bozunma grafığı	36
Şekil 3.7.	İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin şişme değerleri.....	37
Şekil 3.8.	İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin sıkıştırma analizi sonuç grafığı.....	39
Şekil 3.9.	HUVEC hücrelerinin 24 saat sonra kriyojellerdeki yaşayabilirliği	40
Şekil 3.10.	İndirgenmiş kriyojellerin (A: RC600, B: RC900 ve C: RC2003) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	42
Şekil 3.11.	İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna pH etkisi	44
Şekil 3.12.	İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	45
Şekil 3.13.	İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna dozaj etkisi	46
Şekil 3.14.	İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi	47
Şekil 3.15.	İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	49
Şekil 3.16.	İndirgenmiş kriyojelin Cu(II) iyon adsorpsiyonu için A: yalancı birinci dereceden model B: yalancı ikinci dereceden model kinetik grafikleri	50
Şekil 3.17.	İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonu kinetik mekanizma grafikleri A: partikül içi difüzyon modeli B: Boyd modeli	53
Şekil 3.18.	Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm grafikleri (55 °C) A: RC600, B: RC900 ve C: RC2003.....	56

Şekil 3.19	Çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı oranlarının değişimiyle oluşan 3 boyutlu grafikler A. Jelleşme oranı B. Adsorpsiyon kapasitesi	62
Şekil 3.20.	Kriyojellerin FTIR spektrumları ve görüntüleri A. Optimize JH 600-30, B. Optimize indirgenmiş JH600-30, C. Optimize indirgenmiş ve Cu(II) iyonu adsorplanmış.....	63
Şekil 3.21.	Optimize JH600-30 kiyojelinin A: indirgeme öncesi B: indirgeme sonrası ¹³ C-NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.22.	Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin A: Adsorpsiyon öncesi B: Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü ve EDX spektraları	65
Şekil 3.23.	A. RC600 ve B. Optimize indirgenmiş kriyojelin sıkıştırma testi karşılaştırılması	67
Şekil 3.24.	Optimize JH600-30 kriyojelinin A. Sıkıştırma öncesi B. ve C. sıkıştırma anında ve D. sıkıştırma sonrası görüntüler	67
Şekil 3.25.	Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi	68
Şekil 3.26.	Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna farklı sıcaklıklarda temas süresi etkisi	69
Şekil 3.27.	A: sıcaklık-dozej, B:sıcaklık-konsantrasyon ve C: dozaj-konsantrasyon değişimiyle oluşan 3 boyutlu adsorpsiyon kapasitesi grafikleri	73
Şekil 3.28.	Farklı sıcaklıklardaki izotermik model grafikleri A. Langmuir, B. Freundlich C. Temkin	75
Şekil 3.29.	Optimize kriyojelin farklı sıcaklıklardaki Cu(II) A: Partikül içi difüzyon ve B: Boyd model grafikleri.....	78
Şekil 3.30.	Optimize JH600-30 kriyojelinin dört adsorpsiyon desorpsiyon döngülü kapasite değişimi	80
Şekil 4.1.	Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımının belirlenmesi	84
Şekil 4.2.	P(MMA-ko-GMA) kopolimeri ile perflorooktanoik asitin reaksiyonu	89
Şekil 4.3.	P(MMA-ko-BA-ko-GMA) kopolimeri ile perflorooktanoik asitin reaksiyonu	90
Şekil 4.4.	PMMA polimerinin ¹ H-NMR spektrumu	92
Şekil 4.5.	P(MMA-ko-GMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	92
Şekil 4.6.	PMMA-F1 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 4.7.	PMMA-F3 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	93
Şekil 4.8.	PMMA, P(MMA-ko-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin FTIR spektrumları	94
Şekil 4.9.	PMMA, P(MMA-ko-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin GPC kromatogramları	94
Şekil 4.10.	BA60 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	96
Şekil 4.11.	BA45 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	97
Şekil 4.12.	BA30 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	97
Şekil 4.13.	BA45-F3 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	98
Şekil 4.14.	BA30-F3 kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	98

Şekil 4.15. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerinin FTIR spektrumları.....	99
Şekil 4.16. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerlerinin GPC kromatogramları	99
Şekil 4.17. Çizme testi sonuçları ve iz görüntüleri (A:BA45-F3, B:BA30-F3 ve C:SL-1367)	103
Şekil 4.18. Tuz sprey testi sonucu PCB lehim yüzeyleri (A: BA45-F3, B: BA30-F3, C: SL-1367).....	105



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kriyojellerin sentezinde kullanılan başlangıç madde miktarları.....	19
Tablo 2.2. Optimize kriyojel sentezindeki CCD bağımsız değişkenleri, seviye ve aralıkları.....	19
Tablo 2.3. Optimize kriyojel sentezindeki CCD modeli deney programı	19
Tablo 2.4. Optimize kriyojelin adsorpsiyon prosesi CCD bağımsız değişkenleri, seviye ve aralıkları	25
Tablo 2.5. Optimize kriyojellerin adsorpsiyon prosesi CCD deney programı	26
Tablo 3.1. Kriyojellerin jelleşme oranı, makrogözenek hacmi ve şişme oranı değerleri.....	38
Tablo 3.2. Cu(II) iyon çözeltilerinin indirgenmiş kriyojele temas etmeden önce ve temas sonrası pH değerleri.....	44
Tablo 3.3. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonu için termodinamik veriler	49
Tablo 3.4. İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonunun kinetik parametreleri.....	51
Tablo 3.5. İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonunun kinetik mekanizma verileri.....	52
Tablo 3.6. Farklı izoterm modellerinin parametre verileri ve hata analizleri.....	57
Tablo 3.7. Farklı adsorbantların Cu(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	57
Tablo 3.8. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonları için desorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları.....	58
Tablo 3.9. Jelleşme oranı ve Cu(II) adsorpsiyonu için deneysel veriler ve yanıt verileri	59
Tablo 3.10. Jelleşme oranı ve Cu(II) adsorpsiyonu için ANOVA istatistik verileri	60
Tablo 3.11. JH600-30 kriyojelinin Cu(II) adsorpsiyonu için CCD deneysel ve yanıt verileri	70
Tablo 3.12. JH600-30 kriyojelinin Cu(II) adsorpsiyonu için ANOVA istatistik verileri	71
Tablo 3.13. İzoterm modelleri ve eşitlikleri	74
Tablo 3.14. Optimize kriyojelin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için izotermik veriler ve hata analizleri	76
Tablo 3.15. Optimize kriyojel için farklı izoterm modellerinin parametre verileri ve hata analizleri	77
Tablo 3.16. Optimize indirgenmiş kriyojelin kinetik model verileri.....	78
Tablo 3.17. Optimize kriyojelin Cu(II) iyon adsorpsiyonunun termodinamik verileri ve aktivasyon enerjisi	79
Tablo 4.1. Ticari ve sentezlenen kaplamaların temas açısı ve korozyon akım (i_{kor}) değerleri	101

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi değişimi, (J/mol K)
A	: Arrhenius sabiti
A_T	: Temkin adsorpsiyon potansiyeli, (L/mg)
B	: Temkin sabiti, (J/mol)
Bt	: Boyd model sabiti
C	: İndirgenmemiş kriyojel, (Non-reduced Cryogel)
C_b	: Sınır tabakası etkisi
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu, (ppm)
C_o	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, (ppm)
E_a	: Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
i_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu, (nA)
k_{IP}	: Partikül içi hız sabiti, (mg/g dk ^{0.5})
k_1	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (dk ⁻¹)
k_2	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg dk)
K_F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti, (mg/g)(L/mg)
K_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti, (L/mg)
M	: Adsorbentın kütlesi, (g)
M_i	: Kriyojelin yıkama öncesi ağırlığı, (g)
M_d	: Kuru kriyojelin ağırlığı, (g)
M_f	: Kriyojelin inkübasyon sonrası ağırlığı, (g)
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı, (g/mol)
M_q	: Kriyojelin sıkıştırma sonrası ağırlığı, (g)
M_s	: Şişmiş kriyojelin ağırlığı, (g)
M_{wt}	: Molekül ağırlığı, (g/mol)
n	: Freundlich sabiti
q_e	: Denge halinde adsorbe edilen madde miktarı, (mg/g)
$q_{e, den}$: Adsorbentın deneysel maksimum adsorplama kapasitesi, (mg/g)
$q_{e, bek}$: Adsorbentın beklenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
q_t	: Adsorbentın herhangi bir zamandaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti, (8.314 J/mol K)
R^2	: Korelasyon katsayısı
T	: Mutlak sıcaklık, (K)
t	: Zaman, (dk)
V_m	: Monolayer maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
V	: Çözeltinin hacmi, (L)
Y	: Yanıt

Kısaltmalar

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AIBN	: 2,2'-Azobis (2-metilpropionitril)
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizi)
CCD	: Central Composite Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Anerji Dağılımlı X-Işını)
ESR	: Equilibrium Swelling Ratio (Denge Şişme Oranı)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Specroscopy (Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi)
GA	: Glutaraldehit
GP	: Gel Percentage (Jelleşme Yüzdesi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
HUVEC	: Human Umbilical Vein Endothelial Cells (İnsan Umbilikal Damar Endotel Hücreleri)
MSE	: Mean of Squared Errors (Hata Kareler Ortalaması)
NMR	: Nükleik Magnetik Rezonans
PBS	: Phosphate Buffer Solution (Fosfat Tampon Çözeltilisi)
PCB	: Printed Circuit Board (Baskı Devre Kartı)
PEG	: Poli(etilen glikol)
PDI	: Poli Dispersite İndeksi
POE	: Poli(oksietilen)
POP	: Poli(oksipropilen)
RC	: Reduced Cryogel (İndirgenmiş Kriyojel)
RD	: Rate of Degradation (Bozulma Hızı)
RSM	: Response Surface Methodology (Yanıt Yüzeyi Metodolojisi)
SEM	: Scanning Electron Microscop (Taramalı Elektron Mikroskopu)
SSE	: Sum of Squared Errors (Hata Kareler Toplamı)
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)

BİYOMEDİKAL VE ÇEVRE UYGULAMALARINA YÖNELİK POLİMERİK JELLER İLE ANTİKOROZİF KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, çapraz bağlayıcı Jeffamin T403 ve difonksiyonel Jeffaminlerin (ED600, ED900 ve ED2003) glutaraldehit (GA) ile reaksiyonu sonucunda polieteramin bazlı makro-gözenekli kriyojeller sentezlenmiştir. Kriyojeller daha sonra biyolojik etkileşimi arttıran daha aktif fonksiyonel gruplar oluşturmak amacıyla indirgeyici aminasyon yoluyla indirgendi. Kriyojeller FTIR, ¹³C-NMR, SEM ve TGA basma testi ve in-vitro bozunma testi ile karakterize edildi. MTT tahlili RC600 ve RC900 kriyojellerinin doku iskelesi olarak kullanılabilme potansiyeli olduğunu doğrulanmıştır. Ayrıca, aktif fonksiyonel grup etkisini belirlemek amacıyla indirgenmiş kriyojeller sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon denemelerine göre; indirgemeye birlikte adsorpsiyon kapasitesi beş kat artmıştır. Sulu ortamdan Cu(II) iyonu giderim oranlarını arttırmak amacıyla RC600 içerisine 1,6-diaminohekzan oranı (%10-30) ve çapraz bağlayıcı oranı (%5-15) jelleşme oranı yanıt yüzey metodolojisinin merkezi kompozit tasarım modeliyle JH600-30 diye optimize edilmiştir. Optimize kriyojelin optimum koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 55,00'den 119.13 mg/g'a çıktığı görülmüştür.

Tez kapsamında gerçekleştirilen san-tez projesinde Ear teknik firmasının üretmiş olduğu işitme cihazlarının PCB devre üzerinde kullanmış olduğu antikorozyf konformal kaplamasına (SL-1367) alternatif hidrofobik kaplamalar geliştirilmiştir. Bu amaçla poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat-ko-glisidil metakrilat) polimerleri perflorooktanoik asit ile fonksiyonelledirilerek (BA30-F3, BA45-F3) ¹H-NMR, GPC, FTIR, tuz sprey korozyon testleri ve galvanostat ölçümleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Bu denemeler sonucunda geliştirilen üstün özellikteki hidrofobik kaplama BA30-F3'ün kulak işitme cihazlarında ticari kaplamanın yerini alabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Antikorozyf kaplama, Doku iskelesi, Jeffamin, Yanıt yüzey metodolojisi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC GELS FOR BIOMEDICAL AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS WITH ANTICORROSIVE COATING

ABSTRACT

In this study, polyetheramine based macroporous cryogels were synthesized from difunctional Jeffamine (ED600, ED900 ve ED2003) and glutaraldehyde in the presence of Jeffamine T403 as crosslinker. The fabricated cryogels were subsequently reduced by reductive amination to create more active groups which increase biological interaction. The cryogels characterized with FTIR ¹³C-NMR, SEM, TGA, compression test and in-vitro degradation test. MTT assay confirm, RC600 and RC900 cryogels have potential for use as tissue scaffold. Also, reduced cryogels were used as adsorbents for removal of Cu(II) ions from aqueous phase for checking active functional group. According to the adsorption tests, adsorption capacity increased five times by reduction. In order to increase the Cu(II) ion removal percentages from the aqueous solutions, 1,6-diaminohexane ratio (%10-30) and crosslinker ratio (%5-15) in RC600 have been optimized as JH600-30 by response surface methodology center composite design models. The adsorption capacity of the optimized cryogel at optimum conditions was increased from 55.00 to 119.13 mg/g.

Hydrophobic coatings which have recently proven to serve as an alternative to anticorrosive conformal coating (SL-1367) used on PCB circuits of hearing aids produced by Ear-Teknik Companies were developed in the san-tez project within the scope of the thesis. For this purpose, poly (methyl methacrylate-*co*-butyl acrylate-*co*-glycidyl methacrylate) polymers functionalized with perfluorooctanoic acid (BA30-F3, BA45-F3) and characterized by ¹H-NMR, GPC, FTIR, salt spray corrosion tests and galvanostat measurements. As a result of these experiments, it has been determined that hydrophobic coating BA30-F3 may take the place of commercial coatings in ear machine.

Keywords: Adsorption, Anticorrosive coating, Tissue scaffold, Jeffamine, Response surface methodology.

GİRİŞ

Son zamanlarda rejeneratif doku mühendisliğine, başka bir deyişle deri, karaciğer, kalp, kıkırdak ve kemik doku uygulamaları için polimerik malzemelerin geliştirilmesine ilgi hızlı bir şekilde artmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, doku iskelesi olarak kullanılan bu polimerik malzemeler hidrofilik, biyoyumlu, biyobozunabilir, elastik, kararlı yapıda, enfeksiyona karşı dirençli ve ekstraselüler matrisi (ECM) taklit edebilir özelliklere sahip olmalıdır [1, 2]. Bu özellikleri sağlamak amacıyla birçok doğal ve sentetik polimerik malzeme sentezi gerçekleştirilmiştir.

Polimerik malzemelerden üç boyutlu ağ yapıdaki kriyojeller, yüksek porozite ve mekanik kararlılığa sahip, doku iskelesi için en uygun jel matrislerdir [3]. Kriyojeller donma sıcaklığının altında gerçekleşen, suda çözünür monovinil divinil komonomer çiftlerinin serbest radikal çapraz bağlayıcı kopolimerizasyonu ile veya kitosan, fibrinojen ve jelatin gibi doğrusal polimerlerin kimyasal çapraz bağlanma reaksiyonlarıyla elde edilen malzemelerdir. Bu malzemelerin sentezinde çapraz bağlayıcı olarak en fazla glutaraldehit (GA) kullanılmakta fakat GA'nın sulu çözeltideki yapısı ve insan sağlığına toksik etkisi çok tartışılmaktadır [4, 5]. Yukarıdaki kimyasalların yanında biyoyumluluk özelliğinden dolayı poli(etilen glikol) (PEG) molekülü doku uygulamalarında ve diğer biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. PEG bazlı kriyojel ilk defa Hwang ve arkadaşları tarafından PEG diakrilatın redoks başlatıcısı ile polimerizasyonundan sentezlendi [7]. Sonrasında Dispınar ve arkadaşları amin fonksiyonelleştirilmiş üç kollu PEG'in PEG bismaleimid'e Michael ekleme reaksiyonu ile doku mühendisliği çalışmalarında kullanılabilir biyobozunur kriyojel hücre iskelelerinin sentezini gerçekleştirdi [8]. Ayrıca, Sharma ve araştırma grubu, PEG ve jelatin karışımının glutaraldehit ile reaksiyonu sonucu oluşturdukları kriyojellerin biyomalzeme olarak kullanılabilir potansiyelini göstermiştir [9]. Bu araştırmalara göre PEG bazlı kriyojellerin doku uygulamalarında potansiyeli olmasına rağmen, PEG'lerin protein etkileşimleri düşük

olduğundan dolayı hücre bağlanması yeterli değildir. Çoğunlukta etilen glikol içeren amin fonksiyonel hidrofilik Jeffamin molekülleri, daha aktif fonksiyonel grupları sayesinde hücre adezyonu fazla olduğundan dolayı, doku uygulamaları için kullanılabilme potansiyeli yüksektir. Ayrıca Jeffaminlerin, reaktif amin fonksiyonel olmasından dolayı reaksiyon sonunda safsızlığı azaltmasının yanında biyouyumlu, ticari ve ucuz olması, biyouygulamalarda kullanımına olanak tanımaktadır [10, 11].

Çalışmamızda hidrofilik difonksiyonel Jeffamin moleküllerinin (ED600, ED900, ED2003), çapraz bağlayıcı üç fonksiyonlu Jeffamin T403'ün varlığında, ko-monomer GA ile reaksiyon sonucu üç boyutlu polimerik malzemeler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kriyojeller önemli ölçüde mekanik mukavemet ve biyobozunabilirlik sergilemiştir. Fakat kriyojelin yapısındaki GA ko-monomerlerinin kararsız imin bağları oluşturması, kriyojellerin sitotoksitesini arttırmış ve böylece in vivo uygulamalarını kısıtlamıştır [12]. Bu çalışmadaki amacımız, farklı molekül ağırlığındaki Jeffamin molekülleriyle sentezlenen, imin içeren kriyojellerin mekanik mukavemetini ve biyobozunurluğunu çok değiştirmeden sitotoksik özelliğini iyileştirmek için indirgen aminasyon yöntemiyle ikincil amin içeren kriyojellere indirgemektir.

Sentezlenen kriyojellerin TGA, FTIR, ¹³C-NMR ve SEM analizlerinin yanı sıra doku iskelesi uygulamaları için önemli olan makrogözenekliliği, şişme kinetiği, basma dayanımı, in vitro biyouyumluluk ve biyobozunma analizleri ile kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri karakterize edildi. Bu analizler sonucunda, indirgenmiş kriyojellerin mekanik mukavemet özelliği çok değişmeden, biyobozunurluğu optimum ve sitotoksik özelliği iyileşerek hücre etkileşimi iyi olan kalp, deri gibi yumuşak dokular için doku iskelesi olarak kullanılabilme potansiyeli belirmiştir.

Kriyojellerin sadece doku mühendisliği uygulamalarında değil çevre uygulamalarında da kullanımı yaygındır. Bu polimerik materyaller, makrogözenekli üç boyutlu ağ yapıya, esnekliğe, ozmotik ve mekanik stabiliteye, biyoyumluluğa, biyolojik bozunabilirliğe, düşük toksisiteye ve kısa difüzyon sürelerine sahip olmalarından dolayı, atık sulardan boya ve ağır metal gibi zararlı maddelerin adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılmaktadır [3].

Ağır metal iyonları, önemli su kirleticilerinden biri olup hızlı sanayileşme nedeniyle ekolojik çevremiz için büyük tehlike oluşturmaktadır. Son zamanlarda ağır metal Cu(II) iyonunun endüstriyel uygulamalarının yaygınlaşması insan sağlığını tehdit etmektedir [13]. Bu nedenle, ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla çöktürme, filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bu yöntemler arasında ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla uygulanan en ucuz ve basit yöntemlerden biridir [14, 15].

Bu çalışmamızda sentezlenen kriyojellerin, indirgemeye birlikte daha aktif fonksiyonel gruplar içermesinin Cu(II) metal iyonu bağlama kapasitesine etkisi araştırılmıştır. İndirgeyici aminasyon yoluyla farklı Jeffamin molekülleri (ED600, ED900, ED2003) kullanarak sentezlenen kriyojellerin pH, temas süresi, dozaj, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklık gibi sistematik olarak değişen parametreler ile sulu ortamdan Cu(II) metal iyonu adsorpsiyon kapasitesi değişimi araştırılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon prosesini daha iyi açıklamak amacıyla kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları ile Cu(II) iyonunun kriyojelden geri kazanımı çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

Jeffaminlerin (ED600, ED900, ED2003) farklı moleköl ağırlığı ile sentezi gerçekleştirilen indirgenmiş kriyojellerden Jeffamin ED600 ile sentezlenen kriyojel daha fazla fonksiyonelliğe sahip olduğundan dolayı daha yüksek metal affinitesi göstermiştir. Ancak optimum koşullarda bu kriyojellerin giderim oranları kadar mekanik stabilitelelerinin ve tekrar kullanılabilirliklerinin de düşük olduğ u saptanmıştır. Bu çalışmada, Jeffamin ED600 kriyojelinin, Cu(II) iyon adsorpsiyon kapasitesini ve mekanik stabilitesini artırabilmek amacıyla, yapısına eklenen zincir uzatıcı (1,6-diaminohekzan) ile çapraz bağlayıcı (Jeffamin T403) oraları yanıt yüzey metodolojisi'nin (Response Surface Methodology-RSM) merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design-CCD) modeli yardımıyla optimize edildi. Optimize indirgenmiş kriyojel FTIR, ¹³C-NMR ve SEM ve basma cihazlarının yardımıyla karakterize edildi.

Sentez veya adsorpsiyon çalışmalarındaki optimum noktaları belirlemek amacıyla geleneksel yöntemlere birçok deney yapmak gerekirken, RSM kullanarak daha az

deney ile bu optimum noktalar belirlenebilmektedir. Ayrıca RSM, parametreler arasındaki etkileşimi araştırmak için uygun bir istatistik araç olarak kullanılır [16]. Bu faktöriyel tasarım tekniği, optimal tepki elde etmek için bir dizi deneysel çalışmayı içerir [17, 18]. RSM'nin en önemli konularından biri uygun deneysel tasarımın seçilmesidir. Bir yanıt yüzey modeli olarak merkezi kompozit tasarım (CCD) modeli, çalışmadaki çeşitli deneysel parametrelerin etkileşimlerine dayanan maksimum yanıtın saptanmasına ve ardından varyans analizinin (Analysis of Variance-ANOVA) yapılmasına hizmet eden ikinci dereceden polinomial denklemden elde edildiği yararlı bir modeldir [19, 20]. CCD modeli, Box-Behnken veya tam faktöriyel tasarım gibi diğer RSM modellerine kıyasla iki yönlü faktör etkileşimi seçeneğine göre çok daha esnek olması ve 5 farklı ($\alpha+$, 1, 0, -1, $\alpha-$) faktör düzeyinde çalışmasından dolayı daha etkindir. Kriyojel optimizasyon esnasındaki parametrelerin önem derecesi "p" ile belirlenirken optimum koşullar üç boyutlu grafikten belirlenmektedir. CCD kullanılarak sadece kriyojel sentezi değil, optimize indirgenmiş kriyojelin Cu(II) iyon adsorpsiyon kapasitesi konsantrasyon, dozaj ve sıcaklık parametrelerine göre optimize edilmiştir. Optimize kriyojelin adsorpsiyon prosesi farklı izoterm, kinetik ve termodinamik uygunluğu da incelenmiştir. 1,6-diaminohekzan eklenmiş optimize indirgenmiş kriyojelin adsorpsiyon kapasitesi mekanik mukavemet ve tekrar kullanılabilirliğine artış gözlenmiştir.

Ear Teknik firması işitme cihazlarını Türkiye'de üreten tek firmadır. Üretmiş olduğu cihazların kalitesindeki artış ise firmanın dünya pazarındaki payını arttıracaktır. İşitme cihazlarının iç aksamı olan baskı devre kartları (Printed Circuit Board-PCB) üzerinde farklı metallerin karışımından oluşan birçok lehim alaşımı bulunmaktadır. Bu alaşımların, taşıdıkları elektrik yükünden ve su veya ter ile temasından dolayı, yüzeyinde zamanla korozyon oluşumu artmaktadır. Bu da elektronik devre üzerinde kısa devreye neden olmaktadır. Firmanın korozyon ile ilgili olan sıkıntılarını gidermek amacıyla san-tez projesi kapsamında iki yöntem önerilmiştir. Bunlardan birincisi cihazın dış yüzeyinin sol-gel ve lazerli atım (Pulse Laser Deposition-PLD) yöntemleriyle hidrofobik olarak kaplanmaktır. İkinci yöntem ise iç aksamda yer alan lehim alaşımlarının hidrofobik konformal kaplama ile kaplanmaktır.

Bu proje kapsamında amacımız şirketin halen kullanmış olduğu antikoroziif konformal (SL-1367) kaplamaya alternatif ve daha üstün özellikleri olan kaplamalar üretmektedir. Şirket bu çalışmada bizden antikoroziif, belirli yapışma seviyesinde olacak ama sonradan tamir edilebilir, zararlı çözücü içermeyen ve kullandıkları kaplama gibi sürülebilerek uygulanacak özelliklere sahip kaplamalar üretilmesini istemiştir. Metal yüzeylerde korozyonu önleyebilmenin birçok yöntemi yer almaktadır ki hidrofobik kaplamalar bunlardan biridir. Hidrofobik kaplamalar, metali su temasına karşı koruduğu gibi kirlenmeye ve diğer tehlikeli kimyasallara karşı da korumaktadır [21]. Bu kapsamda şirketin kullanmış olduğu P(MMA-*ko*-BMA) kopolimerinden oluşan SL-1367 kaplamasına hidrofobik özellik kazandırarak kaplamanın antikoroziif özelliği iyileştirilmiştir. İlk aşamada hidrofobik ajan olan perflorooktanoik asit'in mol oranı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda mol oranına göre %5 glisidil metakrilat monomeri içeren poli(metil metakrilat-*ko*-glisidilmetakrilat) kopolimeri sentezlenerek mol oranına göre %1 ve %3 perflorooktanoik asit ile reaksiyonu sonucu PMMA-F1 ve PMMA-F3 kopolimerleri elde edilmiştir. Perflorooktanoik asit oranının artmasıyla temas açısı değerleri artmış, galvanostat ölçümleri sonucunda antikoroziif özellikleri de iyileşme gösterdiğinden sonraki çalışmalarda mol oranına göre %3 perflorooktanoik asit kullanılmaya karar verilmiştir. Fakat bu kaplamaların PCB üzerinden çok rahat kırılarak uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu kırılmayı azaltmak amacıyla farklı oranlarda bütül akrilat içeren yeni poli(metil metakrilat-*ko*-bütül akrilat-*ko*-glisidil metakrilat) kopolimerleri (BA30:65-30-5, BA45:50-45-5, BA60:35-60-5) sentezlendi. Kopolimerlerin karakterizasyonu ¹H-NMR, GPC ve FTIR yardımıyla gerçekleştirildi. Bütül akrilat oranının artmasıyla kaplamanın tamir edilebilirliğinin azaldığı belirlenmiştir. Sonraki aşamada BA30 ve BA45 yapısında mol oranına göre %3 olacak şekilde perflorooktanoik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilen BA30-F3 ve BA45-F3 kaplamaların temas açıları, anti koroziif özellikleri ve scratch test ile PCB üzerindeki yapışmaları belirlenmiştir. Sentezlenen kaplamaların temas açılarının (BA30-F3: 94,7° ve BA45-F3: 89,4°) ticari kaplamadan (72,6°) daha yüksek olduğu, antikoroziif özelliğinin ise buna paralel olarak daha iyi oldukları belirlenmiştir. Yapışma mukavemetinin belirlenmesi amacıyla uygulanan scratch test sonucunda BA30-F3

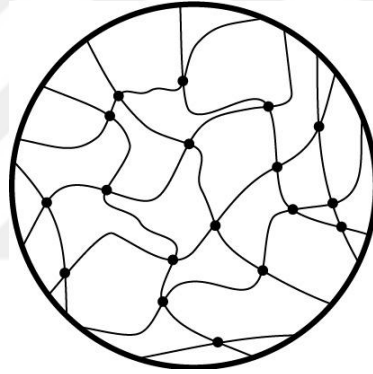
kaplamasının ticari kaplama ile yakın yapışma özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. %30 kopolimer içeren Dowanol PM çözücüsüyle hazırlanmış BA30-F3 ve BA45-F3 kaplamalarının ticari kaplama gibi uygulandığı şartlarda tuz sprej ve nem kabini korozyon testlerinde göz ile yapılan testlerde ticari ile eşdeğer olduğu, kabine ve kabloları zarar vermediği ve tamir edilebilirlik özelliğinin olduğu belirlenmiştir. San-tez ve Tübitak projeleri kapsamında sentezlenen yeni hidrofobik kaplamaların, şirket kapsamında gerçekleştirilen testler sonucunda, işitme cihazlarında ticari kaplamanın (SL-1367) yerine kullanılabilceği belirlenmiştir.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerik Jeller

“Jel” sıvı içerisinde şişebilme özelliğine sahip, çapraz bağlı polimerik yapıları tanımlamak amacıyla kullanılır. Jellerin içinde bulunan sıvı, ağ yapının çökmesini engellerken, polimerik ağ yapı ise sıvıyı bünyesinde tutarak şişer. Jeller, kimyasal yapısına göre katı veya viskoz sıvı davranışına yakın katı ile sıvı arası bir davranış sergilemektedirler. Bu davranış, büyük ölçüde jeli oluşturan polimer ağ örgüsünün yapısına (Şekil 1.1) ve ağ yapının çözücü arasındaki etkileşimine bağlıdır [22, 23].



Şekil 1.1. Polimerik jel yapısının genel gösterimi

Jelleri birçok başlık altında sınıflandırmak mümkündür. Aşağıda bu başlıklardan birkaçı belirtilmiştir:

- Polimer türüne göre jeller; doğal, sentetik ve hibrid jeller şeklinde üçe ayrılabilir. Doğal jeller, polisakkarit ve protein gibi doğal polimerlerden elde edilen jellerdir. Biyobozunur ve biyouyumlu olan bu jeller mekanik mukavemet açısından zayıftır. Sentetik jeller, çeşitli monomerler yardımıyla elde edilen jellerdir. Modifikasyonu kolay olan bu jeller kontak lens gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Hibrid jeller ise yapısında hem doğal hemde sentetik polimerler içeren üç boyutlu yapılardır.

- Çapraz bağ türüne göre jeller; fiziksel çapraz bağlı ve kimyasal çapraz bağlı jeller diye ikiye ayrılır. Kimyasal çapraz bağlar yardımıyla oluşmuş jeller yapısında tersinmez kovalent bağlar içermektedirler. Fiziksel çapraz bağlar yardımıyla oluşan jeller ise, hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerin etkisiyle oluşan polimerik ağ yapılarıdır.
- Çözücü içeriğine göre jeller; içerdikleri çözücü ortamı hava ise, aerojel; organik çözücü ise, organojel ve su ise, hidrojel olarak adlandırılmaktadır.

1.2. Hidrojeller

Su içerisinde çözünmeyip şişebilen, yani suyu yapısı içerisinde tutabilen, üç boyutlu polimerik yapılara hidrojel denir. Hidrojellerin yapısındaki polar ve hidrofilik grupların su ile hidrojen bağları oluşturmasıyla jelin kütlesi artar ve şişmeye başlar [24]. Şişmiş bir hidrojinin yapısında su, üç halde bulunmaktadır:

- Bağlı su: Polar grupların hidrojen bağları yapması yoluyla jele bağlanan sudur.
- Ara yüzey suyu: Hidrofobik grupların etrafında bulunan sudur. Bağlı su gibi kuvvetli bağlanmamıştır.
- Serbest su: Polimer ile etkileşmeden gözeneklerde bulunan sudur.

Hidrojellerin yüksek su emme kapasitelerinin yanında pH, sıcaklık, ışık, elektrik alanı vb. gibi uyarılara karşı hacimlerini kontrollü değiştirebilmelerinden dolayı günümüzde bu konu üzerine araştırmaları yoğunlaşmıştır. Hidrojeller; teknoloji, biyomedikal ve tarımsal uygulamalarda yaygın kullanımlarının yanında endüstriyel uygulamalarda çok büyük öneme sahip olan, seyreltik sulu çözeltilerden büyük molekül ağırlığına sahip moleküllerin ayrılmasını sağlayan jel elektroforezi ve jel kromatografisi uygulamalarında da moleküler elek olarak kullanılmaktadır.

Hidrojellerin çeşitli uygulamalarda daha efektif bir şekilde kullanılabilmesi amacıyla, uyarılara bağlı hacim değişikliklerini hızlı bir şekilde gerçekleştirmesi istenmektedir. Fakat ticari hidrojellerin uyarılara karşı yanıt hızları çok yavaştır. Bunun nedeni, jel hacim değişim kinetiğinin difüzyon prosesi olarak polimer ağının suyu absorplamayı ve desorblamayı içermesindedir. Şişme süreci kritik noktaya

yaklaştıka daha da yavaşlamaktadır [25]. Bu özelliğinin yanında, hidrojellerin uygulanabilirliğini kısıtlayan diğer bir özellik ise mekanik dayanımlarının düşük olmasıdır. İyi bir mekanik performansa sahip ve uyarılara karşı hızlı yanıt verebilme özelliklerini birlikte içeren jellerin tasarımı, mevcut ve potansiyel uygulama alanlarında çok önemlidir. Hidrojelleri daha dayanıklı bir hale getirebilmek amacıyla çift ağ yapılı jel [26], topolojik jel [27], nanokompozit jel [28] gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler enerji absorplamasını gerçekteştirerek malzemelerin kırılmasını engellemeyi amaçlamaktadır. Bu teknikler yardımıyla mekanik mukavemet arttırılabilmesine rağmen uyarılara karşı yanıt hızı arttırılamamaktadır. Hidrojelin yanıt hızı ancak içerisinde birbirine bağlı makrogözenekli yapılar oluşturarak arttırılabilmektedir [29].

1.3. Makrogözenekli Jeller

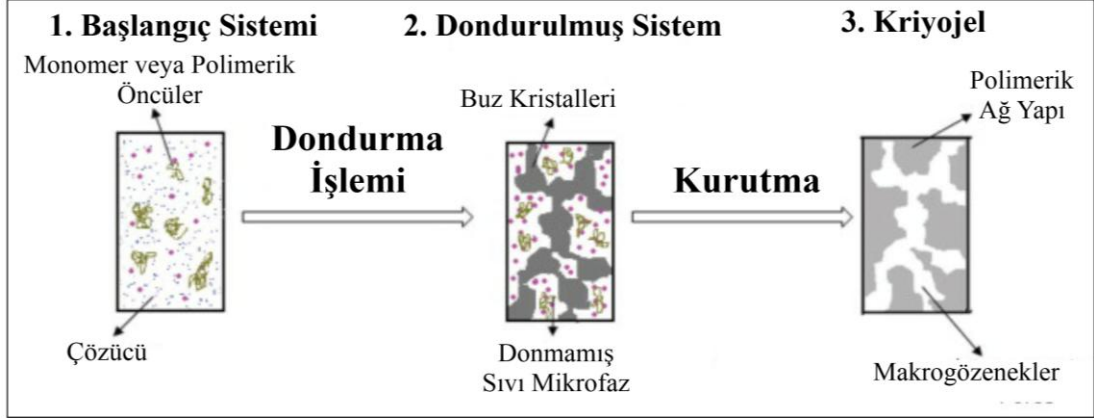
Hidrojellerin uyarılara hızlı yanıt verebilmesini sağlamak amacıyla makrogözenekli jel tasarımları geliştirilmiştir. Faz ayırım tekniği, makrogözenekli jel geliştirmek amacıyla en çok kullanılan tekniktir. Bu tekniğe göre, jelleşme reaksiyonu esnasında çözücü, çapraz bağlayıcı ve inert gözenek oluşturucuların (porojen) çözücü içerisindeki polimer-çözücü etkileşimlerine bağlı olarak makrofaz ayrımı gerçekteşmektedir [29, 30]. Bu faz ayrımı yardımıyla reaksiyon ortamında monomer ve çözücü farklı fazlarda bulunur. Polimerizasyon reaksiyonunun devam etmesiyle birlikte monomerler polimere dönüşür ve çözücü içerisindeki monomer oranı da zamanla azalır. Polimerizasyon sonunda ise, jel yapı içerisinde çözücünden oluşan ayrı bir faz oluşur. Bu çözücü fazının uzaklaştırılmasıyla birlikte mikro ve nano gözeneklerden oluşan makrogözenekli polimerik ağ yapıları elde edilir [29, 31, 32]. Faz ayrımı yöntemiyle oluşturulan makrofgözenekli jellerde, çapraz bağlayıcı oranının yüksek olması gerekmektedir. Çapraz bağlayıcı oranının artışı makrogözenekli jellerin denge şişme oranlarını azaltmaktadır. Ayrıca jelin makrogözenek büyüklükleri aynı değildir ve boyut dağılımı çok geniştir. Bu makrogözenekli polimerik ağ yapıların mekanik özellikleri de çok iyi değildir, düşük deformasyonlarda bile parçalanabilmektedirler. Fakat kriyojelasyon tekniği ile

üretileen jeller makrogözenekli olmakla birlikte yüksek mekanik dayanım sergilemektedir [33].

1.4. Kriyojeller

Kriyojelasyon tekniği, makrogözenekli jelleri oluşturmada faz ayırım tekniğine alternatif olarak uygulanmaktadır. Kriyojelasyon tekniği yardımıyla elde edilen kriyojellerin hem birbirine bağlı makrogözeneklerden oluşması hem de yüksek mekanik dayanıma sahip olması bunların biyomühendislik ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilme potansiyelini oluşturmaktadır. Kriyojeller yapısındaki birbirine bağlantılı ve makro boyuttaki gözenekler ile hücrelerin tutunup büyümesine uygun bir ortam sağladığı için özellikle doku iskelesi malzemesi olarak kullanımları yaygındır.

Kriyojelleşme reaksiyonları sulu ortamda -10 °C ve -20 °C gibi sıcaklıklarda gerçekteştirilir. Bu sıcaklıklarda buz kristalleri büyüyerek gözeneklerin oluşmasına yardım eder. Donmuş çözeltili katı blok gibi görünse de, reaksiyon katı blok içerisinde ki heterojen sıvı mikro kanallarda gerçekteşir (Şekil 1.2). Donma süresince buz kristalleri sürekli büyürken içerisindeki reaktifleri de dışarıya itme eğilimindedir. Donma sonunda buz parçaları birbiriyle birleşerek sürekli bir yapı oluşturur. Reaksiyonun bitimine müteakip yapısındaki çözücünün uzaklaşmasıyla sürekli makrogözeneklerden oluşan bir ağ yapı elde edilir (Şekil 1.2). Burada gerçekteşen reaksiyon, donmamış mikro kanallarda başlatıcı ve monomer konsantrasyonları yüksek olduğundan dolayı, normal sıcaklıklara nazaran daha düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek verimle gerçekteşebilmektedir [33, 34]. Donmamış mikro kanallarda yoğunlaşan jelleşme reaksiyonu, kriyojelin gözenek duvarlarındaki polimer konsantrasyonunu arttırarak, kriyojelin mekanik dayanımının yüksek olmasını sağlar. Kriyojellerin gözenek duvarlarındaki polimer konsantrasyonu hidrojin gözenek duvarlarındakinden fazla olduğu için mekanik mukavemeti de daha fazladır.



Şekil 1.2. Kriyojelasyon yöntemi

1.4.1. Kriyojel sentezi

Makrogözenekli kriyojeller genellikle monomerlerin çapraz bağlayıcılar ile birlikte polimerizasyonu ile sentezlenebilmekle birlikte monovinil-divinil çiftinde suda çözünür monomerler (akrilamid, N, N-dietilakrilamid, N, N-dimetilakrilamid, akrilik asit, N-izopropilakrilamid, 2-hidroksietil metakrilat) ve çapraz bağlayıcılar (N, N-metilen (bis) akrilamid, poli(etilen glikol diakrilat)) ve biyolojik olarak parçalanabilir çapraz bağlayıcılar ile oluşan kombinasyonun, serbest radikalik polimerizasyon başlatıcı sistemleri (ultraviyole (UV), elektron ışını radyasyonları ve amonyum persülfat-N,N,N₀,N₀-tetrametiletilendiamin redoks başlatma sistemi) veya kontrollü radikalik polimerizasyon sistemleri yardımıyla da hazırlanabilmektedir [3].

Kriyojeller ayrıca lineer polimerlerin sulu veya organik çözeltilerinin kimyasal çapraz bağlayıcı varlığında çapraz bağlanmasıyla da hazırlanabilmektedirler. Kriyojel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak, amin ve hidroksil gruplarıyla olan hızlı etkileşiminden dolayı, en fazla glutaraldehit kullanılmaktadır. Glutaraldehit, doğal (jelatin, fibrinojen, kollajen ve kitosan) veya sentetik (poli (vinil alkol)) polimerleri çapraz bağlayarak kriyojelleri oluşturur [35, 36]. Bunların yanında biyoyumluluk özelliğinden dolayı PEG de kriyojel sentezinde kullanılan alternatif kimyasallar arasında yer almıştır. PEG kullanılarak yapılan ilk kriyojel PEG diakrilat molekülünden redoks başlatıcısı yardımıyla üretilmiş, doku iskelesi potansiyeli taşıyan bir malzemedir [7]. Bu çalışmadan sonra PEG triamin molekülünün dimaleimid molekülüne eklenmesiyle oluşan kriyojel molekülü de doku mühendisliği

uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli göstermiştir [8]. Bu çalışmaların yanında PEG molekülleri, çeşitli makromoleküller ile karıştırılarak kriyojel üretiminde kullanılmıştır [9]. Literatürde PEG molekülünün farklı moleküller ile karışımından elde edilen kriyojeller olsa da sadece PEG türevli moleküllerin oluşturduğu kriyojeller bulunmamaktadır.

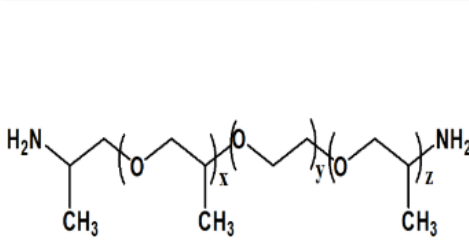
1.5. Jeffaminler

Jeffaminler, PEG molekülleri gibi polieter birimleri içerir ve sadece molekülün uç kısımlarında bir veya birden fazla amin grubuna sahip olduklarından dolayı polieteraminler diye adlandırılırlar. Polieteraminlerin amino grupları taşımlarının yanında diğer önemli özelliği, molekül içerisinde suda çözülebilir etilen glikol gruplarının yanı sıra suda çözünürlüğü az olan propilen glikol gruplarını da içermesidir. Polieteramin moleküllerinin mol kütlelerinin değişimi yanında etilen glikol/propilen glikol oranı, erime noktası ve viskozite gibi özellikleri etkilemektedir.

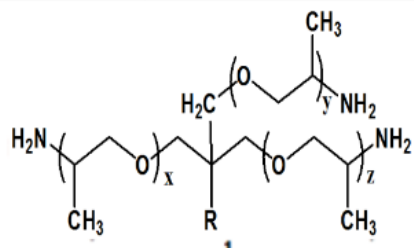
Polieteraminler, 1960 yılında Texaco Chemical Company tarafından üretilmeye başlanmış olup halen çeşitli yapılarda BASF şirketinin BOXXADUR ticari ismiyle, Chevron şirketinin TECHRON ticari ismiyle ve Texaco şirketini satın alan Huntsman şirketinin JEFFAMİN ticari ismiyle satışına devam edilmektedir. Polieteraminlerin amin fonksiyonel grupları klasik amin reaksiyonlarının hepsini gerçekleştirebilmektedir. Bu özelliği ile polieteraminlerin poliüretan sektöründen epoksi kaplama sektörüne kadar birçok farklı sanayi kolunda kullanıma sahiptir. Hidrofilik yapıda ve amin fonksiyonlu olmaları polieteraminleri çeşitli hidrojel çalışmalarında kullanılır hale getirmiştir [10, 37].

Jeffaminlerin molekülleri ticari olarak hidrofilik ve hidrofobik grupları içeren, monoamin, diamin ve triamin yapılarında bulunmaktadır. Bu çalışmamızda hidrofilik diamin molekülleri (ED serisi) ve çapraz bağlayıcı, olarak ise suda çözülebilen bir triamin olan, T403 kullanılmıştır. Temsili Jeffamin ED serisi ve T-403 ürünlerinin poli(oksietilen) (POE)/poli(oksipropilen) (POP) oranları ile yaklaşık molekül ağırlıkları Şekil 1.3'de yer almaktadır.

Jeffamine	POE	POP	Molekül ağırlığı (g/mol)
<i>Difonksiyonel</i>			
	y	$x + z$	
ED-600	~9.0	3.6	600
ED-900	12.5	6.0	900
ED-2003	39	6.0	2000
<i>Trifonksiyonel</i>			
		$x +$	
		$y + z$	
T-403	/	5-6	440
T-3000	/	50	3000
T-5000	/	85	5000



a

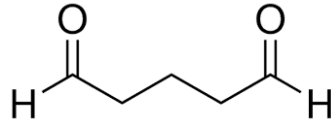


b

Şekil 1.3. a. Difonksiyonel ve b. trifonksiyonel polietereaminler

1.6. Glutaraldehit

Glutaraldehit reaktif özelliğinden dolayı hidrojel ve kriyojel sentezlerinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan beş karbonlu bir dialdehittir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Glutaraldehit

Glutaraldehit, hidrofobik ve esnek olmayan bir yapıda olmasından dolayı reaksiyona girdiği moleküllerin esnekliğini ve hidrofilikliğini azaltır. Ayrıca bu reaksiyon sonucunda oluşan çapraz bağlı moleküllerin renginin sarıya dönmesine sebep olur [38]. Glutaraldehit'in çapraz bağlanma reaksiyonları pH'a bağlıdır. Asidik ortamda, glutaraldehit molekülü siklik hemiasetal ve polimerik siklik hemiasetal molekülleri ile dengededir. Glutaraldehitlerin sıcaklıkla birlikte asidik ortamda serbest aldehit

mühendisliği, bu problemleri ortadan kaldırmak amacıyla hasarlı dokuya benzer fonksiyonelliğe sahip malzemeleri geliştirmek amacıyla biyoloji ve mühendislik temel ilkelerini bir arada uygulayan, 1990 yıllarda ortaya çıkmış bir bilim dalıdır [42]. Doku mühendisleri spesifik doku veya organ hücrelerini doku iskelesi üzerinde büyütürken yeni dokuyu oluşturmaya çalışırlar. Bu dokunun oluşturulabilmesi için üç boyutlu ortam oluşturacak gözenekli doku iskelelerine ihtiyaçları vardır. İdeal doku iskeleleri, besin transferine imkan tanıyan birbirine bağlı, gözenekli, proliferasyonu ve hücre bağlanmasını sağlayan biyoyumlu, doku işlenebilmesini kolaylaştıran iyi mekanik özelliklere ve biyobozunur özelliklere sahip olmalıdır.

Bu özellikleri sağlayabilen biyomalzemeler üzerine araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde hem sentetik hem de doğal maddeler istenilen uygulamaya uygun şekilde tasarlanarak biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Hidrofilik karakter doku iskelelerinin biyoyumluluğunu arttırdığı için son zamanlarda PEG gibi biyoyumlu polimerlerin doku iskelelerinde kullanımı artmıştır [43]. Doku iskelesi olarak kullanılacak biyoyumlu malzemelerin gözenekli bir yapıda olması gerekmektedir. Çünkü doku iskeleleri gözenekli yapıları sayesinde hücrelere yeterli besin ve oksijen transferi sağlamaktadır. Gözenekli yapı oluşumuna olanak sağlaması nedeniyle kriyojelasyon tekniği, bu doku iskelelerini oluşturmak için en iyi yöntem olarak görülmektedir. Polivinil alkol, jelatin vb. birçok madde kullanılarak kriyojel hazırlanmış ve doku iskelesi potansiyeli taşıdığı belirlenmiştir. PEG ile gerçekleştirilmiş kriyojel sayısı çok azdır, tek başına PEG yerine PEG karışımları bu alanda en fazla kullanılan malzemelerdir [44].

1.8. Adsorpsiyon

Kriyojeller, doku iskelesi olarak kullanımlarının yanında hızlı adsorpsiyon gerçekleştirebilme özelliklerinden dolayı adsorpsiyon proseslerinde de çok kullanılmaktadır [45]. Adsorpsiyon, taneciklerin yüzeye tutunma işlemi olarak tanımlanmaktadır. Adsorptan maddenin yüzeyi ile adsorbat arasındaki etkileşime göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki iyonik etkileşim ve çekim gücünden kaynaklanan adsorpsiyon türüdür. Bu adsorpsiyon, adsorban

yüzeyinde çok tabakalı olarak gerçekleşip tersinir yapıdadır. Kimyasal adsorpsiyon ise, ara yüzeydeki fonksiyonel grupların etkisiyle adsorban ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklı adsorpsiyon türüdür. Bu adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine tersinir değildir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon prosesini, çoğunlukla sadece tek bir adsorpsiyon çeşidiyle açıklamak mümkün değildir. Genellikle biri ağır basan şekilde bir arada bulunan adsorpsiyon prosesinde adsorbanın yapısı, pH ve sıcaklık önemli parametrelerdir.

Adsorpsiyon prosesi, denge reaksiyonu gibi adsorban yüzeyindeki adsorbat derişimi ile çözelti içerisindeki adsorbat derişimi arasında dengeye gelinceye kadar devam eder. Adsorpsiyonun dengeye gelmesiyle birlikte çözeltideki adsorbat derişimi sabit kalır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta ve dengede, çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının derişimi izlenerek adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Adsorpsiyon prosesi boya, ağır metal ve biyolojik maddeler gibi birçok madde için gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmamızda, sentezlemiş olduğumuz kriyojellerin Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkinliğini belirleyebilmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kriyojel yüzeyine adsorplanmış iyon miktarını belirlemek amacıyla çözelti içerisindeki Cu(II) iyon derişimi alev atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemiyle belirlenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

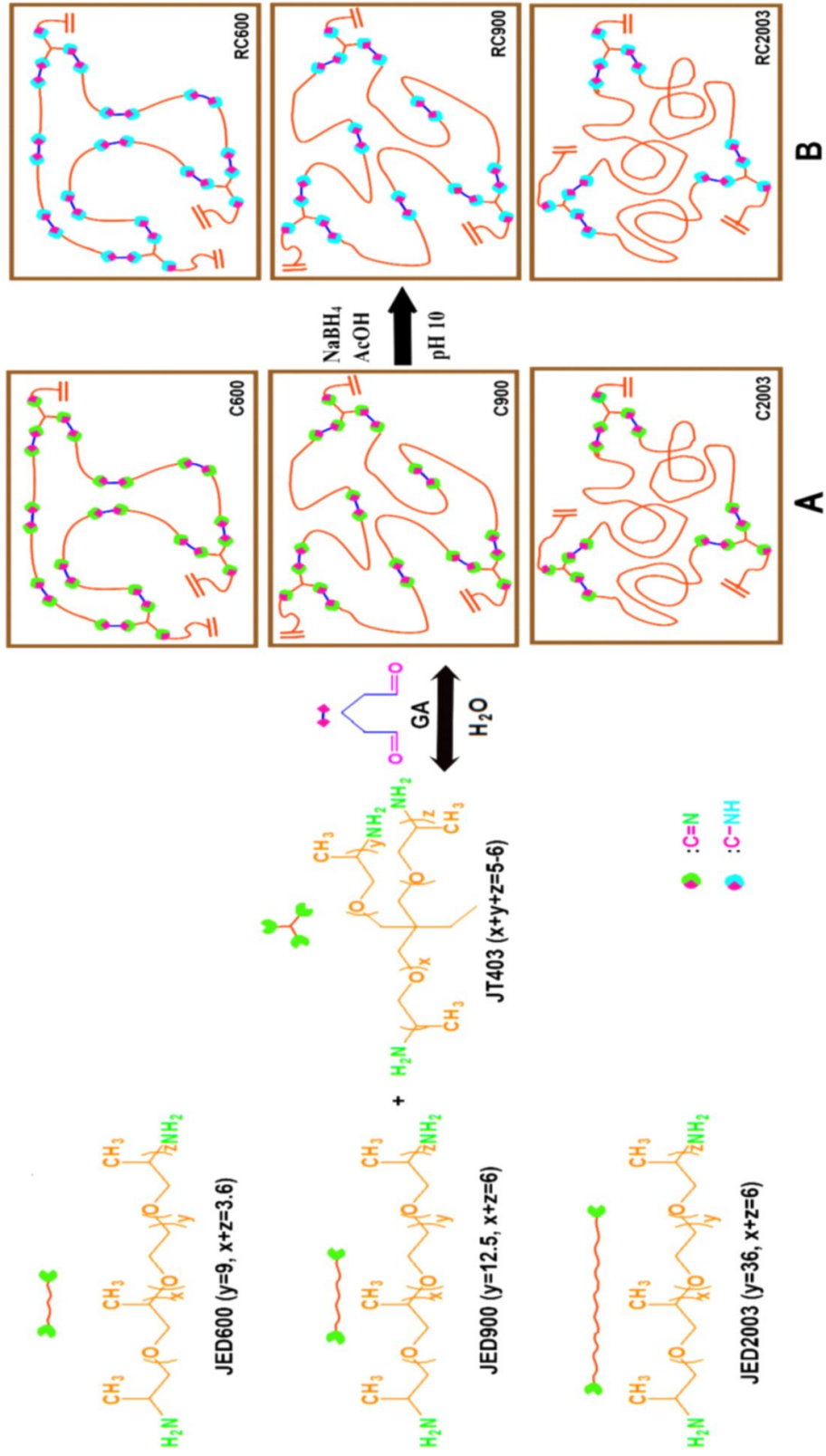
2.1. Kullanılan Kimyasallar

Kriyojellerin sentezi esnasında, ortalama molekül ağırlığı sırasıyla 600, 900 ve 2000 g/mol olarak değişen Jeffamin ED600, ED900 ve ED2003 (α,ω -diamino termine poli(oksipropilen)-*blok*-poli(oksietilen)-*blok*-poli(oksipropilen) ile ortalama molekül ağırlığı 440 g/mol olan çapraz bağlayıcı Jeffamin T-403 (polioksipropilen triamin) Huntsman'dan tedarik edilerek saflaştırılmadan kullanıldı. Glutaraldehit (25%, v/v) (Sigma Aldrich) ve 1,6-diaminoheksan (Alfa Aesar) kriyojellerin sentezinde komonomer olarak satın alındığı gibi kullanıldı. Kriyojellerin indirgenmesi sodyum borhidrür (NaBH_4) ve asetik asit kullanılarak gerçekleştirildi. Hidroklorik asit HCl (37%, v/v) ve sodyum hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich) pH ayarlaması yapabilmek amacıyla kullanıldı. Ağır metal stok çözeltisini hazırlamak için Bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Sigma Aldrich firmasından tedarik edilerek kullanıldı.

2.2. Kriyojellerin Hazırlanışı

2.2.1. Jeffamin türevli Schiff baz kriyojellerin sentezi

50 mL'lik bir behere 0,5 g Jeffamin ED serisi (600, 900 ve 2000 g/mol) monomer ile 0,05 g çapraz bağlayıcı Jeffamin T-403 tartılarak 10 mL destile su içerisinde çözüldü. Başlangıç amin mol oranına göre belirlenmiş ($[\text{NH}_2]_0 = [\text{CHO}]_0$) glutaraldehit (GA) beherdeki homojen Jeffamin karışıma damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında bir saat karışan polimerleşme çözeltileri buzdolabında (-18 °C) 24 saat bekletildikten sonra 24 saat liyofilize (Labconco FreeZone 2,5L liyofilizatör sistemi, Labconco Corp., Kansas City, MO) edilerek kurutuldu. Oluşan kriyojeller, reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak amacıyla etanol ile yıkanarak vakum altında kurutuldu. Hazırlanmış olan Schiff bazlı kriyojeller (Şekil 2.1), kullanılan Jeffamin molekül ağırlıklarına göre C600, C900 ve C2003 olarak adlandırılmıştır. Kriyojel bileşimleri Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Jeffamin bazlı kriyojellerin sentez reaksiyonu A: kriyojel, B: indirgenmiş kriyojel

Tablo 2.1. Kriyojellerin sentezinde kullanılan başlangıç madde miktarları

Kriyojel	Jeffamin ED (g)	Jeffamin T 403 (g)	Su (mL)	GA (mL)
C600	0,50	0,05	10	0,40
C900	0,50	0,05	10	0,29
C2003	0,50	0,05	10	0,17

2.2.2. Jeffamin ED600- 1,6-diaminohekzan türevli kriyojellerin sentezi

Kriyojellerin sentez aşamalarını optimize etmek amacıyla Design-Expert 8.0.7.1 programı kullanıldı. Bu çalışmada beş aşamalı ve iki parametrelili merkezi kompozit tasarım modeli uygulandı (Tablo 2.2). Kriyojel sentezi koşullarının değerlendirilebilmesi amacıyla çapraz bağlayıcı oranı (%5-15) ve zincir uzatıcı oranı (%10-30) parametre olarak seçildi. Bu oranlar, kullanılan Jeffamin ED600 monomerinin kütlece yüzdesine dayanarak belirlendi.

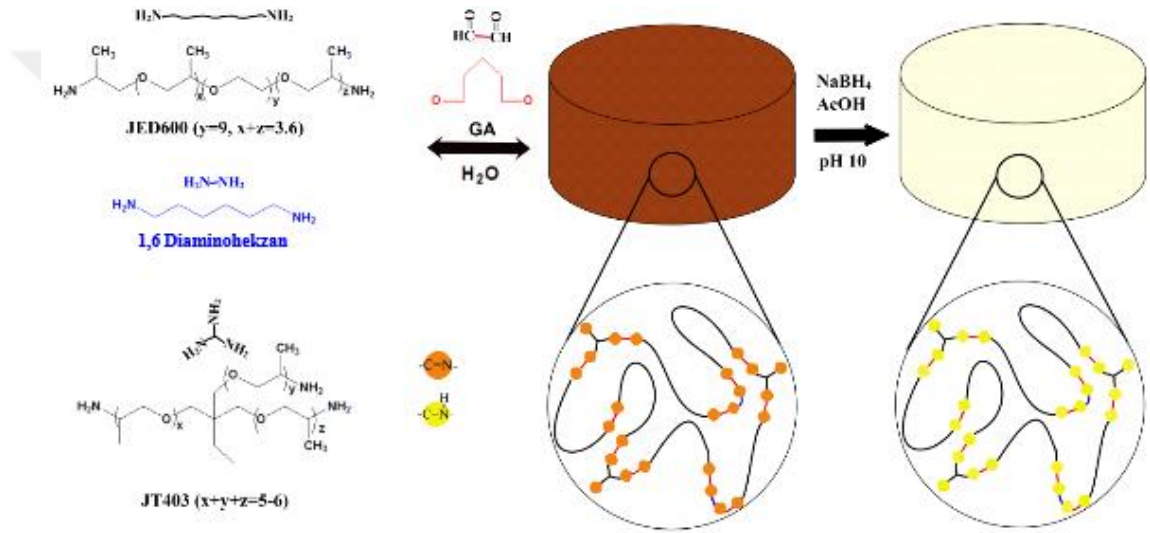
Tablo 2.2. Optimize kriyojel sentezindeki CCD bağımsız değişkenleri, seviye ve aralıkları

Değişkenler	Değişken Kodları	Seviye ve Aralıklar				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Çapraz bağlayıcı oranı (%)	A	5,00	6,45	10,00	13,53	15,00
Zincir uzatıcı oranı (%)	B	10,00	12,92	20,00	27,07	30,00

Tablo 2.3. Optimize kriyojel sentezindeki CCD modeli deney programı

No	Kodlanmış değerler		Gerçek değerler			
	A	B	Çapraz bağlayıcı		Zincir uzatıcı	
			Oranı (%)	Miktarı (g)	Oranı (%)	Miktarı (g)
1	0	$-\alpha$	10,0	0,050	10,00	0,050
2	0	0	10,0	0,050	20,00	0,100
3	0	0	10,0	0,050	20,00	0,100
4	-1	-1	6,45	0,032	12,92	0,065
5	$+\alpha$	0	15,0	0,750	20,00	0,100
6	0	$+\alpha$	10,0	0,050	30,00	0,150
7	0	0	10,0	0,050	20,00	0,100
8	-1	1	6,45	0,032	27,07	0,135
9	0	0	10,0	0,050	20,00	0,100
10	$-\alpha$	0	5,00	0,025	20,00	0,100
11	1	-1	13,53	0,067	12,92	0,065
12	0	0	10,0	0,050	20,00	0,100
13	1	1	13,53	0,067	27,07	0,135

50 mL'lik bir behere 0,5 g Jeffamin ED600 (600 g/mol) monomeri ile merkezi kompozit tasarım modeline göre miktarı belirlenmiş olan zincir uzatıcı (1,6-diaminohekzan) ve çapraz bağlayıcı (Jeffamin T-403) 10 mL destile su içerisinde çözüldü (Tablo 2.3). Bu homojen karışıma, miktarı belirlenmiş ($[NH_2]_0 = [CHO]_0$) GA, oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Polimerleşme çözeltileri bir saat karıştırıldıktan sonra buzdolabında (-18 °C) 24 saat bekletildi. Donmuş çözeltiler 24 saat liyofilize edilerek makrogözenekli kriyojeller elde edildi (Şekil 2.2). Kriyojellerin bünyesindeki reaksiyona girmemiş monomerler etanol ile yıkanarak uzaklaştırıldı.



Şekil 2.2. Jeffamin / 1,6-diaminohekzan türevli indirgenmemiş ve indirgenmiş kriyojellerin sentezi

2.2.3. Schiff bazlı kriyojellerin indirgenmesi

Schiff bazlı kriyojellerin indirgeme işleminin yapılması amacıyla sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kullanıldı [46, 47]. Bu çalışmada $NaBH_4$ 'ün hızlı bozunmasını önlemek amacıyla 0,1M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH'sı 10'a ayarlanmış 10 mL su içerisinde indirgenecek olan kriyojel ağırlığınca $NaBH_4$ çözülerek üzerine silindirik kriyojeller (kalınlık: 0,4 cm, çap: 0,5 cm) eklendi. Gece boyu çalkalamaya bırakılan karışıma belirli zaman aralıklarında asetik asit eklendi. İndirgeme işlemi sonunda kriyojeller ilk önce 0,1 M NaOH çözeltisi ile sonrasında üç kere destile su ile yıkandı. Yıkama sonrası elde edilen indirgenmiş kriyojeller gece boyu buzdolabında (-18 °C) bekletildikten sonra liyofilizasyon yöntemiyle kurutuldu [48].

Bu işlem sonrasında elde edilen Jeffamin türevli kriyojeller molekül ağırlıklarına göre RC600 RC900 ve RC2003 olarak isimlendirilirken (Şekil 2.1) optimize edilmiş indirgenmiş kriyojel ise JH600-30 diye isimlendirildi (Şekil 2.2).

2.3. Kriyojellerin Karakterizasyonu

2.3.1. Kriyojellerin jelleşme oranı

Sentezlenen Schiff bazlı kriyojellerin jelleşme oranı, reaksiyona girmemiş monomerlerin etanol ile yıkanarak uzaklaştırılmasının ardından çözünmeden kalan kısmın vakum altında kurutulması ile hesaplandı.

İndirgenmiş kriyojelleri su ile yıkayarak yapısındaki safsızlıklar uzaklaştırılıp kurutuldu. İndirgenmiş kriyojellerin jelleşme oranı (Gelation Yield-GY) yıkamadan önce ve sonraki ağırlıkları kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı:

$$GY = \frac{M_i}{M_d} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada, M_i ve M_d sırasıyla kriyojellerin yıkamadan önceki ve kurutulduktan sonraki ağırlıklarıdır.

2.3.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Sentezlenen Jeffamin türevli kriyojellerin indirgenme öncesi ve sonrası yapı analizleri $450-4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR spektrofotometresi (Bruker FTIR-Tensor 27) kullanılarak incelendi.

2.3.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{13}C -NMR)

Sentezlenen kriyojellerin yapı tayin çalışmaları ^{13}C -NMR yardımıyla Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) merkez laboratuvarında Bruker Superconducting 300 MHz FT-NMR ile 48 saat süreyle 2,5 mm CP-MAS probu ile yapıldı. Kriyojellerin indirgenme öncesi ve sonrası elde edilen ^{13}C -NMR spektrumları yardımıyla indirgenme prosesi takip edildi.

2.3.4. Yüzey morfolojisi

Jeffamin türevli kriyojellerin indirgenmeden önceki ve sonraki kesit yapısı ODTÜ Merkez laboratuvarında altın tabaka ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Leica Cambridge S360) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi kullanılarak incelendi.

2.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Jeffamin türevli kriyojellerin indirgeme öncesi ve sonrası ısıl kararlılıkları TGA analizi (Mettler Toledo-TGA851) ile yapıldı. Analizler oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar 10 C/dk. ısıtma hızında azot gazı altında gerçekleştirildi.

2.3.6. Denge şişme ve makrogözenek hacim analizi

Jeffamin türevli kriyojellerin şişme davranışları 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (Phosphate Buffer Solution-PBS) içinde, 0-24 saat aralığındaki belirli zaman aralıklarında şişme oranlarının belirlenmesiyle hesaplandı. Denge şişme oranının (Equilibrium Swelling Ratio-ESR) belirlenmesi amacıyla kuru kriyojeller 25 mL 0,1 M PBS çözeltisine bırakıldı ve belirli zaman aralıklarında yüzeyindeki çözeltinin hassas bir şekilde süzgeç kağıdı ile uzaklaştırılması sonrasında terazide (Shimadzu ATX-224) tartıldı. Kriyojellerin denge şişme oranı kuru ağırlıkları (M_d) ve şişmiş ağırlıkları (M_s) kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$ESR = \frac{M_s}{M_d} \times 100 \quad (2.2)$$

Ayrıca kriyojellerin tahmini makrogözenek hacimleri, denge şişme durumundaki kriyojellere uygulanan sıkıştırma yöntemiyle belirlendi [8]. Kriyojellerin makrogözeneklerindeki su, serbest haldeki su olduğu için bu su mekanik olarak sıkıştırılarak uzaklaştırıldı. Kriyojellerin makrogözenek hacmi sıkışmış kriyojelin ağırlığı (M_q) kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı:

$$\text{Makrogözenek hacmi (\%)} = \frac{M_s - M_q}{M_s} \times 100 \quad (2.3)$$

2.3.7. In vitro bozunma analizi

Farklı molekül ağırlıklarında sentezlenen Jeffamin türevli kriyojellerin in vitro bozunma özelliklerini incelemek amacıyla kuru kriyojeller (M_d) 25 mL 0,1 M PBS (pH 7,4) çözeltisi içeren behere aktarıldı ve burada 10 gün boyunca 37 °C'de inkübe edildi [9]. Deneysel hatayı minimize etmek amacıyla, deney 3 kere tekrarlandı ve ortalamaları alındı. Kriyojeller belirli günlerde destile su ile yıkanıp liyofilizasyon yöntemiyle kurutuldu. İn vitro bozunma hızı (Rate of Degradation-RD) inkübasyon sonrası kuru kriyojel ağırlığı (M_f) kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

$$RD (\%) = \frac{M_d - M_f}{M_f} \times 100 \quad (2.4)$$

2.3.8. Sıkıştırma analizi

İndirgeme öncesi ve sonrasında elde edilen Jeffamin türevli kriyojellerin mekanik özellikleri basma test cihazı (Tinius Olsen-H10KT) yardımıyla araştırıldı. Bu çalışmada denge şişme değerine ulaşmış silindirik (Y: 5,0mm Ç: 7,0 mm) kriyojeller iki paralel prob yardımıyla 20 N yükü 1 mm/dk hızla sıkıştırıldı. Basma test ölçümlerinden elde edilen sıkıştırma gerinimi-sıkışma miktarı grafiğindeki eğim yardımıyla basma modülü hesaplandı ve malzemelerin mekanik dayanımları belirlendi.

2.3.9. In vitro sitotoksosite analizi

İndirgeme öncesi ve sonrası Jeffamin türevli kriyojellerin in vitro sitotoksosite (biyoyumluluk) testleri Gazi Üniversitesi Yaşam Bilimleri Uygulama Araştırma Merkezinden hizmet alarak gerçekleştirildi. Bu çalışmalar yaklaşık 9,5 mg kriyojel numuneleri HUVEC (Human Umbilical Vein Endothelial Cells) hücreleri ile hazırlanıp 3-4,5-(dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) ile analizi yapıldı. Biyoyumluluk testleri öncesi kriyojel numuneleri çeşitli etanol çözeltileriyle (% 20-100) 10-15 dakika sterilize edildikten sonra 0,1M PBS (pH 7,4) ile 2-3 kez yıkandı.

Bu kriyojel numuneleri 500 µL DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) ile birlikte 48 kuyulu plakaya her kuyuda 1×10^4 hücre (HUVEC)/500 µL besi yeri olacak şekilde ekildi. %5 CO₂ içeren 37 °C'lik inkübatörde 24 saat yüzeye tutunan hücreler süre sonunda 300µL PBS ile yıkandı. Yıkama sonrasında, hücrelere 5 mg/mL konsantrasyonda 25µL MTT ve 225 µL DMEM besiyeri eklenerek karanlık ortamda 38 °C'de 4 saat bekletildi. Süre sonunda plakalardaki sıvılar nazikçe uzaklaştırılarak, kalan boya 750 µL DMSO (dimetil sülfoksit) ile çözüldü. Bu çözeltinin 15 dakika inkübasyon sonrasındaki absorbans değerleri (570 nm) UV spektrofotometre yardımıyla (Spektramax M3 Plaka okuyucu) belirlendi.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

2.4.1. Jeffamin türevli kriyojellerin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu

İndirgeme öncesi ve sonrası Jeffamin türevli kriyojellerin adsorpsiyon etkinliklerini belirlemek amacıyla sulu ortamdaki Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyon kapasiteleri belirlendi. Bu amaçla öncelikle 1000 ppm konsantrasyonunda stok çözeltisi, CuSO₄·5H₂O'nun deiyonize su içerisinde çözünmesiyle hazırlandı. Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik cam şişeler içerisinde 50 mL standart çözelti kullanılarak 200 rpm çalkalama hızındaki çalkalayıcıda gerçekleştirildi. Çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının denge konsantrasyonu atomik adsorpsiyon spektrofotometre (AAS-Analyst 200 AA, Perkin Elmer, ABD) yardımıyla belirlendi. Adsorpsiyon çalışmalarında kriyojel dozu (40-80 mg), başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (20-100 ppm), pH (2,5-8,5), temas süresi (5-240 dk.) ve sıcaklık (25-55 °C) etkisi incelendi. Kriyojellerin Cu(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdeleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} \times V \quad (2.5)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Buradaki denklemlerde, q_e ; kriyojellerin Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), C_0 ; Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu (ppm), C_e ; Cu(II) iyonlarının

adsorpsiyon sonrası denge konsantrasyonu (ppm), V; Cu(II) iyonu çözeltisinin hacmi (L) ve M; kullanılan kriyojellerin (g) ağırlığıdır.

2.4.2. Jeffamin ED600-1,6-diaminohekzan kriyojellerin modellemesi

Üretim aşaması optimize edilmiş indirgenmiş Jeffamin ED600-1,6-diaminohekzan türevli kriyojellerin adsorpsiyon işlemleri önceki aşamadaki koşullarda gerçekleştirildi. İlk aşamada Cu(II) iyonunun adsorpsiyon sürecindeki süre (0-180 dak) ve pH (2,5-8,5) etkisi incelendi. Sonraki aşamada ise, burada belirlenen koşullarda indirgenmiş kriyojeller yanıt yüzeyleri oluşturularak adsorpsiyon süreci optimize edildi. Bu çalışmada, beş aşamalı üç parametre tasarımı içeren merkezi kompozit tasarım (CCD) modeli uygulandı. Adsorpsiyon sürecinin incelenmesi amacıyla kriyojel dozu (80-120 mg), başlangıç Cu(II) iyon konsantrasyonu (60-100 ppm) ve sıcaklık (25-55 °C) parametre olarak belirlendi (Tablo 2.4). Tablo 2.5’de deney tasarımı esnasında kullanılan parametre değişkenleri ve onun bağımsız aşamaları gösterildi. Optimize edilmiş ürünün optimize edilmiş adsorpsiyon koşullarında izoterm ve kinetik modelleri (25- 55°C) incelendi.

Tablo 2.4. Optimize kriyojelin adsorpsiyon prosesi CCD bağımsız değişkenleri, seviye ve aralıkları

Değişkenler	Değişken Kodları	Seviye ve Aralıklar				
		- α	-1	0	+1	+ α
Sıcaklık (°C)	A	14,77	25	40	55	65,22
Dozaj (mg)	B	66,36	80	100	120	133,63
Konsantrasyon (ppm)	C	46,36	60	80	100	113,63

Tablo 2.5. Optimize kriyojellerin adsorpsiyon prosesi CCD deney programı

No	Değişken Kodları			Gerçek değerler		
	A	B	C	Sıcaklık (°C)	Dozaj (mg)	Konsantrasyon (ppm)
1	-1	-1	+1	25	80	100
2	-1	-1	-1	25	80	60
3	0	0	0	40	100	80
4	+1	+1	-1	55	120	60
5	0	0	0	40	100	80
6	0	+α	0	40	133,6	80
7	+1	-1	+1	55	80	100
8	0	0	0	40	100	80
9	0	0	0	40	100	80
10	+1	-1	-1	55	80	60
11	0	-α	0	40	66,4	80
12	0	+1	-1	40	120	60
13	-α	0	0	14,8	100	80
14	-1	+1	+1	25	120	100
15	0	0	+α	40	100	113,6
16	+1	+1	+1	55	120	100
17	+α	0	0	65,2	100	80
18	0	0	-α	40	100	46,4
19	0	0	0	40	100	80
20	0	0	0	40	100	80

2.5. Desorpsiyon ve Geri Kazanım Çalışmaları

İndirgenmiş Jeffamin türevli kriyojellerin desorpsiyon verimliliğini ve geri kazanım potansiyelini değerlendirmek için döngülü adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri yapıldı. Kriyojeller ilk olarak Cu(II) iyonlarıyla adsorpsiyon dengesine getirildi ve daha sonra üç ssat süreyle Cu(II) iyonları 50 mL 0,1 M HNO₃ yardımıyla 25 °C'de desorbe edildi. Desorbe edilen Cu(II) iyon miktarının atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmesiyle birlikte aşağıdaki denklem kullanılarak indirgenmiş kriyojellerin geri kazanım yüzdeleri hesaplandı:

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{\text{Desorbe edilen Cu(II) iyon miktarı}}{\text{Adsorbe edilen Cu(II) iyon miktarı}} \times 100 \quad (2.7)$$

2.6. Hata Analizi

Hata analizlerinde kullanılan R², doğrusal hale getirilmiş grafiklerde deneysel ve teorik veriler arasındaki farklı ölçtüğü için lineer formdaki izoterm ve kinetik

denklemleri değerlendirmek için daha uygundur. Lineer olmayan (polinomik, üstel, logaritmik ve vb.) formdaki denklemlerin hataları ölçülememektedir. Lineer olmayan denklemlerin lineer hale getirilmesiyle kullanılabilen ki-kare testi (χ^2), hata kareleri toplamı (Sum of Squares for Errors, SSE) ve hata kareleri ortalaması (Mean of Squared Errors, MSE), geniş konsantrasyon aralığında hataları en aza indirir.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,den} - q_{e,bek})^2}{q_{e,den}} \quad (2.8)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,den} - q_{e,bek})^2 \quad (2.9)$$

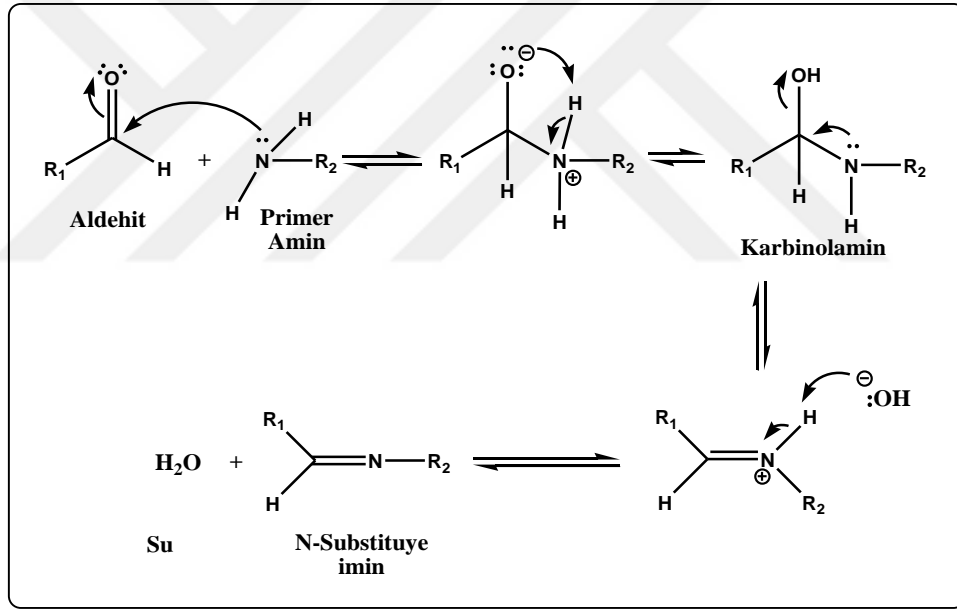
$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{e,bek} - q_{e,den})^2 \quad (2.10)$$

Burada, $q_{e,den}$ deneysel birim kütle başına adsorplanan metal miktarı (mg/g), $q_{e,bek}$ beklenen birim kütle başına adsorplanan metal miktarı (mg/g) ve n, toplanan deneysel verilerin sayısıdır. Hesaplanarak tablolarda sunulan hata fonksiyonlarının değerleri bize modellerin uygunluğu hakkında bilgi vermiştir.

3. BULGULAR

3.1. Jeffamin Bazlı Kriyojel Doku İskelelerinin Sentezi

İmin bazlı (Schiff baz) malzemelerin çeşitli aril ve alkil grup içeren birçok molekül yardımıyla kolaylıkla sentezlenebildiği kanıtlanmıştır [39, 49]. Bu çalışmalarda imin oluşumu için düşük asidik ve bazik koşulların uygun olduğu belirtilmiştir. Jeffaminlerin amin grubunun GA'nın karbonil grubuna nükleofilik katılmasıyla birlikte kararsız karbinolaminler oluşur. Bu kararsız karbinolaminlerin dehidrasyonu ile kriyojel ağını oluşturan imin bağları oluşur (Şekil 3.1) [50].



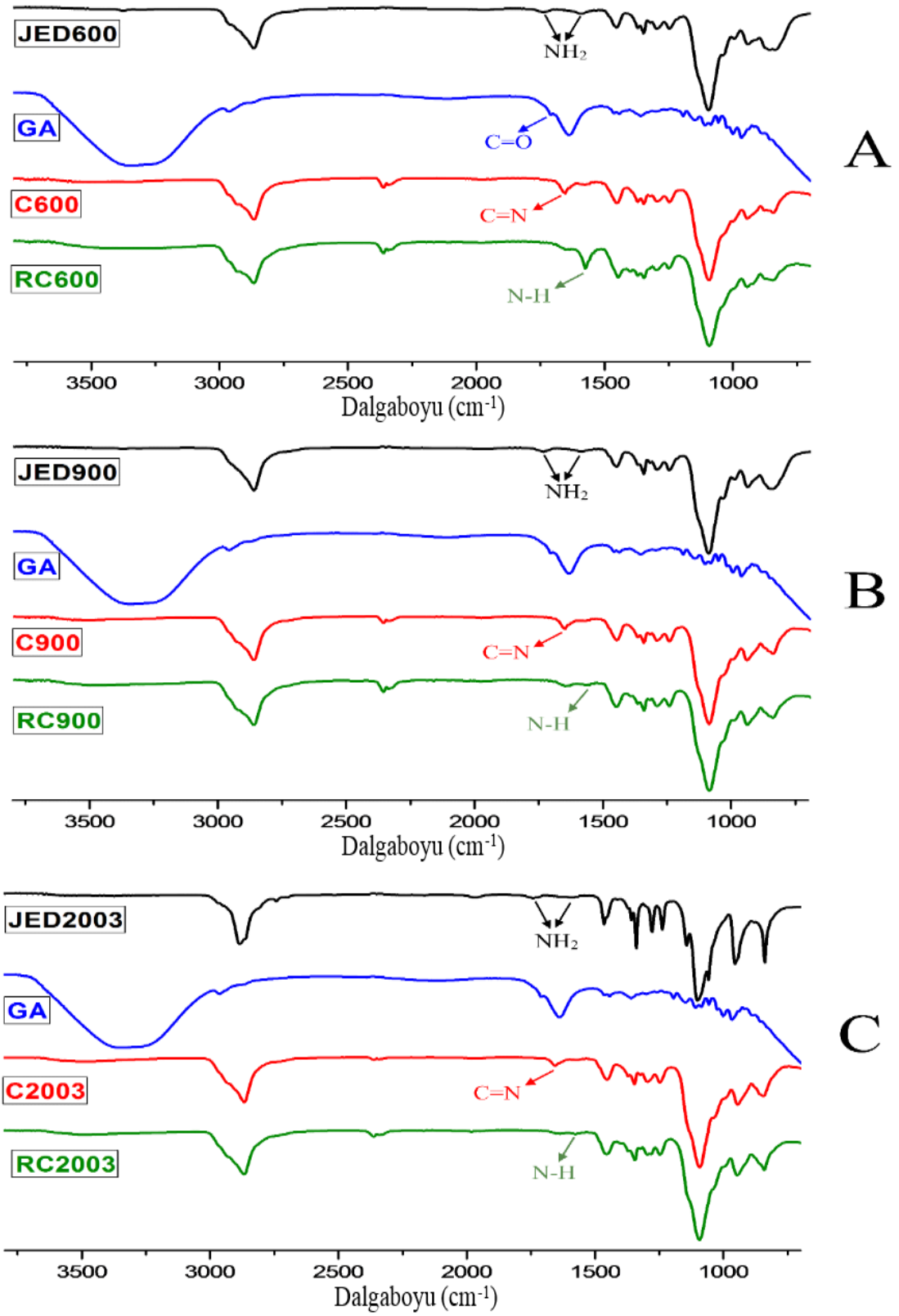
Şekil 3.1. İmin içeren moleküllerin oluşum reaksiyon mekanizması

İmin bağları asidik koşullarda kolaylıkla hidroliz olabilmektedir. İminlerin sekonder amine indirgenmesi kriyojel ağının kararlılığını artırır. Bu indirgeme işlemi, alkol veya damıtılmış su ortamında NaBH₄'ün ile herhangi bir toksik yan ürün oluşmadan gerçekleştirilebilir [46, 47, 51, 52]. Ancak ön denemelerde alkol ortamında NaBH₄ yüksek hızla bozunduğu ve bu bozunma hızının da kriyojelin indirgenme oranını düşürdüğü tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda NaBH₄'ün bozunma hızı pH arttıkça

azalmaktadır. pH sadece NaBH₄ bozunma hızında değil iminlerin hidrolizinde de önemli rol oynamaktadır. İminler pH 5,5-10 arası optimum kararlılığa sahip olduklarından dolayı indirgenme işlemi en uygun pH olarak belirlenen pH 10'da gerçekleştirilmiştir [53].

3.1.1. FTIR analizi

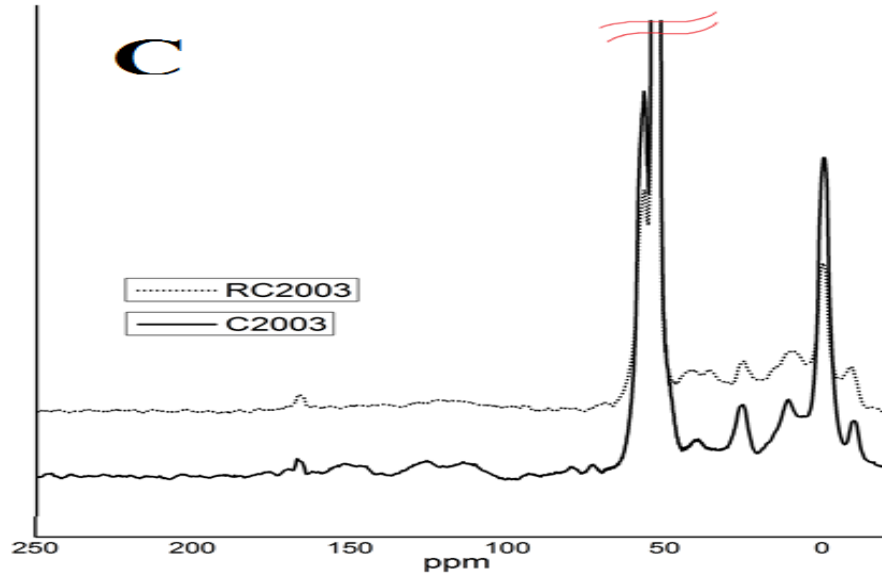
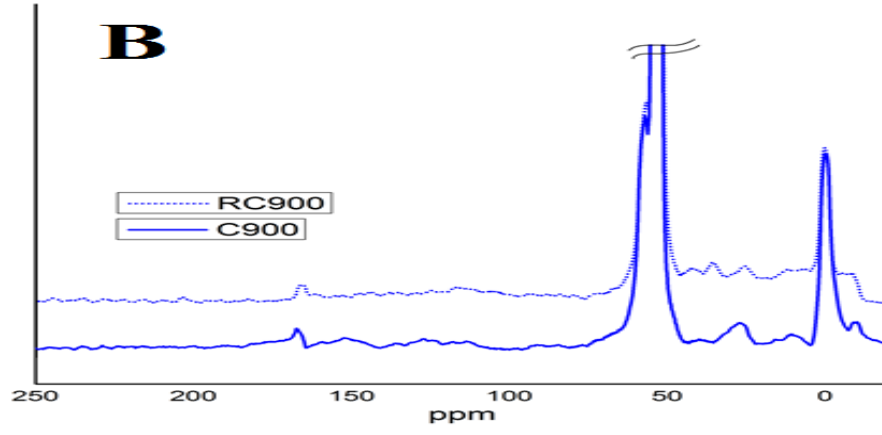
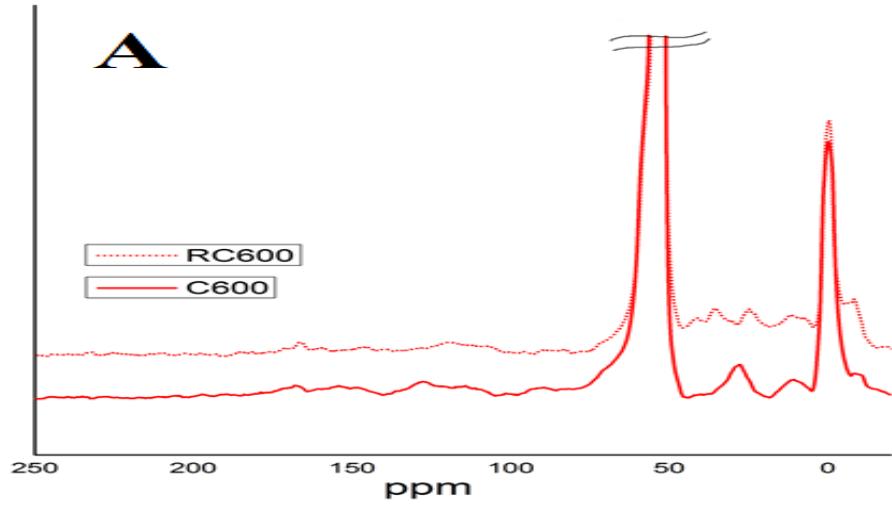
FTIR spektroskopisi kriyojellerin kimyasal yapısını doğrulamak amacıyla kullanılmıştır. Jeffamin bazlı Schiff baz (C600, C900 ve C2003) ve indirgenmiş (RC600, RC900 RC2003) kriyojellerin FTIR spektrumları Şekil 3.2'de sunulmuştur. Jeffamin ED serisi spektrumlarındaki 1100 cm⁻¹'deki gerilme piki Jeffamin'in eterik bağını (C-O), 1590 cm⁻¹ ve 1743 cm⁻¹'deki karakteristik pikler ise primer amin (-NH₂) bükülmelerini göstermektedir ki pik yoğunluğu Jeffaminlerin molekül ağırlığın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Glutaraldehit molekülünün spektrumunda ise keskin pik (1712 cm⁻¹) karbonil (C=O) gruplarını göstermektedir. GA sulu çözeltiler halinde bulunduğundan dolayı 3600 cm⁻¹ ve 3000 cm⁻¹ arasındaki geniş pik suyun hidroksil (-OH) grubunu gösterir. Primer aminlerin aldehit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff baz kriyojellerinde (C600, C900 ve C2003) 1650 cm⁻¹'deki yeni imin (C=N) piki gözlemlendi. Bu piklerin yoğunluğunda yine Jeffaminin molekül ağırlığı ile ters orantılıdır (C600 > C900 > C2003). İndirgeme sonrası oluşan kriyojellerde (RC600, RC900 ve RC2003) ise 1650 cm⁻¹'de gözlenen imin pikinin, karakteristik ikincil amin (NH) pikine 1570 cm⁻¹'e kaydığı görülmüştür. Fakat bu imin pikinin tamamen yok olmaması indirgenmiş kriyojellerin bütün imin bağlarının ikincil amine indirgenmediğini göstermektedir. Bunun sebebi ise, kriyojel içerisindeki POP ve dendritik GA moleküllerinden kaynaklanan hidrofobik kısımların indirgeme ajanının erişebilirliğini azaltmış olması olarak açıklanabilir. Bu analizler sonucunda kriyojellerin sentezinin gerçekleştiği ve bu kriyojellerin büyük oranda indirgendiği kanıtlanmıştır.



Şekil 3.2. Kriyojel başlangıç maddelerinin ve kriyojellerin (A: C600-RC600, B: C900-RC900 ve C: C2003-RC2003) FTIR spektrumları

3.1.2. ¹³C-NMR karakterizasyonu

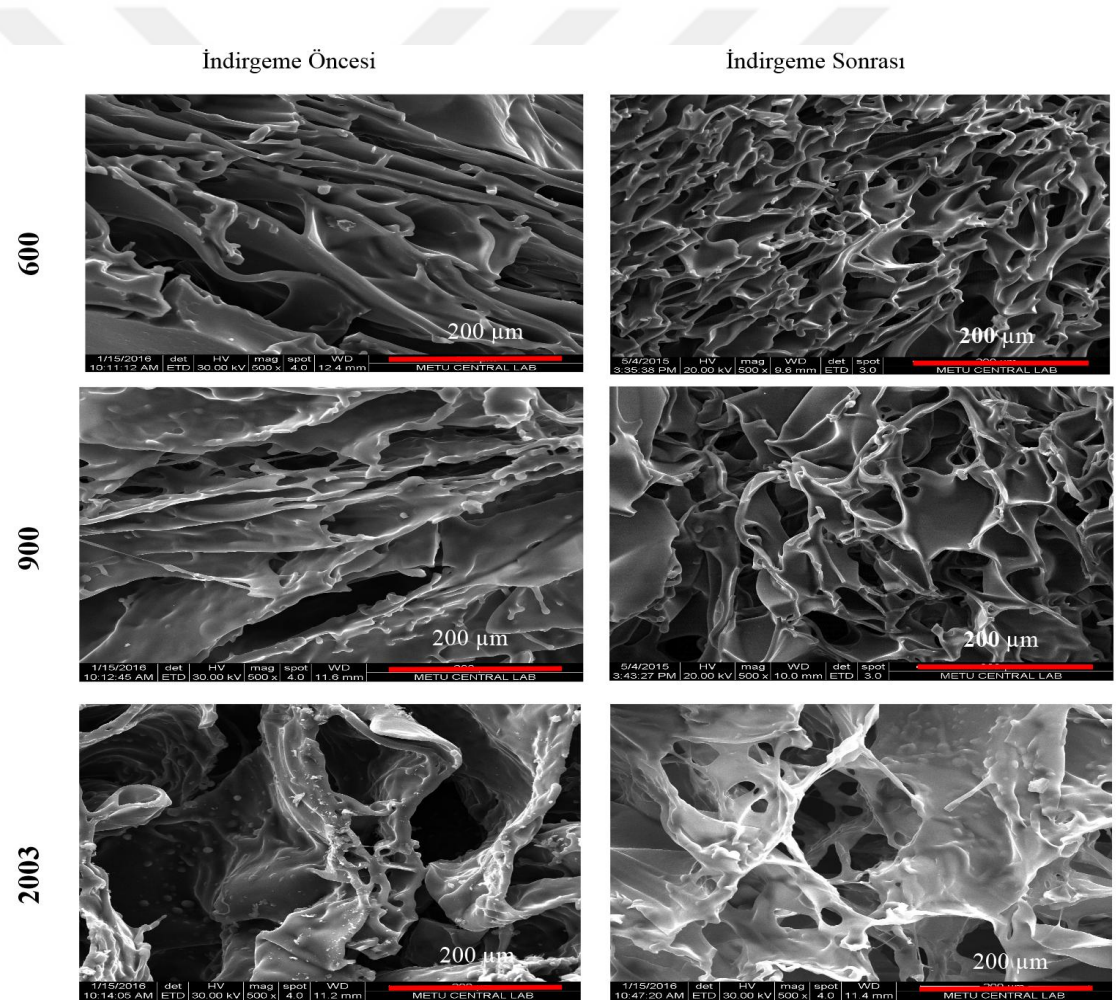
¹³C-NMR spektroskopisi indirgeme prosesinin etkinliğini belirleme amacıyla kullanılmıştır. Jeffamin bazlı indirgenmemiş (C600, C900 ve C2003) ve indirgenmiş (RC600, RC900 ve RC2003) kriyojel numunelerinin ¹³C-NMR spektrumlarını Şekil 3.3'de gösterilmiştir. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin ¹³C-NMR spektrumlarında yer alan 18 ppm'deki pik propilen glikolün CH₃ gruplarını göstermektedir. 48,3 ppm ve 77,4 ppm'de yer alan pikler ise sırayla Jeffamin moleküllerinin CH ve CH₂ gruplarını işaret etmektedir. Kriyojellerin sentezi esnasında kullanılan GA'in reaksiyon esnasındaki kararsız yapısından dolayı yan reaksiyonlarla (aldol yoğunlaşma ve mannich reaksiyonları) çift etilenik bağlar (C=C) içeren polimerik ara ürünler oluşur [39, 54]. 110,8 ppm ve 146,5 ppm'de görülen pikler bu ara ürünlerdeki çift etilenik bağları doğrularken [55], 150,3 ppm'de ve 170,5 ppm'de yer alan pikler ise imin bağı (C=N) doğrulamaktadır [56]. İndirgenmiş kriyojellerdeki imin (C=N) pikinin (140-170 ppm) şiddetinin azalması indirgemenin gerçekleştiğini doğrulamaktadır [57]. Bu spektrum yardımlarıyla indirgenmiş kriyojellerdeki RC 600'ün yapısındaki düşük hidrofobik etkiden dolayı en yüksek indirgenme oranına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Kriyojellerin (A: C600-RC600, B: C900-RC900 ve C: C2003-RC2003) indirgeme öncesi ve sonrası ^{13}C -NMR spektrumları

3.1.3. Mikroyapı analizi (SEM)

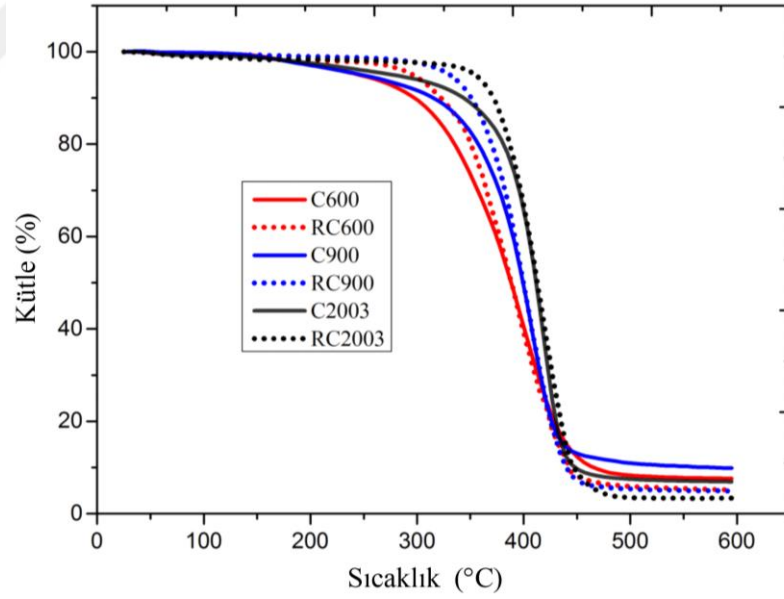
Jeffamin bazlı indirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin yatay kesit alanı ve mikroyapı morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelendi (Şekil 3.4). Yapılan analizlere göre, Jeffamin bazlı kriyojellerden RC600'ün 70-120 μm , RC900'ün 100-150 μm ve RC2003 200-300 μm boyutlarında sürekli ve birbirine bağlı makrogözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Kriyojellerde kullanılan Jeffaminlerin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte artan makrogözenek boyutu, kullanılan GA miktarına bağlıdır [54]. Molekül ağırlığının artmasıyla azalan GA miktarı, kriyojel ağının çapraz bağlanma yoğunluğunu azaltarak makrogözenek boyutlarını arttırmıştır.



Şekil 3.4. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin SEM görüntüleri

3.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

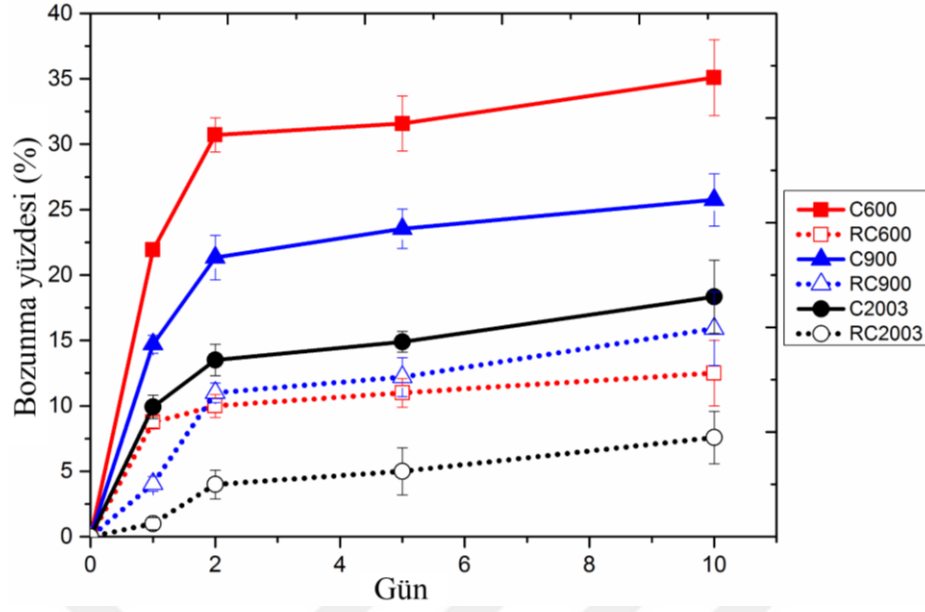
Kriyojellerin termal kararlılıkları, TGA cihazında 25 °C'den 600 °C'ye ısıtılmasıyla elde edilmiş termogramlar (Şekil 3.5) yardımıyla değerlendirilmiştir. Jeffamin bazlı kriyojellerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının Jeffamin'in molekül ağırlığıyla artarken (600→900→2003) indirgenmiş kriyojellerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının (RC600:341 °C, RC900:362 °C ve RC2003:380 °C), indirgenmemiş kriyojellere (C600:336 °C, C900:356 °C ve C2003:373 °C) kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun en önemli nedeni, indirgenmiş kriyojelleri daha kararlı hale getiren, yapılarındaki ikincil aminlerin oluşturduğu hidrojen bağlarıdır [58]. Ayrıca bozunma sıcaklığının Jeffaminin molekül ağırlığı ile doğru orantılı şekilde artması, molekül ağırlığının da etkili olduğunu göstermektedir [59]. Ayrıca bu termogramlara göre imin içeren kriyojeller ikincil amin içeren kriyojellere göre daha kararlı olduğu için indirgenmiş kriyojellerin kömür oranlarının daha düşük olduğu belirlenmiştir [60].



Şekil 3.5. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin TGA termogramları

3.1.5. In Vitro bozunma analizi

Cilt, kas ve doğal doku gibi doku mühendisliği uygulamaları için uyumlu olabilen kriyojeller, uygulamadan sonra bozunabilmelidir. Bozunabilme kapasitesi kriyojellerin çapraz bağlayıcı ve başlangıç malzemesi oranı değiştirilerek, uygulamaya bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen Jeffamin bazlı indirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojel numunelerinin in vitro bozunma performanslarını taklit etmek amacıyla, 37 °C'de 0,1M PBS (pH 7,4) içerisinde 10 günlük inkübasyon süresi zarfında kriyojellerin bozunma oranları incelenmiştir (Şekil 3.6). Bu çalışmadaki indirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin bozunma yüzdeleri test numunelerin kuru ağırlığındaki değişime göre değerlendirilmiştir. Çalışmada, indirgenmemiş kriyojellerin bozunma oranları C600, C900 ve C2003 için sırayla $35,1\pm 2,9$, $25,8\pm 2,0$ ve $18,4\pm 2,7$ olarak belirlenmiştir. C600 kriyojelinin yüksek bozunma oranına sahip olmasının sebebi çok fazla hidroliz olabilen imin bağına sahip olmasıdır. Diğer taraftan indirgenmiş kriyojellerde bozunma oranlarının RC600, RC900 ve RC2003 sırasına göre $12,5\pm 2,5$, $15,9\pm 2,8$ ve $7,6\pm 2,1$ olarak belirlenmesi, indirgemeye birlikte oluşan ikincil aminlerin iminlere göre daha kararlı olmasının bozunma oranlarını düşürdüğünü göstermektedir. RC900 kriyojelini RC600 ve RC2003 kriyojeli ile karşılaştırdığımızda, ED900 monomerindeki yüksek hidrofobik oran, RC900 kriyojel ağındaki imin bağının indirgenmesini kısıtlamaktadır. Buna bağlı olarak RC900 kriyojelindeki imin bağlarının fazla olması bozunma oranını yükseltmektedir. Böylece çalışmamızda araştırılan indirgenmiş kriyojellerin biyolojik olarak bozunabilen sentetik polimerler olduğu belirlenmiştir.

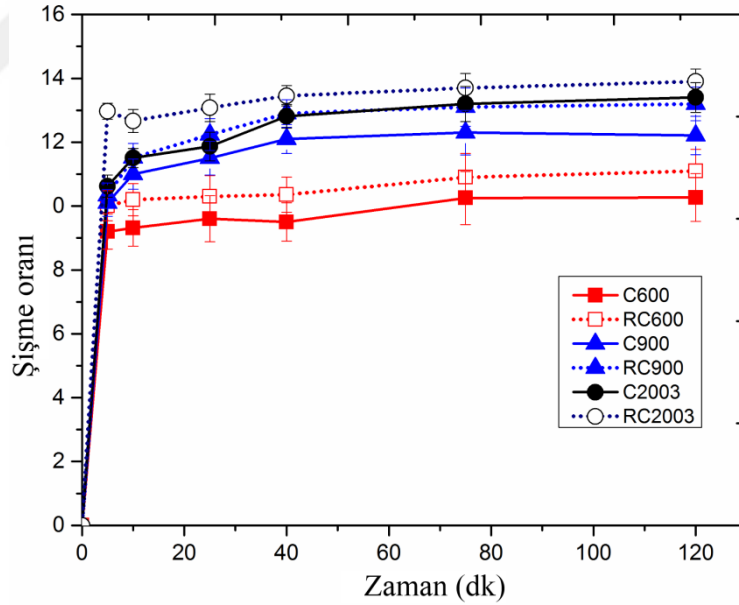


Şekil 3.6. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin in vitro bozunma grafiği

3.1.6. Jelleşme oranı, makrogözenek hacmi ve şişme analizleri

Kriyojellerin karakterizasyonunda jelleşme oranı, makrogözenek hacmi ve şişme özellikleri önemli yer tutmaktadır. Bu özellikler ile ilgili yapılan analizlerin sonucu Tablo 3.1'de yer almaktadır. Bu bilgilere göre, jelleşme oranı indirgenmemiş kriyojellerde (C600, C900 ve C2003) molekül ağırlığı ile birlikte artarken indirgenmiş kriyojellerde (RC600, RC900 ve RC2003) bu durumun tam tersi olduğu görülmüştür. İndirgenmemiş kriyojellerin jelasyon verimleri %90'dan fazlayken indirgenmişlerin daha düşük olduğu belirlenmiştir. İndirgenmiş kriyojellerdeki jelleşme oranındaki düşüş, kriyojellerin indirgeme işlemi sırasında kısmi hidrolize uğramasından kaynaklanmaktadır. Kriyojellerin kısmi hidrolizi, yapısındaki serbest hacimle birlikte şişme oranlarını da arttırmıştır (Şekil 3.7). İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin her ikisinde de şişme oranları Jeffaminlerin molekül ağırlığı ile birlikte artmaktadır. Bu artışın en büyük nedeni GA miktarındaki azalmayla birlikte kriyojelin serbest hacmini arttıran makrogözenek büyüklüğünün artmasıdır [54]. Makrogözenekler kriyojel içerisindeki serbest su oranını arttırarak şişmeye büyük etki sağlar. Tablo 3.1'de makrogözenek oranı indirgenmemiş kriyojellerin 66-72% aralığında indirgenmiş kriyojellerin 70-76% aralığında olduğu

belirlenmiştir. İndirgenmiş kriyojellerdeki bu artış serbest hacmin artmasıyla ilgilidir. Fakat indirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerdeki makrogözenek oranı 900 kriyojeli için en yüksektir. Bunun en önemli sebeplerinden birincisi makrogözenek oranını düşürüren GA'nın 900 kriyojeline göre 600 kriyojelinde daha fazla kullanılmasıdır, ikincisi ise kriyojel içerisindeki bağlı suyu arttıran hidrofilik oranın 900 kriyojeline göre 2003 kriyojelinde daha fazla olmasıdır [50]. Tablo 3.1'de şişme oranlarına ve makrogözenek hacimlerine göre incelenen Jeffamin kriyojellerinin (600, 900 ve 2000) hücreler için elverişli doku parçaları olarak kullanılabilirlik birbirine bağlı gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Sentezlenen indirgenmiş kriyojeller, Sharma ve ark. [9] (makrogözenek hacmi %47 ve şişme oranı 3.22) ve Dispinar ve ark.,[8] (makrogözenek hacmi %70 ve şişme oranı 8.1) tarafından elde edilen benzer PEG esaslı kriyojellere oranla daha yüksek gözenekliliğe ve şişme oranına sahip olması, doku uygulamaları için daha fazla (alternatif) potansiyelinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.7. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin şişme değerleri

Tablo 3.1. Kriyojellerin jelleşme oranı, makrogözenek hacmi ve şişme oranı değerleri

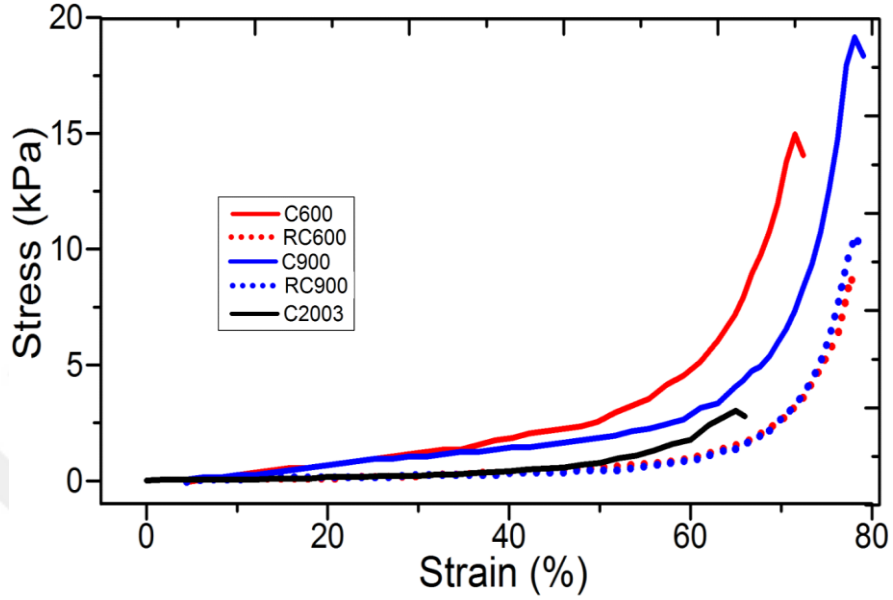
Kriyojeller	Jelleşme oranı (%)	Makrogözenek hacmi (%)	Şişme oranı
C600	93,09	66,33±1,11	10,20±0,25
C900	94,35	71,52±1,43	12,20±0,36
C2003	95,87	67,86±1,57	13,40±0,43
RC600	81,50	71,04±1,23	11,10±0,32
RC900	79,14	75,68±1,52	13,20±0,46
RC2003	75,78	70,19±1,64	13,90±0,39

3.1.7. Sıkıştırma analizi

Hazırlanan indirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojel örneklerinin doku parçası olarak kullanılabilmesi için herhangi bir mekanik gerilme ve gerinim sırasında mekanik dayanıklılık ve mukavemetlerini koruyabilmeleri gerekmektedir.

Sıkıştırma analizlerinde, Jeffamin kriyojel numunelerine uygulanan tek eksenli kuvvet ile kriyojellerin birim yer değiştirmeye karşı gerilme eğrisinde elde edilen grafiğin eğimi yardımıyla basma modülü tespit edildi (Şekil 3.8). Analizler esnasında kriyojeller deformasyon olmadan orijinal uzunluğunun %70'i oranına kadar sıkıştırılmıştır. Bu analizler sonucunda indirgenmemiş kriyojellerin basma modülü indirgenmiş kriyojellere göre daha yüksektir. Kriyojellerin indirgeme esnasında uğradıkları hidroliz nedeniyle artan serbest hacim kriyojelin mekanik mukavemetini ve deformasyonunu olumsuz etkilemektedir. İndirgenmemiş C600, C900 ve C2003 kriyojellerin basma modülü sırasıyla 0,160; 0,155 ve 0,036 kPa olarak belirlenirken, indirgenmiş RC600 ve RC900 kriyojellerinki sırasıyla 0,079 ve 0,077 kPa olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerlerde Jeffamin ED900 ve ED600 ile hazırlanmış kriyojelleri birbirine yakın sonuçlar vermişken C2003'ün basma modülü çok düşüktür ve RC2003 kriyojeli analiz esnasında kırılmıştır. Jeffamin ED600 ile hazırlanmış kriyojellerin basma modüllerinin yüksek olmasının sebebi GA miktarına bağlı çapraz bağlanma yoğunluğudur. Jeffamin ED900 ile hazırlanmış kriyojellerin ise yapısındaki hidrofobik etkiden dolayı yüksek stres ve düşük deformasyon gösterdikleri görülmüştür. Analizler sonucunda kriyojellerin indirgeme sonrasında basma modüllerinde azalma gözlemlenmiştir, fakat bu değerlerin Sharma ve arkadaşlarının sentezlediği PEG bazlı diğer kriyojellerin basma modül değerlerinden

(0,05 kPa) [9], daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, bu değerlerin cilt ve kas doku uygulamaları açısından yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

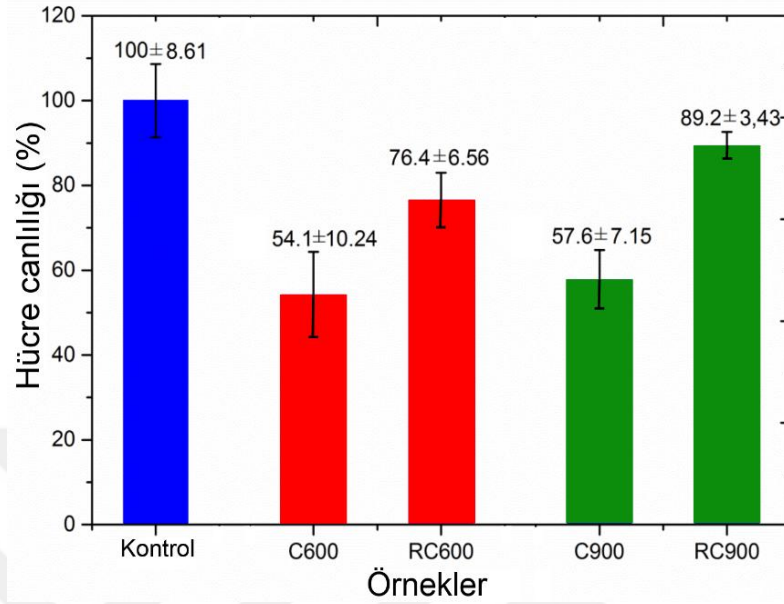


Şekil 3.8. İndirgenmiş ve indirgenmemiş kriyojellerin sıkıştırma analizi sonuç grafiği

3.1.8. In vitro sitotoksosite - MTT tahlili

Jeffamin kriyojellerinin in vivo biyouyumluluğunu belirlemek amacıyla insan hücrelerine karşı sitotoksik/non-sitotoksik tepkisi MTT testi ile incelenmiştir. Fakat indirgenmiş ve indirgenmemiş 2003 kriyojelleri düşük mekanik özellik gösterdiğinden biyouyumluluk ve sitotoksosite açısından incelenemedi (Şekil 3.8). Ancak Şekil 3.9'da gözlemlendiği üzere, tüm kriyojel numuneleri için yapılan MTT testi, indirgenmiş kriyojellerin (RC600 ve RC900) indirgenmeyenlere (C600 ve C900) kıyasla daha yüksek hücre yaşayabilirliğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, kullanılan yüksek miktardaki GA'nın indirgenmemiş numuneler üzerinde oluşturduğu toksisiteye bağlanmıştır. İndirgeme yöntemi kriyojeller üzerindeki hücre adezyonunu ve büyümesini iyileştirerek hücre yaşayabilirliğini ve kriyojelin kullanılabilirliğini arttırmıştır. Diğer numunelere kıyasla en yüksek hücre yaşayabilirliğine sahip olan RC900 kriyojellerin hücre yaşama oranı % $89,2 \pm 3,4$ olarak belirlenmiştir. Bu yüksekliğin sebebi, RC900 kriyojelinin yapısında yer alan

hidrofobik komşu grupların, kriyojelin bozulma hızını azaltarak hücre adezyonu süresini arttırmasına bağlanmıştır.



Şekil 3.9. HUVEC hücresinin 24 saat sonra kriyojellerdeki yaşayabilirliği

3.2. Jeffamin Bazlı Kriyojellerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

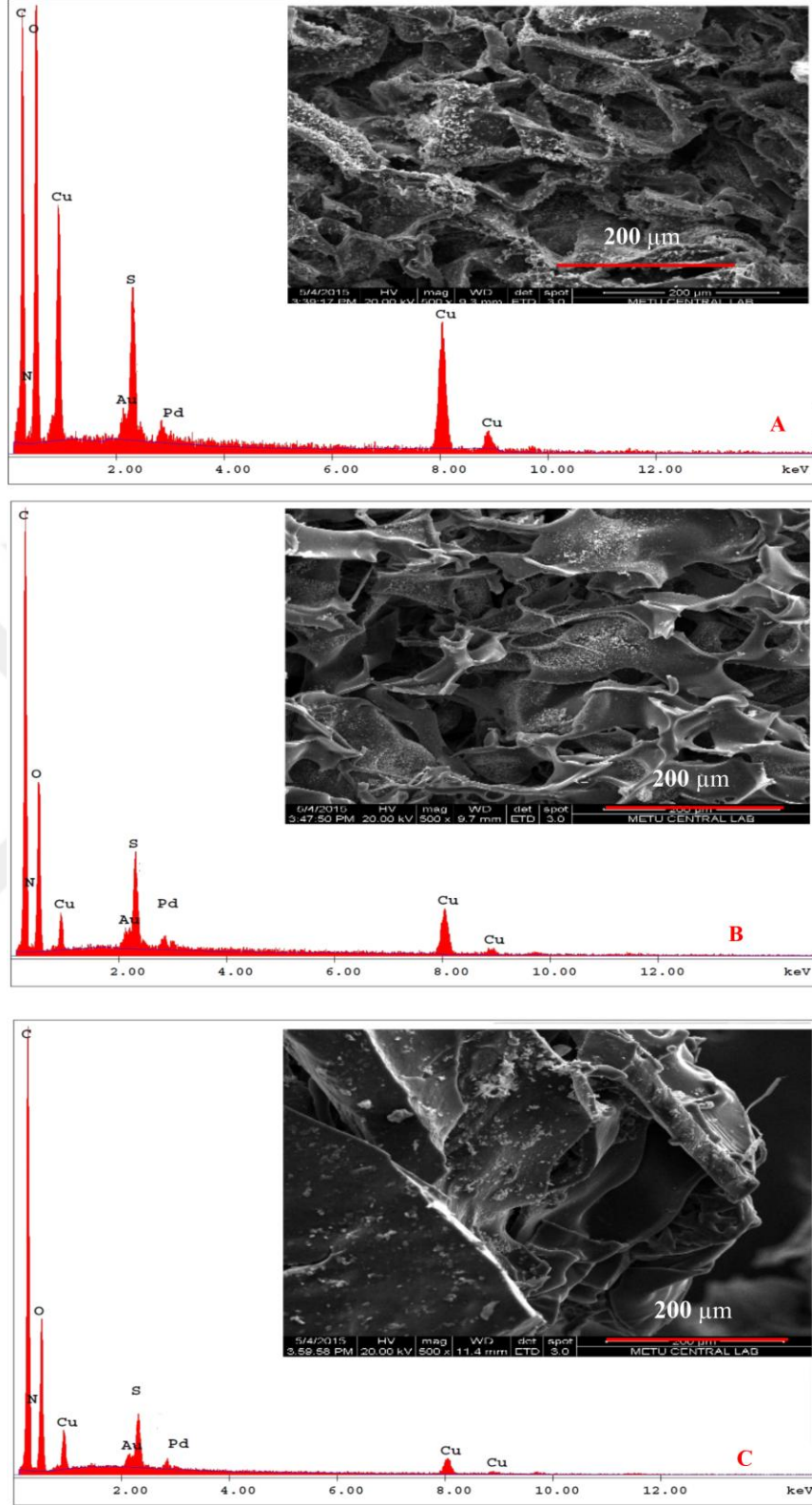
Bir önceki bölümde Jeffamin bazlı kriyojellerin biyomalzeme olarak kullanılabilirliği üzerine araştırmalar yapılmışken, bu bölümde bu kriyojellerin indirgeme sonrası adsorpsiyon etkinliği üzerine de araştırmalar yapılmıştır. İndirgemeyle birlikte değişen fonksiyonel grupların etkisi adsorpsiyon yöntemiyle anlaşılmaya çalışılmıştır. Çözünmüş moleküllerin adsorpsiyon işlemi fiziksel bağlanma, iyon değişimi, kompleks oluşturma, şelatlaşma (kilasyon) veya kombinasyonları gibi farklı etkileşim yollarıyla gerçekleşmektedir [61]. Teorik olarak, elektron donör olarak davranan amin gruplarını içeren aktif bölgeler Cu(II) iyonu ile şelat kompleksleri oluşturarak kriyojel ve Cu(II) iyonu arasında iyon paylaşımı yoluyla kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir [62]. Fakat Cu(II) iyonlarının sudan uzaklaşması sadece kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edilmememektedir, fiziksel adsorpsiyon da bu proses esnasında aktif rol oynamaktadır. Bunun nedeni, kriyojelin yapısında elektron verici oksijen (O) atomlarının bulunmasından dolayı azot (N) atomları ile Cu(II) iyonları arasındaki etkileşimi düşürerek kararlılıklarını azaltmasıdır.

Dolayısıyla, bu çalışmada hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon aynı anda etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon, indirgenmiş kriyojel ve Cu(II) iyonları arasında iyon dipol ve Van der waals kuvvetleriyle var olmaktadır. Adsorpsiyon kapasiteleri, indirgenmemiş kriyojeller için (C600, C900 ve C2003) sırası ile 14,02, 11,33 ve 7,45 mg/g iken indirgenmiş kriyojeller (RC600, RC900 and RC2003) için sırası ile 55,00, 46,73 and 34,10 mg/g olarak belirlenmiştir. İndirgenmiş kriyojellerin adsorpsiyon kapasiteleri indirgenmemiş olanlara göre yaklaşık beş kat artmıştır. Bu artışın nedeni, sp^2 hibritleşmesi yapan imin gruplarının yerine sp^3 hibritleşmesi yapan dolayısıyla elektronları daha kolay veren amin gruplarının gelmesidir [63].

3.2.1. SEM -EDX analizi

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), kriyojellerin gözenek yapılarıyla ilgili bilgi verirken, Enerji Dağılımlı X-Ray (EDX) ölçümleri ise kriyojelin yüzeyi üzerindeki elementel bileşim hakkında bilgi sağlamaktadır. Önceki bölümde kriyojellerin indirgeme öncesi ve indirgeme sonrası yüzey morfolojisi ve makrogözenek hacimleri incelenmiştir. Bu çalışmamızda ise indirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrası ile ilgili bilgiler SEM-EDX görüntüleri yardımıyla incelenmiştir (Şekil 3.10).

İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasında yüzeyinde değişimler gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sonrası kriyojellerin yüzeyinden elde edilen EDX spektrumlarında (Şekil 3.10), RC600, RC900 ve RC2003 için sırasıyla hesaplanan Cu(II) iyon yüzde kütlece konsantrasyonları % 19,56, 11,45 ve 5,52 olarak belirlenmiştir. Kriyojel sentezlerinde kullanılan Jeffamin molekül ağırlığının azalmasıyla birlikte artan amin konsantrasyonundan dolayı, Cu(II) iyon yüzde oranı en yüksek RC600 kriyojelinde çıkmıştır. EDX spektrumlarının yanında SEM görüntüleride Cu(II) iyon artışını doğrulamaktadır. Ayrıca EDX spektrumlarında yer alan karbon ve oksijen kriyojelin organik yapısından dolayı, sülfür Cu(II) iyon çözeltileri hazırlamada kullanılan $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 'den dolayı ve altın (Au) ile paladyum (Pd), numunelerin yüzeyine uygulanan kaplamadan dolayı tespit edilmiştir [64].



Şekil 3.10. İndirgenmiş kriyojellerin (A: RC600, B: RC900 ve C: RC2003) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

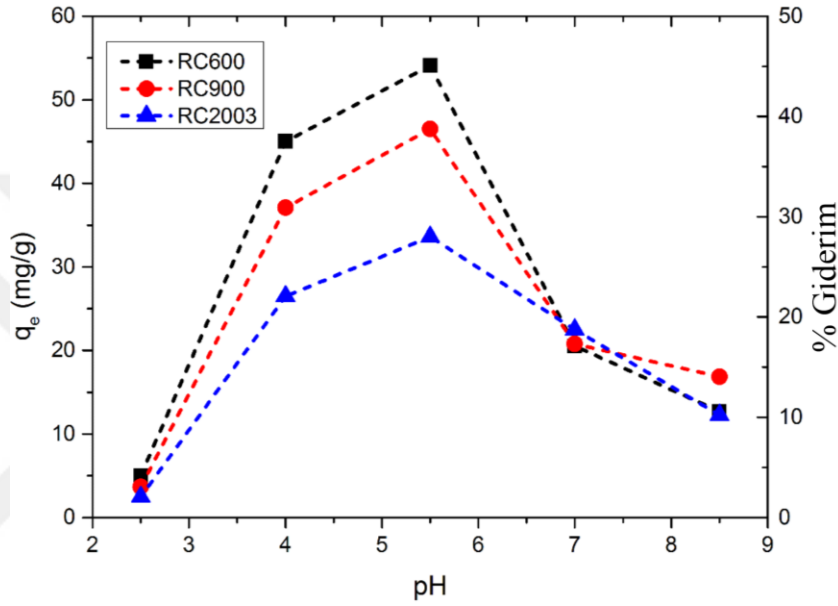
3.2.2. Adsorpsiyon incelemesi

3.2.2.1. Başlangıç pH'sının etkisi

Çözeltideki farklı yük türlerinin karşılaştığı elektrostatik etkileşime bağlı olarak Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH önemli bir rol oynamaktadır. Cu(II) iyonlarının hidroliz nedeniyle çözeltide farklı iyonik formlarda bulunduğu kanıtlanmıştır. Cu(II) iyonları pH 3-5 arasında çözeltide Cu^{+2} ve Cu(OH)^+ iyonik türleri formunda iken $\text{pH} > 5$ 'de Cu(OH)_2 formunda yer almaktadır [65]. Tablo 3.2'de çözeltinin başlangıç pH'ları ve indirgenmiş kriyojel ile teması sonrasındaki pH'ları verilmiştir. Temasla birlikte pH'lardaki artış kriyojellerin yüzeyindeki alkali amin gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır [66]. Şekil 3.11'de, pH 2-8 aralığında, indirgenmiş kriyojellerin adsorpsiyon verimliliği üzerine pH'ın etkisi gösterilmiştir. Cu(II) iyon adsorpsiyonunun pH 2,5'dan 5,5'e kadar yükseldiği, bu noktadan sonra azaldığı görülmüştür. İndirgenmiş kriyojellerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla RC600, RC900 ve RC2003 için pH 5,5'te 55,40, 47,02 ve 34,38 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerindeki pH'a bağlı bu değişim üç aşamalı şekilde açıklanabilir. Birinci aşamada (pH 2,5), metal çözeltisi içerisinde Cu^{+2} ve Cu(OH)^+ iyonik türleri bulunurken, indirgenmiş kriyojellerin yüzeyindeki protone olmuş amin konsantrasyonu da yüksektir. Böylece, düşük pH'da kriyojel yüzeyi ile Cu^{+2} ve Cu(OH)^+ iyonları arasındaki elektrostatik itme kuvveti, kriyojellerin Cu(II) iyonu giderme verimliliğini azaltmaktadır. İkinci aşamada (pH 2,5-5,5) ise, Cu(II) iyonu adsorpsiyonu pH ile birlikte artmıştır. Bu artış, indirgenmiş kriyojellerin yüzeyindeki pozitif yük yoğunluğunun azalmasıyla birlikte çözelti içerisindeki Cu(II) iyonik türleri ile kriyojel yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim kuvvetinin artmasına bağlanmıştır. Son olarak, daha yüksek pH değerinde ($\text{pH} > 5,5$) adsorpsiyon kapasitesi, Cu^{+2} iyonlarının hidroksil iyonları (OH^-) ile birlikte Cu(OH)_2 çökeltisini oluşturduğundan dolayı azalmaktadır [67].

Tablo 3.2. Cu(II) iyon çözeltilerinin indirgenmiş kriyojele temas etmeden önce ve temas sonrası pH değerleri

pH (Başlangıç)	pH (Adsorpsiyon sonrası)		
	RC600	RC900	RC2003
2,53	2,54	2,54	2,53
3,99	4,68	4,44	4,31
5,52	6,24	6,15	5,92
7,06	7,42	7,35	7,23
8,51	8,72	8,67	8,60

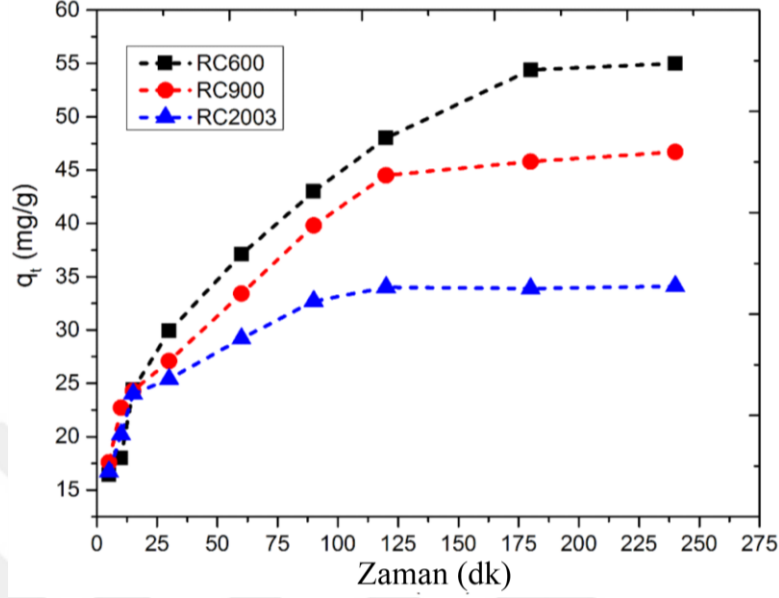


Şekil 3.11. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna pH etkisi

3.2.2.2. Temas süresinin etkisi

Metal iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi, maliyet planlaması yapılabilmesi amacıyla önemlidir. Temas süresi genellikle malzemenin gözenek boyutu, gözenek hacmi ve fonksiyonelitesine bire bir bağlıdır [68]. Cu(II) iyonlarının indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonunun denge süresini belirlemek amacıyla 100 ppm'de ve 240 dakika süre ile yapılan çalışmalar Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, indirgenmiş kriyojellerdeki mevcut geniş yüzey alanı ve yüksek serbest aktif bölge sayesinde ilk 10 dakikada hızlı bir adsorpsiyon meydana geldiği görülmüştür [69]. Sonrasında ise, adsorpsiyon kapasiteleri temas süresiyle birlikte

aşamalı artarak 180'inci dakikada RC600, RC900 ve RC2003 sırayla 55,00, 46,73 and 34,10 mg/g olacak şekilde dengeye ulaşmıştır.

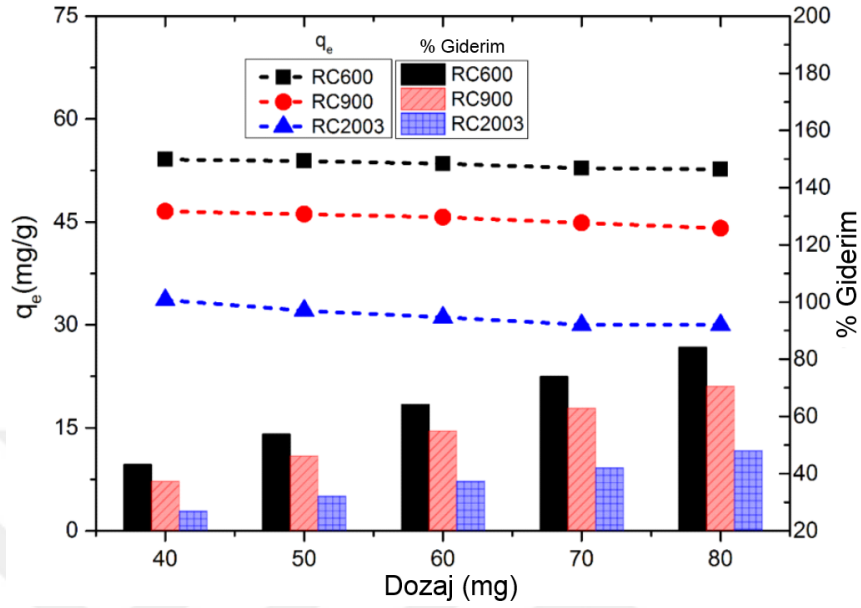


Şekil 3.12. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

3.2.2.3. Kriyojel dozajı etkisi

Kullanılan adsorbent miktarı, daha etkin aktif yüzey sağladığından metal iyonu adsorpsiyonu için önemli bir parametredir. İndirgenmiş kriyojellerin miktarı 40-80 mg aralığında değiştirilerek, Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 3.13'de diğer parametreler sabit tutularak kriyojel miktarına bağlı olarak değişen Cu(II) iyonu giderimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi, q_e , değişimleri gösterilmiştir. Bu çalışma sonucunda kriyojel miktarıyla birlikte metal giderim yüzdelerinin arttığı, adsorpsiyon kapasitesinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Giderim yüzdelerindeki artış, adsorbentın miktarıyla birlikte artan yüzey alanına veya serbest bağlanma alanlarına atfedilmiştir. Diğer taraftan kriyojel dozajı arttıkça yüzeye tutunma kabiliyetleri de azalmıştır [70]. Bunun sebebi, kriyojellerin dış tabakasındaki yoğunlukla üst üste binen adsorbent tabakaları nedeniyle bağlanma yerlerine karşı oluşan perdeleme etkisinin Cu(II) iyonlarının bağlanmasını engellemesidir [71]. Bu çalışma sonucunda RC600, RC900 ve RC2003 için Cu(II)

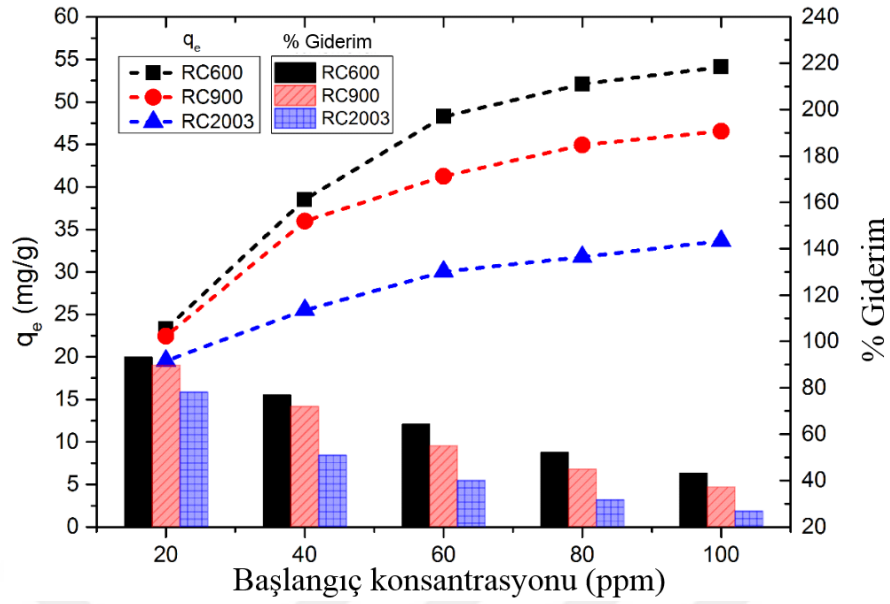
iyonları maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırayla 55,21, 46,58 ve 34,25 mg/g, giderim yüzdeleri ise sırasıyla 84,01, 70,69 ve 48,23 % olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna dozaj etkisi

3.2.2.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, incelenen kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir başka parametre olduğu için önemlidir. Başlangıç konsantrasyon etkisi, pH 5,5 değerinde, 25 °C sabit sıcaklıktaki sulu çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonunun 20 ila 100 ppm arasında değiştirilmesiyle incelenmiştir. Şekil 3.14'de görüldüğü gibi, indirgenmiş kriyojellerin adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) iyon konsantrasyonun artmasıyla artmış ve RC600, RC900 ve RC2003 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 54,67, 46,09 ve 34,25 mg/g olarak elde edilmiştir. Bunun yanında Cu(II) iyon konsantrasyonun artmasıyla birlikte giderim oranı (%) azalmıştır. Şekil 3.14'den görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi giderim oranı ile ters orantılıdır ve Cu(II) iyonu için bu oran %93'den %26'ya düşmüştür. Bu düşüş farklı adsorbanlarda yapılan denemelerde olduğu gibi yüksek Cu(II) iyon konsantrasyonundaki çözeltide kalan oranın yüksekliğinden kaynaklanmaktadır[72].



Şekil 3.14. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi

3.2.3. Sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon termodinamiği

İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı, 25-55 °C aralığında incelenmiştir (Şekil 3.15). Elde edilen sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça kriyojellerin denge adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki bu önemli etkisinin sebebi, sıcaklığın artmasıyla adsorbat moleküllerinin kinetik enerjisinin artması ve adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda elverişli olmasının bir sonucudur [73].

Sıcaklıkla birlikte değişen adsorpsiyon verilerinin aşağıdaki denklemler kullanarak, Cu(II) iyonlarının indirgenmiş kriyojellerin üzerindeki adsorpsiyonu için termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) belirlendi:

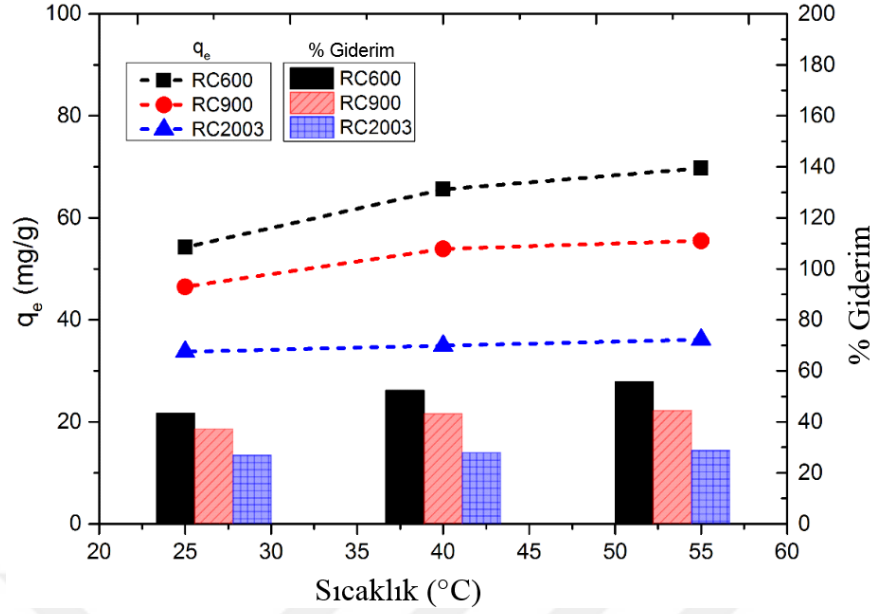
$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.2)$$

Burada K_L , Langmuir denge sabiti (L/mg), R gaz sabiti (8.314 J/mol K), T mutlak sıcaklık (K), ΔG° Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol) ΔH° , entalpi değişimi

(kJ/mol) ve ΔS° , entropi değişikliği (J/mol)'dir [74]. Bu değerleri kullanarak çizilen $\ln K_L$ 'ya karşılık $1/T$ grafiğinin eğiminden ΔH° değeri hesaplanırken, kesişim noktasından ΔS° değeri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için hesaplanmış ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerleri Tablo 3.3'te gösterilmektedir.

Elde edilen küçük pozitif ΔG° değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ve indirgenmiş kriyojellerde Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için çok az bir miktar enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Bu olay, Cu(II) iyonlarının indirgenmiş kriyojellere tutunma sürecinin endotermik reaksiyonla gerçekleştiğini gösteren pozitif ΔH° değerleri ile de desteklenmektedir. Yukarıda bölüm 3.2.'de belirtildiği ve aşağıdaki adsorpsiyon mekanizması bölümünde bahsedildiği üzere, bu çalışmada hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon birlikte meydana gelmiştir [75]. Ancak elde edilen ve 0-40 kJ/mol aralığında gelişen ΔH° değerleri tutunma işleminin çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon ile kontrol edildiğini göstermektedir. Ayrıca Tablo 3.3'ten ΔG° değerlerinin sıcaklıkla azalması adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu doğrulamaktadır. Tabloda sunulan ΔG° değerlerinden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun RC600 örneklere için daha elverişli olduğu görülmektedir. Bu durum indirgenmiş kriyojellerinin Cu(II) iyonları adsorpsiyon kapasitesini arttıran sekonder amin gruplarının bulunma oranının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. ΔS° değerinin pozitif olması, kriyojellerin ağır metal iyonlarına karşı ilgisini ya da katı/sıvı arayüzde düzensizliğin arttığını yansıtmakta ve adsorplanan metal iyonlarının serbestlik derecesinde bir artış yaşandığını göstermektedir. Diğer taraftan, olası negatif ΔS° değerleri de adsorpsiyon sürecinin entalpiye bağlı olarak gerçekleştiğini, adsorpsiyon sırasında katı/sıvı arayüzünde düzensizliğin azaldığını ve ağır metal iyonlarının katı fazdan sıvı faza geçiş yapmasını göstermektedir. Bu çalışmada, elde edilen pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon prosesinin Cu(II) iyonları/kriyojel arayüzünde artan düzensizlikte gerçekleştiğini göstermektedir [76].



Şekil 3.15. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Tablo 3.3. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyonu için termodinamik veriler

Parametreler	RC600			RC900			RC2003		
	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C
ΔG°	2,00	1,86	1,71	2,29	2,09	1,88	2,98	2,41	1,85
ΔH°		4,91			6,35			14,22	
ΔS°		9,76			13,63			37,73	

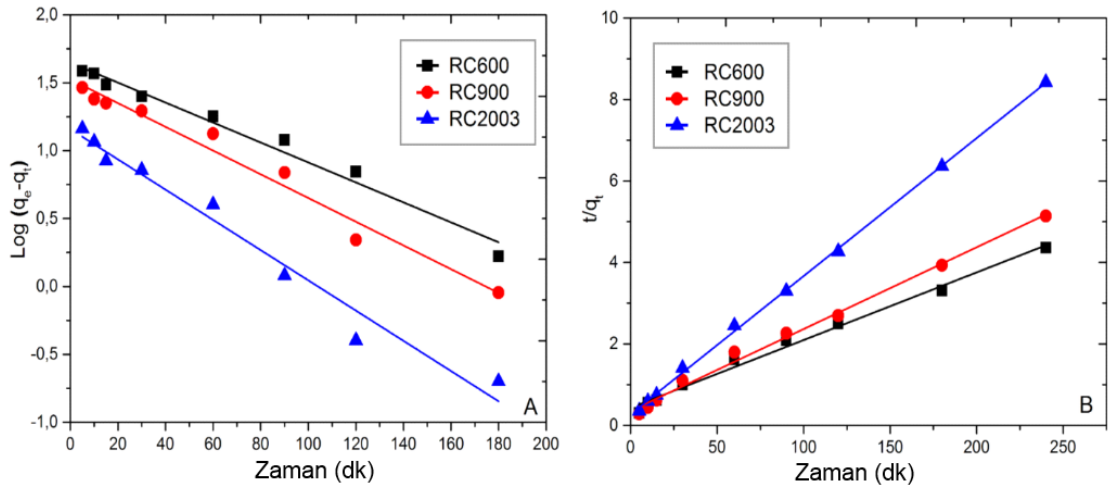
3.2.4. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları

Kinetik çalışmaları, adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasını sağlayarak daha büyük ölçekteki uygulamalarımızı tasarlamamızı kolaylaştıran yararlı bir araçtır. İndirgenmiş kriyojellerin yüzeyine Cu(II) iyonlarının adsorbe edilmesi yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece adsorpsiyon kinetiği modelleri yardımıyla incelenmiştir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3.3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

Sırasıyla, q_e ve q_t (mg/g) denge sırasındaki ve her hangi bir zamandaki t (dk) adsorpsiyon kapasiteleri, k_1 (dk^{-1}), yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, k_2 (g/mg dk), yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. Şekil 3.16A'da gösterildiği gibi, yalancı birinci dereceden için t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ çizilen grafiğinden, sırasıyla eğim ($k_1/2,303$) ve kesim noktası ($\log q_e$) belirlendi. Şekil 3.16B'de ise, yalancı ikinci dereceden için t 'ye karşılık t/q_t çizilen grafikten eğim ($1/q_e$) ve kesme noktası ($1/k_2 q_e^2$) bulunmuştur. Farklı kinetik parametrelerin kullanılmasıyla hesaplanan sonuçlar Tablo 3.4'te verilmiştir. Cu(II) iyonunun adsorpsiyonu için hesaplanan R^2 değerleri adsorpsiyonun yalancı birinci derece modele kıyasla yalancı ikinci derece modele daha uygun olduğunu yani beklendiği gibi kimyasal adsorpsiyonun daha etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük χ^2 değerlerinin yanında, $q_{e,bek}$ ve $q_{e,den}$ değerlerinin birbiri arasında uyumlu olması indirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.16. İndirgenmiş kriyojelin Cu(II) iyon adsorpsiyonu için A: yalancı birinci dereceden model B: yalancı ikinci dereceden model kinetik grafikleri

Tablo 3.4. İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Örnekler	Parametreler (birim)				
Yalancı birinci derece model:					
	k_1 (dk ⁻¹)	$q_{e,den}$ (mg/g)	$q_{e,bek}$ (mg/g)	R^2	χ^2
RC600	0,017	55,00	44,51	0,975	2,472
RC900	0,020	46,73	33,49	0,973	5,234
RC2003	0,026	34,10	18,41	0,967	9,777
Yalancı ikinci derece model:					
	$k_2 \times 10^{-4}$ (g/mg dk)	$q_{e,den}$ (mg/g)	$q_{e,bek}$ (mg/g)	R^2	χ^2
RC600	6,36	55,00	60,20	0,989	0,449
RC900	11,29	46,73	49,80	0,993	0,189
RC2003	41,40	34,10	32,52	0,999	0,035

3.2.5. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon mekanizması aşağıda verilen matematik formülasyonları ile birlikte partikül içi difüzyon ve Boyd modelleri kullanılarak incelendi.

$$q_t = k_{IP}t^{0.5} + C_b \quad (3.5)$$

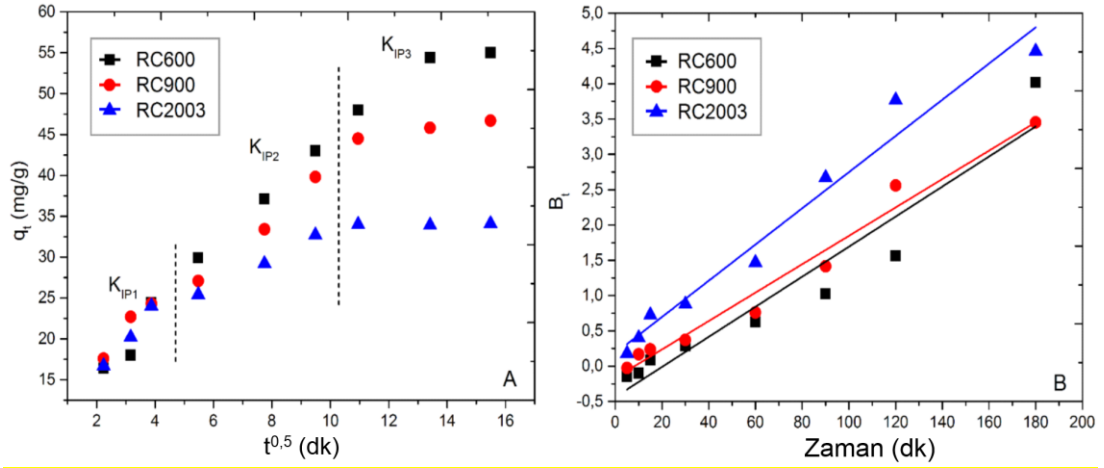
$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (3.6)$$

Burada, k_{IP} (mg/g dk^{0.5}), partikül içi difüzyon hızı sabiti, C_b , sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi veren sınır tabakası etkisi, F , herhangi bir zamanda adsorbe edilen çözeltinin fraksiyonudur. $q_t-t^{0.5}$, grafiğinden partikül içi difüzyon modeli için k_{IP} ve C_b değerleri hesaplanır. Cu(II) iyonu adsorpsiyon süreci üç aşamaya ayrılabilir [77]. Birinci aşama, film tabakasına doğru gelen iyon buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbent yüzeyine doğru ilerler (film difüzyonu). İkinci aşamada, iyon adsorbent parçacıkları içinde hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler (partikül difüzyonu). Son aşama ise, iyon adsorbentin aktif merkezlerine tutunur (denge). Şekil 3.17 A'da partikül içi difüzyon modeline göre çizilmiş grafikten bu üç aşamadaki, RC600, RC900 ve RC2003 kriyojelleri için, partikül içi difüzyon sabitleri (k_{IP}), sınır tabakası sabitleri (C_b) ve doğruların R^2 değerleri belirlenerek Tablo 3.5'te verilmiştir. Kriyojellerin üç aşamadaki çizilen doğrularının orjinden geçmemesi adsorpsiyon prosesinin çok basamaklı kontrol edildiğini göstermektedir. Bu grafikten elde edilen partikül içi difüzyon sabitlerinden (k_{IP}) k_{IP1}

değerinin diğer sabitlerden yüksek olması, en fazla adsorpsiyon prosesinin film difüzyon aşamasında gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun çoğunlukla bu aşamada yönetildiğini işaret etmektedir. Fakat bu grafikten elde edilen sınır tabakası sabitlerinin (C_b) k_{IP} değerlerinden yüksek olması, bu modelin hız sınırlandırıcı basamağı belirlemek için yeterli olmayacağını göstermiştir (Tablo 3.5). Bundan dolayı Boyd modeli adsorpsiyon sürecindeki hız sınırlandırıcı basamağı değerlendirmek amacıyla uygulanmıştır. Boyd modeline göre çizilen B_t-t grafiğinde (Şekil 3.17B), doğruların orjinden geçmemesi, indirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonlarını adsorpsiyon işlemindeki hız sınırlandırıcı basamağın film difüzyon basamağı yerine partikül difüzyon basamağının olduğunu göstermektedir. Ayrıca, R^2 değerlerinin (Tablo 3.5) partikül içi difüzyon modeline kıyasla Boyd modelinde daha yüksek olarak elde edilmesi, indirgenmiş kriyojellerde Cu(II) iyonlarının tutunma mekanizmasının Boyd modeline uyduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 3.5. İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonunun kinetik mekanizma verileri

Parametreler	RC600	RC900	RC2003
Partikül içi difüzyon			
k_{IP1} (mg/g t ^{0,5})	4,73	4,16	3,69
C_{b1} (mg/g)	4,98	8,67	5,57
k_{IP2} (mg/g t ^{0,5})	3,26	3,15	1,49
C_{b2} (mg/g)	11,96	9,60	13,07
k_{IP3} (mg/g t ^{0,5})	1,58	0,49	0,09
C_{b3} (mg/g)	31,54	39,21	27,13
R^2	0,965	0,942	0,940
Boyd modeli			
R^2	0,988	0,973	0,967



Şekil 3.17. İndirgenmiş kriyojeller için Cu(II) iyon adsorpsiyonu kinetik mekanizma grafikleri A: partikül içi difüzyon modeli B: Boyd modeli

3.2.6. İzoterm modelleri

Adsorbant ve Cu(II) iyonları arasındaki davranışı daha iyi açıklamak için sıcaklığa bağlı olarak dengedeki adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Temkin'in izoterm modelleri bu çalışmaya lineer olmayan regresyon ile uygulanmış, izoterm modellerinin deneysel verilere uygunluğu değerlendirilmiştir. 55 °C'deki R² değerlerine dayalı olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon incelemeleri, elde edilen deneysel veriler arasında daha yüksek bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Şekil 3.18A, B ve C, 55 °C'de Langmuir, Freundlich ve Temkin'in izotermine dayalı grafikleri temsil etmekte olup, belirlenen izoterm sabitleri de 'da listelenmiştir.

3.2.6.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonu ifade eder ve tüm adsorpsiyon noktalarının enerji açısından birbirine eş olduğunu, adsorpsiyonun yapısal olarak adsorbant üzerinde homojen gerçekleştiğini kabul eder [78]. Bu model aşağıdaki şekilde formülize edilmiştir:

$$q_e = \frac{V_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.7)$$

Burada C_e , Cu(II) iyonlarının denge halindeki konsantrasyonu (ppm), q_e , dengede adsorbe edilen Cu(II) iyonlarının miktarını (mg/g), V_m , tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L , Langmuir denge sabitini (L/mg) göstermektedir. Şekil 3.18A, B ve C’de görüldüğü gibi, Langmuir grafiği eğiminden indirgenmiş kriyojeller için yüksek K_L değerleri 55 °C’de 0,34 ile 0,47 L/mg aralığında hesaplanmıştır. Bu K_L değerleri indirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonları için yüksek afiniteye sahip olduğunu gösterirken, RC600, RC900 ve RC2003 kriyojelleri için tek katmanlı maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 68,57; 54,62 ve 35,19 mg/g olarak belirlenmiştir.

3.2.6.2. Freundlich izotermi

Bu izoterm yüzey adsorpsiyon noktalarında heterojen ya da değişken affinite de adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade eder. Ayrıca, Freundlich izotermi, ağır metal iyonlarının kriyojel yüzeyine çok katmanlı adsorpsiyonunu tarif etmektedir. Bu modelin lineer olmayan hali aşağıdaki gibidir [79].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Burada q_e , denge halinde adsorplanan Cu(II) iyon miktarı (mg/g); C_e , Cu(II) iyon denge konsantrasyonu (ppm); K_F , Freundlich denge sabiti (mg/g)(L/g) ve $1/n$ adsorpsiyon yoğunluğu olarak belirtilmiştir. Adsorpsiyon süreci, adsorpsiyon yoğunluğu ($1/n$) 0,1 ve 1 aralığında olduğunda heterojen olarak gerçekleştiğini söylemektedir. Bu koşullar altında ağır metalin kriyojel yüzeyine adsorpsiyonu heterojen gerçekleşir. Diğer taraftan, $1/n$ değerlerinin daha küçük elde edilmesi ağır metal iyonu ile kriyojel yüzeyi arasında daha fazla etkileşim olduğunu gösterirken, $1/n$ değerinin 1’e eşit olduğu durumda tüm adsorpsiyon noktalarında adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu lineer adsorpsiyonu göstermektedir. Tablo 3.6’den görüldüğü üzere, RC600, RC900 ve RC2003 için 55 °C’de Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda $1/n$ değerleri sırasıyla 0,28, 0,22 ve 0,17 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen bu $1/n$ değerleri adsorpsiyonun kriyojel yüzeyinde heterojen gerçekleştiğini göstermektedir.

3.2.6.3. Temkin izotermi

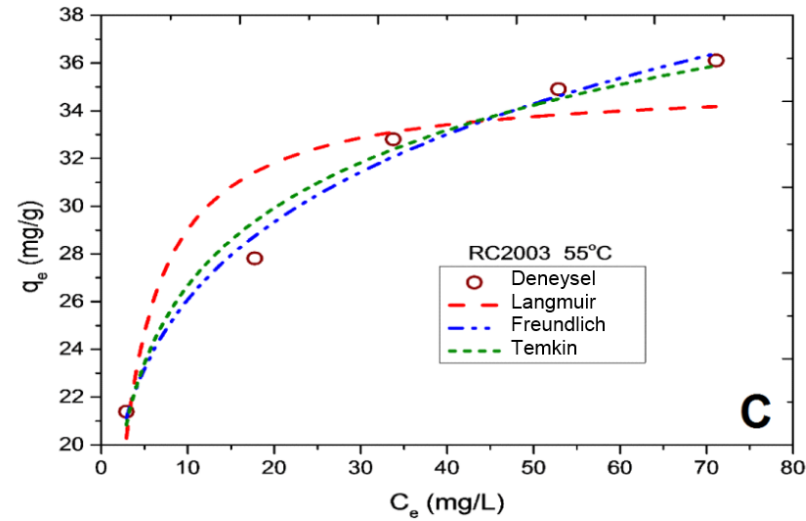
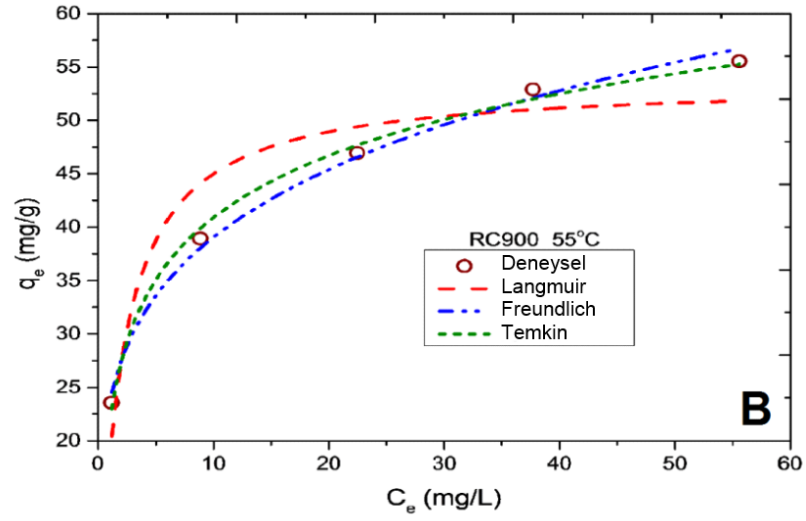
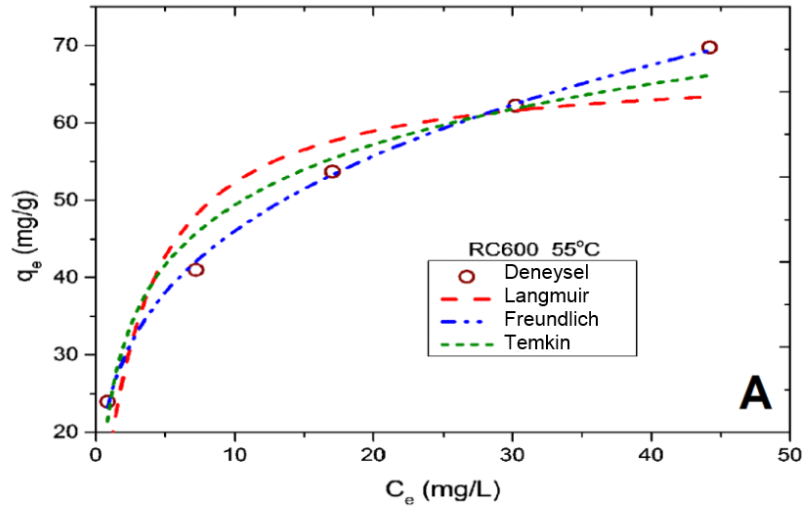
Temkin izotermi ağır metal iyonu ve adsorbent etkileşimlerinin etkisini tarif eder. Temkin izotermine göre ağır metal iyonları arasında mevcut olan adsorpsiyon ısısı, adsorbant katmanında logaritmik modelden ziyade doğrusal biçimde azalma göstermektedir. Bu modelin formülü aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (3.9)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (3.10)$$

Burada q_e , denge halinde adsorplanan Cu(II) iyon miktarını (mg/g); C_e , Cu(II) iyon denge konsantrasyonunu (ppm); A_T , Temkin adsorpsiyon potansiyelini (L/mg) ve B , Temkin sabitini göstermektedir. Şekil 3.18A, B ve C, indirgenmiş kriyojellerin 55 °C’de Cu(II) iyon adsorpsiyonu için Temkin izoterminin lineer olmayan eğrisini göstermektedir.

Temkin sabitleri A_T ve B , Şekil 3.18’deki grafiklerin eğimi ve doğruyu kesme çizgisi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen değerler, Tablo 3.6’da gösterilmiştir. Temkin sabiti, B , RC600, RC900 ve RC2003 için sırasıyla 12,41, 9,22 ve 5,17 J/mol olarak tespit edilmiştir. Tablo 3.6’da incelenen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine dayalı olarak elde edilen yüksek belirleme katsayısı (R^2) ve düşük Ki-kare test (χ^2) değerleri, Freundlich ve Temkin modellerinin Cu(II) iyonlarının indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonuna ilişkin deneysel verilere en uyumlu modeller olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.18. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm grafikleri (55 °C) A: RC600, B: RC900 ve C: RC2003

Tablo 3.6. Farklı izoterm modellerinin parametre verileri ve hata analizleri

Parametreler	RC600			RC900			RC2003		
	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C	25°C	40°C	55°C
Langmuir Model:									
V_m	53,82	63,73	67,57	46,54	53,24	53,62	33,46	33,98	35,19
K_L	0,45	0,35	0,34	0,41	0,42	0,52	0,28	0,46	0,47
R_L	0,04	0,06	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,03
R^2	0,919	0,833	0,809	0,956	0,918	0,880	0,87	0,846	0,824
χ^2	2,83	6,29	6,52	4,15	2,95	1,89	4,15	4,77	6,42
Freundlich Model:									
$1/n$	0,22	0,27	0,28	0,19	0,22	0,22	0,20	0,16	0,17
K_F	23,50	23,00	24,38	20,97	22,43	23,64	14,53	17,35	17,64
R^2	0,967	0,999	0,997	0,966	0,984	0,992	0,99	0,980	0,984
χ^2	0,22	0,20	0,72	0,17	0,53	0,31	0,27	0,61	0,55
Temkin Model:									
A_T	11,31	6,93	8,01	12,44	9,73	13,16	10,13	33,10	29,23
b_T	290,9	228,2	219,8	349,4	288,8	295,7	492,0	557,8	527,3
B	8,52	11,40	12,41	7,09	9,01	9,22	5,04	5,10	5,17
R^2	0,991	0,966	0,954	0,994	0,998	0,995	0,98	0,973	0,972
χ^2	1,45	1,38	1,01	0,55	0,26	0,89	0,59	0,83	1,03

3.2.7. Adsorbant karşılaştırması

Tablo 3.7’de indirgenmiş kriyojellerin ve benzer adsorbantların Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır [80-83]. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyon adsorpsiyon kapasitesinin benzer adsorbantlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 3.7. Farklı adsorbantların Cu(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbantlar	pH	Maks. q_e (mg/g)	Referans
Poli(etilenimin- fonksiyonel hidrojel	5,5	40,00	[80]
Poli(N-izopropilakrilamid) kopolimer hidrojeli	5,0	24,40	[81]
Poli(etilen imin)/ poli(metil methakrilat) mikro kürecik	5,5	17,50	[82]
Poliimidazol kriyojel	5,5	2,50	[83]
RC600	5,5	55,00	Bu çalışma
RC900	5,5	46,73	Bu çalışma
RC2003	5,5	34,10	Bu çalışma

3.2.8. Geri kazanım çalışmaları

İndirgenmiş kriyojellerin yeniden kullanılabilirliği, elverişli koşullar altında bağlı olan Cu(II) iyonlarının ayrışmasının ne kadar kolay olduğuyla ilgilidir. Tablo 3.8’de indirgenmiş kriyojeller için ayrışma ve geri kazanım verileri sunulmaktadır. Gözlemlendiği üzere RC600, RC900 ve RC2003 için sırasıyla %56,3, %61,5 ve %69,2 olarak değişen, yüksek geri kazanım yüzdeleri elde edilmiştir. Kriyojeller ile Cu(II) iyonları arasındaki etkileşim, amin içeriği ile birlikte artmaktadır. RC600 kriyojelindeki geri kazanım yüzdesi, yüksek amin içeriğinden dolayı, diğer kriyojellere göre azdır. Öte yandan, bu geri kazanım yüzdeleri Cu(II) iyonlarının seyreltik asit yardımıyla, Cu(II) iyonları ve ligandlar (NH ve -O-) arasındaki koordinasyon bağlarının kırılarak, indirgenmiş kriyojellerden kolaylıkla ayrıştığına göstermektedir. Fakat, Cu(II) iyonlarının geri kazanımı, indirgenmiş kriyojeller ile oluşturduğu kimyasal bağlı komplekslerden dolayı tamamen gerçekleşmemektedir.

Tablo 3.8. İndirgenmiş kriyojellerin Cu(II) iyonları için desorpsiyon ve geri kazanım çalışmaları

Kriyojeller	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Desorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Geri kazanım oranı (%)
RC600	54,24	30,51	56,33
RC900	46,58	28,60	61,54
RC2003	33,40	23,17	69,27

3.3. Jeffamin-1,6-Diaminohekzan Bazlı Kriyojellerin Optimizasyonu

3.3.1. Kriyojel sentez optimizasyonu

Son yıllarda çok değişkenli istatistiksel yöntemlerde, değişkenler arasındaki etkileşimi tanımlamak amacıyla, tek değişkenli optimizasyon teknikleri tercih edilmektedir. Bu tekniklerin en büyük tercih sebebi çalışmaların süresini ve maliyetini azaltmak için faydalı olmalarıdır. Yanıt yüzeyleri belirlemek amacıyla uygulanan en yaygın yanıt yüzey metodları (RSM); Box-Behnken tasarımı (BBD), Doehlert tasarımı, merkezi kompozit tasarımı (CCD) ve karışık tasarımlardır. Bunlardan CCD iki yönlü faktör etkileşimi seçeneğine göre çok daha esnek olması ve 5 farklı ($\alpha+$, 1, 0, -1, $\alpha-$) faktör düzeyinde çalışmasından dolayı daha çok tercih edilir.

Bu çalışmada deneysel veriler (Tablo 3.9) Design-Expert 9 yazılımı (Stat-Ease Inc., ABD) tarafından üretilen ikinci dereceden polinom denklemine uyacak şekilde yanıt yüzey metodunun (RSM) merkez kompozit dizaynı (CCD) aracılığıyla analiz edildi. İkinci derece katsayılar çoklu regresyonlarla elde edildi. Modelin uyumluluğu belirlenen katsayılar ve ANOVA kullanılarak değerlendirildi. Kuadratik CCD modeli aşağıdaki denklem kullanıldı:

$$Y = \beta_0 + \beta_i A + \beta_j B + \beta_{ij} AB + \beta_{ii} A^2 + \beta_{jj} B^2 \quad (3.11)$$

Burada Y, tepki faktörü, A ilk bağımsız faktör, β_0 kesişim, β , i ve j faktörleri için kuadratik katsayısı β_{ij} , i ve j arasındaki etkileşim için doğrusal model katsayısıdır.

Toplamda 13 deneysel çalışma yapıldı ve sonuçlar analiz edildi. Değerlendirilen tam modelin katsayıları, iki doğrusal katsayının (A, B), iki kuadratik katsayının (A^2 , B^2) ve bir çarpım katsayısının (AB) önemli olduğunu gösterir (Tablo 3.9 ve Tablo 3.10).

Tablo 3.9. Jelleşme oranı ve Cu(II) adsorpsiyonu için deneysel veriler ve yanıt verileri

Deney No.	Bağımsız faktörler		GP (%)		q _e of Cu ²⁺ (mg/g)	
	A	B	Beklenen	Deneysel	Beklenen	Deneysel
1	0	- α	63,3	62,4	66,3	60,7
2	0	0	73,8	73,2	102,5	102,6
3	0	0	73,8	74,0	102,5	102,5
4	-1	-1	63,0	63,5	64,2	68,3
5	+ α	0	74,6	75,4	93,3	91,2
6	0	+ α	76,0	75,7	113,6	116,1
7	0	0	73,8	73,8	102,5	103,2
8	-1	1	69,9	70,7	96,0	94,3
9	0	0	73,8	73,5	102,5	101,4
10	- α	0	68,0	68,1	74,4	73,2
11	1	-1	72,2	71,5	76,1	80,9
12	0	0	73,8	74,6	102,5	102,7
13	1	1	76,7	76,3	111,1	110,2

CCD kuadratik model için ANOVA tablosu Tablo 3.10'da gösterilmiştir. Denklem 3.11 ile tanımlanan CCD modeli katsayıları da incelenmiştir. Cu(II) iyon adsorpsiyonu ve jel verimi (GP) için, tahmin edilen R² değerleri sırasıyla 0,8211 ve

0,9023, düzeltilmiş R^2 değerleri ise sırasıyla 0,9562 ve 0,9702 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerler, bu çalışmada kullanılan CCD kuadratik modelinin geçerli olduğunu göstermektedir. P-değeri doğrusal katsayıların tümünün kuadratik ve çapraz çarpım terimlerinden daha önemli olduğunu göstermiştir. Bu modelin ANOVA verilerine göre, sentez parametreleri arasındaki zincir uzatıcının seçilen aralıklarında gerek adsorpsiyon kapasitesi gerekse jelleşme oranı için etkili bir parametredir (Tablo 3.10).

Tablo 3.10. Jelleşme oranı ve Cu(II) adsorpsiyonu için ANOVA istatistik verileri

Kaynak	Kareler toplamı (q_e)	Kareler toplamı (GP)	Serbestlik derecesi	P-değeri (q_e)	P-değeri (GP)
Model	3388,25	236,35	5	< 0,0001	< 0,0001
A-Çapraz bağlayıcı	363,90	69,03	1	0,0011	0,0002
B-Zincir uzatıcı	2232,70	121,94	1	< 0,0001	< 0,0001
AB	2,72	1,44	1	0,6573	0,3349
A^2	609,30	6,08	1	0,0002	0,0709
B^2	272,50	41,25	1	0,0024	0,0009
Artık	88,84	9,40	7		
Saf hata	1,75	1,13	4		
Toplam	3477,09	245,75	12		

Kriyojellerin sentezlendiği son belirlenmiş yanıt model denklemleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir.

$$GP (\%) = 73,82 + 2,94A + 3,90B - 0,60AB - 0,93A^2 - 2,44B^2 \quad (3.12)$$

$$Cu^{2+} (\text{mg/g}) = 7102,48 + 6,74A + 16,71B + 0,82AB - 9,36A^2 - 6,26B^2 \quad (3.13)$$

3.3.1.1. Çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı oranlarının jel fraksiyonu üzerine etkisi

Şekil 3.19A, farklı çapraz bağlayıcı (%5-15) ve zincir uzatıcı ajan oranlarının (%10-30) kriyojel sentezi üzerindeki etkisini göstermektedir. Çapraz bağlayıcı içeriğindeki artış beklendiği gibi kriyojellerin jel veriminde (GP) lineer bir artışa neden olmuştur.

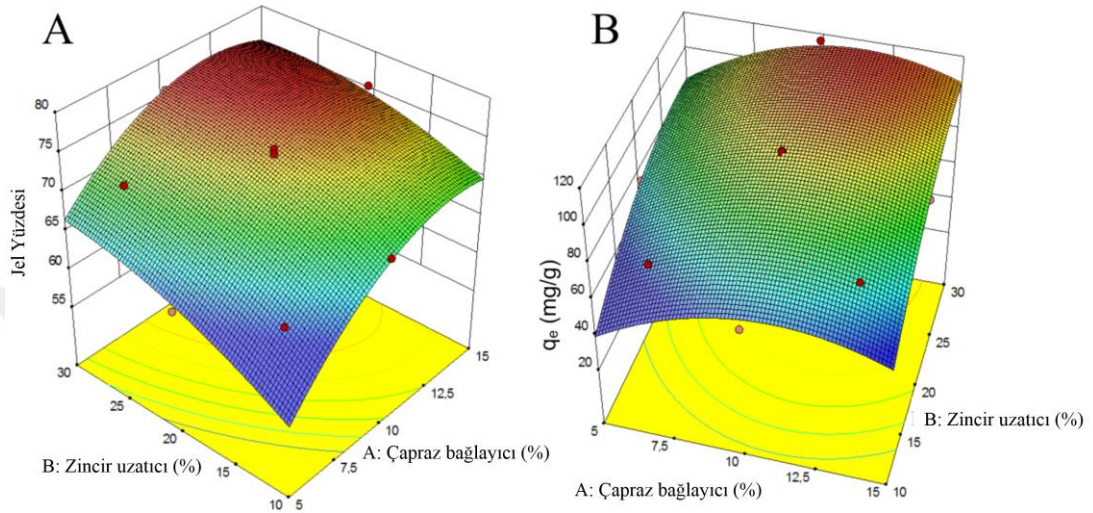
Bu artış, daha önceki çalışmalarla kanıtlandığı gibi artan çapraz bağ yoğunluğuna bağlanmıştır [84]. Ayrıca, zincir uzatıcı ajanın oranındaki artış GP'yi arttırmıştır. Bu artış, amin içeriğinin artmasıyla 1:1 oran kullanıldığı için birlikte artan glutaraldehit miktarına bağlı olarak açıklanabilir. Glutaraldehit, reaksiyon esnasında yan reaksiyonlarla dimer ve trimer gibi bazı oligomerik formlar oluşturarak kriyojellerdeki çapraz bağlanma yoğunluğunu ve dolayısıyla GP'yi artırır [39]. Kriyojellerin sentezi için en uygun koşullar, A= %15 ve B= %30 olarak saptanmış ve bu koşullar altında beklenen teorik GP, Y= %75,6 olmuştur.

3.3.1.2. Çapraz bağlayıcının ve zincir uzatıcı oranının Cu(II) iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Şekil 3.19B, sabit pH (5,5), sıcaklık (25 °C), dozaj (80 mg), başlangıç ağır metal konsantrasyonu (100 mg/L) ve temas süresi (3 saat) koşulları altında çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı oranının Cu(II) iyonları adsorpsiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Zincir uzatıcı oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi 60'dan 116 mg/g'ye yükselmiştir. Bu da, Cu(II) iyonlarının bağlanma eğilimi olduğu amin içeriğinin, zincir bağ oranı (%10-30) ile birlikte artmasından dolayıdır. Öte yandan, kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesinde çapraz bağ oranına bağlı olarak artış ve azalma gözlemlenmiştir. Düşük çapraz bağlayıcı oranında adsorpsiyon kapasitesindeki artış, zincir uzatıcı oranı ile artan amin içeriğine atfedilmiştir. Yüksek çapraz bağlayıcı oranında adsorpsiyon kapasitesindeki azalma ise çapraz bağlayıcı yoğunluğundaki artışa, dolayısıyla Cu²⁺ iyonunun kriyojel aktif alanlarına erişiminin sınırlandırılmış olmasına bağlanmıştır. Kriyojeldeki maksimum Cu(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi A= %11,5 ve B= %30 değerleri için 115 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine göre optimize edilmiş indirgenmiş kriyojele JH600-30 kodu verilmiştir.

Modelin beklentisinin doğrulanması için kriyojel sentezinde optimum tepkime koşulları iki bağımsız tekrar olarak uygulanmıştır. Değerlendirme, yanıt yüzeyi metodunun uygun deney tasarımıyla birlikte kriyojel sentezinde süreci etkileyen faktörlerin optimize edilmesinde etkin biçimde uygulanabileceğini göstermiştir. Bu çalışma, kriyojelin adsorpsiyon kapasitesini değişken çapraz bağlayıcı ve zincir

uzatıcı oranına bağlı olarak arttırmak için gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla ideal tutunma koşullarına sahip olarak seçilen kriyojel sonraki uygulamalarda kullanılmıştır.



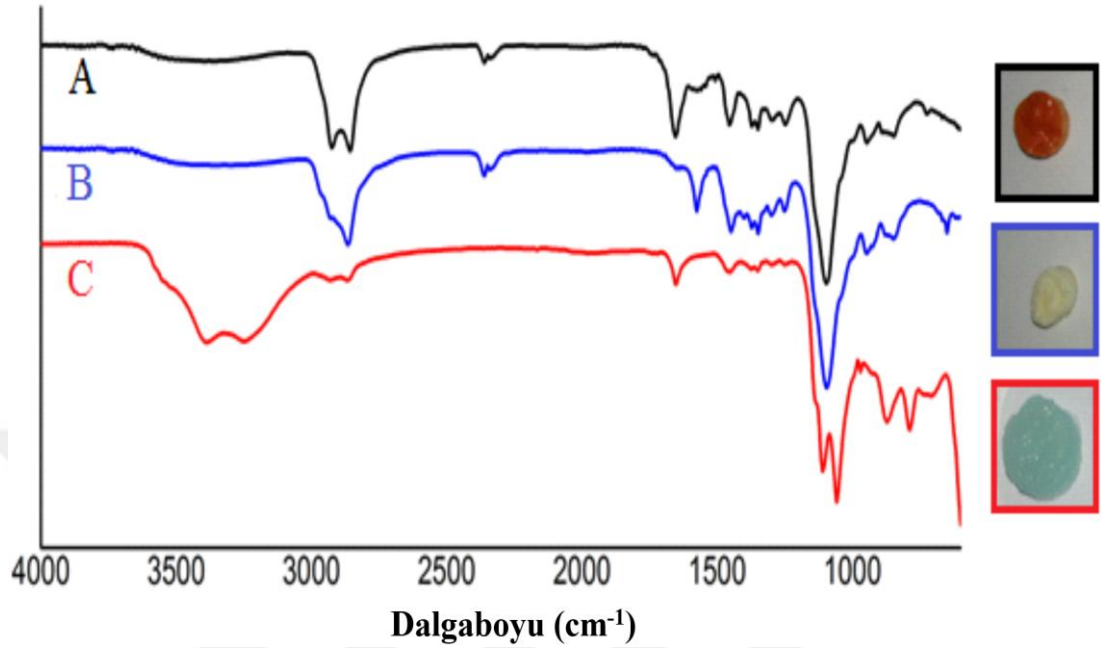
Şekil 3.19 Çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı oranlarının değişimiyle oluşan 3 boyutlu grafikler A. Jelleşme oranı B. Adsorpsiyon kapasitesi

3.3.2. Adsorbant karakterizasyonu

3.3.2.1. FTIR karakterizasyonu

Jeffamin bazlı optimize edilmiş kriyojelin (JH600-30) indirgeme öncesi, indirgeme sonrası ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrası kimyasal yapı analizleri FTIR spektrum yardımıyla Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Bu çalışmada elde edilmiş optimize kriyojelin spektrumundaki 1100 cm^{-1} civarındaki pikler eterik (C-O-C) gerilme titreşimini gösterirken, 1590 cm^{-1} ’de yer alan pik ise Jeffamin ED600 ve 1,6-diaminohekzanın pirimer aminlerini (NH_2) göstermektedir. Glutaraldehit ilavesi ile 1650 cm^{-1} ’de imin bağlarının (C=N) oluşumu gözlemlenirken, NaBH_4 kullanılarak gerçekleştirilen indirgeme sonucu bu imin pikinin karakteristik ikincil amin piki olan 1570 cm^{-1} ’e kaydığı görülmüştür. Bu indirgenmiş kriyojelin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 3446 cm^{-1} (Cu(II) kordinasyonu bağlantılı N-H inter ve intra-hidrojen bağları) ve 1640 cm^{-1} (N-H bükülme) civarında yer alan pikler ile doğrulanmıştır.

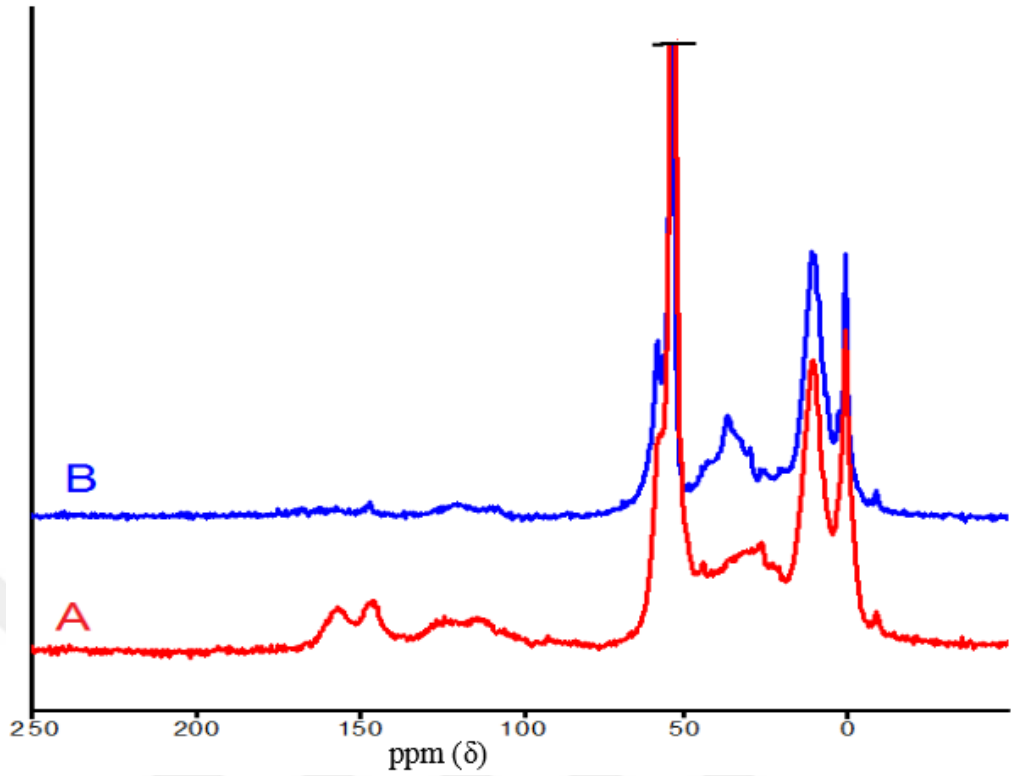
Ayrıca optimize edilmiş indirgenen kriyojellerin indirgeme ve Cu(II) iyonu adsorpsiyon prosesleri sırasındaki renk değişimleri de Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Kriyojellerin FTIR spektrumları ve görüntüleri A. Optimize JH 600-30, B. Optimize indirgenmiş JH600-30, C. Optimize indirgenmiş ve Cu(II) iyonu adsorplanmış

3.3.2.2. ¹³C-NMR karakterizasyonu

Şekil 3.21 optimize edilmiş kriyojelin (JH600-30) indirgenme öncesi ve sonrası ¹³C-NMR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumlarda kriyojel içerisinde yer alan propilen glikolün CH₃ grupları 18,2 ppm civarında, 1,6-diaminohekzan metilenik grupları 25-40 ppm civarında geniş bir pik olarak, Jeffamin metilenik grupları ise 53,3-57,4 pm civarında tespit edilmiştir. 110,8 -126,5 ppm arasındaki pik GA’in yan reaksiyonlarından kaynaklanan çift etilenik gruplarına (C=C) ve 156,3 ppm ve 146,5 ppm’de yer alan piklerin ise imin bağına (N=C) ait olduğu tesbit edilmiştir [55, 56]. Optimize edilmiş Jeffamin kriyojelinin indirgeme sonrası imin piklerindeki azalma indirgeme işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir [57].



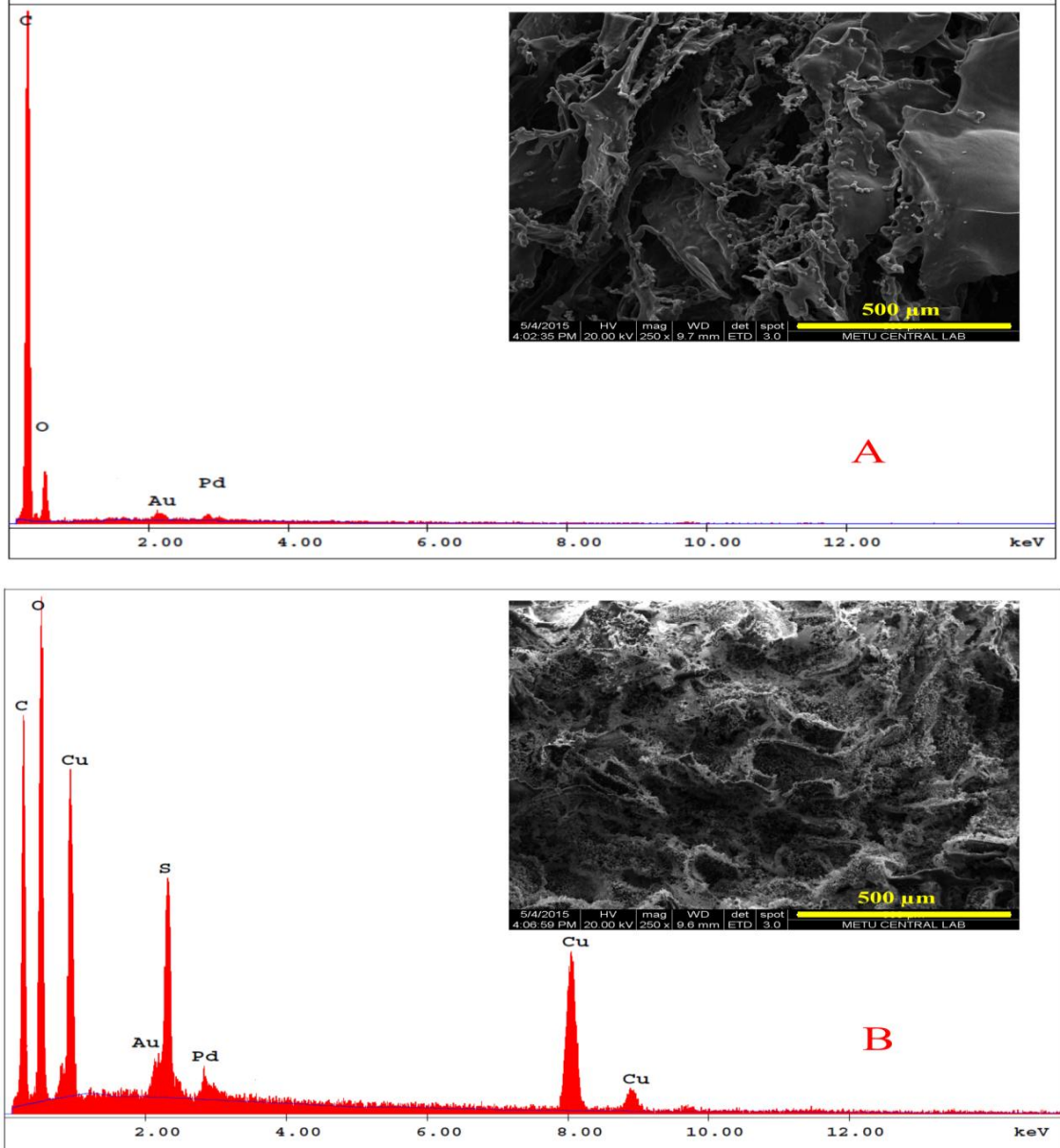
Şekil 3.21. Optimize JH600-30 kiyojelinin A: indirgeme öncesi B: indirgeme sonrası ^{13}C -NMR spektrumları

3.3.2.3. SEM-EDX karakterizasyonu

Birinci kısım denemelerinde, imin fonksiyonel grubu içeren Jeffamin kriyojellerin ağır metal adsorpsiyon özellikleri indirgeme yöntemiyle incelenmiş ve ayrıca indirgenme yoluyla daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Bu kısımda ise aktif alan oranı 1,6-diaminohekzan yardımıyla artırılıp indirgeyerek Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna göre optimize edilmiştir. Optimize edilmiş kriyojellerdeki adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum Şekil 3.22’de optimize edilmiş indirgenmiş kriyojelin (JH600-30) Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen SEM-EDX analizi ile kanıtlanmıştır.

Optimize edilmiş indirgenmiş kriyojelin makrogözenekli yüzey doğası, Şekil 3.22A doğrulanmıştır. Bunun yanında, optimize edilmiş kriyojelin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasında yüzey morfolojisinde belirgin bir değişiklik gözlenmiştir. Şekil 3.22’de sunulan EDX analizine göre, optimize edilmiş indirgenmiş kriyojelin

yüzeyinde Cu(II) iyon oranının, önceki çalışmamızda elde edilen oranın (RC600-19,56 kütlece %) iki katı olduğu kütlece % 39,6'a tekabül ettiği saptanmıştır. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonundaki bu önemli artış, optimize indirgenmiş kriyojellerin yapısına katılan 1,6-diaminohekzanın etkisine bağlanmıştır.

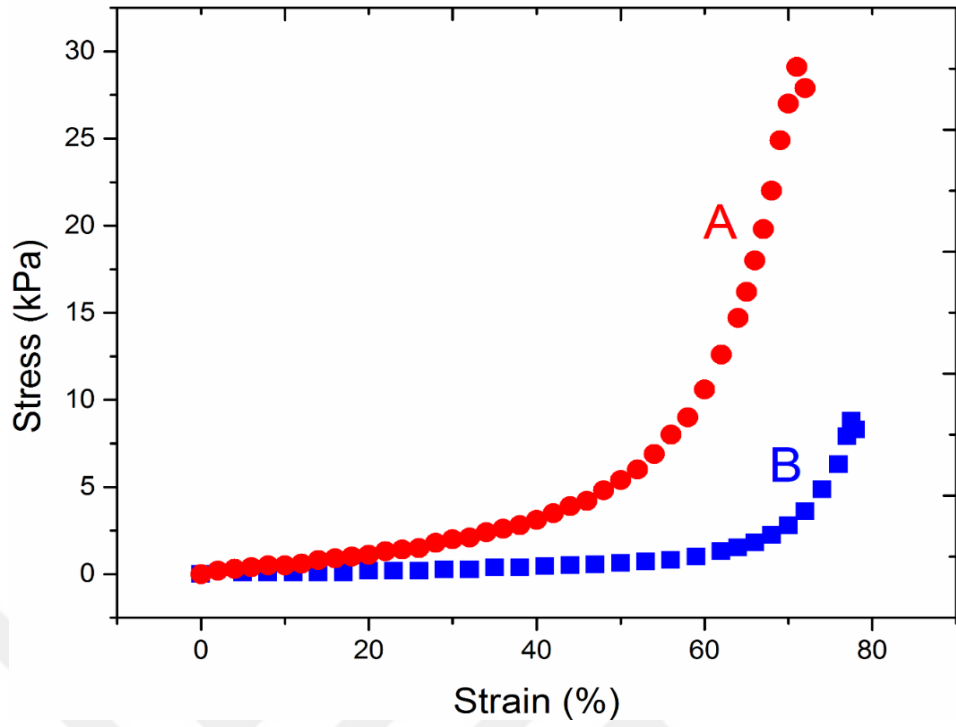


Şekil 3.22. Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin A: Adsorpsiyon öncesi B: Adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü ve EDX spektralleri

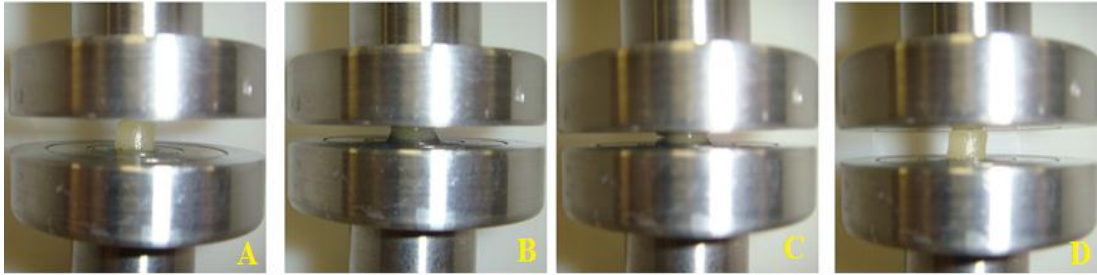
3.3.2.4. Sıkıştırma analizi

Optimize indirgenmiş kriyojellerin mekanik mukavemetlerini belirlemek amacıyla uygulanan tek eksenli kuvvet ile sıkıştırılarak kriyojellerin birim yer değiştirmeye karşı gerilme eğrisinde elde edilen grafiğin eğimi yardımıyla basma modülü hesaplanmıştır. (Şekil 3.23). Kriyojelin yapısındaki 1,6-diaminohekzan molekülünün etkisini belirlemek amacıyla optimize edilmiş kriyojelin basma modülü ile bir önceki çalışmada elde etmiş olduğumuz kriyojelin (RC600) basma modülü karşılaştırılmıştır. Analizde kriyojeller herhangi bir deformasyon olmaksızın orijinal uzunluğunun % 70'ine kadar sıkıştırılmıştır. Bu sıkıştırma analizi sonucunda basma modülü RC600 ve optimize kriyojel için sırasıyla 0,08 ve 0,32 kPa olarak bulunmuştur. Optimize indirgenmiş kriyojelin daha yüksek basma modül göstermesinin sebebi, 1,6-diaminohekzan miktarıyla birlikte artan glutaraldehit miktarıdır. Ayrıca sıkıştırma deneyinde, JH600-30 kriyojeli üzerinden kuvvetin kaldırılmasıyla birlikte RC600 kriyojeline göre 1,6-diaminohekzanın da etkisiyle orijinal şekline daha hızlı dönmektedir. Bu deney sonucunda optimize indirgenmiş kriyojel gerek basma modül ve gerekse eski haline dönme özellikleriyle daha yüksek mekanik mukavemet göstermiştir. Optimize kriyojellerin esnekliğinin ve elastikiyetinin artması, adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğini de arttıracaktır.

Şekil 3.24, optimize indirgenmiş kriyojelin sıkıştırma anında sergilediği davranış ve kuvvetin geri çekilmesiyle kriyojelin iyi mekanik dayanım gösterdiğini teyit eden orijinal şekline geri dönüşünü gösteren görüntüleri göstermektedir.



Şekil 3.23. A. RC600 ve B. Optimize indirgenmiş kriyojelin sıkıştırma testi karşılaştırılması



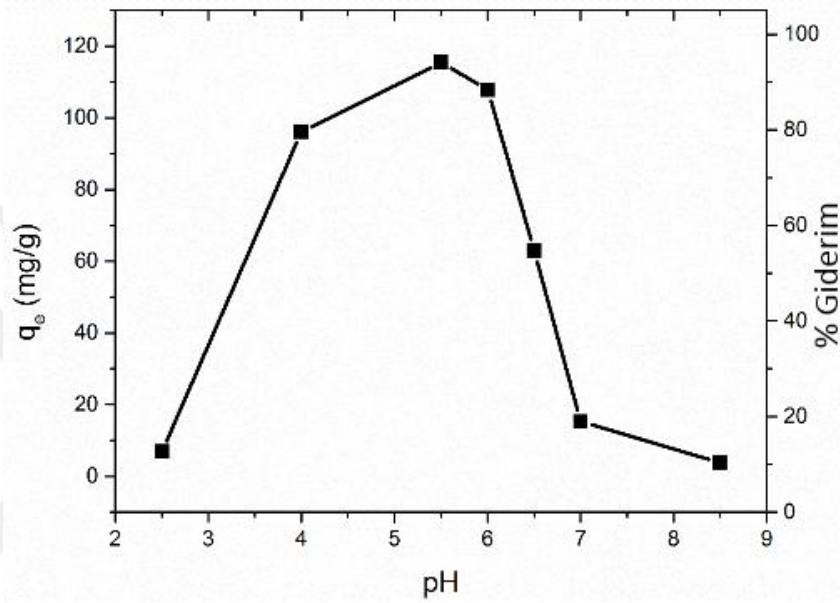
Şekil 3.24. Optimize JH600-30 kriyojelinin A. Sıkıştırma öncesi B. ve C. sıkıştırma anında ve D. sıkıştırma sonrası görüntüleri

3.3.3. Adsorpsiyon incelemesi

3.3.3.1. Başlangıç pH'sının etkisi

Optimize edilmiş kriyojel (JH600-30) için pH'ın (2,5-8,5) Cu(II) iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon prosesinin kuvvetli bir şekilde pH'ya bağlı olduğu kanıtlanmıştır (Şekil 3.25). Optimize edilmiş indirgenmiş kriyojellere Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu, artan pH ile birlikte artmış ve maksimum adsorpsiyon kapasite değeri pH 5,5'te elde edilmiştir. Cu(II) iyon adsorpsiyonundaki

artış, adsorpsiyon bölgelerindeki pozitif yük konsantrasyonunun azalması ile elektrostatik itme kuvvetlerindeki azalmadan kaynaklanmaktadır. Daha yüksek pH değerinde ($pH > 5,5$) Cu(II) iyonlarının $Cu(OH)_2$ olarak çökmesine bağlı olarak Cu(II) iyon adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir [67, 85]. Bu çalışma sonucunda optimize edilmiş indirgenmiş kriyojelin Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin pH 5,5’de 118 mg/g olduğu belirlenmiştir.

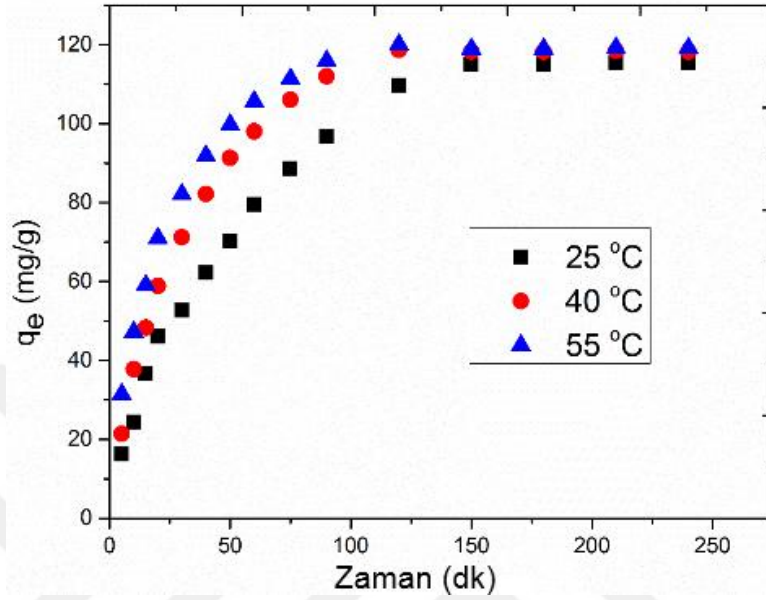


Şekil 3.25. Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna pH etkisi

3.3.3.2. Temas süresinin etkisi

Şekil 3.26, optimize indirgenmiş kriyojenin (JH600-30) 25, 40 ve 55 °C’lik değişen sıcaklıklarda, 5 ile 240 dakika arasındaki Cu(II) iyon çözeltilerindeki adsorpsiyon kapasitesinin değişimini göstermektedir. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin, temas süresiyle arttığı ve 150 dakika sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Cu(II) iyon adsorpsiyon kapasitesinin başlangıçtaki artışı, yeterli boş aktif bölgenin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Aktif bölgelere iyonların dolmasıyla birlikte, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu zamanla azalmıştır [86]. Temas süresinin daha da artmasının, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu arttırmadığı saptanmıştır. Bu nedenle, Cu(II) iyonlarının JH600-30 kriyojeli tarafından uzaklaştırılabilmesi için gerekli maksimum temas süresi 150 dakika olarak

belirlenmiştir. Optimize indirgenmiş kriyojelin maksimum denge adsorpsiyon kapasitesi 25, 40 ve 55 ° C sıcaklıkları için sırasıyla 115,42, 118,24 ve 119,13 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.26. Optimize indirgenmiş JH600-30 kriyojelinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna farklı sıcaklıklarda temas süresi etkisi

3.3.4. Adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve optimizasyonu

Adsorpsiyon süreci, kriyojel dozajının, başlangıç ağır metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklığın farklı bağımsız parametreleri için Design-Expert 9.0 programı yardımıyla yanıt yüzey methodunun (RSM) merkez kompozit dizaynı (CCD) kullanılarak optimize edilmiştir. CCD’de ikinci dereceden polinom modelinin kullanılması deney sayısının azaltılmasına, dolayısıyla doğrusal, kuadratik etkilerin ve birinci dereceden etkileşimlerin daha iyi tahmin edilmesine yardımcı olmuştur [16, 87]. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için kuadratik modelin CCD tasarımı 20 adet deneyden oluşmaktadır. Daha kesin ve doğru sonuçlar elde etmek için kullanılan ikinci dereceden polinom modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilmektedir:

$$Y = \beta_o + \beta_i A + \beta_j B + \beta_k C + \beta_{ij} AB + \beta_{jk} BC + \beta_{ik} AC + \beta_{ii} A^2 + \beta_{jj} B^2 + \beta_{kk} C^2 \quad (3.14)$$

Burada Y, tepki faktörü β , i ve j faktörleri için kuadratik katsayısı, A, B ve C ise değerlendirilen modelin değişkenlerini temsil etmektedir. Tablo 3.11 deney tasarımına göre faktör ayarlarını ve sonuçlarını göstermektedir. Tasarlanan tüm deneyler elde edilen sonuçların çoklu regresyonu ile analiz edilmiştir.

Tablo 3.11 JH600-30 kriyojelinin Cu(II) adsorpsiyonu için CCD deneysel ve yanıt verileri

Deney No	Bağımsız Faktörler			Deneysel q_e (mg/g)	Beklenen q_e (mg/g)
	A	B	C	Y	Y
1	-1	-1	+1	115,1	113,7
2	-1	-1	-1	71,3	71,1
3	0	0	0	76,4	76,3
4	+1	+1	-1	48,8	48,6
5	0	0	0	76,5	76,3
6	0	+ α	0	56,2	56,3
7	+1	-1	+1	119,6	117,1
8	0	0	0	76,3	76,3
9	0	0	0	76,6	76,3
10	+1	-1	-1	73,4	72,7
11	0	- α	0	104,2	106,3
12	0	+1	-1	47,8	48,7
13	- α	0	0	76,1	76,3
14	-1	+1	+1	79,3	78,4
15	0	0	+ α	105,3	108,2
16	+1	+1	+1	81,3	79,9
17	+ α	0	0	76,8	78,9
18	0	0	- α	46,5	45,9
19	0	0	0	76,2	76,3
20	0	0	0	76,4	76,3

Elde edilen tepki faktörü, Y, ile kodlanmış formdaki A, B ve C bağımsız değişkenleri arasındaki ilişki aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilmiştir. Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'de görüldüğü gibi polinom denklemi, üç lineer katsayıya (A, B, C), üç kuadratik katsayıya (A^2 , B^2 , C^2) ve üç çarpım katsayıya (AB, AC, BC) göre anlamlı olduğunu göstermiştir.

$$\text{Cu}^{2+} \text{ (mg/g)} = 76,34 + 0,79A - 14,86B + 18,52C - 0,45AB - 3,25BC + 0,43AC + 0,44A^2 + 1,76B^2 + 0,34C^2 \quad (3.15)$$

Tablo 3.12. JH600-30 kriyojelinin Cu(II) adsorpsiyonu için ANOVA istatistik verileri

Terimler	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	P-Değeri
Model	7840,04	9	871,12	< 0,0001
A-Sıcaklık	8,50	1	8,50	0,1230
B- Dozaj	3015,26	1	3015,26	< 0,0001
C-Konsantrasyon	4682,85	1	4682,85	< 0,0001
AB	1,62	1	1,62	0,4791
AC	1,44	1	1,44	0,5033
BC	84,50	1	84,50	0,0003
A ²	2,76	1	2,76	0,3597
B ²	44,82	1	44,82	0,0031
C ²	0,85	1	0,85	0,6053
Artık	29,97	10	3,00	
Saf Hata	0,10	5	0,02	
Toplam	7870,01	19		

CCD yanıt yüzeyi kuadratik modelinin Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.12’de özetlenmiştir. Model, beklenen ve düzeltilen R² değerlerinin sırasıyla 0,9711 ve 0,9928 olarak elde edilmesi ve birbirine yakın olması dolayısıyla anlamlı sonuç vermiştir.

3.3.4.1. 3D yanıt yüzeyi interaktif etki grafikleri

RSM 3D boyutlu yüzey grafikleri, sistemin deney tasarımı içindeki işleyişi hakkında yararlı bilgiler verebilir ve yanıtlardaki deneysel faktörlerin etkilerinin daha kolay değerlendirilmesini sağlayabilir. Aşağıda elde edilen çıkarımlardan bahsedilmiştir.

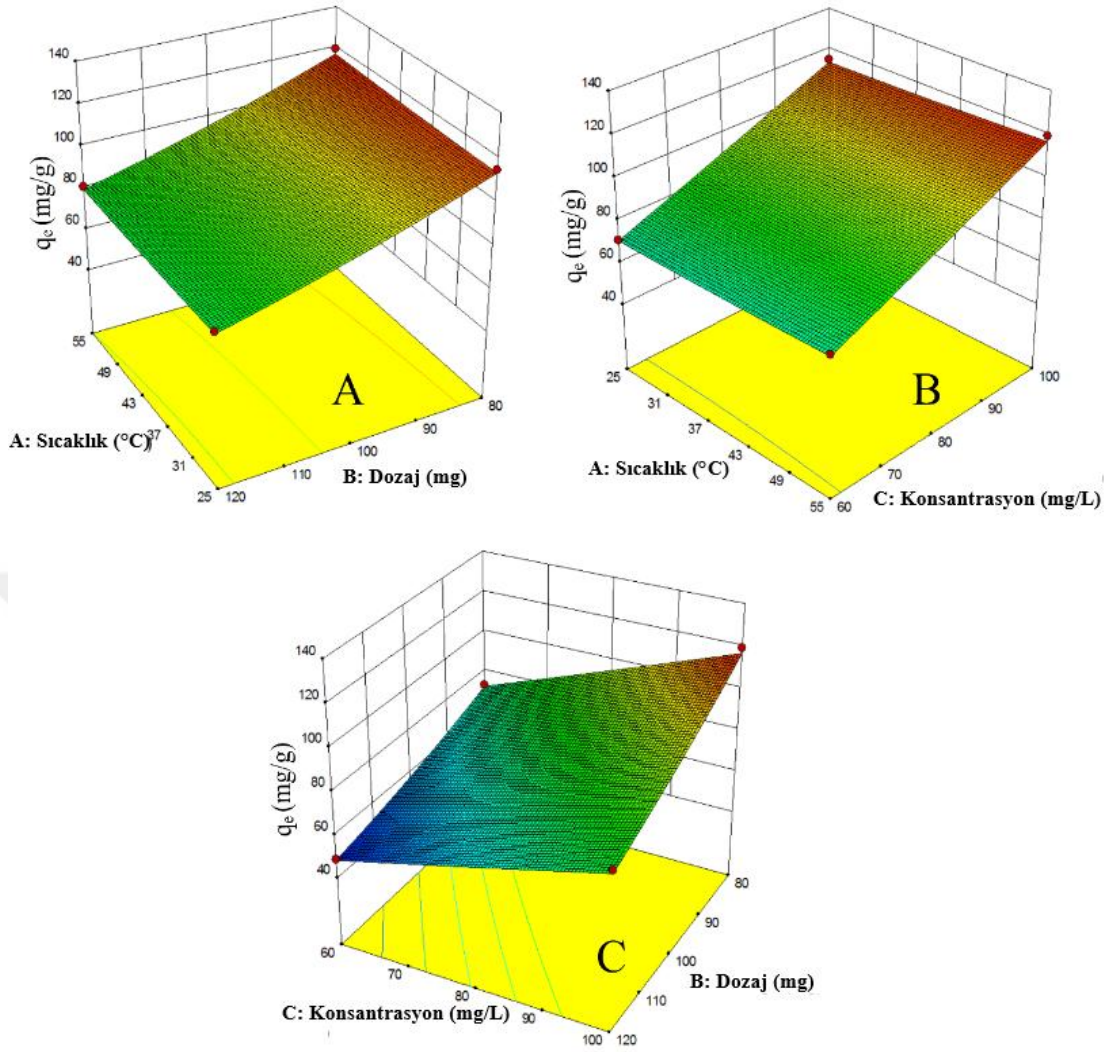
Şekil 3.27A, optimize indirgenmiş kriyojelin (JH600-30) Cu(II) iyonlarının adsorplanmasında sıcaklığın ve kriyojel dozajının etkilerini göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi beklenildiği üzere, sıcaklık arttıkça artış göstermiştir. Adsorpsiyondaki bu artış, JH600-30 indirgenmiş kriyojel ve katı-çözelti arayüzündeki bitişik Cu(II) iyonları arasındaki çekim kuvvetinin daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla olmasına ve sıcaklıkla birlikte Cu(II) iyonlarının kinetik enerjilerinin artmasına bağlanmıştır [18]. Bu da Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun

endotermik bir şekilde gerçekleştiğini doğrulamıştır. Ayrıca Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi kriyojel dozajı arttıkça azalmıştır. Bunun sebebi sabit konsantrasyonda, adsorbant dozajındaki artışın adsorpsiyon bölgelerindeki doymamışlığa yol açmasından kaynaklanmıştır [18].

Şekil 3.27B’de önceden belirlenen koşullar altında sıcaklığın ve başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonunun optimize indirgenmiş kriyojelin (JH600-30) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Grafiğe göre, sıcaklık arttıkça Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir artışın gözlenmediği söylenebilir. Ancak, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonunun artmasıyla artış göstermiştir. JH600-30 kriyojelinde adsorpsiyon kapasitesinin Cu(II) iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermesi, kütle fazlalığından kaynaklı itici kuvvetin daha yüksek olmasından kaynaklanmıştır [88].

Şekil 3.27C, optimize indirgenmiş kriyojelin (JH600-30) adsorpsiyon kapasitesi üzerinde başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonunun ve kriyojel dozajının etkilerini göstermektedir. Cu(II) iyonu adsorpsiyonu, kriyojel dozajının 80’den 120 mg’a çıkarılmasıyla azalmıştır. Bunun sebebi adsorbant dozajının artışıyla adsorpsiyon noktalarındaki doymamışlığın artmasına bağlanmıştır. Diğer taraftan, adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) iyonu başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla (60-100 mg/L) artmıştır. Bu durum kriyojel ile Cu(II) iyon çözeltisi arasındaki kütle fazlalığından kaynaklı itici kuvvetinin artışından kaynaklanmaktadır [74].

Regresyonun denklemi ve Şekil 3.27 yardımıyla, maksimum adsorpsiyon (119,13 mg/g) için ideal koşullar: başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonu 100 mg/L, adsorbant dozajı 80 mg ve sıcaklık 55 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.27. A: sıcaklık-doza, B: sıcaklık-konsantrasyon ve C: doza-konsantrasyon değişimiyle oluşan 3 boyutlu adsorpsiyon kapasitesi grafikleri

3.3.5. İzoterm modelleri

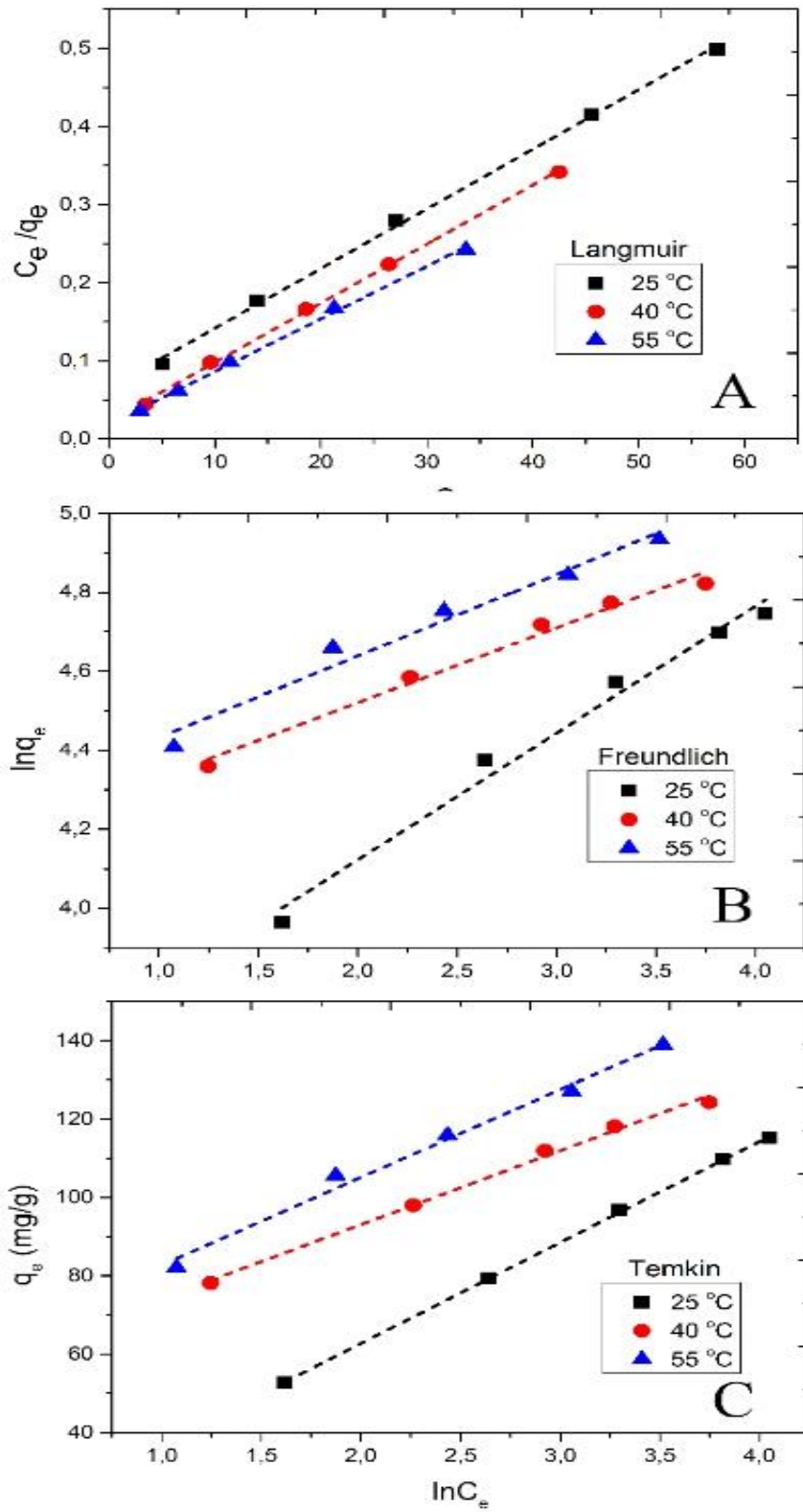
Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri olmak üzere üç izoterm modeli için adsorpsiyon izotermi çalışması gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerden eser miktarlarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun artırılmasında optimize indirgenmiş kriyojelin etkinliğini belirlemek için bu izotermelerin uygulanabilirliği farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır. İzotermelerin uygunluğunun korelasyon katsayısına (R^2) ve istatistiksel hata analizi fonksiyonlarına bağlı olarak belirlenmesi için bir non-lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Tablo 3.13’de, incelenen farklı izoterm için lineer olmayan matematiksel formüller gösterilmektedir. Langmuir izotermi için

[89], C_e/q_e 'nin C_e 'ye göre grafiği çıkarıldığında $1/V_m$ eğimine sahip ve $1/V_m K_L$ ile kesişen bir düz çizgi oluşmuş, Freundlich izotermi için [90], $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye göre grafiği çıkarıldığında, eğimi $1/n$ olan ve $\ln K_F$ ile kesişen bir düz çizgi meydana gelmiştir. Temkin izotermi için [91] q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye göre grafiğinde, eğimi B olan ve $B \ln A_T$ ile kesişen düz bir çizgi oluşmuştur. Şekil 3.28'de üzerinde çalışılan izoterm modellerinin grafiklerinin birbirinden farklı ve önceden belirlenen sıcaklık koşulları altındaki durumları gösterilmektedir.

Tablo 3.13. İzoterm modelleri ve eşitlikleri

Izoterm modeller	Non-lineer eşitlikler
Langmuir	$q_e = \frac{V_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Temkin	$q_e = B \ln A_T C_e$

Tablo 3.14'de kullanılan üç izoterm modeli ile her bir grafikten elde edilen sabitlerle, R^2 ve hata analizi değerleri verilmiştir. Langmuir izotermi, farklı sıcaklıklardan elde edilen R^2 ve hata analizi değerlerine bağlı olarak, optimize JH600-30 indirgenmiş kriyojelde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon davranışını en iyi şekilde ifade etmiştir. Bu da adsorbent olarak JH600-30 kriyojel yüzeyinin homojenliğini doğrulamıştır. Yani, JH600-30 indirgenmiş kriyojelin her bir Cu(II) iyon molekülünü adsorpsiyonu eşit adsorpsiyon aktivasyon enerjisi ile meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlar, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun JH600-30 indirgenmiş kriyojelin yüzeyinde tek katmanlı gerçekleştiğini göstermiştir. $0 < R_L < 1$ aralığında elde edilen R_L değerleri adsorpsiyon prosesinin bu izoterm modeline uyumluluğunu doğrular. İzoterm modeli için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, 25, 40 ve 50 °C sıcaklıklarında sırasıyla 130,89, 132,10 ve 148,15 mg/g olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiş, adsorpsiyon sürecinin daha yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlara göre, optimize JH600-30 indirgenmiş kriyojelde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.28. Farklı sıcaklıklardaki izotermik model grafikleri
 A. Langmuir, B. Freundlich C. Temkin

Tablo 3.14. Optimize kriyojelin Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için izotermik veriler ve hata analizleri

$T (^{\circ}C)$	Parametreler (Birim)			R^2	SSE	MSE
Langmuir						
	V_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L			
25	130,89	0,117	0,079-0,125	0,998	1,74E ⁻⁴	5,82E ⁻⁵
40	132,10	0,335	0,029-0,047	0,999	4,05E ⁻⁵	1,35E ⁻⁵
55	148,15	0,358	0,027-0,044	0,997	5,55E ⁻⁵	1,85E ⁻⁵
Freundlich						
	n	K_f (mg/g)(L/mg)				
25	3,12	32,51		0,981	0,006	0,002
40	5,27	62,85		0,980	0,002	6,87E ⁻⁴
55	4,84	68,39		0,960	0,005	0,002
Temkin						
	A_T (L/mg)	B (J/mol)				
25	1,55	25,76		0,999	0,544	0,181
40	18,72	18,87		0,993	7,107	2,369
55	14,76	22,41		0,986	20,284	6,763

3.3.6. Kinetik çalışma

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dinamiklerini incelemek için önemli bir parametredir. JH600-30 indirgenmiş kriyojelin kimyasal reaksiyonun ve adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasını analiz etmek için deneysel verilere en iyi uyacak şekilde yalancı birinci dereceden model, yalancı ikinci dereceden model, partikül içi difüzyon modeli ve Boyd modeli kullanılmıştır.

3.3.6.1. Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon kinetiği formülleri bir önceki bölümde verilmiş olan yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal çizimleri kullanılarak araştırıldı.

Kinetik modeller için hesaplanan ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.15'da gösterilmektedir. R^2 değerleri, JH 600-30 indirgenmiş kriyojelde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu yalancı birinci dereceden kinetik modeline kıyasla yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Ayrıca, bu modelin adsorpsiyon işlemine en uygun model olarak doğrulanması hata analizleri (SSE ve MSE) yardımıyla ve $q_{e,bek}$ ile $q_{e,den}$ değerlerinin birbirine uyumuyla da değerlendirilmiştir. Bu model tüm deney

aralığında JH600-30 indirgenmiş kriyojelinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu belirlemektedir.

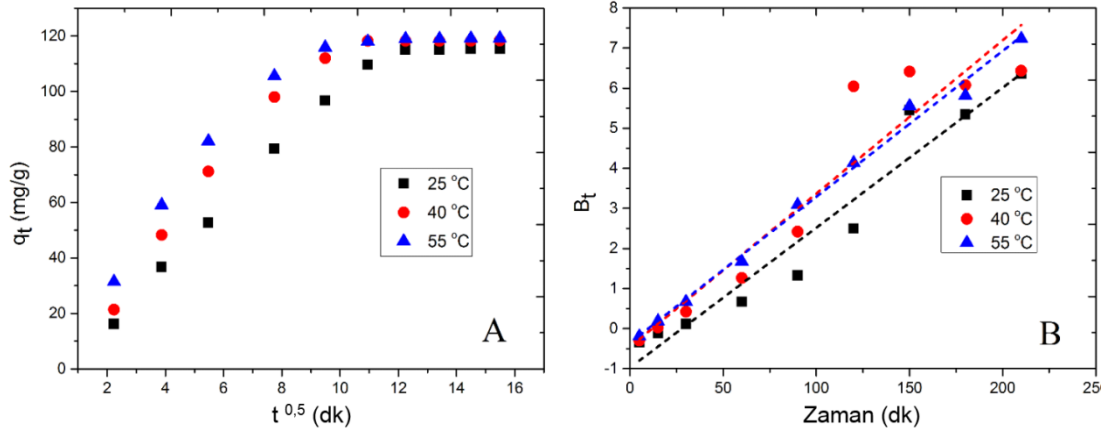
Tablo 3.15 Optimize kriyojel için farklı izoterm modellerinin parametre verileri ve hata analizleri

Parametreler	25 °C	40 °C	55 °C
Yalancı birinci dereceden model			
k_1 (dk ⁻¹)	0,042	0,038	0,036
$q_{e,bek}$ (mg/g)	267,78	113,36	102,50
$q_{e,den}$ (mg/g)	115,43	118,24	119,14
R^2	0,899	0,887	0,992
SSE	1,407	1,338	0,080
MSE	0,201	0,191	0,011
Yalancı ikinci dereceden model			
k_2 (g/mg dk) $\times 10^{-4}$	1,60	3,05	5,10
$q_{e,bek}$ (mg/g)	143,27	135,32	129,70
$q_{e,den}$ (mg/g)	115,43	118,24	119,14
R^2	0,994	0,996	0,998
SSE	0,012	0,008	0,004
MSE	0,002	0,001	5,174E ⁻⁴

3.3.6.2. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon mekanizması partikül içi difüzyon ve Boyd kinetik modelleri önceki bölümde (3.2.5) anlatıldığı gibi ve ilgili formüller kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 3.29'da üç farklı sıcaklıkta elde edilen doğruların orjinden geçmemesi, adsorpsiyon prosesinin çok basamaklı şekilde kontrol edildiğini göstermektedir. Ayrıca, bu grafikten elde edilen sınır tabakası sabitlerinin (C_b) partikül içi difüzyon sabiti (k_{IP}) değerlerinden yüksek olması, bu modelin hız sınırlandırıcı basamağı belirlemek için yeterli olmayacağını göstermiştir. Boyd'un modeli, adsorpsiyon sürecindeki hız sınırlandırıcı adımı değerlendirme amacıyla kullanılmaktadır. Şekil 3.29B'de gösterilen, B_t -t grafiği noktalarının orjinden geçmemesi, Cu(II) iyonlarının JH600-30 indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonunda hız sınırlandırıcı basamağın film difüzyon basamağı yerine partikül difüzyon basamağının olduğunu ve artan sıcaklıkla artış göstermiş olan film difüzyonu ile yönetildiğini göstermektedir. Şekil 3.29'deki grafiklerden elde edilen R^2 değerleri, indirgenmiş kriyojellerde Cu(II) iyonlarının tutunma mekanizmasının Boyd modeline uyduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 3.29. Optimize kriyojelin farklı sıcaklıklardaki Cu(II) A: Partikül içi difüzyon ve B: Boyd model grafikleri

Tablo 3.16. Optimize indirgenmiş kriyojelin kinetik model verileri

Partikül içi difüzyon modeli			
Parametreler	25 °C	40 °C	55 °C
k_{IP} (mg/g dk ^{0.5})	7,82	7,03	6,09
C_b (mg/g)	10,64	27,09	40,72
R^2	0,914	0,820	0,779
SSE	963,31	1788,18	1717,02
MSE	120,41	223,52	214,62
Boyd model			
R^2	0,936	0,886	0,992
SSE	3,173	7,093	0,421
MSE	0,453	1,013	0,060

3.3.7. Termodinamik araştırmalar

Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) sıcaklığa bağımlı adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak hesaplandı. Bu değerleri bulmak amacıyla bir önceki bölümdeki eşitlikler kullanıldı. Diğer termodinamik parametre olan aktivasyon enerjisi, (E_a), Arrhenius eşitliği yardımıyla belirlendi.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.16)$$

Buada, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), A Arrhenius sabiti, R gaz sabiti (8.314 J/mol K) T mutlak sıcaklıktır (K). $\ln k_2$ 'ye karşılık $1/T$ çizilen grafiğin eğiminden $-E_a/R$ elde edilir. Bu eşitliklerden elde edilen değerler Tablo 3.17'da verilmiştir.

ΔH° değerinin pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon için ΔH° değeri 40-120 kJ/mol aralığındadır [92]. Dolayısıyla $\Delta H^\circ < 40$ kJ/mol olarak belirlendiğinden, Cu(II) iyonlarının JH 600-30 indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyon davranışı fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiği görülmektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olması, tutunmanın kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔG° değerlerinin sıcaklıkla birlikte azalması adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu ortaya koymaktadır. ΔS° değerinin pozitif çıkması, Cu(II) iyonlarının JH 600-30 indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonu sırasında katı/sıvı arayüzdeki rastgeleliğin arttığına işaret etmiştir [93].

E_a değerinin büyüklüğü, adsorpsiyon sürecinin film veya gözenek difüzyonu olmak üzere hangi farklı difüzyon yolunu izlediği hakkında fikir vermektedir [94]. Film difüzyonunun aktivasyon enerjisi aralığı 17-21 kJ/mol olup, bu aralık gözenek difüzyonu için 21-42 kJ/mol şeklindedir [94, 95]. Tablo 3.17’de hesaplanan aktivasyon enerjisi (30.66 kJ/mol), Cu(II) iyonlarının JH 600-30 indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonunun gözenek difüzyonu ile kontrol edildiğini doğrulamaktadır.

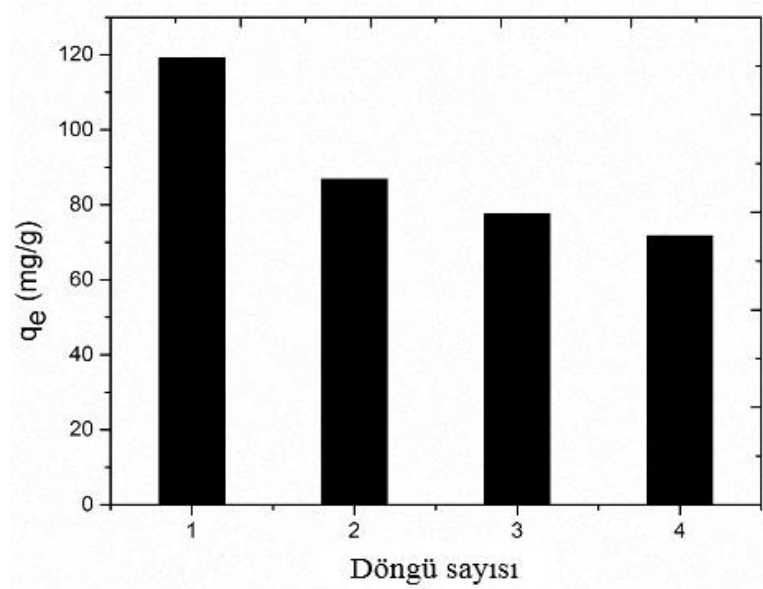
Tablo 3.17. Optimize kriyojelin Cu(II) iyon adsorpsiyonunun termodinamik verileri ve aktivasyon enerjisi

Termodinamik parametreler					
T (°C)	K_L (L/mg)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R^2
25	0,117	4,95			
40	0,335	3,65	+30,69	86,40	0,903
55	0,358	2,36			
Aktivasyon enerjisi					
E_a (kJ/mol)				A (s ⁻¹) × 10 ³	R^2
30,66				32,53	0,968

3.3.8. Geri kazanım ve tekrar kullanılabilirlik

Şekil 3.30’de, optimize JH600-30 indirgenmiş kriyojelin birbiri ardına tekrarlanan dört adsorpsiyon döngüsü boyunca tekrar kullanılabilirliği gösterilmektedir. Pratik kullanım bakımından, adsorbanların tekrar tekrar kullanılabilmesi ve yenilenmesi çok büyük önem taşımaktadır. Optimize kriyojelin ayrışma ve yenilenme özelliğinin

incelenmesi için, 0,1 M nitrik asit kullanılmıştır [74]. Sonuçlar nitrik asit çözeltisinin adsorplanan Cu(II) iyonlarının ayrışmasında etkili olduğunu göstermiştir. Şekil 3.30'den görülebileceği gibi, optimize edilmiş JH600-30 kriyojelin Cu(II) iyonunu adsorpsiyon kapasitesi ilk yenilenme işleminin ardından 119 mg/g'dan 86 mg/g'ya düşmüş ve üçüncü yenilenme ile birlikte 71 mg/g değerine inmiştir. Bir diğer deyişle, optimize edilmiş JH600-30 kriyojelinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla birinci ve üçüncü yenilenmenin ardından %38 ve %41 oranlarında azalmıştır. Kriyojelin yenilenme sürecinin %100 olarak gerçekleşmesi, indirgenmiş kriyojeller ile Cu(II) iyonlarının oluşturduğu kimyasal bağlı komplekslerden dolayı zorlaştığı göstermektedir. Ayrıca indirgenmiş Jeffamin bazlı kriyojellerin hidroliz olma özellikleri adsorpsiyon esnasında kütle kaybına neden olmakta ve bu kütle kaybıyla yeniden kullanıldığı zaman adsorpsiyon değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlardan, Cu(II) iyonunun JH600-30 indirgenmiş kriyojelin adsorpsiyon kapasitesinin dört döngü sonucunda makul bir seviyede kaldığı, kriyojelin yenilenme performansının ve stabilitesinin de makul olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, optimize JH600-30 kriyojeli Cu(II) iyonu gibi toksisitesi yüksek ağır metallerin uzaklaştırılmasında tekrarlı şekilde kullanılabilir.



Şekil 3.30. Optimize JH600-30 kriyojelinin dört adsorpsiyon desorpsiyon döngülü kapasite değişimi

4. KONFORMAL KAPLAMA

4.1. Genel Bilgiler

4.1.1. Baskı devre kartlarında yüzey kaplama yöntemleri

19. yüzyılın başlarında elektronik uygulamalarda kullanılan malzemelerin boyutları çok yer kaplıyordu. Bu yüzyılın ortalarında transistörlerin icadıyla birlikte elektronik devre panolarının yerine baskı devre kartları kullanılmaya başlandı ve ileri elektronik cihazların boyutları küçülme eğilimine girdi. Yüksek frekanslar transistörlerde iyi sonuç veremiyordu. Bunun üstesinden gelmek amacıyla transistörler giderek daha ufak yapılmaya başlandı. Bu gelişmeler sonucunda devre ve devre elamanları artık madeni para büyüklüğündeki Baskı Devre Kartları (Printed Circuit Boards-PCB, Printed Wiring Boards-PWB) üzerine sığdırılabildi. PCB elektronik malzemelerinin üretiminde endüstrinin her alanında kullanılmaktadır. Laptop bilgisayarlar, akıllı telefonlar, televizyonlar, hesap makineleri, iş makineleri, ve test malzemeleri PCB'nin kullanıldığı alanlardan bazılarıdır. Daha küçük devrelerin kullanılması ile PCB üzerindeki desen yoğunluğu artmış, lehim adacıkları ve deliklerin boyutlarını küçülmüştür. Fakat bu süreç içerisinde lehim kalitesi ve lehimlemenin önemi gün geçtikçe artmıştır. Lehim deliklerinin küçülmesi elektrik alanını arttırmakla birlikte korozyondan dolayı madde kayıp payını kısıtlamaktadır. Bundan dolayı yaşamımızın her alanın da yer alan elektronik cihazlardaki korozyon dayanımı çok daha önemli hale gelmiştir.

4.1.2. Korozyon ve önemi

Korozyon; metal ve alaşımların buldukları ortamın etkisiyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu aşınarak kendi özelliklerini kaybetmesidir. Mineraller metallerin en düşük enerji taşıyan, doğada buldukları en kararlı halidir. Bu nedenle özel yöntemlerle metal haline getirilmiş mineraller uygun bir ortamda üzerindeki enerjisiyi geri vererek doğada bulunduğu eski haline geri dönme

eğilimindedirler [96]. Doğadan büyük enerjiler harcanarak elde edilmiş metaller korozyon ile tekrar doğaya dönebilmektedir. Sanayinin geliştiği günümüzde metallerin kullanıldığı özellikle uçak, iş makineleri, gemi, köprü, rafineri ve birçok metal yapıları binaların korozyona maruz kalması ülkelerin ekonomisine büyük zararlar vermektedir. Bu nedenle özellikle sanayileşmiş ülkelerin korozyon giderlerinin gayri safi milli hasılanın %4-5'i arasında olduğu ileri sürülmektedir [97]. Bakırın kalaylanması, metallerin boyanması gibi işlemler uzun yıllardır korozyona karşı uygulanan yaygın önlemler arasındadır. Fakat günümüzde geleneksel yöntemler yetersiz kalmaktadır. Araştırmacılar teknolojik gelişmeyle birlikte bütün korozyon türlerinin yanında en fazla para harcanan ve en fazla madde kaybına sebep olan atmosferik korozyona karşı yeni alternatif önlemler üzerine çalışmaktadırlar.

4.1.3. Atmosferik korozyon

Atmosferik korozyon metalik malzemelerin atmosfer ile elektrokimyasal etkileşimi sonucu oluşan korozyon çeşididir. Kuru oksitlenme ve nemli korozyon diye iki çeşit atmosferik korozyon vardır. Kuru oksitlenme suyun bulunmadığı ortamda havada bulunan oksijenin metal ile tepkimeye girmesi sonucu oksitlenmesi olayıdır. Nemli korozyon ise atmosferdeki nem oranının yüksek olduğu bölgelerde, kirliliklerin nemi elektrolit hale getirerek korozyona sebep olması olayıdır. Araştırmalara göre metal yüzeyindeki sıvı kalınlığının 30-40 Å'ya ulaşması ile elektrokimyasal olarak mikro korozyonun başladığı belirlenmiştir [98].

Atmosferik korozyonda metalin korozyon hızına etki eden faktörlerin başında bağıl nem gelmektedir. Nem korozyonun metal yüzeyde yürümesini sağlayarak ilerletir. Havanın bağıl nemi sıcaklığın düşmesiyle birlikte azalır. Fakat sıcaklık nem oranına etki ettiği kadar bazı ortamlarda da nemin hızlıca kurummasını sağlayarak korozyona az yada çok etki etmektedir. Bunun yanında hava kirliliği korozyonu etkileyen en önemli etkenlerdendir. Atmosferde çok farklı kimyasal bileşikler vardır. Bu bileşiklerin büyük bölümü insan aktivitelerinin sonucu ortaya çıkmış kirliliklerdir. Özellikle hava kirliliğine sebep olan gazlar, korozyonu etkileyen en büyük faktörlerdendir. Hava kirliliğinin yanında, higroskopik özellikteki havanın yapısında tuz partikülleri yer almaktadır. Bu partiküllerin en başında gelen amonyum sülfat ve

klorürün hem nem çekme özelliği vardır hemde korozyonda etkin bir rol oynamaktadırlar[97]. Bu faktörlerin etkileriyle sadece atmosfere açık metallerde değil kapalı bir kutu içerisinde bulunan PCB'ler üzerindeki lehim alaşımlarında da korozyon oluşmaktadır.

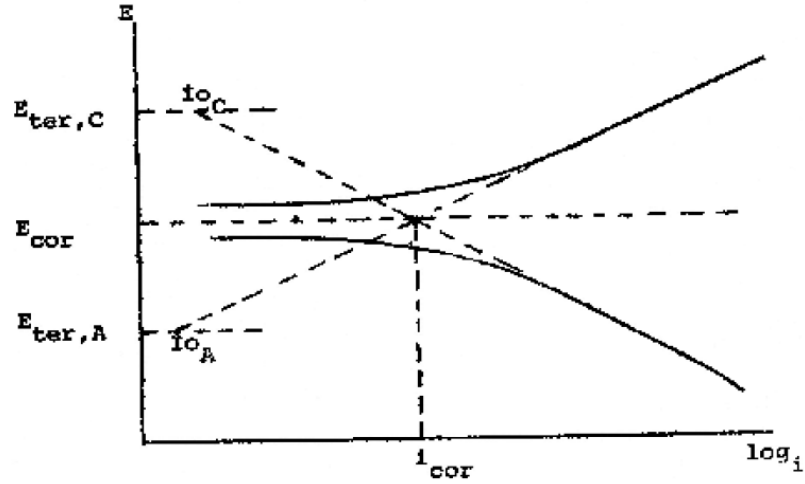
4.1.4. Korozyon hızı

Metallerin ve alaşımların korozyon dayanımlarını belirlemek için korozyon hızlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu sayede ortamın korozifliğine göre uygun malzeme seçimi ile koruma önlemleri alınır. Korozyon hızı metallerin birim zamanda yüzeyinde meydana gelen çözünme miktarıdır. Korozyon hızı gerek belirli zamanda birim kütle azalmasını temel alan yöntemlerle, gerekse cihaz yardımıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal yöntemlerle belirlenebilmektedir. Kütle azalması yöntemi uzun zaman aldığı kadar duyarlılığı da düşüktür. Fakat elektrokimyasal yöntemler ile daha duyarlı şekilde, kısa zamanda ve herhangi bir yer değişikliği yapılmadan malzemeler üzerindeki korozyon belirlenebilmektedir. Bu elektrokimyasal yöntemler sırayla;

- Empedans spektroskopisi yöntemi
- Polarizasyon direnci yöntemi
- Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

4.1.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasındaki iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucunda oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ 'nin indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde yarı logaritmik olarak çizilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerine tafel eğrileri denir. Bu eğriler metallerin anodik ve katodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen verilerin ekstrapolasyonu kullanılarak korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Şekil 4.1'de korozyon akımının tafel ekstrapolasyonu kullanılarak bulunması gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımının belirlenmesi

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde anodik ve katodik tepkimelerin aynı anda gerçekleşmesi korozyon akımı E_{kor} 'u (E_{cor}) yani elektrot potansiyeli karma potansiyelini verirken, bu potansiyele karşı gelen akım da korozyon akım yoğunluğu i_{kor} 'u (i_{cor}) verir. Buradan elde edilen i_{kor} verilerinin düşük olması, uygulanan antikorozyf kaplamaların etkililiğinin o kadar fazla olduğunu göstermektedir.

Bu grafikte akım eksenleri logaritmiktir. Eğride akım arttıkça lineerlik artmaktadır. Tafel eğrileri bundan dolayı 40-50 mV sonra ekstrapole edilerek hidrojen gazı oluşumu ve metalin çözündüğü tafel bölgesini oluşturur. Bu eğriden anodik ve katodik eğrilerinin kesişen kısmına doğru ekstrapole edilerek korozyon akımı hesaplanır.

Yalnızca bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanan tafel ekstrapolasyonu kısa sürede ve doğruluk payı yüksek bilgiler verir. Fakat sistemde birden çok indirgenme varsa tafel bölgesi bozulur.

4.1.5. Atmosferik korozyonun önlenmesi

Metalleri korozyona karşı korunmadaki en çok kullanılan tedbirlerin başında gerek "önleyici" gerekse "düzeltici" olarak kullanılan, metal-ortam ara yüzeyini veya yüzeyin özelliğini değiştirecek önlemler gelir. Metalleri korozyondan korumanın ilkesi olarak ara yüzeyde ilerleyen reaksiyonları durdurmak veya hızını azaltmak

gelmektedir. Atmosferik korozyondan korunmak amacıyla uygulanan yöntemler beş grup altında toplanabilir:

- 1-Ortam koşullarına uygun daha dayanıklı metal seçmek,
- 2-Tasarım yardımıyla korozyon hızını minimuma indirmek,
- 3-Boya ile metali ortamdan tam olarak yalıtmaq,
- 4-Metali başka bir metal ile kaplamak,
- 5-Metal yüzeyini organik kaplamalar ile kaplamak.

4.1.6. Organik kaplamalar

Metali çevreden izole etmek için polimerik bir kaplamayla kaplamak metalin korunması için uygulanan en eski metottur. Organik kaplamaların yapısında su, oksijen ve saldırgan serbest iyonların bulunmaması ve bunların kaplama içindeki yayınma katsayılarının sıfır olması gerekmektedir. Ayrıca organik kaplamalar, iyi yapışabilme özelliklerinden dolayı uygulandıkları yüzeyleri yüzeykorozif gazlara ve kimyasallara karşı da korumaktadır [99]. Bu kaplamaların hidrofobik özellikte olmasıyla yüzeyin atmosferik kirleticilere karşı da korunduğu belirlenmiştir. Bunun yanında hidrofobik özellik kaplamaların antikorozif özelliklerini de arttırmaktadır [100, 101].

Organik kaplamalar alaşım ve metalleri korozyondan aşağıdaki şekilde korurlar:

- a) Korozyonda en önemli rol oynayan suyun, oksijen ve saldırgan iyonlara bariyer oluşturup metal yüzeyine ulaşmasını engelleyerek,
- b) Korozyon frenleyicileri taşıyıp yüzey direncinin korozyona karşı arttırmayı sağlayarak,
- c) Alt metali “katodik” şekilde koruyan Zn gibi aktif metal tozları içinde barındırarak.

Uygulandığı metalleri ve alaşımları korozyana karşı koruyan organik kaplamaların elektronik devreler için uygulanan tipine konformal kaplamalar denmektedir.

4.1.6.1. Konformal kaplama

Yeni üretilen bir baskılı devre kartı genellikle iyi performans gösterir. Ancak çalışma ortamındaki harici faktörlerden dolayı performansın bazen hızlı bir

şekilde bozulması yaygın rastlanan bir durumdur. Bunun en büyük sebebi nem, toz, kimyasallar ve aşırı ısı gibi çevresel kirlenici kaynaklı korozyonlardır.

Elektronik devreleri çevresel etmenlere karşı korumak amacıyla uygulanan kaplamalara konformal kaplama denir. Genel olarak, konformal kaplamalar; elektronik devre elemanlarında yaygın şekilde kullanılan kaplama türleridir ve oksitlenmeyi ve korozyonu önleyici özelliklere sahiptirler. Ayrıca konformal kaplamalar lehimlerin yüzeyinde oluşan metalik kristal yapıya karşı koruma sağlarken, metalik kristal yapıdan kaynaklanan arızalara karşı da koruma sağlamaktadır.

Konformal kaplamaların kullanılması otomotiv, askeri, havacılık, denizcilik, aydınlatma, endüstriyel ve yeşil enerji uygulamaları için özellikle önemlidir. Bununla birlikte, elektronik endüstrisinin hızla genişlemesi nedeniyle, konformal kaplamalar, geniş bir elektronik cihaz dizisi içinde yüksek performans ve güvenilirlik kombinasyonu sağlayan elektronik endüstrilerinde de yer bulmaktadır. Bu kaplamalardaki hidrofobik özellik, kaplamaların performansını önemli ölçüde arttırmaktadır [102].

Uygulandığı malzeme türüne göre konformal kaplamalar dört farklı şekilde uygulanmaktadır bunlar; fırça kaplama, sprey kaplama, daldırma kaplama ve robotik kaplama:

- Fırça kaplama; düşük hacimli uygulamalar için uygundur. Kaplama içerisinde kabarcık gibi hatalı ve kalın olmaktadır. Vasıflı bir operatör gereklidir.
- Sprey kaplama; düşük ve orta hacimli uygulamalar için uygundur. 3D yapısından dolayı uygulamada penetrasyon sorunu çekilmektedir. Kalifiyeli bir operatöre ihtiyaç vardır.
- Daldırma kaplama; elektronik devreler için yüksek hacimli uygulanabilir ve tekrar edilebilir yapıdadır. Fakat yüksek yoğunlaşmadan dolayı PCB için uygulama zorluğu içermektedir.
- Robotik kaplama; bilgisayar kontrollü bir sistem içerisinde sprey veya atomize püskürtme tekniği ile istenilen kalınlıkta kaplama yapabilmesi bu metodun en büyük avantajıdır

4.2. Malzeme ve Yöntem

4.2.1. Kullanılan kimyasallar

Kaplamaları sentezleyebilmek amacıyla metil metakrilat, bütül akrilat ve glisidil metakrilat monomerleri ve perflorooktanoik asit Sigma–Aldrich firmasından satın alınarak saflaştırılmadan kullanılmıştır. Polimer sentezinde çözücü olarak kullanılan 1,4-diokzan, dietileter ve metanol TCI firmasından tedarik edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-Azobis (2-metilpropionitril) (AIBN) Sigma Aldrich firmasından, epoksi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan AMC-2 Aerojet firmasından tedarik edilerek saflaştırılmadan kullanılmıştır.

4.2.2. Polimerlerin karakterizasyonu

Sentezlenen polimerlerin yapı tayin analizleri ¹H NMR spektrumları yardımıyla Yıldız Teknik Üniversitesi'nde BRUKER-500, 500 MHz yüksek performans dijital NMR spektrometresinden hizmet alınarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alınmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıkları ile ilgili bilgiler ise GPC Agilent 1100 cihazı yardımıyla elde edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin su iticilik özellikleri, %5'lik çözeltide daldırma kaplama yöntemiyle kaplanan lamellerin su temas açıları ölçülerek (KSV Instruments CAM 101) belirlenmiştir. Temas açısından sonra kaplamaların korozyona karşı dayanımı belirlemek amacıyla 316 çeliği, %5 polimer içeren çözelti içerisine daldırılarak kaplanmış ve Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. -0,25 V/+0,25 V aralığında 5 mV/s tarama hızında yapılan tafel ölçümlerinin polarizasyon eğrilerinden korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) belirlenmiştir. Kaplamaların tamir edilebilirliği hakkında bize bilgi vermesi amacıyla ODTÜ merkezi laboratuvarından çizme testi hizmeti alınmıştır. Çizme testleri 30 mN–25 N aralığındaki kuvvetle 2,5 mm/dk hızda Micro Scratch Tester cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şirket bünyesinde kaplamalar birçok yönlü test edilmektedir; tamir edilebilirliği, diğer aksama etkileri ve özellikle kaplamaların korozyon

dayanımı için %5'lik tuz sprey kabinde 96 saat bekletilerek korozyon özellikleri hakkında bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.

4.2.3. Polimerlerin hazırlanışı

4.2.3.1. Poli (metil metakrilat) (PMMA) sentezi

PMMA sentezi amacıyla metil metakrilat monomeri (2,0 g, 20 mmol) yuvarlak tabanlı balonda 4 mL kuru 1,4-diokzan'da çözüldü ve içerisindeki O₂ azot yardımıyla uzaklaştırıldı. Polimerizasyon AIBN'nin (11,5 mg) eklenmesiyle birlikte 65 °C'de 15 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer eter içerisinde çöktürülerek saflaştırılmıştır. Elde edilen polimer daha sonra ¹H-NMR, FTIR ve GPC yöntemleriyle karakterize edildi.

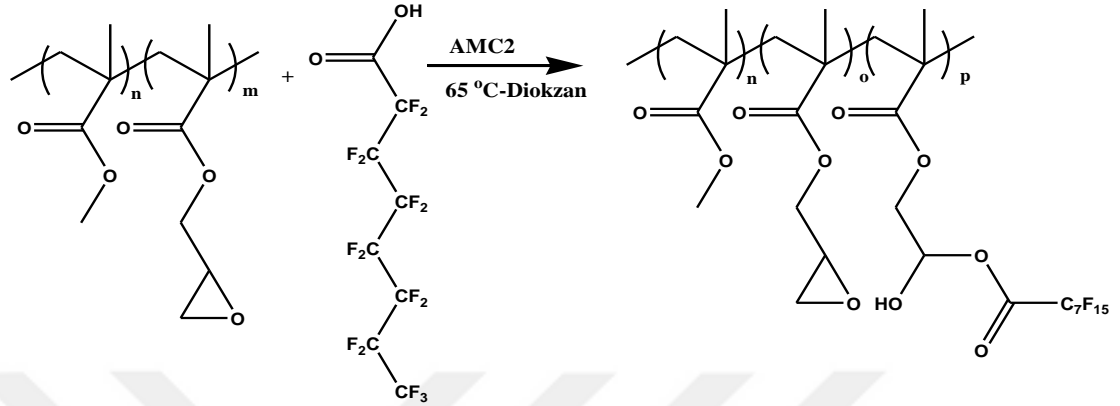
4.2.3.2. Poli (metil metakrilat-*ko*-glisidil metakrilat) P(MMA-*ko*-GMA) sentezi

Bu kopolimerin sentezinde glisidil metakrilat oranının toplam mol oranına göre %5 olması ve sonradan yapıdaki epoksi molekülleri üzerinden fonksiyonellendirilmesi amaçlanmıştır. P(MMA-*ko*-GMA) sentezi amacıyla metil metakrilat monomeri (2,0 g, 20 mmol) ve glisidil metakrilat monomeri (0,150 g, 1,05 mmol) yuvarlak tabanlı balonda 4,6 mL kuru 1,4-diokzan'da çözüldü ve içerisindeki O₂ azot yardımıyla uzaklaştırıldı. Polimerizasyon AIBN'nin (32 mg,) eklenmesiyle birlikte 65 °C'de 15 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda kopolimer eter içerisinde çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen kopolimer daha sonra ¹H-NMR, FTIR ve GPC yöntemleriyle karakterize edildi.

4.2.3.3. P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerinin perflorooktanoik asit ile reaksiyonu

Perflorooktanoik asitin korozyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerlerinin epoksi fonksiyonel gruplarının karboksilik asit ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik graft ürünler elde edilmiştir (Şekil 4.2). P(MMA-*ko*-GMA) graft perflorooktanoik asit kopolimerlerini sentezleyebilmek amacıyla 1 g kopolimer 5 mL 1,4-diokzan içerisinde çözümlenerek üzerine belirli miktarlarda (%1 mol ve %3 mol) perflorooktanoik asit ile katalitik miktarda AMC2 katalizörü eklenerek

reaksiyon 65 °C’de 12 saat devam ettirildi. Bu sürenin sonunda metanolde çöktürülerek uzaklaştırılarak saflaştırılan kopolimerler PMMA-F1 ve PMMA-F3 diye adlandırılarak ¹H-NMR, FTIR ve GPC yardımıyla karakterize edildi.



Şekil 4.2. P(MMA-ko-GMA) kopolimeri ile perflorooktanoik asitin reaksiyonu

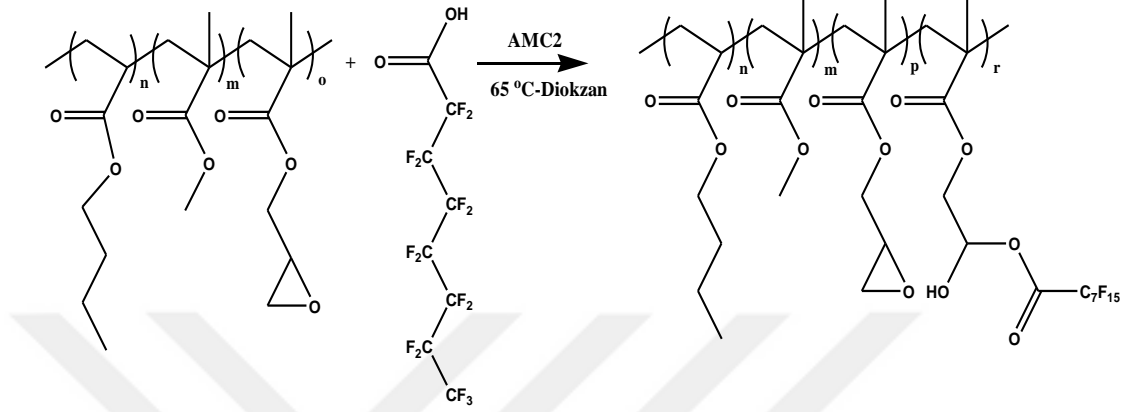
4.2.3.4. P(MMA-ko-BA-ko-GMA) kopolimerlerinin sentezi

Bu aşamada farklı monomer oranlarında P(MMA-ko-BA-ko-GMA) kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç bütül akrilat monomerinin oranını değiştirerek kaplamanın yapışkanlığına olan etkisini incelemektir. P(MMA-ko-BA-ko-GMA) sentezi amacıyla mol oranları 35-60-5, 50-45-5 ve 65-30-5 (BA60, BA45, BA30) olacak şekilde metil metakrilat, bütül akrilat ve glisidil metakrilat monomerleri yuvarlak tabanlı balonda kuru 1,4-diokzan’da çözüldü ve içerisindeki O₂ azot yardımıyla uzaklaştırıldı. Polimerizasyon AIBN’nin eklenmesiyle birlikte 65° C’de 15 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda eter içerisinde çöktürülerek saflaştırılan kopolimerler sırayla BA60, BA45 ve BA30 olarak adlandırılarak ¹H-NMR, FTIR ve GPC yöntemleriyle karakterize edildi.

4.2.3.5. P(MMA-ko-BA-ko-GMA) kopolimerinin perflorooktanoik asit ile reaksiyonu

P(MMA-ko-BA-ko-GMA) graft perflorooktanoik asit kopolimerlerini sentezleyebilmek amacıyla 1 g kopolimer 5 mL 1,4-diokzan içerisinde çözülerek üzerine önceki çalışmada belirlenen oranda (%3 mol) perflorooktanoik asit ve katalitik miktarda AMC2 katalizörü eklendi (Şekil 4.3). Reaksiyonun 65 °C’de 12

saat sürmesi sonunda elde edilen kopolimerin metanolde çöktürülmesi ile reaksiyona girmemiş moleküllerin uzaklaştırılmasıyla kopolimerik hidrofobik fonksiyonel konformal kaplamalar (BA45-F3, BA30-F3) elde edildi. Bu elde edilen kopolimerik kaplamaların yapısı $^1\text{H-NMR}$, FTIR ve GPC yöntemleriyle karakterize edildi.



Şekil 4.3. P(MMA-ko-BA-ko-GMA) kopolimeri ile perflorooktanoik asitin reaksiyonu

4.3. Bulgular

4.3.1. Polimer karakterizasyonları

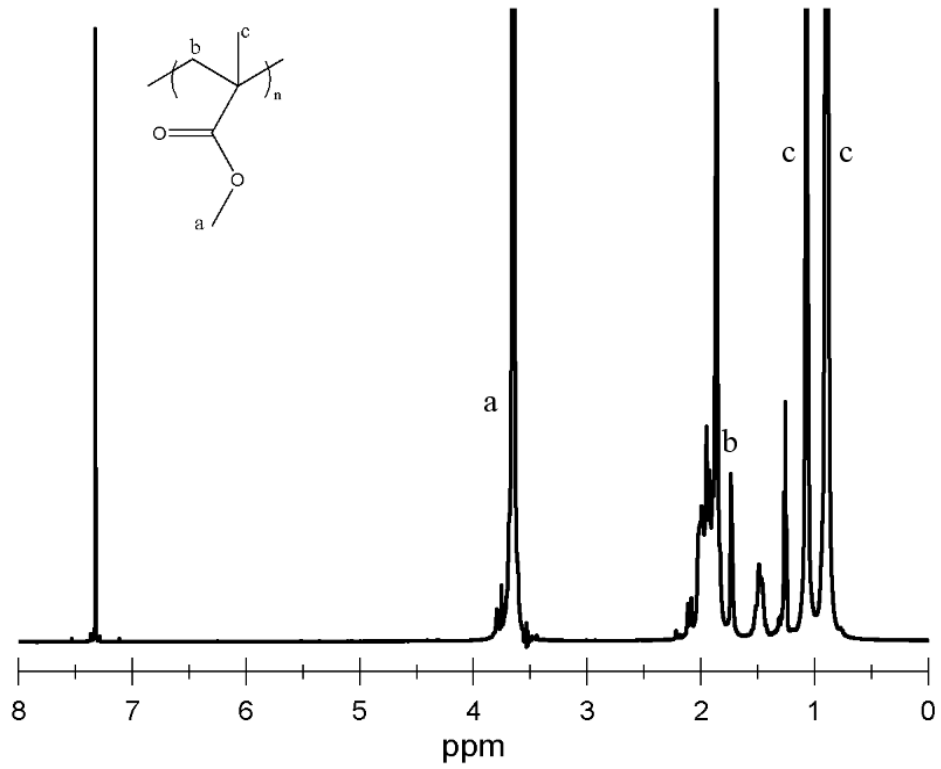
4.3.1.1. PMMA, P(MMA-ko-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin karakterizasyonu

PMMA ve P(MMA-ko-GMA) polimerleri glisidil metakrilat monomerinin oranı toplam mol oranına göre %5 olacak şekilde AIBN başlatıcısı varlığında serbest radikalik polimerleşme reaksiyonu ile sırasıyla %87 ve %84 verimde sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu $^1\text{H NMR}$ spektrumu (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. PMMA polimerlerinin $^1\text{H NMR}$ spektrumunda $\delta=1,07$ ve $1,26$ ppm'deki pikler tekrarlayan birimin metil grubunu (CH_3C), $\delta=3,65$ ppm'deki pik diğer metil grubunu (CH_3O) $\delta=1,83-2,10$ arasından yayvan olarak gelen pik polimer zinciri üzerindeki hidrojenleri (CCH_2C) göstererek PMMA polimerini doğrulamaktadır. Kullanılan çözücü (CDCl_3) piki $\delta=7.26$ ppm'de gelmiştir. PMMA polimerinin $^1\text{H NMR}$ spektrumuna ek olarak P(MMA-ko-GMA) kopolimerinin $^1\text{H NMR}$ spektrumunda oksiran halka içerisindeki etil piki (CHCH_2O) $2.7-2.9$ ppm'de dublet olarak, oksiran içerisindeki diğer hidrojen piki ($\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$)

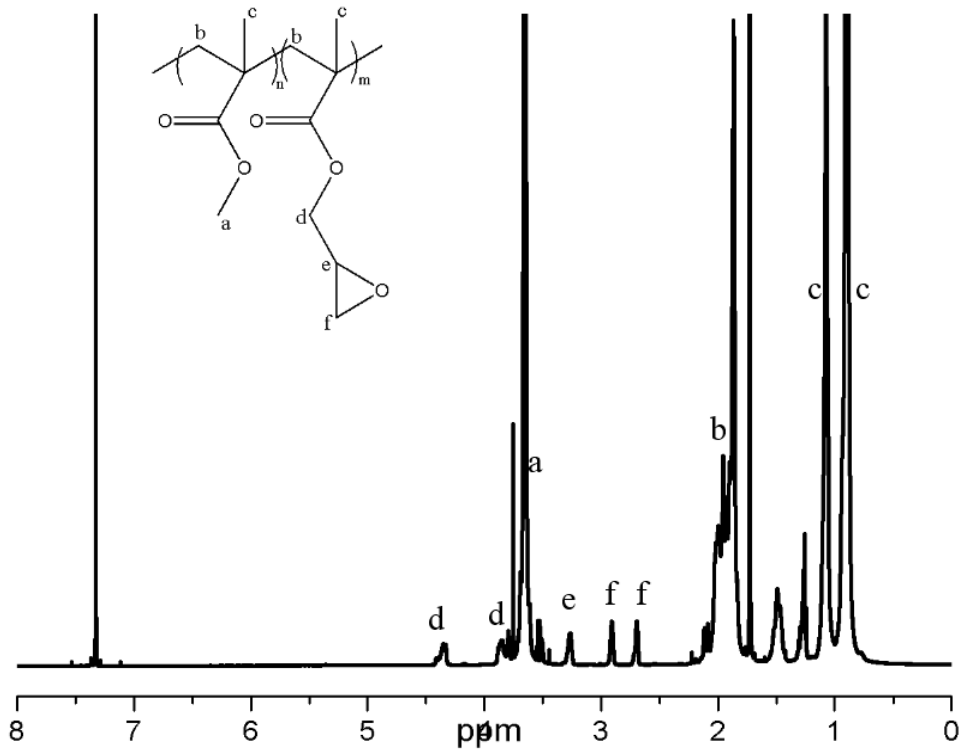
$\delta=3,25$ ppm'de ve oksiran halkasının komşusu olan metil piki (OCH_2CH) 4,35-3,85 ppm'de gelmiştir. Blok kopolimerdeki PGMA oranı H_f (2,00) ve H_c (60,95) integral oranları yardımıyla toplam mol oranına göre %4,92 olarak hesaplanmıştır.

P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerinin belirli oranlarda perflorooktanoik asitler ile reaksiyona girmesiyle birlikte hidrofobik kaplama olarak kullanılmak amacıyla PMMA-F1 ve PMMA-F3 kopolimerleri %93 ve %90 verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon esnasında perfloropentanoik asit molekülünün asit kısmı, epoksi üzerindeki H_f 'in bağlı olduğu karbondan reaksiyona girdiği gibi H_c 'nin bağlı olduğu karbondan da reaksiyona girebilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda açılan epoksi grubundaki H_f , H_c ve H_d şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir. Toplam mol oranına göre %1 ve %3 olarak molekülde yer alması hedeflenen perfloropentanoik asidin Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 ^1H NMR spektrumlarındaki H_c (60,95) integral oranına göre H_f (PMMA-F1:1,70 ve PMMA-F3:1,09) integrallerindeki azalış yardımıyla toplam mol oranına göre %0,71 ve %2,22 oranında polimer zincirine katıldığı hesaplanmıştır.

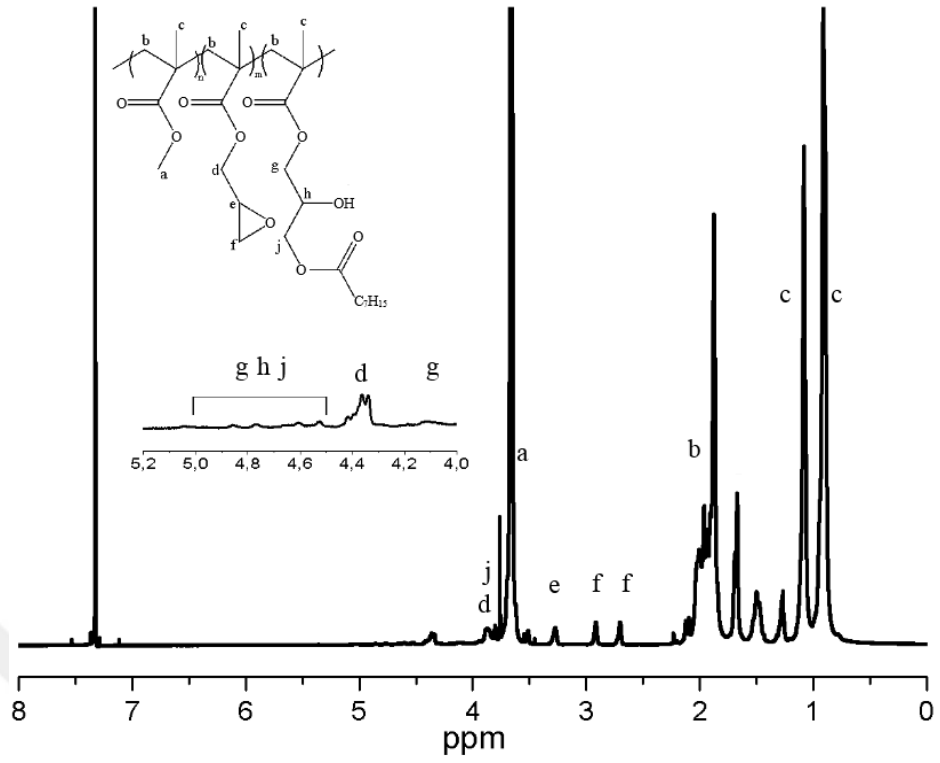
Aşağıdaki FTIR spektrumunda PMMA, P(MMA-*ko*-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin spektrumları yer almaktadır (Şekil 4.8). PMMA polimerinin spektrumundaki 2950 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} ve 1149 cm^{-1} pikleri sırasıyla CH gerilme, C=O gerilme, CH_3 gerilme ve O- CH_3 gerilme hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Kopolimerdeki PGMA bloğunda yer alan oksiran halkalarının 845 cm^{-1} ve 910 cm^{-1} civarında gelmesi gereken pikler oranının düşük olmasından dolayı belirsiz olsada, perflorooktanoik asit molekülünün P(MMA-*ko*-GMA) polimeriyle reaksiyona girmesi sonucunda 1785 cm^{-1} 'de yeni bir ester piki ortaya çıkmıştır. Polimerlerin GPC kromatogramlarında (Şekil 4.9) tek pik halinde gözükmesi polimerizasyonun gerçekleştiğini ve saflaştırmanın güzel bir şekilde yapıldığını doğrular. Ayrıca PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin GPC kromatogramındaki \overline{M}_n değerlerinde görülen artışın yanı sıra 10,8 mL'deki tutunma hacminde görülen çıkıntı, ^1H NMR ve FTIR spektrumlarıyla uyumlu olup perflorooktanoik asitin reaksiyona girdiğini göstermektedir.



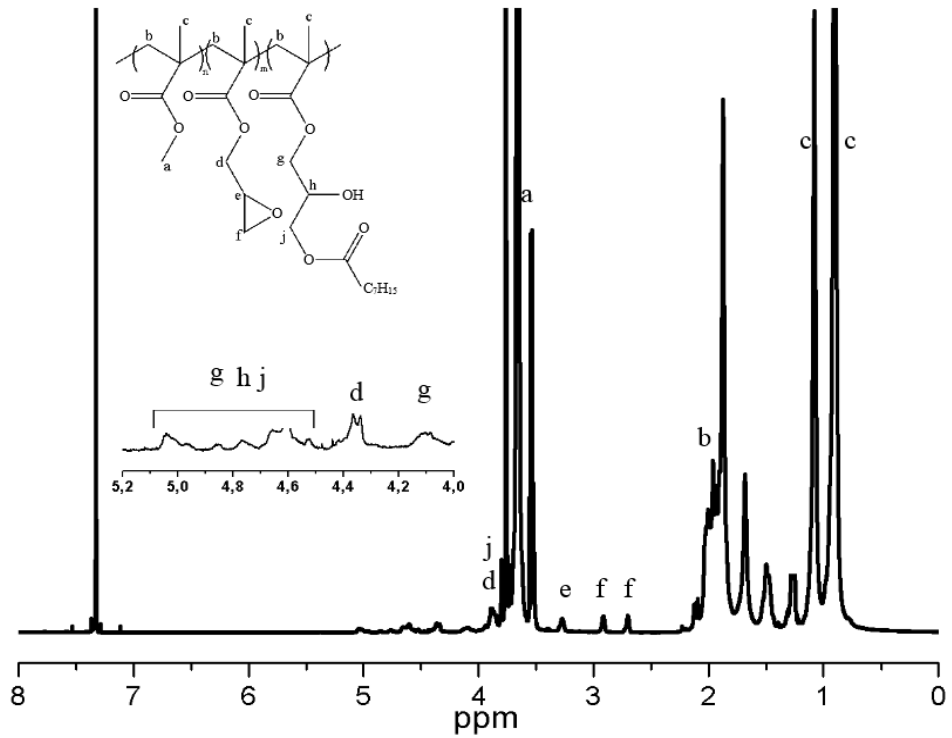
Şekil 4.4. PMMA polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



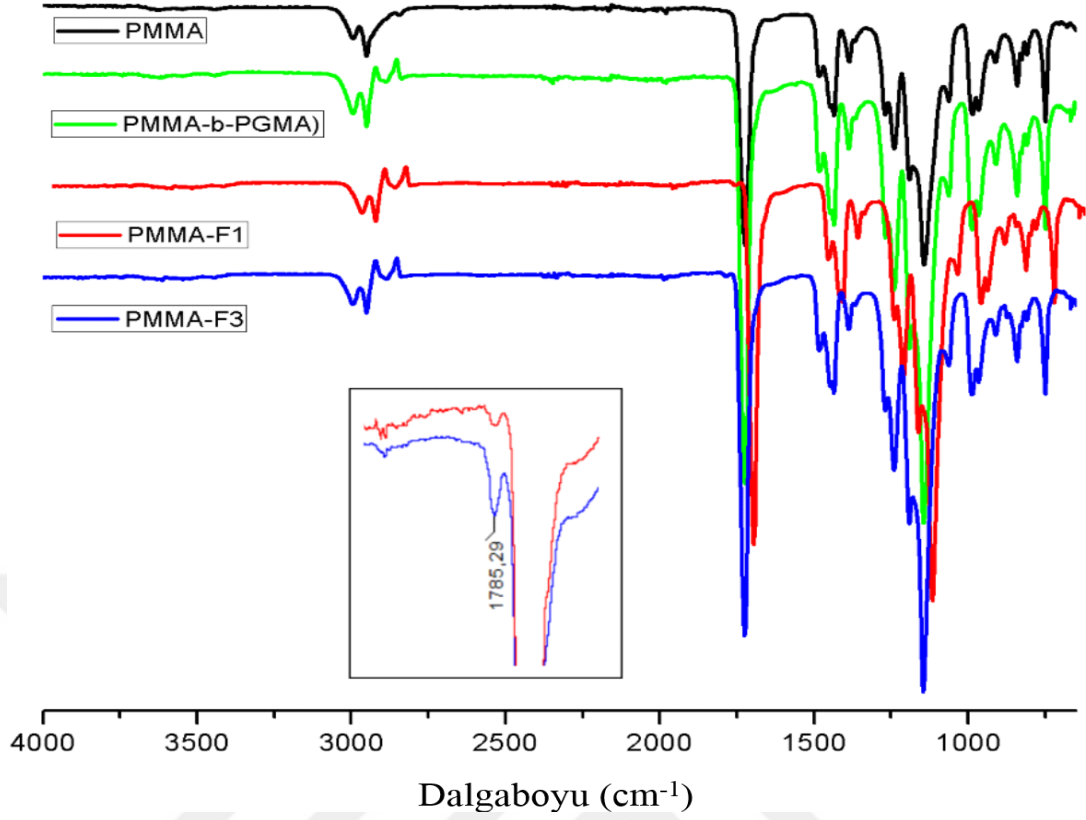
Şekil 4.5. P(MMA-ko-GMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



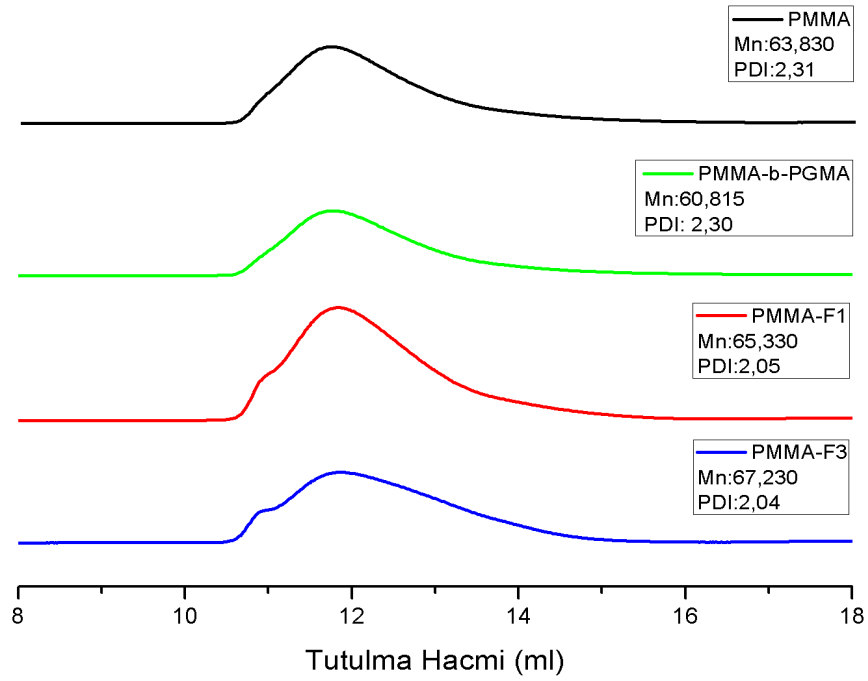
Şekil 4.6. PMMA-F1 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.7. PMMA-F3 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.8. PMMA, P(MMA-*ko*-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin FTIR spektrumları

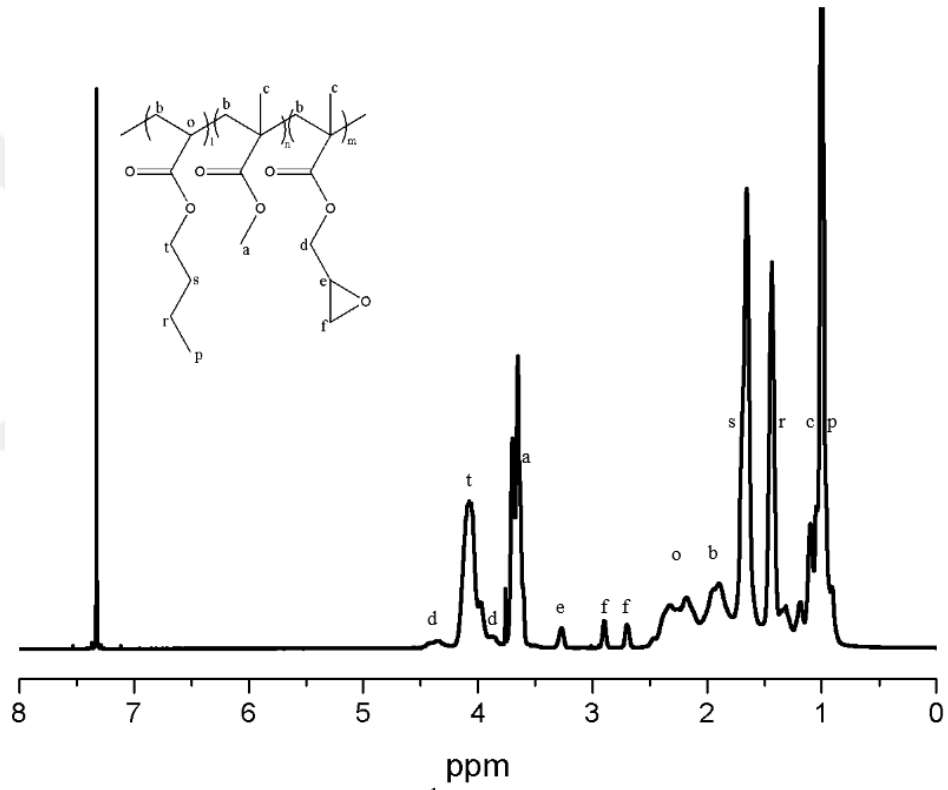


Şekil 4.9. PMMA, P(MMA-*ko*-GMA), PMMA-F1 ve PMMA-F3 polimerlerinin GPC kromatogramları

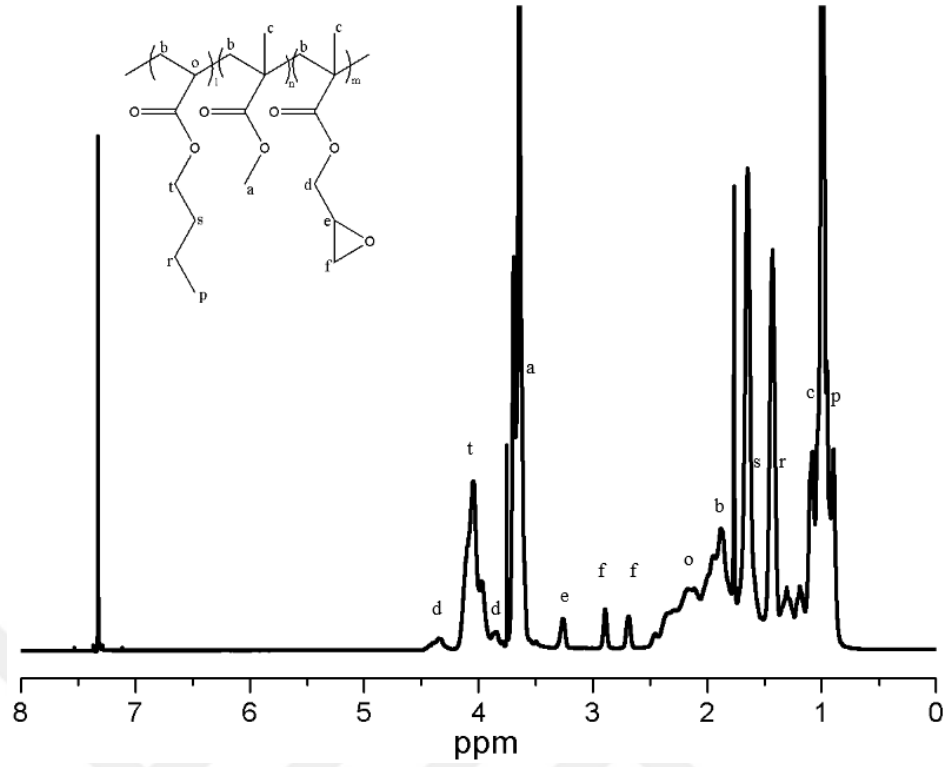
4.3.1.2. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 polimerlerinin karakterizasyonu

Glisidil metakrilat monomer oranı toplam mol oranına göre %5 ve bütül akrilat oranı toplam mol oranına göre sırayla %60, %45 ve %30 olacak şekilde AIBN başlatıcısı varlığında serbest radikalik polimerleşme reaksiyonu ile %86, %85 ve %89 verimle sentezlenen polimerler sırayla BA60, BA45 ve BA30 olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Bütül akrilat monomerinin polimer yapısına katılmasıyla birlikte ^1H NMR spektrumunda $\delta=0,98$; 1,42 ve 1,65 ppm'deki pikler sırayla bütül grubu içerisindeki metil gruplarını ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) göstermektedir, $\delta=4,09$ ppm'deki pik bütül grubu içerisindeki diğer metil grubunu (OCH_2CH_2), $\delta=2,19$ -2,32 arasında yayvan olarak gelen pikler ise zincir üzerindeki metil grubunu (CH_2CHCH_2) göstererek BA60, BA45 ve BA30 polimerlerini doğrulamaktadır. BA60, BA45 ve BA30 polimerlerinin ^1H NMR spektrumlarındaki $\text{H}_f\text{-H}_t\text{+H}_d\text{-H}_a$ (1,98-22,40-21,87; 2,20-18,40-33,16; 2,07-11,46-52,29) integral oranlarına göre polimer yapısındaki GMA, BA ve MMA oranları (5,4-55,2-39,4; 5,5-40,2-54,3; 4,5-20,1-75,4) belirlenmiştir. BA60 polimeri kaplamaların tamir edilebilirliğini zorlaştırdığı için hidrofobik fonksiyonizasyon sadece BA45 ve BA30 kopolimerleri için gerçekleştirilmiştir. Önceki denmeden elde edilen bilgiyle perflorooktanoik asit oranı toplam mol oranına göre %3 olacak şekilde hidrofobik olarak fonksiyonlandırılan kopolimerler BA45-F3 ve BA30-F3 olarak isimlendirilmiştir. Reaksiyon sonucunda %87 ve %89 verimle elde edilen hidrofobik kopolimerlerin spektrumlarında (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14) PMMA-F1 ve PMMA-F3 kopolimerlerin spektrumlarına benzer değişimler gözlenmiş ve kopolimerlerdeki perfloropentanoik asit mol oranı, H_f integral oranlarının ve H_a integral oranlarının azalışı göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Buna göre BA45-F3 kopolimeri H_f (0,97) ve H_a (33,16) integral oranlarına göre % 2,4 mol perfloropentanoik asit içerirken, BA30-F3 kopolimeri H_f (0,97) ve H_a (52,99) integral oranlarına göre %2,1 mol perfloropentanoik asit içermektedir.

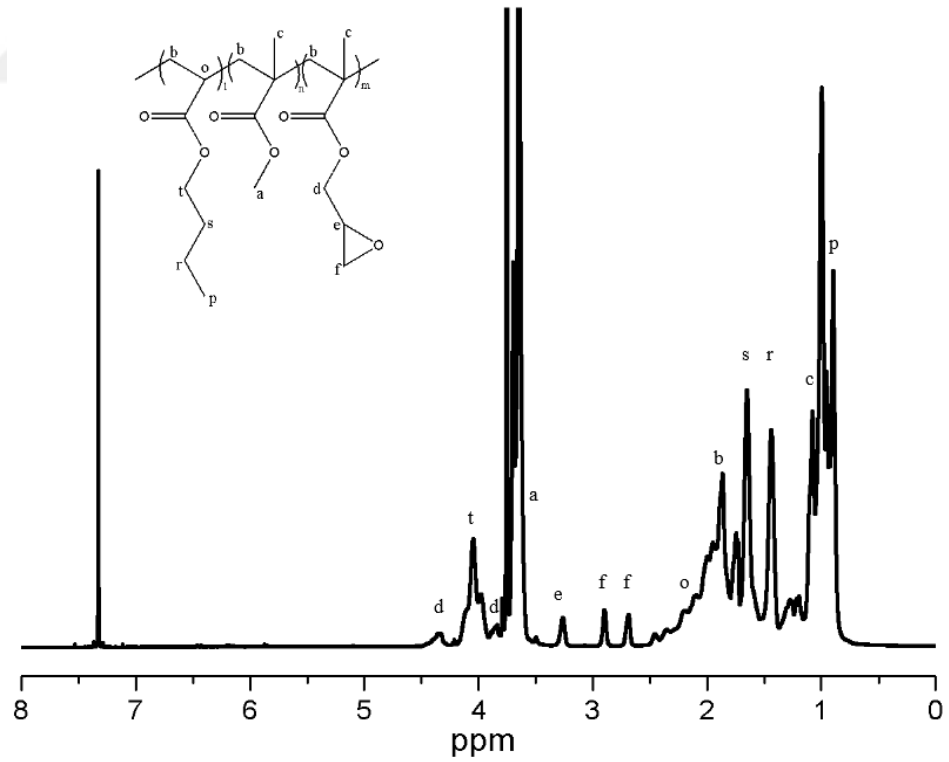
Şekil 4.15’de verilen FTIR spektrumunda BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerlerinin Şekil 4.8’de yer alan PMMA spektrumuna ek olarak karakteristik bütül akrilat piki 962 cm^{-1} ’de görülmektedir [103]. Şekil 4.15’de sunulan FTIR spektrumunda BA45 ve BA30 kopolimerleri ile perfloropentanoik asit molekülünün reaksiyonu sonucu oluşan yeni kopolimerlerdeki ester piki (1785 cm^{-1}) reaksiyonu doğrularken, GPC kromatogramına göre (Şekil 4.16) BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerlerinin \overline{M}_n değerlerinde görülen artış ^1H NMR ve FTIR spektrumlarının birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.



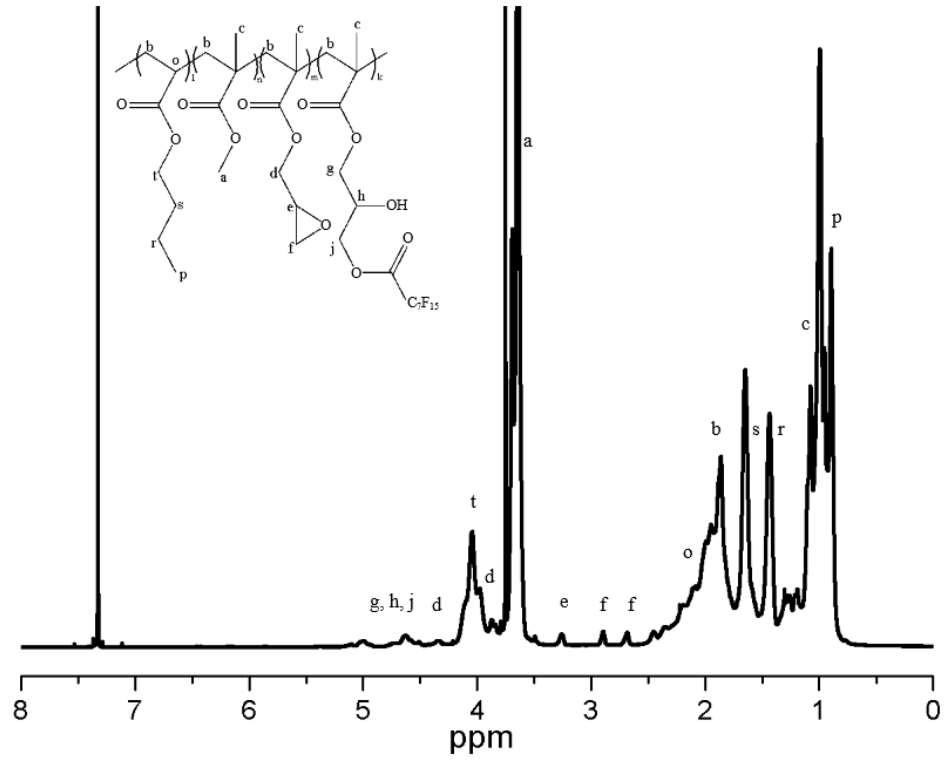
Şekil 4.10. BA60 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu



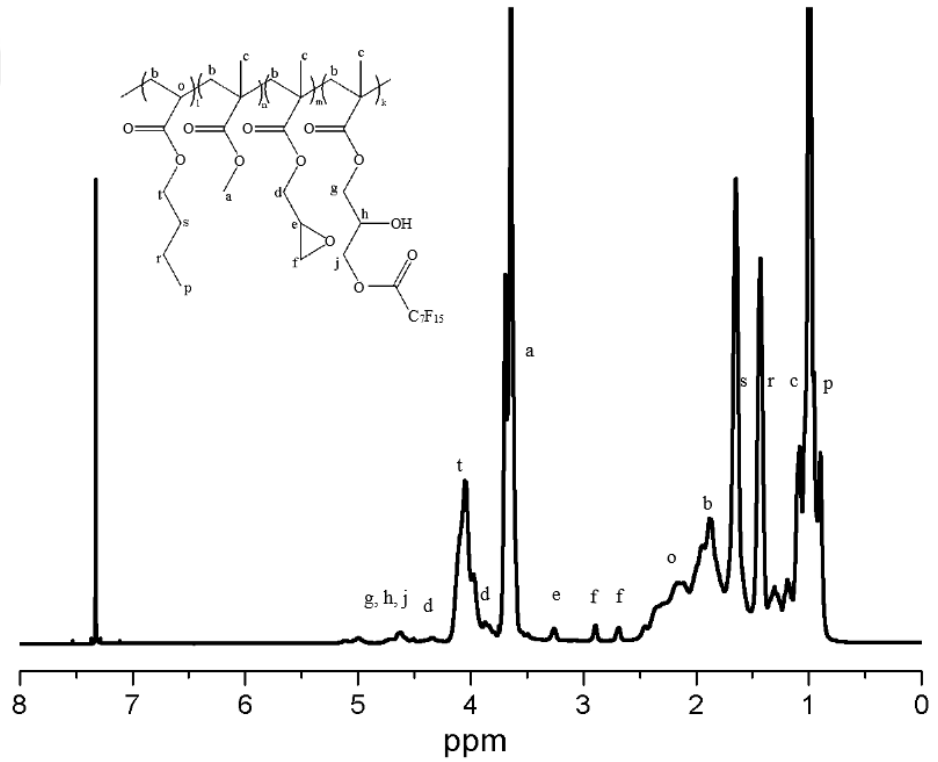
Şekil 4.11. BA45 kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



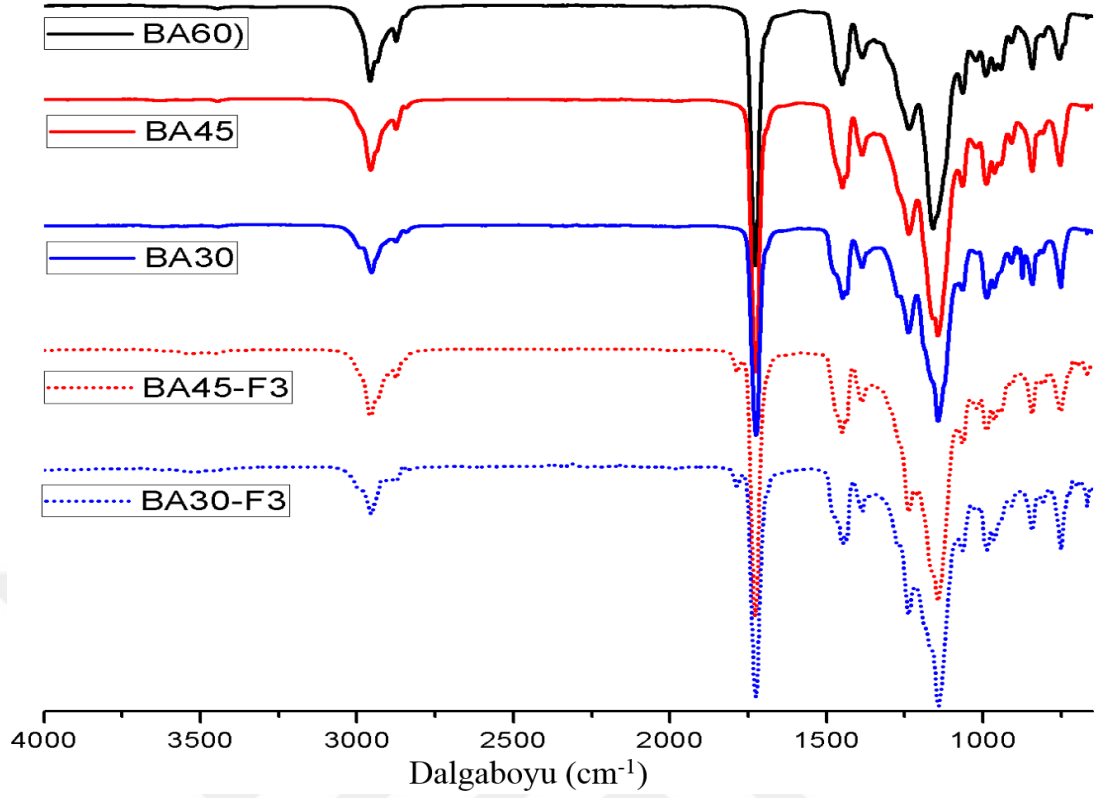
Şekil 4.12. BA30 kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



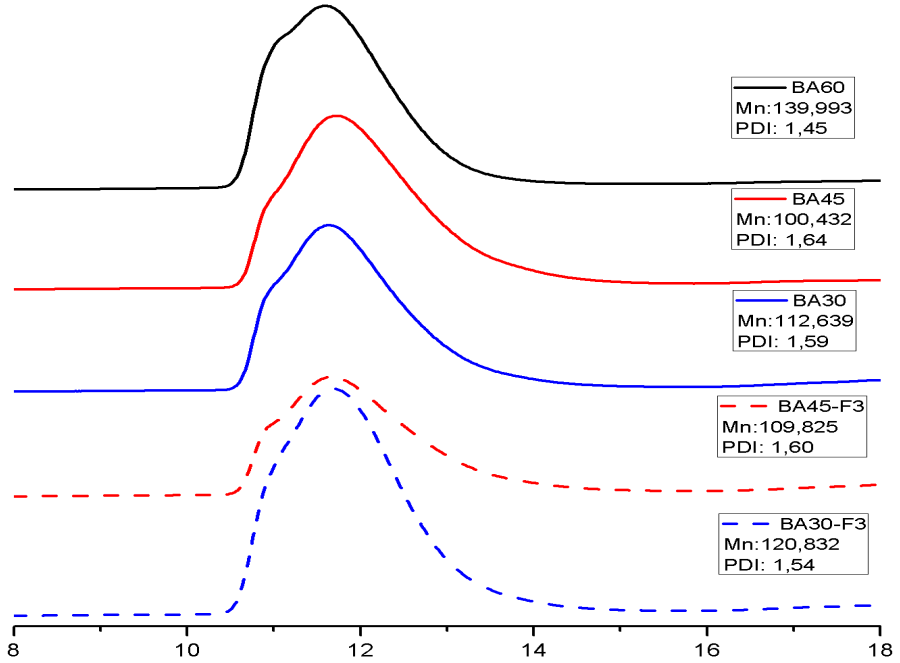
Şekil 4.13. BA45-F3 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.14. BA30-F3 kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.15. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.16. BA60, BA45, BA30, BA45-F3 ve BA30-F3 kopolimerlerinin GPC kromatogramları

4.3.2. Kaplamaların hidrofobikliği ve antikoroziyifliği

Sentezlenen polimerik kaplamaların hidrofilik özelliklerini belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Kaplamaların temas açılarını belirlemek amacıyla, lam yüzeyleri daldırma kaplama yöntemiyle aseton varlığında hazırlanan polimerlerin seyreltik çözeltileri (kütlece %5) ile kaplandı. Kaplanan lam yüzeylerinin suya göre temas açıları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Sentezi gerçekleştirilen polimerlerden PMMA-F1 molce %0,71 perflorooktanoik asit içerirken, PMMA-F3 ise molce %2,22 perflorooktanoik asit içermektedir. Bu iki farklı polimerin temas açıları karşılaştırıldığı zaman flor içeriğinin artmasıyla birlikte hidrofobikliğin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmaların ışığında bir sonraki çalışmalarda F3 seri (mol oranları %3 hedeflenen) kopolimerler sentezlenmiştir. P(MMA-*ko*-GMA) kopolimer sentezinde kullanılan GMA monomerinin hidrofilik bir monomer olması sebebiyle bu kaplamanın temas açısı PMMA kaplamasına göre biraz daha düşüktür. Polimer sentezlerinde kullanılan bütül akrilat hidrofobik bir monomerdir. Kopolimerlerdeki bütül akrilat oranının artmasıyla birlikte temas açısı belli bir oranda değişmiştir. Bu değişimi PMMA, BA30 ve BA45 kaplamalarının temas açılarından da fark edilebilir. Ayrıca bütül grubunun etkisi, bütülmetakrilat türevli SL-1367 ticari kaplamanın temas açısında da fark edilmiştir. BA30 ve BA45 kod isimli kaplamalarına, mol oranına göre sırayla %2,2 ve %2,4 perflorooktanoik asitin yapıya katılmasıyla oluşan BA30-F3 ve BA45-F3 kaplamalarının temas açıları artmıştır. Bu yeni sentezlenen kaplamaların temas açılarının da ticari kaplama SL-1367’den daha büyük olması perflorooktanoik asit farkını çok iyi göstermektedir.

Sentezi gerçekleştirilmiş kaplamaların antikoroziyif özelliklerine bakmak amacıyla 316 çelik, kütlece %5 polimerik çözeltide daldırma kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Çeliğin yüzeyinde oluşan korozyon, korozyon akım yoğunluğunun (i_{kor}) galvanostat cihazından elde edilen tafel polarizasyon eğrisinden ölçülerek belirlenmiştir (Tablo 4.1). Önceki çalışmalarda kütlece %3’lük NaCl çözeltisi içerisindeki 316 çeliğin i_{kor} değeri 1,26 μ A olarak belirlenmişken, kaplamanın uygulanmasıyla bu değer düşüğü görülmüştür. Bu değer ne kadar düşük olduğu kaplamaların antikorozyon etkisinin ne kadar iyi olduğunu göstermektedir. Kaplamaların hidrofilik özelliği

GMA oranıyla birlikte artmaktadır ve bunun etkisi temas açısıyla da belirlenmiştir. Kaplamalardan P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerinin PMMA, BA30 ve BA30-F3 kopolimerine göre daha yüksek i_{kor} değeri vermesiyle, antikorozyf özelliğın GMA ile birlikte azaldığını göstermektedir. PMMA-F1 ve PMMA-F3 ile elde edilen i_{kor} değerleri hidrofobikliğın artmasıyla antikorozyf özelliğın arttığını göstermiştir. Bu çalışmalar sonunda elde etmiş olduğumuz BA30-F3 ve BA45-F3 kaplamalarının i_{kor} değerleri birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Bu kaplamalar ile elde edilmiş korozyon akım yoğunluklarının şirketin kullanmış olduğu SL-1367 kaplamasından altı kat daha iyi olduğu belirlenmiştir.

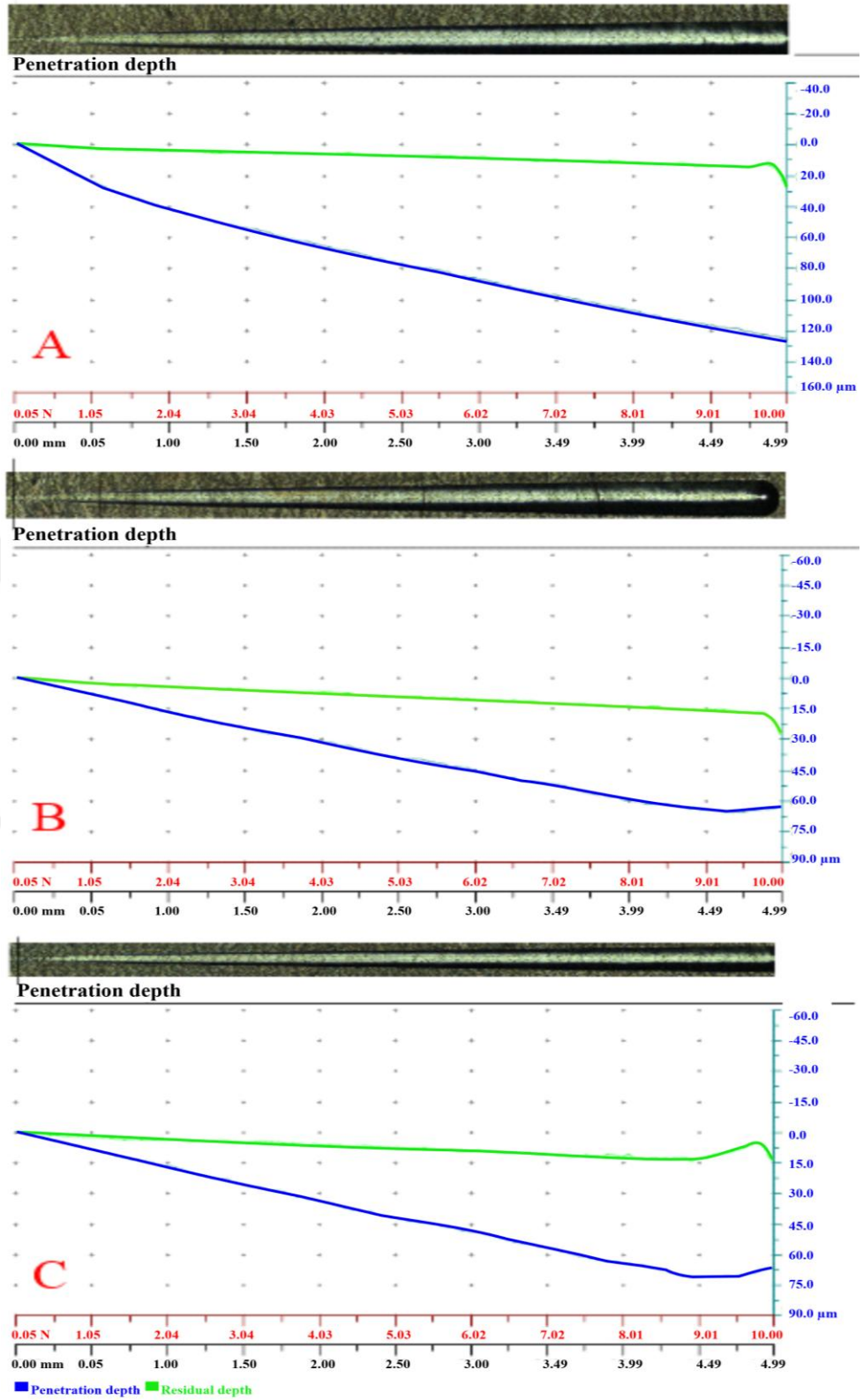
Tablo 4.1. Ticari ve sentezlenen kaplamaların temas açısı ve korozyon akım (i_{kor}) değerleri

Kaplamalar	Temas açısı (°)	i_{kor} (nA)
PMMA	69,3	500
P(MMA- <i>ko</i> -GMA)	68,6	1020
PMMA-F1	91,7	27,9
PMMA-F3	98,5	7,1
BA45	76,5	-
BA30	74,2	634
BA45-F3	89,4	44,1
BA30-F3	94,7	41,4
SL 1367	72,6	241

4.3.3. Çizme (Scratch) testi

Çizme testi kaplamanın taban malzemeye olan adezyonu ölçmek amacıyla kullanılır. Bu yöntemde lineer olarak artan bir kuvvet elmas uç aracılığıyla kaplamaya uygulanır, kaplamanın hasara uğradığı ilk kuvvet kritik yük olarak tanımlanır ve malzeme ile kaplama arasındaki adezyonun kuvveti olarak kabul edilir. Bu çalışmamızda kaplamaların tamir edilebilirliğini belirlemek amacıyla çizme testini uyguladık. Kaplamaların tamir edilebilirlik özelliğı şirket için çok önemli bir parametredir. İtme cihazlarını dünyanın her tarafına pazarlandığından dolayı her ülkenin iklim koşullarının cihazlara etkisi farklı olmaktadır. Cihazla ilgili herhangi bir arıza çıkması durumunda ilk müdahalenin o ülkedeki teknik destek birimi tarafından kolaylıkla yapılması istenmektedir. Bu amaçla uygulanan kaplamaların etil alkol veya izopropil alkol gibi çözücüler yardımıyla çözülebilmesi veya küçük

müdahale ile PCB yüzeyine zarar vermeden soyulabilmesi istenmektedir. Sentezlenen kaplamaların tamir edilebilme özelliği, bu özelliğe sahip ticari SL-1367 kaplamasına yakın olması ile değerlendirilmiştir. Kaplamanın yapışma özelliğinin çok olması tamir edilebilirliği kötüleştirdiği gibi yapışma özelliğinin çok az olması da antikorozif özelliğini azaltmaktadır. Kaplamaların yapışma özelliğini belirlemek amacıyla, BA30-F3, BA45-F3 ve SL-1367 kopolimerlerin %5'lik çözeltisinde daldırma kaplama yöntemiyle kaplanmış, PCB'lere uygulanan çizme testinden elde edilen artan yüke bağlı olarak değişen sürtünme katsayısını gösteren eğriler ve çizme iz görüntüleri Şekil 4.17'de yer almaktadır. Çizme testi sonucunda kaplamalarda herhangi bir kırılma gerçekleşmemiştir. O nedenle kaplamanın adezyonu hakkında herhangi bir bilgi elde edilememiş fakat kuvvet-nüfuz derinliği grafiğinden, BA45-F3 kaplamasının bütil akrilat oranının yüksek olmasından kaynaklanan yumuşaklıkla nüfuz derinliği diğer kaplamalara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Fakat BA30-F3 kaplamasının SL-1367 ile yakın nüfuz derinliğine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. Çizme testi sonuçları ve iz görüntüleri (A:BA45-F3, B:BA30-F3 ve C:SL-1367)

4.3.4. Endüstriyel uygulamalar

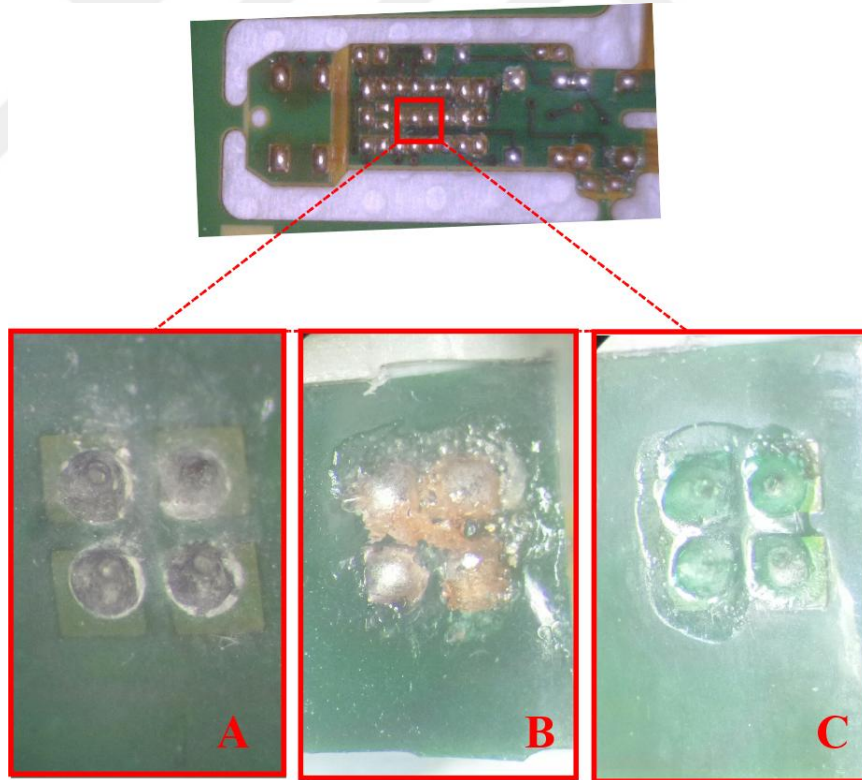
Earteknik firması için gerçekleştirilen antikorozyf konformal kaplamalar projesinin en önemli aşaması, yapmış olduğumuz kaplamaların şirket bünyesinde uygulanan testlerden olumlu sonuç almasıdır. Şirket bünyesinde bir kaplamanın sadece PCB yüzeyine değil PCB'yi koruyan ABS'ye ve PCB üzerindeki kablolara da zararının olmaması istenmektedir. Sentezlenen kaplamaların uygulama çözücüsü bu aşamada çok önemlidir. Çözücü, sistemden kolaylıkla ayrılabilirken sistem parçalarına zarar vermemelidir. Şirketin kullanmış olduğu SL-1367 kaplamasında yer alan Dowanol PM (1-metoksi-2-propanol) çözücüsü 50 °C'de 15 dk süre ile sistemden uzaklaştırılabilmektedir. Bu çalışmada üç farklı çözücü (aseton-etil asetat ve Dowanol PM) üzerinde çalışılmıştır. Bunlardan; aseton kablolara zarar verdiği ve çabuk buharlaştığı için, etil asetat ABS yüzeye büyük zarar verdiği ve kaplama çözeltisinin viskozitesini çok azalttığı için kullanılmamıştır. Çalışmalarımızda sisteme zararı olmadığından ve uygun viskozite sağladığından dolayı Dowanol PM çözücüsü tercih edilmiştir.

Kaplamaların PCB yüzeyine belirli bir adezyonu olması gerekmektedir. Adezyonun eksikliğinde kaplamalar sistemden çok kolay atılarak korozyon gerçekleşmeye devam etmektedir. İşitme cihazı gibi her daim takma çıkarma işlemi yapılan cihazlarda adezyonun önemi daha fazladır. Kaplamalardaki adezyonu arttırmak amacıyla bütül akrilat monomeri belirli oranlarda kullanılmıştır. Bütül akrilat kullanılmayan kaplamalarda çok çabuk kırılma gerçekleşerek, çelik üzerindeki korozyon akımı iyi olan PMMA-F1 ve PMMA-F3 kaplamaları tuz sprej kabini içinde çok rahat kırılarak korozyonu engelleyememiştir. Fakat bütül akrilatın kullanılmasıyla kaplamanın etkinliği artmıştır. Tuz sprej kabini içinde 35 °C'de 96 saat kütüce %5'lik NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen deneylerde, şirketin kalite kontrol bölümünün değerlendirmelerine göre BA kullanılmayan kaplamalarda %20 korozyon görünürken SL-1367 ve BA45-F3 kaplamasında %2'ye yakın korozyon görülmüş, BA30-F3 kaplamasında ise hiç korozyon görülmemiştir (Şekil 4.18).

Şirket bünyesinde gerçekleştirilen tamir edilebilirlik testlerinde, sentezlenen kaplamalar izopropil alkol veya etil alkol yardımıyla PCB yüzeyinden

uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Bütil akrilat içermeyen kaplamalar bu çözücüler yardımıyla çözülemezken, bütil akrilat içeren kaplamaların bu çözücüler yardımıyla yumuşayarak sistemden uzaklaştırılmasının kolaylaştığı belirlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen BA30-F3 ve BA45-F3 kopolimerik kaplamaların tamir edilebilirlik seviyeleri, şirketin kalite kontrol bölümünün değerlendirmelerine göre ticari olarak kullanılan SL-1367 kaplamasına yakın kolaylıkta olduğu belirlenmiştir.

Son olarak kaplamanın ekonomik uygunluğunu değerlendirirsek; kaplama sentezinde kullanılan monomerler ticari olarak kolaylıkla bulunabilir ve ucuz malzemelerdir. Sadece kaplamada hidrofobikliği sağlayan perflorooktanoik asit fiyat olarak biraz pahalı olsa da ticari olarak bulunması kolay bir üründür. Fakat bu pahalı malzemenin son fiyata etkisi, düşük miktarlarda kullanılmasından dolayı düşük olacaktır. Sentezlenmiş olan kaplamanın da , 200 Euro/kg'a tedarik edilen %30 katı madde içeren ticari kaplama çözeltisine göre çok fiyat avantajı olacaktır.



Şekil 4.18. Tuz spray testi sonucu PCB lehim yüzeyleri (A: BA45-F3, B: BA30-F3, C: SL-1367)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Jeffamin kriyojelleri, ko-monomer glutaraldehit, tri fonksiyonel çapraz bağlayıcı, Jeffamin T403 ve farklı difonksiyonel Jeffamin molekülleri (ED600, ED900 ve ED2003) kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kriyojeller (C600, C900 ve C2003), indirgeyici ajan olarak NaBH_4 kullanılarak RC600, RC900 ve RC2003 kriyojellerine başarıyla indirgenmiştir. Kriyojel üzerindeki fonksiyonel gruplar ve indirgeme prosesi FTIR ve ^{13}C -NMR spektrumları ile takip edilmiştir. Kriyojellerin birbirine bağlı gözenekli yapıları ile Jeffaminlerin hidrofilik yapılarından dolayı iyi şişme özelliği gösterdikleri saptanmıştır. İndirgeme prosesiyle birlikte kriyojellerin mekanik mukavemetinde ve biyobozunurluğunda az bir düşüş gözlenirse de, fonksiyonel grupları daha aktifleşmiş HUVEC hücresiyle yapılan (MTT) analizlerde düşük sitotoksosite göstererek biyouyumluluklarının arttığı tespit edilmiştir. RC900 kriyojelleri, en fazla sayıda HUVEC hücresinin büyüdüğü en uygun mikro çevreyi sağlayabilen doku iskeleleri olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada kriyojel içerisindeki imin bağlarının tamamen indirgenmediği saptanmıştır. İndirgeme işlemindeki verim artışı, kriyojelin sitotoksitesini iyileştirirken, biyobozunurluk oranlarını düşürecektir. Bunun yanında Jeffamin ED900 molekülündeki hidrofobik yapı, kriyojelin mekanik mukavemetini artırmasına yardımcı olmuştur. Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak indirgenmiş Jeffamin bazlı kriyojellerin sinir, kalp ve deri gibi yumuşak doku uygulamalarında kullanım potansiyelinin olduğu teyit edilirken önceki çalışmalara kıyasla da umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

Kriyojeller sadece doku mühendisliği uygulamalarında değil çevre uygulamalarında da kullanılmaktadır. Sentezlenen kriyojellerin aktivitesi; dozaj, başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklığa bağlı olarak, sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını giderme kapasitelerine göre belirlenmiştir. İndirgenmiş kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklıkla birlikte artarken adsorbent dozajıyla azaldığı saptanmıştır. RC600, RC900 ve

RC2003 için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, pH 5,5, 80 mg dozaj, 100 ppm ve 55 °C'de sırasıyla 55,00, 46,73 ve 34,10 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin indirgenmemiş kriyojellerin maksimum değerlerinden yaklaşık beş kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. İndirgenmiş kriyojeller içerisinde RC600'un ise yüksek amin içeriğinden dolayı RC900 ve RC2003 kriyojellerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Küçük pozitif ΔG° değeri adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için az miktarda enerji gerektirdiğini göstermiştir. Buna ek olarak ΔH° değeri Cu(II) iyonlarının indirgenmiş kriyojellere adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Elde edilen deneysel veriler ve hata analizlerine göre adsorpsiyon işlemi Freundlich izotermi ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uymuştur. Geri kazanım çalışmaları ile adsorplanan Cu(II) iyonlarının tekrar geri kazanılabildiği saptanmıştır. Fakat geri kazanım çalışması esnasında kriyojellerde, düşük mekanik mukavemetlerinden dolayı parçalanmalar yaşanmıştır. Bu parçalanmalar kriyojelin yeniden kullanılabilirliğini etkilemektedir. Ayrıca fiyat değerlendirmesi sonucunda sentezlenen kriyojellerin atık su arıtımı için uygun alternatif malzeme olarak kullanılabilmesi de belirlenmiştir.

Kriyojellerin metal adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla yeni Jeffamin-1,6-diaminohekzan kriyojellerinin gerek sentezi gerekse de adsorpsiyon prosesi yanıt yüzey metodolojisinin merkezi kompozit modeli ile optimize edilmiştir. Kriyojelin sentez koşullarının optimizasyonu sonucunda çapraz bağlayıcı oranı %11,5 ve zincir uzatıcı (1,6-diaminohekzan) oranı %30 olan optimize JH600-30 kriyojeli sentezlenmiştir. Optimize kriyojelin fonksiyonel grupları ve morfolojisi FTIR, ^{13}C -NMR ve SEM-EDX ile mekanik mukavemeti ise basma testiyle karakterize edilmiştir. Kriyojelin adsorpsiyon koşulları merkezi kompozit modeliyle optimize edilerek, maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5,5'te ve 55°C'de, adsorbent dozajının 80mg ve başlangıç Cu(II) iyonu konsantrasyonunun 100 mg/L olduğu koşullarda 119 mg/g olarak belirlenmiştir. 1,6-diaminohekzan ile sentezi gerçekleştirilen optimize kriyojelin önceki çalışmada elde edilen RC600 kriyojeline göre adsorpsiyon kapasitesinin ve mekanik mukavemetinin de arttığı belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarının artan mekanik mukavemetin de etkisiyle dört tekrarlı şekilde gerçekleştirilebilmesi kriyojelin tekrar tekrar kullanılabilirliğini

göstermiştir. Kriyojelin adsorpsiyon prosesinin deneysel verilere ve hata analizlerine göre Langmuir izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Bunun yanında uygulanan termodinamik incelemelere göre adsorpsiyonun spontane ve endotermik şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Bu değerlendirmeler sonucunda optimize kriyojellerin adsorpsiyon prosesinin kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon ile birlikte kontrol edildiği belirlenmiştir.

Antikorozyf konformal kaplamaları üretmek amacıyla MMA ve GMA monomerleri kullanılmıştır. Bu sentezlenen kaplamaların hidrofobik fonksiyonlandırılması perflorooktanoik asit yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonlandırma işlemi toplam mol oranına göre %0,71 ve %2,22 oranlarında gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamaların hidrofobiklik oranı artarken antikorozyf özelliğinin de arttığı belirlenmiştir. Fakat kaplamaların adezyon kuvvetlerinin çok düşük olması sanayi uygulamalarını kısıtlamıştır. Bu amaçla bütül akrilat kullanılarak, MMA, BA ve GMA içeren BA30, BA45 ve BA60 kopolimerleri sentezlenerek kaplamaların adezyon kuvveti artırılmıştır. Bu kaplamalardan BA60'ün adezyon kuvvetinin yüksek olmasından dolayı, bu kopolimerinin hidrofobik fonksiyonlandırılması yapılmamıştır. Diğer BA30 ve BA45 kopolimerlerinin fonksiyonlandırma işlemi ise toplam mol oranına göre sırayla %2,1 ve %2,4 oranlarında perflorooktanoik asit kullanarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin (BA30-F3 ve BA45-F3) karakterizasyonları ¹H-NMR, FTIR ve GPC yardımıyla yapılmıştır. Bu fonksiyonlandırma işlemi sonrasında kaplamaların, gerek üniversite bünyesinde temas açısı ve korozyon ölçümleri gerçekleştirilirken, gerekse şirket bünyesinde endüstriyel uygulanabilirliği de test edilmiştir. Bu bağlamda sentezlenen BA30-F3 ve BA45-F3 kaplamalarının ticari SL-1367 kaplamasıyla karşılaştırılması sonucunda, sentezlemiş olduğumuz kaplamaların gerek tamir edilebilirlik, ve antikorozyf özellik, gerekse ekonomik yönlerden ticari SL-1367 kaplamasından üstün olduğu belirlenmiş olup, bu kaplamaların şirket bünyesinde kullanılabileceğine karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Campillo-Fernandez A. J., Unger R. E., Peters K., Halstenberg S., Analysis of the Biological Response of Endothelial and Fibroblast Cells Cultured on Synthetic Scaffolds with Various Hydrophilic/Hydrophobic Ratios: Influence of Fibronectin Adsorption and Conformation, *Tissue Eng. Part A*, 2009, **15**(6), 1331-1341.
- [2] Arnal-Pastor M., Comin-Cebrian S., Martinez-Ramos C., Pradas M. M., Hydrophilic Surface Modification of Acrylate-Based Biomaterials, *J. Biomater. Appl.*, 2016, **30**(9), 1429-1441.
- [3] Lozinsky V. I., Okay O., Basic Principles of Cryotropic Gelation, Editor: Okay O., *Polymeric Cryogels*. Springer, 49-101, 2014.
- [4] Takigawa T., Endo Y., Effects of Glutaraldehyde Exposure on Human Health, *J. Occup. Health*, 2006, **48**(2), 75-87.
- [5] Lin F. H., Yao C. H., Sun J. S., Liu H. C., Biological Effects and Cytotoxicity of the Composite Composed by Tricalcium Phosphate and Glutaraldehyde Cross-Linked Gelatin, *Biomaterials*, 1998, **19**(10), 905-917.
- [6] Bryant S. J., Anseth K. S., Hydrogel Properties Influence ECM Production by Chondrocytes Photoencapsulated in Poly(ethylene glycol) Hydrogels, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, **59**(1), 63-72.
- [7] Hwang Y. S., Zhang C., Varghese S., Poly(ethylene glycol) Cryogels as Potential Cell Scaffolds: Effect of Polymerization Conditions on Cryogel Microstructure and Properties, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(2), 345-351.
- [8] Dispinar T., Van Camp W., De Cock L. J., De Geest B. G., Redox-Responsive Degradable PEG Cryogels as Potential Cell Scaffolds in Tissue Engineering, *Macromol. Biosci.*, 2012, **12**(3), 383-394.
- [9] Sharma A., Bhat S., Nayak V., Kumar A., Efficacy of Supermacroporous Poly(ethylene glycol)-Gelatin Cryogel Matrix for Soft Tissue Engineering Applications, *Mater. Sci. Eng. Part C*, 2015, **47**, 298-312.
- [10] Mocanu G., Mihai D., Dulong V., Picton L., New Anionic Crosslinked Multi-Responsive Pullulan Hydrogels, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **87**(2), 1440-1446.
- [11] Marie E., Landfester K., Antonietti M., Synthesis of Chitosan-Stabilized Polymer Dispersions, Capsules, and Chitosan Grafting Products via Miniemulsion, *Biomacromolecules*, 2002, **3**(3), 475-481.
- [12] Migneault I., Dartiguenave C., Bertrand M. J., Waldron K. C., Glutaraldehyde: Behavior in Aqueous Solution, Reaction with Proteins, and Application to Enzyme Crosslinking, *Biotechniques*, 2004, **37**(5), 790-806.

- [13] Omar N., Praveena S., Aris A., Hashim Z., Health Risk Assessment Using in Vitro Digestion Model in Assessing Bioavailability of Heavy Metal in Rice: A Preliminary Study, *Food Chem.*, 2015, **188**, 46-50.
- [14] Shen C., Chen C., Wen T., Zhao Z., Superior Adsorption Capacity of g-C₃N₄ for Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **456**, 7-14.
- [15] Zhao X.-H., Jiao F.-P., Yu J.-G., Xi Y., Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions by Tartaric Acid Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Colloids Surf. Part A*, 2015, **476**, 35-41.
- [16] Bingöl D., Bozbaş S. K., Removal of Lead (II) From Aqueous Solution on Multiwalled Carbon Nanotube by Using Response Surface Methodology, *Spectros. Lett.*, 2012, **45**(5), 324-329.
- [17] dos Santos D. M., de Lacerda Bukzem A., Campana-Filho S. P., Response Surface Methodology Applied to the Study of the Microwave-Assisted Synthesis of Quaternized Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **138**, 317-326.
- [18] Ngwabebhoh F. A., Erdem A., Yildiz U., Synergistic Removal of Cu (II) and Nitrazine Yellow Dye Using an Eco-Friendly Chitosan-Montmorillonite Hydrogel: Optimization by Response Surface Methodology, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.43664.
- [19] Bingöl D., Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions Using a Central Composite Design, *Fresenius Environ Bull.*, 2011, **20**(10), 2704-2709.
- [20] Zhu H., Fu Y., Jiang R., Yao J., Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**(10), 4059-4066.
- [21] Rao A. V., Latthe S. S., Mahadik S. A., Kappenstein C., Mechanically Stable and Corrosion Resistant Superhydrophobic Sol-Gel Coatings on Copper Substrate, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(13), 5772-5776.
- [22] Yamauchi A., Hirokawa Y., Functional gels, *New polymeric Materials. Society for high Polymers*, Kyoritsu Publication, Tokyo, 1990.
- [23] De Rossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A., *Polymer Gels, Fundamentals and Biomedical Applications*, Plenum Press, New York, 1991.
- [24] Peppas N. A., Khare A. R., Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogels in Controlled Release, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 1993, **11**(1-2), 1-35.
- [25] Tanaka T., Fillmore D. J., Kinetics of Swelling of Gels, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**(3), 1214-1218.

- [26] Gong J. P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y., Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, *Adv. Mater.*, 2003, **15**(14), 1155-1158.
- [27] Okumura Y., Ito K., The Polyrotaxane Gel: A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-links, *Adv. Mater.*, 2001, **13**(7), 485-487.
- [28] Haraguchi K., Takehisa T., Nanocomposite Hydrogels: a Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling Properties, *Adv. Mater.*, 2002, **14**(16), 1120-1124.
- [29] Okay O., Macroporous Copolymer Networks, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**(6), 711-779.
- [30] Dusek K., Network Formation by Chain Crosslinking (co) Polymerization, *Dev. Polym.*, 1982, **3**, 143-206.
- [31] Okay O., Kinetic Modelling of Network Formation and Properties in Free-Radical Crosslinking Copolymerization, *Polymer*, 1994, **35**(4), 796-807.
- [32] Okay O., Phase Separation in Free-Radical Crosslinking Copolymerization: Formation of Heterogeneous Polymer Networks, *Polymer*, 1999, **40**(14), 4117-4129.
- [33] Lozinsky V. I., Cryogels on the Basis of Natural and Synthetic Polymers: Preparation, Properties and Application, *Russ. Chem. Rev.*, 2002, **71**(6), 489-511.
- [34] Arvidsson P., Plieva F. M., Lozinsky V. I., Galaev I. Y., Direct Chromatographic Capture of Enzyme from Crude Homogenate Using Immobilized Metal Affinity Chromatography on a Continuous Supermacroporous Adsorbent, *J. Chromatogr. Part A*, 2003, **986**(2), 275-290.
- [35] Lozinsky V., Plieva F., Poly(vinyl alcohol) Cryogels Employed as Matrices for Cell Immobilization. 3. Overview of Recent Research and Developments, *Enzyme Microb. Technol.*, 1998, **23**(3), 227-242.
- [36] Kathuria N., Tripathi A., Kar K. K., Kumar A., Synthesis and Characterization of Elastic and Macroporous Chitosan-Gelatin Cryogels for Tissue Engineering, *Acta Biomater.*, 2009, **5**(1), 406-418.
- [37] Krakovský I., Martínez-Haya R., Ferrer G. G., i Serra R. S., Epoxy Networks and Hydrogels Prepared from α , ω -Diamino Terminated Poly(oxypropylene)-*b*-Poly(oxyethylene)-*b*-Poly(oxypropylene) and Poly(oxypropylene) bis (Glycidyl Ether), *Eur. Polym. J.*, 2015, **62**, 19-30.
- [38] Germain, L., Auger, F. A., Tissue Engineered Biomaterials: Biological and Mechanical Characteristics, Editor: Wise D. L., *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering: PartB Applications*. CRC Press, New York, 699-734, 1995.

- [39] Migneault I., Dartiguenave C., Bertrand M. J., Waldron K. C., Glutaraldehyde: Behavior in Aqueous Solution, Reaction with Proteins, and Application to Enzyme Crosslinking, *Biotechniques*, 2004, **37**(5), 790-806.
- [40] Yang X., Liu J. W., Xu Y. W., Gu Z. P., Effects of pH on the Alginate Dialdehyde (ADA) - Crosslinking of Natural Biological Tissues and in Vitro Study of the Endothelial Cell Compatibility of ADA-Crosslinked Biological Tissues, *RSC Adv.*, 2016, **6**(29), 24527-24535.
- [41] Nieto-Suarez M., Lopez-Quintela M. A., Lazzari M., Preparation and Characterization of Crosslinked Chitosan/Gelatin Scaffolds by Ice Segregation Induced Self-Assembly, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **141**, 175-183.
- [42] Heineken F., Skalak R., Tissue Engineering: a Brief Overview, *J. Biomech. Eng.*, 1991, **113**(2), 111-112.
- [43] Tessmar J. K., Gopferich A. M., Customized PEG-Derived Copolymers for Tissue-Engineering Applications, *Macromol. Biosci.*, 2007, **8**(1), 23-39.
- [44] Doretti L., Ferrara D., Gattolin P., Lora S., PEG-Modified Glucose Oxidase Immobilized on a PVA Cryogel Membrane for Amperometric Biosensor Applications, *Talanta*, 1998, **45**(5), 891-898.
- [45] Sahiner N., Demirci S., Sahiner M., Yilmaz S., The Use of Superporous P(3-Acrylamidopropyl) Trimethyl Ammonium Chloride Cryogels for Removal of Toxic Arsenate Anions, *J. Environ Manag.*, 2015, **152**, 66-74.
- [46] Kumar N. U., Reddy B. S., Reddy V. P., Bandichhor R., Iron Triflate Catalyzed Reductive Amination of Aldehydes Using Sodium Borohydride, *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**(33), 4354-4356.
- [47] Reddy P. S., Kanjilal S., Sunitha S., Prasad R. B., Reductive Amination of Carbonyl Compounds Using NaBH₄ in a Brønsted Acidic Ionic Liquid, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**(50), 8807-8810.
- [48] Ignatovich J., Gusak K., Kovalyov V., Kozlov N., Synthesis of Functionalized Benzyl Amines by the Reductive Alkylation of Heterocyclic and Heteroaromatic Amines with Arylaldehydes and Preparation of the Intermediates for New Synthetic Biomolecules, *Arkivoc*, 2008, **9**, 42-51.
- [49] Adabiardakani A., Hakimi M., Kargar H., Cinnamaldehyde Schiff Base Derivatives: A Short Review, *World Appl. Programming*, 2012, **2**(11), 472-476.
- [50] Erdem A., Ngwabebhoh F. A., Yildiz U., Synthesis, Characterization and Swelling Investigations of Novel Polyetheramine-Based Hydrogels, *Polym. Bull.*, 2017, **74**(3), 873-893.
- [51] Abdel-Magid A. F., Carson K. G., Harris B. D., Maryanoff C. A., Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**(11), 3849-3862.

- [52] Shende V. S., Deshpande S. H., Shingote S. K., Joseph A., Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines in Water by Varying the Ratio of Formic Acid to Triethylamine, *Org. Lett.*, 2015, **17**(12), 2878-2881.
- [53] Dash A. C., Dash B., Praharaj S., Hydrolysis of Imines-Kinetics and Mechanism of Spontaneous Acid-Induced, Base-Induced and Metal Ion-Induced Hydrolysis of N-Salicylidene-2-Aminothiazole, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, 1981, **10**(10), 2063-2069.
- [54] Damink L. O., Dijkstra P., Van Luyn M., Van Wachem P., Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent for Collagen-Based Biomaterials, *J. Mater. Sci. Part C*, 1995, **6**(8), 460-472.
- [55] Monteiro O. A., Airoidi C., Some Studies of Crosslinking Chitosan-Glutaraldehyde Interaction in a Homogeneous System, *Int. J. Biol. Macromol.*, 1999, **26**(2), 119-128.
- [56] Natansohn A., Yang H., Clark C., Polyimines from Terephthalaldehyde and Aliphatic Diamines. 1. Synthesis, CP-MAS, C¹³ NMR Spectra, and Thermal Analysis, *Macromolecules*, 1991, **24**(20), 5489-5496.
- [57] Capitani D., De Angelis A., Crescenzi V., Masci G., NMR Study of a Novel Chitosan-Based Hydrogel, *Carbohydr. Polym.*, 2001, **45**(3), 245-252.
- [58] Chen H.-B., Zhao Y., Shen P., Wang J.-S., Effects of Molecular Weight upon Irradiation-Cross-Linked Poly(vinyl alcohol)/Clay Aerogel Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(36), 20208-20214.
- [59] Pei L. H., Kurumada K., Tanigaki M., Hiro M., Effect of Drying on the Mesoporous Structure of Sol-Gel Derived Silica with PPO-PEO-PPO Template Block Copolymer, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **284**(1), 222-227.
- [60] Moldoveanu S., Pyrolysis of Amines and Imines, *Tech. Instrum. Anal. Chem.*, 2010, **28**, 349-364.
- [61] Wang J., Jenkins E. W., Robinson J. R., Wilson A., A New Multimodal Membrane Adsorber for Monoclonal Antibody Purifications, *J. Membr. Sci.*, 2015, **492**, 137-146.
- [62] Rivas B. L., Pooley S. A., Pereira E. D., Cid R., Water-Soluble Amine and Imine Polymers with the Ability to Bind Metal Ions in Conjunction with Membrane Filtration, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **96**(1), 222-231.
- [63] Coyle J. L., Fuller A., McKee V., Nelson J., Comparison of Copper Imine and Amine Podates: Geometric Consequences of Podand Size and Donor Type, *Acta Crystallogr. Sect. Part C*, 2006, **62**, M472-M476.
- [64] Oo C.-W., Osman H., Fatinathan S., Zin M. A. M., The Uptake of Copper (II) Ions by Chelating Schiff Base Derived from 4-Aminoantipyrine and 2-Methoxybenzaldehyde, *Int. J. Nonferrous Metall.*, 2013, **2**, 1-9.

- [65] Stanescu A. M., Stoica L., Constantin C., Lacatusu I., Physicochemical Characterization and Use of Heat Pretreated Commercial Instant Dry Baker's Yeast as a Potential Biosorbent for Cu(II) Removal, *Clean Soil Air Water*, 2014, **42**(11), 1632-1641.
- [66] Jiang K., Sun T. H., Sun L. N., Li H. B., Adsorption Characteristics of Copper, Lead, Zinc and Cadmium Ions by Tourmaline, *J. Environ. Sci.*, 2006, **18**(6), 1221-1225.
- [67] Trinelli M. A., Areco M. M., dos Santos Afonso M., Co-biosorption of Copper and Glyphosate by *Ulva lactuca*, *Colloids Surf. Part B*, 2013, **105**, 251-258.
- [68] Kaur S., Rani S., Mahajan R. K., Asif M., Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Material for the Removal of Dye Safranin: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **22**, 19-27.
- [69] Hui B., Zhang Y., Ye L., Structure of PVA/Gelatin Hydrogel Beads and Adsorption Mechanism for Advanced Pb(II) Removal, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **21**, 868-876.
- [70] Haider S., Binagag F. F., Haider A., Mahmood A., Adsorption Kinetic and Isotherm of Methylene Blue, Safranin T and Rhodamine B onto Electrospun Ethylenediamine-grafted-Polyacrylonitrile Nanofibers Membrane, *Desalin. Water Treat.*, 2015, **55**(6), 1609-1619.
- [71] Tumin N. D., Chuah A. L., Zawani Z., Rashid S. A., Adsorption of Copper from Aqueous Solution by Elais Guineensis Kernel Activated Carbon, *J. Eng. Sci. Technol.*, 2008, **3**(2), 180-189.
- [72] Bhattacharyya R., Ray S. K., Adsorption of Industrial Dyes by Semi-IPN Hydrogels of Acrylic Copolymers and Sodium Alginate, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, **22**, 92-102.
- [73] Aydin H., Bulut Y., Yerlikaya C., Removal of Copper(II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Low-Cost Adsorbents, *J. Environ. Manage.*, 2008, **87**(1), 37-45.
- [74] Monier M., Adsorption of Hg^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} Ions from Aqueous Solution Using Formaldehyde Cross-Linked Modified Chitosan-Thioglyceraldehyde Schiff's Base, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2012, **50**(3), 773-781.
- [75] Pour Z. S., Ghaemy M., Removal of Dyes and Heavy Metal Ions from Water by Magnetic Hydrogel Beads Based on Poly(vinyl alcohol)/Carboxymethyl Starch-g-Poly(vinyl imidazole), *RSC Adv.*, 2015, **5**(79), 64106-64118.
- [76] Saha P., Chowdhury S., Insight into Adsorption Thermodynamics, Editor:Tadashi M., *Thermodynamics*, Intech, Shanghai, 349-364, 2011.

- [77] Ngwabebhoh F. A., Gazi M., Oladipo A. A., Adsorptive Removal of Multi-Azo Dye from Aqueous Phase Using a Semi-IPN Superabsorbent Chitosan-Starch Hydrogel, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2016, **112**, 274-288.
- [78] Foo K. Y., Hameed B. H., Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *Chem. Eng. J.*, 2010, **156**(1), 2-10.
- [79] Peric J., Trgo M., Medvidovic N. V., Removal of Zinc, Copper and Lead by Natural Zeolite- A Comparison of Adsorption Isotherms, *Water Res.*, 2004, **38**(7), 1893-1899.
- [80] Wang J. J., Li Z. K., Enhanced Selective Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Novel Polyethylenimine-Functionalized Ion Imprinted Hydrogel: Behaviors and Mechanisms, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **300**, 18-28.
- [81] Cheng J. J., Shan G. R., Pan P. J., Temperature and pH-Dependent Swelling and Copper(II) Adsorption of Poly(N-isopropylacrylamide) Copolymer Hydrogel, *RSC Adv.*, 2015, **5**(76), 62091-62100.
- [82] Duru P. E., Bektas S., Genc O., Patir S., Adsorption of Heavy-Metal Ions on Poly(ethylene imine)-Immobilized Poly(methyl methacrylate) Microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **81**(1), 197-205.
- [83] Tekin K., Uzun L., Sahin C. A., Bektas S., Preparation and Characterization of Composite Cryogels Containing Imidazole Group and Use in Heavy Metal Removal, *React. Funct. Polym.*, 2011, **71**(10), 985-993.
- [84] Byrne M. E., Park K., Peppas N. A., Molecular Imprinting within Hydrogels, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2002, **54**(1), 149-161.
- [85] Stanescu A. M., Stoica L., Constantin C., Lacatusu I., Physicochemical Characterization and Use of Heat Pretreated Commercial Instant Dry Baker's Yeast as a Potential Biosorbent for Cu(II) Removal, *Clean-Soil, Air, Water*, 2014, **42**(11), 1632-1641.
- [86] Tiwari A., Sharma N., Efficiency of Superparamagnetic Nano Iron Oxide Loaded Poly(acrylamide-co-maleic acid) Hydrogel in ptaking Cu^{+2} Ions from Water, *J. Dispersion Sci. and Technol.*, 2013, **34**(10), 1437-1446.
- [87] Trinh T. K., Kang L. S., Response Surface Methodological Approach to Optimize the Coagulation-Flocculation Process in Drinking Water Treatment, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, **89**(7), 1126-1135.
- [88] Foo K., Hameed B., Coconut Husk Derived Activated Carbon via Microwave Induced Activation: Effects of Activation Agents, Preparation Parameters and Adsorption Performance, *Chem. Eng. J.*, 2012, **184**, 57-65.
- [89] Haladu S. A., Muhammad A. M., Saleh T. A., Ali S. A., Synthesis of Novel Cross-Linked Cyclopolymer Bearing Polyzwitterion-Dianionic Moieties and its Sorption Efficiency for Ni(II) Removal from Waters, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2016, **106**, 337-346.

- [90] Albadarin A. B., Yang Z., Mangwandi C., Glocheux Y., Experimental Design and Batch Experiments for Optimization of Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions by Hydrous Cerium Oxide Nanoparticles, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, **92**(7), 1354-1362.
- [91] Dada A., Olalekan A., Olatunya A., Dada O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn⁺² onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *J. Appl. Chem.*, 2012, **3**(1), 38-45.
- [92] Alkan M., Demirbaş Ö., Celikcaba S., Doğan M., Sorption of Acid Red 57 from Aqueous Solution onto Sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 2004, **116**(1), 135-145.
- [93] Özcan A., Özcan A. S., Tunali S., Akar T., Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Copper(II) Ions onto Seeds of Capsicum Annuum, *J. Hazard. Mater.*, 2005, **124**(1), 200-208.
- [94] Namasivayam C., Sangeetha D., Recycling of Agricultural Solid Waste, Coir Pith: Removal of Anions, Heavy Metals, Organics and Dyes from Water by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Coir Pith Carbon, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **135**(1), 449-452.
- [95] Sparks D. L., Kinetics and Mechanisms of Chemical Reactions at the Soil Mineral/Water Interface, *Soil Phys. Chem.*, 1999, **2**, 135-191.
- [96] Uluengin M. B., *Mimari Metaller: Özellikleri, Bozulma Nedenleri Koruma ve Restorasyon Teknikleri*. Birsen Yayınevi, İstanbul, 2006.
- [97] Yıldız E. A., Klorürlü Çözeltilerin Çelik Korozyon Üzerine Amit ve Türevlerinin İnhibisyon Etkisinin Araştırılması., Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 348732.
- [98] Leygraf C., Wallinder I. O., Tidblad J., Graedel T., *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2016.
- [99] Leidheiser H., Cathodic Delamination of Polybutadiene from Steel-A Review, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1987, **1**(1), 79-98.
- [100] Liu H., Szunerits S., Xu W., Boukherroub R., Preparation of Superhydrophobic Coatings on Zinc as Effective Corrosion Barriers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**(6), 1150-1153.
- [101] Nmai C. K., Multi-Functional Organic Corrosion Inhibitor, *Cem. Concr. Compos.*, 2004, **26**(3), 199-207.
- [102] Herrmann C. F., DelRio F. W., Bright V. M., George S. M., Conformal Hydrophobic Coatings Prepared Using Atomic Layer Deposition Seed Layers and Non-Chlorinated Hydrophobic Precursors, *J. Micromech. Microeng.*, 2005, **15**(5), 984.

- [103] Avcı M. Z., Electrospun Nanofibers of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate Copolymers, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 308.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Ngwabebhoh, F. A., **Erdem, A.**, Yildiz, U. Synergistic removal of Cu (II) and nitrazine yellow dye using an eco-friendly chitosan-montmorillonite hydrogel: Optimization by response surface methodology. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.43664.
- [2] Kacar, E., **Erdem, A.**, Sanli, M. M., Kayan, A., Candan, L., Yildiz, U., Demir, A., Functionalized Hybrid Coatings on ABS Surfaces by PLD and Dip Coatings. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, DOI: 10.1007/s10904-016-0392-9.
- [3] **Erdem, A.**, Ngwabebhoh, F. A., Yildiz, U., Synthesis, characterization and swelling investigations of novel polyetheramine-based hydrogels. *Polymer Bulletin*, DOI: 10.1007/s00289-016-1751-y.
- [4] **Erdem, A.**, Ngwabebhoh, F. A., Çetintaş, S., Bingöl, D., Yildiz, U., Fabrication and characterization of novel macroporous Jeffamine/diamino hexane cryogels for enhanced Cu (II) metal uptake: Optimization, isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Research and Design*, DOI: 10.1016/j.cherd.2016.10.010.
- [5] **Erdem, A.**, Ngwabebhoh, F. A., Yildiz, U., Fabrication and characterization of soft macroporous Jeffamine cryogels as potential materials for tissue applications. *RSC Advances*, DOI: 10.1039/c6ra22523c.
- [6] **Erdem, A.**, Ngwabebhoh, F. A. Yildiz, U., Novel macroporous cryogels with enhanced adsorption capability for the removal of Cu(II) ions from aqueous phase: Modelling, kinetics and recovery studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.011.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Senirkent- Isparta'da doğan Ahmet ERDEM, ilk ve ortaöğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2001 yılında Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2007 yılında mezun oldu. Birkaç yıl özel sektör deneyimi sonrasında 2009 yılında Boğaziçi Üniversitesi Kimya Bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini Prof Dr. Selim KÜSEFOĞLU danışmanlığında 2011 yılında bitirerek Kocaeli üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2011 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Ufuk YILDIZ danışmanlığında Fizikokimya ABD'da biyomalzeme ve çevre uygulamalarında kullanıma uygun polimerik jeller üzerine çalışmalar yaptı. Halen bu üniversitede araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.