

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLAMİT – TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT  
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE  
KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özkan AKGÜL**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**TEMMUZ 2014**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİAKRİLAMİT – TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT  
HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE  
KULLANIMI**

**Özkan AKGÜL**

**115101013**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sinan ŞEN**

**TEMMUZ 2014**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115101013 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özkan AKGÜL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POLİAKRİLAMİT - TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Sinan ŞEN**

Yalova Üniversitesi



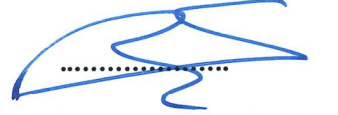
**Eş Danışman :** **Yrd. Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU**

Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri:** **Doç. Dr. Sinan ŞEN**

Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Demet AYDINOĞLU**

Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Hamit ERDEMİ**

Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ**

Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. Esra BİLGİN ŞİMŞEK**

Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi:** **19 Haziran 2014**

**Savunma Tarihi:** **03 Temmuz 2014**



## **ÖNSÖZ**

Tezimin hazırlanmasında emek, gayret ve hoşgörüsünü esirgemeyen danışman hocalarım Doç. Dr. Sinan Şen ve Yrd. Doç. Dr. Demet Aydınoglu'na, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen biricik eşim ve canım kızıma, değerli büyüğüm Özcan AKGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2014

Özkan AKGÜL

Kimyager





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>V</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>VII</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>XI</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>XV</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1.Tezin Amacı.....	3
<b>2.GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>5</b>
2.1.Hidrojeller .....	5
2.1.1.Hidrojellerin Yapısı ve Sınıflandırılması.....	4
2.1.2.Hidrojellerin Elde Edilme Yöntemleri .....	6
2.1.2.1.Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi.....	6
2.1.2.2.Kimyasal Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi .....	9
2.1.2.3.Radyasyon ile Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi .....	10
2.1.3.Hidrojellerin Özellikleri.....	10
2.1.3.1.Şişme Özellikleri ve Şişme Oranı.....	11
2.1.3.2.Mekanik Özellikler .....	12
2.1.3.3.Morfolojik Özellikler ve Gözenek Yapısı.....	13
2.1.3.4.Adsorpsiyon Özellikleri ve Adsorpsiyon Kapasitesi .....	14
2.2.Kompozit ve Nanokompozitler .....	17
2.2.1.Tabakasal Silikat Kili.....	18
2.3.Polimer Nanokompozit Hidrojeller.....	21
2.3.1. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozit Yapısı.....	21
2.3.2. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozit Sentezi .....	23

2.3.3. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu.....	23
2.3.3.1.X-Işını Difraksiyonu(XRD) .....	23
2.3.3.2.Geçirimli Elektron Mikroskobu(TEM).....	25
2.4.Hidrojel ve Nanokompozit Hidrojellerin Metal İyonu Giderilmesinde Kullanımı.....	25
<b>3.DENEYSEL YÖNTEMLER .....</b>	<b>29</b>
3.1.Kullanılan Malzemeler .....	29
3.2.Na-Montmorillonit(Na-MMT) Kilinin Spirulina ile Modifikasyonu .....	29
3.3.Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezi .....	29
3.4.Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Karakterizasyonu.....	30
<b>4.BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>33</b>
4.1.Organofilik MMT (Sp-MMT) Kilinin Karakterizasyonu.....	33
4.2.PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Yapısal Karakterizasyonu.....	36
4.2.1.X-Işını Difraksiyon (XRD) Yöntemi.....	36
4.2.2.Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) Analizi .....	38
4.3.PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Davranışı .....	40
4.4.PAAm Nanokompozit Hidrojellerin SEM Analizleri .....	42
4.5.PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Isıl Özellikleri.....	47
4.6.PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Metal Adsorpsiyon Davranışı.....	49
<b>5.SONUÇLAR .....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>

## **KISALTMALAR**

<b>MMT</b>	: Montmorillonit
<b>NaMMT</b>	: Sodyum Montmorillonit
<b>Sp-MMT</b>	: Spirulina yosunu ile modifiye edilmiş MMT
<b>XRD</b>	: X-Işını Difraksiyonu
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskop
<b>TGA</b>	: Isıl Gravimetrik Analiz
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge.2.1:</b> Gözenekli hidrojenlerin gözenek çap aralıkları.....	13
<b>Çizelge.2.2:</b> En çok kullanılan 2:1 filosilikatların kimyasal yapısı.....	19
<b>Çizelge.4.1:</b> MMT Killerinin ve Nanokompozit Hidrojellerin XRD Analizi.....	34
<b>Çizelge.4.2:</b> Hidrojellerin Dengedeki Şişme Değerleri.....	42
<b>Çizelge.4.3:</b> Hidrojellerin Cr <sup>6+</sup> Adsorpsiyonunun Freundlich Sabitleri.....	54



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil.2.1:</b> Carrageenanın sıcak çözeltilerinin soğutularak elde edildiği heliks oluşumu ile hidrojel hazırlanması .....	6
<b>Şekil.2.2:</b> Alginat üzerindeki COO <sup>-</sup> anyonik gruplarının arasındaki etkileşim ile iyonotropik jelleşme.....	7
<b>Şekil.2.3:</b> Bir polikasyon ve bir polianyon arasında kompleks oluşumu üzerinden fiziksel jel meydana gelmesi .....	8
<b>Şekil.2.4:</b> Düşük pH ta CMC içinde moleküller arası Hidrojen bağı oluşumu ile hidrojel ağyapının meydana gelmesi .....	8
<b>Şekil.2.5:</b> Freeze-thaw metodu ile sentezlenen PVA hidrojellerinin yapısı .....	9
<b>Şekil.2.6:</b> Kondensasyon polimerizasyonu ile dallanmış yapıların ve çapraz bağlı yapıların oluşumu .....	10
<b>Şekil.2.7:</b> Katılma polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı poliakril amit hidrojelinin yapısı.....	10
<b>Şekil.2.8:</b> Hidrojelin şişme özelliğinin makroskopik ve mikroskopik görünümü.....	11
<b>Şekil.2.9:</b> Mekanik basma kuvvetine farklı şekilde cevap veren hidrojellerin test öncesi ve sonrası görüntüleri.....	12
<b>Şekil.2.10:</b> Tipik bir hidrojel SEM görüntüsü.....	14
<b>Şekil 2.11:</b> Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.....	18
<b>Şekil.2.12:</b> Montmorillonit kilinin yapısı .....	19
<b>Şekil.2.13:</b> Alkilamonyum iyonları ile kil tabakaları arasındaki katyon-yerdeğiştirme prosesi .....	20
<b>Şekil.2.14:</b> Polimer ve tabakasal killerin etkileşimi ile farklı kompozit yapıları.....	22
<b>Şekil.2.15:</b> In-situ polimerizasyon tekniği ile nanokompozit hidrojel sentezi .....	23
<b>Şekil.2.16:</b> X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi .....	24
<b>Şekil.2.17:</b> Spirulinanın mikroskopik görüntüsü .....	28
<b>Şekil.4.1:</b> NaMMT ve Sp-MMT killerinin X-ışını difraktogramları .....	33
<b>Şekil.4.2:</b> NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina'nın TGA Termogramları .....	34
<b>Şekil.4.3:</b> NaMMT ve Sp-MMT Killerinin Türevsel TGA Eğrileri.....	35
<b>Şekil.4.4:</b> (a) NaMMT kili, (b) Spirulina Yapısı ve (c-d) Sp-MMT Kilinin Düşük ve Yüksek Magnifikasyondaki SEM Görüntüleri.....	36
<b>Şekil.4.5:</b> H-NaM nanokompozit hidrojellerin X-ışını difraktogramları .....	37
<b>Şekil.4.6:</b> H-SpM nanokompozit hidrojellerin X-ışını difraktogramları.....	38
<b>Şekil.4.7:</b> H-NaM nanokompozit hidrojellerin TEM görüntüleri; (a) H-1NaM, (b) H-2NaM, (c) H-3NaM.....	39
<b>Şekil.4.8:</b> H-SpM nanokompozit hidrojellerin TEM görüntüleri; (a) H-1SpM, (b) H-2SpM, (c) H-3SpM.....	40
<b>Şekil.4.9:</b> Saf PAAM ve PAAM nanokompozit hidrojellerin şişme davranışı .....	41
<b>Şekil.4.10:</b> Saf PAAM hidrojelin (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri.....	43

<b>Şekil.4.11:</b> H-SpM nanokompozit hidrojenlerin dış yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1SpM (düşük magnifikasyon), (b) H-1SpM (yüksek magnifikasyon), (c) H-2SpM ve (d) H-3SpM.....	44
<b>Şekil.4.12:</b> H-SpM nanokompozit hidrojenlerin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1SpM (düşük magnifikasyon), (b) H-1SpM (yüksek magnifikasyon), (c) H-2SpM ve (d) H-3SpM.....	46
<b>Şekil.4.13:</b> H-NaM nanokompozit hidrojenlerin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1NaM, (b) H21NaM ve (c) H-3NaM.....	46
<b>Şekil.4.14:</b> Saf PAAM hidrojeninin ve nanokompozit hidrojenlerin DSC termogramları; (a) saf PAAM, (b) H-1SpM, (c) H-2SpM, (d) H-3SpM, (e) H-1NaM, (f) H-2NaM ve (g) H-3NaM.....	47
<b>Şekil.4.15:</b> Saf PAAM hidrojeninin ve H-SpM nanokompozit hidrojenlerin TGA termogramları.....	48
<b>Şekil.4.16:</b> Saf PAAM hidrojeninin ve H-NaM nanokompozit hidrojenlerin TGA termogramları.....	49
<b>Şekil.4.17:</b> Saf PAAM nanokompozit hidrojenlerin metal adsorpsiyon kapasiteleri..	50
<b>Şekil.4.18:</b> Hidrojenlerin metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki metal konsantrasyonunun etkisi.....	52
<b>Şekil.4.19:</b> Saf PAAM ve nanokompozit hidrojenlerin metal adsorpsiyon denge izotermi.....	53
<b>Şekil.4.20:</b> Hidrojenlerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermi.....	53



# POLİAKRİLAMİT-TABAKASAL SİLİKAT NANOKOMPOZİT HİDROJELLERİNİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

## ÖZET

Hidrojeller hidrofilik polimerlerin çapraz bağlanması sonucunda suda çözünmeyen ancak su içinde şişme gösteren yapılardır. Birçok adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirlerinden dolayı bu malzemeler büyük öneme sahiptir. Bu adsorpsiyon uygulamalarından biri de suyun saflaştırılması (ağır metal ve organotoksik maddelerin tutulması) işlemidir. Bu projede, polisakkarit ve protein yapısı içeren Spirulina mikroyosunun montmorillonit (MMT) kiline immobilizasyonu ile organofilik MMT (Sp-MMT) eldesi ve hazırlanan poli(akrilamit) (PAAm) nanokompozit hidrojellerinin metal adsorpsiyonu ile şişme özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı dolgulama derecelerinde NaMMT ve Sp-MMT içerikli PAAm nanokompozit hidrojelleri, akrilamit (AAm) monomerinin *in-situ* serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu ile N,N-metilen bis-akrilamit (BAAm) çapraz bağlayıcısı varlığında sentezlenmiştir. Sonuç nanokompozit hidrojellerin yapısal karakterizasyonu, X-Işını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskop (TEM) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Polimer nanokompozit hidrojellerin ısı ve morfolojik özelliklerine nanodolgunun yükleme derecesinin etkisi, ısı gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) yöntemleri ile araştırılmıştır. Hidrojellerin krom metal iyonunu adsorplama kapasitesi, UV-VIS spektrofotometresi ile saptanmıştır. Saf PAAm hidrojeline göre, Sp-MMT dolgulu ve NaMMT dolgulu nanokompozit hidrojellerin daha yüksek şişme ve metal adsorplama kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Ağırlıkça % 1 oranında Sp-MMT dolgusu içeren PAAm nanokompozit hidrojel için eksfoliyasyon nanokompozit yapısı, suda maksimum şişme ve gelişmiş ısı özellikleri elde edilmiştir. Bu nanokompozit hidrojel aynı zamanda maksimum metal adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve saf PAAm hidrojeline göre, yaklaşık % 312 daha fazla Cr<sup>6+</sup> iyonunu adsorpladığı bulunmuştur. Metal adsorpsiyonundaki ve su adsorpsiyonundaki bu önemli iyileşmenin nedeni, Spirulina'nın polimer matrise bağlı bir şekilde ve "açık formda" ağimsi bir yapı oluşturması ve böylece fonksiyonel gruplarının metal iyonu veya su ile etkileşme olasılığının yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Diğer yandan, literatürde Spirulina ve MMT dolgusunun tek başlarına kullanıldıklarında sırasıyla ağırlıklarının sadece % 4.8 ve % 0.36'sı kadar Cr<sup>6+</sup> iyonu adsorpladıkları rapor edilmiş olup, bu çalışmada hazırlanan ve % 1 Sp-MMT içeren PAAm nanokompozit hidrojelinin ise içerdiği Spirulina ağırlığının yaklaşık % 10000'i kadar Cr<sup>6+</sup> iyonunu adsorpladığı bulunmuştur.



# **SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE-LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITE HYDROGELS AND THEIR USE IN HEAVY METAL REMOVAL**

## **SUMMARY**

Hidrogels are a class of crosslinked polymer networks that are swollen in water without dissolving. These materials are of great importance since they can be used for large amounts of adsorption applications. One of these applications is their usage for water purification (trapping heavy metals or organotoxic materials). In this project, our objective was to enhance metal adsorption and swelling properties of polyacrylamide (PAAm) nanocomposite hydrogels by the immobilization of Spirulina microalg onto the clay to obtain an organophilic clay (Sp-MMT). Polyacrylamide (PAAm) nanocomposite hydrogels having Na-montmorillonite (NaMMT) and Spirulina modified MMT (Sp-MMT) clays in different loading degrees were prepared by free radical polymerization of acrylamide (AAm) in the presence of N,N-methylene bis-acrylamide (BAAm), as a crosslinker. The resultant nanocomposite hydrogels were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The effect of increased nanoclay loading in thermal and morphological properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Chromium metal adsorption capacity was determined with UV-VIS spectroscopy. All the Sp-MMT and NaMMT reinforced nanocomposite hydrogels showed higher swelling and metal adsorption capacity compared to neat PAAm hydrogel. PAAm nanocomposite hydrogel having 1wt% Sp-MMT clay was found to have desired exfoliated structure, maximum swelling, and improved thermal stability. This nanocomposite also showed maximum metal adsorption capacity which is about 312 % higher than that of neat PAAm hydrogel at the highest metal concentration. The presence of Spirulina's open network structure observed via SEM where all potential binding sites are under receptive position was found to be responsible for the dramatic increase in the metal adsorption and water absorption. In the literature it was reported that Spirulina and MMT clay by themselves can remove only about 4.80 % and 0.36 % Cr<sup>+6</sup> ion, respectively, with respect to their weights. In this study, this removal was found to increase up to about 10000 % Cr<sup>+6</sup> ion with respect to Spirulina's weight in H-1SpM nanocomposite hydrogel.



## 1.GİRİŞ

Metal işleme, elektronik kaplama, deri, boya, tekstil gibi endüstrinin bir çok alanında ağır metal iyonları kullanılmakta ve üretim süreci sonunda çevreye verilen atıksuların içinde çoğunlukla civa kurşun, krom, çinko, bakır gibi çeşitli metal iyonları yer almaktadır [1].

Ağır metaller biyobozunur maddeler olmayıp canlı organizmalar içinde birikerek çeşitli hastalıklara hatta ölümlere yol açabilmektedir. Toplum sağlığı açısından bu ağır metallerin sudan uzaklaştırılması başka bir ifadeyle ayrılması son derece önem arz etmektedir [1]. Atık sulardaki ağır metal kirliliğini ortadan kaldırmak için kimyasal çöktürme, filtrasyon, iyon değişimi, elektrokimyasal işlem, membran teknolojileri, aktif karbon üzerine adsorpsiyon gibi çeşitli geleneksel metodlar mevcuttur ve halihazırda kullanılmaktadır. Ancak sözü edilen bu metodların bazı dezavantajları da sözkonusudur. Bu dezavantajların başında bu metodların büyük hacimli sulara uygulanmasındaki zorlukları, işlem sonunda oluşan çökeltinin ortamdaki uzaklaştırılması gibi ek işlemler gerektirmesi, düşük konsantrasyonlarda işe yaramaması ve metal iyonu uzaklaştırmada kullanılan materyalin rejenerasyonunun mümkün olmaması gelmektedir [2]. Bu metodlar arasından adsorpsiyon yöntemi, uygulamadaki kolaylığı ve kullanılan adsorbanın cinsine göre düşük maliyetli olması açısından diğer metodlara göre daha çok dikkat çekmekte ve bilim adamları sürekli, metal iyonunu daha hızlı ve daha etkin adsorbe eden materyaller araştırmaktadır. Son yıllarda özellikle kil, alg (yosun), maya, mantar, bakteri vb. doğal malzemelerin içinde bulunduğu çeşitli materyallerin adsorban olarak kullanıldığı ve atık sulardan ağır metal gideriminin çalışıldığı araştırmalar yapılmakta ve ümit vaadedici sonuçlar alınmaktadır [3]. Bununla birlikte bahsedilen bu malzemelerin adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerinde, işlem sonunda metali tutmuş olan adsorbani ortamdaki uzaklaştırmak için defalarca tekrarlanan santrifüj işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorban olarak kullanılabilen bir diğer malzeme de çapraz bağlı polimerik ağ yapıdan meydana gelen hidrojellerdir. Hidrojeller ile ilgili yapılan çalışmalardan birçok hidrojelin etkin bir biçimde metal iyonu adsorpladığı

görülmektedir [4-7]. Ayrıca, adsorpsiyon prosesinde hidrojellerin kullanımı ile işlem sonunda yukarıda bahsedilen santrifüj işlemine gerek duyulmaksızın, hidrojel doğrudan ortamdaki kolayca alınabilmektedir.

Metal iyonu adsorplama ile ilgili literatürde yer alan son çalışmalarda ise hibrit hidrojeller kullanıldığı ve bu materyallerde yer alan komponentlerin optimum bileşiminde, etkin metal iyonu adsorplama özelliğinin elde edildiği görülmektedir. Bu hibrit hidrojellerin bir kısmını oluşturan kil ve hidrojelden meydana gelen nanokompozit hidrojellerin metal iyonu adsorpsiyon sonuçları, genel olarak nanokompozit hidrojellerin, kil ve saf hidrojellerin tek başlarına adsorpladıklarından daha fazla metal iyonu adsorpladıklarını ortaya koymuştur [8-12]. Literatürde kil kullanımının yanısıra alg, maya, mantar, bakteri vb. materyallerin immobilize edilerek hazırlandığı çeşitli kompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon davranışları da ayrıntılı olarak incelenmiştir [13,14]. Bu çalışmalarda hidrojin içine immobilize edilen madde miktarı veya madde yüklemesi belli bir seviyeye ulaştığında saf hidrojelere kıyasla metal adsorpsiyonunda dikkate değer bir artış ortaya çıkmaktadır. Sunulan bu çalışmada ise yapısında Na montmorillonit (Na-MMT) yer alan poli(akrilamid) (PAAm) nanokompozit hidrojelini sentezlenmiştir. Ayrıca, Na-montmorillonit (Na-MMT) kili, hidrojel sentezinden önce bir mikroalg türü olan Spirulina ile modifiye edilmiş (Sp-MMT) ve Sp-MMT dolgu nanokompozit hidrojel de hazırlanmıştır. Böylece, PAAm hidrojel, MMT kili ve Spirulina yosununun adsorpsiyon kapasiteleri bir malzemede toplanmış ve en etkin metal adsorpsiyonu gösterdikleri kompozit bileşimi UV-spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar hidrojellerin gerek morfolojik yapısı gerekse kil tabakalarının nanokompozit hidrojel içindeki dağılımları ile ilişkilendirilmiştir. Hidrojellerin morfolojik yapıları ve içerdiği kil tabakalarının matris polimer içindeki dağılımlarının belirlenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) tekniği ve X - ışını difraksiyonu (XRD) tekniklerinden yararlanılmıştır. Ayrıca nanokompozit hidrojellerin ısı özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile araştırılmıştır.

## 1.1. Tezin Amacı

Literatürde montmorillonit kili, spirulina ve poli(akrilamid) hidrojellerinin ayrı ayrı kompozit ve nanokompozitlerinin ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri konusunda çok sayıda çalışma yer almaktadır. Sunulan bu çalışma kapsamında ise bu üç materyalin uygun şekilde bir araya getirilmesi amaçlanmış, böylece her birinin sahip olduğu ağır metal tutma özelliğinin tek bir malzemede birleştirilerek arttırılacağı düşünülmüştür. Bu amaçla mikroalg (tatlı su yosunu) sınıfından biri olan Spirulina ile modifiye edilerek organofilik hale getirilmiş MMT kili su içinde dağıtılmış ve bu çözelti içinde akrilamid monomerinin polimerizasyonu, bisakrilamid çapraz bağlayıcı ve radikalik başlatıcı ilavesi ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen nanokompozit hidrojellerinin su absorplama dereceleri, morfolojik özellikleri ve nanokompozit yapısı ile  $Cr^{+6}$  ağır metali iyonunu adsorplama kapasiteleri sırasıyla gravimetrik analiz, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını difraksiyon yöntemi ve UV-VIS spektrofotometre ile karakterize edilmiştir.





## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Hidrojeller

#### 2.1.1. Hidrojellerin yapısı ve sınıflandırılması:

Hidrojeller en basit şekliyle hidrofilik bir polimerden meydana gelen çapraz bağlı üç boyutlu polimerik ağyapılardır. Hidrojeller, su içine konulduklarında çözünmezler ancak çok miktarda suyu absorplarlar. Hidrojellerin çözünmemesi, yapısındaki çapraz bağların bir sonucu iken, çok miktarda su absorplaması hidrofilik yani suyu seven karakteri ve ağ şeklindeki gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır (Şekil.2.1).

Hidrojeller, kendi ağırlığının 1000 katı kadar su absorplayabilen malzemelerdir. Bu yüksek su absorplama kapasitesi ve biyouyumlu yapısı nedeniyle doku mühendisliği alanında yara örtücü malzeme ve yapay organ yapımında, eczacılık alanında ilaç salınım sistemlerinde, susuz tarım uygulamalarında, biyomedikal alanda hijyenik ürünler ve dental materyallerin hazırlanmasında ve bunun yanısıra gıda endüstrisinde kıvam arttırıcı olarak ve kozmetikte çeşitli ürünlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [15].

Hidrojelleri kaynaklarına göre doğal ve sentetik, yapısında asılı (pendant) grup olarak bulunan fonksiyonel grubun asidik, bazik ve nötral karakterde olmasına göre anyonik, katyonik ve nötral jeller gibi sınıflamak mümkün olmakla birlikte hidrojeller en temel şekliyle 2 gruba ayrılır:

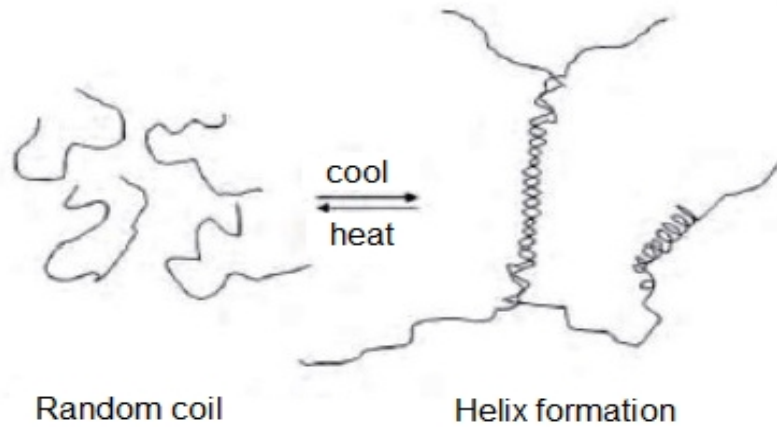
**a) Kimyasal Hidrojeller:** Bu gruptaki hidrojeller primer kovalent çapraz bağlar sonucunda elde edilir ve bu nedenle geri dönüşümsüzdür. Bir kere sentezlendikten sonra bu çapraz bağların kırılıp hidrojelin çözünmesi mümkün değildir. Bu gruptaki hidrojelleri sentezlerken ortama bir kimyasal çapraz bağ ilave etmek gerekir. Metilen bis akrilamit ile çapraz bağlı poli(akrilamit) jelleri ve kopolimer hidrojelleri ile etilen glikol dimetakrilat ile çapraz bağlı 2 - hidroksietil metil metakrilat (HEMA) jelleri bu gruba örnek olarak verilebilir.

**b) Fiziksel Hidrojeller:** Bu gruptaki hidrojeller sekonder fiziksel bağlar ile çapraz bağlanan polimer zincirlerden meydana gelir. Hidrojen bağları, iyonik etkileşim, Van der Waals bağları ve hidrofobik etkileşimler olarak da bilinen sekonder bağlar “vasıtasıyla fiziksel olarak üç boyutlu bir polimerik ağ yapı oluşur. Fiziksel çapraz bağlı jellerde çözünme, farklı polimer zincirleri arasında meydana gelen bu fiziksel etkileşimlerin oluşturduğu fiziksel çapraz bağlar sayesinde engellenir. Ancak bununla birlikte bu çapraz bağlar kimyasal çapraz bağlarda olduğu gibi kuvvetli değildir. Jelin içinde bulunduğu ortamın fiziksel şartlarındaki (sıcaklık, pH, ışık, elektriksel alan vb.) bir değişiklik bu zayıf fiziksel çapraz bağların kırılmasına ve jelin çözünmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle bu hidrojellere geriye dönüşebilen hidrojeller de denir. Jelatin, kitosan ve alginat jelleri bu gruba örnek olarak verilebilir [17,18]. Doğal jellerin hemen hepsi fiziksel çapraz bağlı jeller olup, kimyasal çapraz bağlı jellerin büyük çoğunluğunu sentetik jeller oluşturur.

### 2.1.2. Hidrojellerin Elde Edilme Yöntemleri:

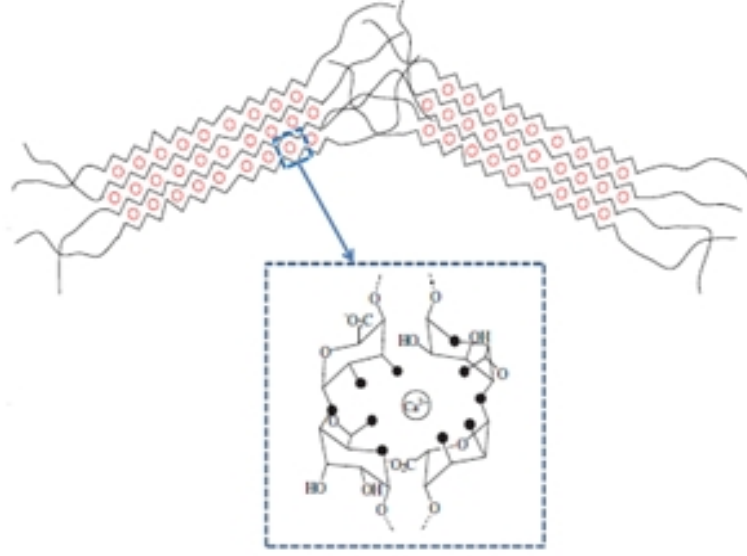
#### 2.1.2.1. Fiziksel Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi:

Bazı polimerlerin uygun çözücüde ısıtılarak çözülmesi ve ardından soğutulması ile fiziksel çapraz bağlı jeller elde edilebilir. Örneğin jelatin veya carrageenanın sıcak çözeltileri soğutulduğunda, DNA zincirlerindeki sarmal yapıda olduğu gibi ikili - üçlü sarmal yani heliks yapılar meydana gelir [18]. Bu heliks yapıların asosiyasyonu sonucunda da fiziksel çapraz bağlı jeller oluşur (Şekil.2.1).



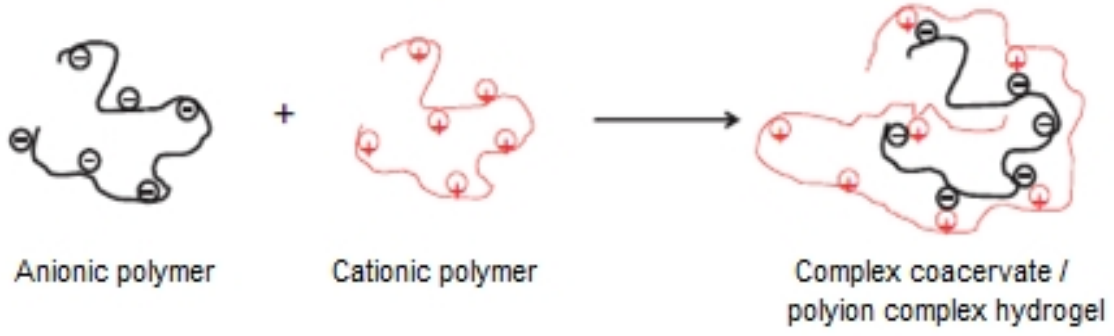
**Şekil.2.1:** Carrageenanın sıcak çözeltilerinin soğutulmasıyla elde edildiği heliks oluşumu ile hidrojel hazırlanması [18].

Bir başka fiziksel çapraz bağ oluşumu da iyonik polimerlerin, divalent veya trivalent karşı iyonlarının varlığında iyonik etkileşim sonucunda meydana getirdikleri çapraz bağ oluşumudur. Bu metod, polielektrolit çözeltilerin zıt yüklü bir multivalent iyon vasıtasıyla oluşturduğu fiziksel çapraz bağlı hidrojelin temelini oluşturur [18]. Bu hidrojelere örnek olarak  $Ca^{+2}$  varlığında Na-alginat hidrojelleri verilebilir (Şekil.2.2).



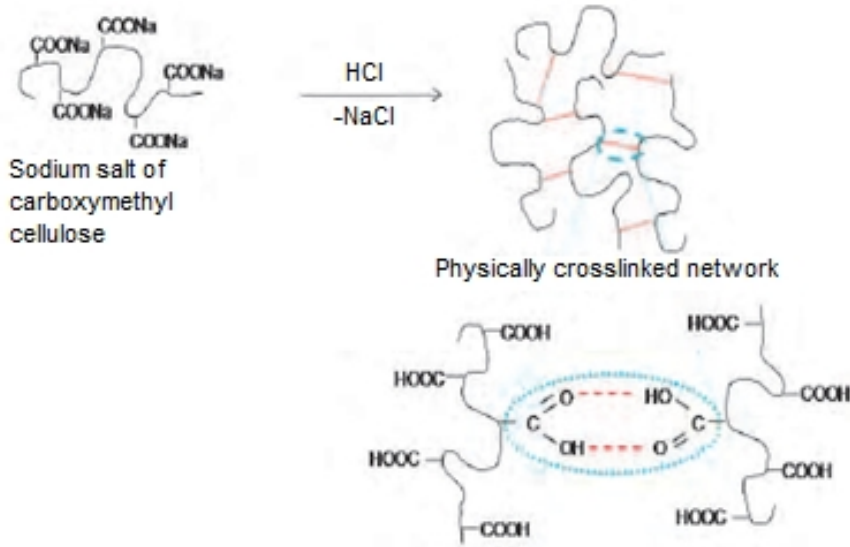
**Şekil.2.2:** Alginat üzerindeki  $COO^-$  anyonik gruplarının arasındaki etkileşim ile iyonotropik jelleşme [18].

Fiziksel çapraz bağ oluşturma yöntemlerinden bir diğeri de poli kompleks (coacervation) olarak bilinir. Burada da yine esas olan zıt yüklü iyonların birbirini çekmesidir. Bir polianyonun çözeltisi, bir polikasyon ile karıştırıldığında zıt yükler birbirini çekerek çözeltinin pH na ve konsantrasyona bağlı olarak çözünmez kompleksler oluşturur [18]. Örnek olarak bir polianyon olan xanthan, bir polikasyon olan kitosan ile oluşturduğu fiziksel çapraz bağlı hidrojel gösterilebilir (Şekil.2.3).



**Şekil.2.3:** Bir polikasyon ve bir polianyon arasında kompleks oluşumu üzerinden fiziksel jel meydana gelmesi [18].

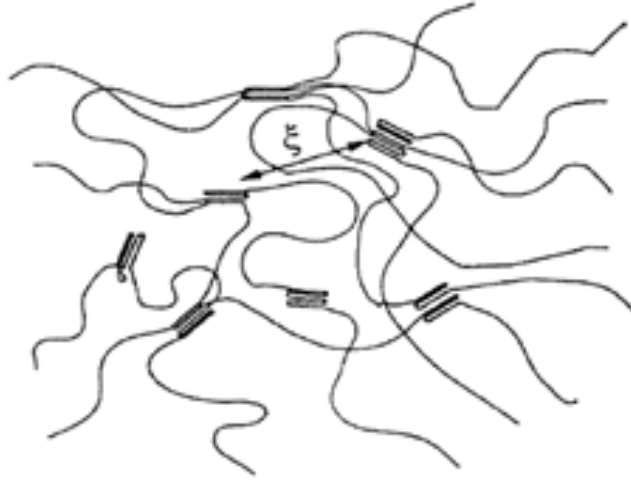
Bir başka fiziksel çapraz bağ oluşturma şekli de polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının oluşmasıdır. Hidrojen bağları vasıtasıyla oluşan hidrojelere örnek olarak 0,1 M HCl çözeltisi içinde dağıtılmış karboksi metil selüloz (CMC) verilebilir [18]. Burada asidik ortamda CMC deki COONa grupları COOH şeklini alır ve farklı zincirlerdeki bu karboksilik asit grupları arasında meydana gelen hidrojen bağları da fiziksel çapraz bağ olarak görev yapar (Şekil.2.4).



**Şekil.2.4:** Düşük pH ta CMC içinde moleküller arası Hidrojen bağı oluşumu ile hidrojel ağyapının meydana gelmesi [18].

En çok bilinen fiziksel çapraz bağ şekillerinden bir diğerinin de “freeze-thawing cycles” (tekrarlanan dondurup ısıtma prosesi) olduğu söylenebilir. Bu proses ile yapı içinde mikrokristaller oluşur [18]. Oluşan bu mikrokristaller fiziksel çapraz bağ

noktalarını meydana getirir. Bu hidrojel tipine örnek olarak polivinilalkol (PVA) ve xanthan verilebilir (Şekil.2.5).



**Şekil.2.5:** Freeze-thaw metodu ile sentezlenen PVA hidrojellerinin yapısı [19].

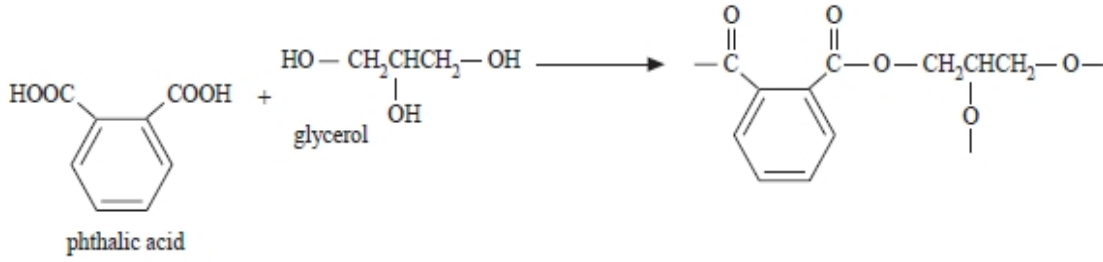
#### **2.1.2.2. Kimyasal Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi:**

Kimyasal olarak çapraz bağlı polimerik ağ yapısı oluşumu genel olarak 2 şekilde gerçekleşir. Birinci yöntem olarak polimerik hidrojel, monomerden yola çıkılarak sentezlenir. Burada 2 farklı durum söz konusudur. Bu farklılık polimerizasyonun katılma veya kondensasyon polimerizasyon mekanizmalarından hangisi ile gerçekleşeceği ile ilgilidir.

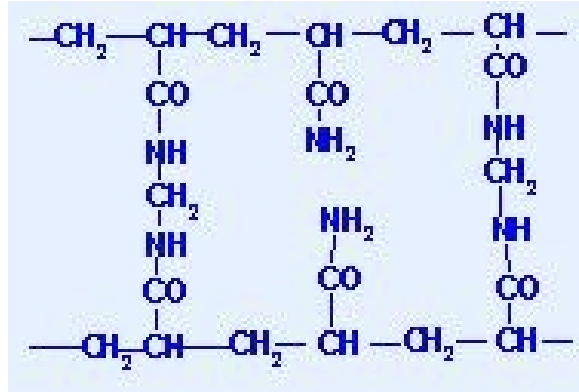
Kondensasyon reaksiyonunda monomerlerden en az birinin üç veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olması gerekir. Bu durumda önce dallanma ve onun akabinde çapraz bağlı ağ yapısı meydana gelir. Buna örnek olarak bir diaset ve bir triolün kondensasyon reaksiyonu verilebilir. Şekil.2.6'de bir triol olan gliserolün bir diaset olan ftalik asit ile kondensasyon polimerizasyonu sonucunda dallanmış polimer zincirlerinin oluşması görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği üzere oluşan bu dallar da birbirleriyle kondensasyon reaksiyonuna girerek polimerik ağ yapısını meydana getirmektedirler.

Diğer taraftan katılma polimerizasyonu üzerinden polimerik bir hidrojel hazırlanacaksa burada reaksiyon çift bağ üzerinden radikalik olarak ilerlemektedir. Polimerizasyona mutlaka bir adet çift bağ içeren bir monomer ile en az iki çift bağ taşıyan “çapraz bağlayıcı” ile gerçekleşir. Buna en tipik örnek olarak, metilen

bisakrilamit (MBAm) çapraz bağlayıcısı varlığında kimyasal olarak çapraz bağlanmış poli(akrilamit) hidrojelieri verilebilir (Şekil.2.7).



**Şekil.2.6:** Kondensasyon polimerizasyonu ile dallanmış yapıların ve çapraz bağlı yapıların oluşumu [20].



**Şekil.2.7:** Katılma polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı poliakril amit hidrojelinin yapısı.

### 2.1.2.3. Radyasyon ile Çapraz Bağlı Hidrojel Sentezi:

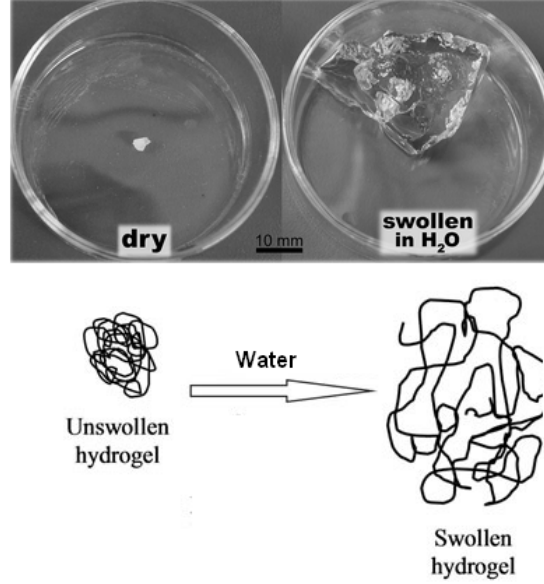
Radyasyon ile çapraz bağlama herhangi bir kimyasala ihtiyaç olmamasından dolayı, özellikle biyouyumlu hidrojelieri sentezinde yaygın olarak kullanılan bir metottur. Bu teknik polimer zincir üzerinde, belirli enerji seviyelerinde (gamma ışını, X ışını ve elektron ışın demeti gibi) gönderilen radyasyonun etkisiyle makroradikallerin oluşumu ve oluşan bu radikaller aracılığıyla da çapraz bağların meydana gelmesi esasına dayanır [21].

### 2.1.3. Hidrojelieri Özellikleri

Hidrojelieri karakterize eden pek çok özellik ve teknik bulunmakla birlikte bu kısımda tez kapsamında yer alan özellikler ve ölçüm teknikleri anlatılacaktır.

### 2.1.3.1. Şişme Özellikleri ve Şişme Oranı

Su içinde şişme davranışı hidrojin fiziksel davranışının en önemli kısmını oluşturmaktadır. Hidrojin su içine bırakıldığında kendi ağırlığının yaklaşık 1000 katı kadar su adsorplayabilir (Şekil.2.8).



Şekil.2.8: Hidrojin şişme özelliğinin makroskopik ve mikroskopik görünümü [22-23].

Hidrojin şişme özelliği “yüzde şişme oranı (%S<sub>w</sub>)” olarak belirtilir. Şişme oranı hacimsel veya ağırlıkça verilebilir. Tez kapsamında gravimetrik yöntemle ağırlıkça şişme oranı hesaplanmıştır.

Ağırlıkça yüzde şişme oranı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir:

$$\%S_w = \frac{m_s}{m_o} \times 100 \quad (1)$$

m<sub>s</sub>: Şişmiş hidrojin ağırlığı (gr)

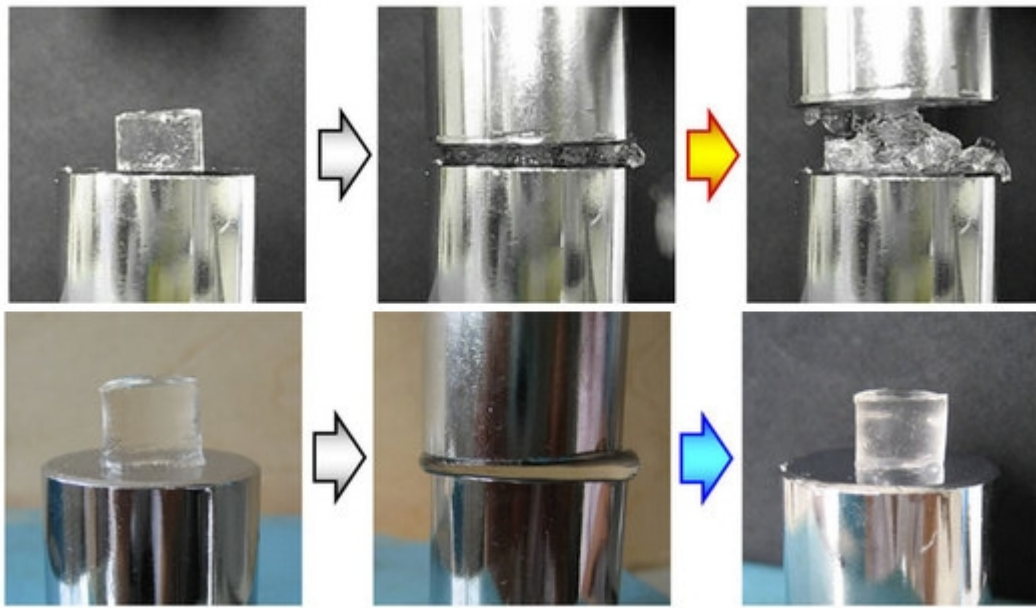
m<sub>o</sub>: Kuru hidrojin ağırlığı(gr)

Hidrojinlerde şişme oranı monomer ve çapraz bağlayıcının kimyasal özellikleri ve miktarı ile son derece yakından ilgilidir. Monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artışı gözenekleri küçülttüğü için şişmeyi azaltıcı yönde etki

etmekte iken, monomerin iyonik karakterde olması arttırıcı yönde etki eder. Diğer etki eden faktörler ise pH, sıcaklık gibi çevresel faktörlerdir.

### 2.1.3.2. Mekanik Özellikler

Hidrojeller, bir basma kuvveti ile karşılaşınca polimer ağyapıdan kaynaklanan bir elastik direnç ile karşılık verirler. Hidrojelin elastikiyeti malzeme yapısına doğrudan bağlıdır. Şekil 2.9’da bir basma kuvveti karşısında farklı şekilde deforme olan ya da farklı mekanik davranış sergileyen hidrojellerin test görüntüleri verilmektedir.



**Şekil.2.9:** Mekanik basma kuvvetine farklı şekilde cevap veren hidrojellerin test öncesi ve sonrası görüntüleri [24].

Bilindiği gibi hidrojinin mukavemeti yani bir deformasyon kuvvetine karşı mekanik dayanımı, başta çapraz bağ yoğunluğu olmak üzere, monomerin konsantrasyonuna ve kimyasal yapısına ve sentez sırasında bir dolgu maddesi kullanılmışsa, dolgu türüne ve miktarına bağlıdır. Bu faktörlerden çapraz bağ yoğunluğu, monomer konsantrasyonu ve varsa dolgu malzemesinin oranı jelin mukavemetini doğru orantılı olarak arttırır. Diğer taraftan gerek monomer gerekse çapraz bağlayıcının yapısında benzen halkası gibi rijit grupların bulunması da mukavemeti arttıran bir özelliktir.



Hidrojellerin basma testlerinde genellikle hidrojin mekanik kuvvet altındaki deformasyon direnci olan “Elastik Modül” hesaplanır. Aynı zamanda sıkıştırılabilirlik değeri ile kopma anındaki basma ya da sıkıştırma gerilimi de malzemenin mekanik mukavemetini yorumlamak için hesaplanan diğer test sonuçlarıdır.

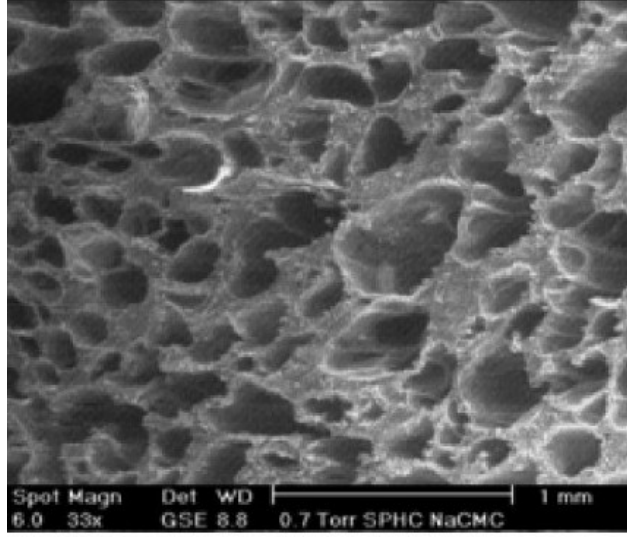
### 2.1.3.3. Morfolojik Özellikler ve Gözenek Yapısı

Hidrojellerin etkin ve hızlı bir şişme davranışı sergilemesi için açık ve büyük gözeneklere sahip olması gerekir. Gözenekli hidrojellerin gözenek boyutuna göre sahip oldukları yapılar ve bu gözenek boyutuna göre isimlendirilmeleri tablodaki gibidir.

**Çizelge.2.1:** Gözenekli hidrojellerin gözenek çap aralıkları.

<b>Hidrojel</b>	<b>Gözenek boyutu</b>
Mikro gözenekli	10-100 nm
Mezo gözenekli	100-1000 nm
Makro gözenekli	1-10 $\mu\text{m}$
Süper gözenekli	10-100 $\mu\text{m}$

Hidrojellerin bu gözenekli yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak aydınlatılır. Taramalı elektron mikroskobu en yaygın olarak kullanılan elektron mikroskobudur. SEM de numune mikroyapısı ve numune yüzeyi taranarak incelenir. Çok yüksek bir ayırım gücü ve alan derinliğinde tarama gerçekleştirilir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü bir elektron demeti tarafından yüzeyin taranması ile oluşur. SEM görüntülerinin en önemli özelliği numunedeki mikroyapısal oluşumların 3 boyutlu olarak görüntülenmesidir. Elde edilen 3 boyutlu görünümün arkasında yatan etken SEM de netlik derinliğinin çok yüksek olmasıdır (Şekil.2.10).



**Şekil.2.10:** Tipik bir hidrojel SEM görüntüsü [25].

#### **2.1.3.4. Adsorpsiyon Özellikleri ve Adsorpsiyon Kapasitesi**

Hidrojellerin bir diğer önemli özelliği de su absorpsiyonu dışında gerek fiziksel gerekse kimyasal yapısı nedeni ile başta ağır metal ve boyar madde olmak üzere çeşitli maddeleri adsorplayabilme yeteneğidir. Hidrojellerin bu maddeleri adsorplama özellikleri “adsorpsiyon oranı veya adsorpsiyon kapasitesi” olarak ifade edilir.

Adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenebilmesi için farklı konsantrasyonlarda adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilip ilgili sabitlerin hesaplanması gerekir. Bu noktada adsorpsiyon izoterminden yararlanılır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasalın miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak sabit sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “ adsorpsiyon izotermi” adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki madde miktarı ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik meydana gelmez.

Adsorpsiyon izoterminden denge izotermi modellerinin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında yararlanır. En çok kullanılan izoterm “Langmuir” ve “Freundlich” izotermidir.

### a) Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

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

Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3)$$

Langmuir eşitliği lineer formda yazılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (4)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_L$ : Adsorbantın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

$a_L$ : Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (L/mg)

$Q_{max}$ : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

Burada  $C_e/q_e$  değerinin  $C_e$  değerine göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $a_L/K_L$  ve  $1/K_L$  sabitlerini verecektir.  $Q_{max}$  maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Ancak heterojen adsorpsiyon sistemlerinde, bu izoterm denge durumunu açıklayamaz [26].

Langmuir izotermi için bazı kabuller sözkonusudur:

- Malzemenin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımında uniformdur.

- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, bir rekabet söz konusu değildir.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.

### b) Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermine göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından meydana gelir [26]. Freundlich izotermine ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak bazı varsayımlar ve türetmeler yapılarak Freundlich eşitliği elde edilmiştir. Freundlich, çözeltideki maddelerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/L)

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g) (Deneysel olarak hesaplanır).

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izotermine yukarıdaki eşitliğin her 2 tarafının logaritması alındığında aşağıdaki logaritmik eşitlik elde edilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

$\log q_e$  değerlerinin  $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe geçirilmesiyle  $k_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta  $\log q_e$ 'yi ve eğimi  $1/n$  değerini verir.  $n > 1$  değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [26].

Bir adsorpsiyonun hangi izoterme göre gerçekleşeceğini saptanabilmesi için deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerinin tüm izoterm denklemlerine ayrı ayrı uygulanıp grafiğe geçirilmesi gerekir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısının 1'e yakın olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ancak bununla birlikte adsorpsiyon bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir.

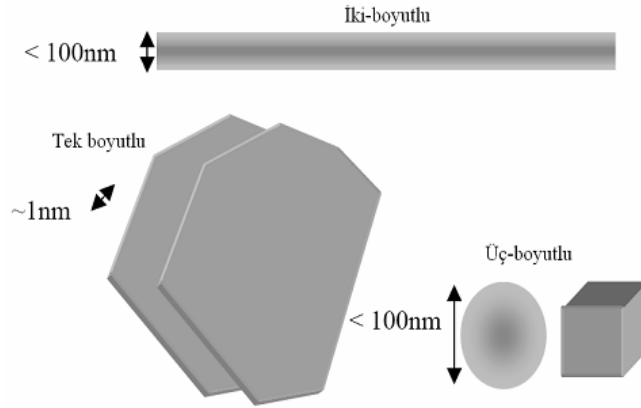
## 2.2. Kompozit ve Nanokompozitler

Kompozitler, istenen amaç için tek başlarına kullanılmaları uygun olmayan farklı 2 veya daha fazla malzemenin belirli şart ve oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelerdir. Kompozit malzemeler, matris olarak adlandırılan ve hacimce daha fazla olan sürekli bir faz ile bunun içinde dağılmış olan ve takviye bileşeni olarak isimlendirilen süreksiz bir fazdan oluşmaktadır. Kalsiyum karbonat, mika, talk ve çeşitli mineraller dolgu yani takviye malzemesi olarak polimer kompozit hazırlamada kullanılmaktadırlar. Kompozit içindeki dolgu malzemesi mikron boyutunda dağıtılarak elde edilen malzemeye "mikrokompozit" adı verilir. Ancak mikrokompozitlerde mikron boyutundaki dolgu malzemesinin partikülleri arasında güçlü bir etkileşim söz konusudur. Bu güçlü etkileşim bu maddelerin polimer matrisi içinde dağılımlarında aglomerleşmeye ve dolayısıyla mekanik özelliklerde azalmaya neden olur [27].

Nanokompozitler ise özellikle son yıllarda büyük önem kazanan nano boyutlu tabakasal silikat killeri gibi çeşitli inorganik dolgu maddelerinin polimer matris içinde nanometre boyutunda dağıtılması ile elde edilen malzemelerdir [28-29]. Nanokompozitlerin içinde dağılmış olan parçacıklar nano ölçekteki boyut sayısına göre sınıflandırılabilir [30] (Şekil 2.11).

1. Üç boyutta da nanometrik seviyede olan 'izometrik' nano-dolgular.
2. Nanotüpler gibi iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük olan nano-dolgular.
3. Sadece tek boyutta nanometrik seviyede ve diğer boyutlarda bir kaç yüz veya bin nanometre boyutunda olan nano-dolgular (tabakasal silikatlar).

Polimer nanokompozitler; polimer matris içinde dağıtılmış en az bir boyutu nanometre ölçeğinde olan inorganik veya organik takviye malzemelerinden (amorfl silika, silika tanecikleri, selülozik lifler, zeolitler, kil kristalleri ve tabakalı silikatlar vb.) oluşmaktadır. Nano boyuta sahip parçacıklarla takviye edilmiş polimer nanokompozitleri, saf haldeki polimerlerle veya geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldıklarında mekanik, ısıl ve optik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Polimer matris içinde takviye malzemesi olarak dağıtılan tabakasal silikatlar, organik-inorganik nanokompozit oluşumunda yaygın olarak kullanılan nano-dolgulardır. Tabakasal silikatlar inorganik dolgu malzemeleridir ve burada en önemli nokta, polimer matris ile takviye malzemesinin arasında etkileşimin olabilmesi için organik polimer matris ile kullanılan inorganik dolgu malzemelerinin uyumlu olma zorunluluğudur. Genellikle kullanılan nano-boyutlu dolgular hidrofilik, polimer matrisler ise hidrofobiktir. Aralarında uyumluluğun sağlanması için dolgu malzemesinin modifikasyonu gereklidir [31-32]. Bu projede kullanılan nano boyutlu takviye malzemesi tabakasal silikatlardır.



**Şekil.2.11:** Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi [31].

### 2.2.1.Tabakasal Silikat Killeri:

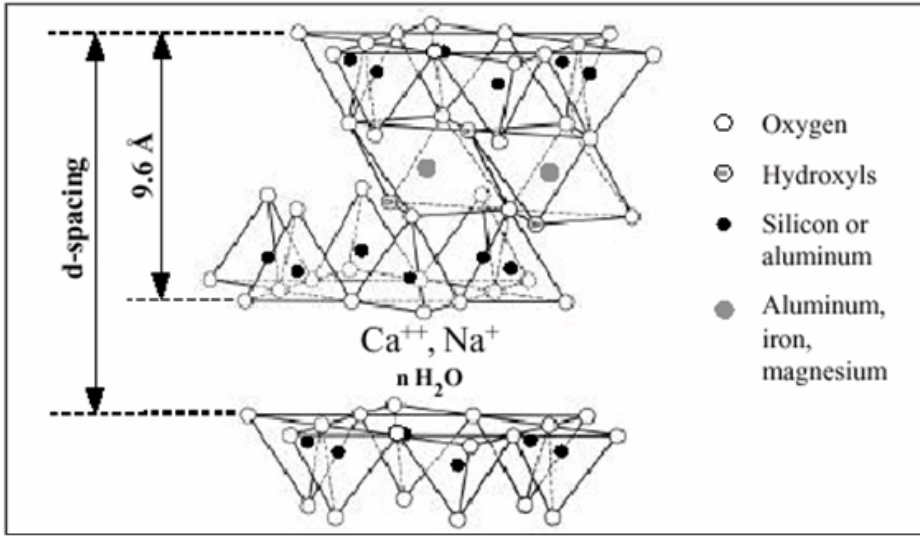
Nanokompozit eldesinde yaygın olarak kullanılan nano boyutlu ve tabaka formundaki killeri 2:1 filossilikatlar (Tablo.1.1) olarak bilinen tabakasal silikat ailesindedir. Bunlar arasında montmorillonit, magadite, laponit ve flohektorit gibi doğal ve sentetik tabakasal silikatlar polimer nanokompozitlerin sentezinde başarı ile kullanılmaktadır.

**Çizelge.2.2 : En çok kullanılan 2:1 filossilikatların kimyasal yapısı [32].**

2:1 phyllosilicate	General formula
Montmorillonite	$M_x[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Hectorite	$M_x[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_x[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
M = monovalent charge compensating cation in the interlayer x = degree of isomorphous substitution (between 0.5-1.3)	

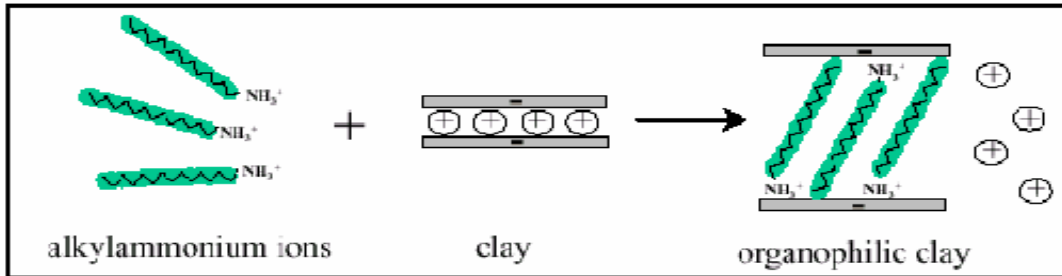
Sunulan bu tez kapsamında hazırlanan nanokompozit hidrojelilerin sentezinde de kullanılan montmorillonit (MMT) tabakalar arası açılabilen, simektit ailesine mensup, volkanik kayalardan elde edilebilen bir kildir. Doğal montmorillonit saf olmayıp, yapısında değişen miktarlarda kristobalit, zeolit, karamika, kuartz, feldispat, zirkon ve volkanik taş bulundurabilmekte, bu nedenden dolayı kullanılmadan önce saflaştırma aşamasından geçmesi gerekmektedir [32].

Montmorillonit'in yapısı, Şekil 2.12'de gösterilmiştir. MMT'nin kristal yapısı veya tabakası, iki tetrahedral katmanı ile bir oktahedral katmanın birleşmesinden meydana gelir. Tetrahedral bir katman, merkezinde bir silisyum atomu bulunan ve bu atomun dört oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş bir düzgün dörtyüzlüdür ve ortak oksijen atomlarıyla oktahedral katmana bağlıdır. Oktahedral katman ise merkezinde bir alüminyum veya magnezyum bulunan ve bu atomun dört ya da altı oksijen atomuyla çevrilmesiyle oluşmuş düzgün sekizyüzlüdür. MMT kilinin bir tabakasının kalınlığı yaklaşık 1 nanometredir ve tabakalar düzenli bir şekilde istiflenmiştir [32].



**Şekil.2.12:** Montmorillonit kilinin yapısı [33].

MMT nin tabakaları arasında “galeri” adı verilen angstrom (Å) mertebesinde boşluklar vardır. Bununla birlikte bu tabakaları bir arada tutan Van der Waals gibi zayıf fiziksel etkileşimler söz konusudur. Bu tabakalar normal durumda birbirine çok yakındır. Hidrofilik karakterde ve istiflenmiş tabakalar halinde bulunan bu dolgu malzemeleri nanokompozit hazırlanmasında fazlaca başarılı olamaz. Nanokompozit oluşturabilmesi için tabakaların yeteri derecede açık olması gereklidir. Bu da ancak kilin modifikasyonu ile mümkündür. Bu işlem için “interkelant” olarak da adlandırılan bir uyumlaştırıcı ajan kullanılır. Bu ajan hem hidrofilik hem de organofilik kısma sahiptir. Bu uyumlaştırıcı madde iyon değişirme mekanizması ile hidrofilik kısmından kil yüzeyine tutunarak, kili modifiye edip organofilik hale getirir. Böylece kil, organik bir matris ile daha uyumlu bir hale de gelmiş olur. (Şekil.2.13)



**Şekil.2.13:** Alkilamonyum iyonları ile kil tabakaları arasındaki katyon-yerdeğiştirme prosesi [34].

Kil tabakaları arasındaki inorganik iyonlarla kolayca yer değiştirebildiği için alkil amonyum iyonlarının kullanımı oldukça yaygındır. Burada apolar alkil zincirleri,



silikat tabakaları arasındaki etkileşimi azaltarak tabakalar arasındaki mesafenin (d-açıklığı) artmasını sağlar. Buna “delaminasyon” adı verilir. Tabakalar arasındaki mesafenin artması da monomer veya polimerin daha rahat bir şekilde galeriler içersine girmesine katkıda bulunur [34].

Organofilik MMT kili etmede kullanılan diğer bir uyumlaştırıcı ajan ise silan kaplama malzemeleridir. Bu silan kaplama ajanının fonksiyonel grubu olan silanol gruplarının kil yüzeyindeki hidroksiller ile siloksan bağı oluşturarak dolgu yüzeyinde bir tabaka meydana getirmesi ile kil yüzeyi organofilik kılınır [35-36].

Sunulan bu tez kapsamında sentezlenen nanokompozit hidrojelde dolgu malzemesi olarak kullanılan MMT kili, bir mikroalg türü olan Spirulina ile modifiye edilerek organofilik hale getirilmiş ve polimerizasyon reaksiyonundan önce tabakalar arasındaki mesafe arttırılmıştır. Ancak bu modifikasyon yukarıda bahsedildiği gibi bir iyon yerdeğiştirme ile değil fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştirilmiştir.

### **2.3. Polimer Nanokompozit Hidrojeller**

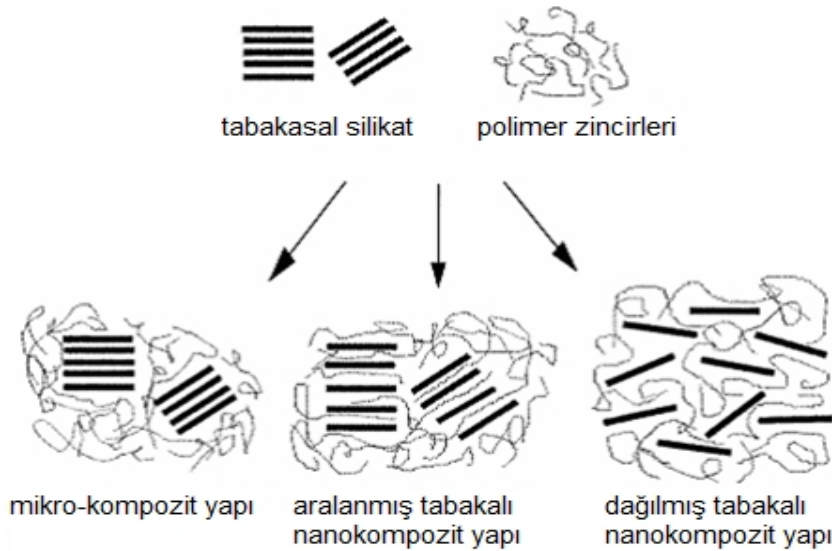
Hidrojellerin birçok alanda kullanıma uygun özellikleri bulunmasına karşın, mekanik dayanımları oldukça düşüktür. Bu durum hidrojellerin kullanımında bazı kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu kısıtlamaların önüne geçmek amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli kil minerallerinin polimer hidrojel matrisi içine eklendiği polimer nanokompozit hidrojeller sentezlenmiştir ve bu şekilde hidrojellerin mekanik dayanımları arttırılmıştır. Polimer-kil nanokompozit hidrojelleri hazırlamanın çıkış noktası hidrojellerin mekanik dayanımlarını arttırmak için olmuştur, ancak bununla birlikte su içinde şişme, ağır metal ve boyar maddelerin sudan ayrılması gibi işlemlerde de saf hidrojellere göre daha iyi bir performans sergilemektedirler.

#### **2.3.1. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozit Yapısı**

Bu projede hazırlanan hidrojeller nanokompozit yapısında olduğundan bu bölümde polimer-kil nanokompozit yapılarından bahsedilmiştir. Polimer-kil kompozit yapısı 3 şekilde bulunabilir (Şekil.2.14).

Bahsedilen bu yapılardan hangisinin elde edileceği, silikat tabakalarının arasına giren monomer veya polimer miktarına ve kilin matris içinde nasıl dağıldığına göre değişiklik gösterir [32].

Polimer ve organofilik kilin birbiriyle yeterince etkileşmediği durumda, polimer zincirlerinin silikat tabakaları arasına girmesi pek mümkün olmaz ve silikat tabakaları istiflenerek yığın halinde bir yapı oluşturur. Bu şekilde nanokompozit yapı oluşmaz ve sonuçta mikro-kompozit yapısı meydana getirir. Polimer zincirlerinin tabakalar arasına girmesi durumunda ise tabakalar arasındaki uzaklık artar ve nanokompozit yapılar oluşur. Burada iki durum söz konusudur: Aralanmış tabakalı (interkele) ve Dağılmış tabakalı (eksfoliye) nanokompozit yapıları. Aralanmış tabakalı nanokompozitlerde polimer zincirleri tabakalar arasına girmeyi ve aralarındaki mesafeyi arttırmayı başarmıştır. Dağılmış tabakalı (eksfoliye) nanokompozitlerde ise, kil tabakaları arasındaki düzenli yapı tamamen bozulmuştur ve kil tabakaları düzensiz bir şekilde dağılmış ve tabakalar maksimum açılma göstermiştir. Eksfoliye nanokompozit yapısında polimer – tabakasal silikat ara yüzey etkileşimleri çok yüksektir. Eksfoliye nanokompozitlerin fiziksel özellikleri, aynı oranda polimer/tabakasal silikat miktarına sahip düzenli (aralanmış tabakalı) yapılara göre daha yüksektir [32]. Polimer nanokompozitlerin ayrıca, iki yapısal morfolojiyi de içeren kısmen interkele veya kısmen eksfoliye yapısı oluşturması da muhtemeldir.

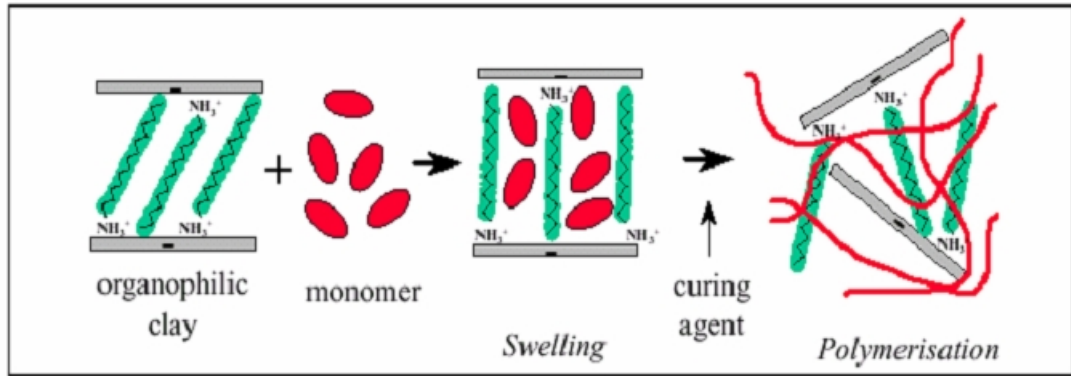


**Şekil.2.14:** Polimer ve tabakasal killerin etkileşimi ile farklı kompozit yapıları [32].

### 2.3.2. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozit Sentezi

Polimer nanokompozit hidrojellerini sentezlemek için genelde, polimer nanokompozit hazırlama yöntemlerinden in-situ (eş-anlı) yöntemi kullanılmaktadır.

Polimer-tabakasal silikat nanokompozitleri, sıvı monomer içinde silikat tabakalarının şişmesine dayanan eş-anlı (in-situ) bir polimerizasyon yöntemi ile sentezlenir (Şekil.2.15). Monomerler organofilik killerin arasına girerek tabakalar arası uzaklığı arttırmaları. Polimerizasyonun başlaması için ısı ve uygun bir başlatıcı, çapraz bağlı ağ yapı elde etmek için de uygun bir çapraz bağlayıcı kullanılır ve polimerizasyon reaksiyonu silikat tabakalarının arasında gerçekleşir.



Şekil.2.15: In-situ polimerizasyon tekniği ile nanokompozit hidrojel sentezi [35].

### 2.3.3. Polimer-Tabakasal Silikat Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu

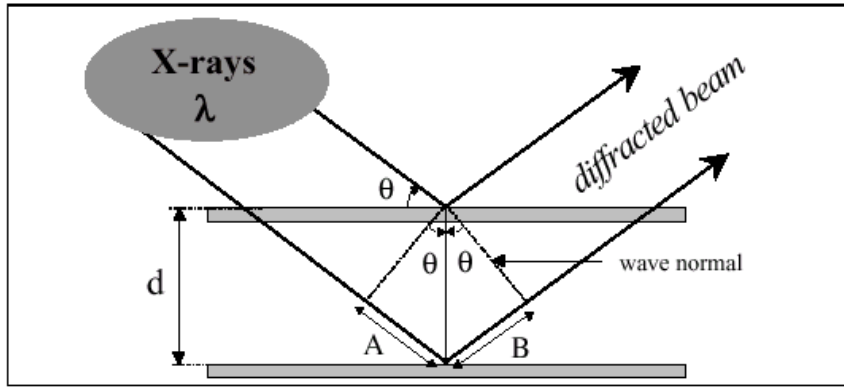
Bir polimer nanokompoziti karakterize eden en önemli özellikler, kil tabakalarının aralarındaki mesafe ve bu tabakaların polimer matrisi içindeki dağılımıdır.

Yukarıda bahsedilen kil tabakaları arasındaki mesafenin ve bu tabakaların polimer matrisi içindeki dağılımının analizleri X - Işını difraksiyonu (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile saptanır.

#### 2.3.3.1 X-Işını Difraksiyonu (XRD)

X - Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın, kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X - ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırması esasına

dayanır. X - ışını kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. Malzemeye gelen X - ışını demetlerinin bir kısmı absorbe edilirken bir kısmı da dağılmaya uğrar (Şekil 2.16). XRD, nanokompozitlerin yapılarını ortaya koymak için kullanılan genel bir tekniktir. Bu teknik sadece polimerlerin interkele ve eksfoliyeye yapıları saptamak için kullanılmaz, aynı zamanda tabakasal silikatların hidrofilik ve organofilik haldeki tabakalar arası mesafelerinin ölçümünde de kullanılır.



Şekil.2.16: X-ışını difraksiyonunun şematik gösterimi [36].

X - ışını kırınımı yönteminde, kristal düzendeki tabakalar arası uzaklık ile difraksiyon açısı arasındaki ilişki “Bragg” kuralı gereği aşağıdaki denklem ile gösterilir (Denklem 7):

$$n.\lambda=2.d.\sin\theta \quad (7)$$

Bu bağıntıda,  $\lambda$ , difraksiyon deneyinde kullanılan X-ışınının dalga boyunu,  $d$  tabakalar arası uzaklığı,  $\theta$  ise ölçülen difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Dağılmış tabakalı (interkele) sistemlerde, tabakalar periyodik olarak düzenlenmiştir. Bu nedenle kil tabakaları arasındaki genişleme XRD yöntemiyle incelenebilir. Kil galerilerine polimer girişi artarsa, kil tabakaları arasındaki uzaklık ( $d$  - açıklığı) artar ve XRD difraktogramlarında, silikat tabakalarına ait kristal pik daha düşük difraksiyon açısı değerlerine kayar. Dağılmış tabakalı (eksfoliyeye) sistemlerde ise, kil tabakaları, polimer matrisinde rastgele dağılmıştır ve X - ışını difraktogramında bir kristal pik

gözlenmez. Ayrıca, her iki yapıda içinde barındıran ara organizasyonlarda gözlenebilir ve bu durumda göreceli daha geniş ve küçük bir difraksiyon piki elde edilir [32].

### **2.3.3.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)**

XRD yöntemi, eksfoliyeli nanokompozit yapısı söz konusu olduğunda, silikat tabakalarının dağılımını incelemede yeterli olmamaktadır. XRD difraktogramında difraksiyon piklerinin gözükmemesi, sadece tam bir delaminasyondan değil aynı zamanda belli bir düzendeki kil tabakalarının d - açıklığının çok büyük (8 nm'den büyük) olması durumundan da kaynaklanabilir. Bu nedenle XRD yanında, geçirimli elektron mikroskobu da tamamlayıcı bir teknik olarak nanokompozit yapılarının karakterizasyonunda kullanılmaktadır [32].

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ışık yerine elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. Malzeme içinden yüksek enerjili elektronların geçirilmesi prensibine dayanır. TEM, yüksek elektron ışını saçan bir katot ve düzenleyici bir manyetik lensten oluşur. Kısmen iletilen elektron ışınları çok ince olan katı numunenin (50 – 200 nm) iç yapısı ile ilgili bilgiler verir. TEM analizi yapılacak numune, ışınların kolaylıkla etki edebilmesi için ince olmalı ve yüksek vakuma dayanıklı olmalıdır.

## **2.4. Hidrojel ve Nanokompozit Hidrojellerin Metal İyonu Giderilmesinde Kullanımı**

Atıksulardan ağır metal giderimi giderek artan öneme sahip bir konu olduğundan, literatürde bu konu ile ilgili çok sayıda bilimsel çalışma karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmalarda çeşitli malzeme ve metodlar denenmekte ve en etkin, kullanım açısından en uygun olan malzeme ve metodlar araştırılmaktadır. Diğer saflaştırma metodlarının yanısıra adsorpsiyon yöntemi ile ilgili de çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Adsorpsiyon yönteminin diğer su saflaştırma yöntemlerinden çeşitli bakımdan üstünlükleri bulunmaktadır. Maliyetinin az ve kullanımının pratik olması ilk sayılabilecek avantajlarını oluşturmaktadır.

Yukarıda bahsedildiği üzere hidrojeller ağır metal adsorplama konusunda kullanılan en iyi bilinen malzemelerden biridir. Hidrojellerin ağır metal adsorpsiyonu konusunda

yapılan çalışmalardan biri Kaşgöz ve grubuna aittir [4]. Bu çalışmada akrilamit-maleik asit (AAM - MA) hidrojjellerinin  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  adsorpsiyonu incelenmiş ve hidrojjelin  $Pb^{+2}$  iyonuna karşı daha seçimli davrandığı bulunmuş ve hidrojel içindeki asit bileşenin artmasıyla bu seçimliliğin de arttığı gözlenmiştir. Rejenerasyon çalışmaları sonucu hidrojjelin yaklaşık % 95 oranında rejenere edilebildiği ve bu sayede tekrar tekrar kullanılabilceği ortaya konulmuştur [4].

Hidrojjellerin metal adsorpsiyonu üzerine yapılan bir diğler çalışmada da poli(N,N-dimetil-amino etil metakrilat) (Poli(DMAEMA) ) hidrojjellerinin  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  metal iyonlarını adsorpsiyonu incelenmiş, metal iyonlarının kendi içlerinde farklı oranlarda adsorplandığı ve  $Cu^{+2} > Zn^{+2} \approx Co^{+2} > Pb^{+2}$  ve  $Pb^{+2} \gg Ni^{+2} > Cd^{+2}$  şeklinde bir sıralama olduğu ortaya çıkarılmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri incelendiğinde Langmiur tipinde adsorpsiyon izotermelerinin olduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyonun pH'a duyarlı olduğu ve maksimum metal adsorpsiyonunun pH=2'de gerçekleştiği gösterilmiştir [5].

Gürdağ ve grubunun 2008'de yaptıkları bir çalışmada da, adsorplayıcı madde olarak poli(2-akrilamido-2- metil-1-propan sülfonik asit-co-itakonik asit) P(AMPS-co-IA) hidrojjelleri kullanılmış ve bu hidrojjelin  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. P(AMPS) hidrojjelleri için  $Cd^{+2} > Pb^{+2} > Cu^{+2}$  metal iyonu adsorpsiyonu sıralaması elde edilirken, P(AMPS-co-IA) için ise  $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2}$  sıralaması kaydedilmiştir [6].

Aynı grubun 2009'da yaptığı bir başka çalışmada da poli(akrilikasit-ko-metakrilamit) hidrojjellerinin  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  iyonlarını adsorplaması incelenmiş ve  $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2}$  adsorpsiyon sıralaması elde edilmiştir. Poliakrilamit içine metakrilamit monomerinin eklenmesiyle, hidrojjellerin  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarını adsorplama kapasitesinin azaldığı gözlenmiş, buna karşılık  $Cd^{+2}$  adsorplanmasında bir değişikliğe rastlanmamıştır [7].

Diğler taraftan nanokompozit hidrojjeller de metal adsorplama konusunda çoğunlukla hidrojjellerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu çalışmalardan biri Kaşgöz ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Sözkonusu çalışmada akrilamit (AAm), 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit sodyum tuzu ve montmorillonitin (MMT) kullanılarak hazırlandığı nanokompozit jelleri ile  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  iyonlarının adsorplanma dereceleri incelenmiş ve hidrojele % 10 oranında kil eklenmesinin metal

adsorpsiyonunu önemli derecede arttırdığı rapor edilmiştir [8]. Bir başka çalışmada da Akkaya ve grubu poli(akrilik asit-maleik asit), poli(akrilik asit-maleik asit)/ bentonit ve poli( akrilik asit-maleik asit)/zeolit kompozit hidrojelleri ile  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonunu incelemiş ve elde ettikleri sonuçlardan bentonit ve zeolitin  $Pb^{+2}$  adsorpsiyonu arttırdığını ortaya çıkarmıştır [9].

Nanokompozit hidrojellerin metal adsorplama yeteneklerinin incelendiği bir başka çalışmada ise Zhu ve grubu montmorillonit/poli(akrilik asit-ko-akrilamido-2-metik-1-propan sülfonik asit) nanokompozit hidrojelinin sentezlemiş ve  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu malzemenin metal adsorplama sıralaması  $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2}$  sıralamasına göre olup, 1 gram nanokompozit hidrojelin 211 mg  $Ni^{+2}$  ve 1626 mg  $Pb^{+2}$ 'yi adsorpladığı rapor edilmiştir [10].

Zhu ve grubunun yaptığı bir başka çalışmada ise poli(metakrilamit-ko-akrilikasit)/MMT nanokompozit hidrojellerinin  $Cu^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  için adsorplama kapasiteleri değişen MMT oranlarına göre incelenmiş, maksimum adsorpsiyonun % 3 MMT oranında sağlandığı rapor edilmiştir [11].

Nanokompozitlerin metal adsorpsiyonu ile ilgili gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise nişasta-graft-akrilik asit/montmorillonit nanokompozit hidrojellerinin  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  adsorpsiyonları araştırılmış ve  $Cu^{+2}$  metalinin  $Pb^{+2}$  iyonuna göre daha çok adsorplandığı saptanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyonun Freundlich tipinde olduğu ortaya konulmuştur [12].

Bu projede sentezlenen polimer nanokompozit hidrojellerinde de MMT tabakasal silikat dolgusu kullanılmıştır. MMT kilini modifiye etmek için kullanılan kullanılan Spirulina mikroalg'in yapısı, protein, polisakkarit ve yağlardan oluşmaktadır. Şekil 2.17'de Spirulina mikroalg'in mikroskopik görüntüsü verilmiştir. Spirulina yapısında amino, hidroksil, karboksil ve sülfat grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplar taşımaktadır. Bu grupların vasıtasıyla Spirulina atık sularda metal adsorplama konusunda oldukça yeteneklidir ve bu konuda literatürde pek çok çalışma yer almaktadır [37].



**Şekil.2.17:** Spirulinanın mikroskopik görüntüsü [42].

Spirulina ülkemizde çok yaygın olmamakla birlikte özellikle yurtdışında sağlıklı gıda olarak çeşitli şekillerde tüketilmektedir.

Diğer taraftan kozmetik ve yanık tedavisinde de başarıyla kullanılmaktadır. Spirulinanın bir diğer ve en önemli uygulamalarından biri de atık suların arıtılma prosesidir. Algler, besin olarak suda bulunan nitrat, fosfat, amonyum gibi tuzları kullanırlar. Bu nedenle sulardaki organik kirliliğin giderilmesinde başarıyla uygulanmaktadır. Diğer taraftan yapısında yukarıda sözü edilen çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olması ve mikroskopik yapısının ağyapı şeklinde olması nedeni ile pek çok ağır metal ve boyar maddeleri de sudan uzaklaştırmada etkin bir şekilde kullanılmaktadır [38].

Bu tez kapsamında ilk kez, hem hidrofilik hem de organofilik kısımlarının bulunması dolayısıyla Spirulinanın bir kil modifikasyon ajanı olarak görev yapabileceği düşünülmüş, MMT kilinin modifikasyonunda kullanılmış ve sonuç olarak MMT'nin organofilik hale getirilmesinde ve tabakalar arasındaki mesafenin artmasında başarılı sonuçlar alınmıştır [39].



### **3. DENEYSEL YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Malzemeler**

Akrilamit (AAM) monomeri, amonyum persülfat başlatıcı (APS) ve sodyum metabisülfid (SMBS) katalizörü Merck (Darmstad, Almanya) firmasından temin edilmiştir ve alındığı şekilde kullanılmıştır. N,N-metilen bis-akrilamit (BAAm) çapraz bağlayıcı, potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) ve difenil karbazid Aldrich Chemicals (Milwaukee, Amerika) firmasından satın alınmıştır. Bir mikroalg olan Spirulina, Egert Doğal Ürünler Ltd. (İzmir, Türkiye) firmasından satın alınmıştır. Sodyum montmorillonit (NaMMT) kili (Nanofil 1080) Süd Chemie (Moosburg, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

#### **3.2. Na-Montmorillonit (Na-MMT) Kilinin Spirulina ile Modifikasyonu**

2 gram NaMMT ve 0.1 gram Spirulina, sırasıyla 300 ml ve 200 ml deiyonize su içinde ayrı ayrı 50 °C’de ve 1 saat süreyle dağıtıldı. Daha sonra Spirulina çözeltisi, MMT kili çözeltisine ilave edildi. Çözelti toplam hacmi 600 ml’ye tamamlandıktan sonra, 50°C’de 4 saat karıştırıldı ve modifiye edilmiş MMT kili (Sp-MMT) santrifüj işlemi ile çöktürüldü. Elde edilen organofilik MMT (Sp-MMT) deiyonize su ile yıkandıktan sonra 50°C’de 48 saat vakum altında kurutuldu.

#### **3.3. Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Eş-Anlı Polimerizasyon Yöntemi ile Sentezi**

PAAm nanokompozit hidrojelleri, suda şişmiş MMT killeri ve organik çapraz bağlayıcısı (BAAm) varlığında in-situ (eş anlı) serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. Farklı miktarlarda (ağırlıkça % 1, % 2 ve % 3) NaMMT veya Sp-MMT killeri, 10 ml deiyonize su içinde dağıtıldı. Daha sonra, 0.572 gr AAm monomeri ve BAAm çapraz bağlayıcı (molce % 1 oranında) çözeltiye ilave edilerek çözümleri sağlandı. Monomer ve çapraz bağlayıcı çözüldükten sonra, redoks başlatıcı sistemi;

SMBS (molce % 0.1 oranında) ve APS (molce % 0.3 oranında) ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı. Hidrojeller cam tüplerde sentezlendi. Polimerizasyon su banyosunda 35 °C'de gerçekleştirildi ve reaksiyonun tamamlanması için 48 saat bekletildi. Süre bittikten sonra, cam tüpler kırılarak hidrojeller bir behere alındı ve reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için bol su ile yıkandı. Daha sonra yeni su eklenerek oda sıcaklığında hidrojellerin maksimum şişme denge değerlerine ulaşması sağlandı.

Elde edilen nanokompozit hidrojeller, dolgu çeşidi ve yüzdesine göre H-XNaM ve H-XSpM şeklinde isimlendirildi. X, nanokompozit hidrojel sentezinde kullanılan NaMMT veya Sp-MMT yüzdesine karşılık gelmektedir.

### **3.4. Poliakrilamit (PAAm) Nanokompozit Hidrojellerin Karakterizasyonu**

NaMMT kilinin ve organofilik silika katmanlarının (Sp-MMT) ve kuru haldeki nanokompozit hidrojellerin, kil tabakaları arasındaki temel açıklığının veya uzaklığının ölçümü (001 kristal düzlemindeki pik pozisyonlarına karşılık gelen), X - ışını difraksiyonu (XRD) (Rigaku D/Max-Ultimate difraktometre,  $\text{CuK}_\alpha$  ışınması,  $\lambda = 1.54\text{\AA}$ , Rigaku, Tokyo, Japan) tekniği ile 2 °/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirildi.

Nanokompozit hidrojellerin yapısal morfolojik karakterizasyonu X-Işını Difraksiyonu (XRD) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile araştırıldı. TEM analizi, JEOL 2100F marka (Jeol, Tokyo, Japonya) cihaz kullanılarak 200 kV da gerçekleştirildi. Nanaokompozit hidrojel örnekleri, sıvı azot altında öğütülerek, etanol içinde ultrasonik banyoda dağıtıldı. Daha sonra bu çözeltiden bir damla Cu-grid üzerine

damlatılarak, TEM incelemesinden önce, ince bir film elde etmek için oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

Liyofilizatörde kurutulmuş nanokompozit hidrojellerin morfolojik analizleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizi (ESEM-FEG ve EDAX Philips XL-30, Philips, Hollanda) ile elde edildi.

Spirulinanın MMT kili katmanları ile etkileşimi ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile de kanıtlandı. NaMMT ve Sp-MMT killerinin TGA (Seiko TG/DTA 6300, Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japonya) analizleri 30 °C ile 700 °C aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapıldı.

PAAm nanokompozit hidrojellerinin ısıl kararlılık testleri de, TGA yöntemi ile 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapıldı. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri ise DSC Q200 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) cihazı ile azot atmosferi altında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC ölçümleri ile hidrojellerin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) ölçüldü.

Liyofilizatörde kurutulan, suda şişmiş nanokompozit hidrojellerin sabit sıcaklıkta ve su içindeki şişme davranımları, zamana bağlı kütle değişim eğrileri ile gravimetrik ölçümlerle izlendi ve denge şişme oranları saptandı. Ölçümler 25 °C'de su banyosunda gerçekleştirildi. Örneklerin su tutma kapasiteleri, belli zaman aralıklarında su içinden çıkarılan örneklerin tartılması ve dengedeki % şişme değeri (S %) olarak aşağıdaki denklem ile hesaplandı:

$$S \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (8)$$

$m_t$  = t anında suda şişmiş hidrojel kütlesi

$m_0$  = kuru hidrojel kütlesi

Hidrojellerin metal adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon izotermi UV/VIS ölçümleri ile saptandı. Liyofilizatörde kurutulmuş 0.05 ve 0.1 gram arasında değişen ağırlıktaki hidrojeller, dört farklı Cr<sup>6+</sup> konsantrasyonundaki (200, 300, 400 and 500

ppm) 100 ml'lik çözeltilere ayrı ayrı konuldu. Belli zaman aralıklarında (15, 30, 60, 120 ve 180 dakika) bu metal çözeltilerinden 10 ml'lik örnekler alındı ve UV analizleri, bir UV-VIS spektrofotometre cihazı (Optizen Pop Spectrophotometer, single beam optics, Daejon, Güney Kore) ile Difenil Karbazid 3500-Cr yöntemi [40] kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler, Cr<sup>6+</sup> nın sulu çözeltideki absorpsiyonunun maksimum olduğu 540 nm'de yapıldı. Örnek çözeltilerindeki Cr<sup>6+</sup> iyon konsantrasyonları UV-VIS ölçümleri ile elde edildi.

Daha sonra, 1 gram hidrojel tarafından adsorplanan Cr<sup>6+</sup> iyon miktarı, yukarıda verilen zaman aralıkları için, çözeltilerdeki başlangıç ve son metal iyon konsantrasyonları arasındaki farktan aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$\text{Adsorpsiyon Kapasitesi (mg Cr}^{6+}\text{/g hidrojel)} = \frac{\sum (C_i - C_f) \times V}{W} * 1000 \quad (9)$$

C<sub>i</sub> ve C<sub>f</sub> sırasıyla, her zaman aralığındaki, çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve son konsantrasyonları (mg Cr<sup>6+</sup> / L).

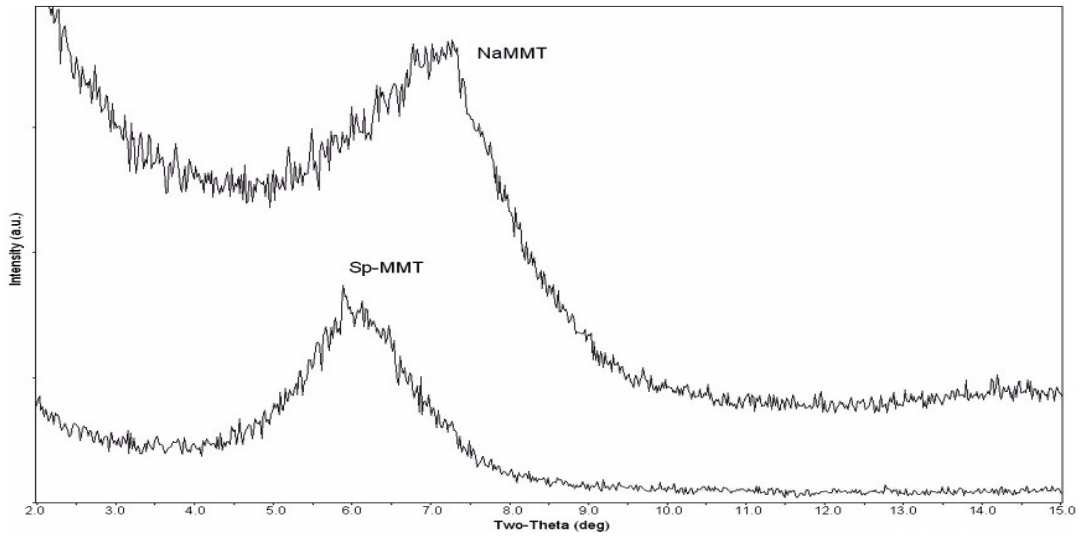
V, metal iyonu çözeltisinin hacmidir (L).

W, deneyde kullanılan kuru hidrojinin kütlesidir (gr).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Organofilik MMT (Sp-MMT) Kilinin Karakterizasyonu

MMT kilinin modifikasyonu X – ışını difraksiyon tekniği ile incelendi. XRD analiz sonuçları tabakalar arası temel açıklığı ya da d-açıklığı değerlerini vermektedir. NaMMT ve Sp-MMT silikat tabakalarının 001 kristal düzleminde olan difraksiyonuna karşılık gelen pikler Şekil 4.1’deki difraktogramda gösterilmiştir. XRD analizi sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. NaMMT için tabakalar arası uzaklık ( $d_{001}$ ) ve difraksiyon açısı ( $2\theta$ ) sırasıyla,  $12.13\text{ A}^\circ$  ve  $7.28^\circ$  olarak bulundu. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi, NaMMT kili için bulunan  $12.13\text{ A}^\circ$ luk tabakalar arası uzaklık değeri, Sp-MMT için  $14.95\text{ A}^\circ$  değerine artmıştır ve difraksiyon açısı  $5.90^\circ$  gibi daha küçük bir değere düşmüştür. Böylelikle, difraksiyon açısının azalması ve tabakalar arası mesafenin artması, organofilik modifikasyonun, yani Spirulina’ın MMT kil tabakaları arasında fiziksel adsorpsiyon ile interkalyasyonunun başarılı olduğunu göstermiştir.



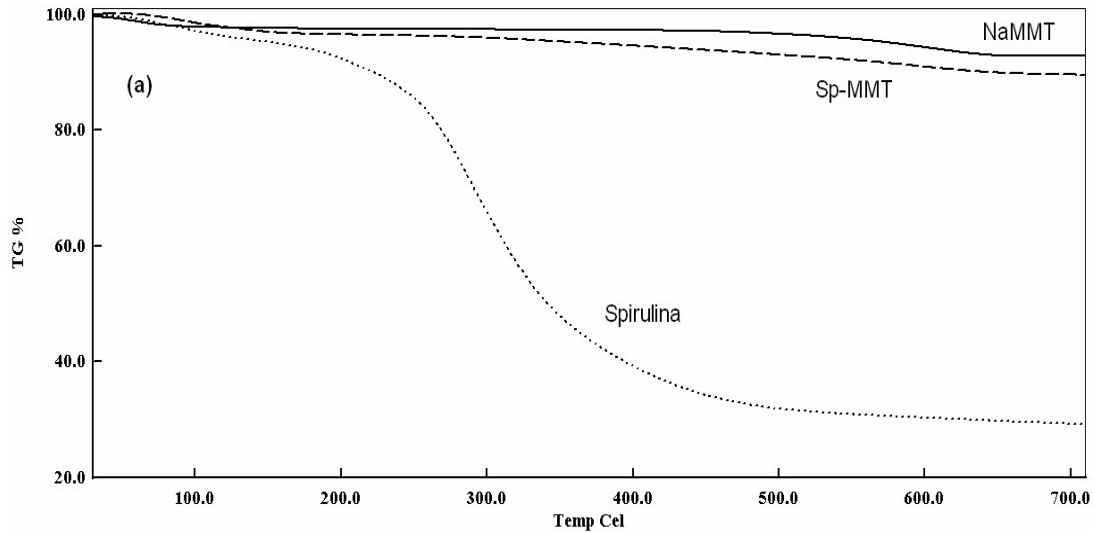
Şekil.4.1: NaMMT ve Sp-MMT kili için X-ışını difraktogramları.

**Çizelge.4.1:** MMT Killerinin ve Nanokompozit Hidrojellerin XRD Analizi.

Malzeme	$d_{001}$ (dolgu), Å <sup>oa</sup>	Malzeme	$d_{001}$ (dolgu), Å <sup>oa</sup>
NaMMT	12.13 (7.28°)	Sp-MMT	14.95 (5.90°)
H-1NaM	Pik Gözlenmedi	H-1SpM	Pik Gözlenmedi
H-2NaM	Pik Gözlenmedi	H-2SpM	17.69 (4.99°)
H-3NaM	Pik Gözlenmedi	H-3SpM	20.65 (4.27°)

<sup>a</sup> Difraksiyon açıları (2 $\theta$ ) parantez içinde verilmiştir.

MMT kili ile etkileşmiş Spirulina mikro yosunun varlığını doğrulayan organofilik modifikasyonunun karakterizasyonu TGA tekniği ile de gerçekleştirildi. Şekil 4.2’de NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina’nın TGA termogramları gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Sp-MMT kili daha düşük bir bozunma sıcaklığı, ve saf haldeki NaMMT ile karşılaştırıldığında, daha yüksek oranda bir ağırlık kaybı sergilemektedir.

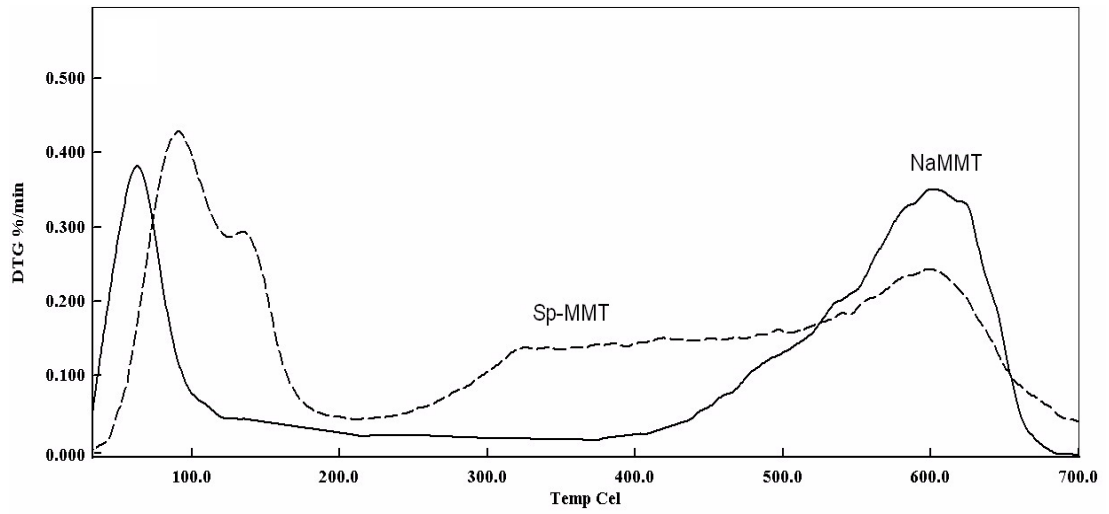


**Şekil.4.2:** NaMMT, Sp-MMT ve Spirulina’nın TGA Termogramları.

Diğer taraftan, Spirulina 335.09 °C gibi bir Td<sub>50</sub> “mid-point” bozunma sıcaklığına (ağırlığının % 50’sini kaybettiği sıcaklık) sahip olup, bu bozunmanın yapısındaki

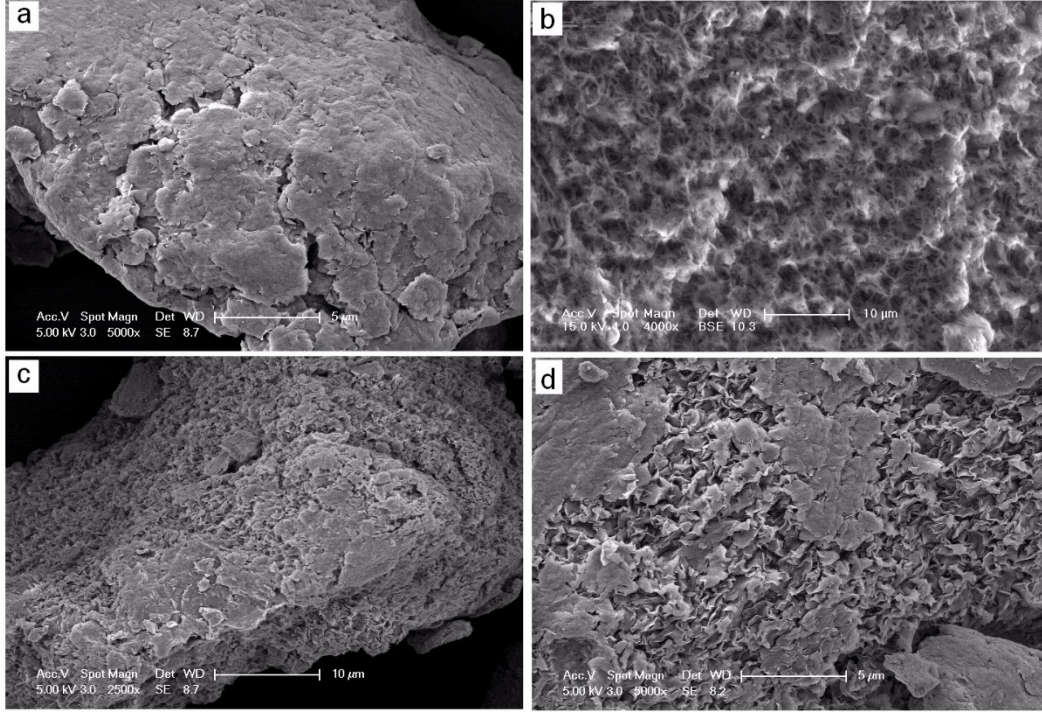
organik grupların bozunmasından kaynaklandığı aşıkardır. Saf haldeki NaMMT kili, su uzaklaşmasına bağlı olarak sadece %7,5'luk bir ağırlık kaybına sahiptir. Modifikasyon sonrası bu kayıp, MMT kilinin tabakaları arasına yerleşmiş veya kilin kenar ve yüzeylerine tutunmuş Spirulina yosununun bozunmasına bağlı olarak yaklaşık % 10.4 olarak bulunmuştur.

TGA analizinin türevsel termogravimetrik eğrileri (Şekil 4.3) incelendiğinde, NaMMT kilinin 60 °C ve 600 °C'de iki farklı ağırlık kaybına sahip olduğu görülmektedir. Bu kayıpların, sırasıyla nemin ve kil galerileri arasındaki kristal suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı muhtemeldir. Diğer taraftan, Sp-MMT kiline ait türevsel termogravimetri grafiği tamamen farklıdır. Sp-MMT, NaMMT ile karşılaştırıldığında, 140 °C'de ve 320-530 °C sıcaklık aralığında maksimum ağırlık kayıpları göstermiştir ve bu farklılığın Spirulinanın organik yapılarının bozunmasından ileri geldiği düşünülmüştür.



**Şekil.4.3:** NaMMT ve Sp-MMT Killerinin Türevsel TGA Eğrileri.

Ayrıca, Şekil 4.4, NaMMT, Spirulina ve Sp-MMT kil yapılarının SEM görüntülerini göstermektedir. NaMMT kilinin pürüzsüz yüzeyi (Şekil 4.4a), üç boyutlu bir ağ yapıya sahip Spirulina (Şekil 4.4b) ile organofilik modifikasyon sonrasında değişmiş ve gözenekli bir pürüzlü yapıya dönüşmüştür (Şekil 4.4c-d). Bu sonuçlar, MMT kilinin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini desteklemektedir.



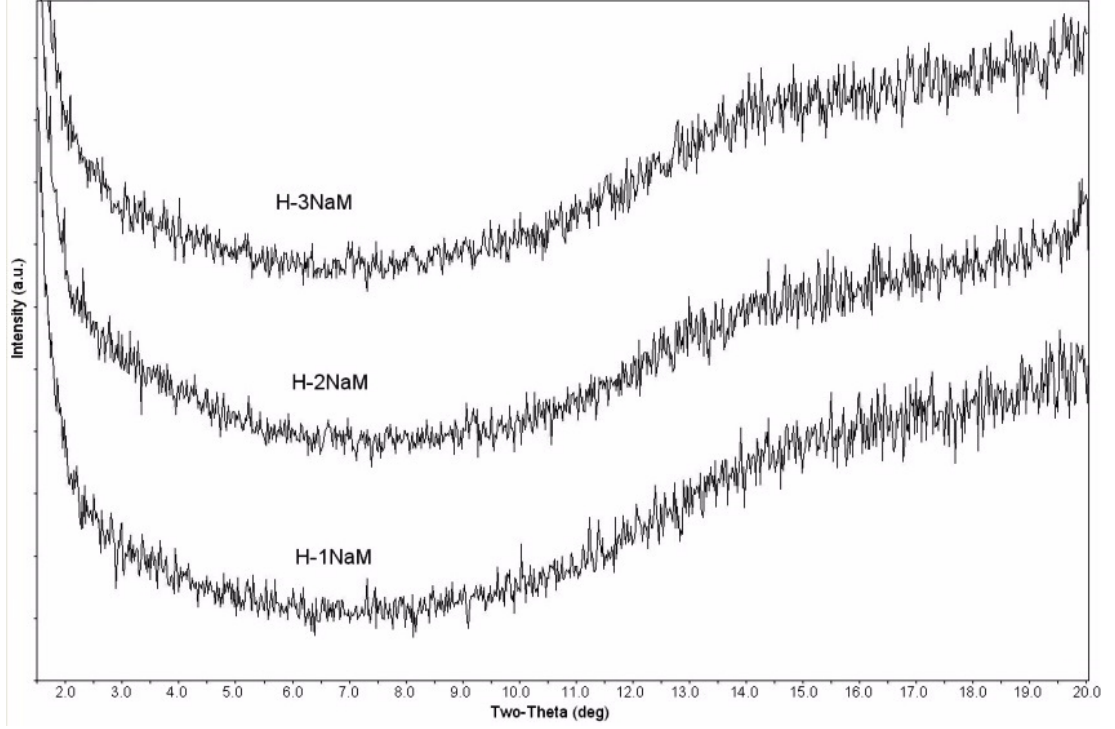
**Şekil.4.4:** (a) NaMMT kili, (b) Spirulina Yapısı ve (c-d) Sp-MMT Kilinin Düşük ve Yüksek Magnifikasyondaki SEM Görüntüleri.

## 4.2. PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Yapısal Karakterizasyonu

### 4.2.1. X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemi

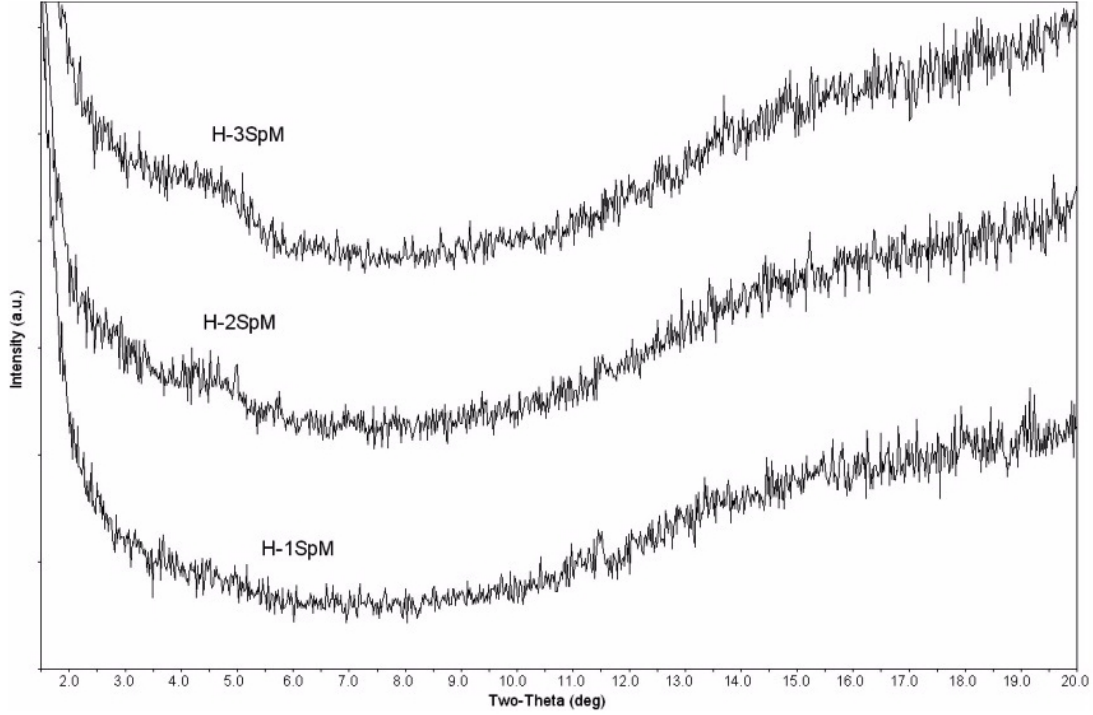
XRD analizi, hazırlanan PAAm nanokompozit hidrojellerin yapısal morfolojisinin araştırılması için kullanıldı. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6, sırasıyla, ağırlıkça % 1-3 oranında NaMMT ve Sp-MMT dolgularının, AAm ve BAAm monomer karışımına ilave edilmesi ile elde edilen H-NaM ve H-SpM nanomompozit hidrojellerinin XRD eğrilerini göstermektedir. Polimer nanokompozit hidrojellerin XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ayrıca Tablo 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.5’den görüldüğü gibi, H-NaM hidrojelleri için, silikat tabakaların 001 düzlemine ait bir kristal pik gözlenmediğinden bu yapıların eksfoliye nanokompozit oluşturduğu söylenebilir [41].





**Şekil.4.5:** H-NaM nanokompozit hidrojenlerin X-ışını difraktogramları.

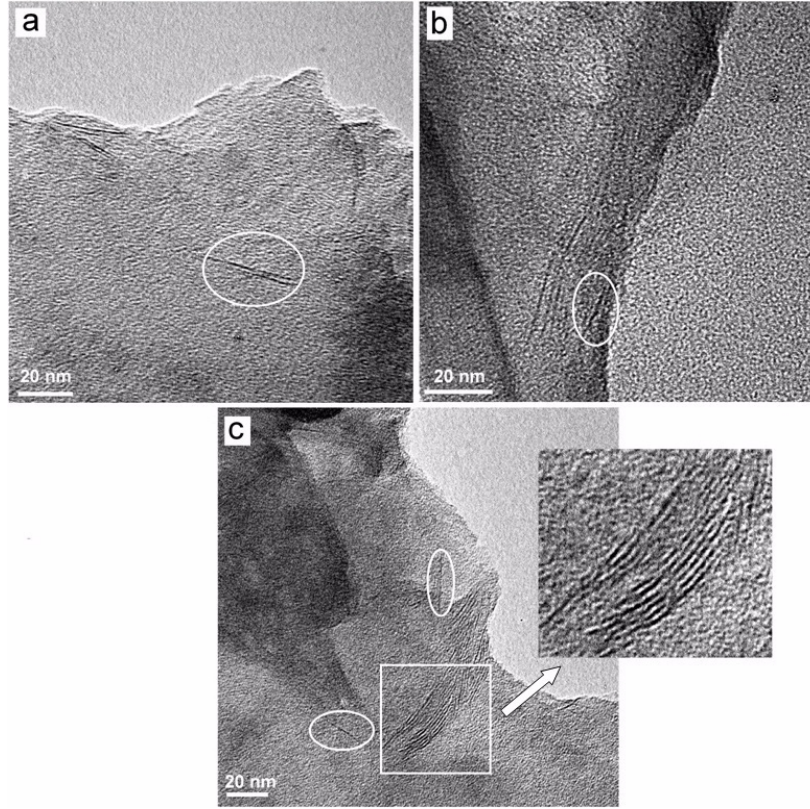
Şekil 4.6 ve Tablo 4.1 incelendiğinde, H-1SpM nanokompozit hidrojen için, 001 kristal pikin gözlenmediği görülmüştür. Bu sonucun, Sp-MMT klinin % 1 dolgulama derecesinde matris içinde daha fazla aralanması ve matris polimer içinde homojen ve ince bir dağılım göstermesinden kaynaklandığı muhtemeldir. Diğer taraftan, H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojenlerinin X - ışını difraktogramında, tabakasal silikatların 001 düzlemindeki difraksiyonuna karşılık gelen ve Sp-MMT kiline göre daha yüksek d-açıklığı değerlerine sahip küçük ve geniş pikler gözlemlendi. Bu piklerin varlığı, H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojenlerinin interkele veya aralanmış tabakalı nanokompozit yapılarına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, bu piklerin Sp-MMT pikine göre, göreceli daha küçük ve geniş olması, kısmen eksfoliyeye veya kısmen interkele nanokompozit yapılarında bir göstergesidir [41].



**Şekil.4.6:** H-SpM nanokompozit hidrojenlerin X-ışını difraktogramları.

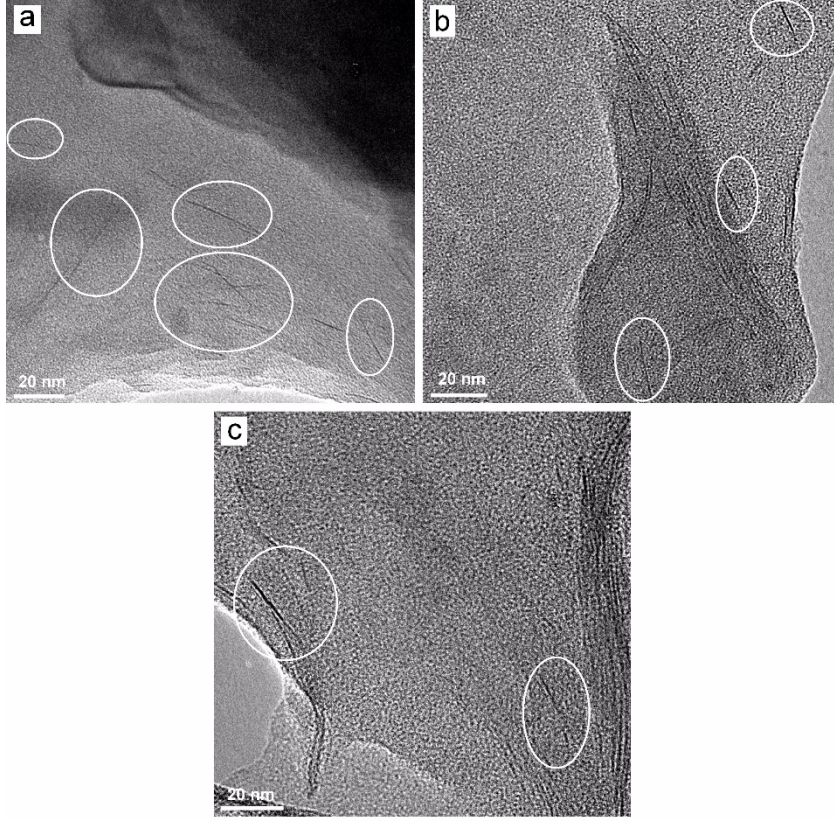
#### 4.2.2 Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) Analizi

PAAm nanokompozit hidrojenlerin yapısal morfolojik karakterizasyonu için, XRD analizi yanında tamamlayıcı bir teknik olan TEM analizi gerçekleştirildi ve TEM görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’te verildi. TEM görüntülerinde gözlenen siyah çigiler tek silikat tabakasına karşılık gelmektedir ve tüm nanokompozitler düzensiz ve farklı yönlerde dağılmış silikat tabakalarına sahiptir. İki şekilden de görüldüğü gibi silikat tabakalarının bir kısmı ince kil tabakaları halinde farklı yönlerde yönelmiş tam bir eksfoliye yapı sergilerken (beyaz daireler), bir kısımda yönelmiş interkele kil katmanları halinde dağılmıştır. Şekil 4.7’de, H-NaM hidrojenleri için, yaklaşık 1 nm kalınlıkta eksfoliye silikat tabakalarının varlığı görülmektedir. H-2NaM ve H-3NaM nanokompozit hidrojenleri için XRD analizi ile bir difraksiyon piki gözlenmemesine rağmen (Şekil 4.5), bu hidrojenlerin TEM analizleri (Şekil 4.7(b) ve Şekil 4.7(c)), H-1NaM’e nazaran, yönelmiş kil tabakalarına sahip kısmi eksfoliye ve kısmi interkele yapılar sergilemektedir.



**Şekil.4.7:** H-NaM nanokompozit hidrojenlerin TEM görüntüleri; (a) H-1NaM, (b) H-2NaM, (c) H-3NaM

Diğer yandan, H-1SpM hidrojeni için elde edilen eksfoliyel nanokompozit yapısında, Sp-MMT silikat tabakalarının yaklaşık 1 nm kalınlıkta ve geniş bir takalar arası mesafe aralığında daha homojen dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.8a). H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojenlerin TEM görüntülerinden, 1nm kalınlıkta eksfoliyel olmuş ince silikat tabakalarının varlığı yanında, bu kompozitlerin interkele nanokompozit yapılarını sergilediği görülmektedir. % 2 ve % 3 oranında Sp-MMT dolgusu ilavesi ile elde edilen polimer nanokompozit hidrojenlerin XRD analizleri de (Şekil 4.6) bu sonuçla uyumludur. Sonuç olarak bu nanokompozit hidrojenlerin de kısmi interkele veya kısmi eksfoliyel yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır [41]. Sonuç olarak, H-1SpM için X-ışını difraksiyon pikinin gözlenmemesi ve tabakalar arası genişlemenin daha fazla olduğu eksfoliyel silikat tabakalarının varlığı, Sp-MMT kil tabakalarının, % 1 dolgulama derecesinde polimer matris içinde daha homojen ve ince dağılım göstermesiyle açıklanabilir.



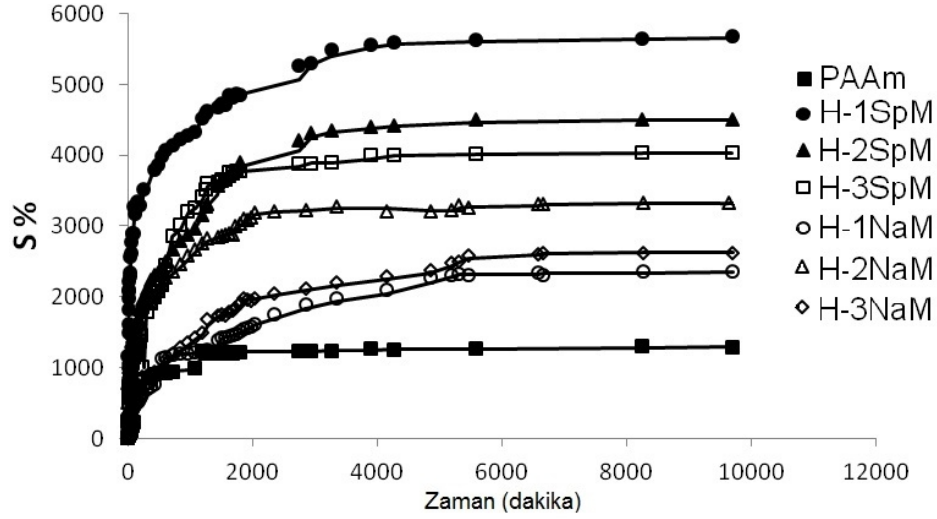
**Şekil.4.8:** H-SpM nanokompozit hidrojenlerin TEM görüntüleri; (a) H-1SpM, (b) H-2SpM, (c) H-3SpM.

### 4.3. PAAM Nanokompozit Hidrojellerin Şişme Davranışı

Farklı miktarlarda NaMMT kili ve Sp-MMT kili ile sentezlenen PAAM nanokompozit hidrojenlerinin şişme davranışı Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Grafikten, şişme yüzdesinin zamanla arttığı ve belli bir değerde dengeye ulaştığı gözlenmektedir. Denge durumundaki şişme yüzdesi değerleri (S%), Tablo 4.2’de verilmiştir.

Sadece organik çapraz bağlayıcı ile hazırlanan konvansiyonel hidrojenlerin, çok sayıda çapraz bağın sistem içinde heterojen dağılmış olmasından kaynaklanan suda yetersiz şişme ve suyu bırakma gibi ciddi dezavantajlara sahip olduğu bilinir [42]. Tablo 4.2 ve Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, saf PAAM hidrojeni için maksimum şişme değeri % 1200 bulunurken, nanokompozit hidrojenleri için daha yüksek değerlere erişilmiştir. NaMMT içeren hidrojenlerin (H-NaM), saf hidrojele göre, suda daha yüksek şişme değerlerine sahip olmasının muhtemelen, hidrofilik kil ilavesi ile hidrofilik karakterin artmasından ve nano boyutlu tabakaların yönlendirmesi ile daha homojen dağılımlı bir çapraz bağlanmanın oluşmasından kaynaklandığı düşünülebilir. % 3 NaMMT

dolgulama ile şişme değerinin azalmasının ise, bu yüksek dolgulama derecesinde silikat tabakalarının sergilediği yetersiz delaminasyondan kaynaklandığı muhtemeldir (Şekil 4.7c).



**Şekil.4.9:** Saf PAAm ve PAAm nanokompozit hidrojellerin şişme davranışı.

Diğer yandan, % 1 oranında Sp-MMT kilinin hidrojele ilave edilmesi ile dengedeki şişme değeri % 5700'e ulaşmıştır (Tablo 4.2). % 2 ve % 3 Sp-MMT varlığında ise daha düşük değerler bulunmuştur. Bu nanokompozit hidrojellerde gözlenen daha düşük şişme değerlerinin, yüksek dolgulama derecesinde artan hidrofobik grup varlığından ve XRD (Şekil 4.6) ve TEM (Şekil 4.8) sonuçlarından da görüldüğü gibi göreceli daha az miktarda aralanmış organofilik kil katmanlarının olmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Buna rağmen, H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojelleri, saf hidrojele ve H-NaM nanokompozit hidrojellerine nazaran daha yüksek şişme oranına sahiptirler. Bunu nedeninin ise, Sp-MMT kilinin, NaMMT'e göre, matris içinde daha ince ve homojen bir dağılım göstererek yüzey alanını arttırmasından ve daha fazla su absorplamasından ileri geldiği söylenebilir.

H-SpM nanokompozit hidrojellerinin, H-NaM hidrojelere göre daha yüksek oranda su absorplamaları, Spirulina biyokütlesinin üç boyutlu makromolekül ağ yapısına ve su ile Spirulina hücre duvarının yüzeyindeki hidroksil, amit ve karboksil fonksiyonlu gruplar arasında oluşan ilave hidrojen bağlarına da dayandırılabilir. Ayrıca, Sp-MMT kili % 1 oranında kullanıldığında, elde edilen nanokompozit hidrojelinin en yüksek

dengedeki şişme oranı ile daha etkin bir su absorblayıcı hidrojel olarak davranması kayda değer bir sonuçtur ve bu sonuç, düşük dolgulama derecesinde, tabakalar arası aralanmış kilin, daha homojen ve ince dağılım göstermesi ile ilişkilidir (Şekil 4.8a). H-1SpM hidrojelinde, Sp-MMT kil tabakalarının maksimum delaminasyona sahip olması, içerdiği Spirulina ağ yapısının da iyi bir dağılım sergilemesine ve böylece yukarıda bahsedilen fonksiyonlu gruplar üzerinden bu hidrojin su ile maksimum oranda etkileşmesine sebep olduğu söylenebilir.

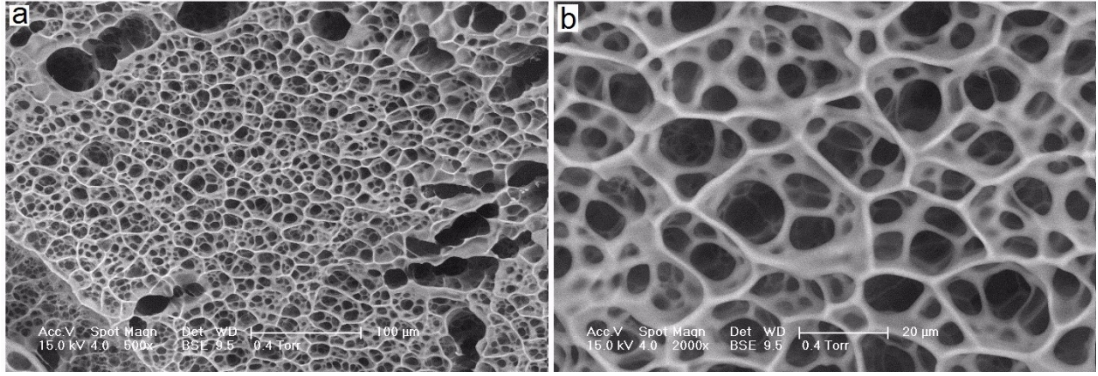
**Çizelge.4.2:** Hidrojellerin Dengedeki Şişme Değerleri.

Dengedeki Şişme		Dengedeki Şişme	
Hidrojel	Yüzdesi ( $S_{eq}$ %)	Hidrojel	Yüzdesi ( $S_{eq}$ %)
PAAm	1200	H-1SpM	5700
H-1NaM	2300	H-2SpM	4500
H-2NaM	3150	H-3SpM	4000
H-3NaM	2700		

#### 4.4. PAAm Nanokompozit Hidrojellerin SEM Analizleri

Saf PAAm hidrojinin düşük ve yüksek magnifikasyondaki yüzey görüntü analizleri Şekil 4.10’da verilmiştir. Saf hidrojin, yaklaşık 35 mikron büyüklüğündeki açık hücrelerden oluşmuş gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu gözeneklerin içinde de çok sayıda yaklaşık 6.8 mikron büyüklüğündeki daha küçük açık hücreleri içerdiği gözlenmiştir.

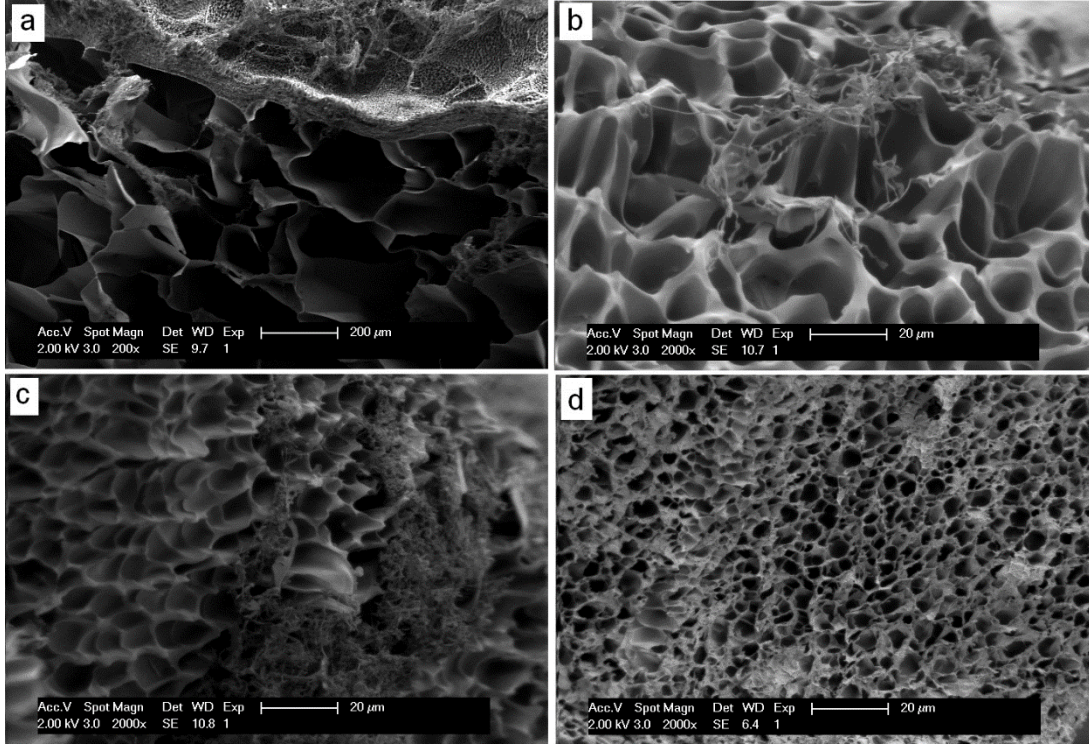
Şekil 4.11’de ise H-SpM nanokompozit hidrojellerin dış yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Nanokompozit hidrojellerin dış yüzey morfolojilerinden gözenekli yapıya sahip oldukları fakat yaklaşık 5-15 mikron büyüklüğünde kapalı hücrelerle, az miktarda açık hücreler içerdikleri bulunmuştur. Bu yapılarda, üç boyutlu Spirulina ağ yapısının, matris hücre duvarlarında yer aldığı görülmektedir. H-1SpM ve H-2SpM nanokompozit hidrojelleri için, Spirulina ağının “açık formda” olmasının (Şekil 4.12a-c), bu kompozitlerdeki kil tabakalarının daha homojen ve ince bir dağılım göstermesinden (Şekil 4.6 ve Şekil 4.8) kaynaklandığı muhtemeldir.



**Şekil.4.10:** Saf PAAM hidrojelinde (a) düşük ve (b) yüksek magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri.

Böylece H-1SpM ve H-2SpM hidrojelleri için, hem silikat tabakaları hem de Spirulina ağlarından matris ana şebekeye uzamış ya da bağlanmış ilave fiziksel çapraz bağlanmaların oluşması sonucu, H-3SpM hidrojeline göre, daha büyük gözeneklerin elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.12). Sp-MMT dolgululu nanokompozit hidrojellerin, saf PAAM hidrojeline ve NaMMT dolgululu hidrojellere nazaran, daha yüksek oranda şişme kapasitesine sahip olmasının nedeninin, Spirulina ağının yukarıda bahsedilen ve solventle etkileşimi arttıracak yöndeki morfolojisiyle sunduğu katkıdan dolayı olduğu söylenebilir.

Ayrıca, Sp-MMT dolgu yükleme derecesi arttıkça, hücre boyutunda yaklaşık 20 mikrondan, 5 mikrona kadar bir azalma gözlenmiştir. H-3SpM nanokompozit hidrojellerinde, Sp-MMT kilinin “kapalı formda” Spirulina ağlarına sahip olduğu ve Spirulinanın hidrojel gözeneklerini doldurduğu saptanmıştır (Şekil 4.12(d)). % 3 Sp-MMT ilavesi ile elde edilen bu morfolojinin, yüksek dolgulama derecesinde hidrojel içindeki yeterince delaminasyona uğramamış kil tabakalarından (Şekil 4.6 ve Şekil 4.8) ileri geldiği düşünülmektedir. Bu heterojen dolgu dağılımının ise göreceli daha kısa fiziksel çaprazlar bağlar ve daha küçük gözenek boyutu oluşturması sonucu H-1SpM ve H-2SpM’e göre daha düşük şişme oranına neden olduğu söylenebilir. Ancak, Spirulina’nın fonksiyonlu gruplarından dolayı, H-3SpM nanokompozit hidrojeli, saf PAAM ve H-NaM hidrojellerine göre daha yüksek şişme oranına sahiptir (Tablo 4.2).



**Şekil.4.11:** H-SpM nanokompozit hidrojenlerinin dış yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1SpM (düşük magnifikasyon), (b) H-1SpM (yüksek magnifikasyon), (c) H-2SpM ve (d) H-3SpM.

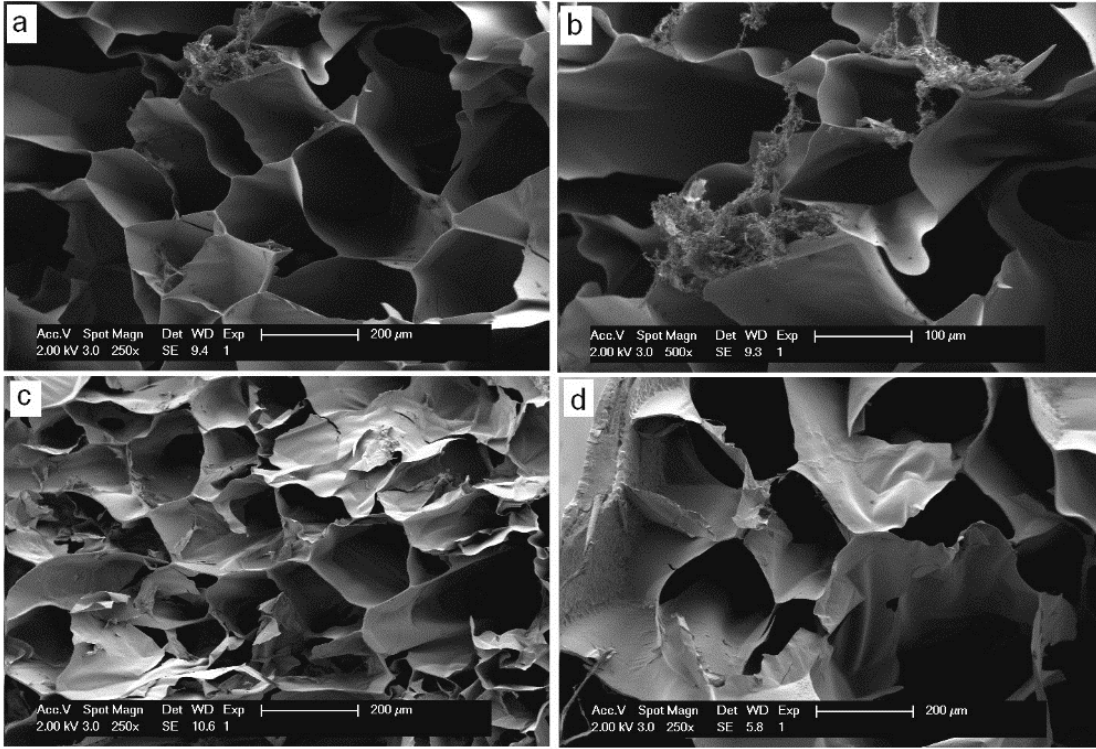
Şekil 4.12, Sp-MMT dolgulu hidrojenlerin içi yüzey morfolojilerini göstermektedir. Şekilden, homojen dağılmış, açık ve daha büyük gözenekli yapının H-1SpM hidrojeni için daha baskın olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.12a-b). H-1SpM nanokompozit hidrojeni, diğerlerinden farklı bir morfolojik görüntü sergilemektedir.

H-1SpM hidrojeninde gözlenen açık hücre boyutlarının daha büyük olmasının nedeninin, Spirulinadan kaynaklı oluşan alt ağların (“sub-networks”), eksfoliyeye yapıdaki bu hidrojenelde (Şekil 4.8(a)) matris ana şebekeye uzanmış ya da bağlanmış ilave fiziksel çapraz bağlanma zincirleri içermesi ve böylece daha büyük gözenekler oluşturmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Ancak, SpMMT kili yükleme derecesi arttıkça, açık hücre yapılarının heterojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiş olup (Şekil 4.12c-d), bu sonucun yüksek dolgulama derecelerinde elde edilen H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojenlerinin interkele yapıya sahip olmasından (Tablo 4.1) yani Sp-MMT kil tabakalarının yetersiz delaminasyonundan (Şekil 4.8b-c) kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, H-SpM hidrojenlerin dış yüzey morfolojilerinde gözlenen Spirulina’nın bu özel ve faydalı yapısal morfolojisi (Şekil 4.11), H-SpM

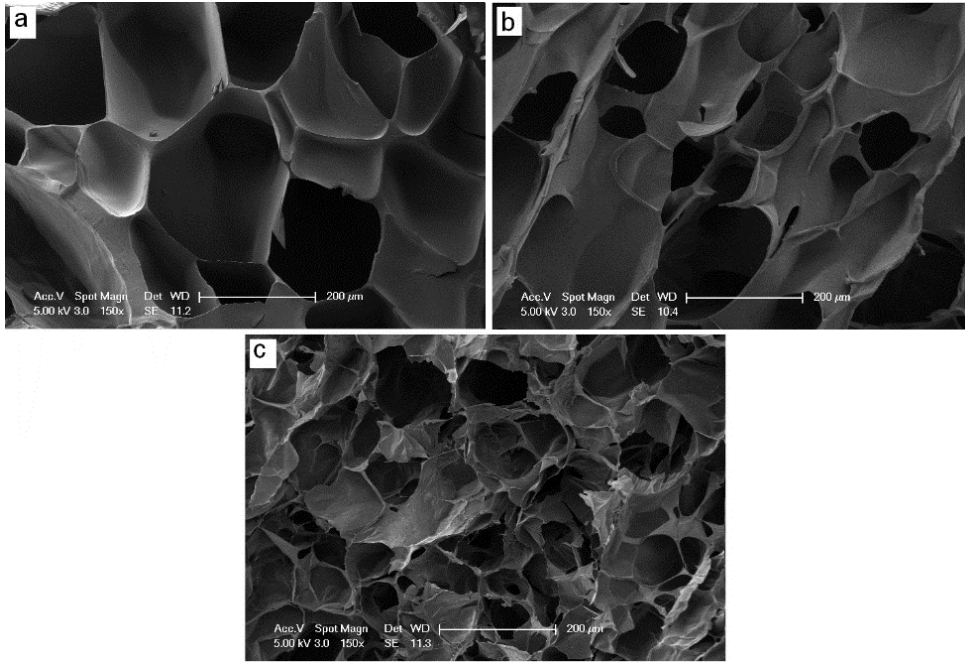


hidrojellerinin iç yüzey morfolojilerinde de gözlenmiştir (Şekil 4.12). Özellikle H-1SpM nanokompozit hidrojelinde, Spirulina ağının, matris hücre yapısı duvarlarına olan adhezyonu yüksek magnifikasyonlu SEM görüntüsünde açıkça görülmektedir (Şekil 4.12b). Spirulina-matris adhezyonunu ve Spirulianın açık hücre formunu gösteren bu özel morfolojinin, H-1SpM hidrojelinin iç yapısına da daha fazla çözücüyü çekmesine veya bulundurmasına dolayısıyla maksimum oranda şişen bir kompozit hidrojel (Şekil 4.9 ve Tablo 4.2) olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Diğer yandan, modifiye edilmemiş kil (NaMMT) ile hazırlanan hidrojellerin iç yüzey morfolojileri incelendiğinde, hepsinin çok sayıda kapalı hücrelerle birlikte nano-boyutlu dolgu tabakaları ile yönlendirilmiş ancak heterojen dağılımlı ve küçük gözenekli az sayıda açık hücre yapıları içerdiği saptanmıştır (Şekil 4.13). H-NaM hidrojellerinde daha küçük ve heterojen dağılmış gözenekli yapının elde edilmesi, muhtemelen, yukarıda bahsedilen matris hücre duvarları ile kil yüzeyindeki Spirulina arasında oluşan ilave fiziksel çapraz bağların bu hidrojellerin yapısında bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçta H-NaM hidrojellerinin, H-SpM hidrojellerine göre daha düşük şişme derecesine sahip olmasının nedenini açıklamaktadır (Şekil 4.9). Ayrıca, daha önce bahsedildiği gibi, H-NaM nanokompozit hidrojelleri, saf PAAM hidrojeline kıyasla daha yüksek şişme kapasitesine sahiptir ve bunun nedeni de H-NaM hidrojellerinin daha yüksek gözenek boyutuna sahip olmasının yanısıra, su ile MMT kilinin iyonik ve polar grupları ile yaptığı ilave etkileşimlere dayandırılabilir.



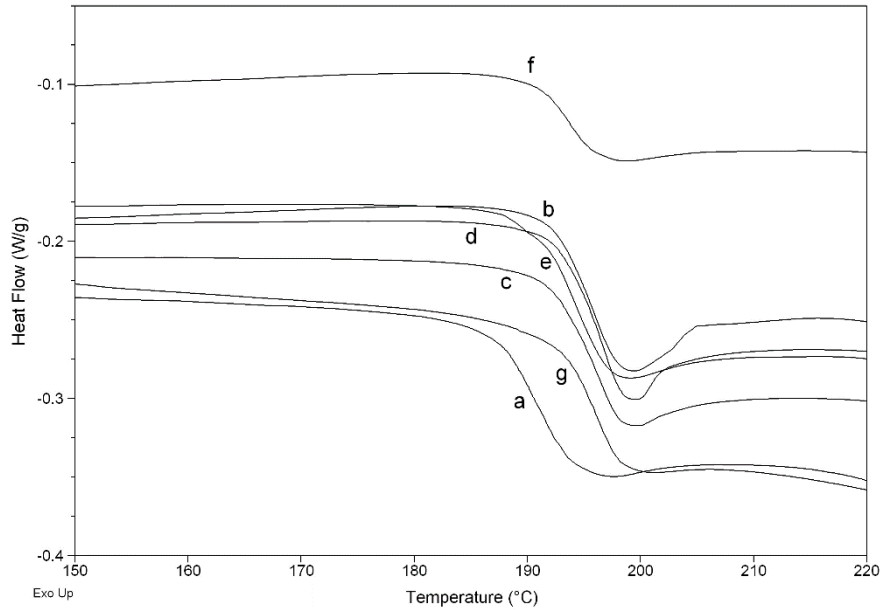
**Şekil.4.12:** H-SpM nanokompozit hidrojenlerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1SpM (düşük magnifikasyon), (b) H-1SpM (yüksek magnifikasyon), (c) H-2SpM ve (d) H-3SpM.



**Şekil.4.13:** H-NaM nanokompozit hidrojenlerinin iç yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri; (a) H-1NaM, (b) H-2NaM ve (c) H-3NaM.

#### 4.5. PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Isıl Özellikleri

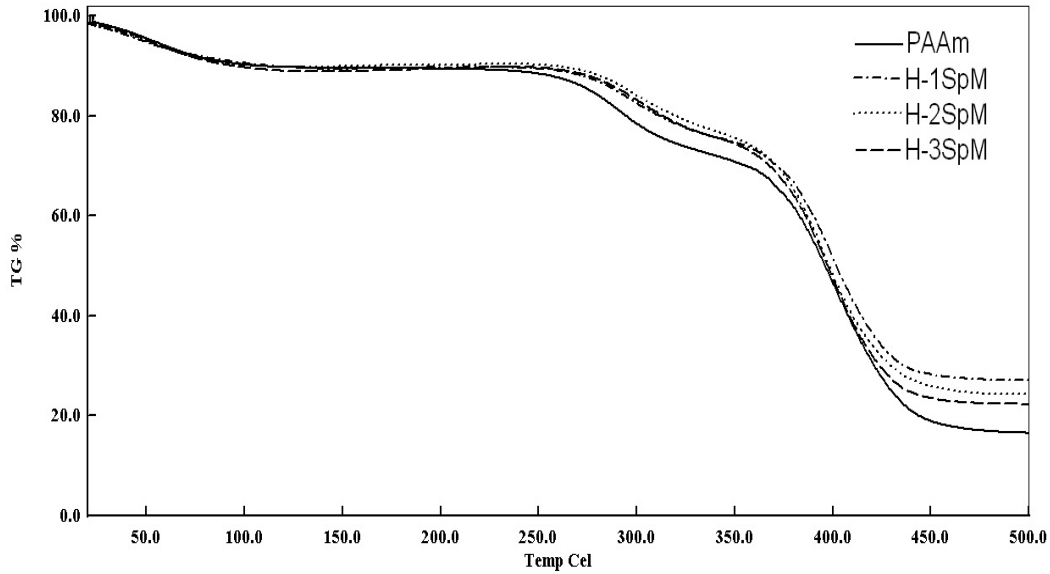
Sentezlenen nanokompozit hidrojeller için camı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değerleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile araştırıldı. Şekil 4.14'den görüldüğü gibi tüm nanokompozit hidrojellerin, saf PAAm hidrojeline göre daha yüksek T<sub>g</sub> değerlerine sahip olduğu saptandı. Ayrıca, H-1SpM hidrojelinin, diğer hidrojellere göre az da olsa daha yüksek bir camı geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.14(b)). Bu artışın, SpMMT dolgusu ile polimer matrisin % 1 dolgulama derecesinde sahip olduğu maksimum etkileşimden kaynaklandığı muhtemeldir. Polimer matris içinde neredeyse tamamen delaminasyona uğramış SpMMT kil tabakalarının (Şekil 4.8(a)) matrisle etkileşen yüzey alanının yüksek olması ve bu nedenle organik-inorganik arafaza yakın yerlerde polimer zincirlerinin segment hareketlerinin kısıtlanması T<sub>g</sub> değerindeki bu artışa neden olmuştur denilebilir.



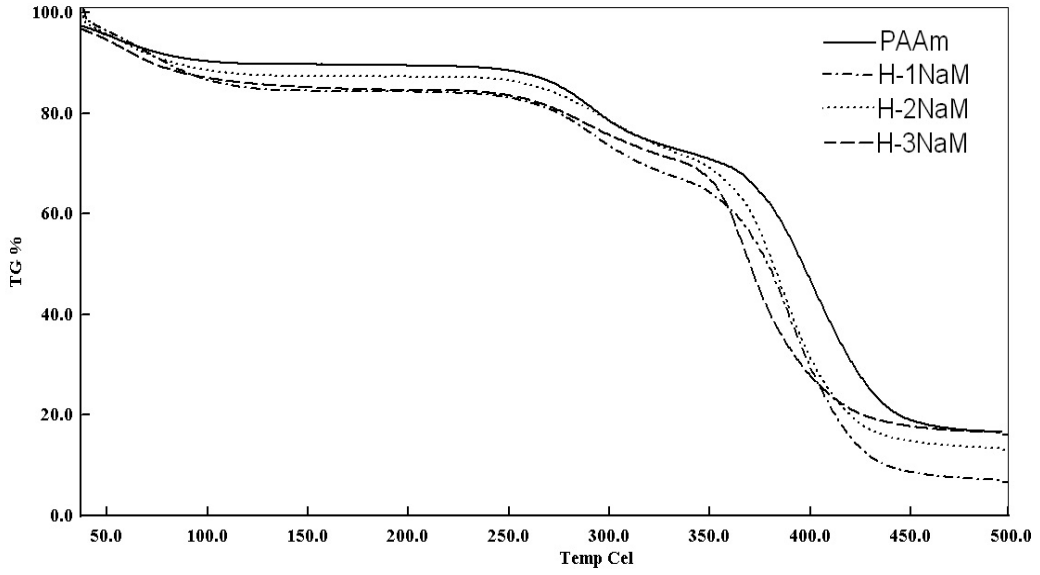
Şekil.4.14: Saf PAAm hidrojelinin ve nanokompozit hidrojellerin DSC termogramları; (a) saf PAAm, (b) H-1SpM, (c) H-2SpM, (d) H-3SpM, (e) H-1NaM, (f) H-2NaM ve (g) H-3NaM.

Saf PAAm hidrojeli ile nanokompozit hidrojellerin ısıl kararlılıları, ısıl gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile çalışılmış ve sonuç termogramlar Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 da verilmiştir. Şekillerden açıkça görüldüğü gibi saf hidrojele ve H-NaM hidrojellerine

göre, Sp-MMT dolgulu hidrojenlerinin bozunma başlangıç sıcaklıkları ve kömür kalıntı miktarları daha yüksek bulunmuştur. H-SpM nanokompozit hidrojenlerinin, H-NaM hidrojenlere göre daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olmasının, organofilik SpMMT kili ile polimer matris arasındaki yoğun etkileşimden ileri geldiği düşünülebilir. H-1SpM nanokompozit hidrojeninin, en yüksek Td<sub>50</sub> (bozunma ile ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) değerine ve 500 °C'de en yüksek kömür kalıntı değerine sahip olduğu saptanmıştır. H-1SpM nanokompoziti için elde edilen bu gelişmiş ısıl kararlılık, SpMMT silikat tabakalarının matris içinde göreceli daha fazla delaminasyona gitmesinden kaynaklanmaktadır. Bu eksfoliyeye ya da “delamine” baskın nanokompozit yapısının (Şekil 4.8(a)), kil ve polimer arasındaki maksimum etkileşime neden olarak, polimer zincirlerinin moleküler hareketini kısıtladığından, ısı ile ortaya çıkan bozunma ürünlerinin difüzyonunu engellediği ve böylece artan ısıl kararlılığa neden olduğu düşünülmektedir [43].



Şekil.4.15: Saf PAAm hidrojeninin ve H-SpM nanokompozit hidrojenlerinin TGA termogramları.

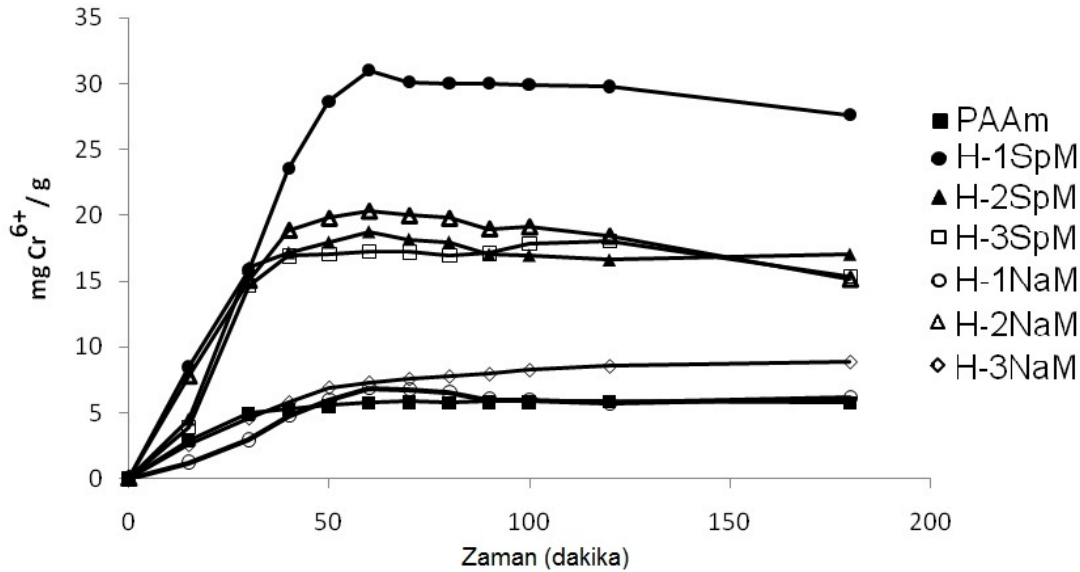


**Şekil.4.16:** Saf PAAm hidrojelinin ve H-NaM nanokompozit hidrojellerin TGA termogramları.

#### 4.6. PAAm Nanokompozit Hidrojellerin Metal Adsorpsiyon Davranışı

Saf PAAm hidrojelini ile PAAm nanokompozit hidrojellerinin  $Cr^{6+}$  iyonunu adsorplama kapasiteleri, UV/Vis ölçümleri ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.17’den açıkça görülmektedir ki, hazırlanan hidrojellerin tamamı belli miktarda  $Cr^{6+}$  iyonunu 60 dakikada adsorplamıştır ve daha sonra adsorpsiyon miktarı sabit bir değerde kalmıştır. Dolgu içermeyen saf PAAm hidrojelinin, 1 gramının 5.77 mg  $Cr^{6+}$  iyonu adsorpladığı bulunmuştur. Diğer yandan, nanokompozit hidrojellerin hepsi, saf hidrojele göre  $Cr^{6+}$  iyonu için daha yüksek adsorplama kapasitesi özelliği sergilemiştir. H-1SpM, H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojellerinin, 200 ppm  $Cr^{6+}$  çözeltisindeki adsorpsiyon miktarları sırasıyla, 27.60, 17.02 ve 15.35 mg  $Cr^{6+}$  iyon /g dır. H-SpM nanokompozit hidrojellerinin, saf PAAm hidrojeline ve H-NaM hidrojellerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının, metal iyonunun Spirulina kaynaklı protein ve polisakkarit yapılarında bulunan karboksilik, hidroksil, amin, amit, fosfat ve sülfat gibi fonksiyonlu gruplarla olan etkileşiminden kaynaklandığı muhtemeldir. H-2SpM ve H-3SpM nanokompozit hidrojellerinin, H-1SpM nanokompozit hidrojeline kıyasla daha düşük adsorpsiyon kapasitesi sergiledikleri bulunmuştur. Bu sonucun ise, H-2SpM ve H-3SpM hidrojellerinin daha düşük şişme dereceleri göstermeleri (Şekil 4.9), daha küçük gözenekli olmaları (Şekil

4.11 ve Şekil 4.12) ve SpMMT kilinin % 1 dolgulama derecesi üzerinde homojen olmayan bir dağılım göstermesi (Şekil 5.8b-c) sonuçları ile uyum içinde olduğu söylenebilir. Ayrıca, Sp-MMT dolgulama derecesi yüksek olduğunda, hem MMT kilinin hem de Spirulina'nın fonksiyonlu grupları, metal iyonu yerine, kendi içlerinde birbirleriyle etkileşebilir ve bu durum da hidrojenlerin metal adsorplamadaki etkinliğini azaltabilir. Diğer yandan, NaMMT dolgulu nanokompozit hidrojenlerin (H-1NaM, H-2NaM ve H-3NaM), 1 gramının, sırasıyla 6.10, 15.12 ve 8.85 mg Cr<sup>+6</sup> iyonu adsorpladığı saptanmıştır ve bu değerler H-Sp nanokompozit hidrojenlerinin sahip olduğu değerlerden daha düşük iken, saf PAAm hidrojeninin adsorpladığı miktardan daha büyüktür. H-NaMMT nanokompozit hidrojenlerinin, H-SpM hidrojenlerine kıyasla daha düşük metal adsorplama kapasitelerine sahip olmaları, onların göreceli daha düşük şişme değerleri (Şekil 4.9) ve kapalı hücre morfolojisine (Şekil 4.13) sahip olmalarına dayandırılabilir. Ayrıca, H-NaM hidrojenlerinin adsorpsiyon kapasitesi performansları, onların şişme davranışları ile aynı trendi göstermektedir.



Şekil.4.17: Saf PAAm nanokompozit hidrojenlerin metal adsorpsiyon kapasiteleri.

H-NaM hidrojenlerinin hem şişme hem de metal adsorplama kapasitelerinin, % 2 dolgulama derecesine kadar arttığı gözlenmiştir. Bu artışın sebebi, % 1 ve % 2'lik NaMMT dolgulama derecelerinde, su ve metal iyonları ile etkileşen fonksiyonel grupların ve hidrofilik karakterin artmasına dayandırılabilir. Daha sonra bu özelliklerin, yüksek dolgulama derecesinde (% 3) muhtemelen kil tabakalarının yetersiz delaminasyonu (Şekil 4.7(c)) nedeniyle azaldığı gözlenmiştir. H-3NaM

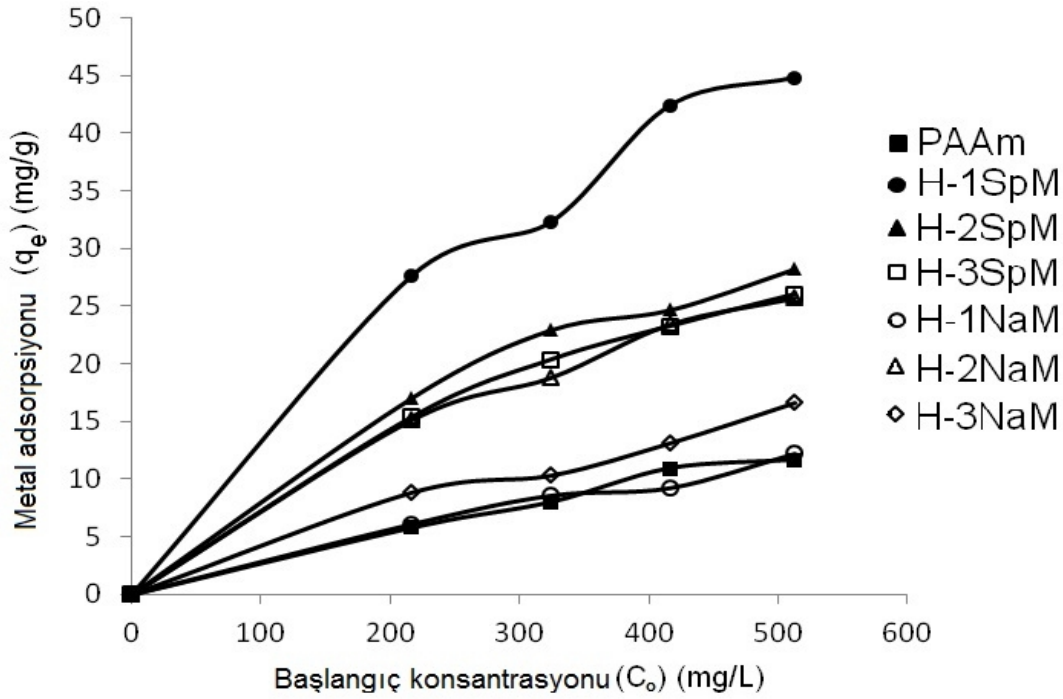
nanokompozit hidrojel için gözlenen interkele nanokompozit yapısının, metal iyonu ve su ile etkileşecek göreceli daha az miktarda fonksiyonel grup sunduğu düşünülmüştür.

PAAm ve nanokompozit hidrojellerin adsorpsiyon davranışı ayrıca Freundlich adsorpsiyon modeli [44] çalışılarak da izlenmiştir. Freundlich adsorpsiyon modeli, bizim hidrojel sistemimizde olduğu gibi, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Adsorpsiyon deneyleri  $Cr^{6+}$  iyonunun farklı konsantrasyonları (200, 300, 400 ve 500 mg/L) için gerçekleştirilmiş ve metal adsorpsiyon ( $q_e$ , mg/g) ve dengedeki  $Cr^{6+}$  konsantrasyonu ( $C_e$ , mg/L) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre,  $Cr^{6+}$  adsorpsiyonunun, başlangıçtaki metal konsantrasyonu arttıkça arttığı bulunmuştur (Şekil 4.18). Saf PAAm hidrojel, 200 mg/L'lik metal iyonu çözeltisinde 5.77 mg metal adsorplama yaparken, bu değer 500 mg/L'lik metal iyonu çözeltisinde 11.65 mg'a yükselmiştir. Benzer şekilde, sentezlenen tüm nanokompozit hidrojeller de, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu arttıkça, artan bir adsorpsiyon performansı göstermişlerdir.

Diğer yandan, Sp-MMT dolgulu nanokompozit hidrojellerin, saf hidrojel ve Na-MMT dolgulu nanokompozit hidrojellere nazaran daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları görülmüştür.

En iyi adsorban ve en yüksek derecede şişme davranışı (Şekil 4.9) sergileyen H-1SpM nanokompozit hidrojelinin 1 gramı, 200 ve 500 mg/L metal konsantrasyonlarında sırasıyla, 27.6 ve 44.81 mg  $Cr^{6+}$  iyonu adsorplayarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Bu sonuç, H-1SpM nanokompozit hidrojelinin adsorpsiyon kapasitesinin, saf PAAm hidrojel ve H-NaM hidrojellerine göre, 500 mg/L iyon konsantrasyonunda, % 312 daha fazla olduğunu göstermiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bu hidrojin, Spirulina yosununun MMT kiline homojen bir şekilde immobilizasyonu ve bu dolgulama derecesinde Spirulina'nın bir "açık ağ yapı" oluşturması (Şekil 4.12(b)) sonucu elde edildiği düşünülmektedir. Polimer matris ağ yapı içinde Sp-MMT dolgusunun homojen dağılımının ilave ağ yapısı oluşturarak hidrojin yüzey alanını genişlettiği ve böylece Spirulina ve MMT kilinin tüm fonksiyonel gruplarının, metal veya su adsorpsiyonu için daha fazla bağlanma noktaları oluşturduğu [45] ve böylece tek başına MMT veya Spirulina kullanımına göre, böylesi kompozit bir hidrojin kullanımının daha avantajlı olduğu söylenebilir. Literatürde, 1 gram Spirulina ve 1 gram MMT dolgusunun, sırasıyla 2000 ppm ve 500 ppm krom çözeltisinde, 48 mg [46] ve 3.61 mg [47]  $Cr^{6+}$  adsorpladığı rapor edilmiştir.

Bu değerlerle kıyaslandığında, % 1 Sp-MMT dolgusu ile elde edilmiş hidrojelin 1 gramının 44.81 mg Cr<sup>6+</sup> adsorplayarak maksimum adsorpsiyon kapasitesi sergilemiş olması oldukça önemli bir gelişmedir. Hem literatür sonuçları hem de bu çalışmada bulunan sonuçlar, Spirulina ve MMT'nin tek başlarına kullanıldıklarında sırasıyla ağırlıklarının sadece % 4.80 ve % 0.36'sı kadar Cr<sup>6+</sup> iyonu adsorpladıkları, ancak bu değerlerin H-1SpM nanokompozit hidrojelindeki Spirulina'nın ağırlığı baz alındığında yaklaşık % 10000 rakamına ulaştığı bulunmuştur. Bu sonuç, H-1SpM nanokompozit hidrojelinin sudan ağır metal uzaklaştırmada oldukça etkin olduğunu göstermesinin yanında, Sp-MMT dolgulu nanokompozit hidrojel kullanımı ile geliştirilen bu biyoteknolojik yaklaşımı üstün kılmaktadır.

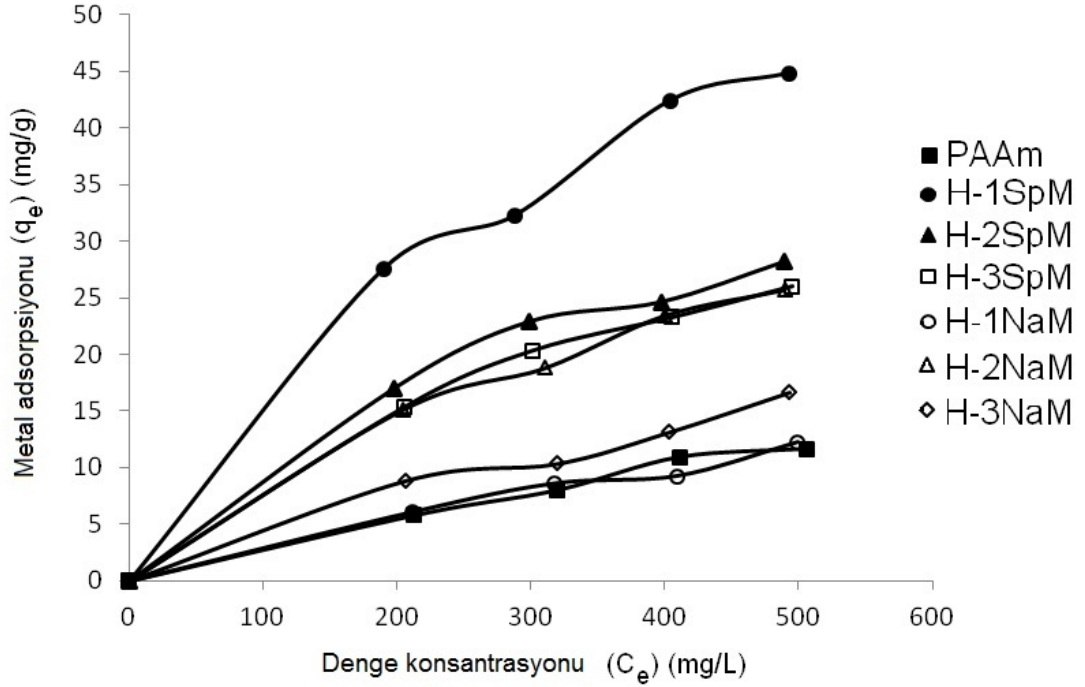


**Şekil.4.18:** Hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki metal konsantrasyonunun etkisi.

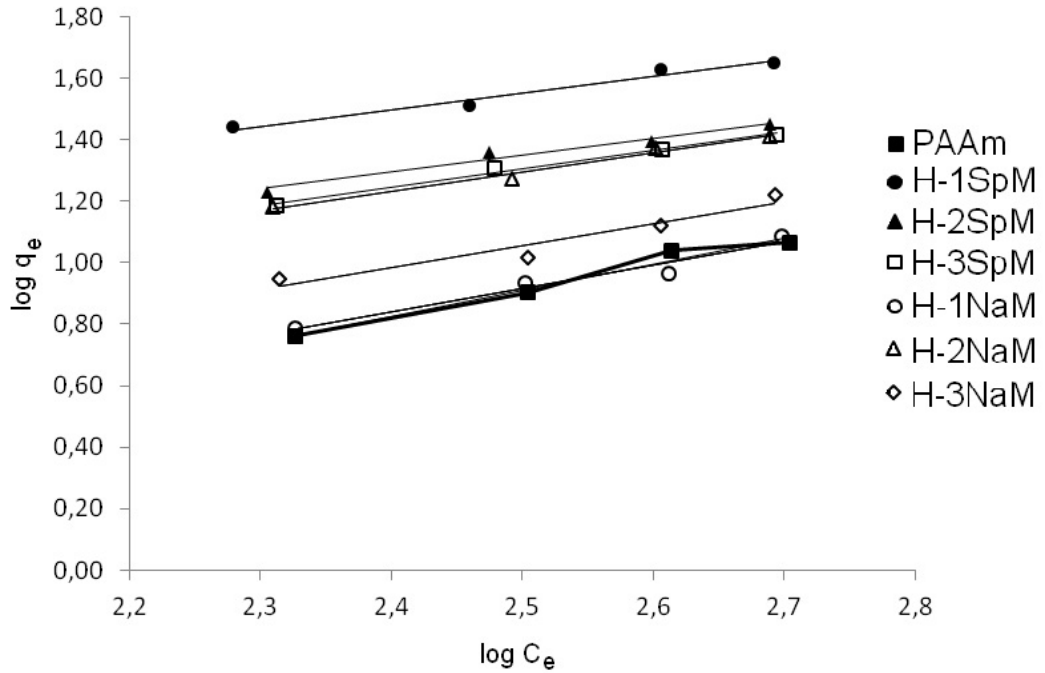
Adsorpsiyon işleminden sonra çözültide kalan dengedeki Cr<sup>6+</sup> iyon konsantrasyonu (C<sub>e</sub>, mg/L) hesaplanmış ve hidrojellerin adsorpsiyon değerlerine (q<sub>e</sub>, mg Cr<sup>6+</sup>/gr adsorban) karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.19). Daha sonra “Freundlich” izotermi (Şekil 4.20) ve adsorpsiyon kapasitesi (k), adsorpsiyon yoğunluğu (veya şiddeti) (n) ve korelasyon katsayısı (r<sup>2</sup>), q<sub>e</sub> ve C<sub>e</sub> değerlerinden elde edilmiştir (Tablo 4.3). Tablo 4.3 de görüldüğü gibi, H-SpM nanokompozit hidrojelleri için k adsorpsiyon kapasitesi değerleri, diğer hidrojellere göre daha yüksek bulunmuştur ve bu sonuç H-SpM



nanokompozit hidrojellerinin daha yüksek bir şişme davranımı sergilemesi ile Spirulina yosununundan gelen ilave fonksiyonlu grupların varlığı ile ilişkilendirilmiştir.



**Şekil.4.19:** Saf PAAM ve nanokompozit hidrojellerin metal adsorpsiyon denge izotermleri.



**Şekil.4.20:** Hidrojellerin metal adsorpsiyon kapasitelerinin Freundlich izotermleri.

**Çizelge.4.3:** Hidrojellerin Cr<sup>6+</sup> adsorpsiyonunun Freundlich sabitleri.

Hidrojel	k	1/n	r <sup>2</sup>	Hidrojel	k	1/n	r <sup>2</sup>
PAAm	0.06±0.003	0,85	0.976	H-1NaM	0.11±0.006	0.76	0.958
H-1SpM	1.58±0.060	0.54	0.970	H-2NaM	0.53±0.013	0.63	0.987
H-2SpM	0.94±0.038	0.55	0.965	H-3NaM	0.19±0.015	0.71	0.920
H-3SpM	0.67±0.017	0.59	0.988				

Ayrıca, en yüksek k değeri (1.58), H-1SpM hidrojel için bulunmuştur ve bu hidrojel, Freundlich adsorpsiyon modeline göre Cr<sup>6+</sup> iyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuç, H-1SpM hidrojelinin metal adsorpsiyon – zaman grafiği (Şekil 4.17) ile de uyum içindedir. Tablo 4.3’den izlendiği gibi, H-SpM hidrojellerindeki Sp-MMT dolgulama derecesi arttıkça, k değeri azalmaktadır. H-2SpM ve H-3Sp nanokompozit hidrojellerinin daha düşük k değerine sahip olmalarının nedeni, onların daha düşük şişme oranı değerleri (Şekil 4.9) ve içerdikleri Sp-MMT dolgusunun yetersiz delaminasyonu (Şekil 4.6 ve 4.8) ve bunun sonucu olarak yüzey alanındaki azalma ile açıklanabilir.

NaMMT dolgulu nanokompozit hidrojellerinin (H-NaM), H-SpM nanokompozit hidrojellerine göre daha düşük k değerlerine sahip olmasının ise, onların daha az şişme kapasitesine sahip olması (Şekil 4.9) ve göreceli daha küçük açık gözenek ve daha fazla kapalı gözenek yapısı içeren bir morfolojiye (Şekil 4.13) sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 5. SONUÇLAR

İnorganik ve organofilik montmorillonit (MMT) dolgulu poliakrilamid (PAAm) nanokompozit hidrojelleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. NaMMT kilinin organofilik modifikasyonu Spirulina yosunu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sp-MMT dolgulu nanokompozit hidrojellerin (H-SpM) şişme değerleri, saf hidrojele ve NaMMT dolgulu hidrojellere (H-NaM) göre daha yüksek bulunmuştur. Maksimum şişme değeri ise aynı zamanda eksfoliyasyon bir nanokompozit yapısı sergileyen ve % 1 oranında Sp-MMT içeren H-1SpM hidrojel ile elde edilmiştir.

Morfolojik karakterizasyon çalışmaları, H-1SpM nanokompozit hidrojelinin göreceli daha büyük gözeneklere sahip olduğunu ve bu gözeneklerin duvarlarında açık formda Spirulina ağ yapısının bulunduğunu göstermiştir. Bu özel morfolojinin ise söz konusu hidrojel en yüksek şişme ve metal adsorplama performansı sergilemesinin nedeni olduğu düşünülmüştür. Diğer yandan, % 2 ve % 3 Sp-MMT dolgulama ile şişme ve metal adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı gözlenmiş olup bunun nedeni, yüksek dolgulama derecelerinde MMT kili ve Spirulina'daki fonksiyonlu grupların, metal iyonu veya su yerine, göreceli birbirleriyle olan artan etkileşimleri ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, H-1SpM nanokompozit hidrojelinin en yüksek metal iyonu konsantrasyonundaki adsorplama kapasitesinin, saf PAAm ve H-1NaM nanokompozit hidrojeline göre yaklaşık % 312 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Spirulina ve MMT kilinin tek başlarına kullanıldıklarındaki adsorplama kapasiteleri, onların ağırlıklarına göre sırasıyla, yaklaşık % 4.80 ve % 0.36 iken, bu değer, H-1SpM nanokompozit hidrojelindeki Spirulina ağırlığı baz alındığında yaklaşık % 10000 rakamlarına ulaşmaktadır ve bu sonuç kullanılan yöntemi diğerlerine göre üstün kılmaktadır.

Sonuç olarak, yüksek şişme ve adsorplama performansına sahip hidrojel elde etmek için, sadece Spirulina'nın MMT kiline immobilizasyonunun yeterli olmadığı, polimer matris içinde homojen bir kil dağılımı için, MMT yükleme derecesinin de optimum düzeyde olması gerektiği ve ayrıca matris ağ yapıya bağlı ve "açık formda" Spirulina ağ yapısının gerekli olduğu ortaya çıkmıştır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Wang, J.**, 2009: “Biosorbents for Heavy Metals Removal and Their Future”, *Biotechnol. Adv.*, Vol. 27, pp.195-226.
- [2] **Volevsky, B.**, 1994: “Advances in Biosorption of Metals-selection of Biomass Types”, *FEMS Microbiol. Rev.*, Vol. 14, pp.291-302.
- [3] **Garnham, G. W.**, 1997: The Use of Algae as Metal Biosorbents. In; *Biosorbents for Metal Ions*, J. Wase and C. Forster (Eds.), Taylor and Francis, pp.11-37, London.
- [4] **Kaşgöz, H., Kaşgöz, A., Şahin, Ü., Temelli, T.Y. and Bayat, C.**, 2006: “Hydrogels with Acid Groups for Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 45, pp.117-124.
- [5] **Kavaklı Akkaş, P., Yılmaz, Z. and Şen, M.**, 2007: “Investigation of heavy Metal Ion Adsorption Characteristics of poly(N,N-Dimethylamino Ethylmethacrylate) Hydrogels”, *Separation Science and Technology*, Vol. 42, pp. 1245-1254.
- [6] **Çavuş, S. And Gürdağ, G.**,2008: “Competitive Heavy Metal Removal by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfanilic acid-co-itaconic acid)”, *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 19, pp. 1209-1217.
- [7] **Çavuş, S., Gürdağ, G., Sözgen, K. and Gürkaynak, M.A.**, 2000: “The Preparation and Characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) Gel and its Use in The Non-competitive Heavy Metal removal”, *Polym. Adv. Technol.*, Vol. 20, pp. 165-172.
- [8] **Kaşgöz, H., Duröş, A. And Kaşgöz**, 2008: “Enhanced Swelling and Adsorption Properties of AAm-AMPSNa/Clay Hydrogels nanocomposites for Heavy Metal Ion Removal”,*Polym. Adv. Technol.*, Vol. 19, pp. 213-220.

- [9] **Akkaya, R. and Ulusoy, U.**, 2011: “Adsorption of Lead on to poly(acrylamide-maleic Acid)- Based Hydrogel Composites, Hacettepe A Review from PreJ. Biol.&Chem., Vol. 39, pp. 257-264.
- [10] **Zhu, L., Zhang, L. and Tang, Y.**, 2012: “Synthesis of Montmorillonite poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) Superabsorbent Composite and The Study of its Adsorption”, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 39, pp. 1663-1674.
- [11] **Barati A., Asgari, M., Miri, T. and Eskandari, Z.**, 2013: “Removal and Recovery of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution by poly(methacrylamide-co-acrylic acid) / montmorillonite Nanocomposites”, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 20, pp. 6242-6255.
- [12] **Güçlü, G., Al, E., Emik, S., İyim, T.B., Özgümüş, S. and Özyürek, M.**, 2010, “Removal Starch-graft-acrylic acid/montmorillonite Super Absorbent Nanocomposite Hydrogels”, Vol. 65, pp. 333-346.
- [13] **Vannela, R. and Verma Kuma, S.**, 2006: “Co<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> and Zn<sup>+2</sup> Accumulation by Cyanobacterium Spirulina Platensis”, Biotechnol. Prog., Vol. 22, pp. 1282-1293.
- [14] **Aydinoğlu, D., Şen, S., Helvacıoğlu, E., Nugay, T. and Nugay, N.**, 2013: “Tuning of Heavy Metal Removal Efficiency from Water via Microalgae / Hydrogel Composites”, e-polymers, Vol. 13, pp. 163-179.
- [15] **Tanaka, T.**, Phase Transition of Gels, “Polyelectrolyte Gels”, ACS Symposium Series 480, 1992, pp. 1-24.
- [16] **Hennink, W. E. and Nostrum, C. F.**, 2002: “Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels, Advanced Drug Delivery Reviews, 54, pp. 13-36.
- [17] **Rosiak, J.M. and Yoshii, F., N.**, 1999: “Hydrogels and Their Medical Applications”, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B, Vol.151, pp. 56-64.

- [18] **Gulrez, S.K.H., Al-Asaf, S. and Philips, G.,** 2011, “Hydrogels: Methods of reparation, Characterization and Applications”, Progress in Molecular and Enviromental Bioengineering-from analysis and Modelling to Technology Applications, Chapter 5, pp. 118-119.
- [19] **Hassan, C.M. and Peppas, N.A.,** 2000: ”Structure and Applications of poly(vinylalcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freeze/ Thawing Methods”, Advance in Polymer Science, Vol.153, pp. 37-65.
- [20] **Ebewele, R.O.,** 2000: Polymer Science and Technology, Department of Chemical Engineering, University of Benin City, Nigeria, CRC Press,Boca Raton, New York, pp.28
- [21] **Emik, S.,** 2003:” Uyariya Duyarlı Hidrojeller”, İ.Ü.Yüksek Lisans Tezi, sf.5.
- [22] **Nykanen, V.P.S., Nykanen, A., Puska, M.A., Silva, G.G. and Ruokolainen, J.,** 2011: “Dual-responsive and Super Absorbing Thermally Cross-linked Hydrogel Based on methacrylate Substitued Polyphosphazene”, Soft Matter, Vol.7, pp. 4414-4424.
- [23] **Simões, S., Figueiras, A., Veiga, F.,** 2012:”Modular Hydrogels for Drug Delivery”, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, Vol. 3, pp. 185-199.
- [24] **Xia, L., Xie, R., Jie, J., Wang, W. Chen, Q. and Chu, L.Y.,** 2013:” Nano-structured Smart Hydrogels with Rapid Response and High Elasticity”, Nature Communications, Vol.4, pp.2226.
- [25] **Chavda, H.N., Patel, C.N.,** 2011:”Preparation and in vitro Evaluation of a Stomach Specific Drug Delivery System Based on Superporous Hydrogel Composite”, Vol.73, pp.30-37.
- [26] **Şahan, A.,** 2007:”Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, Çukurova Üni., Yüksek Lisans Tezi, sf.22- 25.

- [27] **Ferrigno, T. H.**, 1987: “ Principles of Filler Selection and Use, in Katz, H.S. and Milewski, J.V., Handbook of Fillers for Plastics, New York, Van Nostrand Reinhold Company Inc., pp. 5-13.
- [28] **Gleiter, H.**, 1992:”Nanostructured Materials”, Advanced Materials, Vol. 4, pp. 474-481.[29] **Novak, B.M.**, 1993:”Hybrid Nanocomposite materials between Inorganic Glasses and Organic Polymers”, Advanced Materials, Vol. 5, pp. 422-433.
- [30] **Ajayan, P., Schadler, L. and Braun, P.**, 2003:” Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: Weinheim, Vol. 2, pp. 77-153.
- [31] **Ajayan, P. M., Schadler L. S., and Braun, P. V.**, 2003: Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, ,77-153.
- [32] **Alexandre, M. and Dubois, P.**, 2000: “Polymer – Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and uses of New Class of Materials”, Materials Science and Engineering, Vol. 28, pp.1-63.
- [33] **Hoffman, U., Endell, K. and Wilm, D.**:1993, ”Kristallstruktur and Quelling Von Montmorillonite”, Z. Krist., Vol.86, pp.340-348.
- [34] **Lagaly, G.**, 1986:”Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds”, Solid State Ionics, Vol. 22, pp.43-51.
- [35] **Kormmann, X.**, 2000:”Synthesis and Characterization of Termoset – Clay Nanocomposites”, Division of Polymer Engineering Lulea University of Technology Lulea Sweden, <http://atmsp.whut.edu.cn/resource.pdf/3802.pdf>.
- [36] **Dean, K.M., Bateman, S.A., and Simons, R.**, 2007:” A Comparative Study of UV Active Silane - grafted and Ion-exchanged Organo - clay for Application in Photocurable Urethane acrylate nano- and Micro-composites.”Polymer, Vol. 48, pp. 2231- 2240.



- [37] **Arunakumara, K. K. I. U.; Zhang, X; Xiaojin, S.** 2008: “Bioaccumulation of  $Pb^{2+}$  and its effects on growth, morphology and pigment contents of spirulina (*Arthrospira*) platensis”. *J. Ocean Univ. Chin.*, 7 (4), 397-403.
- [38] **Chojnacka, K.; Chojnacki, A.; Gorecka, H.** 2005. “Biosorption of  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions by blue-green algae *Spirulina* sp: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process”. *Chemosphere*, 59 (1), 75-84.
- [39] **Aydinoğlu, D., Akgül, Ö., Bayram, V., Şen, S.,** 2014:”Polymer Nanocomposite Hydrogels with Improved Metal Adsorption Capacity and Swelling Behavior: Influence of *Spirulina* Immobilization onto Montmorillonite Clay”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, ( DOI: 10.1080/03602559.2014.919656)
- [40] **Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.** Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. 18th ed. American Public Health Association: Washington, D.C., US, 1992, pp.59-60.
- [41]. **Alexandre, M.; Dubois, P.** Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* **2000**, 28 (1), 1-63.
- [42]. **Haraguchi, K.; Takehisa, T.; Fan, S.** Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules* **2002**, 35 (27), 10162–10171.
- [43]. **Şen S.; Gündem, H. B.; Ortaç, B.** Property Enhancement in Unsaturated Polyester Nanocomposites by Using a Reactive Intercalant for Clay Modification. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129 (6), 3247-3254.
- [44]. **Theivarasu, C.; Mylsamy, S.** Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent. *Int. J. Eng. Sci. And Technol.* 2010, 2 (11), 6284-6292.
- [45]. **Mousty, C.** Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes- new trends. *Appl. Clay Sci.* 2004, 27 (3-4), 159-177.

- [46]. **Doshi, H.; Ray, A.; Kothari, I. L.** Bioremediation Potential of Live and Dead Spirulina: Spectroscopic, Kinetics and SEM Studies. *Biotechnol. Bioeng.* 2007, *96* (6), 1051-1063.
- [47]. **Akar, S. T.; Yetimoglu, Y.; Gedikbey, T.** Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification. *Desalination* **2009**, *244* (1-3), 97–108.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Özkan AKGÜL

**Doğum Yeri ve Tarihi:** GEYVE 08/07/1987

**Adres:** Yamanevler Mah. Aydede Sok. No: 52 Ümraniye/İST

**E-Posta:** [ozkanakgul0044@hotmail.com](mailto:ozkanakgul0044@hotmail.com)

**Lisans:** Cumhuriyet Üniversitesi (2004-2009)

**Yüksek Lisans:** Marmara Üniversitesi (2009-2010)

**Mesleki Deneyim ve Ödüller:** Başarı Okulu (2009)

Horoz Lojistik (2012)

İstanbul Ulaşım AŞ (2012-...)

İş Güvenliği Uzmanı (C – Sınıfı)

### Yayın ve Patent Listesi:

#### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1-Aydınoğlu, D., **Akgül, Ö.**, Bayram, V., Şen, S., 2014: ‘ ‘ Polymer Nanocomposite Hydrogels with Improved Metal Adsorption Capacity and Swelling Behavior: Influence of Spirulina Immobilization onto Montmorillonite Clay’ ’ *Polymer Plastics Technology and Engineering*, DOI: 10.1080/03602559.2014.919656.