



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**DIETİLAMİNOETİL DEKSTRAN/EPİKLOROHİDRİN HİDROJELİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ASİ NEHRİNDEKİ AĞIR METAL
İYONLARININ TUTULMASINDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

CELİLE DEMİRBİLEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/ HATAY

Mayıs-2010

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DIETİLAMİNOETİL DEKSTRAN/EPİKLOROHİDRİN HİDROJELİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ASİ NEHRİNDEKİ AĞIR METAL
İYONLARININ TUTULMASINDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**CELİLE DEMİRBİLEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yrd. Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ danışmanlığında hazırlanan bu tez 31/05/2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Cemile Ö. DİNÇ Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK Prof. Dr. Ali GÜNER
Başkan Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Doç.Dr. Erdal Yılmaz

Enstitü Müdür V.

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1001 Y 0103

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ DİZİNİ.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojeller.....	1
1.1.1.Genel Bilgiler.....	1
1.1.1.1. Jel Nedir?.....	1
1.1.1.2. Hidrojel Nedir?.....	1
1.1.1.3. Tarihsel Gelişimi.....	3
1.1.1.4. Genel Olarak Hidrojellerin Özellikleri.....	4
1.1.1.5. Hidrojellerin Avantajları.....	5
1.1.1.6. Hidrojellerin Sınıflandırılması.....	5
1.1.1.6.1. Homopolimer Hidrojeller.....	7
1.1.1.6.2. Kopolimer Hidrojeller.....	7
1.1.1.6.3. Çoklu Polimer Hidrojeller.....	7
1.1.1.6.4. IPN veya İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojeller..	7
1.1.1.6.5. İyonik Olmayan Hidrojeller.....	8
1.1.1.6.6. İyonik Hidrojeller.....	8
1.1.2.Hidrojellerde Suyun Konumu.....	8
1.1.3.Hidrojel Sentezi.....	9
1.1.3.1. Çapraz Bağlanma.....	11
1.1.4.Hidrojellerde İncelenen Parametreler.....	16
1.1.4.1. Hidrojel Ağın Gözenek Büyüklüğü.....	16

1.1.4.2. Çapraz Bağlanma ve Mekanik Direnç.....	17
1.1.4.3. Etkin Madde Dağılımı.....	17
1.1.4.4. Etkin Madde Difüzyonu ve Şişme Derecesi.....	17
1.1.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı.....	17
1.1.5.1. Hidrojellerde Şişme Oranı.....	17
1.1.5.2. Hidrojellerde Şişme Özelliğinin Açıklanması.....	17
1.1.5.3. Hidrojellerde Şişme Derecesinin Ölçümü.....	18
1.1.5.4. Şişme Derecesini Etkileyen Faktörler.....	18
1.1.5.4.1. Çapraz Bağların Oranı.....	18
1.1.5.4.2. Kimyasal Yapı.....	19
1.1.5.4.3. Çevresel Etkenler.....	19
1.1.6. Jellerin Faz Geçişi.....	20
1.1.7. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri.....	20
1.2. Adsorpsiyon.....	21
1.2.1. Adsorpsiyon, Sorpsiyon ve Desorpsiyon.....	21
1.2.2. Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi.....	22
1.2.2.1. Genel Bilgiler.....	22
1.2.2.2. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemi.....	23
1.2.2.2.1. Kimyasal Çöktürme.....	23
1.2.2.2.2. İyon Değiştirme.....	23
1.2.2.2.3. Ultrafiltrasyon.....	23
1.2.2.2.4. Hiperfiltrasyon (Terz Ozmoz).....	23
1.2.2.2.5. Elektrodializ.....	23
1.2.2.2.6. Şelat Oluşturucu Ajanlar.....	24
1.3. Asi Nehri.....	24
1.4. İncelenen Metaller ve Toksik Etkileri.....	25
1.4.1. Kadmiyum (Cd).....	26

1.4.2. Mangan (Mn).....	26
1.4.3. Kurşun (Pb).....	27
1.4.4. Çinko (Zn).....	27
1.5. Hidrojellerin Yapılarının Aydınlatılması.....	28
1.5.1. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	28
1.5.2. Termal Analiz.....	29
1.5.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	29
1.5.2.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC).....	30
1.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	31
1.5.4. Dijital Çözelti Viskozimetresi.....	32
1.6. Fotometrik Spektrometre.....	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1. Materyal.....	42
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	42
3.1.2. Metal İyon Analizi Yapılan Su Örneği.....	44
3.1.3. Kullanılan Cam Malzemeler.....	44
3.1.4. Kullanılan Cihazlar.....	44
3.2. Yöntem.....	45
3.2.1. DEAE-D/ECH Hidrojellerinin Sentezi.....	45
3.2.2. Su Örneğinde Ağır Metal Analizi.....	46
3.2.3. DEAE-D/ECH Hidrojelinin Yapısının Aydınlatılması.....	46
3.2.3.1. FTIR Analizi.....	46
3.2.3.2. Termal Analizler.....	46
3.2.3.2.1. TGA.....	46
3.2.3.2.2. DSC.....	46
3.2.3.3. Yüzey Morfolojisi.....	46

3.2.3.4. Jelleşme Testi.....	47
3.2.3.5. Şişme Oranı.....	47
3.2.3.6. Jelin Hacmi.....	47
3.2.3.7. % Hacimce Şişme.....	48
3.2.3.8. Şişme Kinetiği.....	48
3.2.3.9. Dengedeki Hidrojelin Su İçeriği.....	48
3.2.3.10. Viskozite Ölçümleri.....	49
3.2.4. Asi Nehrinden Alınan Örneklerle Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
4.1. FTIR Analizi.....	52
4.2. Termal Analizler.....	55
4.2.1. TGA Sonuçları.....	55
4.2.2. DSC Sonuçları.....	57
4.3. SEM Sonuçları.....	59
4.4. Şişme Kinetiği.....	61
4.5. Jelle İlgili Hesaplanan Parametreler.....	63
4.6. Viskozite Ölçümleri.....	62
4.7. Asi Nehrinden Alınan Örneklerle Adsorpsiyon Çalışmaları.....	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	72
TEŞEKKÜR.....	78
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÖZET

Sunulan çalışmada, dietilaminoetil dekstran/epiklorohidrin (DEAE-D/ECH) karışımından NaOH varlığında 55,5 °C’de, sulu çözeltideki monomerik çapraz bağlayıcı olan ECH ile DEAE-D’in hidroksil gruplarının molekül içi yan zincir tepkimesi ile polimerik hidrojel elde edilmiştir. DEAE-D/ECH sistemi için etkin çapraz bağlanmanın en uygun şartları; sıcaklık, çapraz bağlayıcı miktarı, hızlandırıcı *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamin (TEMED) miktarı ve ortam pH’sı belirlenmiştir. Dengedeki şişme derecesi (%), jelleşme yüzdesi, ağırlıkça şişme oranı, dengedeki su içeriği gibi bazı şişme parametreleri bulunmuştur. Hidrojelin suyu absorplama kapasitesi bulunmuştur. Hidrojelin pH’a bağlı şişme yeteneği araştırılmış ve asidik ortamda bazik ortamdaki daha fazla şişme yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur.

DEAE-D, ECH ve DEAE-D/ECH jelinin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. DEAE-D/ECH hidrojelinin termal analizleri (TGA ve DSC) karşılaştırılmış ve ECH’nin etkisi, hidrojelinin ısıl kararlılığı aydınlatılmıştır. Ayrıca kuru ve şişmiş hidrojel örneklerinin yüzey şekli SEM analizi ile incelenmiştir. DEAE-D/ECH tepkime ürünlerinin viskozitesi döner viskozimetre ile zamanın bir fonksiyonu olarak, 55,5°C’de sürekli kaydedilmiştir. Tepkime boyunca viskozite değişikliğinin izlenmesiyle jel noktası bulunmuştur.

DEAE-D/ECH hidrojelini Asi Nehri’nden Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Mn^{+2} gibi toksik metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Bu metal iyonlarının adsorpsiyon özelliği fotometrik spektrometre ile araştırılmıştır. Metal iyonu alım miktarına bağlı ilgi sırası $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$ şeklindedir.

Anahtar Kelimeler: dietilaminoetil dekstran, epiklorohidrin, hidrojel, FTIR, termal analiz, viskozite, SEM, ağır metal, adsorpsiyon, Asi Nehri.

ABSTRACT

In the present study, it was synthesized polymeric hydrogel from diethylaminoethyl dextran/epichlorohydrine (DEAE-D/ECH) mixtures by intermolecular side-chain reaction of DEAE-D hydroxyl groups with monomeric crosslinking agents, ECH in aqueous solutions at 55,5 °C in the presence of NaOH. The optimum conditions of effective crosslinking for DEAE-D/ECH system i.e. temperature, amount of crosslinker, ECH, amount of accelerator *N,N,N',N'*-tetramethyl ethylene diamine (TEMED) and pH of medium were determined. Some swelling parameters such as equilibrium swelling degree (%), gelatin (%), volume swelling rate of mass swelling, equilibrium water content were evaluated. Absorption capacity of hydrogel was determined. pH dependent swelling of hydrogel was investigated and higher swelling ability at acidic medium than that of basic medium were determined.

FTIR spectrum of DEAE-D, ECH and DEAE-D/ECH gel were compared. Thermal analysis (TGA and DSC) of DEAE-D and DEAE-D/ECH hydrogel were compared and effectiveness of ECH, thermal stability of hydrogel was characterized. In addition, surface morphology of the dry and swollen hydrogel samples were examined by SEM. The viscosity of DEAE-D/ECH reaction products was recorded continuously at 55,5 °C as a function of time with rotary viscometer and gel point was determined by following of viscosity changes during reaction.

DEAE-D/ECH hydrogel was utilized for the removal of toxic metal ions such as Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} and Mn^{+2} from Orontes River. The adsorption characteristics of these metal ions to DEAE-D/ECH hydrogel were investigated by photometric spectrometer. The order of affinity based on amount of metal ion uptake was found as follows: $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$.

Keywords: diethylaminoethyl dextran, epichlorohydrine, hydrogel, thermal analysis, FTIR, viscosity, SEM, heavy metal, adsorption, Orontes River.

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

w_s	Hidrojelın Şiştikten sonraki ağırlığı
w_d	Hidrojelın kuru haldeki ağırlığı
v_{2m}	Hacim fraksiyonu
ρ	Kuru haldeki hidrojelın yoğunluğu
ρ_w	Suyun yoğunluğu
$w:$	Polimerin ağırlık fraksiyonu
$Q:$	Hidrojelın Şişme derecesi
$V_{Şişmemiş jel}$	Hidrojelın Şişmeden nceki hacmi
w_{havada}	Hidrojelın havadaki ağırlığı
w_{aseton}	Hidrojelın aseton içinde bir gün bekletildikten sonra ağırlığı
ρ_{aseton}	Asetonun yoğunluğu
w^*	Maksimum Şişme derecesi
q_e	Adsorplama kapasitesi
K_d	Ayırma Kapasitesi
T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
η	Viskozite
C_o	Başlangıçtaki metal iyon derişimi
C_e	Dengedeki metal iyon derişimi
$Pa.s$	Pascal.saniye
SI	Uluslararası lm Sistemi
P	Poise
cP	Centipoise

AAc	Akrilik asit
AMPS	2-akriloamido-2-metil propan sülfonik asit
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
⁶⁰Co	Kobalt-60
Cr	Krom
Cu	Bakır
DEAE	Dietil aminoetil
DEAE -D	Dietil aminoetil dekstran
DEAE-D/ECH	Dietil aminoetil dekstran / epiklorohidrin hidrojeni
DETA	Dietiltriamin
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
ECH	Epiklorohidrin
EDA	Etilendiamin
EDMA	Etilen dimetakrilat
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Demir
FT	Fourier Transformasyonu
FTIR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
HA	Hyaluronik asit
Hg	Cıva
HEMA	2-etoksietil metakrilat
HPC	Hidroksi propil selüloz
IPN	Interpenetrating networks
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı
LCP	Low viscosity adapters
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Ni	Nikel
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
P(p-CMS-EGDMA)	Poli(p-klorometilstiren-etilenglikoldimetakrilat)

PAAm	Poliakrilamit
P(AMPS-ko-IA)	Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonik asit-ko-itakonik asit)
Pb	Kurşun
PCL	Polikaprolakton
P(DMAEM)	Poli(N,Ndimetil-aminoetil metakrilat)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEGDME-VIM	Poli(etilen glikol dimetakrilat-N-vinil imidazol)
P(EGDMA-VTAZ)	Poli(etilenglikol dimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol),
PEO	Poli(etilen oksit)
PHEMA	Poli(2-hidroksi etilmetakrilat)
PLA	Poli(laktik asit)
PLGA	Poli(laktik-ko-glikolik asit)
PNaAAc	Poli(sodyum akrilat)
PNIPAm-co-NaAAc	Poli(N-isopropil akrilamit-co-polisodyum akrilat)
PNIPAm	Poli(N-isopropil akrilamit)
PNVP	Poli(N-vinil prolidon)
ppb	One part per billion
ppm	Parts per million
PPO	Poli(propilen oksit)
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVP	Poli(N-vinil-2-pirolidon)
P(VP-g-CA)	Poli(N-vinil-2-pirolidon-g-sitrik asit)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TA	Termal Analiz
Td	Bozunma sıcaklığı
TETA	Trietilentetraamin
TGA	Termogravimetrik Analiz
U	Uranyum
Zn	Çinko

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomer ve çapraz bağlayıcı örnekleri	10
Çizelge 1.2 Fiziksel ve kimyasal jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması	13
Çizelge 1.3 Hidrojel matris sentezinde kullanılan hidrofilik polimerler	15
Çizelge 1.4 Hidrojellerde incelenen parametreler	16
Çizelge 4.1 DEAE-D, ECH ve DEAE-D/ECH FTIR spektrum sonuçları	54
Çizelge 4.2 DEAE-D ve DEAE-D/ECH örneklerinin TGA sonuçları	56
Çizelge 4.3 DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları	58
Çizelge 4.4 DEAE-D/ECH Hidrojellerinin Farklı pH ortamlarında Şişme Davranışları	62
Çizelge 4.5 Jelle ilgili yapısal parametreler	63
Çizelge 4.6 Spektrofotometre analizi sonucu elde edilen metal iyon derişimleri	65
Çizelge 4.7 Adsorplama kapasitesi ve ayırma katsayısı değerleri	66
Çizelge 4.8. Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal derişimleri ve Asi suyunda belirlenen metal iyonu derişimleri.	67
Çizelge 5.1. Hidrojelin sentez şartları	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Hidrojel malzemelere örnekler	2
Şekil 1.2 Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi	3
Şekil 1.3 Şişmiş hidrojelde suyun bulunma çeşitleri	9
Şekil 1.4 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi	11
Şekil 1.5 Çapraz bağlı hidrojelin yapısı	12
Şekil 1.6 Hidrofobik polimerlerin kimyasal modifikasyonu ile oluşan kimyasal veya fiziksel hidrojeller	13
Şekil 1.7 Serbest radikal tepkimesiyle oluşan çaprazlaşmış hidrojeller	14
Şekil 1.8 Multifonksiyonel ajanların kondensasyonu ile hidrojel oluşması	15
Şekil 1.9 Çevresel faktörlere duyarlı hidrojellerin şişmesi	19
Şekil 1.10 Antakya ve Asi Nehri.	25
Şekil 1.11 Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi	29
Şekil 1.12 Perkin- Elmer Marka TGA Cihazı	30
Şekil 1.13 Perkin Elmer Diamond marka DSC Cihazı	31
Şekil 1.14 Taramalı Elektron Mikroskobu	31
Şekil 1.15 Fungilab marka dijital çözelti viskozimetresi	33
Şekil 1.16 Fotometrik Spektrometre.	34

Şekil 1.17 Fotometrik spektrofotometre'nin çalışma prensibi.	34
Şekil 3.1 Hidrojelin hazırlama akış diyagramı.	45
Şekil 4.1. DEAE-D/ECH jel oluşumu için önerilen yan zincir tepkimesi	51
Şekil 4.2. Sentezlenen DEAE-D/ECH hidrojelinin ilk sentezlendiği ve kurutulduktan sonraki görüntüleri.	52
Şekil 4.3. DEAE-D, ECH ve DEAE-D/ECH hidrojel FTIR spektrumları.	53
Şekil 4.4. DEAE-D örneğinin TGA termogramı.	55
Şekil 4.5. DEAE-D/ECH hidrojel örneğinin TGA termogramı	56
Şekil 4.6. DEAE-D örneğinin DSC termogramı.	57
Şekil 4.7. DEAE-D/ECH hidrojel örneğinin DSC termogramı	58
Şekil 4.8a DEAE-D'nin SEM Görüntüsü.	59
Şekil 4.8b DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.	59
Şekil 4.8c DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.8d Metal adsorbe eden DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.	60
Şekil 4.9 DEAE/D/ECH jelinin farklı pH'larda zamanla şişme grafiği.	61
Şekil 4.10. DEAE/D/ECH jelinin farklı pH'larda dengede % şişme grafiği.	62
Şekil 4.11. DEAE-D/ECH ikili sisteminin tepkimesinde jelleşme noktasının gözlenmesi	64

Şekil 4.12. DEAE-D/ECH ikili sisteminin tepkimesinin viskozite eğrisi. 64

Şekil 4.13. Metal iyonlarının hidrojel içinde adsorbe olan miktarının 66
değişimi.

Şekil 4.14. DEAE-D/ECH ve metal iyonu arasında gerçekleştiği önerilen 68
etkileşim.

1. GİRİŞ

1.1. Hidrojeller

1.1.1. Genel Bilgiler

1.1.1.1. Jel Nedir?

Jel, pek çok amaçlı kullanılan yarı saydam sıvı katı arası maddedir. En çok bilineni gıda maddesi olarak kullanılan jöledir. Katı kısmı hayvansal bir protein olan jelatinden oluşmakta olup geri kalan % 97'lik kısmı ise sudur. Jeller, jelatin ve alginatlar gibi hem doğal, hem de sentetik polimerleri kapsamaktadır. Vücudumuzda birçok organ jel yapısındadır ya da yüzeyi jellerle kaplıdır. Göz boşluğunu dolduran sıvı, kan damarlarının duvarları, mide, bağırsak ve akciğer yüzeyleri jellerle kaplı, ayrıca iskeletteki eklemlere hareket olanağı sağlayan akışkan da jel yapısındadır.

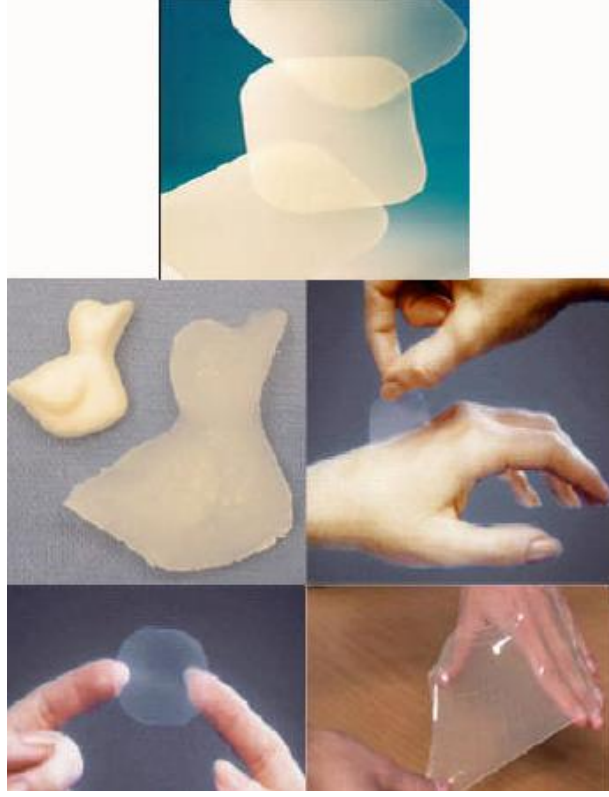
1940'lı yıllardan beri endüstriyel amaçlı kullanımlar için birçok sentetik jel geliştirilmiştir. Jeller ayırma proseslerinde, ilaç salım sistemlerinde, çocuk bezlerinde süper absorplayıcı, elektroforez yöntemlerde moleküler elek, kontak lens ve yapay organ yapımında, inşaat sektöründe, yiyeceklerin depolanmasında nem tutucu olarak birçok alanda kullanılmaktadır (Tanaka, 1992). Kullanım alanlarının çok geniş olması jellere gösterilen ilginin son yıllarda artmasına neden olmuştur.

Denizanası jellere örnek olarak verilebilir. Denizanası içerisinde basit organların bulunduğu suda şişmiş bir jelden oluşmaktadır. Bu durumda beslenir, çoğalır ve dış etkenlere karşı kendisini savunur. Örneğin herhangi bir dış etken kendisine dokunursa, elastik yüzeyini sertleştirir, bu saldırı durumu devam ederse vücut duvarını viskoz bir sıvı kütlesi haline getirerek kendini korur.

1.1.1.2. Hidrojel Nedir?

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip (Şekil. 1.1), çapraz bağlı (Şekil. 2.1.), üç boyutlu ağ yapılı polimerlerdir (Qui ve Park, 2001). Su içeriği kendi kütlesinin % 100 ünden fazla olan hidrojellere de süper absorbant adı verilir

(Park ve ark, 1993). Su dışında çözücülerle %20 ve daha fazla şişebilen jeller ise kserojel olarak adlandırılır (Akçakaya, 2005).



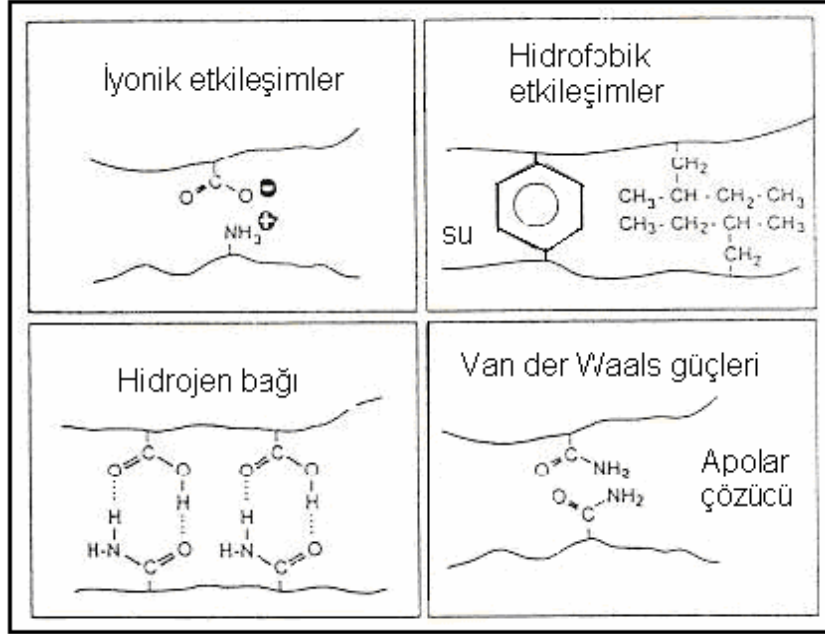
Şekil 1.1 Hidrojel malzemelere örnekler (Arslan,2006).

Kendi kuru ağırlıklarının birkaç yüz katı kadar su absorplayabilen hidrojeller, kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösteren materyallerdir.

Makroskopik düzeyde hidrojeller katıdır ancak moleküler düzeyden bakacak olursak bir çözelti gibi davranmaktadırlar (Tanaka ve ark., 2004). Yüksek su içeriklerine karşılık çözünmemelerinden dolayı bu materyaller ilaç salım sistemleri, biyosensörler, lensler, kateterler ve yara kaplama materyalleri gibi geniş bir biyomedikal uygulama alanına sahiptir (Hoffman, 2002).

Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi

kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. Bu etkileşimler Şekil 2.3’de sunulmuştur (Duran ve ark., 2000).



Şekil 1.2 Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi.

Hidrojeller, ana zincirler arasındaki kimyasal ve fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle çözünmezler, biyolojik olarak parçalanmazlar. Bununla birlikte implant uygulamalarında bu dezavantajı gidermek üzere, çalışmalar biyolojik olarak parçalanabilir. Hidrojellerin gelişimine yönelmiş ve pek çok madde türetilmiştir. Dolayısıyla hidrojeller kimyasal olarak kararlı veya bozunmuş olabilirler ve sonuçta dağılıp çözünebilirler (Beba, 2007).

1.1.1.3.Tarihsel Gelişimi

1950’li yılların başlarında Drahoslav L’im ve Otto Wichterle göz biliminde kullanılmak üzere yeni bir materyal tasarladılar. Çevredeki dokularla benzer dengelikte, kimyasal ve biyokimyasal kararlılığı fazla ve yüksek su geçirgenliği olan bir materyaldi. Bundan yola çıkarak Drahoslav L’im, 1953’te 2-etoksietil metakrilatın

(HEMA) etilen dimetakrilat (EDMA) ile kopolimerleşmesiyle ilk hidrojel sentezlemiştir (Kopecek ve Yang, 2007). Bu sentezi anlatan makale 1960 yılında *Nature* dergisinde yayınlanmıştır (Wichterle ve L'ım, 1960). Otto Wichterle, ilk hidrojel bazlı, yumuşak kontakt lensleri hazırlamıştır. Hidrojellerin biyoyumluluğu ile ilgili ilk çalışmalar 1959-1960 yıllarında yayınlanmıştır.

Medikal uygulamalarına uygun hidrojel sentezi aynı yıllarda başlamıştır. Göz biliminde, yumuşak kontakt lens ile başlayan hidrojel çalışmaları; glokom mikro kılcal kanallarının tedavisi, retinada meydana gelen hasarların tedavisi (Kopecek ve Yang, 2007) ile devam etmiştir. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oranda oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip olmaları kontakt lenslerde tercih edilme sebeplerindedir.

Hidrojeller, ameliyat sonrası oluşan yaraların izlerinin silinmesi için de kullanılmıştır. Bu uygulamalar çapraz bağlı hidrofilik polimer ile biyoyumluluğu arasındaki ilişkinin daha detaylı incelenmesine neden olmuştur. Son yıllarda, fizyolojik ve çevresel olarak tepki veren hidrojellerin analizi ve geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar artmıştır.

1.1.1.4.Genel Olarak Hidrojellerin Özellikleri

- Yüksek oranda suyu soğurabilir ve bünyesinde tutabilirler.
- Gözenekli yapıya sahiptirler.
- Nemlendirici ve soğutucu etkileri vardır.
- Yumuşak ve esnek yapıdadırlar.
- Hacimleri, küçük dış uyarımlar karşısında yüzlerce kat artıp azalabilir.
- Biyoyumlu, yani 'vücutla uyuşabilir' biyomalzemelerdir.
- Kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemelerdir.

Canlı dokusuna bu kadar benzeyen, doğal polimer ve yüksek oranda su içeren hidrojel, herhangi bir sentetik biyomateryal sınıfından çok, özellikle biyomedikal ve eczacılığa ait uygulamalarda hesaba katılmıştır.

1.1.1.5.Hidrojellerin Avantajları

Diğer yapay polimerlerle karşılaştırıldığında hidrojellerin üstünlüklerini şöyle sıralayabiliriz (Peppas ve ark., 2000; Narasimhan ve Peppas, 1997; Peppas, 2004; Kim ve ark., 1992) :

- Yumuşak, elastik yapıları ve yüksek oranda su içerikleri nedeniyle fiziksel özellikleri açısından diğer biyomateryallerle kıyaslandıklarında canlı dokulara büyük ölçüde benzerlik göstermektedir.
- Hidrojellerden etken madde salımı tamamlanıncaya kadar biyolojik aktivite korunmaktadır.
- Protein ve peptid taşıyıcısı olarak kullanıldığında ise bozunmalarını önleyerek hedefe varmalarını sağlamaktadırlar.
- Farklı büyüklükte moleküllerin yüklenebilmesi ve salıverilebilmesi nedeniyle çeşitli veriliş yolları ile etkin madde salım sistemleri olarak kullanılma olasılığı sağlamaktadırlar.
- Çok düşük ara yüzey gerilimleri nedeniyle vücut sıvılarından protein adsorpsiyonu minimumdur ve immünojenik tepkimeler oluşturmamaktadırlar.

Bir materyalin akıllılığı, bir uyarana alma, iletme veya işleme ve buna karşılık yararlı bir etki şeklinde cevap oluşturma kabiliyetini ifade etmektedir. Hidrojeller çeşitli çevresel uyarana algılayabilmekte ve fiziksel veya kimyasal davranışlarında değişiklikler göstererek bu uyarana cevap verebilmektedir (Beba, 2007).

1.1.1.6.Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Swami, 2004).

- Hazırlanma yöntemlerine göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- IPN (interpenetrating networks) hidrojeller
- İçerdikleri yan guruplara göre
 - Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
 - İyonik hidrojeller (anyonik, katyonik, poliamfolitik)
- Fiziksel yapılarına göre
 - Amorf hidrojeller
 - Yarı-kristalik hidrojeller
 - Hidrojen bağlı hidrojeller
 - Süper moleküler yapılar
 - Hidrokolloit agregatlar
- Çapraz bağlanma durumlarına göre
 - Fiziksel hidrojeller
 - Kimyasal hidrojeller
- Kaynaklarına göre
 - Doğal hidrojeller
 - Sentetik hidrojeller
- Su içeriklerine göre
 - Düşük Şişme dereceli (20-50 %)
 - Orta Şişme dereceli (50-90 %)
 - Yüksek Şişme dereceli (90-99,5 %)
 - Süper absorbant ($\geq 99,5$ %)
- Kimyasal aralıklarına göre
 - Biyobozunur
 - Biyobozunmayan

Diğer bir sınıflama ise "alıŐılmıŐ" ve "uyarıya duyarlı" jeller Şeklindedir (Brannon ve Peppas, 1990).

Son yıllarda değişik mekanizmalarla ilaç salımı yapan hidrojeller hazırlanmıştır. Bunlar ilaç salım mekanizmalarına göre ise şu şekilde sınıflandırılmaktadır (Brannon-Peppas ve ark., 2002):

- Difüzyon kontrollü etkin madde salımı yapan hidrojeller
- Şişme kontrollü hidrojeller
- Kimyasal kontrollü hidrojeller
- Çevresel faktörlere duyarlı hidrojeller (Qiu ve Park, 2001)
- Fonksiyonel hidrojeller
- Yıldız hidrojeller

1.1.1.6.1. Homopolimer Hidrojeller

Tek tür monomerden oluşturulan hidrojellerdir. Poli(2-hidroksi etilmetakrilat) (PHEMA) bu hidrojellere örnek olarak verilebilir (Swami, 2004). Yumuşak kontak lens yapımı ve kontrolü ilaç salım aparatları gibi önemli uygulama alanları vardır (Hoffman, 2002).

1.1.1.6.2. Kopolimer Hidrojeller

İki komonomerin çapraz bağlanması ile hazırlanırlar; ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir (Park ve ark, 1993).

1.1.1.6.3. Çoklu Polimer Hidrojeller

Üç ya da daha fazla monomerden oluşan yapılardır (Uysal, 2001). Bu tür hidrojellere, hem pH'ya, hem de sıcaklığa duyarlı olan poli(N-izopropilakrilamit-ko-AA-ko-HEMA) örnek olarak verilebilir (Vakkalanka ve ark, 1996).

1.1.1.6.4. IPN veya İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapılı Hidrojeller

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır (Szila ve ark, 2005). IPN'yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz oluşumunu engeller. Ayrıca IPN'yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan

şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Park ve ark, 1993; Swami, 2004). Yarı-IPN tipi hidrojelde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez. Bu tür polimerlerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler (Park ve ark, 1993).

1.1.1.6.5. İyonik Olmayan Hidrojeller

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojelldir. Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellderin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Swami, 2004).

1.1.1.6.6. İyonik Hidrojeller

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojelldir, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojelldir monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ya da anyonik hidrojelldir olarak adlandırılır. İyonik hidrojelldir ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıkları artırır (Am Ende ve ark. 1995).

Anyonik hidrojelldir, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH'sına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterir.

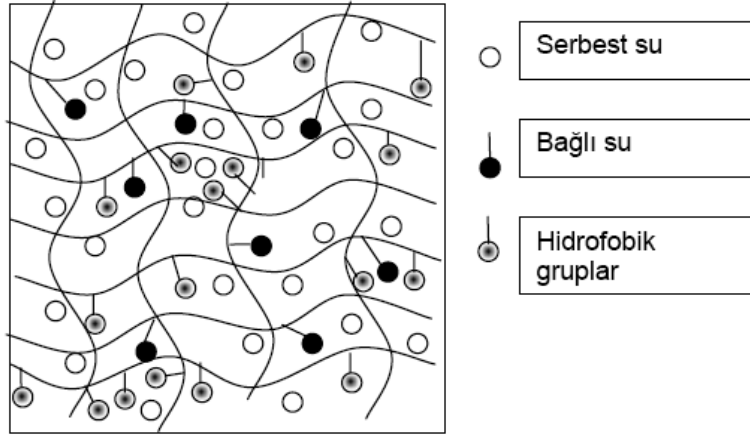
Katyonik hidrojelldir, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojelldir hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri, 4-vinil piridindir (Swami, 2004).

1.1.2. Hidrojellerde Suyun Konumu

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içermesi gerekir (Peppas ve Khare, 1993; Oğuz

ve Sayıl, 2001). Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluştururlar. Bağlı durumuna geçen su ile çevrilen, hidrofilik gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır (Basan 1996).

Şişmiş bir hidrojelde Şekil 1.3’de gösterildiği gibi üç tür su bulunmaktadır Ara yüzey suyu, serbest ya da kütle suyu, bağlı su (Ayman ve ark., 1994).



Şekil 1.3 Şişmiş hidrojelde suyun bulunma çeşitleri.

1.1.3. Hidrojel Sentezi

Şişmiş ve hidrofilik gruplar içeren ağ yapılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki teknikler izlenebilir (Peppas ve Mikos, 1986; Gombotz ve Hoffmann, 1986; Güven ve Şen 1999; Hennink ve Van Nostrum, 2002; Saraydın ve ark., 2004).

- Çözelti veya katı haldeki kopolimer ya da homopolimerin çapraz bağlanması ve sonradan su veya uygun bir biyolojik sıvı veya çözücüde şişmeye bırakılması.
- Bir veya daha çok, tek fonksiyonlu veya çok fonksiyonlu monomerlerin birlikte kopolimerleşme ve çapraz bağlanmasının sonrasında uygun bir ortamda şişmeye bırakılması.

a) Katı bir polimerin çapraz bağlanması.

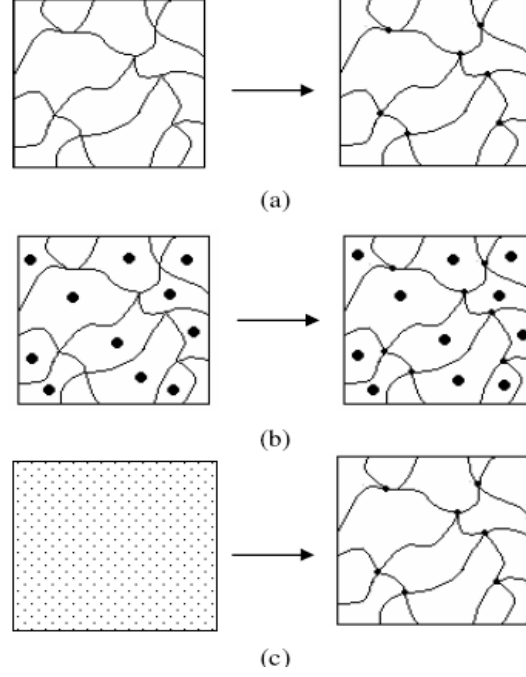
b) Çözelti halindeki bir polimerin çapraz bağlanması.

c) İki monomerin birlikte kopolimerleşmesi ve aynı zamanda da çapraz bağlanması. (Monomerlerden birisi çapraz bağlayıcı olarak davranabilmektedir).

Çizelge 1. 1 Hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomer ve çapraz bağlayıcı örnekleri (Peppas ve Khare, 1993).

<i>Adı</i>	<i>Yapısı</i>
-Anyonik Polimerler	
<i>Akrilik asit</i>	$\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H}$
<i>Itakonik asit</i>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$
<i>Krotonik asit</i>	$\text{CH}_3\text{CHCHCOOH}$
-Katyonik monomerler	
<i>Vinil piridin</i>	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
<i>Aminometil metakrilat</i>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{COO}[\text{CH}_2]_2\text{NR}_1(\text{R}_2)$
-Amfolitik monomerler	
<i>N-vinil glisin</i>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{COOH}$
-Nötral monomerler	
<i>2-Hidroksietil metakrilat</i>	$\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
<i>Vinil asetat</i>	$\text{CH}_3\text{COOCHCH}_2$
<i>Akrilik monomerler</i>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{COOR}_1$
<i>Akrilamid</i>	$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$
Çapraz Bağlayıcılar	
<i>N,N'-metilen bisakrilamid</i>	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$
<i>Epiklorohidrin</i>	$\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{Cl}$
<i>Akriloyl klorür</i>	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$
<i>Etilenglikol dimetakrilat</i>	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
<i>Vinil asetat</i>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
<i>Glutaraldehit</i>	$\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$

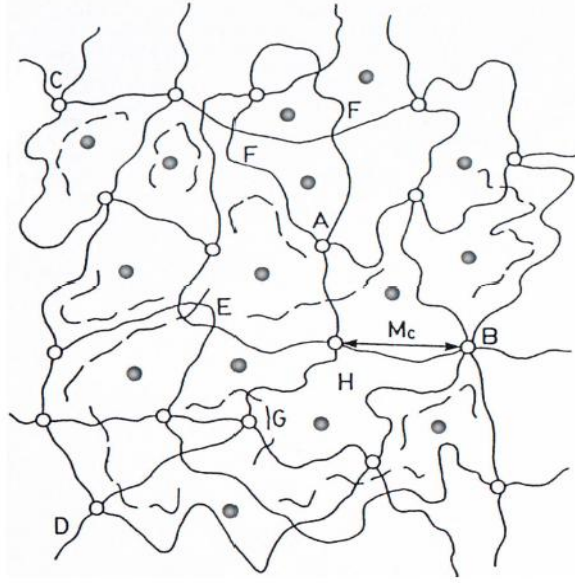
Polar grupların katıldığı polimerler çapraz bağlayıcılarla kovalent bağlar oluşturularak kimyasal hidrojellere dönüştürülebilirler (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde görülebilen üç durumun şematik gösterimi.

1.1.3.1. Çapraz Bağlanma

Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçaları ile birbirlerine kimyasal ya da fiziksel bağlarla bağlanması ile oluşan polimerler olarak bilinirler. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmeyip şişerler.



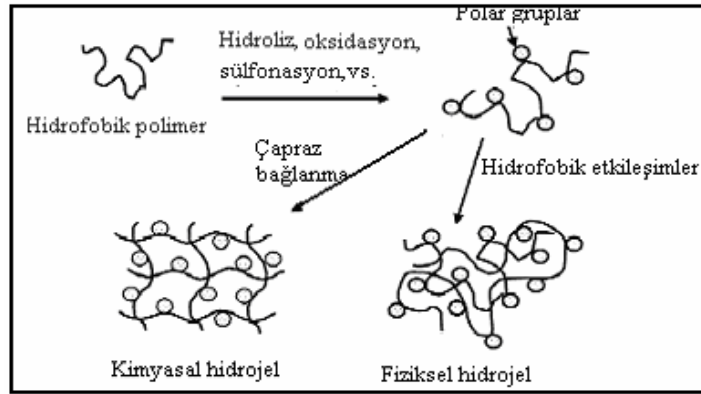
Şekil 1.5 Çapraz bağlı hidrojel yapıları.

- A** : Dört fonksiyonlu
- B** : Çok fonksiyonlu çapraz bağları
- C ve D** : Zincir uçları
- E** : Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirler
- F** : İki zincir takılması
- G** : Çapraz bağlanmamış küçük zincirler
- H** : Difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk.
- M_c** : İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesi
- : Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon için uygun olan çözücü.

Çapraz bağ oluşumuna göre jel yapıları, *kimyasal* ve *fiziksel* olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir (Hennink ve Nostrum, 2002; Rubinstein ve ark., 2004). Fiziksel ve kimyasal jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması Çizelge 1.2’de verilmektedir (Öğüt, 2006).

Çizelge1.2. Fiziksel ve kimyasal jellerde çapraz bağ oluşumu ve sınıflandırılması.

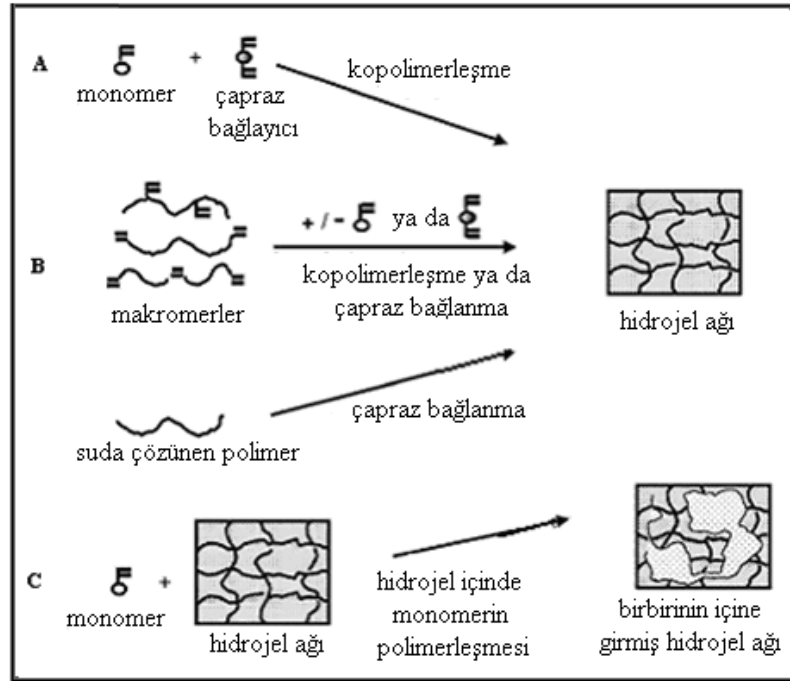
		Çapraz Bağlanma Mekanizması	
Polimer Jeller	Kimyasal Jeller	Polimerleşme sırasında	Kondensasyon polimerleşmesi Serbest radikal polimerleşmesi Termal polimerleşme Fotopolimerleşme Radyasyon polimerleşmesi
		Polimerleşme sonrasında	Kimyasal çapraz bağlanma Fotoçapraz bağlanma Radyasyonla çapraz bağlanma
	Fiziksel Jeller	Polimerleşme sonrasında	Hidrojen bağı İyonik bağ Koordinasyon bağ oluşumu Heliks oluşumu Hidrofobik etkileşimler

**Şekil 1.6** Hidrofobik polimerlerden kimyasal modifikasyonla oluşan kimyasal veya fiziksel hidrojeller (Hoffman, 2002).

Çapraz bağlayıcılar (Çizelge 1.1) küçük molekül ağırlıklarına sahip maddeler olabildiği gibi albumin, nişasta, dekstran, agar gibi doğal polimerler de olabilir. Bu maddelere çift bağlar şeklinde fonksiyonel gruplar katılarak polimerleşmeleri sağlanır. Bu maddelere *makromer* adı verilir. Makromerler monomerler veya çapraz bağlayıcılar

ile tepkimeye girerek kimyasal hidrojenleri oluştururlar. Makromerler üç boyutlu bir ağ oluşturmak üzere birbirleri ile de tepkimeye girebilirler (Beba, 2007).

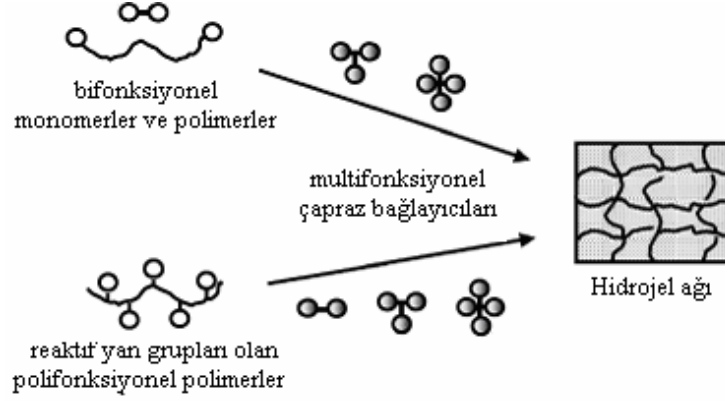
Kimyasal hidrojenlerin oluşturulması için diğer bir yaklaşım bu monomerlerin çapraz bağlayıcı maddelerle kopolimerleşmesidir. Tepkime çift bağlar nedeniyle bir serbest radikal veya zincir tepkimesi şeklindedir. Örneğin çapraz bağlı PHEMA bu şekilde sentezlenmektedir (Hoffman, 2002). Serbest radikal polimerleşmesi monomerlerden hidrojenlerin sentezinde en sık kullanılan yöntemdir. Polimerleşme sıcaklık, iyonlaştırma, radyasyon ve redoks gibi etkenlerle oluşturulan serbest radikaller yoluyla gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.8) .



Şekil 1.7 Serbest radikal tepkimesiyle oluşan çapraz bağlanmış hidrojenler (Hoffman, 2002).

Fiziksel olarak hazırlanan IPN hidrojenlerden farklı olarak kimyasal IPN hidrojen bir hidrojen aği içinde bir monomerin polimerleşmesi ile oluşturulmaktadır. Örneğin; jelatin içinde akrilamid polimerleşmesi.

Diğer bir yöntem de, bifonksiyonel monomerler ve polimerler beraber karıştırılmakta ve polimerleşme çok az bir miktar çapraz bağlayıcının ortama ilave edilmesiyle başlatılmaktadır (Şekil 1. 8).



Şekil 1.8 Multifonksiyonel ajanların kondensasyonu ile hidrojel oluşması (Hoffman, 2002).

Çizelge 1. 3’de hidrojellerin sentezinde kullanılan polimerler, doğal polimerler, yapay polimerler ve ikisinin kombinasyonu şeklinde özetlenmiştir.

Çizelge 1.3 Hidrojel matris sentezinde kullanılan hidrofilik polimerler* (Hoffman, 2002).

Hidrojellerin sentezinde kullanılan polimerler

Doğal polimerler ve türevleri

Anyonik polimerler : HA, alginik asit, pektin, karagen, kondroitin sülfat, dekstran sülfat

Katyonik polimerler: Kitosan, polilizin

Amfifilik polimerler: Kollajen, jelatin, fibrin

Nötral polimerler : Dekstran, agaroz

Yapay polimerler

Poliesterler: PEG-PLA-PEG, PEG-PLGA-PEG, PEG-PCL-PEG, PLA-PEG- PLA

Diğer polimerler: PAAm, PVAc/PVA, PNVP, P(MMA-co-HEMA), P(NIPAAm-co-AAc)

Doğal ve sentetik polimerlerin kombinasyonları

(PEG-ko-peptidler), aljinat-g-(PEO-PPO-PEO), aljinat-akrilat

* HA:Hiyaluronik asit; PEG:Poli(etilen glikol); PLA:Poli(laktik asit); PLGA: poli(laktik-ko-glikolik asit); PCL:Polikaprolakton; PAAm:Poliakrilamit; PVAc: Poli(vinil asetat); PVA:Poli(vinil alkol); PNVP:Poli(*N*-vinil prolidon); PMMA: Poli(metil metakrilat); HEMA:Hidroksietil metakrilat; PNIPAAm:Poli(*N*-isopropil akrilamit); AAC: Akrilik asit; PEO: Poli(etilen oksit); PPO: Poli(propilen oksit).

1.1.4. Hidrojellerde İncelenen Parametreler

Bir hidrojinin etkin madde salım sistemi olarak uygunluğu ve belirli bir uygulamadaki performansı büyük ölçüde yapısına bağlıdır. Bir hidrojinin yapısını aydınlatmak için en önemli parametreler Çizelge 1. 4' te verilmiştir.

Çizelge 1. 4. Hidrojellerde incelenen parametreler (Gupta ve ark., 2002).

Parametreler	Ölçüm teknikleri
Ağın gözenek büyüklüğü	SEM, civa porozimetresi, kauçuk elastikiyet ölçümleri, dengede şişme deneyleri.
Çapraz bağlanma ve mekanik direnç	Baskıya direnç, zamanla polimer çözünürlüğünde değişme.
Etkin madde dağılımı	FTIR, mikroskopi, SEM.
Etkin madde difüzyonu	Membran geçirgenliği, kontrollü salım deneyleri, NMR.
Şişme derecesi	Zamanla boyut değişikliği, hacim veya kütle olarak şişme derecesi, dengede su içeriği.

1.1.4.1. Hidrojel Ağın Gözenek Büyüklüğü

İki ardışık çapraz bağ arasındaki mesafeyi verir. Bu etkin madde difüzyonu için makromoleküler zincirler arasındaki mevcut boşluğun ölçüsünü vermektedir. Gözenek büyüklüğüne karşılık gelen molekül ağırlığı ise çapraz bağlanma derecesinin ölçüsünü verir.

1.1.4.2. Çapraz Bağlanma ve Mekanik Direnç

Bir etkin madde salım sistemi özellikle proteinler gibi duyarlı etkin maddeleri içerdiğinde sistemden salıncaya kadar proteini koruyabilmelidir. Bir hidrojelın arzu edilen mekanik özelliği çapraz bağlanma derecesi ile ayarlanmaktadır.

1.1.4.3. Etkin Madde Dağılımı

Etkin madde - hidrojel arasında etkileşimler incelenir.

1.1.4.4. Etkin Madde Difüzyonu ve Şişme Derecesi

Çoğunlukla hidrojeller dehidrate halde iken camsı durumdadır. Etkin madde salımı, su veya biyolojik sıvı hidrojel içine absorbe edilirken aynı anda etkin maddenin desorpsiyonu şeklindedir. Etkin madde salımı şişme kontrollü bir mekanizma ile gerçekleşmektedir (Beba, 2007).

1.1.5. Hidrojellerin Şişme Davranışı

Su içindeki şişme davranışı hidrojelın fiziksel davranışının en önemli kısmıdır. Çapraz bağlanmanın fazla olduğu hidrojellerde sıkı bir yapı oluştüğundan zincir hareketi kısıtlanmakta ve bu durum şişmeyi engellemektedir. Oysa çapraz bağlanmanın az olduğu hidrojellerde zincirler serbest hareket edebilmekte ve şişme kolaylaşmaktadır (Peppas ve ark., 2000). Dolayısıyla şişme oranının yüksek olduğu hidrojel taşıyıcı sistemlerinden fizyolojik ortamlarda etkin madde salımı da hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Kim ve ark., 1992).

1.1.5.1.Hidrojellerde Şişme Oranı

Hidrojellerin en belirgin özelliklerinden biri şişme özelliğidir. Çapraz bağlanmanın fazla olduğu hidrojellerde, sıkı bir yapı oluştüğundan zincir hareketi kısıtlanır. Bu durum şişmeyi engeller. Çapraz bağlanmanın az olduğu hidrojellerde ise zincir serbest hareket edebilmekte ve şişme kolaylaşmaktadır (Peppas ve ark. 2004).

1.1.5.2.Hidrojellerde Şişme Özelliğinin Açıklanması

Hidrojellerin şişme dinamikleri polimerin çapraz bağları ve polimerin dış ortamla yaptığı tepkimeler sayesinde kontrol edilmektedir (Peppas ve Khare, 1993). Bu

ortam (su, tuzlu su, biyolojik sıvılar ve çevresel uyaranları içeren ortamlar v.b.) polimer matris içine işledikçe çözücüsünden kurtulmuş polimer, şişmeye başlamaktadır.

1.1.5.3.Hidrojellerde Şişme Derecesinin Ölçümü

Hidrojin şişme derecesinin ölçülmesinde bir kaç çeşit yöntem mevcuttur, aralarından en sık kullanılan yöntemler şunlardır:

Şişmeden önce ve sonra tartım alınır ve ağırlıkça oranı bulunur (Basan ve ark., 2002).

$$\text{Su içeriği (\%)} = \frac{w_s - w_d}{w_d} \cdot 100 \quad (1.1.)$$

w_s : Hidrojellerin şiştikten sonraki ağırlığı

w_d : Hidrojellerin kuru haldeki ağırlığı

Şişmeden önce ve sonra hidrojeller tartılır. Diğer eşitlikten farkı, hacmin belirleyici fonksiyonda olmasıdır (Tong ve Liu 1994).

$$v_{2m} = \left[1 + \rho / \rho_w (W^{-1} - 1) \right]^{-1} \quad (1.2.)$$

$$Q = 1 / v_{2m} \quad (1.3.)$$

v_{2m} : Hacim fraksiyonu

ρ : Kuru haldeki hidrojinin yoğunluğu

ρ_w : Suyun yoğunluğu

W : Polimerin ağırlık fraksiyonu

Q : Hidrojin şişme derecesi

1.1.5.4.Şişme Derecesini Etkileyen Faktörler

1.1.5.4.1. Çapraz Bağların Oranı

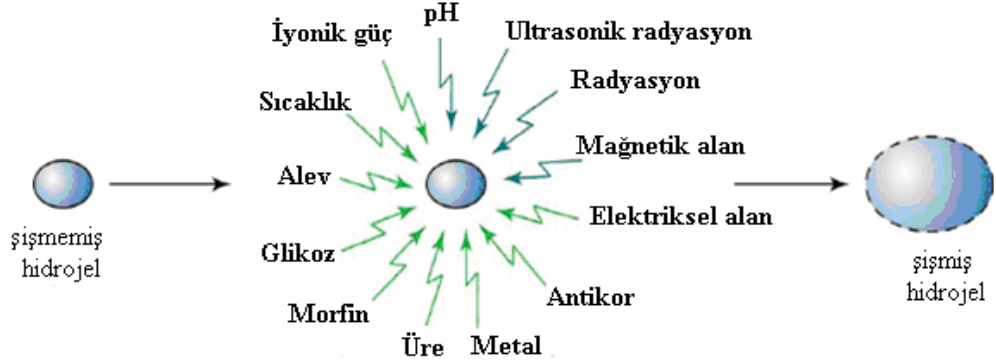
Şişme derecesini etkileyen en önemli etken çapraz bağların oranıdır. Çünkü yüksek oranda çapraz bağlanmış hidrojin daha sıkı bir yapıya sahip olduğundan polimer zincirinin hareketliliğini azaltarak şişme oranını da azaltmaktadır.

1.1.5.4.2. Kimyasal Yapı

Daha fazla hidrofilik grup içeren hidrojeller, hidrofobik fonksiyonel grup taşıyan hidrojellere oranla daha fazla su tutmaktadır. Bunun nedeni hidrofobik grupların su ortamında bir araya gelip yüzey alanlarını küçülterek su molekülerinin temasından bu şekilde korunmalarıdır. Yine yan gruplardaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak şişme etkilenmektedir. Özellikle $-OH$, $-CONH_2$, $-COOH$ ve $-SO_3H$ grupları su absorpsiyonunda oldukça iyidir (Peppas ve ark., 2000). Polimerin iyonik içeriği arttıkça suyu sevebilirliği artmakta ve daha hızlı şişme görülmektedir (Peppas ve Khare, 1993).

1.1.5.4.3. Çevresel Etkenler

Hidrojellerin pek çok çevresel etkene bağlı olarak şişme davranışları değişmektedir (Qiu ve Park, 2001).



Şekil 1.9 Çevresel faktörlere duyarlı hidrojellerin şişmesi (Gupta ve ark., 2002).

Hidrojeller vücudun içinden veya dışarıdan kaynaklanan farklı uyarılara karşı cevap olarak şişme davranışları, ağ yapıları, geçirgenlik veya mekanik dirençlerinde belirgin değişimler gösterebilmektedir.

1.1.6. Jellerin Faz Geçişi

1970'li yıllarda jellerin çevre şartlarındaki değişimlere cevap olarak şişmiş ve büzülmüş haller arasında ani bir faz geçişine uğrayabildikleri keşfedilmiştir (Peppas, 1986).

Şişmiş ve çözünmüş iki farklı fazdan oluşan polimer jellerinde, sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, iyonik bileşim, elektrik akımı, ışık ve moleküller gibi fiziksel veya kimyasal uyarıcılara cevapta, fazlar arasında hem sürekli hem de süreksiz bir hacim geçişi olabilmektedir. Jelin faz geçişi göstermesi polimer ile ortam arasındaki etkileşimin doğası örneğın polimer-polimer etkileşimi ve polimerin konfigürasyonuna önemli oranda bağlıdır.

Makromoleküllerin yapılarının ve kendine özgü fonksiyonlarının belirlenmesinde ve bunların yorumlanmasında, biyolojik yapılar üzerinde dört temel etkileşim önemli rol oynar.

Bu etkileşimler;

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

Jelin faz geçişi, polimerin şişmesi ile bunu karşılayan elastik kuvvetler arasında oluşan dengenin bir sonucudur. En önemli çekme kuvveti etkisi, polielektrolit jeller durumunda olduğu gibi zıt yüklü polimerler arasındaki elektrostatik etkileşimdir. Jele etki eden tüm bu ana kuvvetler faz geçişinin anlaşılmasında önemlidir (Tanaka, 1986).

1.1.7. Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

Çapraz bağlanma oranının ayarlanabilmesi, uygun mekanik özelliklere sahip hidrojellerin oluşturulmasını sağlamaktadır. Çapraz bağlanma oranı arttıkça kırılma da artmaktadır. Bu yüzden uygun bir çapraz bağlanma istenmektedir. Bunun yanında

uygun monomer kombinasyonlarının kopolimerleşmesi de istenen mekanik özelliklere sahip hidrojelilerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır (Hoffman, 2002).

1.2. Adsorpsiyon

1.2.1. Adsorpsiyon, Sorpsiyon ve Desorpsiyon

Gazlar veya su buharının katı tarafından tutulması "sorpsiyon", bunun tersi ise "desorpsiyon" olarak adlandırılmaktadır. Sorpsiyon kendi içerisinde ikiye ayrılır; Adsorpsiyon ve Absorpsiyon. Absorpsiyonda moleküller katının bünyesine nüfuz eder.

Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorban yüzeyi ile tutunan madde arasında kimyasal bir bağ oluşmaz, sadece geçici olan fiziksel bir bağ meydana gelir. Bu durumda madde adsorban yüzeyine elektrostatik kuvvetler, dipol-dipol çekimi ve Van der Waals kuvvetleri ile geçici bir süre için tutunur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle Van der Waals kuvvetlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda yürür. Bir veya çok tabakalı olabilen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Bu adsorpsiyon tipi kendiliğinden olduğundan sistemin serbest entalpisinde azalma olur. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu hareket edebilen moleküller, adsorplandıktan sonra iki boyutta hareket ederler ve bu şekilde moleküllerin daha düzenli hale gelmesi entropilerinin azalmasına neden olur.

Yani $\Delta G < 0$ ve $\Delta S < 0$ olacağından

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (\text{Eşitlik 1.4})$$

denklemini gereğince adsorpsiyon entalpisi, ΔH daima negatiftir. Yani adsorpsiyon ısı veren bir olaydır.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı 5 kkal / mol civarındadır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir. Ancak gözenekli adsorplayıcılarda yayınlılık çok yavaştır. Adsorplama büyük ölçüde küçük gözeneklerde olmaktadır. Büyük gözeneklerde adsorpsiyon ihmal edilecek kadar azdır. Bu büyük gözenekler yalnızca gazın küçük gözeneklere yayınlılığını kolaylaştırır.

Adsorpsiyon dengesinin kurulma süresi bu küçük ve büyük gözeneklerin geometrisine bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal tepkimedeki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alış verisine bağlıdır (Sarıkaya, 1977).

1.2.2.Ağır Metaller ve Çevreye Etkisi

1.2.2.1. Genel Bilgiler

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, ve silikat, mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir.

Sulama sularında izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik derişimleri Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı'nca tebliğ edilmiştir. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Kirlenmiş sulardaki kurşun derişimi 0,1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Belirli derişimlerde çinko, sulardaki mikro florayı olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L

düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sular da sülfür şeklinde çökelir (Sawyer ve McCarty, 1978).

1.2.2.2. Ağır Metalleri Uzaklaştırma Yöntemleri

Sanayileşmenin ve kentleşmenin artmasına bağlı olarak günden güne çevresel kirlenme de artmaktadır. Atık sularda bulunan metaller insan sağlığı ve doğa için büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu nedenle hidrometalurji, maden endüstrisi, otomotiv fabrikaları, silah, makine endüstrileri ve diğer endüstrilerinin atık sularından kaynaklanan kirliliği en aza indirmek gerekmektedir. Atık sulardaki metallerin ayrılması konusunda birçok yöntem geliştirilmiştir (Yetimoğlu ve ark., 2007; Kaşgöz ve ark., 2005; Katime ve ark., 2001).

1.2.2.2.1. Kimyasal Çöktürme

Bazı ağır metaller, çeşitli inorganik iyonlar ve fosforun çöktürülmesi genellikle kireç ya da demir tuzları gibi koagülantların ilavesiyle yapılır.

1.2.2.2.2. İyon Değişirme

Çözünmeyen bir değişirme materyaline bağlanmış bir iyon türünün, çözeltideki aynı yükte farklı iyonla yer değiştirmesine dayanan bir işlemdir.

1.2.2.2.3. Ultrafiltrasyon

Çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında gözenekli membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membran işlemleridir.

1.2.2.2.4. Hiperfiltrasyon (Ters Ozmoz)

Çözeltideki çözünmüş tuzları yüksek basınçta yarı geçirgen bir zar kullanarak filtre eden bir işlemdir.

1.2.2.2.5. Elektrodializ

Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik bileşenlerinin ayrılmasına dayanan bir işlemdir (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

1.2.2.2.6. Şelat Oluşturucu Ajanlar

Metal iyon şelatlaştırıcı polimerler, polişelatojenler olarak adlandırılırlar. Bu polimerler, toksik ağır metallerin (Lewis asidi) bir çoğuyla koordine bağ oluşturabilen N, S, O ve P gibi bir ya da daha çok elektron verici atom (Lewis bazı) içerirler. Amid, amin, karboksilik asit ve amonyum grupları içeren hidrojenler metal iyonlarını bağlayabilirler ve su saflaştırma uygulamalarında iyi polişelatojenler olabilirler (Yetimoğlu ve ark., 2007).

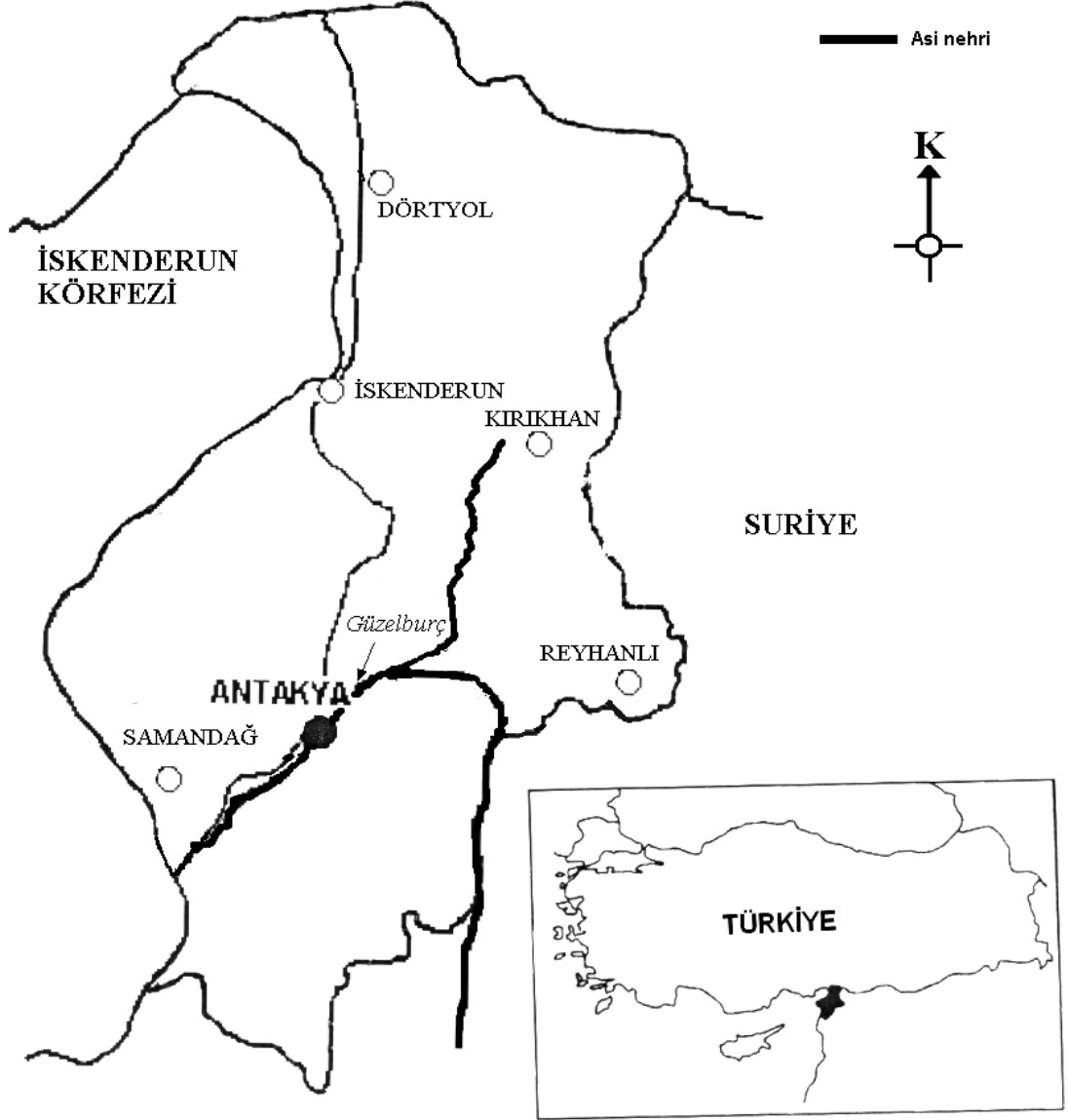
Şelat oluşturucu ajanların düşük kaybı, mekanik dayanım, uygulama alanlarındaki limitlerin diğer yöntemlere göre daha az olması gibi avantajları nedeniyle doğal ve yapay adsorban maddelerin atık sulardaki metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanımı artmıştır (Pehlivan ve ark, 2008; Benhima ve ark, 2008; Singh ve ark, 2007).

Metaller ile şelat oluşturucu bileşikler, amin ligandları (Feng ve ark, 1994), fenol bazlı ligandlar (Samal ve ark, 1993), ditizon ligandları (Shah ve Devi, 1996), taç eter ligandları (Beauvais ve Alexandratos 1998) sayılabilir.

1.3. Asi Nehri

Orontes olarak da adlandırılan Asi nehri, Lübnan Beka Vadisinin doğu kısmından doğar ve Türkiye Hatay iline bağlı Samandağı'nın güneyinde Akdeniz'e dökülür. Asi nehri Türk topraklarına girerek Amik ovasına gelir. Yön değiştirerek önce batıya, sonra geniş bir kavis çizerek güney batıya doğru akar (Şekil 1.10) Akış hızı azalır ve sulamaya elverişli hale gelir. Yazın azalan suyu kışın oldukça fazlalaşır.

Asi nehri bölgedeki tarlaları hem sulama amaçlı kullanılmakta, hem de bazı balık türlerinin yaşamasına izin vermektedir.



Şekil 1.10 Antakya ve Asi Nehri.

1.4. İncelenen Metaller ve Toksik Etkileri

Ağır metallerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak sucul ortamdaki derişimleri ile suda yaşayan canlılardaki biyolojik birikim ve artışları değişiklik gösterebilir. Bu yüzden, söz konusu metallerin çevredeki genel özellikleri, kaynakları, toksisiteleri, ortamdaki değişimleri ve biyolojik birikim/artış mekanizmalarının iyi bilinmesi gerekir (Türkmen, 2003).

1.4.1. Kadmiyum (Cd)

Endüstriyel alanda son derece yaygın olarak kullanılan ve bir iz element olan kadmiyumun yer kabuğundaki ortalama derişimi genellikle 0,1-0,5 mg/kg olarak bildirilmiştir. Çinko ve kurşun üretiminde oluşan bir yan ürün olduğundan, eğer ortamda çinko ve kurşundan kaynaklanan ağır metal kirliliği varsa, kadmiyumun da bulunması beklenen bir sonuçtur. Diğer önemli kaynakları fosil yakıtlar ve atık ürünlerin yanmasıdır (Cook ve Morrow, 1995).

Pek çok organizma için toksik olan Cd, direk sudan, bir dereceye kadar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel ve hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur. Özellikle mantarlar başta olmak üzere kabuklular, karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindir. Nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalığı, yüksek kan basıncı, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıkları kemiklerde hassasiyet, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Cd, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan Cd zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek de zararlı olur. EPA (Enviromental Protection Agency)'ya göre içme sularında 5 ppb'den fazla olmaması önerilir (Atsdr, 2003; Türkmen, 2003).

1.4.2. Mangan (Mn)

Kayaların çoğunda doğal olarak bulunur. Saf manganез kırmızı-gri renkli olup, doğal olarak bulunmaz, ancak oksijen, sülfür ve klor gibi diğer maddelerle bileşik halinde bulunur. Yaşam için gerekli olup, hububat, tahıl ve çay gibi pek çok gıdalarda bulunan esansiyel bir iz elementtir. Demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından havaya karışabilir. Suyu ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınımıyla olur. Nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkiler tarafından bir miktar alınarak birikebilir. Genellikle karaciğer, böbrek ve pankreasta birikir. Su, hava ve gıda yoluyla düşük miktarlarına herkes maruz kalabileceği gibi, ilgili işyerleri ve madenlerde çalışanlarda çok yüksek düzeylerde etkilenebilir. Bilinçsizce pestisit kullanımı da yine

aşırı dozlarda alımına sebep olur. Etkilenen kişilerde zihinsel ve duygusal rahatsızlıklar ile yavaş ve hantal vücut hareketleri görülüp, bu belirtilerin kombinasyonu “magnetism” olarak adlandırılan bir hastalıktır. Ayrıca solunum sorunlarına neden olan manganezin insanlarda kanserojen olmadığı bildirilmiştir (Atsdr, 2003). EPA’ya göre içme sularında $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ ’den fazla olmaması önerilir.

1.4.3. Kurşun (Pb)

Yerkabuğunda yaygın bir element olan kurşun, toprakta yaklaşık $12,5 \text{ ppm}$ ’lik bir derişime sahip olup, toprak ve sediment parçacıkları tarafından son derece yüksek oranlarda absorbe edilir. Aynı zamanda, sucul ortamlarda kurşun alımı, sertlik, pH, tuzluluk, sıcaklık ve organik madde gibi çevresel faktörler tarafından son derece etkilenmektedir (Keşler, 1994). Çevredeki ana kaynakları, maden ve metal endüstrileri, otomobil aküleri, tıbbi ekipmanlar, kurşunlu boyalar, seramik endüstrisi, kaplama, bilimsel ve optik aletler, cephaneler ve katı atık yapımıdır. Balık ve kabuklularda öncelikle solungaç, karaciğer, böbrek ve kemikte biriken kurşun, organizmalarda son derece uzun bir yarılama ömrüne sahiptir. Larvaları tamamen öldürmese de önemli hasarlar verebilir. Önce iskelete girer ve vücudu terk etmesi 20 yıl alır. Yumurta ve embriyolarda birikebilir. Genellikle, karaciğer, böbrek, iskelet ve dalakta birikim yaptığı bildirilmektedir. Yüksek düzeyde kurşun zehirlenmesinden, gastrointestinal sistem ve sinirlerde hasarlar bildirilmiştir. Düşük düzeylerde bile beyin büyüme ve gelişimini engellemektedir. Ayrıca plasentayı geçip, cenini etkileyebilir. Bundan başka, kırmızı kan hücrelerinin sağlığını olumsuz etkileyerek anemiye sebep olabilir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından kanserojen olabileceği bildirilmektedir (Atsdr, 2003). EPA’ya göre içme sularında $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ’den fazla olmaması önerilir.

1.4.4. Çinko (Zn)

Çinko, dokuda, insan hücre ve organlarında bulunan esansiyel bir elementtir. Hava, toprak, su ve bütün gıdalarda mevcut olup, mineral olarak bol bulunan elementtir. Demir ve diğer metallerin kaplama işlemlerinde, kuru hücre akülerde, alaşım imalatında, beyaz boya üretiminde, seramiklerde, kauçuk sanayiinde, gübrelerde, bazı kozmetik ve sağlık alanında kullanılmaktadır (Atsdr, 2003). Kurşun gibi çinko da madenler ve işleme merkezlerinden yayılarak, atmosferik olaylarla uzun mesafelere

taşınıp, depolanır (Groet 1980; Türkmen, 2003). Toprakta bulunan çinkonun yaklaşık %90'ı bitki büyümesinde kullanılır. Aynı zamanda, sucul organizmalarda çinkoyu biriktirmektedir. En çok birikim gösterdiği organlar, prostat, böbrek, kas ve karaciğerdir. Çinkonun yetersiz miktarda alımı, 200'den fazla enzimi olumsuz etkilediği gibi, yüksek düzeyleri de canlılarda çeşitli hasarlara sebep olmaktadır. Zn eksikliğinde, örneğin hamile kadınlarda bebeklerin gelişimini engeller, gençlerde büyümeyi olumsuz etkiler, bağışıklık sistemini zayıflatır. İnsan vücudundaki çinkonun yaklaşık %90'ı kemik ve kaslarda bulunup, vücuttan atılması normal şartlarda idrar ve dışkı yoluyla olur. İştah ve bağışıklık sistem aktivitesinin azalması, yaraların geç iyileşmesi ve derideki aşırı hassasiyetler, kolesterolün yükselmesi, insanlardaki aşırı çinko alımında gözlenen genel sorunlardır (Atsdr, 2003). Farklı araştırmacılar tarafından, kanser hariç, pek çok olumsuz etkiler bildirilmiştir. Çinkonun toksikolojik açıdan, arsenik, kadmiyum, krom, bakır ve kurşundan daha az hasara sebep olduğu bildirilmektedir. (Keşler, 1994). EPA'ya göre içme sularında 5 ppm'den fazla olmaması önerilir.

1.5. Hidrojelin Yapılarının Aydınlatılması

1.5.1. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışınması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışınma yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yönteme göre pek çok üstünlükleri vardır. Özetle hız ve duyarlılık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir (Erdik, 1998).



Şekil 1.11. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi.

1.5.2. Termal Analiz

Termal analiz; maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Termal analiz yöntemleri özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, ilaçların incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır.

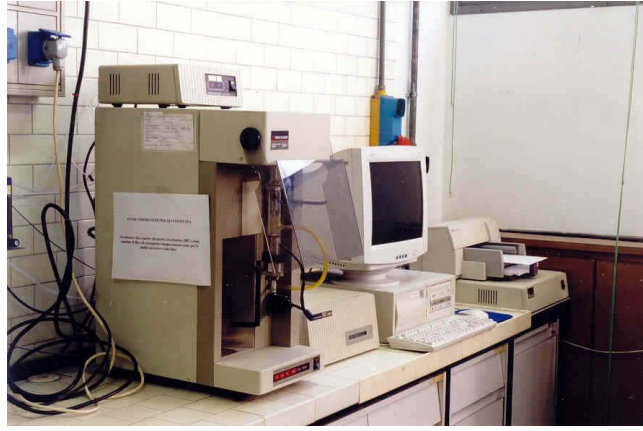
Bu çalışmada; Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Dijital Çözelti Viskozimetresi ve Fotometrik Spektrometre cihazları kullanılmıştır. Bu cihazların çalışma prensipleri kısaca aşağıda açıklanmıştır:

1.5.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal

olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetrik analizin en iyi yanı polimerlere uygulanabilmesidir. Bunların termogramları polimerlerin parçalanma mekanizmaları hakkında çok iyi ipuçları verir. Ayrıca her polimerin kendine has bir de parçalanma karakteristiği vardır. Bunlar bazen polimer numunelerinin tanınmalarında kullanılabilirler.



Şekil 1.12. Perkin-Elmer TGA Cihazı.

1.5.2.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, DSC tekniğinde enerji farkının ölçülmesidir.

DSC tekniğinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar tepkime sırasında numune tarafından verilen veya alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de tepkimenin cereyan etme hızıyla orantılıdır.



Şekil 1.13 Perkin-Elmer Diamond DSC Cihazı.

1.5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.



Şekil 1.14 Taramalı Elektron Mikroskobu.

1.5.4. Dijital Çözelti Viskozimetresi

Viskozite bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür ve akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir.

Süper akışkanlar hariç tüm gerçek akışkanlar yüzey gerilimine karşı direnç gösterirler. Genellikle herhangi bir akış esnasında akışkanın tabakaları farklı hızlarda hareket eder ve akışkanın viskozitesi, uygulanan kuvvete karşı direnç gösteren tabakalar arasındaki yüzey gerilimlerinden dolayı ortaya çıkar. Isaac Newton'un öne sürdüğü üzere, laminar ve paralel bir akışta, tabakalar arasındaki yüzey gerilimi bu tabakalara dik yöndeki hız gradyeni ile orantılıdır. Su ve gazların çoğu Newton yasasına uyarlar ve Newton akışkanlar olarak adlandırılırlar. Newton olmayan akışkanlarda ise, yüzey gerilimi ile hız gradyeni arasındaki basit lineer ilişki çok daha karmaşık bir hal alır (Johansson ve ark., 2001).

Dinamik viskozitenin SI birimi (Yunan sembol: μ) pascal-saniye (Pa·s) olup $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 'ye eşdeğerdir. Dinamik viskozitenin CGS birimi, Jean Louis Marie Poiseuille adına ithafen *poise* (P) dir. Genellikle yüzde birlik miktarı olan *centipoise* (cP) kullanılır.

Döner silindir viskozimetresi, sistem içine sıvı doldurulmuş bir dış silindir ve sıvının içine bir tel ile batırılmış bir iç silindirden oluşmuştur. Dış silindir döndükçe sıvının içindeki silindire bağlı tel belirli bir dönme açısıyla burulacaktır. Dengede sıvının sürtünme kuvveti ile teli burmak için gerekli kuvvet eş olacaktır.

Bu viskozimetreler ile elde edilen kayma hızı ve kayma gerilimi verileri grafiğe geçirilerek reogram oluşturulur. Viskozluğu ölçülecek sıvı aletin kabına konur. İçine, cihazın silindir, koni veya döner disk (spindle) şeklinde olabilen kısmı daldırılır.



Şekil 1.15. Fungilab Dijital Çözelti Viskozimetresi.

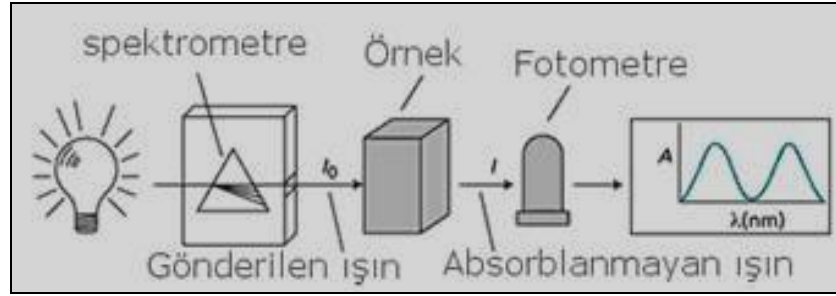
1.6. Fotometrik Spektrometre

Temel mantığı, hazırlanan çözülden belirli spektrumlarında ışık geçirilmesi ve bu ışığın ne kadarının çözelti tarafından absorplandığının bulunması esasına dayanır. Çözeltinin içerdiği madde miktarı ne kadar fazla ise daha fazla ışın, çözelti tarafından soğurulur. Spektrometre, çözeltinin içinden geçebilen -çözelti tarafından absorplanmayan- ışığın yoğunluğunu tespit ederek çözelti içeriğindeki aranan maddenin miktarı hakkında kantitatif bilgi verir.

Spektrometrenin içerdiği başlıca iki yapısı vardır. Bunlardan birisi ışık kaynağı olan spektrometre ve fotometre olarak adlandırılan ışık detektörüdür (Şekil 1.17).



Şekil 1.16. Fotometrik Spektrometre.



Şekil 1.17. Fotometrik Spektrometre'nin çalışma prensibi.

İncelenecek örnek spektrometre ile fotometre arasına küvet olarak adlandırılan, genellikle sert plastikten ya da quartz'dan yapılan özel tüp içine yerleştirilir. Farklı örnekler farklı dalga boylarını absorpladıkları için öncelikle bu aralığın bulunması gerekir. Bu absorpsiyon aralığı bulunduktan sonra spektrometre ile bu aralıkta örneğe monokromatik -belirli bir dalga boyuna ait- bir ışın gönderilir. Spektrometreler gönderdiği ışığın dalga boyuna göre çeşitlidir. Gönderilen ışık, küvet'in içindeki

örnekte geçtikten sonra fotometreye ulaşır. Spektrometre'den gönderilen ışık ile fotometreye ulaşan ışık arasındaki fark bize absorplanma miktarını verir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Katime ve Rodriguez (2001), farklı monomer oranlarında, akrilik asit ve itakonik asit hidrojenleri hazırlamışlardır. Bu hidrojenlerin su ve tuzlu çözeltilerindeki şişme davranışlarını incelemişlerdir. Hidrojenlerin farklı derişimde Cu^{+2} ve Zn^{+2} çözeltilerinden metal iyonlarını adsorplama kapasitelerini araştırmışlardır. Metal adsorpsiyonunun pH, tuz derişimi ve itakonik asit içeriğı ile arttığını ifade etmişlerdir.

İnam ve arkadaşları (2003), poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve poli(*N*-vinil-2-pirolidon-*g*-sitrik asit) [p(VP-*g*-CA)] polimerlerinden gama ışması ile hidrojel sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu hidrojenleri, Pb^{+2} , Cd^{+2} ve U^{+4} iyonlarını adsorplamak için kullanmışlardır. PVP hidrojenlerin pH 7'deki maksimum adsorpsiyonunun U^{+4} iyonları için 1,3 mg/g, Pb^{+2} için 1,2 mg/g ve Cd^{+2} için 0,3 mg/g olduğunu saptamışlardır. Aynı pH'ta [p(VP-*g*-CA)] hidrojenlerinin U^{+4} iyonları için 1,85-2,2 mg/g, Pb^{+2} için 1,58-2,1 mg/g ve Cd^{+2} için 0,47-0,64 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Sitrik asit içeriğine bağı adsorpsiyon miktarı değışmesini, metal-şelat ligandı olan sitrik asitteki donör gruplarının ağır metal iyonlarına karşı ilgilerinden kaynaklanmakta olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmaları sonucunda; sulu çözeltide farklı metal iyonlarının varlığında ise hidrojenlerin metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinde azalma olduğunu saptamışlardır.

El-Hag Ali ve arkadaşları (2003), gama ışması yöntemiyle poli(vinil pirolidon)/akrilik asit (PVP/AAC) kopolimer hidrojenlerini sentezlemişlerdir. Işma dozunun pH'nın ve PVP içeriğinin şişmeye katkısını incelemişlerdir. Hazırlanan hidrojenin termal kararlılığını TGA ile belirlemişlerdir. PVP/AAC şelatlaştırıcı hidrojenin sulu çözeltiden, Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Mn^{+2} iyonlarının ayrılmasında kullanımını araştırmışlardır. Adsorbe olan metal iyon miktarını $\text{Fe}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ şeklinde sıralamışlardır. Sulu çözeltiden ayrılan iyon miktarının, işlem görme zamanı ve pH ile arttığını belirtmişlerdir. 2*N* HCl ile PVP/AAC hidrojenlerinin tekrar kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Yamashita ve arkadaşları (2003), poli(*N*-izopropil akrilamit) (PNIPAM) ve poli(sodyum akrilat) (pNaAAC) kullanarak sentezledikleri IPN jellerinin ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini incelemişlerdir. PNIPAM IPN jeli, pNaAAC gibi

polielektrot olmasına rağmen; sıcaklığa hassas hacim-faz geçişi gösterir. Ayrıca PNIPAm alt kritik çözünme sıcaklığının (LCST) üstünde büzüştüğü de bilinmektedir. Sentezledikleri PNIPAm-*ko*-NaAAc kopolimer jelinin suyu absorpladığını ve Cu^{+2} iyonlarını adsorpladığını göstermişlerdir. Bu kopolimer jelin LCST'nin altında yeterince Cu^{+2} iyonu adsorpladığını; fakat üstündeki sıcaklıklarda adsorplamadığını belirtmişlerdir. IPN jel sistemi kullanarak ağır metal adsorplamayı sıcaklık kontrollü yapmışlardır. IPN jelin LCST'nin üstüne çıkıldığında aniden büzüldüğünü gözlemişlerdir. Bu büzülme sırasında jel, suyu serbest bırakırken metal iyonlarını yapısında tutmuştur. Bu çalışma sonucu PNIPAm-*ko*-NaAAc kopolimer jelinin atık sularındaki ağır metallerin ayrılmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Son olarak jelin geri kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Atia ve arkadaşları (2003), hazırladıkları amino ve tiyo grubu içeren şelat oluşturucu reçinelerin, Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının sulu çözeltileri ile etkileşimlerini incelemişlerdir. Reçinelerin, metal iyonlarına karşı yüksek ilgi gösterdiklerini bulmuşlardır. Buna göre, reçinelerin metal iyonlarını adsorplama kapasitelerinin ve seçimliliklerinin şelat oluşturucu grubun yapısına, metal-ligand kompleksinin kararlılığına ve ortamın pH'sına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Kaşgöz ve çalışma grubu (2003), etilendiamin (EDA), dietiltriainin (DETA) ve trietilentetraamin (TETA) gibi farklı amin grupları içeren bileşiklerle, Mannich tepkimesi ve sülfometilasyon ile farklı fonksiyonel gruplara sahip poliakrilamidler sentezlemişlerdir. Hazırladıkları bu hidrojellerin, içerdikleri ana grupların kararlılıklarını, hidroksi metil grubu içeriklerini, şişme derecelerini araştırmışlardır. Kuru hidrojeli FTIR ile karakterize etmişlerdir. Hidrojellerin Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının farklı pH'lı yarışmalı ve yarışmasız ortamda ayrılmasında kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Metallerin ayrılan miktarlarının içerdikleri ana grupların kararlılıkları ve şişme derecesi ile değiştiğini belirtmişlerdir. Mannich tepkimesi ile sentezlenen hidrojellerin Cu^{+2} iyonuna, sülfometilasyon ile sentezlenen hidrojellerin ise Pb^{+2} iyonuna karşı yüksek seçimli olduğunu ifade etmişlerdir.

Çaykara ve İnam (2003), sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla ^{60}Co γ ışınması ile poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve poli(*N*-vinil-2-pirolidon/akrilik asit) [P(PVP/AAc)] hidrojelleri hazırlayarak, bu hidrojellerin

Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Yüksek asidik (pH 1-3) ve yüksek bazik (pH 11-13) ortamlarda metal iyonlarının adsorpsiyonunun azaldığını saptamışlardır. En fazla adsorpsiyonun pH 8'de olduğunu belirtmişlerdir.

Bıçak ve çalışma grubu (2003), üre içeren sorbent hazırlamışlardır. Bu sorbentin Hg^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarına karşı seçimliliğini araştırmışlardır. Amid gruplarının Hg^{+2} iyonlarına seçimli olduğunu, amid grubundaki azot atomuyla, sulu ortamda ve oda sıcaklığında kovalent bağ yapabildiklerini ifade etmişlerdir. Ayrıca tiol ve tioeter grupları içeren polimerlerin de Hg^{+2} iyonlarına karşı seçimli olduğunu söylemişlerdir. Tiol ve tioeter grupları içeren polimerlerin aynı zamanda Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını da adsorbe ettiklerini gözlemişlerdir.

Chauhan ve arkadaşları (2004), ekstrakte selüloz ve onun türevleri olan hidroksi propil selüloz (HPC), siyanoetil selüloz, hidroksi etil selüloz, hidrazin odeksi selüloz, selüloz fosfat ile akrilamit (AAm) ve *N,N*-metilen bisakrilamit kullanılarak gama ışımasıyla çapraz bağlı yapılar sentezlemişlerdir. Bu yapıların Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Cr^{+4} iyonlarının tutulmasında kullanımını araştırmışlardır. Hidrojellerin fonksiyonelleşmesi sonucu Fe^{+2} iyonlarının tutulmasının fazla olduğunu, Cu^{+2} iyonlarının büyük bir kısmının tutulmasına rağmen Cr^{+4} iyonlarının reddedildiğini belirtmişlerdir.

Debbaudt ve arkadaşları (2004), kitosan, pektin ve kitosan-pektin peletlerini Cd^{+2} , Hg^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarını asidik çözeltiden ayırmak için kullanmışlardır. Bu çalışmada; kitosan, Hg^{+2} iyonlarını %85-100 ve Cd^{+2} , Pb^{+2} iyonlarını %70-75 oranında adsorplamıştır. Adsorban olarak pektin kullanıldığında ise Hg^{+2} adsorpsiyonun %15, Cd^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonun ise %4 oranında olduğunu göstermiştir. Kitosan-pektin peletlerinin uygun pH'da Cd^{+2} , Hg^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarını yüksek düzeyde adsorpladığını göstermiştir.

Kara ve çalışma grubu (2004), etilen glikol dimetakrilat ile *N*-vinil imidazol monomerlerinin kopolimerleşmesi sonucu poli(etilen glikol dimetakrilat-*N*-vinil imidazol) [poli(EGDME-VIM)] boncuklarını sentezlemişlerdir. Hazırladıkları bu boncukların Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir.

Poli(EGDME-VIM) boncuklarının metalle iyonlarını adsorplama miktarının $Hg^{+2} > Cd^{+2} > Pb^{+2}$ şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir.

Kaşgöz ve çalışma grubu (2005), transamidasyon ve Hoffman tepkimeleri ile farklı fonksiyonel grupları içeren modifiye çapraz bağlı poliakrilamidleri hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu hidrojellerin Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerini incelemişlerdir. Bu polimerlerin adsorpsiyon kapasitelerinde azalma olmaksızın defalarca kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Kundakçı ve arkadaşları (2005) glutaraldehit ve divinilbenzen gibi çok fonksiyonlu iki ayrı çapraz bağlayıcı ile çözelti ortamında, amonyum persülfat (başlatıcı) ve N,N,N',N' -tetrametiletildiamin (hızlandırıcı) kullanarak serbest radikalik katılma polimerleşmesiyle kimyasal olarak çapraz bağlanmış akrilamid/sodyum akrilat (AAm/NaAAc) hidrojelleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu hidrojellere dinamik şişme testleri uygulayarak, şişme kinetiklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, suyun çapraz bağlı polimerik sisteme difüzyonunun non-Fickian tipte olduğunu belirtmişlerdir. AAm/NaAAc hidrojelleri için, ortama eklenen NaAAc içeriğinin artışı ile denge yüzde şişme değerlerinde önemli bir artış olduğunu belirtmişlerdir.

Malcı ve arkadaşları (2005), 1,5,9,13-tetratiasikloheksadekan-3,11-diol bağlı poli(*p*-klorometilstiren-etilenglikoldimetakrilat), poli(*p*-CMS-EGDMA), mikroküreleri ile Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının seçimli adsorpsiyonu ve ön-derişiklendirme işlemleri yapmışlardır. Ayrıca bu mikrokürelerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Desorpsiyon çalışmasını 3 M HCl ve 0,8 M tiyoüre ile yapmışlardır. Çalışma sonucunda metallerin %96'dan fazlasının desorbe olduğu ve on kullanımdan sonra adsorpsiyon kapasitesinde %8'den daha az bir kayıp olduğunu ifade etmişlerdir.

Pulat ve arkadaşları (2005), $(NH_4)_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ redoks sistemi başlatıcılı kimyasal yöntemi kullanarak kitosan ve akrilik asit-sitrakonik asit bazlı hidrojeller hazırlamışlardır. Çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat kullanmışlardır. Jelleşme oranını UV-spektrofotometresi aracılığıyla belirlemişlerdir. Hidrojellerin yüzde şişme değerlerinin farklı süre, sıcaklık ve pH'larda nasıl değiştiğini araştırmışlardır. Şişme süresinin artmasıyla, tüm jellerde şişme değerlerinin önce arttığı ve 24 saat civarında dengeye eriştiğini belirtmişlerdir. Yapı içinde sitrakonik asit

oranının artmasının şişmeyi ters yönde etkilediğini ifade etmişlerdir. Sıcaklık değişiminin şişme yüzdesini önce arttırdığı, daha sonra düşürdüğünü ve maksimum şişme yüzdesinin pH=8’de olduğunu belirtmişlerdir.

Lokman ve arkadaşları (2006), poli(etilenglikoldimetakrilat-1-vinil-1,2,4-triazol), [p(EGDMA-VTAZ)] kopolimer boncuklarını hazırlayarak, FTIR, elementel analiz, SEM ve şişme testleri ile karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları bu kopolimer boncuklarını metal adsorpsiyon çalışmalarında kullanmışlardır. Cd^{+2} , Hg^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla farklı derişimlerin (5-750 mg/L) ve farklı pH’ların (3,0-7,0) etkisini incelemişlerdir. Poli(EGDMA-VTAZ) boncuklarının, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 85,7 mg Cd^{+2} /g polimer, 134,9 mg Pb^{+2} /g polimer ve 186,5 mg Hg^{+2} /g polimer olarak belirlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyonun pH 5’te gerçekleştiğini söylemişlerdir.

Yetimoğlu ve çalışma grubu (2007), UV radyasyon tekniği ile sentezledikleri *N*-vinil pirolidon/akrilik asit/2-akrioloamido-2-metil propan sülfonik asit (NVP/AAc/AMPS) bazlı hidrojellerin şişme davranışlarını ve iyon tutma kapasitesini incelemişlerdir. Kuru hidrojelleri FTIR ve SEM ile analiz etmişlerdir. Termal gravimetrik analiz ile termal kararlılıklarını belirlemişlerdir. Bu hidrojellerin sulu çözültiden Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarını adsorplama kapasitelerini araştırmışlardır. pH ve başlangıç derişimlerinin hidrojelin metali bağlama kapasitesine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonunda adsorplama sırasının $Cd^{+2}>Cu^{+2}>Fe^{+3}$ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca hidrojellerin beş kez tekrar kullanıldıklarında adsorpsiyon kapasitesini belirgin bir değişiklik olmadığını saptamışlardır.

Akkaş ve arkadaşları (2007), ortam sıcaklığında, *N,N*-dimetilaminoetilmetakrilat / etilen glikol dimetakrilat / su üçlü karışımından, gama ışınması ile farklı bileşimlerde poli(*N,N*-dimetil-aminoetil metakrilat) [poli(DMAEM)] hidrojelleri hazırlamışlardır. Bu hidrojellerin farklı pH’taki şişme kinetiklerini incelemişler ve maksimum şişmenin pH=2’de olduğunu söylemişlerdir. Poli(DMAEM) hidrojellerinin Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} iyonlarını adsorbe özelliklerini bir dizi prosesle araştırmışlardır. İyonların adsorbe olma miktarını $Cu^{+2}>Zn^{+2} \cong Co^{+2}>Pb^{+2}>>Ni^{+2}>Cd^{+2}$ şeklinde sıralamışlardır. Bu çalışmada, Pb^{+2} , Cd^{+2} ,

Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Co^{+2} iyonları adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uygunluğunu araştırmışlardır.

Trimukhe ve Varma (2008), diizosiyanatohekzan ile çapraz bağladıkları kitini, asetil grubunun alınmasıyla metal iyonları ile temas edecek yüzeyde amin gruplarının oluşmasını sağlamışlardır. Elde ettikleri çapraz bağlı yapı ile Hg^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çapraz bağlı yapı ile çapraz bağ yapmamış kitosanın metal iyonlarını adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırdıklarında benzer sonuçlar verdiklerini ve buna neden olarak da; çapraz bağlanma sırasında amin gruplarının tepkimeye girmesini göstermişlerdir.

Çavuş ve çalışma grubu (2008), poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit-ko-itakonik asit), p(AMPS-ko-IA), polimerleri ile yarışmalı ortamda Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. AMPS homopolimerinin de bu metal iyonlarını adsorpladığını belirtmişlerdir. PAMPS ve p(AMPS-ko-IA) polimerlerinin toplam metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri sırayla 1,685 ve 1,722 mmol Me^{+2}/g polimer olduğunu saptamışlardır. PAMPS polimerinin metal adsorplama sırasının $\text{Cd}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$ olduğunu belirtmişlerdir. Polimerdeki $-\text{SOOH}$ gruplarının $-\text{COOH}$ grupları ile yer değiştirmesi durumunda adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişim olmadığını ancak metal iyonlarını uzaklaştırmada bir değişiklik olduğunu ifade etmişlerdir.

Özay ve arkadaşları (2009), fotopolimerleşme yöntemiyle, 2-akriloamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) bazlı hidrojeller sentezlemişlerdir. Magnetik özelliklere sahip bu hidrojelleri sulu çözeltiden, Cd^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Cr^{+3} gibi toksik metallerin ayrılmasında kullanmışlardır. Magnetik hidrojeller, bu kirleticilerin ayrılmasında etkili olmuştur. Metal adsorpsiyonunun, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerine uygunluğunu da araştırmışlardır.

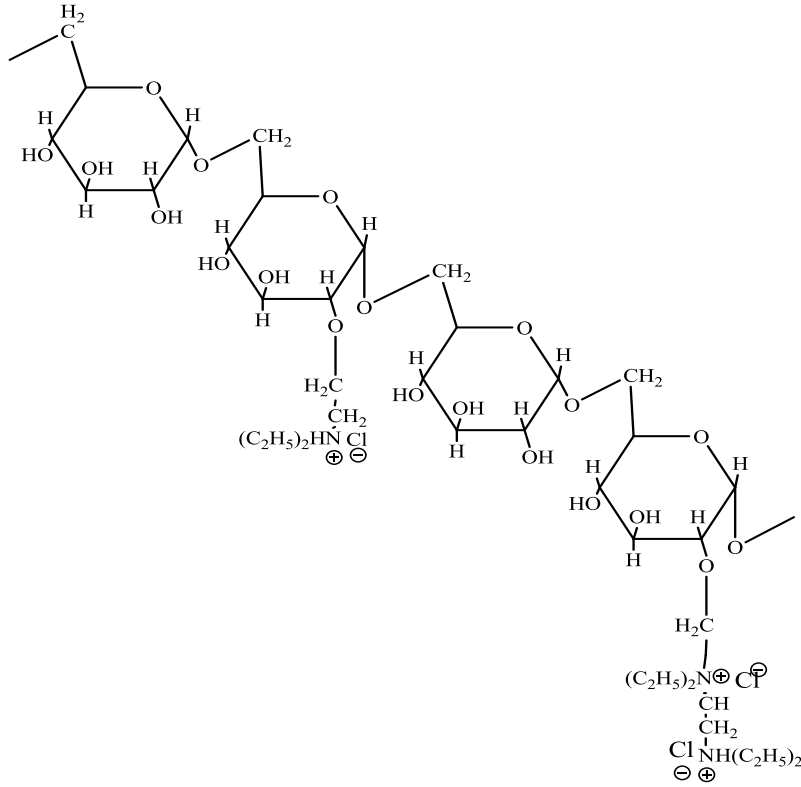
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

N,N'-Dietil Aminoetil Dekstran (DEAE-D) Klorür

DEAE-D, dekstranın türevi olan 1,6 glikozidik bağlar içeren polikasyonik bir susuz glikoz polimeridir.



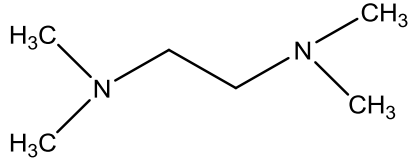
Süstitüsyon derecesi yaklaşık olarak, 3 glikoz ünitesi için bir DEAE süstitüentidir. DEAE-D'nin iki farklı süstitüenti vardır: Biri tersiyer DEAE grubu ve diğeri art arda dizilmiş quarterner amin grupları. Quarterner gruplar kuvvetli baz ($pK_b=14$), art arda dizilmiş DEAE grupları 5,7 pK_b 'ye sahiptir, tekli DEAE grubunun pK_b 'si ise 9,5 tir

DEAE-D, dekstranla dietilaminoetil klorürün tepkimesiyle elde edilir. DEAE-D hidroklorür formundadır. Hidrofilik bir polimerdir. Yüksek saflığı ve kontrollü

mikrobiyolojik kalitesi, onun moleküler biyoloji ve sağlık sektöründe birçok uygulama alanı bulmasına neden olmuştur. DEAE-D çok fonksiyonlu yapısından dolayı aşı ve ilaç üretimi, gen terapisi ve protein stabilizasyonu gibi konularda uygulama alanı bulmuştur. DEAE-D aynı zamanda zayıf bazik iyon değiştiricidir. Oda sıcaklığında 3 yıldan fazla depolanabilir. Asidik pH ve yüksek sıcaklıkta, dekstran zinciri depolimerize olabilir. Çözeltide ise ortam sıcaklığında, pH 4-10 arasında dayanıklıdır.

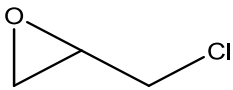
DEAE-D [Mw>500000 g/mol, pH (10 mL suda 1 g polimer)=5,5-7,5], Sigma (Danimarka) firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

Tetrametilenetilendiamin (TEMED)



Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır. Hidrojel sentezinde hızlandırıcı olarak kullanılmıştır.

Epiklorohidrin (ECH)



Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır. Hidrojel sentezinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Aseton

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır. Hidrojel hacminin belirlenmesinde non-solvent ve H-akseptör çözücü olarak kullanılmıştır.

Sodyum Hidroksit (NaOH)

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır. Hidrojel sentezinde ortamın bazikliğini ayarlamak için kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl)

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3.1.2. Metal İyon Analizi Yapılan Su Örneği

Fotometrik Spektrometre ile metal iyon analizi yapılan su örneği Antakya'nın sanayi bölgesi içinde olan Güzelburç bölgesinden alınmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cam Malzemeler

- Beher
- Balonjoje
- Saat Camı
- Petri Kabi
- Huni
- Magnet
- Kronometre (1/100 s)
- Termometre ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
- Süzgeç Kağıdı (110 mavi bant)
- Baget

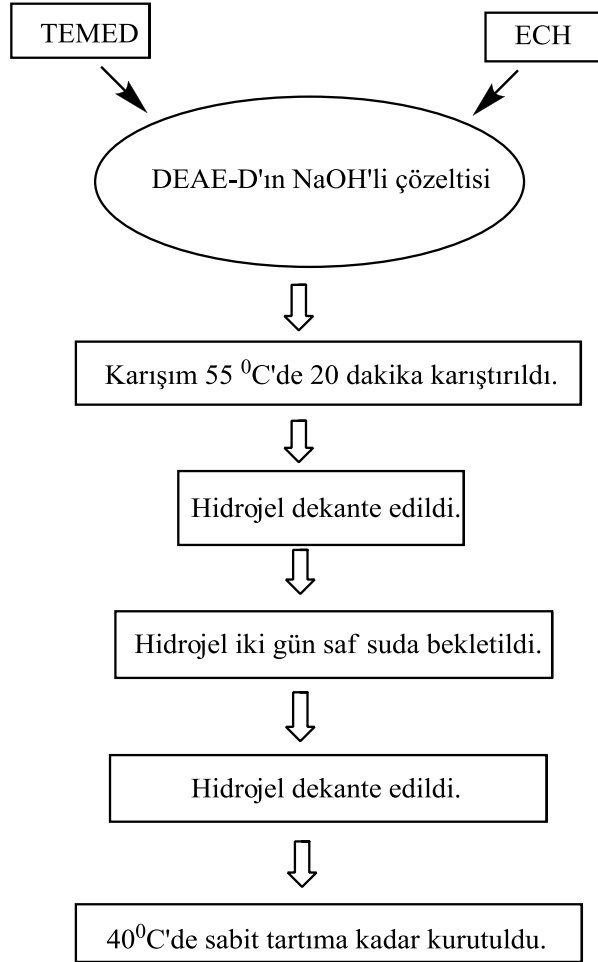
3.1.4. Kullanılan Cihazlar

- Fotometrik Spektrometre (Merck Spectroquant Nova 60)
- FTIR Spektrofotometre Cihazı (Perkin Elmer RX-1)
- Isıtıcı Mağnetik Karıştırıcı (Area)
- TGA (Schimadzu TGA50)
- DSC (Shimadzu DSC60)
- SEM (JEOL Scanning Electron Microscope 5500 LV)
- Bilgisayar Destekli Seyreltik Çözelti Viskozimetresi (Fungilab/Premium)
- pH metre (Inolab WTW series)
- Etüv (Heraeus)

3.2. Yöntem

3.2.1. DEAE-D / ECH Hidrojelinin Sentezi

4 g DEAE-D 25 mL 2,8 M NaOH çözeltisinde çözülüp 24 saat bekletilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak 2 mL ECH ve hızlandırıcı olarak da 2 mL TEMED eklenerek, 50-55 °C'de magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım 20 dakika sonra jelleşmiştir. Hidrojel, polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaştırılması için iki gün destile suda bekletilmiştir. Suda bekletilen hidrojeller, sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulmuştur. % verim hesaplanmıştır.



Şekil 3.1 Hidrojelin hazırlama akış diyagramı.

3.2.2. Su Örneğinde Ağır Metal Analizi

Alınan su örneği 500 mL'lik polietilen şişeye konulmuştur. Çalışmalara başlamadan önce bütün cam malzemeler deiyonize saf su ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Su örneğindeki ağır metallerin (Cd^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} and Pb^{+2}) analizi fotometrik spektrometre ile belirlenmiştir.

3.2.3. DEAE-D/ECH Hidrojelinin Yapısının Aydınlatılması

3.2.3.1. FTIR Analizi

Monomerin ve hidrojelin FTIR spektrumları, Perkin Elmer RX-1 kullanılarak elde edilmiştir. 0,1 g örnek ve 0,5 g KBr ile pelet haline getirilmiş ve spektrumları alınmıştır.

3.2.3.2. Termal Analizler

3.2.3.2.1. TGA

Isıtma hızı 10 °C/dk ve 10 mL/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. Shimadzu TGA 50 Model TGA cihazı kullanılmıştır. Shimadzu Workstation 60 ara birim kullanılmıştır.

3.2.3.2.2. DSC

Isıtma hızı 10 °C/dk ve 10 mL/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. Shimadzu i70453700237 seri nolu DSC60 cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.2.3.3. Yüzey Morfolojisi

Kuru ve ıslak hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. JEOL Scanning Electron Microscope 5500 LV cihazı ile örneklerin fotoğrafları ve SEM mikrografları alınarak yüzey analizi yapılmıştır.

3.2.3.4. Jelleşme Testi

Hazırlanan hidrojeller tartılarak w_0 değeri bulunmuştur. İlk ağırlıkları belirlenen hidrojel, jel yapısında polimerleşmeye katılmayan monomerlerin uzaklaştırılması için destile suda 2 gün bekletildikten sonra etüvde 50 °C 'de kurutulmuş ve w değeri bulunmuştur. Aşağıdaki eşitliğe göre % jelleşme değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ jelleşme} = \frac{w}{w_0} \times 100 \quad (3.1.)$$

3.2.3.5. Şişme Oranı

Şişme oranı, Asi suyu örneği içerisine belirli miktarda hidrojel konulup, dengeye gelen şişmiş hidrojinin süzgeç kağıdı ile kurutulmasından sonra tartılması ile belirlenmiştir.

$$\text{Şişme Oranı} = \frac{w_{islak}}{w_0} \quad (3.2.)$$

w_{islak} : suda dengeye gelen jelin ağırlığı

3.2.3.6. Jelin Hacmi

Jelin hacmi jeli çözmeyen bir çözücü olan asetonda bekletilmesi ile bulunmuştur.

$$V_{\text{şişmemiş jel}} = \frac{w_{\text{havada}} - w_{\text{aseton}}}{\rho_{\text{aseton}}} \quad (3.3.)$$

Bu eşitlikte;

- $V_{\text{şişmemiş jel}}$: Hidrojin şişmeden önceki hacmi
- w_{havada} : Havadaki ağırlığı
- w_{aseton} : Hidrojin aseton içinde bir gün bekletildikten sonra ağırlığı
- ρ_{aseton} : Asetonun yoğunluğu

3.2.3.7. % Hacimce Şişme

Çapraz bağlı DEAE-D/ECH jelinden 0,1 g alınmış ve 50 mL'lik mezür içerisinde konulmuştur. 24 saat sonunda dengeye jelin şişmiş haldeki hacmi belirlenerek % hacimce değeri hesaplandı.

$$\% \text{ hacimce şişme} = \frac{V_{\text{şişmiş jel}} (\text{mL})}{V_{\text{kuru jel}} (\text{mL})} \times 100 \quad (3.4.)$$

3.2.3.8. Şişme Kinetiği

Polimerleşmeye katılmayan monomerler, hidrojel yapısından uzaklaştırıldıktan sonra kurutulmuş hidrojellerin pH=2 ve 9,2'de hazırlanan tampon çözeltilerde ve Asi suyunda (pH=7,4) 26 °C'de şişme kinetiği incelenmiştir.

Hidrojelin başlangıçtaki kuru ağırlığı belirlendikten sonra çözeltide şişmeye bırakılmıştır. Belirli t sürelerinde alınan jel süzgeç kâğıdı ile kurutulup tartılmıştır. Dinamik olarak şişmesi belirlenen örneğin, zamanla değişmeyen ağırlık değeri elde edildiğinde şişme deneyine son verilmiştir.

$$\% \text{ dengedeki şişme derecesi} = \frac{w_t - w_o}{w_o} \times 100 \quad (3.5.)$$

w_o : kuru jelin ağırlığı

w_t : t anında şişmiş jelin ağırlığı

DEAE/D/ECH jelinin farklı pH'larda zaman- % şişme ve pH- dengede % şişme grafikleri çizilmiştir.

3.2.3.9. Dengedeki Hidrojelin Su İçeriği

Dengedeki hidrojin su içeriği, şişme zamanı - % şişme derecesi grafiğinden elde edilen maksimum şişme derecesi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{dengedeki hidrojin su içeriği} = \frac{w^* - w_o}{w_t} \quad (3.6.)$$

w^* : maksimum şişme derecesi (şişme derecesi/zaman grafiğinden bulunur.)

3.2.3.10. Viskozite Ölçümleri

DEAE-D/ECH sisteminin jelleşme tepkimesinin gözlenmesi için, Fungilab bilgisayar destekli çözelti viskozimetresi kullanılmıştır. Ölçümler; 55,5 °C'de bazik ortamda LCP (low viscosity adapters) spini ve 2 RPM sabit hızıyla ile yapılmıştır. Viskozimetrenin tekrarlanabilirliği % 0,2 ve termometrenin doğruluğu ±0,1°C'dir.

3.2.4. Asi Nehrinden Alınan Örneklerle Adsorpsiyon Çalışmaları

Asi nehrinden alınan su örneğinin metal iyon derişimleri fotometrik adsorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları 0,2 g hidrojel ve 50 mL su örneği karışımının magnetik karıştırıcıda dengeye gelene kadar karıştırılması ile sağlanmıştır. 24 saat sonunda çözelti dekante edilerek hidrojelden ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları derişimi fotometrik spektrometresi ile tayin edilmiştir. İşlem üç kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

Hidrojin Mn^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarını adsorplama kapasitesi, ayırma katsayısı ve metallerin şelatlanma yüzdesi hesaplanmıştır. Hesaplamalarda hidrojin kuru ağırlığı $w = 0,2187$ g ve su örneği hacmi $V = 50$ mL olarak alınmıştır.

$$\text{Adsorplama kapasitesi, } q_e = \frac{C_o - C_e}{w_{kuru}} V \quad (3.7.)$$

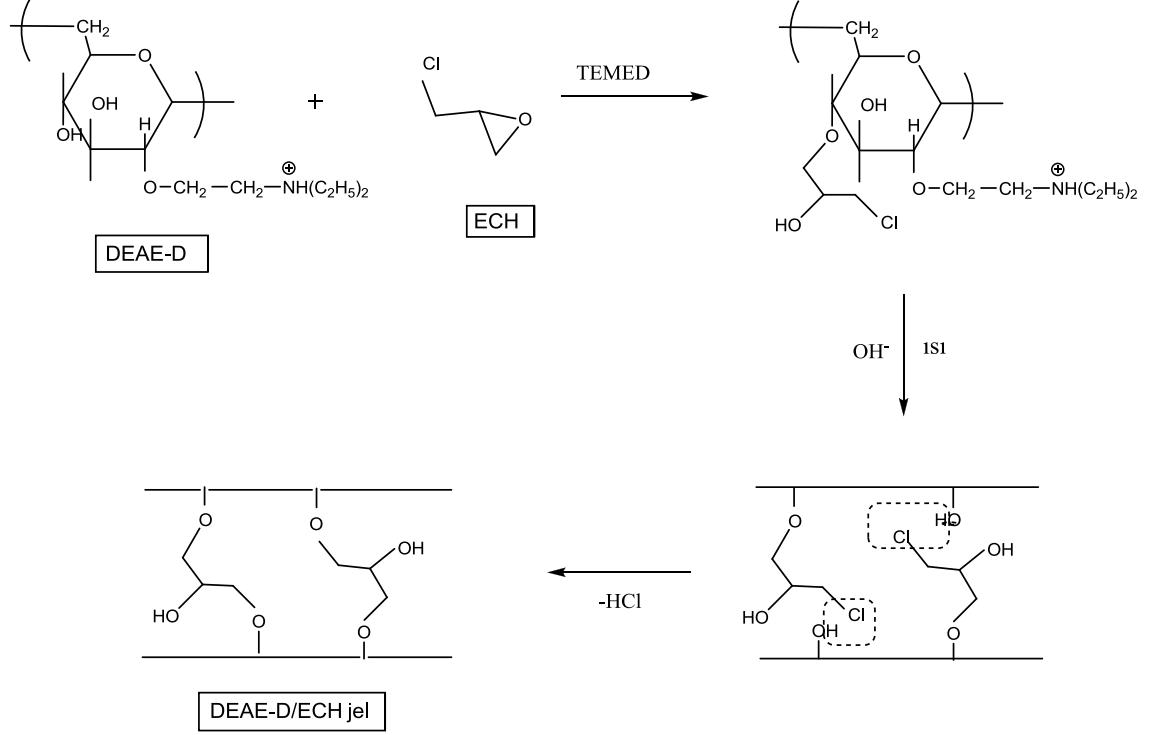
- q_e :Kuru hidrojin birim kütlesi başına adsorbe olan metal iyon miktarı (mg/g)
- C_o : Başlangıç metal iyon derişimi
- C_e : Dengedeki metal iyon derişimi
- V : Çözelti hacmi
- w_{kuru} : Jelin kuru ağırlığı

$$\text{Ayırma katsayısı } (K_d) = \frac{\text{polimerdeki iyon miktarı}}{\text{çözültiden ayrılan iyon miktarı}} \cdot \frac{\text{çözelti hacmi (mL)}}{\text{kuru polimer ağırlığı}} \quad (3.8.)$$

$$\% \text{ şelatlanma} = \frac{\text{hidrojeldaki iyon miktarı}}{\text{Asi suyundaki metal iyonu derişimi}} \times 100 \quad (3.9.)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

DEAE-D ve ECH arasında gerçekleştiği düşünülen yan zincir tepkimesinin mekanizması aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.1. DEAE-D/ECH jel oluşumu için önerilen yan zincir tepkimesi.

Bu çalışmada DEAE-D'nin hidroksil yan gruplarının monomerik çapraz bağlayıcı olan ECH ile bazik ortamda moleküller arası yan zincir tepkimesiyle polimerik hidrojel sentezi yürütülmüştür. DEAE-D'nin çapraz bağlanma tepkime mekanizmasında ECH'deki eterik oksijen bağının bazik ortamda açılıp HCl açığa çıkarmasıyla yan zincir tepkimesinin gerçekleştiği düşünülmektedir. ECH'deki yüksek derecede reaktif serbest epoksi grubu ve DEAE-D'nin OH⁻ grupları arasında kolaylıkla çapraz bağlanmanın kolaylıkla gerçekleştiği düşünülmüştür (Güner ve ark., 2001).

Jelin sentezi tepkimesinin verimi % 87,8 olarak bulunmuştur.



Kurutulmadan önce



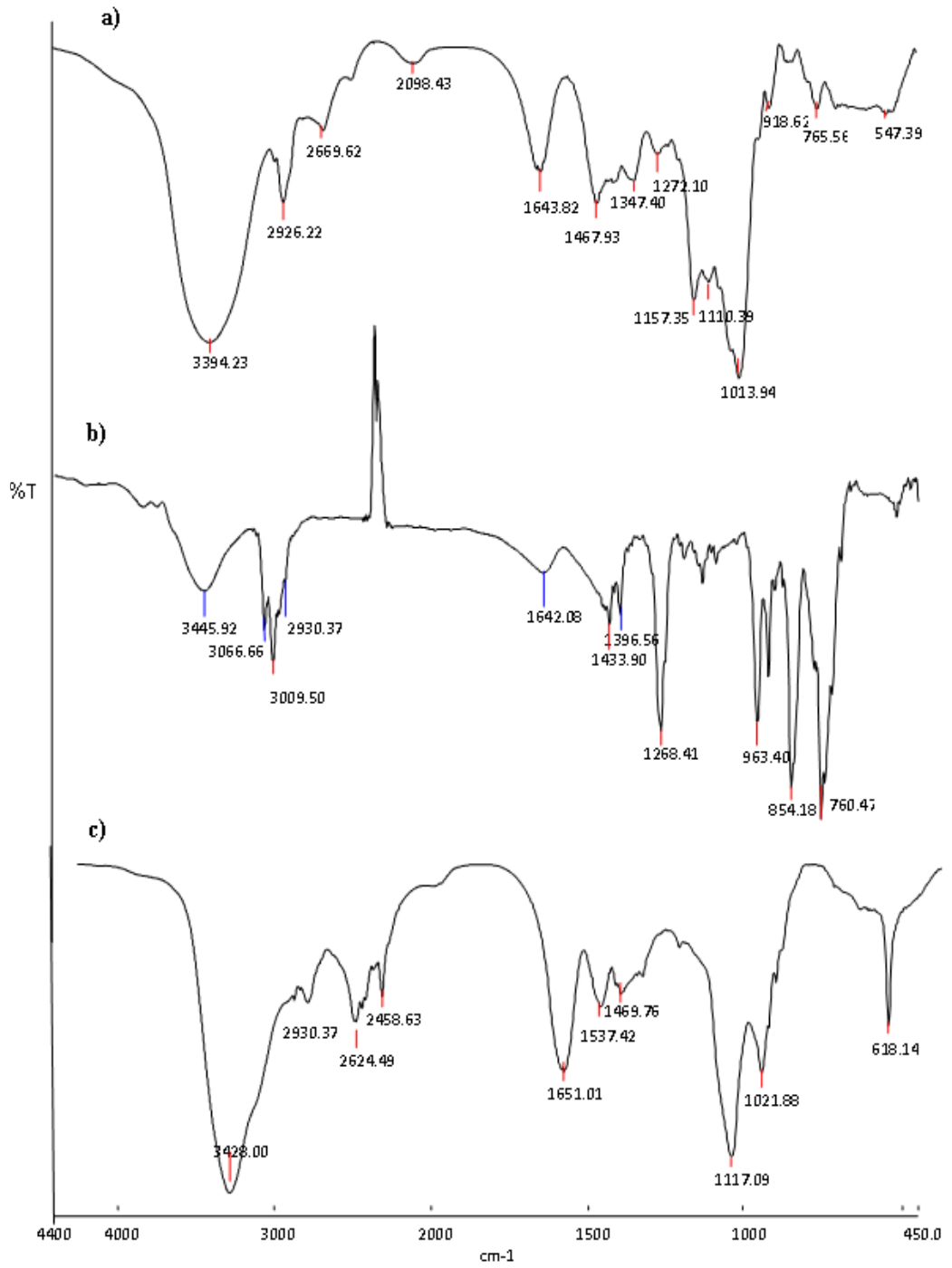
Kurutulduktan sonra

Şekil 4.2.Sentezlenen DEAE-D/ECH hidrojelinin ilk sentezlendiği ve kurutulduktan sonraki görüntüleri.

DEAE-D/ECH hidrojelinin FTIR, TGA, DSC ve SEM analizleri ile yapı aydınlatılması yapılmıştır. Elde edilen bulgular, aşağıda alt başlıklarda sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.1. FTIR Analizi



DEAE-D, ECH ve DEAE-D/ECH hidrojelinin FTIR spektrumları Şekil 4.3'dedir.



Şekil 4.3. a) DEAE-D, b) ECH ve c) DEAE-D/ECH hidrojel FTIR spektrumları.

DEAE-D, çapraz bağlayıcı ECH ve bunlardan oluşan jelin FTIR spektrumlarında gözlenen pik şiddetleri ve bant konumlarındaki değişiklikler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. DEAE-D, ECH ve DEAE-D/ECH FTIR hidrojelinin spektrum sonuçları.

Dalga sayısı, cm^{-1}			Fonksiyonel Grup
DEAE-D	ECH	DEAE-D/ECH	
3394	-	3428	O-H, N-H gerilmesi
2926	3010	2930	C-H gerilmesi
2669	-	2624	
1643	-	1651	N-H bükülmesi
1467	1436	1470	C-C gerilmesi
-	1269	-	Epoksi halkası 
1157		1117	C-O-C gerilmesi
1013		1022	C-N gerilmesi
918	965		C-O gerilmesi
-	853	-	Epoksi halkası 
765	753	618	C-Cl

1117 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilmesine aittir. Aynı bağ ECH'de 965 cm^{-1} 'dedir. 1269 cm^{-1} 'deki epoksi halkasının şiddetinin azalması, jelde halkanın açıldığını gösterir.

ECH'deki 760, 853, 965 cm^{-1} 'deki pikler, hidrojel sentezlendikten sonra dikkat çekecek şekilde düşmüştür.

Bu sonuçlar ECH'nin epoksi halkası ve Cl grubu ile DEAE-D'daki OH grubunun yan zincir tepkimesi ile çapraz bağlandığını göstermektedir.

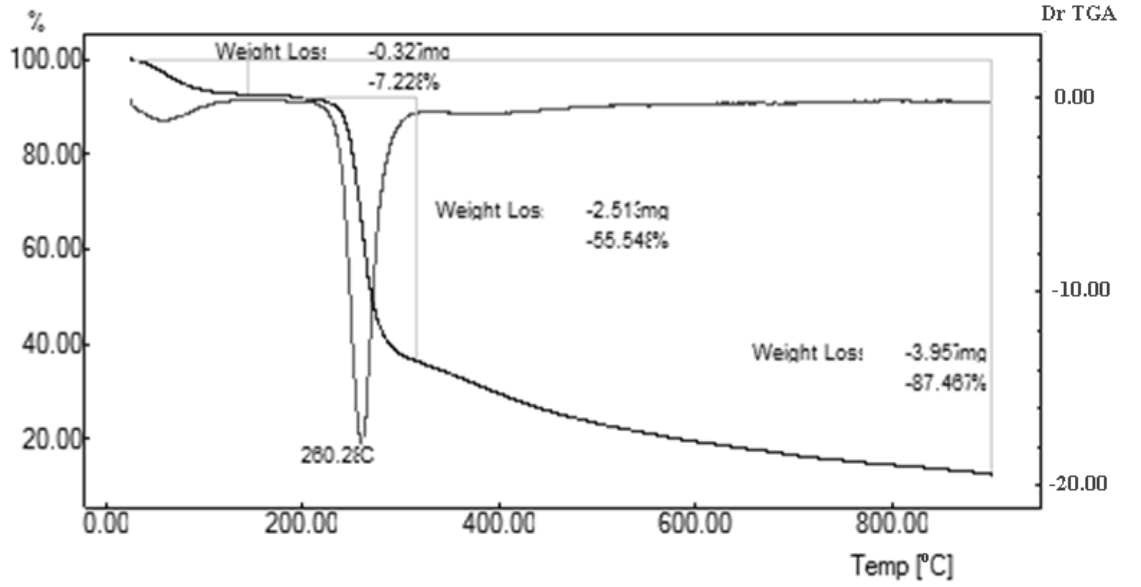
Ayrıca 3445 cm^{-1} 'deki asimetric pik, yapıda hidrojen bağının varlığını kanıtlar.

4.2. Termal Analizler

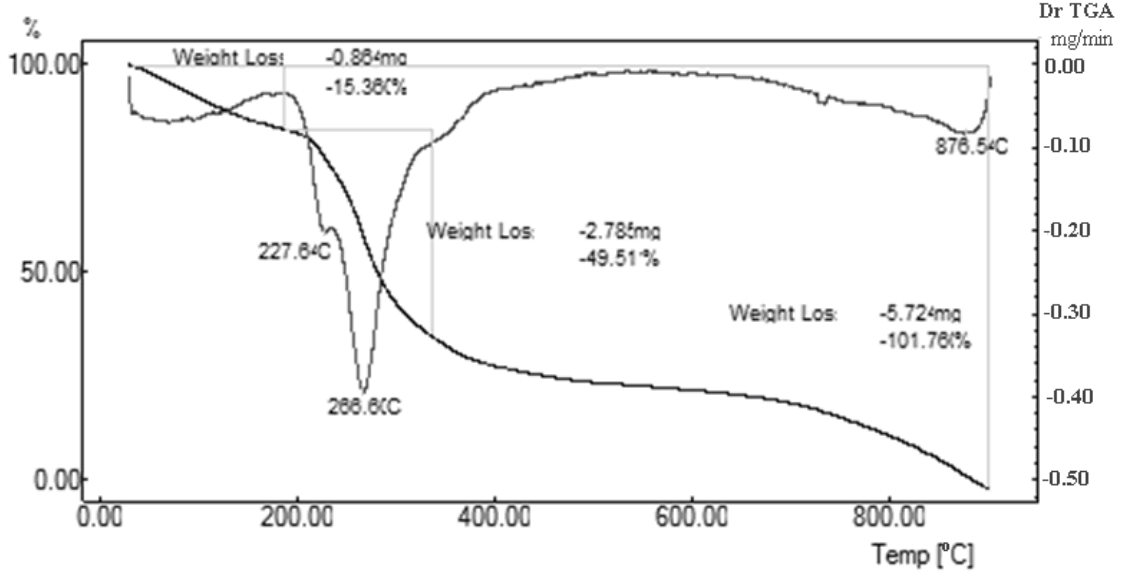
Termal analizler deneysel bölümde verilen koşullarda TGA ve DSC analizleri yapılarak incelenmiş olup elde edilen termogramları ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.2.1. TGA Analiz Sonuçları

DEAE-D ve DEAE-D/ECH hidrojelinin 0-900 °C sıcaklık aralığında N₂ atmosferinde TGA analizleri yapılmış termogramlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te ve sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.4. DEAE-D örneğinin TGA termogramı.



Şekil 4.5. DEAE-D/ECH hidrojel örneğinin TGA termogramı.

Çizelge 4.2’de DEAE-D ve DEAE-D/ECH hidrojel sisteminin bozunmaya başladığı sıcaklık, maksimum ağırlık kaybı, % ağırlık kaybı ve nem içeriği verilmiştir.

Çizelge 4.2. DEAE-D ve DEAE-D/ECH örneklerinin TGA sonuçları.

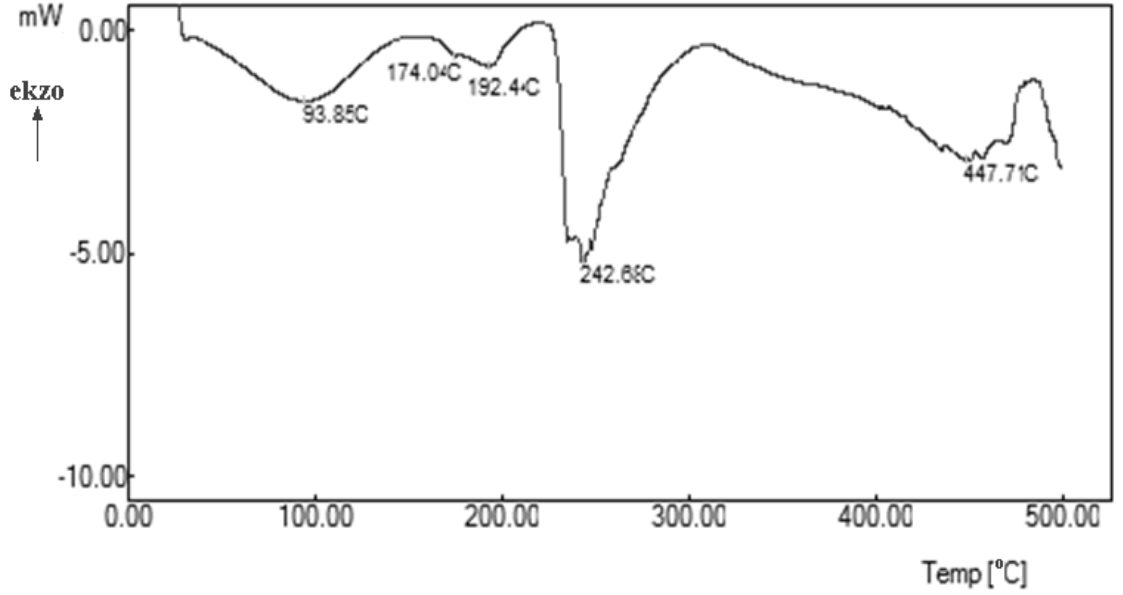
	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	% Ağırlık kaybı					Nem içeriği
			200°C	260°C	267°C	400°C	800°C	
DEAE-D	150	260	10	55,48	-	70	87	13
DEAE-D/ECH	180	267	20	-	49,51	75	90	-

DEAE-D termal bozunması tek basamakta gerçekleşirken, DEAE-D/ECH hidrojelinin termal bozunması iki basamakta gerçekleştirilmiştir. DEAE-D için maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık 260 °C iken; jel için 267 °C’dir. Buna göre; jel polimerden daha karardır. Hidrojelin N₂ atmosferindeki TGA eğrisinin sıfıra kadar inmesi; hidrojel saf olduğunu yani katkı maddesi içermediğini gösterir. DEAE-

D/ECH hidrojel örneğinin 500 °C 'ye kadar yaklaşık ağırlığının %75'şini kaybederek bozunduğu gözlenmektedir.

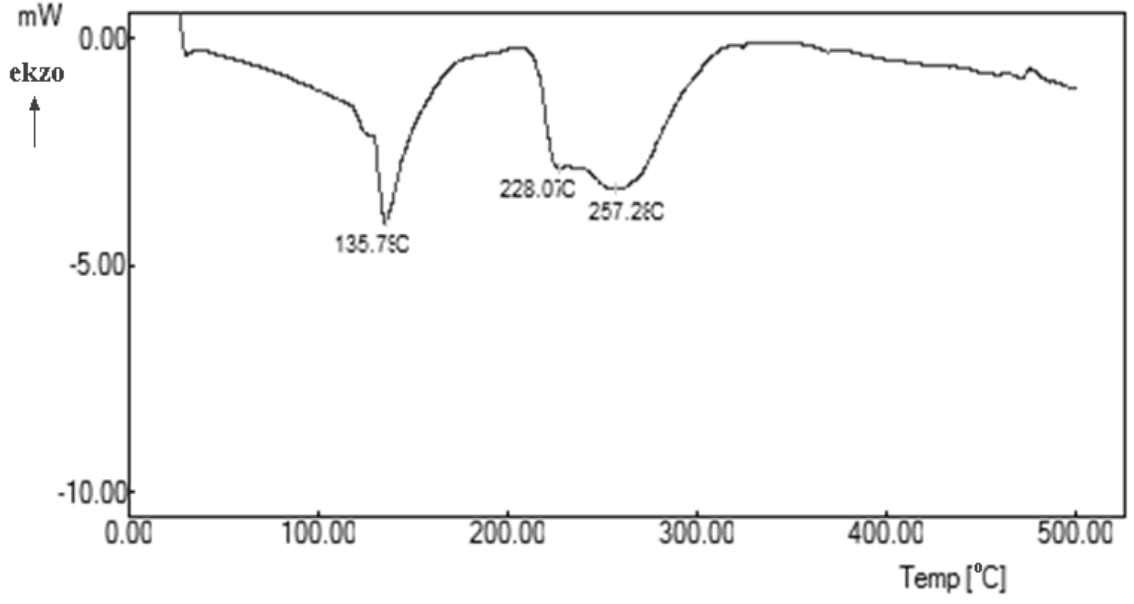
4.2.2. DSC Analiz Sonuçları

Isı etkisiyle meydana gelen camsı geçiş, erime ya da ısısız bozunma tepkimeleri DSC ile incelenmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7'de DEAE-D ve DEAE-D/ECH hidrojelinin DSC termogramları verilmiştir.



Şekil 4.6. DEAE-D örneğinin DSC termogramı.

DEAE-D polimer örneğinin DSC termogram eğrisinde, 94°C ve 243 °C sıcaklıklarında iki tane endotermik pik gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 174°C olarak tahmin edilmiştir. 448 °C 'de görülen küçük endotermik pik, erime sıcaklığını (T_m) göstermektedir.



Şekil 4.7. DEAE-D/ECH hidrojel örneğinin DSC termogramı.

DEAE-D/ECH hidrojel örneğinin DSC termogram eğrisinde; 136 °C ve 257 °C 'de iki tane endotermik pik gözlenmiştir. Hidrojel örneğinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 228 °C olarak tahmin edilmiştir.

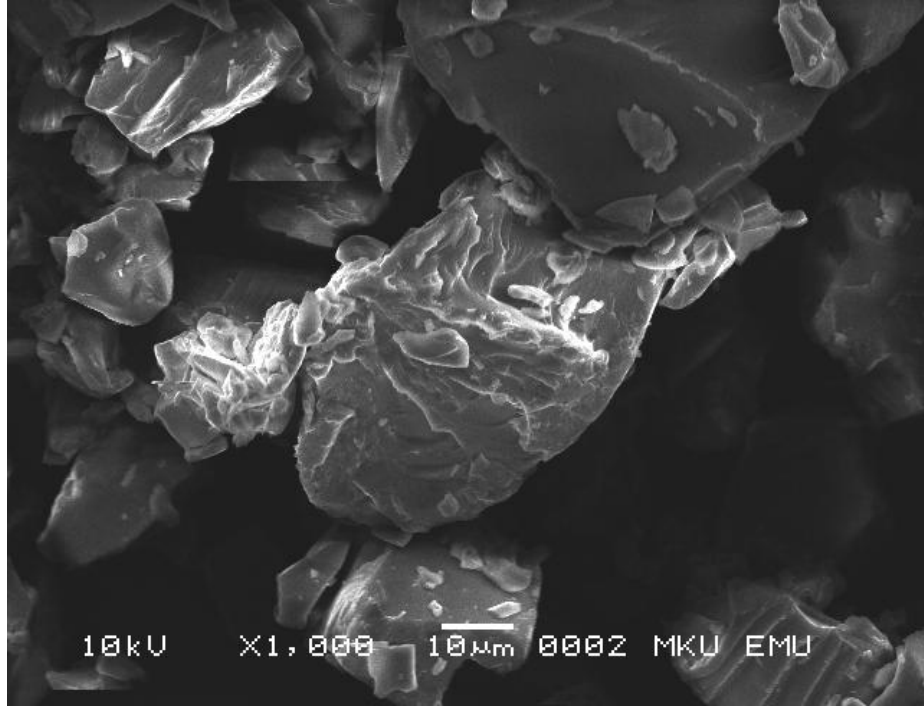
Çizelge 4.3. DSC eğrilerinden elde edilen termal geçiş sıcaklıkları.

	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)
DEAE-D	94	243	174	448
DEAE-D/ECH	136	257	228	-

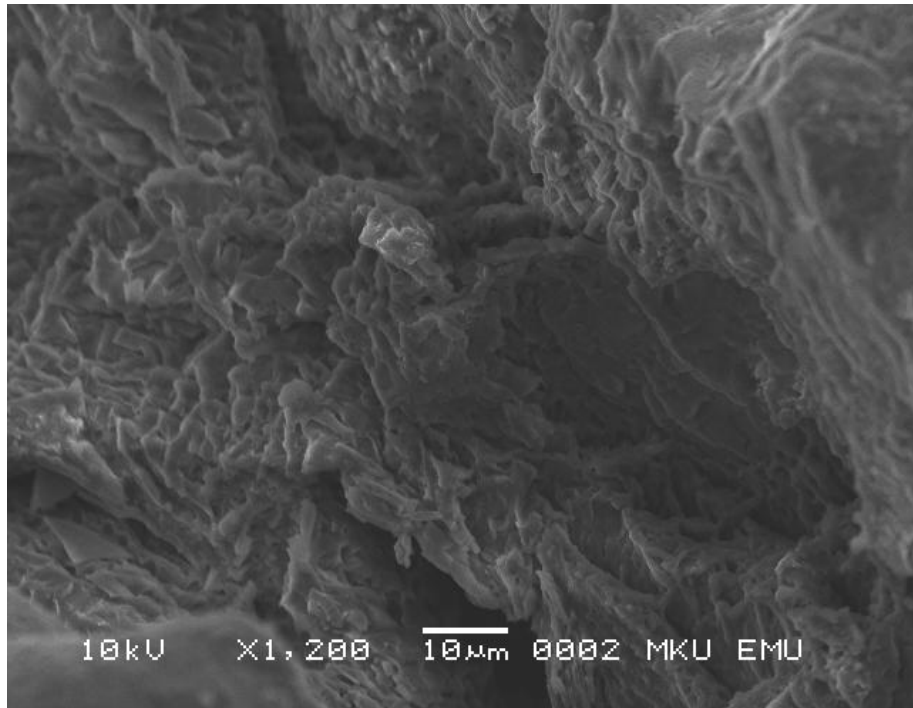
Camsı geçiş sıcaklığının 228 °C 'ye kayması jelin termal kararlılığının polimere göre daha yüksek olduğunu gösterir. Çapraz bağlanma olayı segment hareketini düşürdüğü için camsı geçiş sıcaklığında artma gözlenmiştir.

Çapraz bağlanmadan sonra, erime endotermik pikinin yok olması hidrojin kristal olmadığını gösterir.

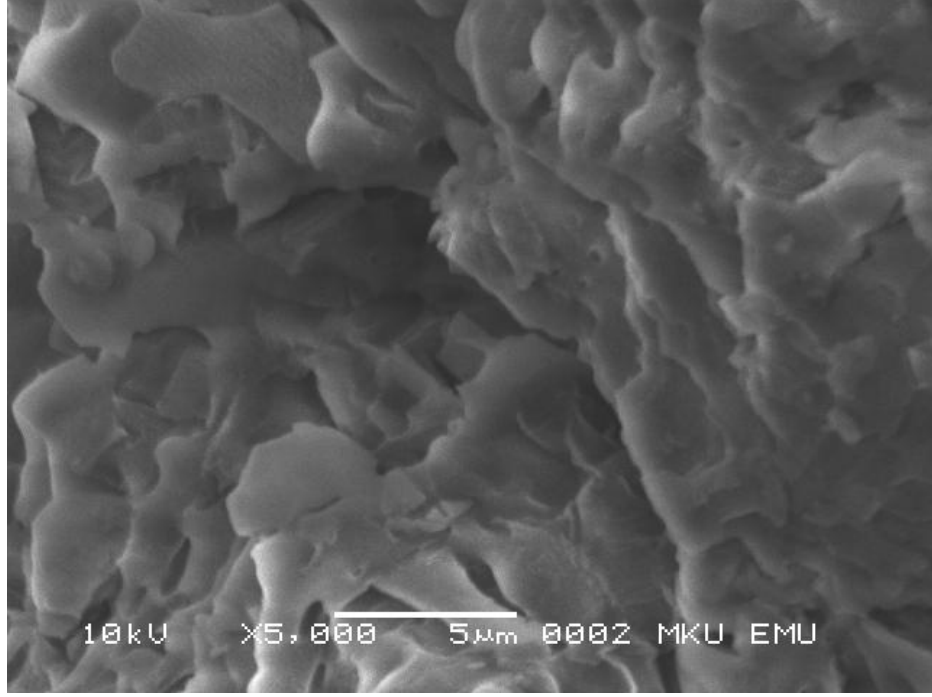
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları



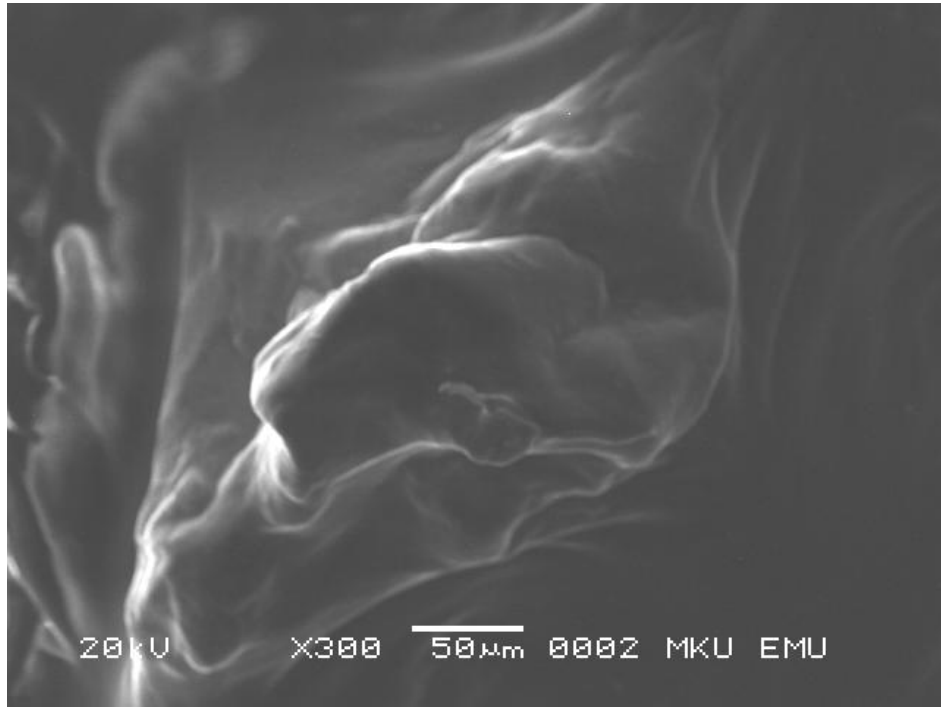
Şekil 4.8a DEAE-D'nin SEM Görüntüsü.



Şekil 4.8b DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.8c DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.8d Metal adsorbe eden DEAE-D/ECH Hidrojel Sisteminin SEM görüntüsü.

Şekil 4.8a'da DEAE-D'nın SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden monomerik yapıda olan DEAE-D'nın doğal yapısında gözenekli olduğu anlaşılmaktadır.

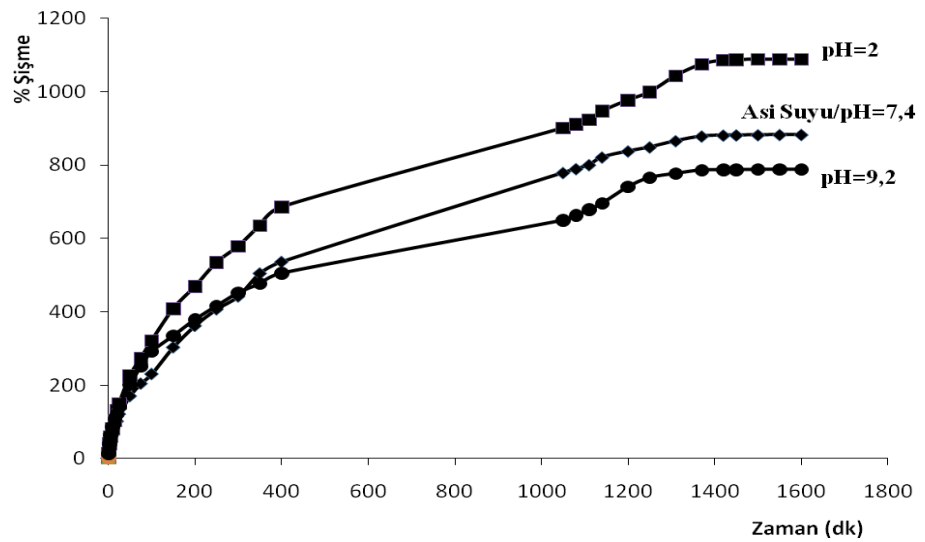
Şekil 4.8b ve 4.8c'de DEAE-D/ECH hidrojel sisteminin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden jelin, birbiriyle çapraz bağlı, gözenekli ve lif şeklinde bir matris olduğu görülmektedir. Gözenekler daha çok pürüzsüz ve birim alan başına elips çubuklar şeklindedir.

Şekil 4.8d'de metali adsorbe eden DEAE-D/ECH hidrojel sisteminin SEM görüntüsü verilmiştir. Metal yüklemenden önce daha kalıplaşmış, derli toplu ve yoğun görünümde olan jel, (Şekil 4.8b ve 4.8c) Asi suyundaki metallere etkileştikten sonra, daha yayvan görünümündedir. Gözenekler metal iyonlarıyla dolmuştur.

4.4. Şişme Kinetiği

DEAE-D/ECH hidrojelinin pH=2 ve pH=9,2'deki tampon çözeltilerle ve 7,4 pH'a sahip olan Asi suyu ile oda sıcaklığında şişme kinetiği incelenmiştir. Şişmenin yapıldığı ortamın sıcaklığı arttıkça jelin kullanımının zorlaştığı gözlenmiştir. Daha yumuşak ve kırılabilir olmaktadır.

Polimerleşmeye katılmayan monomerler hidrojel yapısından uzaklaştırıldıktan sonra kurutulan hidrojel farklı pH'lardaki şişme grafiği Şekil 4.9'dadır.



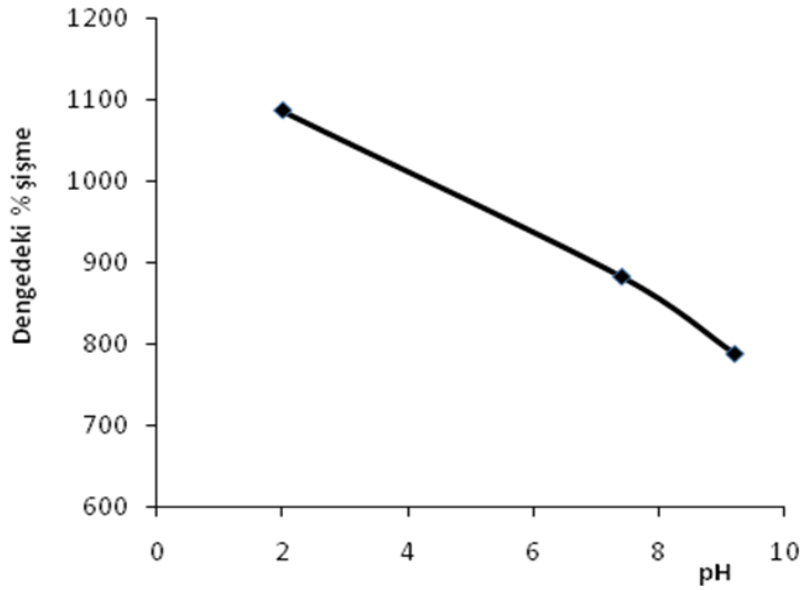
Şekil 4.9 DEAE-D/ECH jelinin farklı pH'larda zamanla şişme grafiği.

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi tüm pH'larda hidrojellerin şişme yetenekleri zamanla artmıştır. Belirli bir süre sonunda sabit şişme davranışı göstermiştir ve şişme dengeye gelmiştir. DEAE-D/ECH jelinin su içeriği asidik ortamda bazik ortamdaki ortama göre daha yüksektir.

DEAE-D polikatyonik bir monomer olduğundan yapısındaki N^+ grubu jelleşme sırasında fazla hidrojenini vererek ortaklanmamış elektron çifti içeren yapıya dönüşür. Asidik ortamda, DEAE'in amin gruplarının protonlanması tamamlandığından dolayı, asidik ortamda maksimum şişme gözlenmiştir.

Çizelge 4.4. DEAE-D/ECH Hidrojelinin Farklı pH Ortamlarında Şişme Davranışları.

Şişme Ortamı	Maksimum % Şişme	Şişmenin Sabitleme Süresi (dk)
pH=2	1087,59	1450
pH=7,4 (Asi suyu)	882,86	1420
pH=9,2	787,96	1370



Şekil 4.10. DEAE/D/ECH jelinin farklı pH'larda dengede % şişme grafiği.

DEAE-D/ECH polimer hidrojelinin dengedeki şişme davranışı pH'nın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Şekil 4.10 jelin pH'a bağlı davranışını göstermektedir. Bir hidrojel pH'a hassasiyeti onun tamamen bileşimine bağlıdır.

Ayrıca yapıdaki $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gruplarının artmasıyla elektrostatik çekim artar ve ağ yapısının genişlemesine ve şişmenin daha fazla olmasına neden olur.

4.5. Jelle İlgili Hesaplanan Yapısal Parametreler

Materyal ve yöntemde verilen eşitlikler kullanılarak aşağıdaki değerler bulunmuştur.

Çizelge 4.5. Jelle ilgili hesaplanan yapısal parametreler.

% Jelleşme	Şişme Oranı	Jelin Hacmi (cm ³)	Dengedeki Hidrojel % Su İçeriği	% Hacimce Şişme
84,56	12,91	0,0199	420,86	2,8

Bu sonuçlara göre monomerin büyük bir kısmının jelleşme tepkimesine katıldığı ve sentezlenen jellerin kütlece şişme oranının yüksek olduğu görülmüştür.

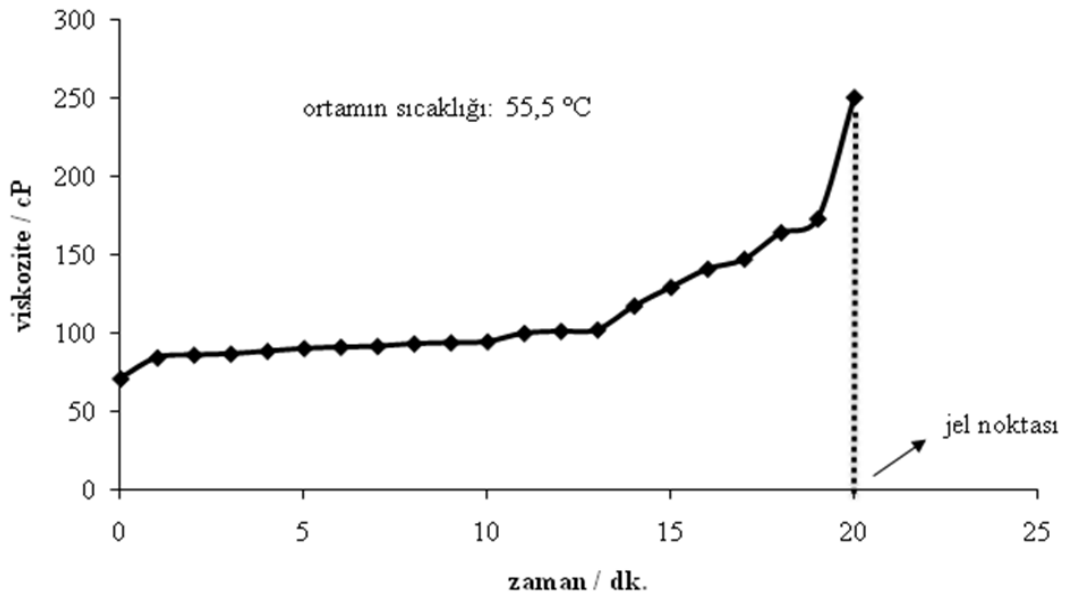
4.6. Viskozite Sonuçları

Seyreltik Çözelti Viskozimetresi ile DEAE-D ve ECH arasında gerçekleşen jelleşme tepkimesinin viskozite değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. DEAE-D/ECH ikili sisteminin tepkimesinde jelleşme noktası dijital viskozimetre ile belirlenmiştir. Şekil 4.11'de viskozimetre içinde jelleşme anı görülmektedir.



Şekil 4.11. DEAE-D/ECH ikili sisteminin tepkimesinde jelleşme noktasının gözlenmesi.

DEAE-D ve ECH arasında gerçekleşen jelleşme tepkimesinin zaman-viskozite eğrisi Şekil 4.12’da verilmiştir.



Şekil 4.12. DEAE-D/ECH ikili sisteminin tepkimesinin viskozite eğrisi.

Şekil 4.12’de de gözlendiği gibi viskozite zamanla artmaktadır. $t=0$ anında viskozite 71,58 cP iken, $t=20$ dakikada maksimum değer olan 250,17 cP’ a ulaşmıştır. Bu noktada viskozitede meydana gelen ani artış jelleşme tepkimesinin tamamlandığını göstermektedir. Tepkimenin tamamlandığı bu noktaya jel noktası adı verilir.

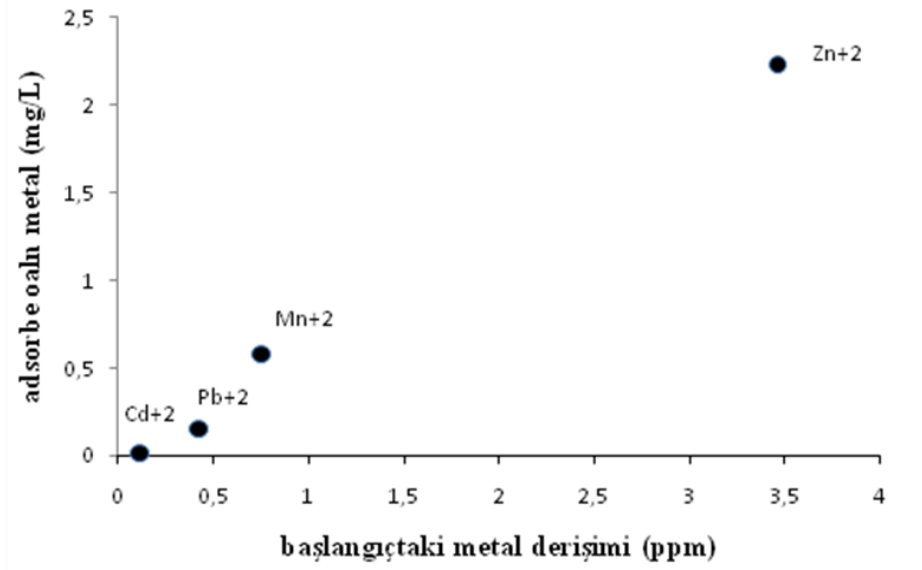
4.7. Asi Nehrinden Alınan Su Örneği ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada çapraz bağlı DEAE-D/ECH hidrojel adsorbent olarak kullanılmış ve çok bileşenli ağır metal adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Yani metal iyonlarının atık su içinde yarışmalı adsorpsiyon yaptığı düşünülmektedir. Metal iyonlarıyla karşılaşan jelin yapısında üç farklı değişikliğin olma olasılığı bulunmaktadır. Metal iyonlarını kazanabilen aktif fonksiyonel grupların yer değiştirme ile içine alması ya da basit bir şelatlama ya da polimer matriksinin açılmasından dolayı adsorpsiyon olasılığı.

Çapraz bağlı DEAE-D/ECH hidrojelinin hidroksil grupları ile polivalent metal katyonlarının adsorpsiyon gücü, Zn^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Mn^{+2} iyonları için fotometrik spektrometre ile bulunmuştur. Fotometrik Spektrometre Analiz sonuçları Çizelge 4.6’de verilmiştir. Hidrojel adsorpsiyon yeteneği 3,46 ppm’den 0,113 ppm’e farklı iyon derişimleriyle Zn^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonuna doğru azaldığı Çizelge 4.6 ve Şekil 4.13’de görülmektedir.

Çizelge 4.6. Fotometrik Spektrometre analizi sonucu elde edilen metal iyon derişimleri.

	Zn^{+2}	Mn^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}
Asi suyundaki metal iyon derişimi (ppm)	3,46	0,75	0,42	0,113
Çözeltide kalan metal iyon derişimi (ppm)	1,23	0,17	0,27	0,102
Hidrojeldeki iyon miktarı (ppm)	2,23	0,58	0,15	0,011
% Şelatlanma	64	77	36	10



Şekil 4.13. Hidrojel içinde metal iyonlarının adsorbe olan miktarının değışimi.

Fotometrik spektrometre sonuçlarına göre jel içindeki metalin % şelatlanma değeri için aşağıdaki sıralama yazılabilir:

$$\text{Mn}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2}$$

$$\%77 \quad \%64 \quad \%36 \quad \%10$$

Bu sıralamadan jelin suyu absorplama ve Asi suyundaki metal iyonlarını (Cd hariç) adsorplama yeteneğine sahip olduğu düşünülmektedir.

Bölüm 3.2.4'de verilen bağıntılara göre hidrojelin Mn^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} metal iyonlarını adsorplama kapasitesi ve hesaplanan ayırma katsayısı sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Adsorplama kapasitesi ve ayırma katsayısı değerleri.

Metaller	Zn^{+2}	Mn^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}
Adsorplama kapasitesi (q_e) (mg/g)	509,83	132,60	34,29	2,51
Ayırma katsayısı (K_d)	414	780	242	25

Çizelge 4.8'e göre DEAE-D/ECH hidrojjellerinin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$ şeklindedir.

Polimerik matris ve sıvı faz arasındaki iyonların ayrılması ayırma katsayısı, K_d , ile ifade edilmiştir. Polimer ayırma katsayısı her metal iyonu için farklılık göstermektedir. Mn^{2+} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının jelle etkileşimi Cd^{+2} iyonuna göre daha yüksektir. Polimer iskeletinin yapısı metal iyonunun adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktördür. Dietilaminoetil grubunun metal iyonu alınımını arttırdığı düşünülmektedir.

Sulama sularında ağır metal iyon derişimleri için izin verilen maksimum değerler ve bu çalışmada kullanılan Asi Suyu'ndaki ağır metal iyon derişimleri Çizelge 4.6'da karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre Zn^{+2} , Mn^{+2} ve Cd^{+2} iyonları sınırların üzerindedir. Bu nedenle Asi nehrinin bu iyonlar açısından sulama amaçlı kullanılmasının sakıncalı olduğu düşünülmektedir.

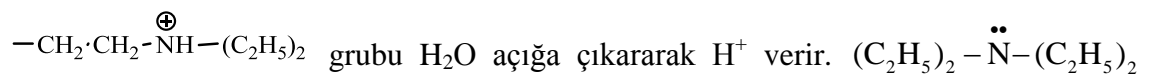
Çizelge 4.8. Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal derişimleri ve Asi suyunda belirlenen metal iyonu derişimlerinin karşılaştırılması.

	Zn^{+2}	Mn^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}
İzin verilen maksimum metal iyonu derişimi (ppm)*	2,0	0,2	5,0	0,01
Asi suyundaki metal iyon derişimi (ppm)	3,46	0,75	0,42	0,113

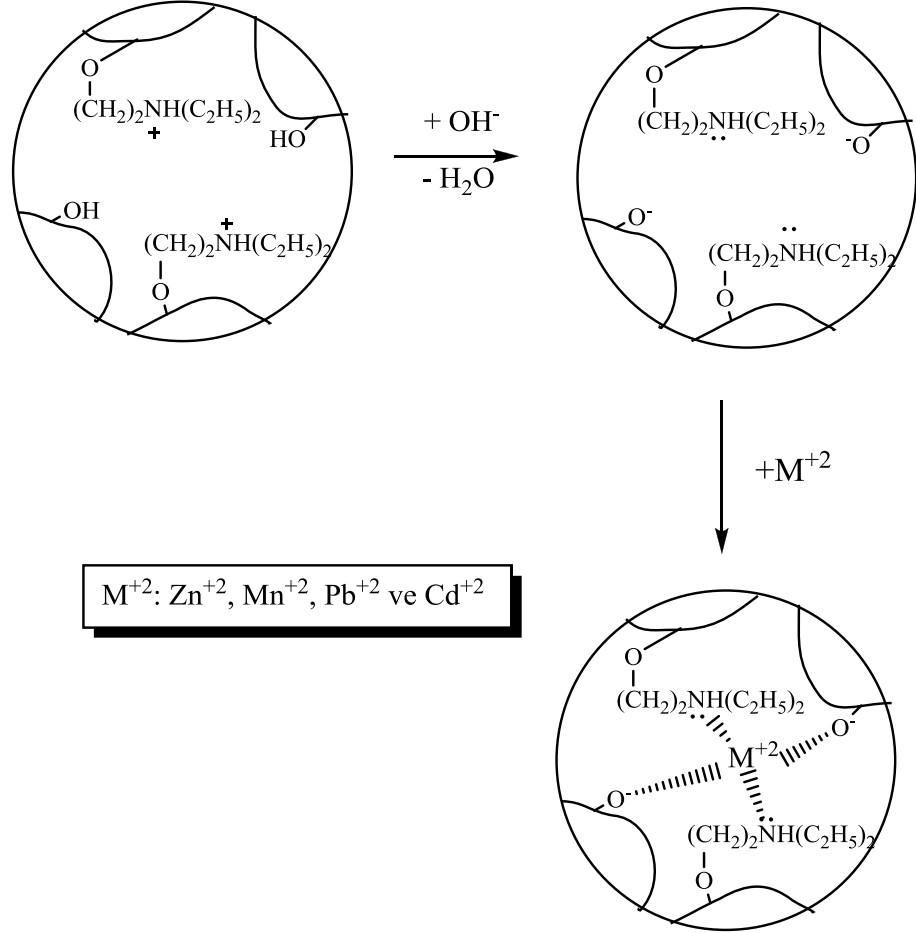
*Minareci ve ark., 2004.

Bu çalışmada sentezlenen DEAE-D/ECH hidrojjelinin sınırların üzerinde olan bu iyonları (Zn^{+2} , Mn^{+2} ve Cd^{+2}) büyük oranda tuttuğu ve böylece jelin Asi nehrindeki ağır metal iyonlarının (Cd^{+2} hariç) tutulmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.14'te DEAE-D/ECH jeli ve metal iyonu arasında gerçekleştiği düşünülen etkileşimler bir model çizilerek gösterilmiştir. DEAE-D/ECH hidrojel sistemine OH⁻ ilave edilmesiyle, H₂O açığa çıkar ve OH⁻ grupları O⁻ 'ye dönüşmüştür. Bazik ortamda



şekline dönüşmüştür. Bu durumda yapı metal bağlamaya uygun hale gelmiştir. DEAE-D/ECH jeli ve metal iyonları arasında gerçekleştiği düşünülen etkileşim olasılıkları Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. DEAE-D/ECH jeli ve metal iyonu arasında gerçekleştiği düşünülen etkileşim olasılıkları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. DEAE-D ile ECH'in çapraz bağlanma tepkimesinin genel şeması önerilmiştir. Bu tepkimenin gerçekleşmesi çapraz bağlı makromoleküllerin yapı özellik ilişkisi kadar spektroskopik, ısıl ve yüzey morfolojisiyle de kanıtlanmıştır. Literatürde çapraz bağlı DEAE-D'in hazır mikroküreleri kullanılmıştır. Bu çalışmada ise DEAE-D ile ECH'nin yan zincir tepkimesi ile hidrojel edilmiş ve kullanılmıştır.
2. Bu çalışmada, DEAE-D monomeri, ECH çapraz bağlayıcı ile serbest radikal çapraz bağlanma tepkimesiyle kimyasal olarak çapraz bağlı katyonik DEAE-D/ECH hidrojelleri hazırlanmıştır. DEAE-D'in çapraz bağlanma tepkime mekanizmasında ECH'deki eterik oksijen bağının bazik ortamda açılıp HCl açığa çıkarmasıyla yan zincir tepkimesinin gerçekleştiği düşünülmektedir. DEAE-D/ECH hidrojellerinin NaOH'li ortamda çapraz bağlanma tepkimesinin mekanizması önerilmiştir. Jel verimi % 87,8 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.1. DEAE-D/ECH hidrojellerinin sentez şartları.

Monomer	Çapraz Bağlayıcı	Hızlandırıcı	Sentez Sıcaklığı, °C	Sentez süresi, dk	Ortamın pH'ı
DEAE-D	ECH	TEMED	55,5	20	~13-14

3. Sentezlenen hidrojeller, FTIR analiziyle karakterize edilmiştir. ECH'deki epoksi halkasına ait olan 1269 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin azalması, ECH'nin halkasının açıldığını gösterir. Ayrıca 3445 cm^{-1} 'deki asimetrik pik, yapıda hidrojen bağının varlığını kanıtlar.
4. Hidrojellerin TGA sonuçları incelendiğinde, ilk ağırlık kaybı verilerine göre; jelin monomerden daha kararlı olduğu görülür. DEAE-D monomeri için maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık $260 \text{ }^\circ\text{C}$ iken; jel için $267 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

% ağırlık kaybı monomerde % 55,5 iken, jelde % 49,5 dir. TGA termogramlarında 100 °C civarında görülen ağırlık kaybı monomerin ve jelin içerebileceği nemden, sudan ve tepkimeye girmemiş çapraz bağlayıcıdan kaynaklandığı düşünülmektedir. DEAE-D/ECH hidrojelinin bozunma sıcaklığı 257 °C 'dir. Hidrojel 100 °C 'ye kadar bozunmadan kalması bu sıcaklığa kadar jelin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmasına olanak vermiştir.

5. Hidrojellerin DSC termogramından, monomerin camsı geçiş sıcaklığı, 174 °C iken; jelin camsı geçiş sıcaklığının 228 °C olduğu görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının 174°C'den 228 °C'ye kayması jelin termal kararlılığının polimere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanma segment hareketini düşürdüğü için camsı geçiş sıcaklığında artma gözlenmiştir. Monomerde 448°C 'de görülen erime sıcaklığı pikinin, jelde yok olması; hidrojel kristal olmadığını gösterir.
6. Kurutulmuş hidrojel ve Asi suyunda şişmiş hidrojel SEM ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Hidrojellerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, monomerin doğal yapısında gözenekli olduğu görülmektedir. Jelin birbiriyle çapraz bağlı, gözenekli ve lif şeklinde bir matris olduğu gözlenmektedir. Jelin Asi suyu ile etkileşiminden sonra, daha yayvan bir görünüm olması, gözeneklerin metallerle kaplandığını göstermektedir.
7. Kurutulmuş hidrojel bazı yapısal parametreleri hesaplanmıştır. Jelleşme % 84,56; şişme oranı 12,91 ve hidrojel dengedeki su içeriği % 420,86 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre monomerin büyük bir kısmının jelleşme tepkimesine katıldığı ve sentezlenen jellerin yüksek şişme yeteneğine sahip olduğu görülmektedir.
8. Kurutulmuş hidrojel şişme kinetiği incelenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin üç farklı pH'ta şişme kinetikleri incelenmiştir. Tüm pH'larda hidrojellerin şişme durumları zamanla artmış ve belirli bir süreden sonra sabit şişme davranışı göstermiştir ve şişme dengeye gelmiştir. DEAE-D/ECH hidrojelinin su içeriği

asidik ortamda bazik ortamdaki daha yüksektir. Bunun nedeni asidik ortamda, DEAE'in amin gruplarının protonlanmasını tamamlanmasıdır.

9. Viskozite ölçümü ile jelin oluşum süreci incelenmiştir. Jelin oluşumu 55,5°C'de 20 dakikada tamamlanmıştır. 20. dakikada viskozite değeri 250,17 cP değerine ulaşmıştır. Hidrojelin jel noktası bulunmuştur.
10. Sentezlenen hidrojelin suyu absorplama ve metali adsorplama yeteneği araştırılmıştır. Hidrojelin Asi suyundaki ağır metaller ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Asi Nehri'nden alınan su örnekleri fotometrik spektrometre ile analiz edilerek ağır metal iyon oranları bulunmuştur. Sulama sularında izin verilebilen maksimum ağır metal derişimleri ve Asi suyunda belirlenen metal iyonu derişimleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre DEAE-D/ECH hidrojellerinin metal iyonlarını adsorplama kapasitesi $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$ şeklindedir. DEAE-D/ECH hidrojelinin atık sulardan yarışmalı ortamda Zn^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması için şelatlayıcı madde olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.
11. Sonuç olarak, yüksek şişme yeteneğine sahip, DEAE-D/ECH hidrojelinin yüksek oranda su tutabilme özelliğinden dolayı çevrede belirlenen bir sistemden bazı kimyasal türlerin ya da istenmeyen suyun uzaklaştırılmasında ve tarımsal alanda gübreler ile tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımlarının sağlanmasında kullanılabileceği ileri sürülebilir. Bu çalışmada sentezlenen hidrojelin, yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı su arıtılmasında kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Akçakaya, İ., 2005. İyonik Poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme davranışları Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-5, 13-17, Ankara.
- Akkaş K. P., Yılmaz Z., Şen M., 2007. Investigation of *Heavy Metal Ion* Adsorption Characteristics of Poly(N,N-Dimethylamino Ethylmethacrylate) Hydrogels. **Separation Science and Technology**. 42: 1245-1254.
- Am Ende, M.T., Hariharan, D., Peppas, N.A., 1995 Factors Influencing Drug and Protein Transport and Release from Ionic Hydrogels. **Reactive Polymer**. 25: 127-137.
- Atia A. A, Donia A, M, , Yousif A. M., 2003. Synthesis of Amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Ions in Their Aqueous Solutions. **Reactive& Functional Polymers**: 75-82.
- ATSDR, 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.
- Ayman, M., Atta and K.F. Arndt., 1994. New Crosslinkers to Synthesize pH and Temperature-Sensitive Ionic Hydrogels. **Macromolecules**.14: 671-674.
- Basan, H., Gümüşderelioğlu, M., Obey, T., 2002. Diclofenac Sodium Releasing pH-Sensitive Monolithic Devices. **International Journal of Pharmaceutics**. 245: 191-198.
- Basan, S., 1996. **Polimer Kimyası**, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 60-128 Sivas.
- Beba L., 2007. Oral Kontrollü Salım Sistemi Olarak Hidrojellerin Karakterizasyonu , Etkin Madde Yüklü Matrislerinin Hazırlanması ve İn-vitro Salım Çalışmaları, **Yüksek Lisans Tezi**, Ankara Üniversitesi, 54-55, Ankara.
- Benhima H., Chiban M., Sinan F., Seta P., Persin M., 2008. Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Micro-Particles of Dry Plants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**.61: 10-16.
- Bıçak N., Sherrington D. C., Sungur S., Tan N., 2003. A glycidyl Methacrylate-based Resin with Pendant Urea Groups as a High Capacity Mercury Specific Sorbent. **Reactive& Functional Polymers**. 54: 141-147.
- Brannon-Peppas L. Peppas N.A., 1990. Equilibrium Swelling Behavior of pH sensitive Hydrogels. **Chemical Engineering Science**. 46, 715-722.

- Brannon-Peppas, L., Peppas, N., 2002. Kontrollü Salım Sistemlerinde Kullanılan Polimerler. **Kontrollü Salım Sistemleri**, Editör: Gürsoy A. Z., Kontrollü Salım Sistemleri Derneği Yayını No: 1, Bölüm 2, 21-40. İstanbul.
- Chauhan G. S., Singh B., Chauhan S., Verma M., Mahajan S., 2004. Sorption of Some Metal Ions on Cellulosic Based Hydrogels. **Desalination**.181: 217-224.
- Cook, M.E. and Morrow, H., 1995. Anthropogenic Sources of Cadmium in Canada: National Workshop on Cadmium Transport into Plants. **Canadian Network of Toxicology Centres**, 20-21, 165-183.
- Çavuş S., Gürdağ G., Yaşar M., Güçlü K., Gürkaynak M. A., 2008. The Competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity, **Polymer Bulletin** 57 (4): 445-456.
- Çaykara T., İnam R., 2003. Determination of the Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylic acid) Hydrogels by Differential Pulse Polarography. **Journal of Applied Polymer Science**. 89: 2013-2018.
- Debbaudt A. L., Ferreira M.L., Gschaidner M. E., 2004. Theoretical and Experimental Study of M(II) Adsorption on Biopolymer. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd. **Carbohydrate Polymers**.56: 321-332.
- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O., 2000. Synthesis and Characterization of Acrylamide-Acrylic Acid Hydrogels and Adsorption of Some Textile Dyes, **Yüksek Lisans Tezi**, Hacettepe Üniversitesi, 6-8, Ankara.
- El-Hag Ali E., Shawky H.A., Abd El Rehim H.A., Hegazy E.A., 2003. Synthesis and Characterization of PVP/AAc Copolymer Hydrogels and Its Applications in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. **European Polymer Journal**. 39: 2337-2344.
- Erdik E., 1998. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**. Gazi Kitabevi, 2. Baskı
- Feng M., Van Der Does L., Bantjes A., 1994. **Reactive Polymer**. 29:11.
- Gombotz W. H., Hoffmann W. R., 1986. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**.1:316.
- Groet, S.S., 1980. Biological Indicators of Atmospheric Zinc Dispersal and Deposition. In J. O. Nriagu (Ed.), Zinc in the Environment, Part I: Ecological Cycling, New York: **John Wiley and Sons, Inc.**, 161-1929.

- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., 2002. Hydrogels from Controlled Release to pH-responsive Drug Delivery. **Drug Discovery Today**. 7: 569-579.
- Güner A, Akman Ö, Rzaev ZMO, 2001. Crosslinking of dextran with some selective Cl-, P- and N-containing functional substances in aqueous solutions., **Reactive & Functional Polymers**, 47: 55-65.
- Güven, O., Şen, M., 1999. Radiation Synthesis of poly(N-vinyl 2-pyrrolidone / itoconic acid) Hydrogels and Their Controlled Release Behaviours” , **Radiation Physics and Chemistry**. 55: 113-120.
- Hennink, W.E., Van Nostrum, C.F., 2002. Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, **Advanced Drug Delivery Reviews**. 54: 13-36.
- Hoffman, A.S., 2002. Hydrogels for Biomedical Applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**. 43: 3-12.
- İnam R., Çaykara T., Alan Ş. Ş., 2003. Polarographic Determination of the Competitive Adsorption of U^{+6} , Pb^{+2} , and Cd^{+2} Ions on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-g-citric acid) Hydrogels. **Journal of Applied Polmer Science**. 89: 2019-2024.
- Johansson G, Andersson G, Edwardsson S, Björn A-Lisa, Manthorpe R, Attsröm R. 2001. Effects of Muthrinses with linseed Extract Salinum without/with Chlorhexidine on Oral Conditions in Patients with Sjögren Syndrome. A double-blind crossover investigation. **Gerodontology**; 18: 87-94.
- Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A., 2004. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) Beads for Heavy Metal Removal. **Journal of Hazardous materials** 106B: 93-99.
- Kaşgöz H., Özgümüş S., Orbay M., 2003. Modified Polyacrylamide Hydrogels and Their Application in Removal of Heavy Metal Ions. **Polymer**.44: 1785-1793.
- Kaşgöz H., Özgümüş S., Orbay M., 2005. Investigation of Metal İon Removal Selectivity Properties of the Modified Polyacrylamide Hydrogels Prepared by Transamidation and Hoffmann Reactions. **Journal of Macromolecular Science**: 1287-1298.
- Katime I., Rodriguez E., 2001. Absorption of Metal Ions and Swelling Properties of Poly(acrylic acid-co-itoconic acid) Hydrogels. **Journal of Macromolecular Science**. A38: 543-558.
- Keşler, S.E., 1994. **Mineral Resources, Economics and the Environment**. New York: Macmillan College Publishing Company, Inc., s 223, USA.

- Kim, S.W., Bae Y.H., Okano, T., 1992. Hydrogels: Swelling, Drug Loading, and Release. **Pharmaceutical Research** 3: 283 – 290.
- Kopecek J., Yang J., 2007. Hydrogels as Smart Biomaterials. **Polymer International**.56: 1078-1098.
- Kundakçı S., Üzüm Ö. B., Karakollu A., Karadağ E. 2005. Glutaraldehit ve Divinilbenzen ile Çapraz Bağlı Akrilamid/Sodyum Akrilat Hidrojellerinde Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, **19. Ulusal Kimya Kongresi**, Kuşadası.
- Lokman U., Kara A., Tüzmen N., Karabakan A., Beşirli N., Denizli A., 2006. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol dimethacrylate-1-vinyl-1,2,4-triazole) Copolmer Beads for Heavy-metal Removal. **Journal of Applied Polymer Science**. 102: 4276-4283.
- Malcı S., Kavaklı C., Tuncel A., Salih B., 2005. Selective Adsorption, Pre-concentration and Matrix Elimination for the Determination of Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} and Cr^{+3} Using 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol Anchored Poly(*p*-chloromethyl styrene – ethyleneglycol dimethacrylate) Microbeads. **Analytica Chimica Acta** 550: 24-32.
- Minareci O., Öztürk M., Minareci E., 2004. Manisa Belediyesi Atık Su Arıtma Tesisinin, Gediz Nehri'nin Ağır Metal Kirliliğine Olan Etkilerinin Belirlenmesi. **Trakya Univ J Sci**, 5(2): 135-139.
- Öğüt G. H., 2006. Yüksek Oranda Şişebilen Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/İtakonik asit Hidrojellerinde Su ve Model Molekül Soğurumunun Temellerinin Araştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi**, 132.
- Özay Ö., Ekici S., Baran Y., Aktaş N., Şahiner N., 2009. Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels. **Water Research**. 43: 4403-4411.
- Park, K., Shalaby, S.W.W., Park, H., 1993. Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery. **Technomic Publishing Company. Inc.**, 1-12, 35-66.
- Peppas, N.A., Mikos, A.G., 1986. Preparation Methods and Structure of Hydrogels. **Hydrogels Medical and Pharmaceutical**. 1: 1-25.
- Peppas, N.A., Khare, A.R., 1993 Preparation, Structure and Diffusional Behavior of Hydrogels in Controlled Release. **Advanced Drug Delivery Review**. 11: 1-35.
- Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in Pharmaceutical Formulation. **Europe Journal of Pharmaceuticals and Biopharmaceutics**. 50: 27- 46.

- Peppas, N.A., 2004. Devices Based on Intelligent Biopolymers for Oral Protein Delivery. **International Journal of Pharmaceutics**.227: 11-17.
- Pulat M., Asıl P., Gürses P., Karabulut E.,. 2005. Kitosan-Akrilik Asit ve Sitrakonik Asit İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları, **19. Ulusal Kimya Kongresi**, Kuşadası.
- Rubinstein M., J., Colby R. H., Dobrynin A. V., 2004. **Polyampholytes Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**.B42, 3513-3538 .
- Qiu, Y., Park, K., 2001. Environment-sensitive Hydrogels for Drug Delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**.53: 321-339.
- Shah R., Devi S., 1996. Preconcentration of mercury(II) on dithizone anchored poly(vinyl pyridine) support. **Reactive& Functional Polymers**. 31:1.
- Samal U.K., Nayak P.L., Lenka S.J., 1993. Synthetic Resins. XXI. Ion-Exchange Properties of the Resins Derived from Oximes of 2-Hydroxy Acetophenone-Substituted Benzoic Acid-Formaldehyde, **Journal of Applied Polymer Science**. 47: 1315.
- Saraydın D., Karadağ E., Çetinkaya S., Güven O., 2004, Preparation of Acrylamide-Maleic Acid Hydrogels and Their Use in Biocompatibility with Some Biochemical Parameters of Human Serum, **Radiation Physics and Chemistry**. 46: 1049-1052.
- Sarıkaya, Y., 1977. **Kuram ve Uygulamalarla Fizikokimya-I** Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- Sawyer, C. N., McCarty P. L., 1978. **Chemistry for Environmental Engineering**. 3rd Ed., McGraw Hill Inc., 519, Singapore.
- Singh V., Tiwari S., Sharma A.K., Sanghi R., 2007. Removal of Lead from Aqueous Solutions Using Cassia Grandis Seed Gum-graft-poly(methylmethacrylate). **Journal of Colloid and Interface Science**.316: 224-232.
- Swami, S.N., 2004. Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling Controlled Drug Release Studies. **PhD Thesis**, Western Sydney Üniversitesi, New South Wales, 120-149, Australia.
- Szila A., Zrínyi, M., 2005. Temperature Induced Phase Transition of Interpenetrating Polymer Networks Composed of Poly(vinyl alcohol) and Copolymers of N-isopropylacrylamide with Acrylamide or 2-acrylamido-2- methylpropyl-sulfonic acid, **Polymer**. 46: 10011–10016.

- Tanaka, T., 1986. Phase Transition in Polymer Gels. **Scientific American**. 7: 110-112.
- Tanaka, T., 1992. Phase Transition Gels. 1-21. Polyelectrolyte gels. **ACS Symposium Series**, 480.
- Tanaka, Y., Gong, J. P., Osada, Y., 2004. Novel Hydrogels with Excellent Mechanical Performance. **Progress in Polymer Science**. 30: 1- 9.
- Tong Z., Liu X.,1994. Swelling Equilibria and Volume Phase Transition in Hydrogels with Strongly Dissociation Electrolytes. **Macromolecules**. 27: 844-848.
- Tchobanoglous, G., Burton , F.L, 1991. **Wasterwater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse**. 3. ed., McGraw-Hill, Inc. 756-759, Singapore.
- Trimukhe K.D., Varma A.J., 2008. Complexation of Heavy Metals by Crosslinked Chitin and its Deacetylated Derivatives. **Carbohydrate Polymers**. 71: 66-73.
- Türkmen, A., 2003. İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Tas İstiridyesi'nde (Spondylus Spinosus Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi**, s 152, Erzurum.
- Uysal, İ., 2001. Poli(vinil eter) Bazlı Ampifilik Hidrojellerin Sentezi ve Kontrollü İlaç Salım Uygulamaları”, **Yüksek Mühendislik Tezi**, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-7, Ankara.
- Vakkalanka, S. K., Brazel, C. S., Peppas, N. A., 1996. Temperature and pH-sensitive Terpolymers for Modulated Delivery of Streptokinase. **Journal of Biomedical Materials Science, Polymer Edition**. 8: 119-129.
- Yamashita K., Nishimura T., Nango M., 2003. Preparation of IPN-type Stimuli-Responsive Heavy-Metal-Ion Adsorbent Gel. **Polymers for Advanced Technologies**. 14: 189-194.
- Yetimoğlu K. E., Kahraman M.V., Ercan Ö., Akdemir Z.S., Apohan K. N., 2007. N-vinylpyrrolidone/ acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid Based Hydrogels: Synthesis, Characterization and Their Application in the Removal of Heavy Metals. **Reactive& Functional Polymers**. 67: 451-460.
- Wichterle O., Lim, D. 1960. Hydrophilic Gels for Biological Usage. **Nature**. 185: 117.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli hocam danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ'e tezimin yürütülmesindeki desteklerinden ve dostane yaklaşımlarından ötürü derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocam Sayın Dr. Cahit DEMETGÜL'e,

Her zaman yanımda olan ve her konuda gösterdiği büyük manevi ve desteğini hissettiğim değerli dostum Songül TORTUK'a,

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Anabilim Dalımızdaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle destekleyip, bugüne gelmemi sağlayan sevgili aileme,

en içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

Celile DEMİRBİLEK

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Antakya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Stajını boya üreten Pelin Kimya’da yaptı. Diploma çalışmasını Biyosensörler ve Uygulama Alanları konusunda yaptı. 2008’de Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aşağıda verilen kimya içerikli farklı süreli yayınlarda ve e-dergilerde yazıları yayınlandı.

YAYINLAR

1. **Demirbilek, C.**, “Kimyada Kadın”, Türkchem, Eylül/Ekim 2008, 60-64.
2. **Demirbilek, C.**, “Biyosensörler”, Kimyasal Forum, Ekim/Kasım/Aralık 2008, 58-62.
3. **Demirbilek, C.**, “Boyaya Dair”, Boyatürk, Aralık 2008/Ocak 2009, 44-50.
4. **Demirbilek, C.**, “İyonik Sıvılar”, Türkchem, Mayıs/Haziran 2009, sayfa 36-38.
5. **Demirbilek, C.**, “İda Tacke-Noddack ve Teknesyum”, Katalizör e-dergi, Ekim/Kasım/Aralık 2008.
6. **Demirbilek, C.**, “Tautomerlik ve Fotokromluk”, Katalizör, e-dergi, Ocak/Şubat/Mart 2009.
7. **Demirbilek, C.**, “Omega-3 ve Omega-6”, Katalizör, e-dergi, Ocak/Şubat/Mart 2009.
8. **Demirbilek, C.**, “Hidrojeller ve Uygulama Alanları” Katalizör e-dergi, Nisan/Mayıs/Haziran 2009.
9. **Demirbilek, C.**, “Saç Boyaları”, Katalizör e-dergi, Temmuz/Ağustos/Eylül 2009.
10. **Demirbilek, C.**, “Aminoasit ile Yaş Tayini”, Katalizör e-dergi, Ekim/Kasım/Aralık 2009.