

**POLİ(VİNİL İMİDAZOL) HİDROJELİ
VE KUATERNİZE TÜREVLERİ ÜZERİNE
BOYARMADDE ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

Muhand K. AL TEMEMİ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak 2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Muhand K. AL TEMEMİ'in “**Poli(vinil imidazol) Hidrojeli ve Kuaternize Türevleri Üzerine Boyarmadde Adsorpsiyonunun İncelenmesi**” başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi, 16.01.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
Üye : Prof. Dr. Hayrettin TÜRK
Üye : Doç. Dr. Turgay TAY
Üye (İkinci Danışman): Doç. Dr. Murat ERDEM
Üye : Yard. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİ(VİNİL İMİDAZOL) HİDROJELİ VE KUATERNİZE TÜREVLERİ ÜZERİNE BOYARMADDE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Muhand K. AL TEMEMİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

I. Danışman: Prof. Dr. Adnan ÖZCAN

II. Danışman: Doç. Dr. Murat ERDEM

2012, 85 sayfa

Bu çalışmada, öncelikle serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle %1,2 oranında çapraz bağlı poli(vinil imidazol) (p-VIm) hidrojelini sentezlenmiş, ardından bu yapı farklı sayıda karbon atomları içeren düz zincirli alkil halojenürler kullanılarak kısmi kuaternerleştirilmiştir. Sentezlenen p-VIm'in ve kısmi kuaternize türevlerinin fonksiyonel grup analizleri Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak yapılmış, yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. p-VIm yapısındaki kısmi kuaternerleşme; elementel analiz, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve zeta potansiyel ölçümleriyle desteklenmiştir. Hidrojellerin yüzey alanları BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemiyle ölçülmüş ve oda sıcaklığında saf sudaki denge şişme oranları gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Daha sonra p-VIm hidrojelini ve kısmi kuaternize türevleri, sulu çözeltilerden Orange II (OII) boyarmaddesinin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyon sürecine; pH'nı, OII başlangıç derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenmiş, elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyona ilişkin izoterm, kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik değerlendirmelerde, Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmış, ayrıca adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Kinetik parametreler kullanılarak adsorpsiyon süreçlerine ilişkin; entalpi, serbest enerji ve entropi değişimleri ile aktivasyon enerjisi değerleri de hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojel; Poli(vinil imidazol); Kuaternerleşme; Orange II; Adsorpsiyon; İzoterm

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF DYE ADSORPTION ONTO
POLY(VINYL IMIDAZOLE) HYDROGEL AND
ITS QUATERNIZED DERIVATIVES****Muhand K. T. Al TEMEMI****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor : Prof. Adnan ÖZCAN****Co-supervisor : Assoc. Prof. Murat ERDEM****2012, 85 pages**

In this study, 1.2% crosslinked poly(vinyl imidazole) (p-VIm) hydrogel was synthesized by using free radical polymerization and then this hydrogel was quaternized partially by straight-chained alkyl halides having different numbers of carbon atoms. The functional groups of the synthesized p-VIm and its partially quaternized derivatives were analyzed by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR); the surface morphologies were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). The partial quaternization of P-VIm hydrogel was supported by elemental analysis, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and zeta potential measurements. The surface areas of hydrogels were measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and the equilibrium swelling ratio was determined in pure water at room temperature by gravimetric method. p-VIm hydrogel and its partially quaternized derivatives were used as an adsorbent to remove of Orange II (OII) from aqueous solutions. The effects of pH, the initial OII concentration and temperature on the adsorption process of OII onto hydrogels were studied and from the obtained data; the isotherm, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption were calculated. Kinetic evaluations were performed by Lagergren-first-order, pseudo-second-order kinetic and intraparticle diffusion models and adsorption equilibrium was studied by Langmuir and Freundlich isotherm models. Changes of enthalpy, free energy and entropy and activation energy of the adsorption process were also calculated by using kinetic parameters.

Keywords: Hydrogel; Poly(vinyl imidazole); Quaternization; Orange II; Adsorption; Isotherm

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında her zaman bilgi ve yardımlarıyla bana destek olan Danışmanım Sayın Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen, özellikle tez sürecinde değerli önerileriyle beni yönlendiren ve birikimlerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan İkinci Danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat ERDEM'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında beni destekleyen ve değerli önerileriyle tezime katkıda bulunan Hocam Sayın Dr. Bilge ERDEM'e,

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında Kimya Bölümü ve Fen Fakültesi olanaklarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve Fen Fakültesi Dekanlığı'na,

Nezaket göstererek tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK, Sayın Doç. Dr. Turgay TAY, Sayın Yard. Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e,

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleriyle yanımda olan sevgili arkadaşım Gürkan KURT başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme,

En önemlisi de her an sevgi ve destekleriyle bana huzur ve mutluluk veren sevgili eşim ve oğullarıma...

En içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım..

Muhand K.T. Al TEMEMI

Ocak 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Tekstil Atıksuları.....	2
1.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	3
1.2.1. Kimyasal Yöntemler	3
1.2.2. Fiziksel Yöntemler	4
1.2.3. Biyolojik Yöntemler	5
1.3. Adsorpsiyon	6
1.3.1. Adsorpsiyon tipleri.....	7
1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	7
1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	8
1.3.1.3. Değişim adsorpsiyonu.....	8
1.3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	9
1.3.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	9
1.3.2.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	10
1.3.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi ..	11
1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği	12
1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	13
1.4. Polimerler.....	15

1.4.1	Polimerler ile ilgili temel kavramlar	16
1.4.2.	Polimer sentezi	21
1.5.	Hidrojeller	28
1.5.1.	Hidrojellerin sınıflandırılması	30
1.5.2.	Hidrojellerin hazırlanması.....	34
1.5.3.	Hidrojellerin şişmesi	37
1.5.4.	Hidrojellerin boyarmadde gideriminde kullanımı.....	38
1.6.	OII Adsorpsiyonu için Literatür Taraması.....	41
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	42
2.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	42
2.2.	Kullanılan Cihazlar ve Aletler	43
2.3.	Adsorbanların Sentezi	43
2.3.1.	Poli(vinil imidazol) (p-VIm) hidrojelinin sentezi	44
2.3.2.	P-VIm hidrojelinin kısmi kuaternizasyonu	44
2.4.	Karakterizasyon Çalışmaları	45
2.4.1.	FT-IR analizleri.....	45
2.4.2.	BET yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri.....	45
2.4.3.	Hidrojellerin denge şişme oranlarının belirlenmesi	45
2.4.4.	Elementel analizler.....	46
2.4.5.	Zeta potansiyel ölçümleri.....	46
2.4.6.	SEM ve EDS analizleri	47
2.5.	Adsorpsiyon Deneyleri.....	47

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
3.1. Adsorbanların Sentezi	49
3.2. P-VIm Hidrojelinin Kısmi Kuaternizasyonu	50
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları	51
3.3.1. FT-IR analizleri.....	51
3.3.2. BET yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri.....	52
3.3.3. Hidrojellerin denge şişme oranlarının belirlenmesi	52
3.3.4. Elementel analiz ile hidrojellerin kuaternerleşme yüzdelerinin belirlenmesi	53
3.3.5. Zeta potansiyel ölçümleri.....	54
3.3.6. SEM ve EDS analizleri	55
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	60
3.4.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	60
3.4.2. Adsorpsiyon izotermi.....	63
3.4.3. Adsorpsiyon kinetiği	65
3.4.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	72
3.5. Sonuçlar.....	75
KAYNAKLAR	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Adsorpsiyon mekanizması	7
1.2. Bazı monomerlerin kimyasal yapıları	17
1.3. Polimerlerin fiziksel özelliklerinin mol kütlesiyle değişimi	18
1.4. Stiren ve akrilonitrilin kopolimerizasyonu	19
1.5. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi.....	21
1.6. Etanol ve asetik asitten etil asetat oluşumu.....	22
1.7. Poliester oluşumu	22
1.8. BPO ve AIBN başlatıcılarının ısıl parçalanma reaksiyonları	25
1.9. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu.....	26
1.10. (a) Katyonik ve (b) anyonik polimerizasyon süreçleri.....	27
1.11. Polimerin uygun bir çözücüde çözünme süreci	28
1.12. Farklı çapraz bağlanma oranlarının poli-NIPAAm ve poli(akrilamid) hidrojellerinin sıcaklığa bağlı şişme/büzüşme davranışlarına etkisi.....	33
1.13. Fiziksel çapraz bağlanma. Zincirler arası: (a) Hidrofobik etkileşimler, (b) İyonik etkileşimler, (c) Hidrojen bağları	36
3.1. p-VIm hidrojelinin yapısı.....	49
3.2. p-VIm hidrojelinin kısmi kuaternizasyonunun şematik gösterimi.....	50
3.3. Hidrojellere ait FT-IR spektrumları	51
3.4. Hidrojellerin denge şişme oranlarının pH'a bağlılığı.....	52
3.5. Hidrojellerin zeta potansiyel değerlerinin pH ile değişimi	54
3.6. (a) p-VIm, (b) p-VIm-C5, (c) p-VIm-C9, (d) p-VIm-C14 ve (e) p-VIm-C18 için soldan sağa sırasıyla $\times 300$ ve $\times 500$ SEM görüntüleri.....	56
3.7. p-VIm hidrojeline ait X-ışını spektrumu.....	57
3.8. p-VIm-C5 hidrojeline ait X-ışını spektrumu.....	58
3.9. p-VIm-C9 hidrojeline ait X-ışını spektrumu.....	58
3.10. p-VIm-C14 hidrojeline ait X-ışını spektrumu.....	59
3.11. p-VIm-C18 hidrojeline ait X-ışını spektrumu.....	59
3.12. Adsorbanlar üzerine OII adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	62
3.13. Adsorpsiyon kapasitesinin pH 3,0-12,0 arasında değişimi	62

3.14. OII başlangıç derişiminin hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi	64
3.15. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	64
3.16. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi	65
3.17. p-VIm üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağıllığı.....	66
3.18. p-VIm hidrojelinin OII adsorpsiyonundaki etkinliğini gösteren adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ilişkin fotoğraflar	67
3.19. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için Lagergren-yalancı-birinci-dereceden kinetik grafiği	67
3.20. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği	68
3.21. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon grafiği.	68
3.22. p-VIm-C5 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağıllığı.....	69
3.23. p-VIm-C9 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağıllığı.....	69
3.24. p-VIm-C14 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağıllığı.....	70
3.25. p-VIm-C18 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağıllığı.....	70
3.26. Hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklarda OII adsorpsiyonu için van't Hoff grafiği	73
3.27. Hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklarda OII adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Bazı kondenzasyon polimerleri ve zincirlerinde yinelenen karakteristik bağlar.....	23
1.2. Bazı katılma polimerleri ve yinelenen birimleri	24
1.3. Bazı adsorbanların sulu çözeltilerden OII uzaklaştırılmasındaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri	41
3.1. Hidrojellerin BET yüzey alanları	52
3.2. Hidrojellerin denge şişme oranlarının pH'a bağıllığı.....	53
3.3. pH 2,0 da hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri	63
3.4. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	65
3.5. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için elde edilen kinetik veriler.....	71
3.6. OII'nin hidrojeller üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

OII	: Orange II boyarmaddesi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
C_d	: Adsorplanan maddenin dengedeki derişimi
K_L	: Langmuir sabiti
q_d	: Dengedeki adsorplanan maksimum madde miktarı
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K_F ve n	: Freundlich sabitleri
V	: Adsorplanmış olan gazın hacmi
V_m	: 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmi
P°	: Deney koşullarında gazın doyumluk buhar basıncı
q_t	: Farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı
k_1	: Yalancı-birinci-dereceden hız sabiti
q_1	: Birinci-dereceden kinetik model için maksimum adsorpsiyon kapasitesi
k_2	: Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti
k_p	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
C	: Adsorpsiyon tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabit
E_a	: Arrhenius aktivasyon enerjisi
A	: Arrhenius faktörü
R	: Gaz sabiti
K_d	: Denge sabiti
C_A	: Dengedeki çözeltiden birim hacimdeki adsorplanan madde miktarı
C_φ	: Çözeltide kalan madde derişimi
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi

ΔS	: Entropi değişimi
M_n	: Sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	: Kütlege ortalama mol kütlesi
M_v	: Viskozite ortalama mol kütlesi
HEMA	: 2-Hidroksietil metakrilat
DMAEMA	: <i>N,N</i> -dimetilaminoetil metakrilat
PEG	: Polietilen glikol
NIPAAm	: <i>N</i> -izopropilakrilamid
AAm	: Akrilamid
IA	: İtakonik asit
AA	: Akriklik asit
MMA	: Metil metakrilat
CITA	: Sitrakonik asit
SA	: Sodyum akrilat
VP	: Vinil pirolidon
METAC	: 2-(metakriloiloksietil)trimetilamonyum klorür
GMA	: Glisidil metakrilat
BAAm	: <i>N,N'</i> -metilenbisakrilamid
AIBN	: 2,2'-azo- <i>bis</i> -isobutironitril
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
VIm	: Vinil imidazol
p-VIm	: Poli(vinil imidazol) hidroجلي
p-VIm-C5	: 1-bromopentan ile kısmi kuaternize poli(vinil imidazol) hidroجلي
p-VIm-C9	: 1-bromononan ile kısmi kuaternize poli(vinil imidazol) hidroجلي
p-VIm-C14	: 1-bromotetradekan ile kısmi kuaternize poli(vinil imidazol)hidroجلي
p-VIm-C18	: 1-bromooktadekan ile kısmi kuaternize poli(vinil imidazol) hidroجلي

1. GİRİŞ

Sanayileşmenin ve endüstriyel üretim süreçlerinin ön plana çıkmaya başladığı 19. yüzyılın başlarından bu yana ekolojik hayatı ve insanoğlunun yaşam kalitesini tehdit eden en önemli çevresel sorunlardan biri su kirliliğidir. Su, yaşamın sürekliliği, ekolojik dengenin korunması/döngünün devamı için gerekli ve vazgeçilmesi en zor girdilerden biridir. Buna karşın; dünyadaki teknolojik gelişmelere paralel olarak ortaya çıkan ekonomik çıkarlar, insanoğlunun endüstriyel atıklarıyla çevreye vermiş olduğu çoğu zaman giderilemez olan zararları göz ardı etmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıksulardaki kirleticiler arasında önemli bir yüzdeye sahip organik kökenli kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılması çevresel açıdan oldukça önemli bir konudur. Her yıl binlerce yeni organik bileşik endüstriyel boyutta kendine uygulama alanı bulurken, bu tür kimyasal bileşiklerden kaynaklanan çevresel problemleri ortadan kaldırmak ya da minimum seviyeye indirmek için son yıllarda birçok ülkede atıksuların ıslahı ile ilgili çeşitli yasal düzenlemeler yapılmaktadır.

Tekstil boyarmaddeleri sözkonusu organik kirleticiler içerisinde oldukça önemli bir yere ve öneme sahiptir. Bu tür bileşikler akut ve kronik etkilerini tüm ekolojik sistem üzerinde gösterirken, insanlarda da kanser, karaciğer ve böbrek sorunları başta olmak üzere birçok hastalığa neden olmaktadır.

Sentetik tekstil boyarmaddeleri, tekstil endüstrisinde kumaş veya ipliğe istenen rengin verilmesi amacıyla kullanılırlar. Boyama sürecinde bazı boyarmaddeler daima boyama çözeltisinde kalmakta ve dolayısıyla bunlar atıksuyunda da yer almaktadırlar. Bu süreçte kullanılan ve ürüne bağlanmamış boyarmadde oranı %10-20 olarak tahmin edilmektedir. Boyar maddeler çok küçük derişimlerde dahi ($\geq 0,005$ mg/L) gözle görülür özelliktedirler ve çevrede estetik açıdan istenmeyen görüntüler oluştururlar. Doğal su kaynaklarına karışan sentetik boyarmaddeler, su ortamındaki güneş ışığı geçirgenliğini azaltarak, fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca, azo boyarmaddeleri başta olmak üzere sentetik boyarmaddelerin çoğu insanlar için toksik, kanserojenik ve mutajeniktir. Günümüzde sentetik boyarmaddelerin endüstriyel atıksulardan

giderimine yönelik birçok yöntem bulunmaktadır. Adsorpsiyon, bu yöntemler arasında önemli bir yer tutmaktadır.

Bu çalışmada, boyarmaddelerin atıksulardan giderimine yönelik vinil imidazol temelli alternatif polimerik hidrojel sentezlenmiş; elde edilen yapılar, model boyarmadde Orange II'nin (OII) sulu çözeltilerden gideriminde adsorban olarak test edilmiştir. Sentezlenen ilk hidrojel olan poli(vinil imidazol), değişik sayıda karbon atomu içeren düz zincirli alkil halojenürler kullanılarak post-polimerizasyon yöntemiyle kısmi kuaternerleştirilmiştir. Bu şekilde, yüzeyinde kalıcı pozitif yük barındıran ve farklı alkil zincir uzunluğuna sahip kuaterner amonyum konumlarıyla hidrofobik karakteri de değişim gösteren hidrojel yapılarının eldesi amaçlanmıştır. Çalışılan adsorpsiyon koşullarında OII tek veya çift negatif yüklü olarak bulunmaktadır. Bu nedenle, kısmi kuaternize yapılarıdaki kalıcı pozitif yüzey yükünün, ilgili adsorbanlara geniş bir pH aralığında kullanım olanağı sağlayacağı ve ayrıca hidrofobik karakterin de adsorpsiyon kapasitesine olumlu katkıda bulunabileceği düşünülmüştür.

1.1. Tekstil Atıksuları

Tekstil endüstrisi; doğal, yapay ve sentetik elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerinin fabrikasyonunu yapan bir endüstri dalıdır. Çok çeşitli üretim süreçlerine sahip olması nedeniyle bu endüstrinin atıksularında yüksek derişimlerde organik ve inorganik kimyasallar ve çözünmüş boyarmaddeler bulunmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksuları yüksek pH, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon ve renk değerleri ile düşük biyolojik parçalanabilirlik özelliğine sahiptirler (Hanay ve Hasar 2007; Eyvaz ve ark. 2006; Lin ve Chen 1997).

Tekstil endüstrisinin ülkemizdeki gelişimi her ne kadar günümüzde sekteye uğrasa da oldukça hızlı olmuştur. Bununla birlikte hacmi ve bileşimi göz önüne alındığında, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Vandervivere ve ark. 1998). Tekstil atıksularının daha önce bahsedilen olumsuz etkilerinden dolayı, çevreye verilmeden önce arıtılması büyük önem taşımaktadır. Diğer yandan, günümüzde

tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu tür atıksuların arıtılmasını daha da zor hale getirmektedir (Yu ve ark. 2004; Erdem 2004; Eyvaz ve ark. 2006; O’neill ve ark. 1999).

1.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksularının uygun yöntemlerle arıtılmaksızın deşarjı ciddi çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Yeteri kadar arıtılmayan atıksular, kentsel kanalizasyon sistemlerinin korozyonuna neden olmakla birlikte su kalitesinin düşmesine, sulu ortamdaki yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak tekstil atıksularının etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu, aynı zamanda da bir zorunluluktur. Bu amaca yönelik üç temel yöntem uygulanmaktadır. Bunlar; kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerdir. Biyolojik yöntemler; atıksulardaki organik kirleticileri gidermede yaygın olarak kullanılmasına rağmen, toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için yetersiz kalmakta ve düşük reaksiyon hızı ve verimden dolayı çok fazla tercih edilmemektedir. Bu nedenle biyolojik süreçlere göre fiziksel ve kimyasal yöntemler daha sık kullanılmaktadır (Nas 2006).

1.2.1. Kimyasal yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılmasının en büyük avantajı; atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin; kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmesidir. En sık kullanılan kimyasal yöntemler; yükseltgenme ile kimyasal topaklanma (flokülasyon) ve çöktürmedir.

Kimyasal yükseltgenme süreci; ortamdaki kimyasal bileşikler arasında elektron transferine ve serbest radikallerin oluşumuna dayanır. Yöntemde, kirliliğe neden olan yüksek mol kütleli bileşikler daha zararsız ve daha küçük

bileşiklere parçalanır. Başlıca yükseltgenme yöntemleri; hidrojen peroksit (H₂O₂) ve demir(II) tuzları (Fenton ayırıcı) ile yükseltgenme, ozon ile yükseltgenme, sodyum hipoklorit ile yükseltgenme, fotokatalitik yükseltgenme ve elektrokimyasal yükseltgenmedir. Her türlü boyarmaddeye uygulanamaması ve her şeye rağmen oluşabilecek olası toksik atıklar kimyasal yükseltgenme sürecinin en önemli dezavantajları arasındadır (Erdem 2004; Gupta ve ark. 1990).

Kimyasal topaklanma ve çöktürme yönteminde, atıksuya katılan çeşitli kimyasal maddeler suda çözülmüş halde bulunan zararlı bileşenlerin topaklanarak giderimini sağlarlar. Bu işlemler için kullanılan en yaygın kimyasal çöktürücüler alüminyum ve demir tuzlarıdır. Ancak son zamanlarda boyarmaddelerin yapılarında meydana gelen değişimler, boyarmaddelerin kimyasal çöktürücüler ile uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Topak oluşturucu kimyasal ajanlar ve oluşan çamurun giderimi gibi sorunlar yöntemin maliyeti arttırmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

1.2.2. Fiziksel yöntemler

Tekstil atıksu arıtımında kullanılan fiziksel yöntemler; membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır.

Membran filtrasyonu ile düşük derişimlerde boyarmadde içeren tekstil atıksuları arıtılabilmekte ve temiz su tekrar tesise geri kazandırılabilir. Yöntem, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımının yanında, bazı boyarmaddelerin geri kazanımı, sıcaklığa ve çevresel faktörlere direnç göstermesi gibi avantajlara da sahiptir. Ancak yöntemin çözülmüş katı madde içeriğini azaltmakta yetersiz kalması, membranın rejenerasyon gerektirmesi ve maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları da vardır. Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Ters osmoz, yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından atıksu içinde çözülmüş halde bulunan maddelerin belli basınç altında geçirilerek sudaki istenmeyen maddelerin süzülmesi işlemidir. Ultrafiltrasyon ile tekstil atıksularının arıtımı ile yüksek mol kütlelerine sahip maddeler, mikroorganizmalar ve koloidal maddeler atıksudan ayrılmaktadır. Elektrodializ yönteminde ise anyonik ve katyonik olmak üzere iki tip membran

kullanılmaktadır ve yöntem anyonların tutulması temeline dayanır. Bu süreçlerde %95'e varan arıtım verimleri elde edilebilmektedir.

İyon değişimi yönteminde, atıksu mevcut iyon değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. Bu şekilde, boyarmadde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları; rejenerasyonla adsorbanın tekrar kullanılabilir hale gelmesi, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. Yöntemin dezavantajı ise, kullanılan organik çözücülerin maliyetinin yüksek olmasıdır. Ayrıca yöntem, bazı tür boyarmaddeler için etkili değildir. Bu nedenle günümüzde tekstil atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması yeterince yaygın değildir (Kocaer ve Alkan 2002; Robinson ve ark. 2001).

Adsorpsiyon, kolay uygulanabilirliği, düşük maliyeti, etkinliği ve çevre dostu olması sebebiyle atıksuların arıtımında en sık tercih edilen yöntemlerden biridir. Aktif karbon, silika, fonksiyonel sentetik polimerler, killer, organik modifiye killer, kil polimer kompozitleri, kitosan ve modifiye kitosan sözkonusu arıtım süreçlerinde en çok kullanılan adsorban maddelerdir. Aktif karbonun endüstriyel arıtım süreçlerinde kullanımı çok yaygın olmasına rağmen, zayıf mekanik özellikleri, yüksek rejenerasyon maliyeti ve zorluğu, aktif karbonun en önemli dezavantajlarıdır. Son yıllarda; çeşitlendirilebilen yüzey özellikleri, gelişmiş mekanik dayanıklılıkları, kolay ve düşük rejenerasyon maliyetleri sebebiyle polimerik adsorbanların ve reçinelerin atıksuların arıtımında kullanımı yaygınlaşmaktadır (Erdem ve ark. 2009). Adsorpsiyon konusuna "1.3 Adsorpsiyon" kısmında daha detaylı olarak değinilecektir.

1.2.3. Biyolojik yöntemler

Tekstil atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin özellikle bazılarının maliyetli olması ve bu yöntemlerin uygulanabileceği boyarmadde türlerinin kısıtlı olması, arıtım amacıyla kullanılacak biyolojik yöntemleri önemli hale getirmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az miktarda ve zararda yan ürün üretmesi, maliyetinin

daha düşük olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedirler. Ayrıca birçok boyarmadde türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türleri bulunmaktadır. Biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Aerobik ve anaerobik süreçler genellikle birlikte kullanılırlar ve süreç sonunda boyarmadde kimyasal olarak parçalanır. Biyosorpsiyonda ise atıksulardaki kimyasal maddelerin ölü bakteri, maya ve mantar gibi bakteriyel bir kütle tarafından adsorpsiyonu sözkonusudur. Bu yöntem özellikle toksik boyarmadde içeren atıksular için tercih edilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002; Erdem 2004; Gupta ve ark. 1990).

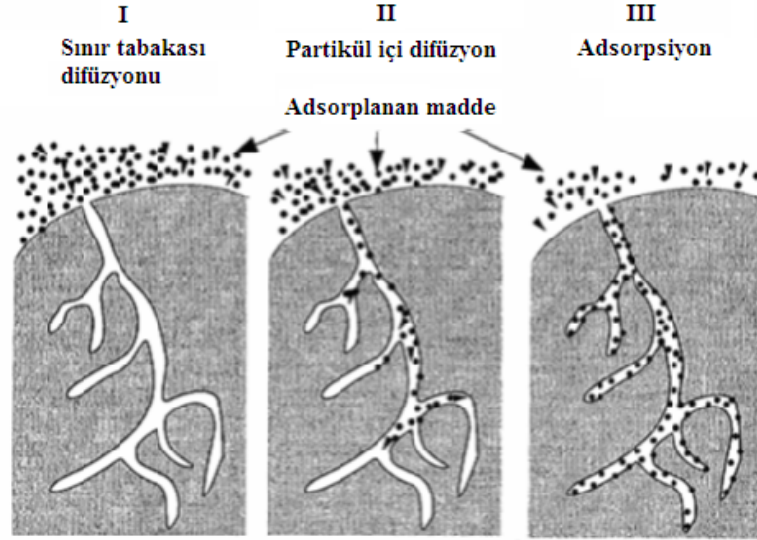
1.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atomların, iyonların, biyomoleküllerin veya herhangi bir çözültide çözülmüş katı, sıvı ve gaz moleküllerinin bir yüzeye tutunması olayıdır. Diğer bir deyişle adsorpsiyon, bir yüzey veya arayüzey üzerinde bir gaz veya çözünen maddenin birikimi ve derişiminin artması olayıdır. Yüzeyde tutunan maddeye *adsorplanan*, adsorplanan türü tutan maddeye de *adsorban* denir. Yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise *desorpsiyon* adı verilmektedir. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir molekülün, kendisinden daha kuvvetli adsorplanan bir madde ile yer değiştirme durumunda desorpsiyon gerçekleşir (McKay 1996).

Su ve atıksu arıtımında uygulanan adsorpsiyon tipi, sıvı/katı adsorpsiyonudur ve süreç dört aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 1.1). İlk basamakta adsorplanacak madde, adsorbanın dış yüzeyini kaplayan film tabakasına doğru difüzyonlanır. Sürecin bu aşaması hızla gerçekleşir ve hız belirleyici değildir. İkinci basamakta, film tabakasına ulaşan adsorplanacak madde, burada bulunan durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder (*sınır tabaka difüzyonu*). Daha sonraki basamakta, adsorplanacak madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek ilerler (*gözenek difüzyonu*). Adsorpsiyon hızı genel bir ifade ile gözenek difüzyonu veya sınır tabaka difüzyonu basamakları tarafından belirlenir. Son olarak adsorplanacak madde,

adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunur ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır.

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin karıştırılması, adsorban/çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenmesini sağlayarak, gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmaktadır (Erdem 2010; Prasad ve Srivastava 2009).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon mekanizması

1.3.1. Adsorpsiyon tipleri

Adsorban ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne göre adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

1.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), adsorban yüzeyi ile adsorplanan türler arasında moleküller arası London dağılım kuvvetleri veya van der Waals kuvvetlerinin olması durumunda gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül, katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır ve yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Ayrıca çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürümektedir. Dolayısıyla derişimin düşmesi durumunda yüzeyden ayrılma ve

rejenerasyon kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon spesifik olmayıp, adsorban ve adsorplanan maddelerin türüne bağlı değildir, yeteri kadar düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorban/adsorplanan arasında gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon tabakası tek molekül veya birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz üzerine çıkılması durumunda hızlı bir şekilde azalır (Sarıkaya 1993; Berkem ve Baykut 1980; Yu ve ark. 2001; Nollet ve ark. 2003).

1.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında elektron aktarımı sonucu oluşan kimyasal etkileşim ile gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklükte bir aktivasyon enerjisi eşliğinde meydana geldiği için *aktiflenmiş adsorpsiyon* adını da almaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonun hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşük olup, hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir. Adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır. Genel olarak kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir, yani yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durmaktadır. Adsorplanan moleküller, adsorbana kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanıp adsorbanın yüzeyinde hareket etmedikleri için adsorplanmış moleküller tek tabaka kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon oldukça spesifiktir; ikili sistemin türüne bağlı olup, ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirmektedir. Ayrıca katının bütün yüzeyinde değil, sadece aktif merkez denilen reaksiyon eğiliminin bulunduğu yerlerde gerçekleşmektedir.

1.3.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, iyon değişimine dayanmaktadır. İyonik türlerin adsorban yüzeyindeki zıt yüklü bölgelere elektrostatik çekim sonucu tutunması ve ardından bu türlerin daha büyük elektron ilgisine sahip diğer iyonlarla yer

değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Yöntemde, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük iyonik çapa sahip iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Erdem 2010).

1.3.2. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki denge derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme *adsorpsiyon izotermi* adı verilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinin en iyi şekilde tanımlanabilmesini sağılamaktadır. Gazların adsorpsiyonunda derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözelti için ise derişim birimi olarak genellikle mg L^{-1} veya Molarite (M) kullanılır. En fazla karşılaşılan izoterm türleri Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET)'dir (Özcan ve ark. 2005; Sarıkaya 1993).

1.3.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

En basit ve en çok kullanılan modellerden biri olan Langmuir izoterm denklemini, homojen bir yüzeyde adsorpsiyon kabulüne dayanmaktadır. Bu izoterm, adsorban yüzeyinde yalnızca tek bir maddenin adsorplanması için uygun olan adsorpsiyon merkezlerinin olduğunu farz eder, dolayısıyla olası maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelmektedir.

Langmuir izotermde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin derişimindeki artış ile doğrusal olarak artış gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumdan itibaren adsorplanan madde miktarı sabitlenir (Langmuir 1918; Özcan ve ark. 2004; Seki 2002; Weber 1985).

Langmuir izoterm denklemini, adsorplanan madde tarafından kaplanan yüzeyler için dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olduğu varsayılarak, adsorpsiyon kinetiğinden türetilmiştir. Langmuir izoterm denklemini çözeltiden adsorpsiyon için Eşitlik 1.1'deki gibi verilebilir.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_d}{q_m} \quad (1.1)$$

Burada;

C_d : Adsorplanan maddenin dengedeki derişimi (mg L^{-1}),

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L mg^{-1}),

q_d : Dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})'dir.

Eşitlik 1.1'e göre, C_d/q_d 'ye karşı C_d değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, y -kayması ise $1/q_m K_L$ 'yi verir.

1.3.2.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir denklemdir. Bu izoterm denklemine göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojendir. Heterojen yüzeylerin karakteristiğine ve aktif merkezlerin üstel dağılımına bağlılık gösteren bu denklem, çözümlenmiş adsorpsiyon için Eşitlik 1.2'deki gibi verilebilir.

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (1.2)$$

Burada; y (mg g^{-1}) birim kütle adsorban tarafından adsorplanan madde miktarıdır. K_F (L g^{-1}) ve n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabitleridir. Eşitlik 1.2'nin her iki tarafının da doğal logaritması alınır,

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (1.3)$$

elde edilir. Eşitlik 1.3'e göre $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, y -kayması ise $\ln K_F$ 'yi verir. $1/n$ adsorpsiyonun doğrusallıktan sapmasının bir ölçüsüdür ve;

* $1/n < 1$ ($n > 1$) ise; adsorpsiyon kapasitesi yüksektir ve yeni adsorpsiyon merkezleri oluşmaktadır.

* $1/n = 1$ ($n = 1$) ise; adsorpsiyon doğrusaldır.

* $1/n > 1$ ($n < 1$) ise; adsorpsiyon uygun değildir ve adsorpsiyon kapasitesi düşüktür, şeklinde yorumlanır (Freundlich 1906; Özcan ve ark. 2004; Pekin 1986).

1.3.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller (1938) tarafından geliştirilen BET adsorpsiyon izotermi, çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir. Buna göre adsorban yüzeyinde çok moleküllü tabakalar oluşur ve adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için denge hali meydana gelir. Ayrıca birinci tabaka haricindeki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının, adsorplanan sıvının kondenzasyon ısısına eşit olduğu varsayılır (Berkem ve Baykut 1980).

Doğrusallaştırılmış BET izoterm denklemi gaz adsorpsiyonu için Eşitlik 1.4'deki gibi verilmektedir.

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P^\circ} \quad (1.4)$$

Burada V (L), adsorplanmış olan gazın hacmini; V_m (L g⁻¹), birim kütle adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmini; P° (atm), deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncını; c ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili karakteristik bir sabiti göstermektedir.

Çözeltiden adsorpsiyon için BET izoterm denklemi Eşitlik 1.5 ile verilmektedir.

$$\frac{C_d}{q_d(C_s - C_d)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)C_d}{q_m c C_s} \quad (1.5)$$

Burada; C_s (mg L^{-1}), adsorplanan maddenin doygunluk derişimidir. Bu durumda C_d/C_s 'ye karşı $C_d/q_d(C_s - C_d)$ değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $(c-1)/q_m c$ 'yi, y -kayması ise $1/q_m c$ 'yi verir. (Berkem ve Baykut 1980; Weber 1985).

1.3.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sreğlerine ilişkin kinetik çalışmalar, adsorban ile adsorplanan tür arasındaki etkin etkileşim sresinin belirlenmesi ve adsorpsiyonun mekanizmasının aydınlatılması için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon sürecindeki basamaklardan hangisinin adsorpsiyon hızı için belirleyici olduğu ancak adsorpsiyon mekanizmanın aydınlatılmasıyla ortaya çıkar.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için sıklıkla kullanılan kinetik modeller formülleri ile birlikte aşağıda verilmektedir.

Lagergren-birinci-dereceden kinetik model (Lagergren 1898):

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (1.6)$$

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model (Ho ve McKay 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (1.7)$$

Partikül içi difüzyon modeli (Weber Jr. ve Morriss 1963):

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.8)$$

Burada; k_1 (dak^{-1}) ve k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$); sırasıyla Lagergren-birinci-dereceden hız sabitini ve yalancı-ikinci-dereceden hız sabitini, q_t , q_d ve q_m (her birinin birimi mg g^{-1}); sırasıyla herhangi bir t anında birim kütle adsorban başına adsorplanmış madde miktarını, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için denge zamanında adsorplanan maksimum madde miktarını ve ikinci-dereceden kinetik model için maksimum adsorpsiyon kapasitesin, k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$); partikül içi difüzyon hız sabitini ve C (mg g^{-1}) ise adsorplanan maddeden kaynaklanan tabaka kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade eder.

♣ $\ln(q_d - q_t) - t$ grafiğinden elde edilen doğrunun y -kayması kullanılarak q_d , eğim değeri kullanılarak k_1 hesaplanabilir.

♣ $t/q_t - t$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğim değeri kullanılarak q_m , y -kayması kullanılarak k_2 hesaplanabilir.

♣ $q_t - t^{1/2}$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğim değeri kullanılarak k_p , y -kayması kullanılarak C hesaplanabilir (Erdem 2010; Bektaş 2009).

1.3.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik parametreler, bu parametrelerin hesaplanması ve yorumlanması fizikokimyanın önemli konularından biridir. Bir adsorpsiyon sürecinin doğasının anlaşılabilmesi için termodinamik parametrelerin belirlenmesi ve doğru yorumlanabilmesi önem taşır. Adsorpsiyon için gerekli aktivasyon enerjisini (E_a) ile süreç sırasındaki standart serbest enerji değişimini (ΔG°), standart entalpi değişimini (ΔH°) ve standart entropi değişimini (ΔS°) hesaplayarak termodinamik değerlendirmeler yapmak mümkündür. Bir adsorpsiyon süreci için aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliği kullanılarak belirlenebilir.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.9)$$

Burada E_a (J mol^{-1}); adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli minimum enerji değerine karşılık gelen aktivasyon enerjisi A , Arrhenius faktörü; R ($8,314 \text{ J}$

$\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), evrensel gaz sabiti ve T , K olarak çözeltilerin sıcaklığıdır. $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $(-E_a/R)$ 'ye eşittir. E_a değerinin büyüklüğü, adsorpsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal karakteri konusunda bilgi vermektedir. Fiziksel adsorpsiyon için E_a , 5 kJ mol^{-1} ile 40 kJ mol^{-1} arasında, kimyasal adsorpsiyonda ise 40 kJ mol^{-1} ile 800 kJ mol^{-1} arasında değerler almaktadır.

Adsorpsiyon süreci için diğer termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır:

$$K_d = \frac{C_A}{C_C} \quad (1.10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1.11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.12)$$

Burada; K_d , denge sabiti; C_A (mg L^{-1}), dengedeki çözeltilerin birim hacimdeki adsorplanan madde miktarı; C_C (mg L^{-1}), çözeltilerde kalan madde derişimidir. Eşitlik 1.12'ye göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ grafiğe geçirilerek çizilen van't Hoff grafiğinden ΔH° ve ΔS° hesaplanır.

Genel olarak serbest enerji değeri fiziksel adsorpsiyon için -20 kJ mol^{-1} ile 0 kJ mol^{-1} arasında, kimyasal adsorpsiyon için ise -80 kJ mol^{-1} ile -400 kJ mol^{-1} arasında değerler alır. Bununla birlikte ΔH° 'ın negatif ve 40 kJ mol^{-1} 'den daha küçük bir değerde olması, adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermektedir. Negatif değeri ΔS° , gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinin bir göstergesidir. ΔS° değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sırasında katı/çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir (Erdem 2010).

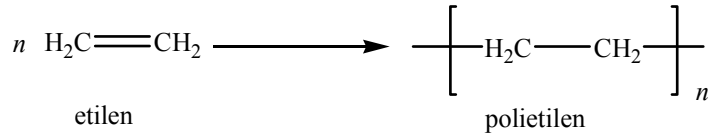
1.4. Polimerler

Polimerler büyük moleküllerden oluşan makro yapılardır ve kolay işlenebilirlikleri, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı olmaları, mekanik ve fiziksel özelliklerinin yeterli/iyi olması, düşük ısı iletimleri (ısı yalıtımı), estetik görünüme sahip olmaları ve esneklikleri nedeniyle üstün özellikli malzemelerdir. Günümüzde sağlık sektöründen otomotiv sektörüne birçok alanda kullanılan polimerler, eski çağlardan bu yana insan yaşamında var olan ve yaşamı önemli ölçüde kolaylaştıran maddelerdir. Yirminci yüzyılın başlarında sentetik polimerlerin ticari boyutta üretiminden önce, insanlar doğada lif halinde bulunan yün, ipek, pamuk ve keten türü doğal polimerlerden giyim ve dokuma amaçlı faydalanmışlardır. Doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak elde edilebilen polimerlerin endüstriyel üretimi için başlangıç noktası ise *Charles Goodyear*'ın 1830'larda doğal kauçuğu (*havea brasiliensis*) az miktarda kükürt ile ısıtarak (vulkanizasyon işlemi) yarı sentetik kauçuğu elde etmesi gösterilebilir. Bu keşifle birlikte su geçirmez botlar, yağmurluklar, silgi ve araç lastikleri gibi çeşitli ürünlerin üretimi başlamıştır. 1868 yılında Amerika'da *John Hyatt*'ın, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile reaksiyona sokarak yarı sentetik selüloid'i elde etmesi, polimerlerin bir diğer büyük grubu olan plastiklerin üretimi için öncü olmuştur. Tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinesi (bakalit-vana parçaları, bıçak veya alet sapları vb.) ise *Leo Hendrick Baekeland* tarafından 1907 yılında elde edilmiştir. Polivinil klorür (mutfak ve banyo yer döşemeleri), polimetilmetakrilat (lensler), üre-formaldehit reçineleri (sunta ve kontraplak) 1920'li yıllarda elde edilmiş diğer sentetik polimer türleridir. İlk olarak 1930'lu yıllarda elde edilen polistiren (polistiren köpük, izolasyon malzemesi, ambalaj kapları vb.) ve takiben üretilen stiren-bütadien kopolimeri (stiren-bütadien kauçuğu-otomobil lastiği), poliester, poliamit ve naylon 6,6 (tekstil ürünleri) sentetik polimer teknolojisinin diğer önemli ürünlerindendir (Saçak 2002; Pişkin 1987).

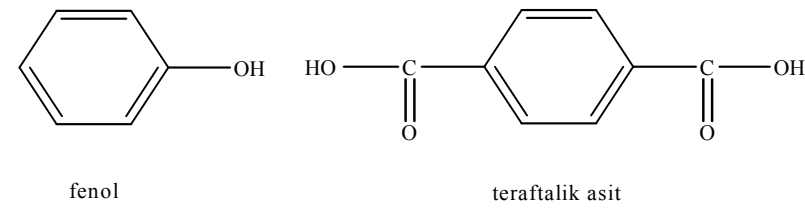
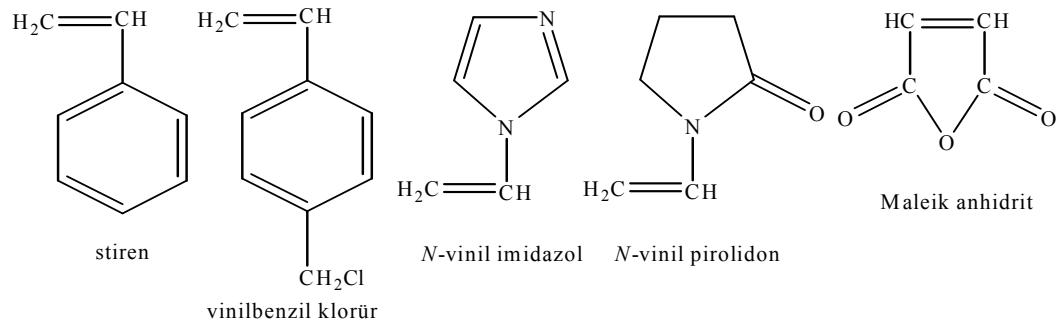
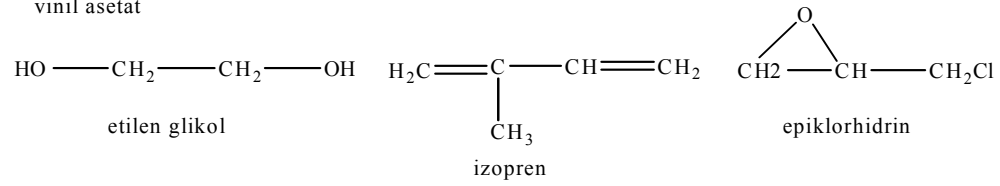
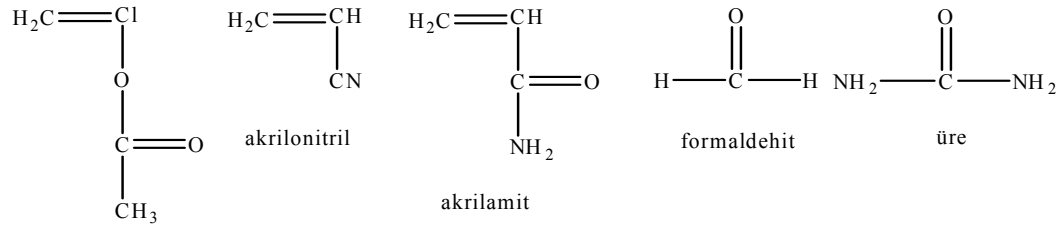
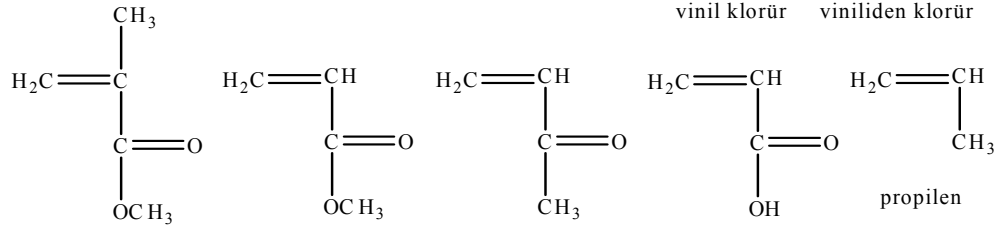
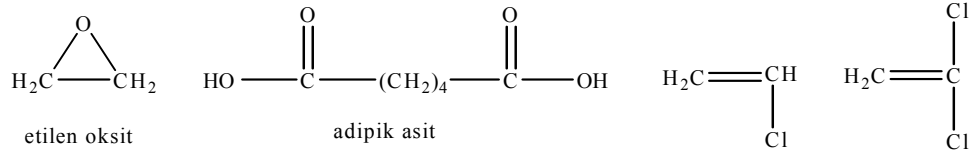
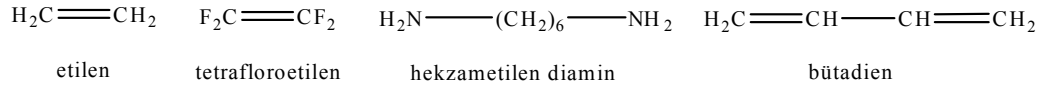
1.4.1 Polimerler ile ilgili temel kavramlar

Polimerler, çok sayıdaki aynı veya farklı atomik grupların kovalent bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek mol kütleli bileşiklerdir. *Monomer* olarak isimlendirilen küçük atomik gruplar, uygun fonksiyonel grupları aracılığıyla birbirlerine bağlanarak büyük polimer moleküllerini veya zincirlerini oluştururlar. Şekil 1.2'de sıklıkla karşılaşılan monomerlerin kimyasal yapıları ve isimleri verilmektedir.

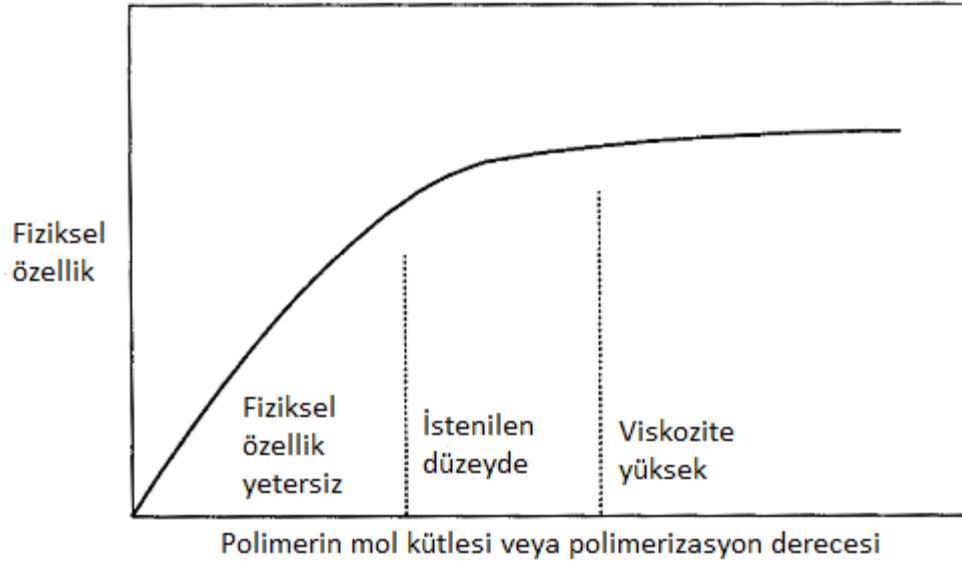
Monomer moleküllerinin polimer yapısına dönüşümü *polimerleşme reaksiyonları* üzerinden olur. Büyük mol kütleleri nedeniyle makromoleküller olarak da isimlendirilen polimer molekülleri, çok sayıda tekrarlanan birimden meydana gelir ve tekrarlanan bu birimlere *yinelenen birim* veya *mer* adı verilir. Aşağıda, polietilenin en basit şekliyle polimerleşme reaksiyonu ve yinelenen birimi görülmektedir (Saçak 2002).



Polimerleşme reaksiyonlarında oluşacak zincirlerin uzunlukları reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebilmekte, zincirlerin uzunlukları tam olarak kontrol edilememektedir. Bir polimerin *mol kütlesi*, farklı uzunlukta binlerce polimer zincirinin tümünü temsil eden bir büyüklük olup, *ortalama mol kütlesi* olarak ifade edilir. Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklükleri, polimerin türüne ve kullanım yerine bağlı olarak binlerle veya milyonlarla ifade edilebilir. Polimerlerin ısı, optik, mekanik vb. özellikleri mol kütlesi veya *mol kütlesi dağılımına* bağlı olarak değişir (Şekil 1.3). Örneğin; mol kütleindeki artış, erime noktasının daha yüksek olması durumunu ve mekanik özelliklerde artışı da beraberinde getirir. Tersine polimerlerin belli çözücülerdeki çözünürlüğü ortalama mol kütlesi arttıkça azalır. Belli bir ortalama mol kütlesi değerinden sonra polimerin fiziksel özellikleri mol kütlelerinden bağımsız hale gelir (Saçak 2002; Basan 2001).



Şekil 1.2. Bazı monomerlerin kimyasal yapıları



Şekil 1.3. Polimerlerin fiziksel özelliklerinin mol kütlesiyle değişimi (Saçak 2002)

Bir polimer örneğinin ortalama mol kütlesini belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı mol kütlesi ortalamasını vermez. En önemli ortalama mol kütlesi türleri aşağıda verilmiştir.

- *Sayıca ortalama mol kütlesi* (M_n), polimer örneğinde bulunan tüm zincirlerin toplam kütlesini zincir sayısına bölmekle bulunur.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1.13)$$

Burada N_i , i sayıda yinelenen birim içeren zincirlerin sayısını, M_i ise zincirlerin mol kütlelerini göstermektedir.

- *Kütlece ortalama mol kütlesi* (M_w), sayıca ortalama mol kütlesini veren Eşitlik 1.13'ün pay ve paydasının M_i ile çarpılması ile elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (1.14)$$

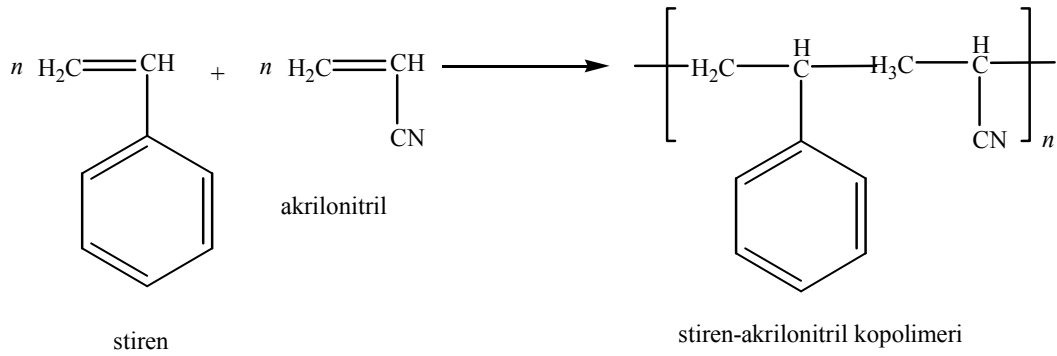
- Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v), viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right)^{1/a} \quad (1.15)$$

Burada a , genellikle 0,5 ile 0,9 arasında değerler alan ve zincir şekline göre değişen bir sabittir (Baysal 1994).

Bir polimerin farklı uzunluklara veya mol kütlelerine sahip zincirlerden meydana gelmesine *polidisperse* adı verilir. Tüm sentetik polimerler polidisperstir. Diğer yandan belli bir uzunluktaki zincirlerin çoğunlukta olduğu sistemler ise *monodispers* (tek dağılımlı) olarak isimlendirilirler.

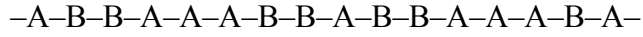
Homopolimer tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlerdir. Saf polietilen, polistiren ve poli(vinil klorür) polimerleri birer homopolimerdir. Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi içeren yapılar ise *kopolimer* olarak isimlendirilir. Akrilonitril ve stirenin kopolimerizasyon reaksiyonu Şekil 1.4'de verilmektedir (Saçak 2002).



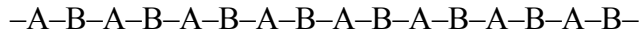
Şekil 1.4. Stiren ve akrilonitrilin kopolimerizasyonu

Sentez yöntemi veya mekanizması bir kopolimerde monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilir. Bu diziliş biçimine bağlı olarak kopolimerler çeşitli sınıflara ayrılabilirler.

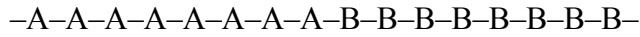
- *Rastgele kopolimerlerde*, A ve B monomer birimlerinin polimer zincirindeki sıralanmasında bir düzen yoktur. Rastgele kopolimerlerin özellikleri çoğunlukla kendisini oluşturan monomerlerin homopolimerlerinden farklıdır.



- *Ardışık kopolimerlerde*, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde periyodik olarak belli bir düzende sıralanır.



- *Blok kopolimerler*, farklı homopolimer zincirlerinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur.

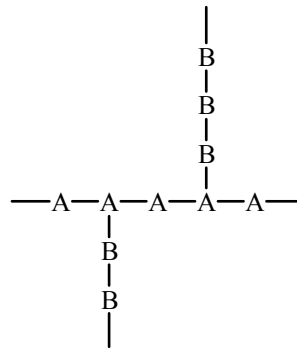


İki bloklu kopolimer



Üç bloklu kopolimer

- *Aşı kopolimerler*, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır.

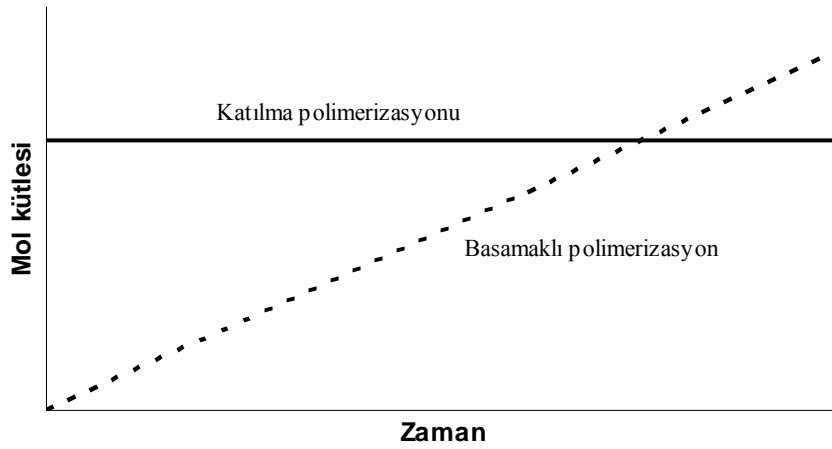


1.4.2. Polimer sentezi

Polimerlerin sentezinde, genel işleyiş mekanizmaları açısından farklı kimyasal reaksiyonlardan faydalanılır. Carothers, polimer sentezini;

- Basamaklı polimerizasyon (kondenzasyon polimerizasyonu),
- Katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu)

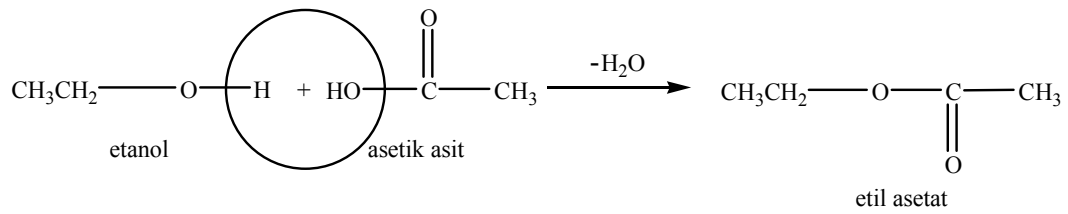
olmak üzere iki temel sınıfa ayırmıştır. Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer ancak polimerizasyon sürecinin sonuna doğru elde edilir. Oysa katılma polimerizasyonunda monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler ve polimerizasyon boyunca mol kütlesi fazlaca değişmez (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi (Saçak 2002)

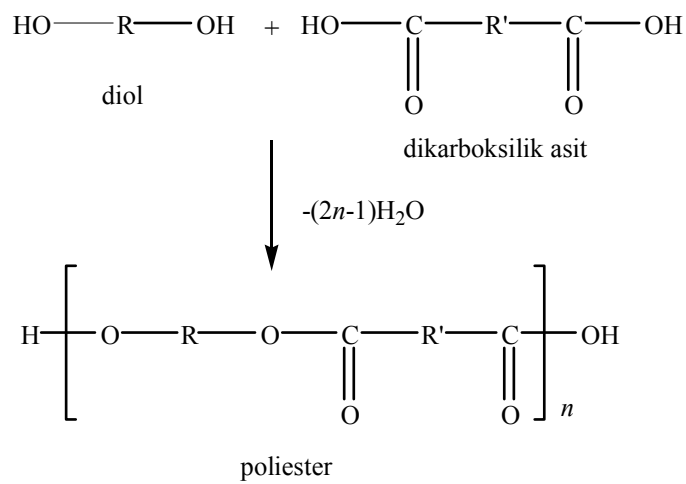
Basamaklı polimerizasyon, genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelir. Bu tür reaksiyonların en önemli örneği kondenzasyon polimerizasyonudur ve bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğunlukla kondenzasyon polimerizasyonu kavramı kullanılır. Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerlerin genellikle H_2O , NH_3 ,

CO₂, N₂, HCl vb. gibi küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin en az iki fonksiyonel grup içermesi gerekliliğidir. -OH, -COOH, -NH₂ vb. gibi fonksiyonel gruplara sahip monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi reaksiyonlarla kondenzasyon polimerleri oluştururlar. Monofonksiyonel bileşikler olan etil alkol ve asetik asit Şekil 1.6'da verilen mekanizma ile kondenzasyon reaksiyonu vererek etil asetat'a dönüşür. Ancak etil asetat, üzerinde reaksiyonu devam ettirebilecek fonksiyonel grup kalmadığından yeniden etanol ve asetik asitle etkileşmez.



Şekil 1.6. Etanol ve asetik asitten etil asetat oluşumu

Monomerlerin her ikisinin de bifonksiyonel olması durumunda (diol ve dikarboksilik asit gibi), her reaksiyon adımında oluşan yeni molekül üzerinde iki fonksiyonel grup bulunacaktır. Böyle bir molekül kondenzasyonu sürdürebilir ve Şekil 1.7'de verilen genel reaksiyona uygun olarak yüksek mol kütleli polimer elde edilir.



Şekil 1.7. Poliester oluşumu

Kondenzasyon polimerleri kendi içlerinde zincirleri boyunca yinelenen karakteristik kimyasal bağlara göre sınıflandırılırlar (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Bazı kondenzasyon polimerleri ve zincirlerinde yinelenen karakteristik bağlar

Polimer	Karakteristik bağ
Poliester	
Poliamit	
Poliimit	
Poliüretan	
Fenol-formaldehit	
Üre-formaldehit	
Polikarbonat	
Polisiloksan	
Polieter	

Katılma polimerizasyonunda, monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Bu yöntemle genellikle doymamış bağlar içeren olefinler, asetilenler ve aldehitler gibi bileşikler polimerleştirilir (Çizelge 1.2). Katılma polimerlerinin çoğu vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) ve viniliden bileşiklerinden ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) üretilir. Polimerizasyon süreci serbest radikaller, iyonlar veya kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Vinil polimerizasyonunun zincir mekanizmasıyla gerçekleştiği 1920'li yıllarda Staudinger tarafından ortaya konmuş, ilerleyen yıllarda polimerizasyonun başlama, çoğalma ve sonlanma adımlarından oluştuğu Flory tarafından gösterilmiştir. Katılma polimerizasyonunda zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yüksek mol

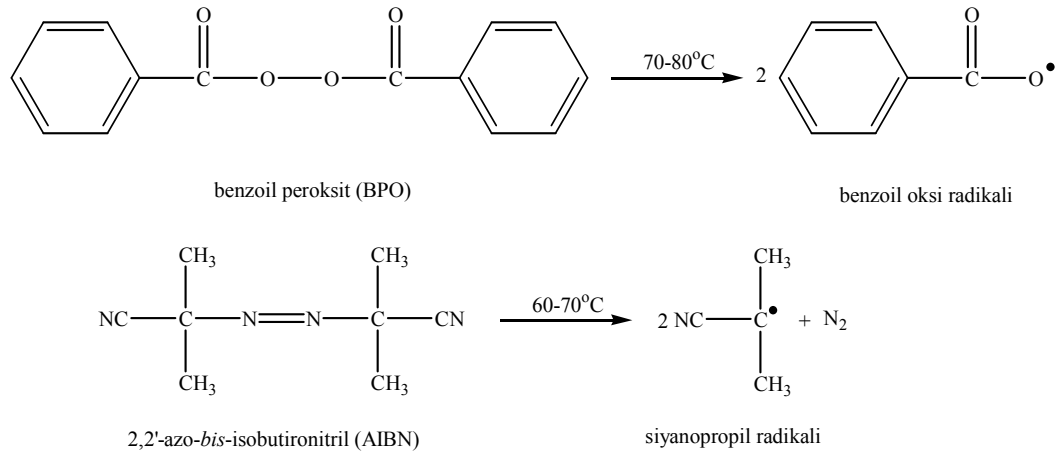
kütleli polimer zincirleri ile monomer molekülleri bir arada bulunur. Zamanla monomer-polimer dönüşümü polimer lehine artar, ancak oluşan polimerin mol kütlesi değişmez.

Çizelge 1.2. Bazı katılma polimerleri ve yinelenen birimleri

Polimer	Yinelenen birim
Polietilen	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polistiren	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Polivinil klorür	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Poliviniliden klorür	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$
Polipropilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polivinil asetat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polimetilmetakrilat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi serbest radikallerden faydalanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu/serbest radikal polimerizasyonu). *Başlatıcı* olarak isimlendirilen bu radikalik maddeleri

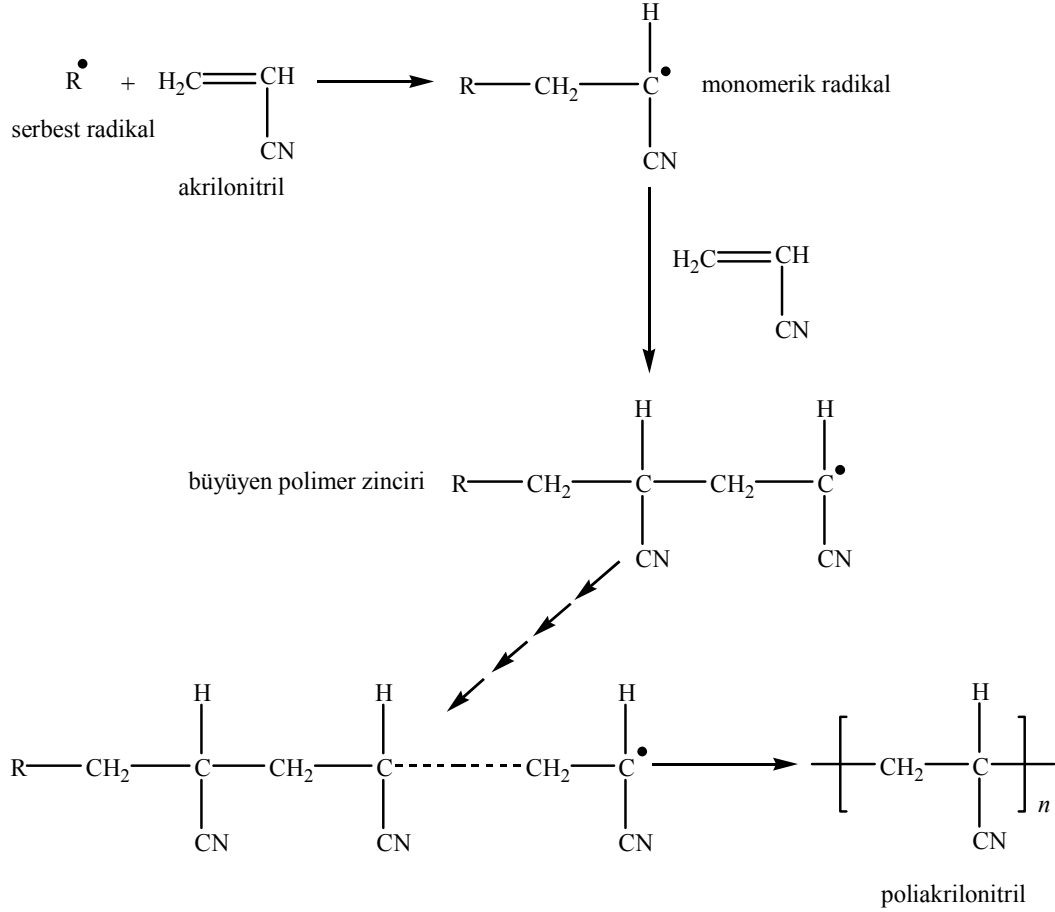
oluşturmak için genellikle bazı peroksit bileşikleri (hidrojen peroksit, benzoil peroksit vb. gibi) ve diazo bileşikleri (azobisisobütironitril, trifenilazobenzen vb. gibi) kullanılır. Redoks başlatıcıları olarak isimlendirilen ve peroksit veya hidroperoksitler ile yükseltgenebilen metal iyonları da bu amaçla kullanılan bileşiklerdir. Benzoil peroksit (BPO) ve 2,2'-azo-*bis*-izobütironitrilin (AIBN) parçalanma reaksiyonları Şekil 1.8'de verilmektedir.



Şekil 1.8. BPO ve AIBN başlatıcılarının ısı parçalanma reaksiyonları

Akrilonitril gibi bir vinil monomerinin katılma polimerizasyonunda başlatıcı molekülünden elde edilen radikal, π -elektronlarının birisi üzerinden monomer ile birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur (Şekil 1.9). Reaksiyonun bu aşaması başlama basamağıdır. Çoğalma basamağında, ikinci bir monomer, başlama basamağında oluşmuş radikalik aktif merkeze benzer biçimde katılır ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ardarda katılmasıyla ilerler. Sonlanma basamağında ise aktif polimer zincirleri sonlanma reaksiyonları adı verilen reaksiyonlarla aktifliklerini kaybederler. Bir sonlanma reaksiyonu, aktif iki zincirin uçlarındaki radikaller üzerinden birleşmesiyle olabileceği gibi, aktif zincirlerden birinden diğerine bir atomun aktarılması ile de olabilir. Sonuçta monomer katma yeteneği olmayan ve birleşen zincirlere kıyasla daha uzun bir *ölü polimer zinciri* oluşur. Diğer yandan polimerizasyon sırasında aktif zincirlerin, başlatıcı, çözücü ve ölü polimerle de reaksiyona girip aktifliklerini

yitirebilecekleri (zincir transfer reaksiyonları) unutulmamalıdır (Pişkin 1987; Saçak 2002; Baysal 1994).

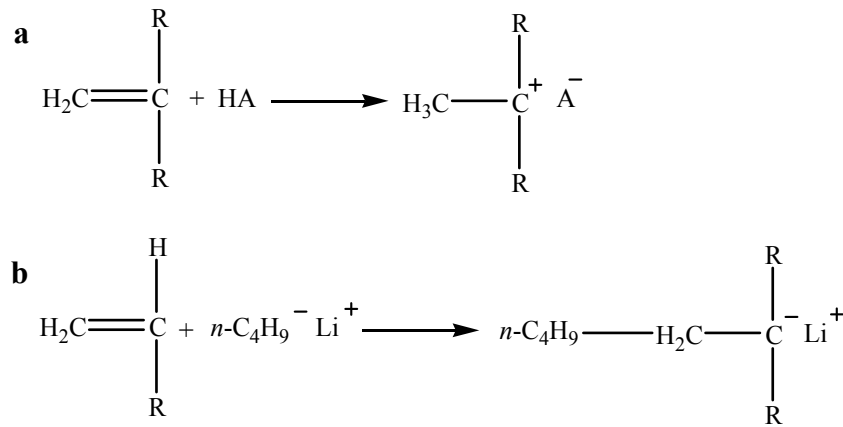


Şekil 1.9. Akrilonitrilin radikalik katılma polimerizasyonu

Oksijen birçok radikalik katılma polimerizasyonunda radikal söndürücü (inhibitör) olarak davranır. Bu nedenle bu tür polimerizasyonda oksijenin ortamdaki tamamen uzaklaştırılması gerekir. Polimerizasyonun inert bir gaz (N₂) atmosferinde gerçekleştirilmesi sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Katılma polimerizasyonu, radikaller dışında iyonlar ve kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesini sağlayan aktif merkez bir karbonyum iyonu ise *katyonik katılma polimerizasyonu*, bir karbanyon ise *anyonik katılma polimerizasyonu* olarak isimlendirilir. Bir vinil monomerin hangi mekanizma üzerinden polimerleşeceği süstitüe gruba bağlı olarak değişir. Vinil klorür gibi halojenlenmiş viniller ve vinil esterler yalnızca radikalik polimerizasyonla polimerleşirler. Diğer yandan

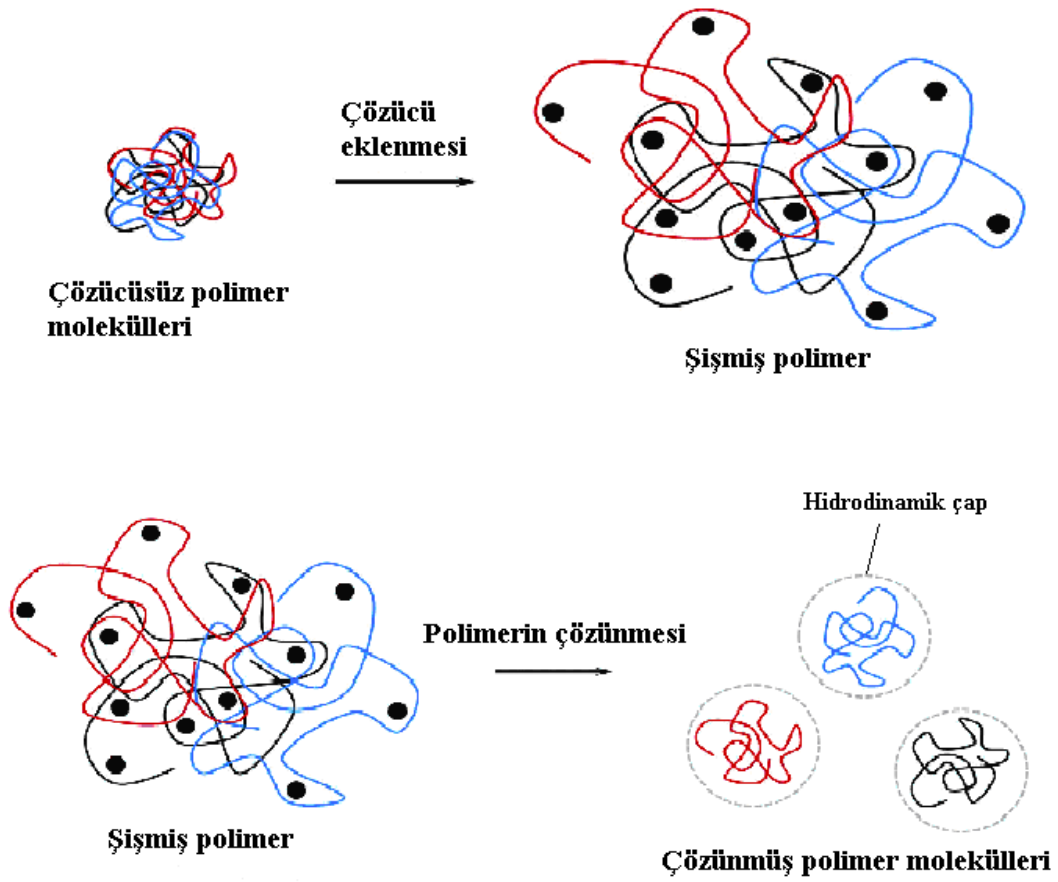
vinilik bağın alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici süstitüentler içermesi durumunda polimerizasyon yalnızca katyonik mekanizma üzerinden; nitril ve karboksil gibi elektron çekici süstitüentler içermesi durumunda ise yalnızca anyonik mekanizma üzerinden yürür. *N*-vinil piroolidon ve *N*-vinil karbazol, katyonik veya serbest radikal; akrilik ve metakrilik esterler ve akrilonitril türevleri anyonik veya serbest radikal; etilen, bütadien, stiren, metil vinil keton ve α -metil stiren anyonik veya serbest radikal mekanizmaları üzerinden polimerleşirler. Büyümekte olan zincirin anyonik veya katyonik son gruplarının kararlı olabilmesi çok kesin koşulları gerektirdiğinden iyonik polimerizasyon seçimli bir olaydır. Bu nedenle, iyonik polimerizasyonun endüstrideki uygulama alanı da serbest radikal polimerizasyonuna göre oldukça kısıtlıdır. Bir viniliden monomerinin HA şeklinde gösterilen bir asit varlığında katyonik polimerizasyonunda, başlangıçta monomere proton aktarılır ve ilk katyonik aktif merkez oluşur [Şekil 1.10 (a)]. Anyonik polimerizasyonu başlatmada yaygın olarak kullanılan kimyasallardan birisi ise *n*-bütil lityumdur [Şekil 1.10 (b)]. Polimerizasyonun başlama aşamasında *n*-bütil lityumun *n*-bütil kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkez oluşur (Saçak 2002; Baysal 1994).



Şekil 1.10. (a) Katyonik ve (b) anyonik polimerizasyon süreçleri

1.5. Hidrojeller

Polimerler iri yapıları, yüksek mol kütleleri ve zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri nedeniyle çözünmesi zor yapılardır. Çözücü moleküllerinin polimerik ağın içerisine difüzyonu ve zincirleri birbirinden ayırması kolay değildir. Diğer yandan, benzer benzeri çözer kuralı polimerler için de geçerlidir. Örneğin polistiren, kendisiyle benzer fiziksel ve kimyasal özellikler sahip benzen ve toluende çözünebilir. Bir polimerin uygun bir çözücünde çözünmesi süreci iki aşamalı olup, ilk olarak çözücü moleküllerinin polimerik ağın içerisine difüzyonlanması ve onu şişirerek bir jel yapısı oluşturması söz konusudur. İkinci aşamada ise jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Polimerin uygun bir çözücünde çözünme süreci

Jel yapısının oluşumu çözünme sürecinde kritik bir aşamadır. Zincir dallanmaları veya zincirler arası çapraz bağlar çözünme sürecinin tamamlanmasını engelleyebilir. Bu durumda, çözücü difüzyonu ile kısmen birbirinden ayrılmış zincirler tamamen ayrılamazlar ve çözelti içine geçemezler. Böylece yapı, çözücü molekülleri ile şişmiş jel şeklini korur. Genel olarak, sıvı molekülleri absorplamış çapraz bağlı polimerlere *jel* adı verilir. Bir kondenzasyon polimerizasyonu sürecinde monomerlerden birinin üç veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olması çapraz bağlı polimer oluşumuna neden olabilir. Çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak polimerizasyon ortamı bir noktada jel görüntüsü alır ve jel noktası denilen bu aşamada polimerizasyon karışımı akıcılığını kaybeder (Saçak 2002).

Hidrojeller, içerisinde çözünmeksizin yüksek miktarlarda suyu absorbe edebilen çapraz bağlı homopolimerik veya kopolimerik yapılardır. Zincirleri arası düşük oranda çapraz bağlanma, üç boyutlu ağ yapısının oluşumuyla birlikte aynı zamanda suda çözünmeme durumunu ortaya çıkarır. Diğer yandan yapıdaki hidrofilik özellikli $-OH$, $-COOH$ ve $-SO_3H$ gibi fonksiyonel gruplar su tutma kapasitesinde artışa neden olur. Bu artış ile birlikte sulu ortamda çözülmüş diğer türlerin hidrojel ağ yapısına difüzyonu da daha kolay hale gelir. Susuz ortamda büzüşmeleri tüm hidrojel yapıları için geçerli olan bir diğer önemli özelliktir. Hidrojel yapısındaki su oranı kütlece en az %20'dir ve kütlece %95'den daha fazla su tutabilen hidrojeller *süperadsorban* olarak isimlendirilirler. Biyoyumlulukları nedeniyle hidrojeller, tıp alanında yapay organ, doku, kornea, kırık, kontakt lens vb. üretiminde sıklıkla kullanılırlar (Deligkaris ve ark. 2010; Peppas 1986; Park ve Park 1996; Kudela 1987; Hoare ve Kohane 2008). Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenlikleri ve uygun kırılma indisine sahip olmaları nedeniyle poli(hidroksietil metakrilat) (poli(HEMA)) ve kopolimerleri kontakt lens üretiminde sıklıkla kullanılır. Tedavi amaçlı göz damlaları da hidrojellerin bir başka kullanım alanıdır. Göz damlaları gözyaşı tarafından seyreltilerek kısa sürede akar. Bu alanda kullanılan hidrojel göze sıvı ürün olarak düşmesine rağmen, gözdeki sıcaklığa maruz kaldığında daha viskoz bir hale gelir. Kaymaya karşı duyarlılığından dolayı da göz her kırılışında sıvılaşır ve jel göze eşit miktarda yayılır (Gümüşderelioğlu ve Kesgin 2001). Son

yıllarda hidrojellerin en önemli kullanım alanlarından biri de kontrollü ilaç salınım sistemleridir. Buna örnek olarak, şeker hastaları için geliştirilen ve glikoz algılama kabiliyetine sahip insülin salım sistemleri verilebilir (Özgündüz 2006). Bu tür hidrojellerin çoğu, ortamın pH'sına duyarlı hidrojeller oluşturabilen 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve *N,N*-dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA) monomerlerinden sentezlenirler (Sezgin 2007). Diğer yandan hidrojeller yüksek oranda su tutmaları nedeniyle peçete ve çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin üretiminde, gübrelerin ve tarım ilaçlarının kontrollü salınımlarında, yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde, hastane atıklarından suda çözünebilir bazı fizyolojik sıvıların uzaklaştırılmasında kullanılırlar. Sulu çözeltilerden bazı ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması süreçlerinde de hidrojellerin kullanımına rastlanmaktadır (Özgündüz 2006).

1.5.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Hidrojeller; kaynaklarına, fiziksel yapılarına, elektriksel yüklerine, dış uyarılara verdikleri cevaba ve hazırlanma yöntemine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

- Kaynaklarına göre hidrojeller; sentetik hidrojeller ve doğal hidrojeller şeklinde sınıflandırılırlar.
- Fiziksel yapılarına göre hidrojeller; amorf, yarı kristalin ve supramoleküler hidrojeller şeklinde sınıflandırılırlar. Amorf hidrojellerde, polimerik zincirler ağ yapı içerisinde rastgele konumlanmıştır. Yarı kristalin hidrojellerde, ağ yapı içerisinde, polimer zincirlerinin düzenli bir biçimde yerleştiği bölgeler bulunur. Yapılarında hidrojen bağı içeren hidrojeller ise düzenli ağ yapıya sahiptirler ve *supramoleküler hidrojeller* olarak isimlendirilirler (Sezgin 2007).
- Elektriksel yüklerine göre hidrojeller; nötral hidrojeller ve iyonik hidrojeller şeklinde sınıflandırılırlar. Nötral veya iyonik olmayan hidrojeller, yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen hidrojellerdir. Nötral hidrojeller, suda polielektrolit

jeller olarak da bilinen iyonik hidrojellden daha az şişerler. Nötral hidrojellden, polietilen glikol (PEG) ve poli(*N*-izopropilakrilamid) (poli(NIPAAm)) gibi suda çözünür polimer zincirlerinden oluşur. Nötral hidrojellden kısıtlı olan şişme oranları, çözücünün osmotik basıncı ile polimerik zincirlerin gerilme enerjileri arasında kurulan denge tarafından kontrol edilir. Bu denge (dolayısıyla da şişme oranı) ise sıcaklığa doğrudan bağlıdır (Ostroha ve ark. 2004). Hidrojel yapısındaki iyonlaşmış birimlerin çokluğu, polimer zincirleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetini ve polimerik ağ yapının hidrofilik karakterini arttıracak, dolayısıyla jel yapısının şişme oranı da artacaktır. İyonlaşmanın derecesi, polimer zincirleri üzerindeki asidik ve bazik grupların sayısına bağlıdır. Asidik gruplar taşıyan hidrojellden, yüksek pH değerlerinde; bazik gruplar taşıyan hidrojellden ise düşük pH değerlerinde daha çok şişerler. İyonik hidrojellden pH duyarlı polimerik malzemelerdir (Deligkaris ve ark. 2010). İyonik hidrojellden, ayrıca kendi içerisinde, monomerik birimler üzerindeki yükün karakterine bağlı olarak, *anyonik hidrojellden*, *katyonik hidrojellden* ve *poliamfolitik hidrojellden* olarak sınıflandırılabilir. Poliamfolitik hidrojellden yapı hem anyonik hem de katyonik gruplar içerir (Tanrıverdi 2007; Sutani ve ark. 2002).

- *Dış uyarılara verdikleri cevaba göre hidrojellden*; uyarıya duyarlı hidrojellden ve uyarıya duyarlı olmayan hidrojellden şeklinde sınıflandırılırlar. Uyarıya duyarlı hidrojellden; pH duyarlı hidrojellden, sıcaklık duyarlı hidrojellden, elektrik ve manyetik alana duyarlı hidrojellden, ışığa duyarlı hidrojellden ve çoklu duyarlı hidrojellden olarak sınıflandırılabilir. Bu tür yapılar, buldukları ortamda meydana gelen küçük değişimlere oldukça büyük ve ani fiziksel/kimyasal değişimlerle cevap verirler. Uyarıya duyarlı hidrojellden, *uyarı cevap polimerleri* veya *akıllı polimerler* olarak da bilinirler.

Yapılarında karboksilik asit ve sülfonik asit gibi asidik gruplar veya aminler vb. bazik gruplar içeren hidrojellden, ortamın pH değerine bağlı olarak proton alırlar veya verirler. Bu şekilde polimerik zincirler üzerinde yükler oluşur ve hidrojellden su tutma kapasitesi artar. Metakrilik asit, sodyum stiren sülfonat, DMAEMA ve vinil piridin pH duyarlı hidrojellden hazırlanmasında kullanılan monomerlerden bazılarıdır. pH duyarlı hidrojellden şişme oranları; iyonik

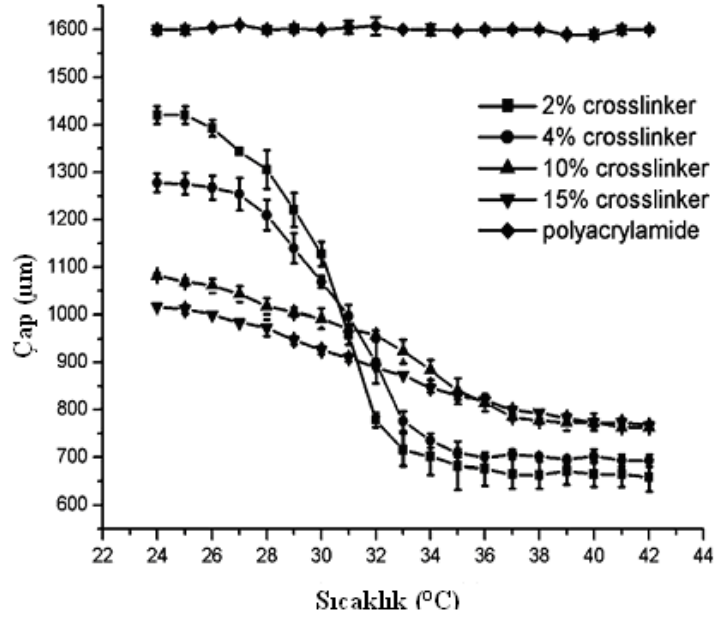
monomerlerin yüklerine, iyonlaşabilen grupların pK_a değerlerine ve derişimlerine, çapraz bağ yoğunluğuna, polimerik zincirlerin doğasına, ortamın pH değerine ve iyonik şiddetine bağlı olarak değişir (Çetin 2006; Johnson ve ark. 2004; Herber ve ark. 2004; Zhang ve ark. 2004).

Sıcaklık ve pH duyarlı hidrojellerin fiziksel davranışları ve şişme mekanizmaları birbirinden farklıdır. pH duyarlı hidrojellerde şişme oranı yapıdaki iyonlaşabilen grupların sayısı ile orantılıyken, sıcaklık duyarlı hidrojellerde şişme oranı ortam sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Sıcaklık artışıyla büzüşen hidrojeller *negatif sıcaklık duyarlı* (negatively thermosensitive), şişen hidrojeller ise *pozitif sıcaklık duyarlı* (positively thermosensitive) hidrojeller olarak isimlendirilir. Yapısında ağırlıklı olarak hidrofilik gruplar içeren polimerler suda çözünürler. Negatif sıcaklık duyarlı hidrojeller, yapılarındaki hidrofilik gruplar nedeniyle düşük sıcaklıklarda suda çözünürler ve belirli bir sıcaklık değerinin üzerinde hidrofobik etkileşimler ön plana çıkacağından büzüşürler. Bu sıcaklık değeri *alt kritik çözünme sıcaklığı* (Lower Critical Solution Temperature-LCTS) olarak isimlendirilir.

Sıcaklık duyarlı hidrojellerin sentezi için *N*-alkil akrilamid temelli monomerler sıklıkla kullanılır. Bu grupta yer alan ve en sık karşılaşılan monomer NIPAAm'dir. Bu monomer, su ile hidrojen bağı yapabilen fonksiyonel gruplar içerir ve negatif sıcaklık duyarlı hidrojellerin eldesinde kullanılır. Düşük sıcaklıklarda, hidrojen bağı polimerin suda çözünmesine yardımcı olurken, sıcaklık artışıyla hidrojen bağı zayıflarken monomerin hidrofobik kısımları arasındaki etkileşim baskın hale gelir. Bunun sonucu olarak poli(NIPAAm) hidrojelini 32°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda büzüşür (Zhao ve ark. 2008; Klouda ve Mikos 2007; Katono ve ark. 1991; Bae ve ark. 1990; Taylor ve Cerankowski 1975).

Van der Linden ve arkadaşları (2004), çapraz bağlanma yoğunluğunun ve sıcaklığın fonksiyonu olarak poli(NIPAAm) hidrojelinin şişme/büzüşme davranışını incelemişlerdir. Belirli bir sıcaklıkta yürütülen deneylerde çapraz bağlayıcı oranındaki artış ile birlikte beklenildiği gibi şişme oranını azalmıştır. Buna karşın LCTS'nin üzerindeki sıcaklıklarda çapraz bağlanma yoğunluğunun arttırılmasıyla poli(NIPAAm) yapısının klasik büzüşme davranışını gösteremediği

görülmüş, hidrojel daha düşük oranlarda büzüşmüştür (Şekil 1.12). Diğer yandan referans olarak kullanılan poli(akrilamid) hidrojelinin sıcaklığa duyarlı olmadığı görülmektedir.



Şekil 1.12. Farklı çapraz bağlanma oranlarının poli-NIPAAm ve poli(akrilamid) hidrojellerinin sıcaklığa bağlı şişme/büzüşme davranışlarına etkisi (Van der Linden ve ark. 2004)

Çoklu duyarlı hidrojel yapılarının sentezi ve karakterizasyonuna literatürde sıkça karşılaşılmaktadır. Bu çalışmalardan birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Gümüşderelioğlu ve Topal (2005), sentezledikleri poli(vinil eter-ko-akrilik asit) hidrojelinin sıcaklık ve pH duyarlılığını incelemişlerdir. Vinil eter monomeri yapıya negatif sıcaklık duyarlılığı kazandırmış, hidrojin pH duyarlılığı ise akrilik asit monomeri tarafından sağlanmıştır. Çeşitli pH değerlerinde tamponlanmış sulu çözeltilerde şişme davranışı incelenen hidrojellerin tersinir süreçle şişip büzülebildiği görülmüştür. Sahoo ve arkadaşları (1998), poli(vinil piroolidon-ko-akrilik asit) (poli(VP-ko-AA)) hidrojelinden FITC-dekstran molekülünün kontrollü salınımını pH ve sıcaklığa bağlı olarak incelemişlerdir. Asidik çözeltilerde salınım yavaş olmuş, sıcaklık artışı salınım hızını arttırmıştır. Bhattacharya ve arkadaşları (2007), *N*-vinilkaprolaktam, asetoasetoksietil metakrilat ve vinil imidazol monomerlerinin kopolimerizasyonu ile sentezledikleri mikrojel yapısına, kütlece %15'e kadar manyetik nanopartikül yüklemişler ve

mikrojinin çoklu duyarlılığını pH, sıcaklık ve manyetik alana bağlı olarak incelemiştir.

- Hazırlanma yöntemine göre; homopolimer, kopolimer, çoklu polimer ve iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN-interpenetrating networks) hidrojeller şeklinde sınıflandırılırlar. Homopolimer hidrojeller, tek tür hidrofilik monomer kullanılarak hazırlanan çapraz bağlı yapılardır. Poli(2-hidroksietil metakrilat) ve poli(gliseril metakrilat) bu tür hidrojeller örnek olarak verilebilir (Ferreira ve ark. 2000; Swami 2004). Kopolimer hidrojeller, en az bir tanesi hidrofilik karakterde olan iki monomerin polimerizasyonu ile elde edilen çapraz bağlı yapılardır. Akrilamid (AAm)-itakonik asit (IA), akrilik asit (AA)-itakonik asit (IA), akrilik asit (AA)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)-metil metakrilat (MMA) kopolimerik hidrojellerin sentezine, karakterizasyon çalışmalarına ve bunların adsorpsiyon, kontrollü ilaç salınım sistemleri vb. uygulamalarına literatürde sıklıkla rastlanmaktadır (Swami 2004; Çaykara ve ark. 2004; Rodriguez ve Katime 2003; Ende ve Peppas 1997). Çoklu polimer hidrojeller, üç veya daha fazla monomerden oluşan çapraz bağlı yapılardır. Sıcaklık ve pH duyarlı poli(NIPAAm-ko-AA-ko-HEMA) ve poli(sodyum akrilat-ko-NIPAAm-ko-AAm) bu tür yapılara örnek olarak verilebilir (Swami 2004; Bag ve ark. 2004). İç içe geçmiş ağ yapılı hidrojeller, çapraz bağlı iki polimerik ağ yapının fiziksel olarak birleşmesi ile elde edilirler. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır. Reaksiyon ortamında şişmiş halde bulunan poli(oksietilen) hidrojeli varlığında sentezlenen poli(akrilik asit) sistemi IPN yapısı için bir örnektir. IPN oluşturan polimerik ağ yapıların birbiriyle uyumlu olması oluşumu hızlandıran bir unsurdur (Özgündüz 2006).

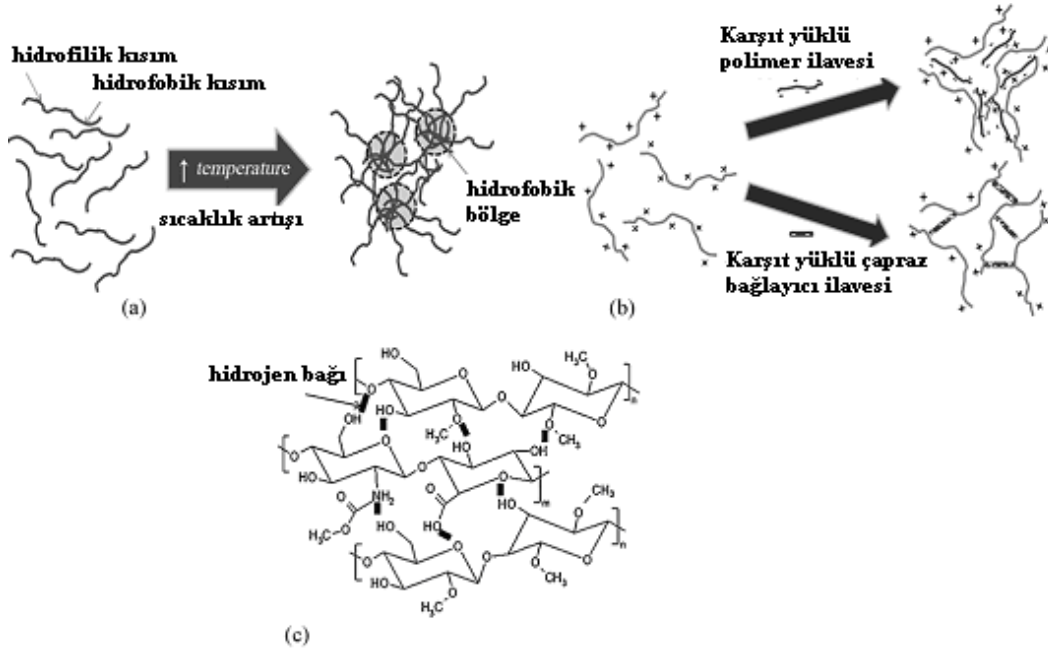
1.5.2. Hidrojellerin hazırlanması

Hidrojeller;

- bir veya daha fazla sayıda mono fonksiyonel monomerin uygun bir başlatıcı ve çapraz bağlayıcı varlığında polimerizasyonu ile,

- bir multi fonksiyonel monomerin uygun bir başlatıcı ve çapraz bağlayıcı varlığında polimerizasyonuyla,
- çözeltideki homopolimer veya kopolimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilirler.

İlk iki yöntem tek basamakta gerçekleşir; yani kopolimerleşme ile birlikte çapraz bağlanma (ağ yapısının oluşumu) eşzamanlı olarak yürür. Üçüncü yöntem ise, ilk aşamasında doğrusal polimer zincirlerinin sentezlendiği ardından bu zincirlerin çapraz bağlandığı iki basamaklı bir yöntemdir. Sentez şekli, hidrojel özelliklerini ve kullanım alanlarını belirleyen ana unsurlardan biridir. Hidrojel eldesinde kimyasal çapraz bağlanma ve fiziksel çapraz bağlanma olmak üzere iki tür çapraz bağlanma mekanizması söz konusudur: Kimyasal çapraz bağlanmada polimer zincirleri kovalent bağlar ile birbirine bağlyken, fiziksel çapraz bağlı hidrojellerde zincirleri bir arada tutan temel etkenler zincirler arası iyonik etkileşimler, hidrojen bağları veya hidrofobik etkileşimlerdir (Şekil 1.13). Hidrofobik etkileşim sürecinde ilk olarak jelleşmeden sorumlu hidrofobik polimer zincirleri bir post-polimerizasyon ile hidrofilik zincirlerle birleştirilir veya doğrudan hidrofobik ve hidrofilik kısımları olacak şekilde polimer zincirleri sentezlenir. Bu zincirler amfifilik özelliktedirler; yani hem suda çözünen hem de suda çözünmeyen fonksiyonel gruplar içerirler. Bu tür amfifilik maddeler düşük sıcaklıklarda suda çözünür özelliktedirler. Sıcaklık artışıyla birlikte, yığın su fazı ile temas yüzeyini minimuma çekmek için zincirlerin hidrofobik kısımları bir araya toplanır (Şekil 1.13). Polimer derişimi, hidrofobik kısmın uzunluğu ve polimerin kimyasal yapısı gibi etkenler jelleşme sıcaklığını etkiler. İyonik etkileşimler, zıt yüklü polimer zincirleri arasında olabileceği gibi, polimer zincirleriyle zıt yüklü küçük moleküller arasında da gerçekleşebilir (Genç 2007; Deligkaris ve ark. 2010; Hoare ve Kohane 2008).



Şekil 1.13. Fiziksel çapraz bağlanma. Zincirler arası; (a) Hidrofobik etkileşimler, (b) İyonik etkileşimler, (c) Hidrojen bağları (Hoare ve Kohane 2008)

Kimyasal çapraz bağlanma sürecinde, zincirler arası bağlar uygun çapraz bağlayıcı maddeler kullanılarak veya yüksek enerjili ışınlar ile oluşturulur (Pekel ve Güven 2002). Çapraz bağlayıcı olarak, iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren bileşikler kullanılır. En sık kullanılan çapraz bağlayıcılar gluteraldehit, formaldehit, asetaldehit, maleik asit, okzalik asit, etilenglikol dimetakrilat, *N,N*-metilenbisakrilamid'dir. Doğrusal veya dallanmış homopolimer ya da kopolimer zincirleri, az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak, çapraz bağlayıcının fonksiyonel grupları üzerinden birbirine bağlanır. Bu yöntemde genellikle amonyum persülfat, potasyum persülfat, BPO ve AIBN gibi radikalik başlatıcılar kullanılır (Tanrıverdi 2007). Gama ışınları ve elektron demetleri gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal bağlanma süreçleri, genellikle vinilik monomerlerden hidrojel eldesinde kullanılır. Süreç sırasında radikal oluşumu, C-H bağlarının homolitik kırılması sonucu polimer zincirlerinin üzerinde gerçekleşir. Diğer yandan yüksek enerjili ışınlar, su moleküllerinden hidroksil radikallerinin oluşumuna da neden olabilir. Hidroksil radikalleri polimer zincirlerine saldırarak makroradikallerin oluşmasını sağlar. Farklı zincirler üzerindeki radikalik konumların birleşmesiyle kovalent bağlar, dolayısıyla da çapraz bağlı jel yapısı oluşur. Poli(vinil alkol) (Peppas ve Merrill 1977),

poli(etilen glikol) (Kofinas ve ark. 1996), poli(akrilik asit) (Jabbari ve Nozari 2000) ve poli(vinil pirolidon) (Şen ve ark. 1991) en sık karşılaşılan yüksek enerjili ışımaya hidrojelidir. Işınlama dozajının oluşan hidrojel yapısının geçirgenlik ve şişme oranı gibi karakteristik özellikleri üzerine etkisi oldukça önemlidir. Bu yöntemin en önemli avantajı sentezin oda sıcaklığında, suda ve nötral pH değerlerinde gerçekleştirilebilmesidir. Toksik özellikli çapraz bağlayıcıların kullanılmaması yöntemin bir diğer önemli artısıdır (Genç 2007).

1.5.3. Hidrojellerin şişmesi

Hidrojellerde şişme, su moleküllerinin polimerik ağ yapısı tarafından absorbe/adsorbe edilmesi sürecidir. Hidrojel su içine atıldıktan sonra, su moleküllerinin polimerik ağ yapısı içerisine difüzyonuyla şişme süreci başlar ve bu süreç hidrojel şişme dengesine ulaşana dek sürer. Şişme oranı çapraz bağlanma oranı ile ters orantılı olup, yüksek oranda çapraz bağlanmış sert (rijit) yapıdaki polimerler tüm çözücülerde az miktarda şişerler.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır. Bağlı su, polimerin polar grupları ile hidrojen bağları oluşturan sudur. Ara yüzey suyu, polimerin hidrofobik grupları çevresinde toplanan sudur. Serbest veya kütle su ise, polimerin gözeneklerini dolduran sudur ve polimer ile etkileşmez (Asıl 2006).

Hidrojellerde, su içeriğinin çok yüksek değerlere ulaşması mekanik özelliklerde performans düşüklüğüne neden olur. Bu noktada çapraz bağlanma oranının artırılması mekanik dayanımı da arttıracaktır (Sezgin 2007).

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki veya hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur. Şişme oranı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$\text{Denge şişme oranı } (Q_d) = \frac{\text{Şişmiş kütle} - \text{Kuru kütle}}{\text{Kuru kütle}} \quad (1.16)$$

1.5.4. Hidrojellerin boyarmadde gideriminde kullanımı

Abdel-Aal (2006), maleik asit (MA) ile 2-hidroksietil akrilat (HEA) veya akrilamid'i (AAm) gama ışınları kullanarak kopolimerleştirmiş, elde ettiği HEA/MA ve AAm/MA hidrojellerini sulu çözeltilerden Astrazon Red 6B, Acid Green B ve Ismative Orange 2R boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda test etmiştir. Sonuçlar, HEA/MA hidrojinin tüm boyarmaddeler için daha etkin bir adsorban olduğunu göstermiştir.

Saraydın ve arkadaşları (2001); Basic Red 5, Basic Violet 3 ve Brilliant Cresyl Blue boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için poli(akrilamid-ko-maleik asit) hidrojellerini kullanmışlardır. Hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri yapılarındaki maleik asit miktarı ve ışınlama dozajıyla doğru orantılı olarak artmış, en etkin hidrojel/boyarmadde etkileşiminin en düşük mol kütleli Basic Red 5 boyarmaddesi için elde edildiği görülmüştür.

Karadağ ve arkadaşları (1997), farklı oranlarda itakonik asit içeren poli(akrilamid-ko-itakonik asit) hidrojellerini sentezlemişler, elde ettikleri yapıların katyonik boyarmaddeler Basic Blue 9, Basic Violet 1 ve Basic Blue 12 adsorpsiyonundaki etkinliklerini test etmişlerdir. Sadece akrilamid kullanılarak sentezlenen hidrojel yapısı üç boyarmaddeyi de önemli oranda adsorplamazken, itakonik asit içeren hidrojeller monomerik birim mol sayısı başına 78,5-513,1 µmol Basic Blue 9, 60,2-641,1 µmol BasicViolet 1 ve 28,8-593,3 µmol Basic Blue 12 adsorplamıştır.

Şenkal ve arkadaşları (2006), poli(vinilpirolidon) hidrojinini, anyonik boyarmaddeler Everzol Red, Everzol Black, Everzol Yellow ve Calcon'un sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Hidrojinin adsorpsiyon kapasitesi değerleri gram polimer başına 1,13 g Calcon, 0,71 g Everzol Black, 0,60 g Everzol Red ve 0,61 g Everzol Yellow olarak belirlenmiştir.

Akrilamid temelli hidrojellerin boyarmadde adsorpsiyonunda kullanımına ilişkin bir diğer çalışmada, AAm'nin sitrakonik asit (CITA) ve sodyum akrilat (SA) ile oluşturduğu kopolimerik hidrojellerin Basic Blue 12 adsorpsiyonundaki etkinlikleri araştırılmıştır (Üzüm ve ark. 2008). Hidrojellerin şişme oranının ve boyarmadde adsorpsiyonundaki etkinliklerinin monomerik kompozisyondan

etkilendiği görülmüştür. Poli(AAm-ko-CITA-ko-SA) ve poli(AAm-ko-SA-ko-CITA) hidrojellerinin adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla $0,47 \times 10^{-5}$ – $0,90 \times 10^{-5}$ mol Basic Blue 12 /gram polimer ile $0,27 \times 10^{-5}$ – $0,85 \times 10^{-5}$ mol Basic Blue 12 /gram polimer arasında değişmiştir. Poli(AAm-ko-CITA-ko-SA) hidrojel yapısındaki CITA oranının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi düşmüş, diğer yandan poli(AAm-ko-SA-ko-CITA) hidrojelindeki SA oranının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.

Bir başka çalışmada, poli(vinil pirolidon), poli(hidroksietil metakrilat) ve poli(VP-ko-HEMA) hidrojel yapıları gama ışınları ve *N,N*-metilenbisakrilamid çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenmiş, elde edilen yapılar, bazı asidik ve bazik boyaların adsorpsiyonunda kullanılmışlardır (Nizam El-Din ve ark. 2004). Poli(HEMA) hidrojeli ve poli(VP-ko-HEMA) hidrojeli bazik boyalara karşı yüksek ilgi gösterirken, poli(VP) hidrojeli asidik boyaları adsorplama eğilimi göstermiştir.

Mikroporöz yapıdaki poli(akrilat-ko-polietilen glikol) hidrojelinin Methyl Orange boyarmaddesinin adsorpsiyonunda test edildiği bir başka çalışmada ise, monomerik bileşimin, pH'ın (2,0-9,0 aralığında) ve boyarmadde başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir (Tang ve ark. 2009). Adsorpsiyon kapasitesi en fazla 29 mg.g^{-1} polimer olmuş, desorpsiyon çalışmalarında polimerin 30 dakika içerisinde boyarmaddenin yaklaşık % 80'ini geri saldıgı görülmüştür.

Üzüm ve Karadağ (2006), farklı monomerik bileşimlerde poli(akrilamid-ko-mesakonik asit) hidrojelleri hazırlamışlar, bu yapılar üzerine sulu çözeltilerden Basic Blue 12 adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Elde edilen hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri, $2,28 \times 10^{-6}$ – $7,91 \times 10^{-6}$ mol BB12/g polimer arasında değişmiştir.

Dadhaniya ve arkadaşları (2007), serbest radikal polimerizasyonuyla poli[vinil pirolidon-ko-2-(metakriloloksietil)trimetilamonyum klorür] [poli(VP/METAC)] kopolimer hidrojelini sentezlemişler, monomer bileşiminin ve çapraz bağlanma oranının, hidrojel in şişme oranına ve boyarmadde adsorpsiyon kapasitesine etkisini araştırmışlardır. Boyarmadde olarak Orange II, Reactive Orange 13 ve Reactive Orange 14 kullanılmışlar, adsorbanın boyarmaddelere olan

ilgisini büyükten küçüğe doğru Orange II, Reactive Orange 14 ve Reactive Orange 13 şeklinde sıralamışlardır.

Chatterjee ve arkadaşları (2010), kitosan hidrojel ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) ile oluşturdukları kompozit yapıyı, bir anyonik boyarmadde olan Congo Red'in sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Grup, kompozit yapıdaki karbon nanotüp yüzdesinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini inceledikleri çalışmalarında, kütlece %0,01 karbon nanotüp içeren kompozit yapının Congo Red'in adsorpsiyonunda en verimli yapı olduğunu belirlemişlerdir. Langmuir izoterm modeline göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise $450,4 \text{ mg g}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Bekiari ve arkadaşları (2008), poli(*N,N*-dimetilakrilamid-*ko*-sodyum akrilat) hidrojelinin adsorban özelliklerini, Methylene Blue, Basic Blue 41, Crystal Violet, Coumarin 153 ve Acid Orange 7 boyarmaddelerinin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. Yapısındaki sodyum akrilat monomerik biriminden dolayı negatif yüzey yüküne sahip hidrojel yapısının, özellikle pH 12'de katyonik boyarmaddeler Methylene Blue, Basic Blue 41 ve Crystal Violet'e karşı yüksek ilgi gösterdiği görülmüş; bu pH değerindeki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (Langmuir izoterm modeline göre) sırasıyla 783 mg g^{-1} , 694 mg g^{-1} ve 310 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Glisidil metakrilat (GMA) ile modifiye edilmiş arap zambakının (AGMA) AAm ve SA ile oluşturduğu süperadsorban hidrojel (poli(AGMA-*ko*-AAm-*ko*-SA)), sulu çözeltilerden Methylene Blue adsorpsiyonundaki etkinliğinin test edildiği bir başka çalışmada (Paulino ve ark. 2006), adsorbanın gram başına maksimum 48 mg Methylene Blue adsorpladığı belirlenmiştir. Aşağıdaki fotoğrafta denge şişme oranına ulaşmış ve kuru kütlelerinin 275 katı su tutmuş poli(AGMA-*ko*-AAm-*ko*-AAc) hidrojel görülmektedir.



1.6. OII Adsorpsiyonu için Literatür Taraması

OII'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin literatürde yer alan çalışmalardan bazıları Çizelge 1.3'de özetlenmektedir.

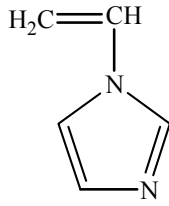
Çizelge 1.3. Bazı adsorbanların sulu çözeltilerden OII uzaklaştırılmasındaki maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg g ⁻¹	Literatür
HDTMA-montmorillonit	58,20	Bae ve ark. (2000)
Setilpiridinyum-montmorillonit	16,96	Shin (2008)
Zeolit	0,63	Jin ve ark. (2008)
HDTMA-zeolit (w/w %2 modifiye)	3,38	Jin ve ark. (2008)
ODTMA-palygorskite (Mg,Al) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH).4(H ₂ O)	99,01	Sarkar ve ark. (2011)
Kalsine edilmiş hidrotalsit (Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ .4(H ₂ O)	1520	Geraud ve ark. (2007)
Uçucu kül (fly ash)	82,80	Janos ve ark. (2003)
Cüruf (taban külü-bottom ash)	13,24	Gupta ve ark. (2006)
Kimyasal çapraz bağlı kitosan	1940	Chiou ve ark. (2004)
Kitosan	116	Uzun ve Güzel (2005)
Ticari aktif karbon fiberleri	1260	Hsiu-Mei ve ark. (2009)
Aktif karbon fiberleri (akrilonitrilden elde edilmiş)	230	Hsiu-Mei ve ark. (2009)
CuFe ₂ O ₄ /aktif karbon kompoziti	392	Zhang ve ark. (2007)
Çamurumsu atık (bir atık su tesisinden elde edilmiş)	350	Hsiu-Mei ve ark. (2009)
Tahıl küspesi	24,54	Silva ve ark. (2004)
Yağı alınmış soya	9,58	Gupta ve ark. (2006)

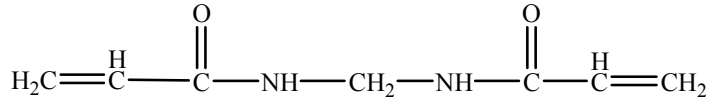
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

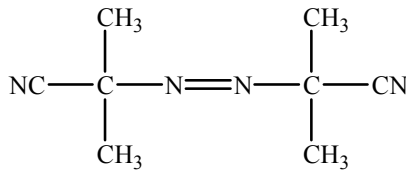
Bu tez çalışması kapsamında; vinil imidazol (VIm, Aldrich), *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAm, Aldrich), 2,2'-azo-*bis*-isobutironitril (AIBN, Fluka) 1-bromopentan (Aldrich), 1-bromononan (Aldrich), 1-bromotetradekan (Aldrich), 1-bromooktadekan (Aldrich), Orange II sodyum tuzu (%85, OII, Merck), tetrahidrofuran (THF, Fluka), aseton (Fluka), hidroklorik asit (Fluka) ve sodyum hidroksit (Fluka) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan sulu çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Poli(vinil imidazol) hidrojelii sentezi için kullanılan monomerlerin, başlatıcının, kuaternizasyon reaksiyonlarında kullanılan alkil halojenürlerin ve boyarmadde OII'nin kimyasal yapıları aşağıda verilmektedir.



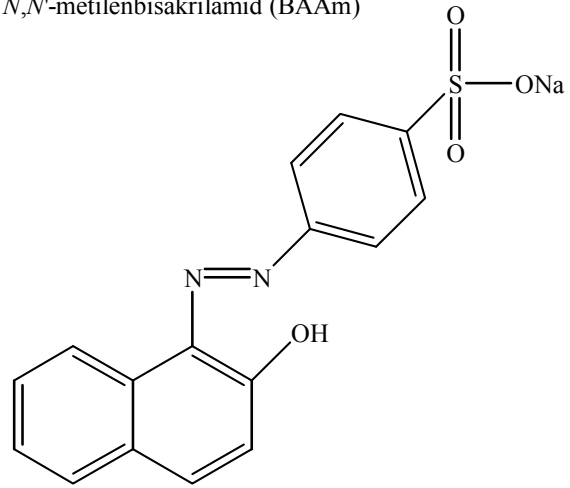
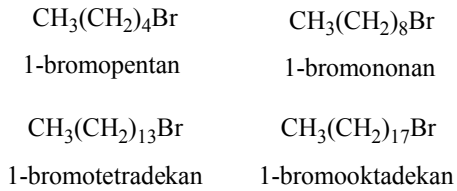
Vinilimidazol (VIm)



N,N'-metilenbisakrilamid (BAAm)



2,2'-azo-*bis*-isobutironitril (AIBN)



Orange II sodyum tuzu (OII)

2.2. Kullanılan Cihazlar ve Aletler

Hidrojellerin OII adsorpsiyonundaki etkinlikleri, boyarmaddenin λ_{maks} değerindeki (483 nm) absorbans şiddetinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Bu amaçla Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometresi kullanılmıştır. Hidrojellere ait fonksiyonel grup karakterizasyonu için Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Elementel analizler Tübitak Marmara Araştırma Merkezi'nde yaptırılmıştır. Hidrojellerin yüzey morfolojileri Carl Zeiss marka Ultra Plus model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiş, spektroskopik elementel analizler ise mikroskoba monte edilmiş EDAX marka EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şişmiş hidrojel yapılarındaki su, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümündeki Christ marka Alpha 1-4 model “freeze dryer” kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Hidrojellerin pH'a bağlı zeta potansiyel değerleri MPT-2 otomatik titratörünün bağlı olduğu Malvern Zetasizer Nano cihazı ile belirlenmiş, yüzey alanlarının ölçümü ise Quantachrome Nova 2200e cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri Ohaus Explorer Pro pH-iyonmetresi ile ölçülmüş ve adsorpsiyon deneylerinde dijital termometre bağlantılı manyetik karıştırıcı/ısıtıcı (IKA RT 15 Power) kullanılmıştır. Tartım işlemleri Ohaus marka Analytical Plus model $\pm 0,0001$ duyarlıktaki analitik terazi ile yapılmıştır.

2.3. Adsorbanların Sentezi

Deneylerde kullanılan tüm adsorbanlar vinil imidazol temelli olup, poli(vinil imidazol) (p-VIm) hidrojelci hariç her biri p-VIm'in uygun alkil halojenür ile kuaternizasyonu sonucunda elde edilmiştir. Kuaternizasyon süreçleri; Tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde, belirli miktarlarda p-VIm ile 1-bromopentan ($C_5H_{11}Br$), 1-bromononan ($C_9H_{19}Br$), 1-bromotetradekan ($C_{14}H_{29}Br$) veya 1-bromooktadekan ($C_{18}H_{37}Br$) reaksiyona sokularak gerçekleştirilmiştir.

2.3.1. Poli(vinil imidazol) (p-VIm) hidrojelinin sentezi

p-VIm hidrojelinin sentezi, literatüre benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Molina ve ark. 2001). İlk olarak polimerizasyon başlatıcısı AIBN ($9,0 \times 10^{-4}$ mol), fonksiyonel monomer VIm (0,624 mol) içerisinde çözülmüş, ardından bu çözelti üzerine sırasıyla 150 mL saf su ve çapraz bağlayıcı BAAM ($7,78 \times 10^{-3}$ mol) ilave edilmiştir. Elde edilen karışım reflüks düzeneğindeki 250 mL'lik iki boyunlu balona aktarılmış, 90°C 'de ve N_2 atmosferinde karıştırma yapmaksızın 3 saat süreyle bekletilmiştir. Oluşan p-VIm hidrojel balondan çıkarıldıktan sonra bol miktarda saf su ile yıkanmıştır. Bir gün süreyle açık havada kurumaya bırakılan polimer, 50°C 'deki vakum etüvünde sabit kütleye gelinceye dek yaklaşık 48 saat daha kurutulmuştur. Kurumuş hidrojel el havanında öğütülerek kuaternizasyona hazır hale getirilmiştir.

2.3.2. p-VIm hidrojelinin kısmi kuaternizasyonu

Kuaternizasyon reaksiyonları, öğütülmüş p-VIm hidrojel ve Bölüm 2.3'de verilen alkil halojenürler kullanılarak, 250 mL'lik dibi yuvarlak tek boyunlu balonda manyetik olarak karıştırılan ve reflüks halindeki THF çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemine 80 saat süreyle devam edilmiştir. Kullanılan p-VIm ve alkil halojenür miktarları ile elde edilen kısmi kuaternize p-VIm hidrojellerinin kodları aşağıda verilmektedir.

- ✓ **p-VIm-C5:** 8,0 g p-VIm ve 0,213 mol 1-bromopentan (60 mL THF'de)
- ✓ **p-VIm-C9:** 5,57 g p-VIm ve 0,148 mol 1-bromononan (50 mL THF'de)
- ✓ **p-VIm-C14:** 8,0 g p-VIm ve 0,213 mol 1-bromotetradekan (120 mL THF'de)
- ✓ **p-VIm-C18:** 8,0 g p-VIm ve 0,213 mol 1-bromoooktadekan (130 mL THF'de)

Elde edilen kısmi kuaternize hidrojeller, sokslet ekstraksiyon yöntemiyle, THF çözücüsü kullanılarak reaksiyona girmemiş alkil halojenürlerden temizlenmiştir. Ardından yeterli miktar aseton ile Whatman süzgeç kağıdından yıkanan hidrojeller, 48 saat boyunca 50°C'deki vakum etüvünde kurutulmuştur.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

2.4.1. FT-IR analizleri

Hidrojellere ilişkin FT-IR analizleri, öğütülmüş hidrojellerin KBr ile hazırlanmış disklerinin 4000-400 cm^{-1} aralığında spektrumlarının alınmasıyla gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. BET yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri

Kuru hidrojellerin yüzey alanları, 77 K'deki azot gazının yüzey alanı ölçülecek örnek yüzeyindeki adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre belirlenmiştir. Tüm hidrojeller 12 saat boyunca 60°C'deki vakum etüvünde bekletilmiş, ardından Quantachrome Nova 2200e cihazı üzerinde 2 saat süreyle yine aynı sıcaklıkta degaz edilmişlerdir.

2.4.3. Hidrojellerin denge şişme oranlarının (Q_d) belirlenmesi

Sentezlenen p-VIm hidrojelinin ve kısmi kuaternize hidrojellerin denge şişme oranları pH 2,0-5,0 aralığında gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Şişme deneyi kısaca şu şekilde yürütülmüştür: Tam olarak 100 mg öğütülmüş hidrojel tartılmış, ardından kapaklı cam şişedeki 100 mL saf su içerisine atılmıştır. Bir gün sonunda hidrojel süzme yoluyla sudan ayrılmış ve tartılmıştır. Şişme deneyleri tüm hidrojeller için verilen pH aralığında tekrar edilmiştir. Suyun pH'sı 0,1 M ve 0,01 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Elde edilen veri Eşitlik 1.16'da yerine konularak hidrojelin denge şişme oranı hesaplanmıştır.

2.4.4. Elementel analizler

Kısmi kuaternize hidrojeldeki kuaternerleşme yüzdesi, elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, kuaternizasyon reaksiyonu sonrası p-VIm hidrojelinin azot yüzdesinde meydana gelen değişimden faydalanılmıştır. Örneğin; p-VIm-C5 için kuaternerleşme yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

p-VIm-C5 için elementel analiz sonucunda azot yüzdesi kütlece %26,12 olarak bulunmuştur. Sentez sırasında kullanılan ve azot içeren çapraz bağlayıcının (BAAm) tamamının (molce %1,2) polimerik zincirde yer aldığı ve polimerik zincirdeki vinil imidazol kalıntısının molce %a'lık bir kısmının kuaternerleştiği varsayılırsa, zincir yapısında kuaternerleşmeden kalan vinil imidazol kalıntısı molce %(98,8-a) olur. Bu durumda kuaternerleşmeden kalan vinil imidazol kalıntısındaki azot miktarı g olarak $(98,8-a) \times (28/94)$ 'dür. Diğer yandan çapraz bağlayıcıdan gelen azot miktarı $1,2 \times (28/154)$ g, 1-bromopentan ile kuaternerleşmiş vinil imidazol kalıntısındaki azot miktarı ise $a \times (28/245)$ g'dır. Toplam azot miktarı ise 26,12 g olduğuna göre

$$[(98,8-a) \times (28/94)] + [1,2 \times (28/154)] + [a \times (28/245)] = 26,12$$

eşitliğinin çözümünden

$$a = 19,17$$

olarak hesaplanır. Bu durumda kuaternerleşme yüzdesi (%) = $(100/98,8) \times 19,17 \approx 19,4$ olur. Hesaplamalar diğer kısmi kuaternerleşmiş hidrojel için de benzer şekilde yapılmıştır.

2.4.5. Zeta potansiyel ölçümleri

Sulu ortamda şişen hidrojellerin Zetasizer Nano cihazının taşıyıcı ekipmanlarında tıkanmaya sebebiyet verebileceği düşünüldüğünden, zeta potansiyel ölçümleri öncesinde hidrojel, 63 µm'lik elekten elenmiş ve deneylerde elekten geçen partiküller kullanılmıştır. 10 mg hidrojel 25 mL saf su içerisinde süspansiyon edildikten sonra ultrasonik banyoda 20 dakika titreşime maruz bırakılmıştır. Asılı kalmayan taneciklerin çökmesi için yaklaşık 5 dakika bekletilen süspansiyonun yüzeye yakın kısmından çekilen 5 mL ile analizler

yürütülmüştür. Cihazda yer alan otomatik titratör, pH ayarlamaları için uygun derişimlerde HCl ve NaOH çözeltilerini kullanmıştır.

2.4.6. SEM ve EDS analizleri

Hidrojellerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Hidrojellere ilişkin SEM görüntüleri genellikle, denge şişme oranına ulaştırılmış jelin yapısındaki suyun “freeze drying” yöntemiyle uçurulması (yaklaşık -50°C 'de ve 0,10 mbar basınçta) sonrasında alınmakta, bu şekilde gözeneklilikleri bozunmadan korunmaktadır. “Freeze drying” yöntemiyle suları uçurulmuş hidrojellerin yüzeyleri altın ile kaplanmış ve iletkenlik sağlanmıştır. Hidrojel yapılarının spektroskopik elementel analizleri, altın ile kaplama yapılmadan, SEM görüntüsü üzerinde uygun bölge seçilerek gerçekleştirilmiştir.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri; adsorpsiyonun en etkin biçimde gerçekleştiği pH değerinin belirlenmesi, izoterm çalışmaları ve farklı sıcaklıklarda yürütülen kinetik deneyler olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler 100 mL OII çözeltisi ve 20 mg adsorban kullanılarak yürütülmüştür. Boyarmaddenin belirli derişimlerdeki çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmış, çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M ve 0,01 M'lık asit (HCl) ve 0,1 M'lık baz (NaOH) çözeltileri kullanılmıştır.

Hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerinin pH'a bağıllığını belirlemek için, ilk olarak pH 2-12 aralığında 500 mg L^{-1} derişiminde OII çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltilerin her biri 250 mL'lik ağzı kapaklı cam şişelere konarak üzerlerine p-VIm eklenmiştir. Karışımlar 20°C 'de 24 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldıktan sonra Whatman kağıdından süzölmüş, çözeltilerde adsorplanmadan kalan OII miktarları (C_i) UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Bu miktarların belirlenmesinde, farklı derişimlerde OII çözeltileri kullanılarak, OII'nin λ_{maks} değeri olan 483 nm'deki absorpsiyon değerlerinin

okunmasıyla oluşturulmuş kalibrasyon doğrusu kullanılmıştır. Herhangi bir t anında, adsorbana ait adsorpsiyon kapasitesi, q_t , mg g^{-1} olarak Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyler diğer hidrojel için de aynı koşullarda tekrar edilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_s} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte; C_0 (mg L^{-1}), başlangıç boyarmadde derişimi, C_t (mg L^{-1}), herhangi bir t anındaki boyarmadde derişimi, V (L), boyarmadde çözeltisinin hacmi, m_s (g) ise adsorbanın kütlesidir.

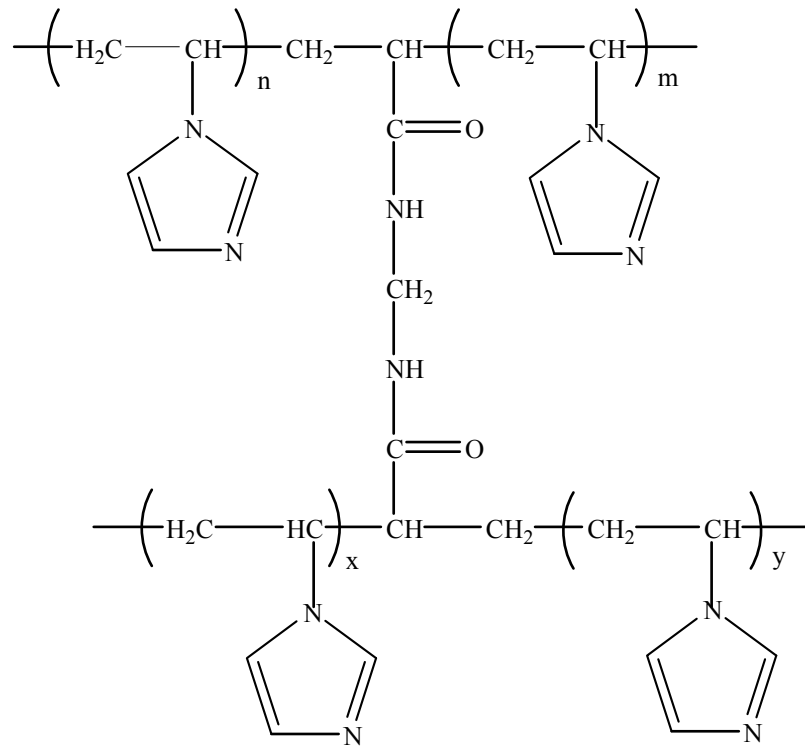
İzoterm deneyleri, tüm hidrojel için adsorpsiyonun en etkin biçimde gerçekleştiği pH 2,0 değerinde yürütülmüştür. Örnek bir izoterm deneyi şu şekilde yürütülmüştür: Farklı derişimlerdeki (250 mg L^{-1} , 375 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} , 625 mg L^{-1} , 750 mg L^{-1} , 875 mg L^{-1} ve 1000 mg L^{-1}) OII çözeltileri üzerine p-VIm eklenmiş, karışımlar 20°C 'de 24 saat boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Adsorplanmadan kalan OII miktarları süzöntü üzerinden belirlenmiştir. Deneyler diğer hidrojel için de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Kinetik deneyler; uygun sıcaklıktaki su banyosunda (20°C , 35°C , 50°C ve 65°C) manyetik olarak karıştırılan 700 ppm 'lik OII çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm kinetik deneyler, izoterm deneyleri gibi pH 2,0'da yürütülmüştür. Deneylerde OII çözeltilisine hidrojel ilavesinden sonra belirli zaman aralıklarında karışımdan pipet yardımıyla çekilen örnekler süzölmüş ve süzöntüler UV spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler kullanılarak adsorpsiyon süreçlerine ilişkin termodinamik parametreler de hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Adsorbanların Sentezi

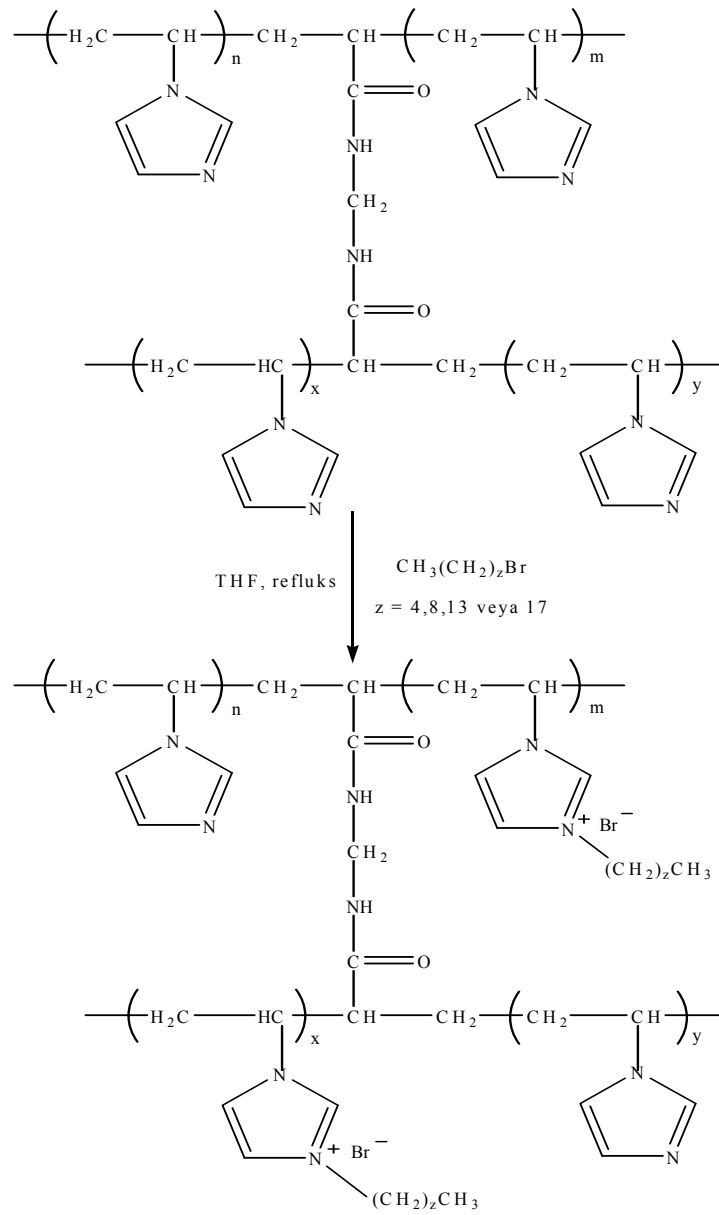
Molce % 1,2 oranında çapraz bağlayıcı içeren p-VIm hidrojelinin sentezi, serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Başlatıcının 2,2'-azo-*bis*-isobutironitril (AIBN) olduğu polimerizasyon sürecinde çapraz bağlayıcı olarak ise *N,N'*-metilenbisakrilamid (BAAm) kullanılmıştır. Suda çözünmeyen başlatıcı, fonksiyonel monomer VIm içerisinde çözülmüş, ardından çözücü ve çapraz bağlayıcı ilavesinden sonra elde edilen çözelti 90°C'ye ısıtılarak karıştırma yapmaksızın polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlı p-VIm hidrojelinin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. p-VIm hidrojelinin yapısı

3.2. p-VIm Hidrojelinin Kısmi Kuaternizasyonu

p-VIm hidrojelindeki amin grupları, Bölüm 2.3.2’de belirtilen alkil halojenürler kullanılarak post polimerizasyon reaksiyonları ile kısmi olarak kuaterner amonyum gruplarına dönüştürülmüştür. Reaksiyonlar, reflux halindeki THF çözücüsünde, 80 saat süreyle sürdürülmüştür. Bu şekilde anyon değişirme özelliğine sahip, zincirleri üzerinde farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip (dolayısıyla hidrofobisiteleri farklı) polimerler elde edilmiştir (Şekil 3.2).

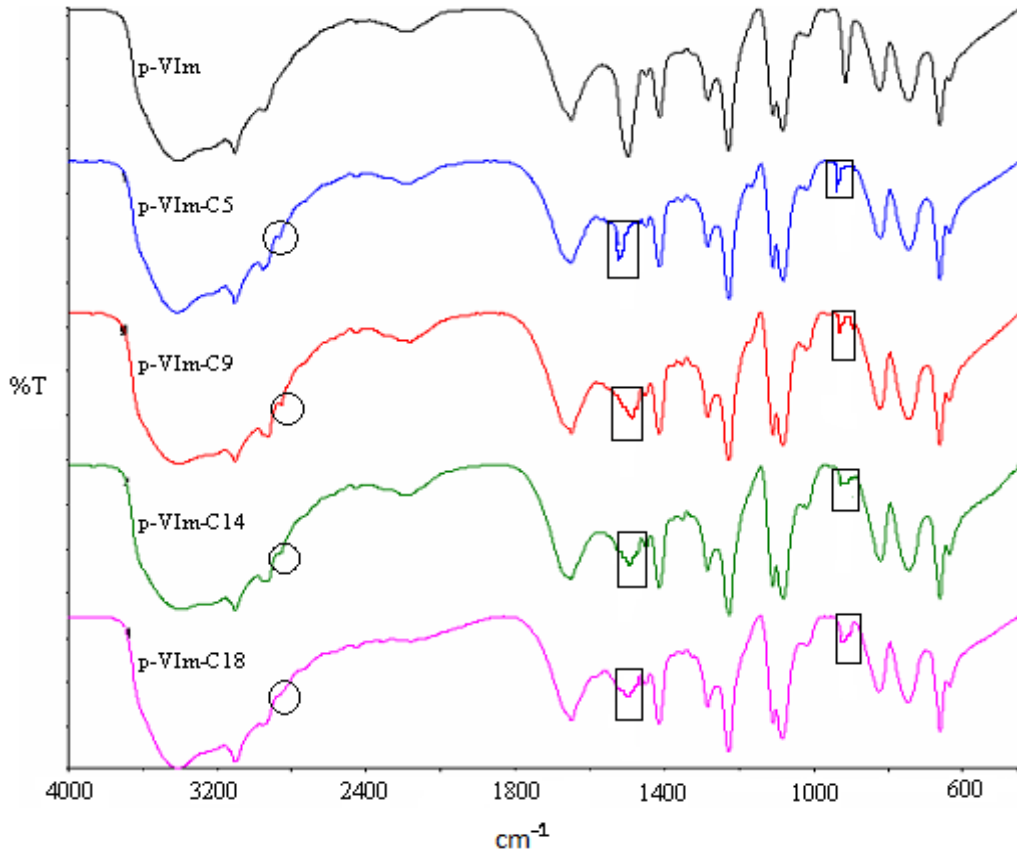


Şekil 3.2. p-VIm hidrojelinin kısmi kuaternizasyonunun şematik gösterimi

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

3.3.1. FT-IR analizleri

Şekil 3.3'de pVIm ile kuaternize hidrojel yapılarının FT-IR spektrumları birlikte verilmektedir.



Şekil 3.3. Hidrojellere ait FT-IR spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde, p-VIm için karakteristik halka içi C=N gerilme bandı (1500 cm^{-1}), halka içi C-N gerilme bandı (1290 cm^{-1}) ile halka gerilme ve düzlem içi eğilme bantları (920 cm^{-1}) (Pekel ve Güven 2002) açıkça görülmektedir. Düşük kuaternerleşme yüzdesi, spektrumların genellikle benzer olmasına neden olmuştur. Diğer yandan 920 cm^{-1} 'deki halka gerilme ve düzlem içi eğilme bandının şiddeti kuaternizasyonla birlikte azalmış, benzer değişim halka içi C=N gerilme bandı için de gözlenmiştir (Genç 2007).

3.3.2. BET yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri

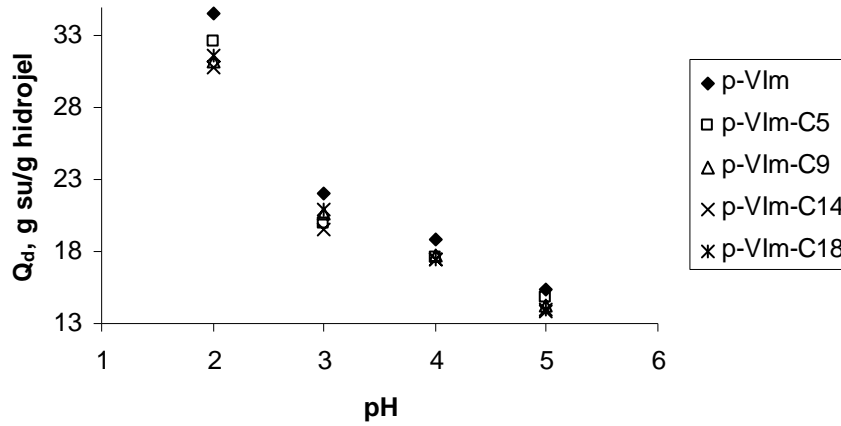
Hidrojellerin BET yöntemine göre hesaplanan yüzey alanları Çizelge 3.1’de verilmektedir. Elde edilen kuaternize hidrojellerin yüzey alanlarının, çok fazla değişmemekle birlikte p-VIm hidrojelinin yüzey alanından küçük oldukları görülmüştür. Bu duruma neden olan etkenin, kuaternerleşmeyle birlikte polimer zincirleri etrafında oluşan sterik kalabalıklığın azot gazının polimerlerdeki mikrogözeneklere ulaşmasını zorlaştırması olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.1. Hidrojellerin BET yüzey alanları

Polimer	BET yüzey alanı, $m^2 g^{-1}$
p-VIm	74,2
p-VIm-C5	72,1
p-VIm-C9	71,9
p-VIm-C14	73,6
p-VIm-C18	73,0

3.3.3. Hidrojellerin denge şişme oranlarının (Q_d) belirlenmesi

Hidrojellerin denge şişme oranları, Bölüm 2.4.3’de açıklandığı şekilde belirlenmiştir. Elde edilen denge şişme değerleri, g su/g hidrojel olarak Çizelge 3.2’de verilmekte ve Şekil 3.4’de grafiksel olarak sunulmaktadır.



Şekil 3.4. Hidrojellerin denge şişme oranlarının pH'ya bağlılığı

Çizelge 3.2. Hidrojellerin farklı pH değerlerinde denge şişme oranları

Polimer	pH				Q ₀ , g su/g hidrojel
	2,0	3,0	4,0	5,0	
p-VIm	34,6	22,1	18,8	15,3	
p-VIm-C5	32,7	19,9	17,6	14,8	
p-VIm-C9	31,2	20,6	17,8	14,3	
p-VIm-C14	30,8	19,6	17,4	13,8	
p-VIm-C18	31,7	20,9	17,4	14,0	

p-VIm, hafif asidik ortamlarda yapısındaki imidazol ($pK_a=6,95$) azotları üzerinden kolaylıkla protonlanır (Savin ve ark. 2004; Pekel ve Güven 2002; Genç 2007). Bu durum, kuaternerleşme ile birlikte polimerik yapı üzerinde net pozitif yük birikimini de beraberinde getirir. Bu nedenle, özellikle düşük pH değerlerinde polimer zincirleri arasında meydana gelen elektrostatik itme, su moleküllerinin polimerin ağ yapısı içerisine difüzyonunu kolaylaştırır ve yüksek oranda şişme gözlenir. Şişme oranı, imidazol azotunun protonlanma oranı ile doğrudan ilintilidir. Bu bağlamda, şişme deneylerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, tüm hidrojeller için pH artışıyla birlikte denge şişme oranı beklenildiği gibi azalmıştır. Çalışılan tüm pH'larda en yüksek denge şişme oranına p-VIm hidrojel sahip olmuştur. Kuaternerleşme p-VIm'e hidrofobik karakter kazandırmış, bu durum elde edilen kısmi kuaternize hidrojellerin daha düşük şişme oranına sahip olmasına neden olmuştur.

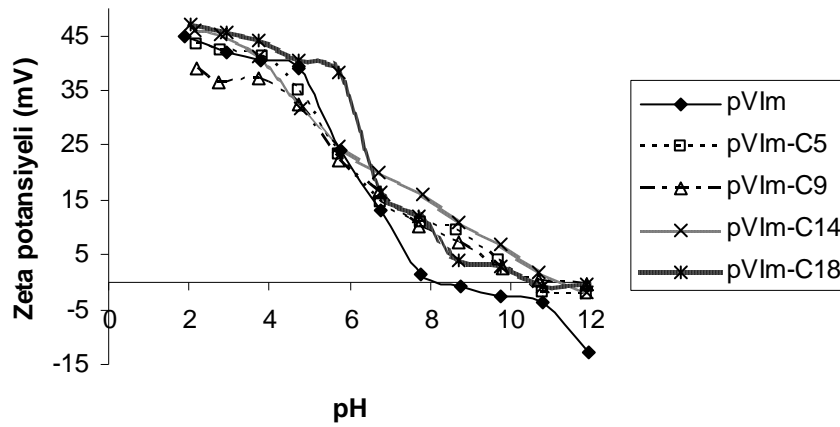
3.3.4. Elementel analiz ile hidrojellerin kuaternerleşme yüzdelerinin belirlenmesi

p-VIm-C9 (%N= 25,82), p-VIm-C14 (%N= 26,67) ve p-VIm-C18 (%N= 25,89) hidrojelleri için, Bölüm 2.2.4'te p-VIm-C5 için yapılan hesaplamalar tekrar edilmiş ve kuaternerleşme yüzdeleri sırasıyla %19,0; %13,6 ve %16,5 olarak belirlenmiştir. En yüksek kuaternerleşme beklendiği gibi en kısa alkil zincirine sahip 1-bromopentan ile sağlanmış, ancak bu oran yine de %20'yi geçmemiştir. p-

VIm hidrojelini THF'den daha iyi şişirebilecek bir çözücü seçiminin, kuaternerleşme yüzdesinin arttırılabileceği düşünülmektedir.

3.3.5. Zeta potansiyel ölçümleri

Hidrojellerin pH'a bağlı zeta potansiyel ölçümleri, polimerlerin sulu ortamda hazırlanmış süspansiyonları kullanılarak yapılmıştır. Süspansiyonların pH değerleri, kombine cam elektrot içeren otomatik titratör sistemi tarafından ayarlanmış, zeta potansiyeli ölçümleri pH 2,0'dan başlayarak pH 12,0'a kadar sürdürülmüştür. Tüm polimerlerin pH 7,0'ın üzerinde izoelektrik noktaya (pH_{ien}) sahip oldukları görülmüştür (Şekil 3.5). p-VIm; nötral yapıda olmasına rağmen, imidazol birimlerindeki azot atomlarının bazik karakterinden dolayı asidik çözeltilerde kolaylıkla protonlanır. Şekil 3.5 incelendiğinde p-VIm hidrojel yapısındaki net pozitif yükün hafif bazik bölgeye kadar korunduğu ($pH_{ien}=8,42$) görülmektedir. Diğer yandan p-VIm-C5, p-VIm-C9, p-VIm-C14 ve p-VIm-C18 hidrojellerinde ise pH_{ien} değerleri sırasıyla 10,4; 11,3; 11,3 ve 10,5 olarak belirlenmiştir. Bu yapılar için pozitif yüzey yükünün daha yüksek pH değerlerinde de korunması, kuaternerleşmenin bir sonucudur.



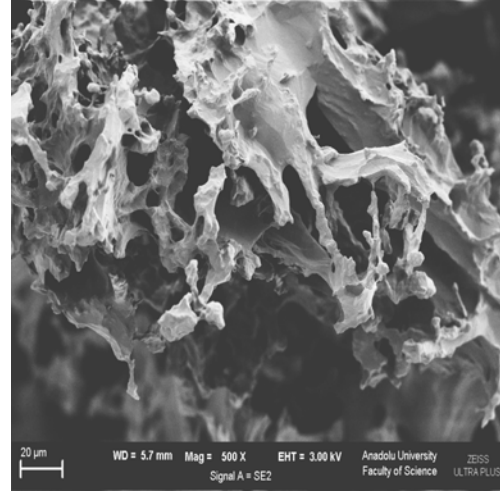
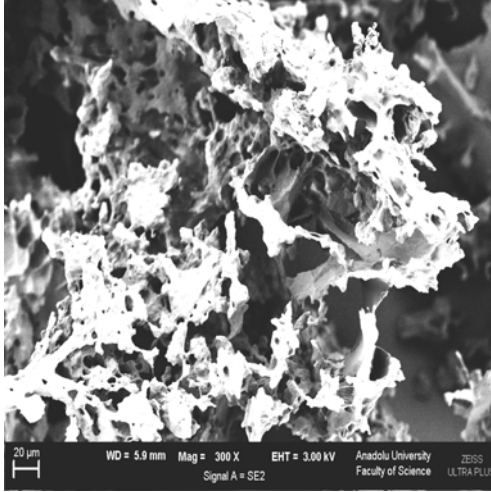
Şekil 3.5. Hidrojellerin zeta potansiyel değerlerinin pH ile değişimi

3.3.6. SEM ve EDS analizleri

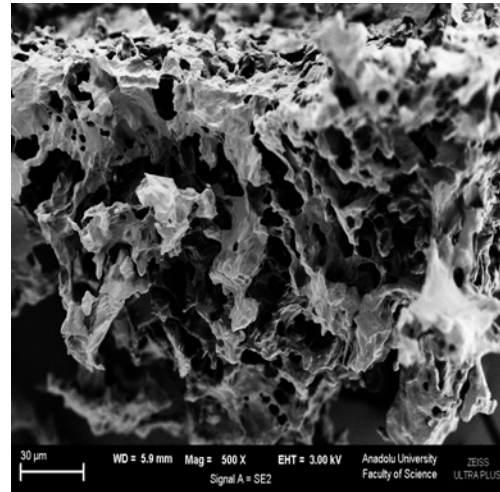
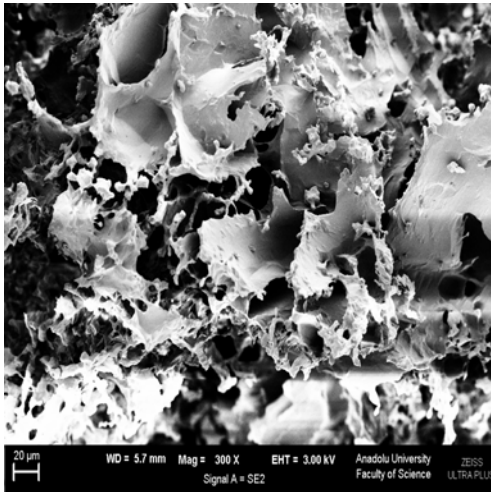
Hidrojellerin SEM görüntüleri (Şekil 3.6); 300 ve 500 büyütme oranlarında, geri saçılmış ikincil elektron dedektörü (SE2) kullanılarak, 3,0 kV hızlandırma voltajı ile alınmıştır.

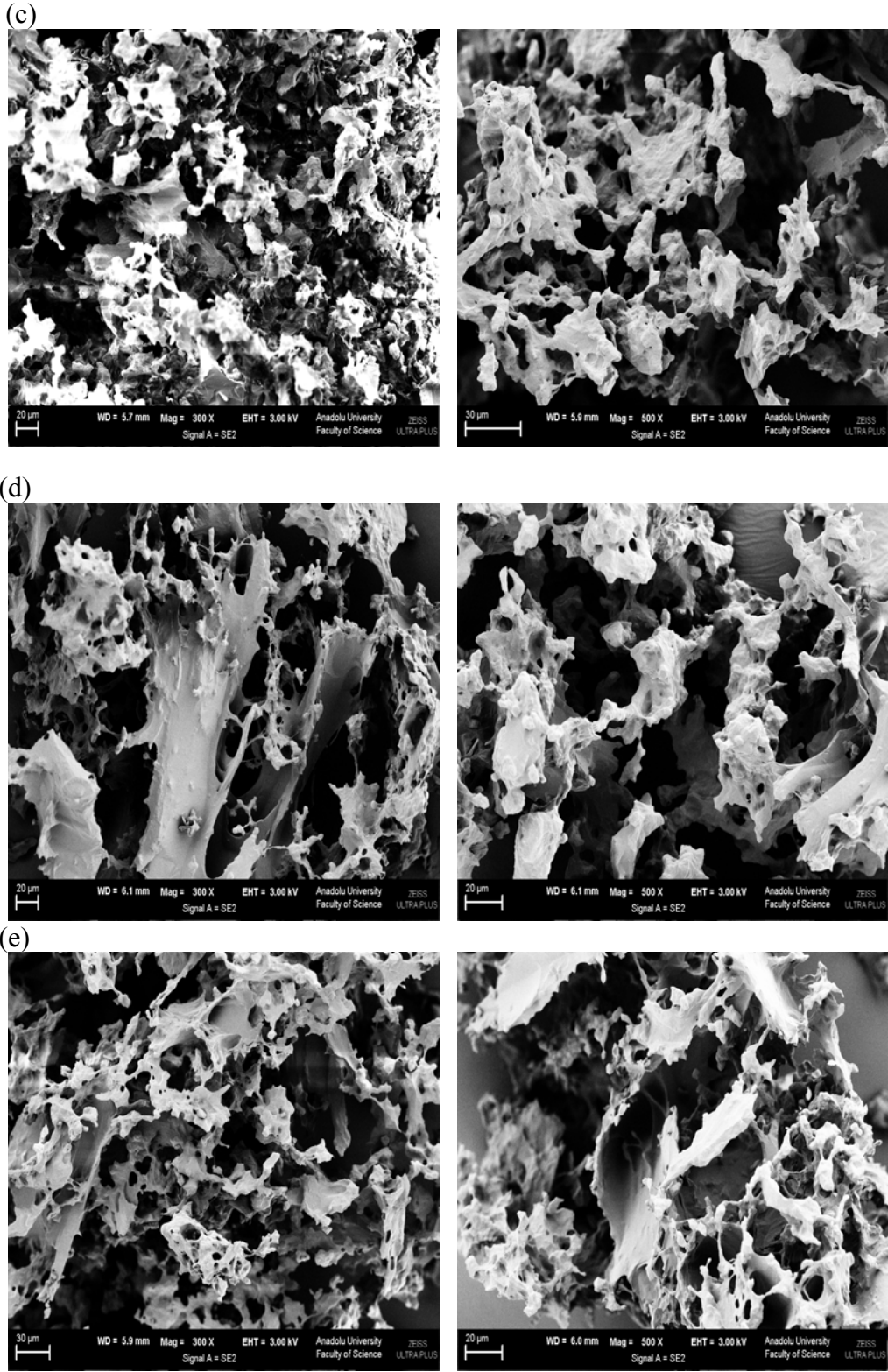
SEM görüntüleri incelendiğinde, hidrojellerin oldukça gözenekli ve süngerimsi bir yüzey karakterine sahip oldukları ve tüm yapıların yaklaşık benzer yüzey morfolojisine sahip oldukları görülmüştür.

(a)



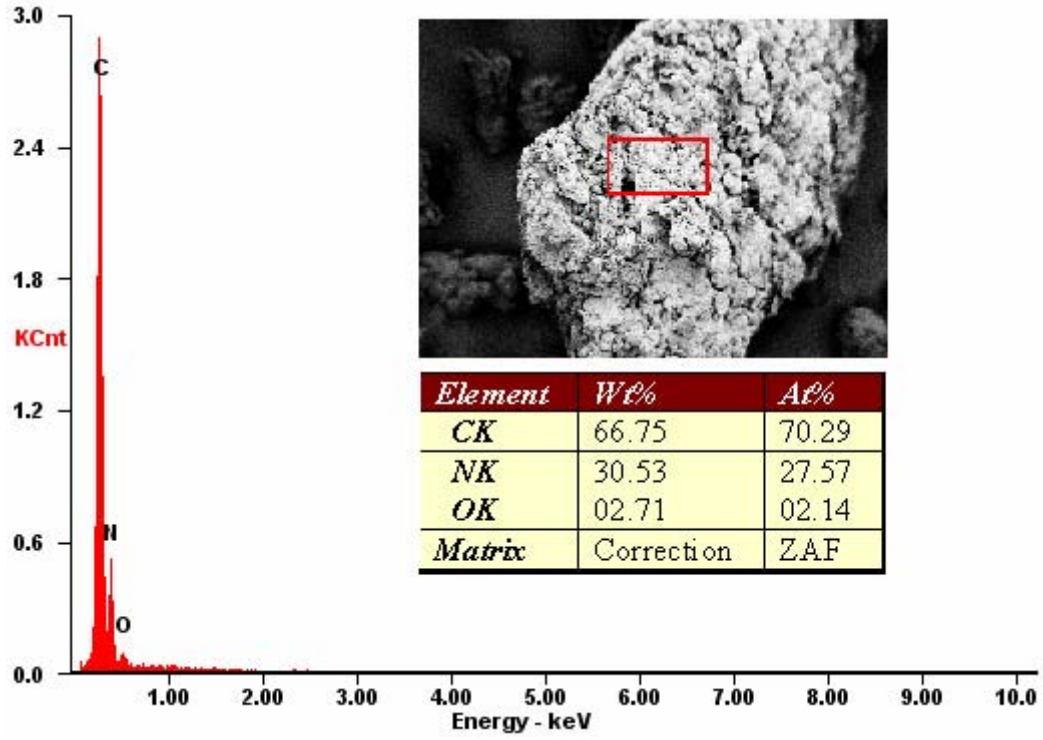
(b)



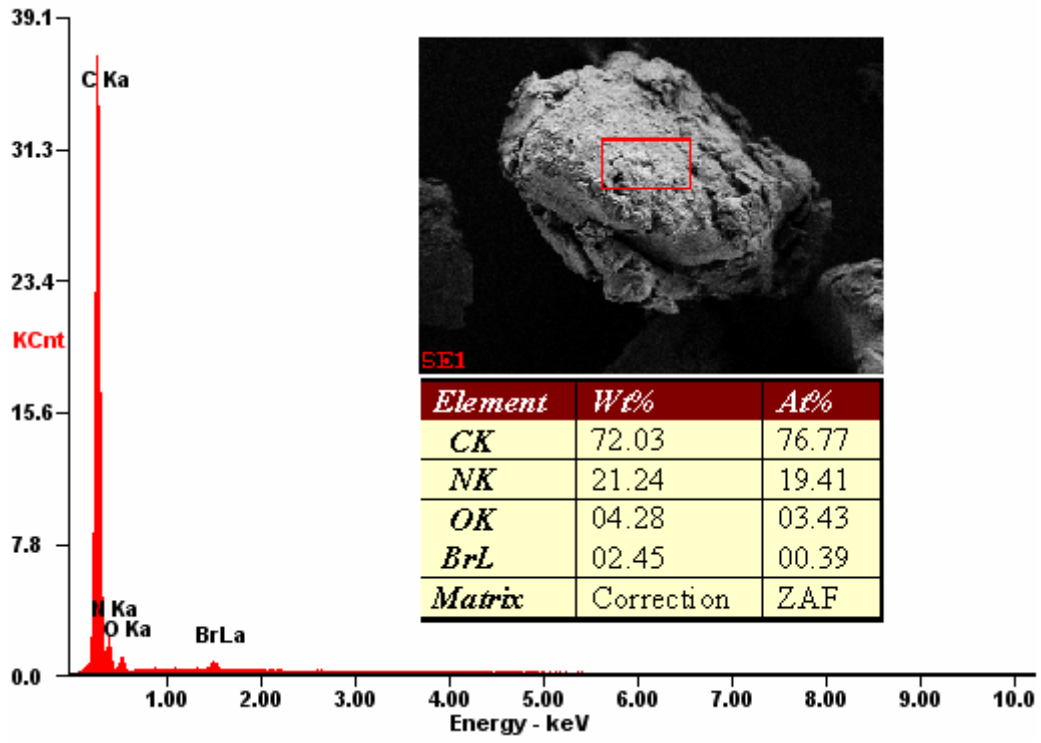


Şekil 3.6. (a) p-VIm, (b) p-VIm-C5, (c) p-VIm-C9, (d) p-VIm-C14 ve (e) p-VIm-C18 için soldan sağa sırasıyla $\times 300$ ve $\times 500$ SEM görüntüleri

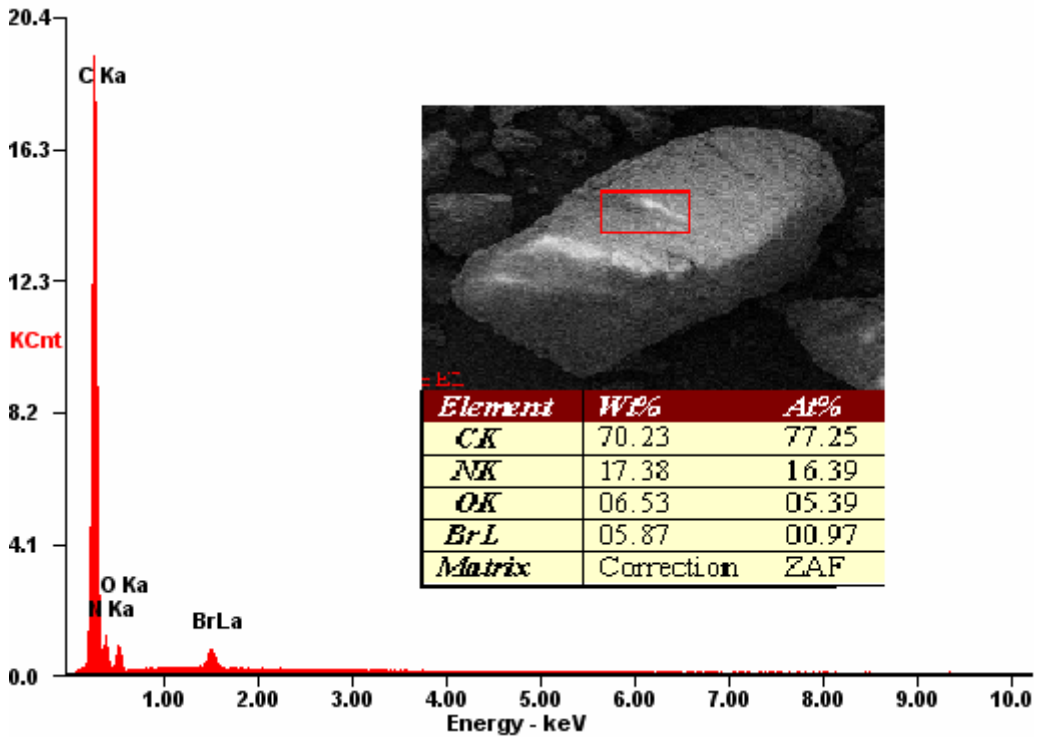
Şekil 3.7-Şekil 3.11’de hidrojeller için, seçilmiş bölgelere ait X-ışını spektrumları görülmektedir. Spektrumlar ve kütlece yüzdelerin verildiği çizelgeler incelendiğinde, kuaternerleşme ile birlikte hidrojel yapılarındaki karbon elementi yüzdesinin arttığı görülmektedir. Ayrıca spektrumlarda kuaterner amonyumun karşıt iyonu olan bromürün (Br^-) varlığı da açıkça görülmektedir.



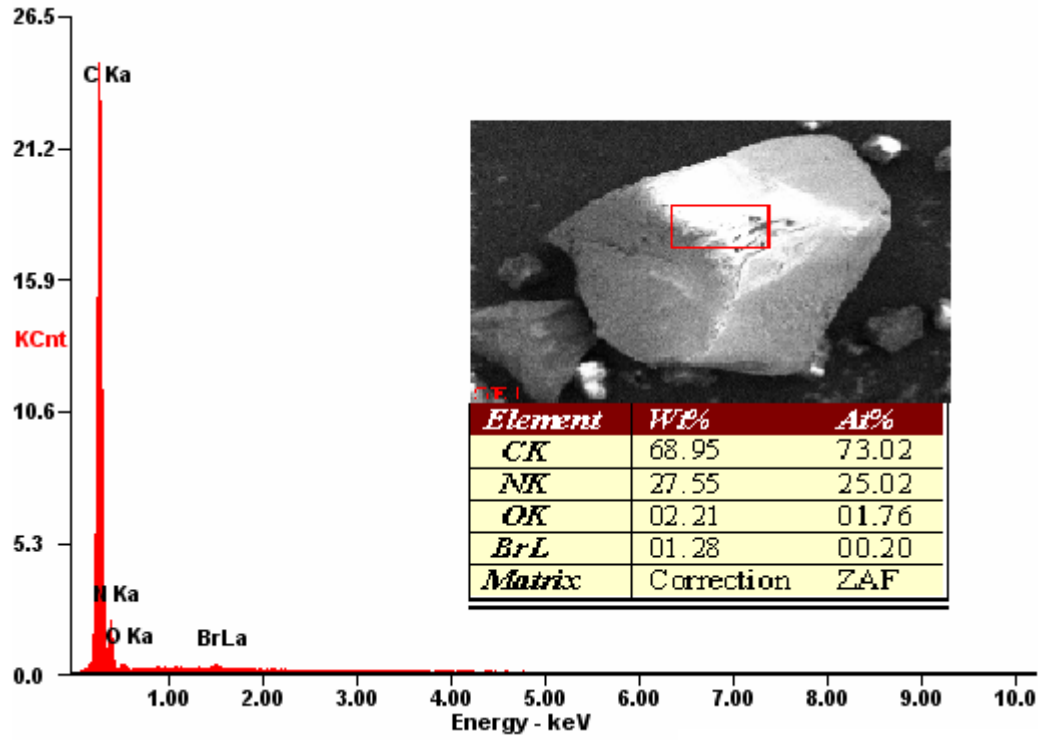
Şekil 3.7. p-VIm hidrojeline ait X-ışını spektrumu



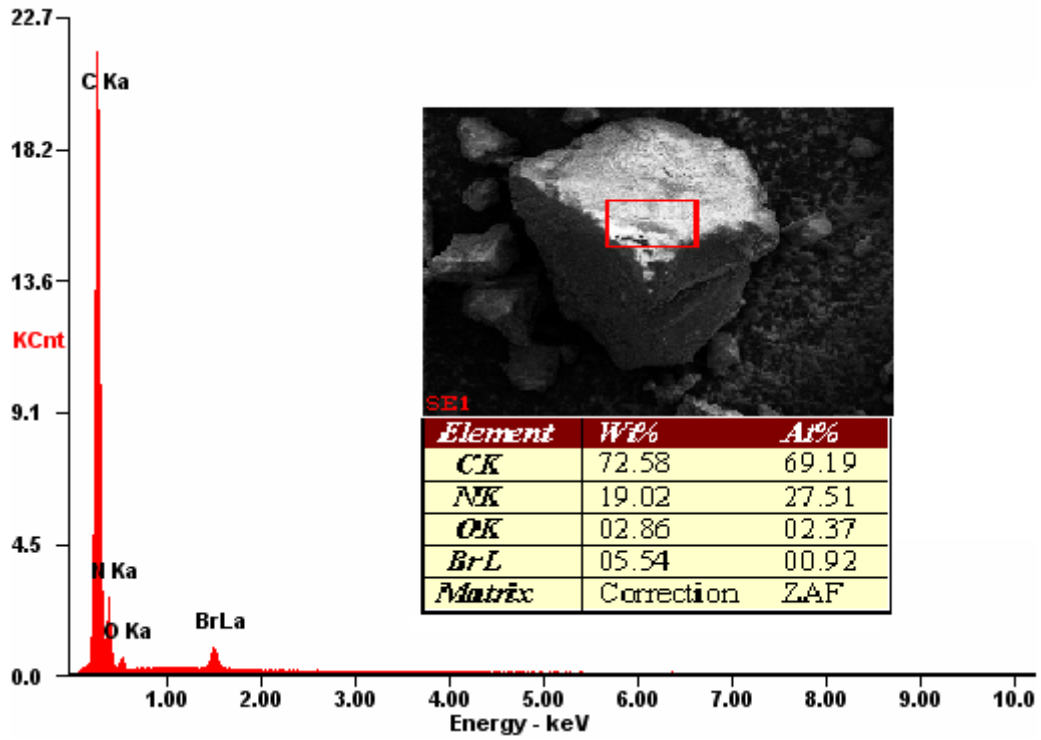
Şekil 3.8. p-VIm-C5 hidrojeline ait X-ışını spektrumu



Şekil 3.9. p-VIm-C9 hidrojeline ait X-ışını spektrumu



Şekil 3.10. p-VIm-C14 hidrojeline ait X-ışını spektrumu



Şekil 3.11. p-VIm-C18 hidrojeline ait X-ışını spektrumu

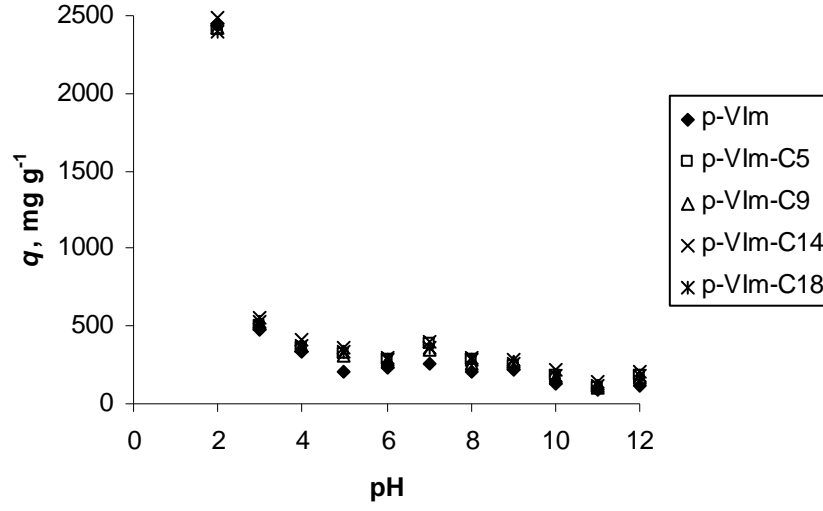
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında, öncelikle p-VIm hidrojelini sentezlenmiş ve bu yapı farklı sayıda karbon atomu içeren düz zincirli alkil halojenürler kullanılarak kısmi kuaternerleştirilmiştir. Burada amaç; polimer zincirlerine, kuaternizasyonla birlikte kalıcı pozitif yük kazandırmanın yanında, farklı uzunluklardaki alkil zincirleri ile hidrofobik karakter de kazandırmaktır. Bu şekilde, pH 2,0-12,0 aralığında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde, özellikle yüksek pH değerlerinde kuaterner yapıların pozitif yüzey yükleri sayesinde, p-VIm hidrojelinin aksine, yüksek adsorpsiyon kapasitelerini koruyacakları düşünülmüştür. Diğer yandan hidrofobik alkil zincirlerinin de boyarmadde molekülleriyle hidrofobik etkileşim göstererek bu duruma katkıda bulunması hedeflenmiştir.

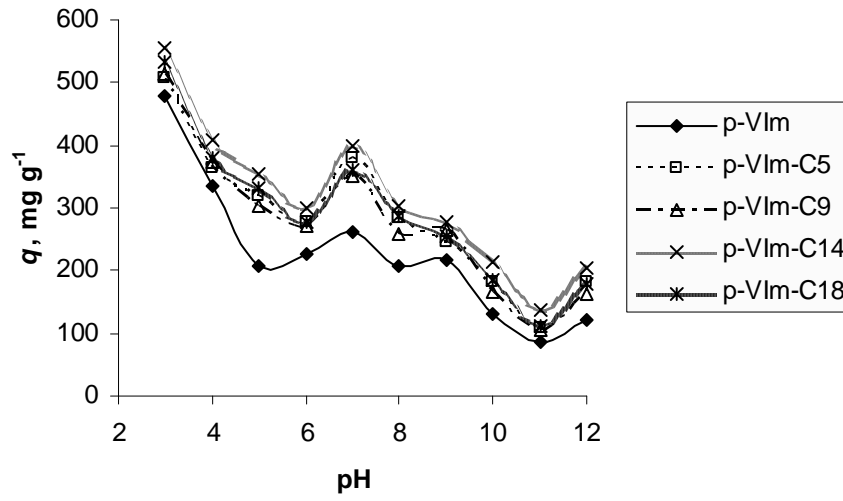
3.4.1. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

Adsorban veya adsorplanan madde yapısındaki fonksiyonel grupların proton kaybetmeleri veya proton kazanmaları, bu türler arasında elektrostatik itme veya çekme kuvvetlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH değeri, adsorbanların süreçteki etkinlikleri üzerinde oldukça önemli rol oynar. Bu çalışmada; OII'nin hidrojeller üzerine adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek için, pH 2,0-12,0 aralığında deneyler yürütülmüştür. Deneylere ilişkin sonuçlar; Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de grafiğe geçirilmiş ve Çizelge 3.3'de özetlenmiştir. Şekiller incelendiğinde, OII adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 2,0 olduğu görülmektedir. pH 3,0'da hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerinde keskin bir düşüş gözlenmiş, pH 3,0-12,0 aralığında bu azalma devam etmiştir. Çözeltinin pH değerleri düştükçe polimer zinciri üzerindeki pozitif yük yoğunluğu, imidazol azotlarının protonlanmasından dolayı artmaktadır. Diğer yandan, OII molekülü 10,6 ve 1,0 olmak üzere iki pK_a değerine sahiptir ve bu nedenle sulu çözeltilerinde OII, çözeltinin pH'sına bağlı olarak üç farklı formda bulunur: H_2A (çift protonlanmış form, $pH < 1$ ise), HA^- (tek protonlanmış form, $1 < pH < 10,6$ ise) ve A^{2-} (protonlanmamış form, $C_6H_{11}N_2OSO_3^{2-}$, $pH > 10,6$ ise) (Abramian ve El-Rassy 2009). Dolayısıyla

pH 2,0'da, OII'nin tek protonlanmış ve çift protonlanmış formları adsorpsiyon ortamında birlikte bulunur ve bu formların derişim oranları $HA^-/H_2A= 10^7$ 'dur; yani her bir iyonik olmayan OII molekülüne karşılık ortamda 10 tane anyonik formda (tek değerlikli) OII molekülü bulunmaktadır. Bu noktada, boyarmadde moleküllerinin sözkonusu pH değerinde adsorpsiyonunun oldukça verimli bir biçimde gerçekleşmiş olması beklentiler doğrultusundadır ve literatür ile benzeşmektedir (Abramian ve El-Rassy 2009; Zhang ve ark. 2007; Chiou ve ark 2004; Jin ve ark. 2008). Çizelge 3.3'de görüldüğü gibi pH 2,0'da hidrojenlerin OII adsorpsiyonundaki adsorpsiyon kapasiteleri 2398 mg g^{-1} ile 2493 mg g^{-1} arasında değişmiş, en etkin adsorpsiyonu p-VIm-C14 hidrojenli gerçekleştirmiştir. Kuaternerleşme ile artan hidrofobik karakterin bu pH değerinde adsorpsiyon kapasitesinde hedeflenen artışa neden olmadığı açıktır. Burada adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerini belirleyen asıl etkenin denge şişme oranları olduğu düşünülmektedir. Kuaternerleşme ile birlikte hidrojenlerin Q_d değerlerinde meydana gelen azalma adsorpsiyon kapasitelerinde de genel olarak azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle ilgili pH değerinde hidrojenlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, kuaternerleşme yüzdesi ve alkil zincir uzunluğundan ziyade, hidrojenin şişebilme özelliğine bağlı olduğu söylenebilir. Diğer yandan, pH 3,0-12,0 aralığında, denge şişme oranlarında meydana gelen azalma nedeniyle tüm adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri azalmış; kuaternize hidrojenlerin adsorpsiyon kapasiteleri ilgili skala boyunca p-VIm'in adsorpsiyon kapasitesinden fazla olmuştur. Bu noktada kuaternizasyonun adsorpsiyon sürecine katkısı görülmektedir.



Şekil 3.12. Adsorbanlar üzerine OII adsorpsiyonunun pH ile değişimi. Deney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 500 mg L⁻¹, V_{toplam} = 100 mL, pH= 2,0-12,0.



Şekil 3.13. Adsorpsiyon kapasitesinin pH 3,0-12,0 arasında değişimi. Deney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 500 mg L⁻¹, V_{toplam} = 100 mL

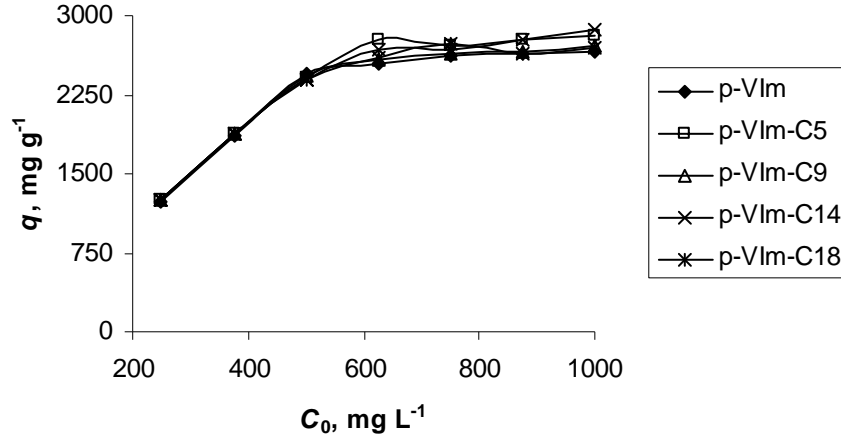
Çizelge 3.3. pH 2,0'da hidrojelilerin adsorpsiyon kapasiteleri^a

Polimer	pVIm	pVIm-C5	pVIm-C9	pVIm-C14	pVIm-C18
q , mg g ⁻¹	2451	2414	2423	2493	2398

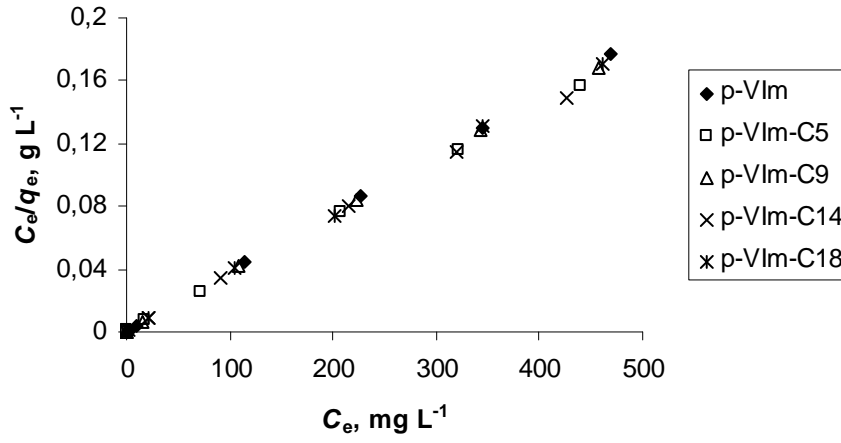
^aDeney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 500 mg L⁻¹, V_{toplam} = 100 mL, pH= 2,0.

3.4.2. Adsorpsiyon izotermi

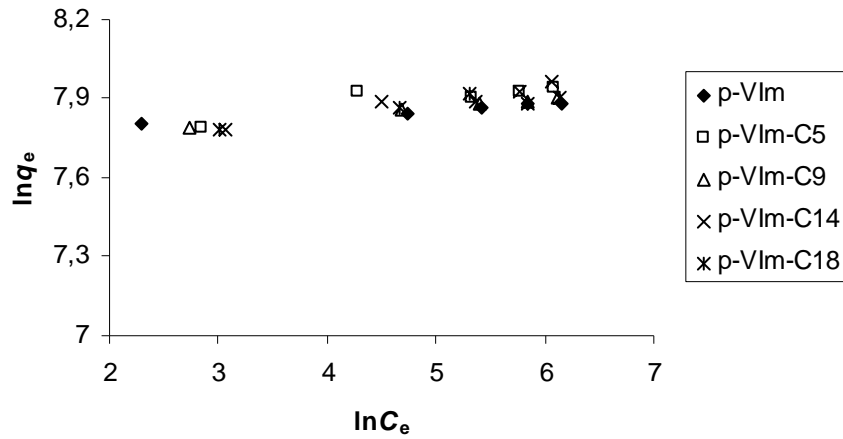
OII başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi izoterm deneyleri yürütülerek incelenmiş (Şekil 3.14), bu amaçla OII'nin farklı derişimlerde çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler adsorpsiyonun en etkin olduğu pH 2,0'da, 24 saatlik etkileşim sürelerinde yürütülmüştür. Şekil 3.14 incelendiğinde, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 600 mg L⁻¹'lik OII başlangıç derişiminden sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yüksek derişimlerde adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon konumları OII molekülleri tarafından doyurulmakta, adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine ulaşıldığından adsorpsiyon kapasitesi boyarmadde derişiminden bağımsız hale gelmektedir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmasıyla çizilen grafikler sırasıyla Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmekte, ilgili sabitler ise Çizelge 3.4'de özetlenmektedir. Grafiklerdeki doğruların korelasyon sabitleri göz önüne alındığında tüm adsorpsiyon süreçleri için Langmuir izoterm modelinin daha uygun bir model olduğu görülmektedir.



Şekil 3.14. OII başlangıç derişiminin hidrojelilerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi. Deney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL^{-1} , [OII]= 250 mg L^{-1} -1000 mg L^{-1} , V_{toplam} = 100 mL, pH= 2,0.



Şekil 3.15. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.14.



Şekil 3.16. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.14.

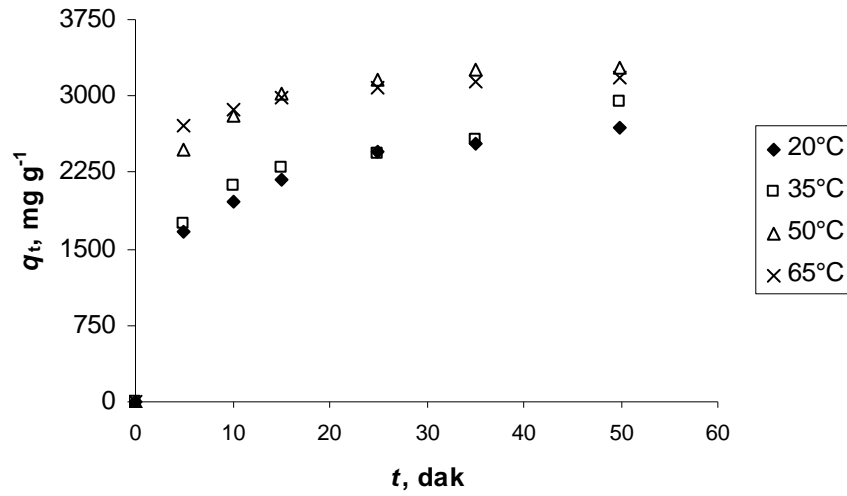
Çizelge 3.4. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri^a

Polimer	Langmuir			Freundlich		
	q_m , mg/g	K_L , L/mg	R^2	K_F , L/mg	$1/n$	R^2
p-VIm	2660	0,483	0,999	2322	0,0213	0,972
p-VIm-C5	2793	0,530	0,999	1964	0,0634	0,932
p-VIm-C9	2703	0,412	0,999	1962	0,0558	0,943
p-VIm-C14	2841	0,246	0,999	1931	0,0652	0,983
p-VIm-C18	2695	0,665	0,999	1933	0,0594	0,946

^aDeney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 250 mg L⁻¹-1000 mg L⁻¹, $V_{\text{toplam}}= 100$ mL, pH= 2,0.

3.4.3. Adsorpsiyon kinetiği

Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu sürecinde adsorpsiyon dengesi için gerekli etkileşim süresini belirleyebilmek, adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini incelemek ve termodinamik parametreleri hesaplayabilmek için pH 2,0'da kinetik deneyler yürütülmüştür. OII'nin farklı sıcaklıklarda p-VIm üzerine adsorpsiyonu için adsorplanan miktarın zamana bağlılığı Şekil 3.17'de görülmektedir.



Şekil 3.17. p-VIm üzerine OII adsorpsiyonunun zamana bağlılığı. Deney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 700 mg L⁻¹, $V_{\text{toplam}}= 100$ mL, pH= 2,0, T= 293,15K–338,15 K.

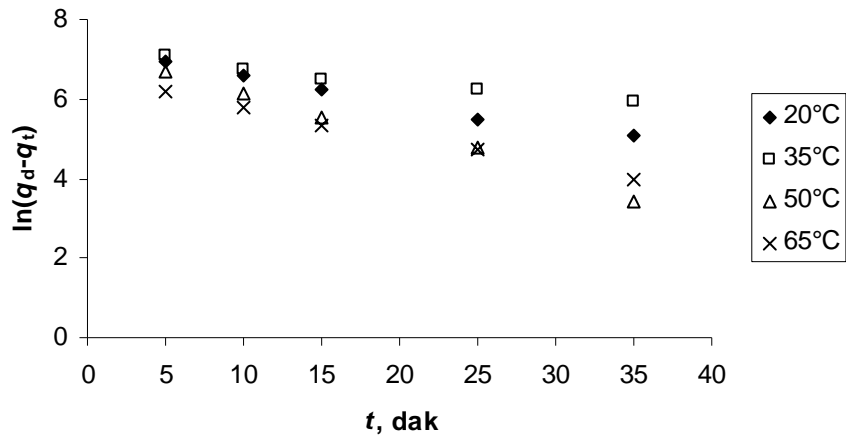
Şekil 3.17 incelendiğinde OII'nin p-VIm üzerine hızla adsorbe olduğu, tüm sıcaklıklarda 25 dakika içerisinde adsorpsiyon dengesine yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmektedir. OII ile etkileşimin gerçekleştiği aktif adsorpsiyon konumlarının sayısı, adsorpsiyon sürecinin başlangıcında oldukça yüksektir. Diğer yandan sulu çözelti içerisindeki hidrojellerin hızla şişmesi, OII moleküllerinin adsorbanların yüzeyine ve gözeneklerine difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu etkenlere bağlı olarak OII'nin hidrojelere adsorpsiyonu hızla gerçekleştiği söylenebilir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon konumlarının daha da aktif hale gelmesi, p-VIm'in adsorpsiyon kapasitesinin de artmasını sağlamıştır (Vijayaraghavan ve ark. 2007). Sıcaklık artışının bir diğer sonucu da adsorpsiyon dengesine daha çabuk ulaşılması durumudur.

Şekil 3.18'de; p-VIm ile 50 dakika etkileşim süresiyle yürütülen bir deneye ilişkin adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait fotoğraflar görülmektedir. Etkileşim süresi sonunda OII'nin hemen hemen tamamının sulu çözülden adsorbe edildiği, şeffaf adsorbanın OII'nin turuncu/kırmızı rengini aldığı görülmektedir.

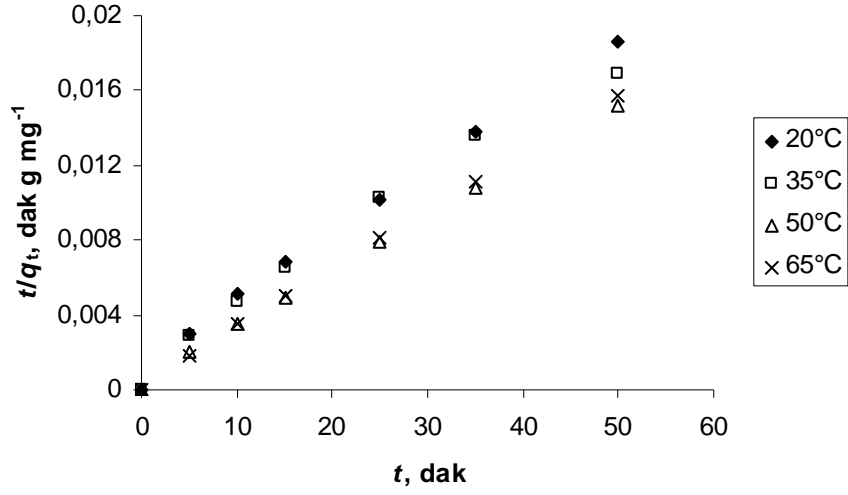


Şekil 3.18. p-VIm hidrojelinin OII adsorpsiyonundaki etkinliğini gösteren adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ilişkin fotoğraflar. Deney koşulları: [Hidrojel]= 0,8 mg mL⁻¹, [OII]= 1000 mg L⁻¹, $V_{\text{toplam}}= 25$ mL, pH= 2,0.

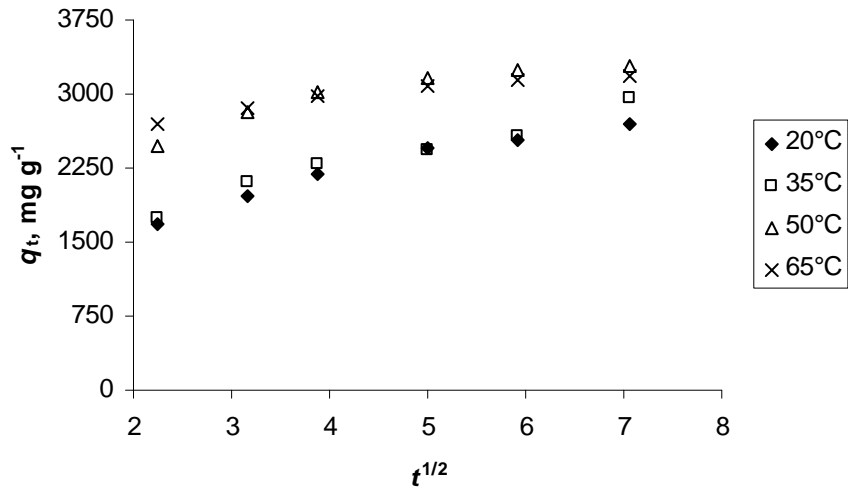
Şekil 3.19-3.21’de sırasıyla p-VIm üzerine OII adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine ait grafikler görülmektedir. Bu grafiklerdeki doğruların eğim ve y -kayması değerleri kullanılarak hesaplanan kinetik parametreler ise Çizelge 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.19. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için Lagergren-birinci-dereceden kinetik grafiği. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.

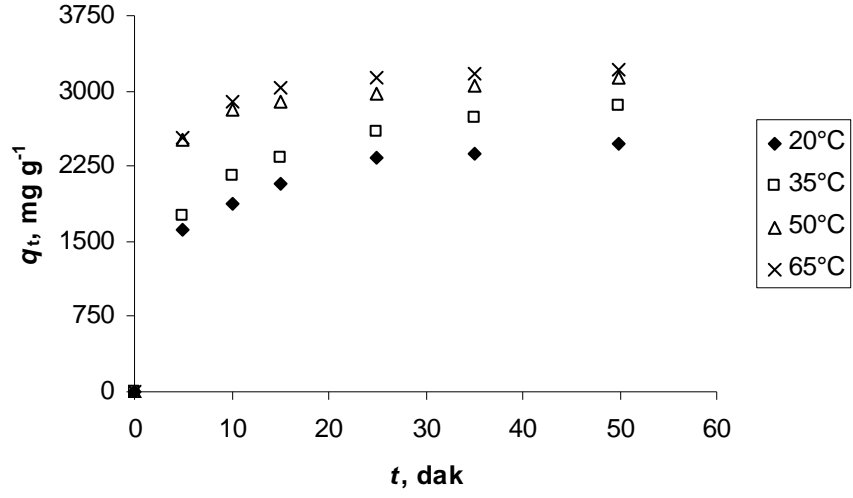


Şekil 3.20. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için yalancı-ikinci-dereceden kinetik grafiği. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.

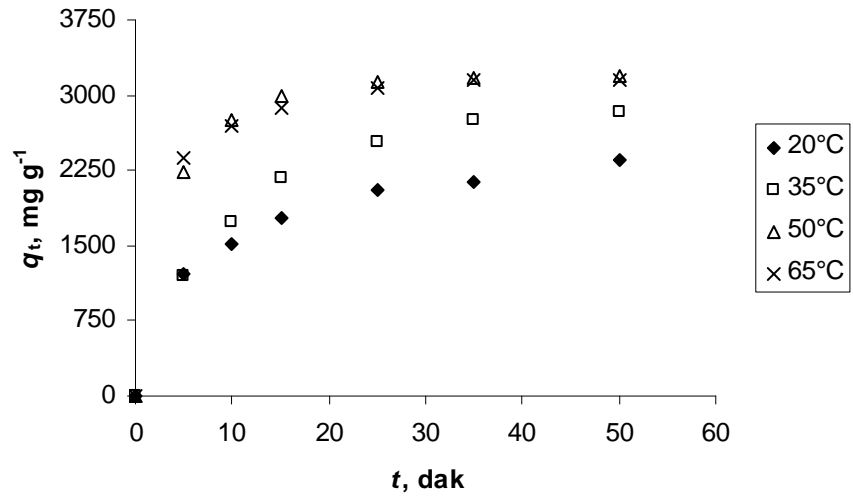


Şekil 3.21. OII'nin p-VIm üzerine farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon grafiği. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.

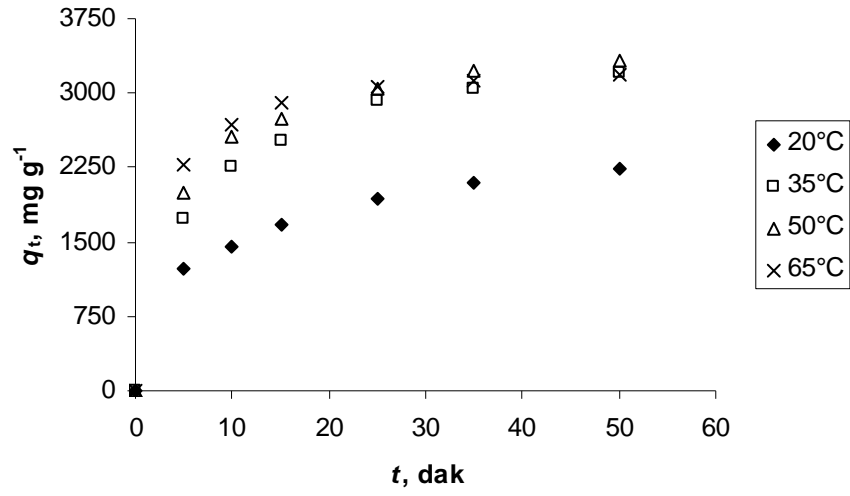
Şekil 3.22-3.25'de ise sırasıyla p-VIm-C5, p-VIm-C9, p-VIm-C14 ve p-VIm-C18 üzerine OII adsorpsiyonu için adsorplanan miktarın zamana bağlılığını gösteren grafikler verilmektedir.



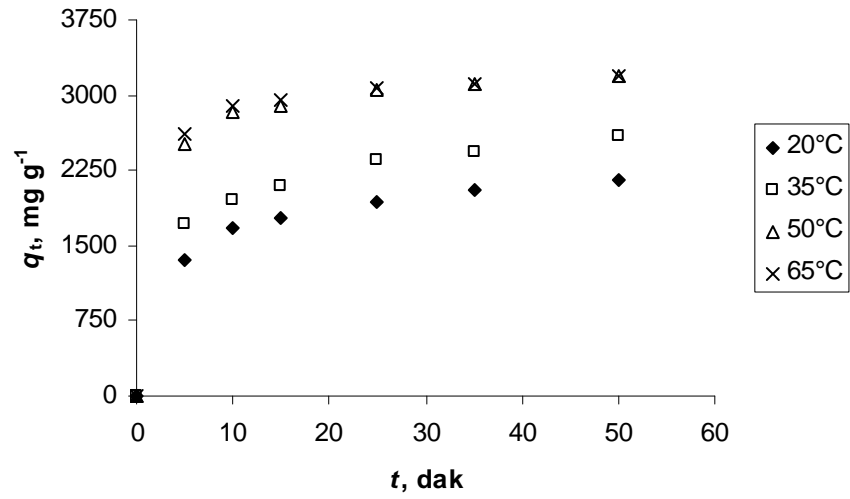
Şekil 3.22. p-VIm-C5 üzerine OII adsorpsiyonunun zamana bağlılığı. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.



Şekil 3.23. p-VIm-C9 üzerine OII adsorpsiyonunun zamana bağlılığı. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.



Şekil 3.24. p-VIm-C14 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağlılığı. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.



Şekil 3.25. p-VIm-C18 üzerine OII adsorpsiyonun zamana bağlılığı. Deney koşulları: Bkz. Şekil 3.17.

Çizelge 3.5. Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu için elde edilen kinetik veriler^a

Polimer	$t, ^\circ\text{C}$	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		$q_1, \text{mg g}^{-1}$	k_1, dak^{-1}	r_1^2	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	$k_2, \text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$	r_2^2	$C, \text{mg g}^{-1}$	$k_p, \text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1/2}$	r_p
p-VIm	20	2688	0,0639	0,9886	2899	$7,63 \times 10^{-5}$	0,999	1301	208,2	0,955
p-VIm	35	2954	0,0366	0,961	3135	$9,95 \times 10^{-5}$	0,998	1333	224,9	0,967
p-VIm	50	3283	0,1051	0,9911	3166	$14,60 \times 10^{-5}$	0,998	2268	161,3	0,857
p-VIm	65	3189	0,0729	0,9971	3268	$22,90 \times 10^{-5}$	0,998	2539	99,0	0,936
p-VIm-C5	20	2474	0,0719	0,9597	2618	$11,90 \times 10^{-5}$	0,998	1500	146,5	0,939
p-VIm-C5	35	2341	0,0918	0,9446	3104	$15,29 \times 10^{-5}$	0,999	1129	185,9	0,936
p-VIm-C5	50	3134	0,0586	0,9559	3215	$19,30 \times 10^{-5}$	0,998	2374	114,4	0,880
p-VIm-C5	65	3213	0,0909	0,9663	3312	$21,0 \times 10^{-5}$	0,998	2421	126,7	0,799
p-VIm-C9	20	2360	0,0550	0,9668	2632	$5,51 \times 10^{-5}$	0,997	797	230,5	0,961
p-VIm-C9	35	2184	0,0457	0,9956	2969	$5,53 \times 10^{-5}$	0,997	740	205,0	0,993
p-VIm-C9	50	3194	0,1191	0,9836	3187	$14,60 \times 10^{-5}$	0,998	2104	178,3	0,750
p-VIm-C9	65	3160	0,1511	0,9517	3311	$14,50 \times 10^{-5}$	0,997	2157	160,8	0,871
p-VIm-C14	20	2230	0,0672	0,9933	2500	$5,99 \times 10^{-5}$	0,997	805	212,8	0,979
p-VIm-C14	35	3197	0,0774	0,9966	3068	$6,20 \times 10^{-5}$	0,998	1261	297,5	0,926
p-VIm-C14	50	3331	0,0787	0,9951	3181	$9,05 \times 10^{-5}$	0,999	1623	262,7	0,917
p-VIm-C14	65	3189	0,0861	0,9778	3333	$13,0 \times 10^{-5}$	0,998	2080	175,0	0,851
p-VIm-C18	20	2160	0,0670	0,9868	2320	$10,30 \times 10^{-5}$	0,999	1105	158,4	0,948
p-VIm-C18	35	2584	0,0589	0,9926	2754	$13,69 \times 10^{-5}$	0,998	1377	178,3	0,974
p-VIm-C18	50	3194	0,0702	0,9869	3151	$16,90 \times 10^{-5}$	0,999	2341	130,2	0,903
p-VIm-C18	65	3199	0,0623	0,956	3268	$21,20 \times 10^{-5}$	0,999	2480	109,0	0,881

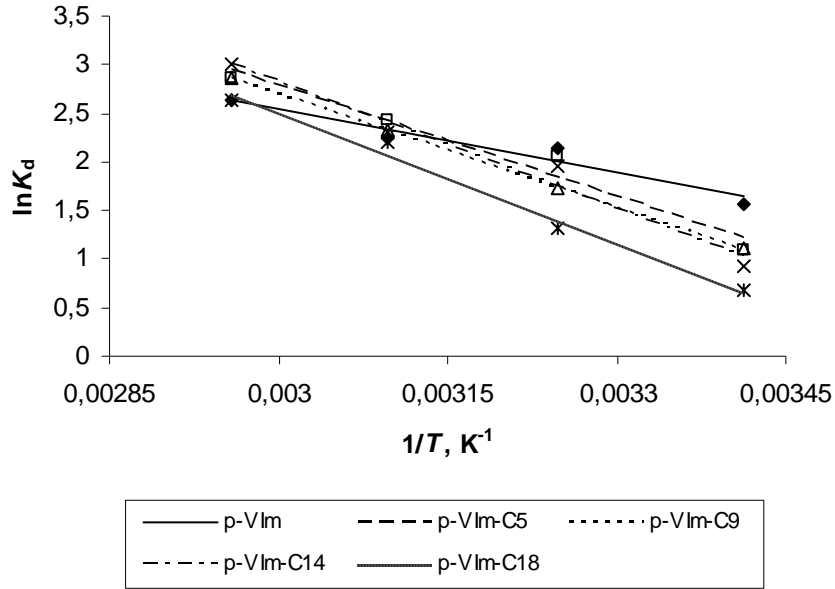
^aDeney koşulları: [Hidrojel]= 0,2 mg mL⁻¹, [OII]= 700 mg L⁻¹, $V_{\text{toplam}} = 100 \text{ mL}$, pH= 2,0, T= 293,15K–338,15 K.

Lagergren-birinci-dereceden, yalancı-ikinci-dereceden kinetik ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılarak oluşturulan grafiklerdeki doğruların korelasyon katsayıları göz önüne alındığında OII'nin hidrojeller üzerine adsorpsiyonu için en uygun modelin yalancı-ikinci-dereceden kinetik model olduğu görülmektedir. Çizelge 3.5 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değerleri ve hız sabiti (k_2) değerleri de artış göstermektedir. Elde edilen q_m değerleri, Langmuir denkleminde elde edilen q_m değerleri ile sayısal olarak birbirine yakındır. Bu durum kinetik modellemenin doğruluğuna işaret etmektedir.

3.4.4. Adsorpsiyon termodinamiği

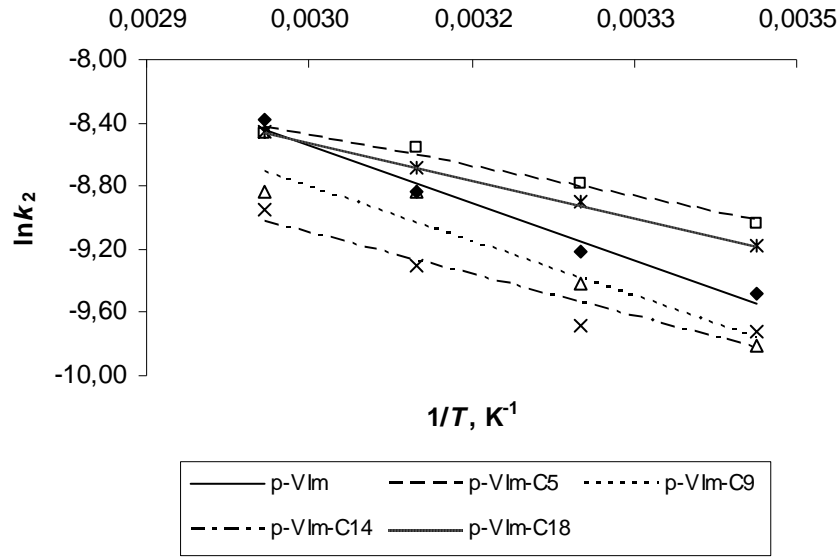
Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model temel alınarak yapılan hesaplamalardan; adsorplanan OII derişimi (C_a), çözültide kalan OII derişimi (C_c) ve dolayısıyla her bir sıcaklık için denge sabiti (K_d) değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren K_d değeri, Eşitlik 1.11 ve Eşitlik 1.12 uyarınca adsorpsiyon sürecine ilişkin standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılabilir. $1/T$ 'ye karşı $\ln K_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen van't Hoff grafiğindeki doğrunun eğiminden ΔH° , γ -kaymasından ise ΔS° değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.26). Sözkonusu termodinamik parametrelere ilişkin sonuçlar Çizelge 3.6'da özetlenmektedir. ΔH° değerinin pozitif olması, OII'nin hidrojeller üzerine adsorpsiyonunun endotermik karakterini ortaya koymakta, bu değerlerin 40 kJ.mol^{-1} 'den küçük olması ise sürecin fiziksel etkileşim mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte hidrojellerin adsorpsiyon kapasitelerinin de artıyor olması, sürecin endotermik karakteriyle ilişkili olduğu şeklinde değerlendirilebilir (Vijayaraghavan ve Yun 2008). Kısmi kuaternerleşmiş hidrojellerin adsorpsiyonda kullanılmasıyla birlikte adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı miktarında da artış görülmüştür. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin negatif olması ve artan sıcaklıkla birlikte daha da negatif değerler alması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin en önemli göstergesidir.

Ayrıca ΔS° değerlerinin pozitif olması, adsorpsiyon ile birlikte sürecin gerçekleştiği katı/sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin arttığını göstermektedir.



Şekil 3.26. Hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklarda OII adsorpsiyonu için van't Hoff grafiği

Farklı sıcaklıklardaki yalancı-ikinci-dereceden hız sabitleri kullanılarak, Eşitlik 1.9'a göre $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafikleri çizilmiş (Şekil 3.27), elde edilen doğruların eğimlerinden her bir polimer için OII adsorpsiyonu aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. E_a değerleri p-VIm için $20,14 \text{ kJ mol}^{-1}$, p-VIm-C5 için $10,70 \text{ kJ mol}^{-1}$, p-VIm-C9 için $19,27 \text{ kJ mol}^{-1}$, p-VIm-C14 için $14,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve p-VIm-C18 için $13,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Çizelge 3.6). Elde edilen değerler, kısmi kuaternerleşmiş adsorbanların kullanıldığı durumlarda daha düşük aktivasyon enerjisi gerektiğini göstermektedir. Sonuçlar, adsorpsiyonun fiziksel bir süreçle gerçekleştiği yönündeki termodinamik veriler ile de uyum içerisindedir.



Şekil 3.27. Hidrojeller üzerine farklı sıcaklıklarda OII adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği

Çizelge 3.6. OII'nin hidrojeller üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

Polimer	t, °C	E_a , kJ mol ⁻¹	ΔH^0 , kJ mol ⁻¹	ΔS^0 , J K ⁻¹ mol ⁻¹	ΔG^0 , kJ mol ⁻¹
p-VIm	20	20,14	18,295	76,07	-4,005
	35				-5,146
	50				-6,287
	65				-7,428
p-VIm-C5	20	10,70	31,524	117,7	-2,980
	35				-4,745
	50				-6,511
	65				-8,276
p-VIm-C9	20	19,27	32,221	119,1	-2,693
	35				-4,480
	50				-6,266
	65				-8,053
p-VIm-C14	20	14,71	36,269	132,3	-2,515
	35				-4,499
	50				-6,484
	65				-8,468
p-VIm-C18	20	13,08	37,387	133,0	-1,602
	35				-3,597
	50				-5,592
	65				-7,587

3.5. Sonuçlar

- Bu çalışmada ilk olarak, OII boyarmaddesinin adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden giderimine yönelik hidrojel karakterli vinil imidazol temelli polimerik adsorbanların sentezi gerçekleştirilmiştir. Molce %1,2 oranında çapraz bağlı p-VIm hidrojelinin sentezi serbest radikal çözelti polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiş, elde edilen hidrojel farklı hidrokarbon zincir uzunluğuna sahip alkil halojenürler kullanılarak kısmi kuaternerleştirilmiştir.
- Kuaternerleşme reaksiyonları, refluks halindeki THF çözücüsünde/şişiricisinde gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçları kullanılarak hesaplanan kuaternerleşme yüzdesi değerleri p-VIm-C5 için %19,4; p-VIm-C9 için %19,0; p-VIm-C14 için %13,6 ve p-VIm-C18 için %16,5 bulunmuştur.
- BET yüzey alanı ölçümleri, kuaternerleşmeyle birlikte yüzey alanının az da olsa azaldığını göstermiştir.
- pH'a bağlı olarak yürütölen denge şişme deneyleri, tüm hidrojel yapıları için en iyi şişmenin pH 2,0'da gerçekleştiğini göstermiştir. pH 2,0'da hidrojel yapılarındaki polimer zincirleri üzerindeki pozitif yük yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu durum zincirlerin biribirini kuvvetle itmesine neden olur ve bu şekilde polimerik ağ içerisine su difüzyonu kolaylaşır. Diğer yandan, uzun zincirli alkil halojenürler kullanılarak gerçekleştirilen kısmi kuaternerleşme p-VIm hidrojelinin hidrofobik karakter kazanmasına neden olur. Hidrofobik karakterin derecesi, kuaternerleşme yüzdesine ve alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişir ve oluşan kuaternize hidrojel yapısının denge şişme oranını azaltır. Bu durum yapılan şişme deneylerinde açıkça görölmüştür. pH 2,0'da denge şişme oranları g su/g polimer olarak p-VIm için 34,6; p-VIm-C5 için 32,7; p-VIm-C9 için 31,2; p-VIm-C14 için 30,8 ve p-VIm-C18 için 31,7 olarak belirlenmiştir.

- Adsorbanlara ilişkin pH'a bağlı zeta potansiyeli ölçümleri kısmi kuaternerleşmiş hidrojel yapılarının p-VIm'e göre daha yüksek izoelektrik noktaya sahip olduğunu göstermiştir.
- Düşük kuaternizasyon yüzdesi, kısmi kuaternize yapıların FT-IR fonksiyonel grup karakterizasyonunu güçleştirmekle beraber, halka gerilme ve düzlem içi eğilme bantları ile halka içi C=N gerilme bantlarının şiddetindeki azalma kısmi kuaternerleşmenin gerçekleştiğini göstermiştir. Yapılan EDS analizleri, kuaternerleşme ile birlikte hidrojel yapılarındaki karbon kütlece yüzdesinde meydana gelen artışı ve kuaterner amonyumun karşıt iyonu olan bromür anyonunun varlığını açıkça göstermektedir. Bu durum kuaternerleşme için kuvvetli bir kanıttır.
- Hidrojel yapıları üzerine OII adsorpsiyonuna; pH'ın, başlangıç OII derişiminin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile Lagergren-birinci-derece kinetik, yalancı-ikinci-derece kinetik ve partikül içi difüzyon modellerine uygulanmış, ayrıca termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Tüm adsorpsiyon süreçleri Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiş, hidrojellerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_m) p-VIm için 2660 mg g^{-1} , p-VIm-C5 için 2793 mg g^{-1} , p-VIm-C9 için 2703 mg g^{-1} , p-VIm-C14 için 2841 mg g^{-1} ve p-VIm-C18 için 2695 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir.
- Tüm hidrojel yapıları için adsorpsiyonun en etkin biçimde gerçekleştiği pH değerinin 2,0 olduğu görülmüştür. pH'ın artmasıyla birlikte, denge şişme oranları azalan hidrojellerin OII adsorpsiyon kapasiteleri de düşmüştür.
- Hidrojeller üzerine OII adsorpsiyonu hızla gerçekleşen bir süreç olup, tüm hidrojeller için yaklaşık 25 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Sonuçlar, yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin uygunluğunu göstermiştir. Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (k_2) ve adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değerleri, sıcaklık artışına paralel bir değişim göstermiştir. Bu durum

adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha etkin bir biçimde gerçekleştiğini göstermekte olup, sürecin endotermik karakteri ile de uyumludur.

- Termodinamik parametreler göz önüne alındığında hidrojel üzerine OII adsorpsiyonunun, fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla kendiliğinden gerçekleşen endotermik süreçler olduğu görülmektedir. Kuaternize hidrojellerin kullanıldığı adsorpsiyon süreçlerinin daha düşük aktivasyon enerjisi gerektirdiği görülmüş ve bu süreçler sonunda açığa çıkan ısı daima p-VIm hidrojelinin kullanıldığı süreçlerde açığa çıkan ısıdan fazla olmuştur.

Tüm bu değerlendirme ve sonuçlar ışığında, bu çalışma kapsamında OII adsorpsiyonu için sentezlenen tüm hidrojellerin, yüksek adsorpsiyon kapasitelerine hızla ulaşmalarından dolayı etkin adsorbanlar olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan; p-VIm hidrojelinin aksine, *sentezlenen kuaternize hidrojellerin pH 3,0-12,0 aralığında da yüksek adsorpsiyon kapasitelerini koruması* hedefinin tam olarak sağlanamamış olması dışında, çalışmanın amacına ulaştığı söylenebilir. Elde edilen sonuçların, bu konuda ilerleyen zamanlarda yapacağımız olası çalışmalara ışık tutacağı açıktır. Kuaternizasyon işleminin, alternatif alkil/aryl halojenürler ile daha uygun çözücü/şişirici kullanılarak yüksek yüzdeyle gerçekleştirilmesinin adsorbanların etkinliğini arttırabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, S.E. (2006), "Synthesis of copolymeric hydrogels using gamma radiation and their utilization in the removal of some dyes in wastewater", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3720–3731.
- Abramian, L. ve El-Rassy, H. (2009), "Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel", *J. Chem. Eng.* **150**, 403–410.
- Asıl, D. (2006), *Kitosan-polikrilik asit-polisitrakonik asit içeren yarı IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve flukanazol salım davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Bae, Y.H., Okano, T. ve Kim, S.W. (1990), "Temperature dependence of swelling of crosslinked poly(N,N-alkyl substituted acrylamides) in water", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28** (6), 923–936.
- Bae, J.A.E., Song, D. ve Jeon, Y. (2000), "Adsorption of anionic dye and surfactant from water onto organomontmorillonite", *Sep. Sci. Technol.*, **35** (3), 353.
- Bag, D.S., Alam, S. ve Mathur, G.N. (2004), "Terpolymer smart gels synthesis and characterizations", *J. Smart Mater. Struct.*, **13**, 1258–1262.
- Basan, S. (2001), *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas.
- Baysal, B. (1994), *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Bekiari, V., Sotiropoulou, M., Bokias, G. ve Lianos, P. (2008), "Use of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-sodium acrylate) hydrogel to extract cationic dyes and metals from water", *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, **312**, 214–218.
- Bektaş, N. (2009), *Modifiye montmorillonitlerin hazırlanması ve adsorpsiyon kinetiklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bhattacharya, S., Eckert, F., Boyko, V. ve Pich, A. (2007), "Temperature-, pH-, and magnetic field-sensitive hybrid microgels", *J. Small.*, **3**, 650–657.
- Chatterjee, S., Lee, M.W. ve Woo, S.H. (2010), "Adsorption of Congo Red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes", *Bioresour. Technol.*, **101**, 1800–1806.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y. ve Li, H.Y. (2004), "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads", *Dyes Pigments*, **60**, 69–84.

- Çaykara, T., Doğmuş, M. ve Kanoğlu, Ö. (2004), “Network structure and swelling–shrinking behavior of pH–sensitive poly(acrylamide–co–itaconic acid)”, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **42**, 2586–2596.
- Çetin, M. (2006), *Krotonik asit–akrilamid–akrilik asit içeren hidrojellerin şişme davranışları ve pantoprazol–Na nin kontrollü salımında kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dadhaniya, P.V., Patel M.,P. ve Patel, R.G. (2007), “Removal of anionic dyes from aqueous solution using poly[N–vinyl pyrrolidone/2–(methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride] superswelling hydrogels”, *Polym. Bull.*, **58**, 359–369.
- Deligkaris, K., Tadele, S.T., Olthuis, W. ve van den Berg, A. (2010), “Hydrogel–based devices for biomedical applications”, *Sensor. Actuat. B–Chem.*, **147**, 765–774.
- Ende, M.T. ve Peppas, N.A. (1997), “Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid–co–2–hydroxyethyl methacrylate) hydrogels 2. Diffusion and release studies”, *J. Control. Release*, **48**, 47–56.
- Erdem, B. (2010), *Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Erdem, B. (2004), *Na–Bentonit ve organo–bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdem, M., Yüksel E., Tay, T., Çimen, Y. ve Türk, H. (2009), “Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their properties towards p–nitrophenol from aqueous solution”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **333**, 40–48.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M. ve Kobya, M. (2006), “Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi: Su kirlenmesi kontrolü*, **16**, 55–65.
- Ferreia, L., Vidal, M.M. ve Gil, M.H. (2000), “Evaluation of poly(2–hydroxyethyl methacrylate) gels as drug delivery system at different pH values”, *Int. J. Pharmaceut.*, **194**, 169–180.
- Freundlich, H.M.F. (1906), “Über die adsorption in lösungen”, *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385–470.
- Genç, F. (2007), *Poli(1–vinilimidazol) hidrojelinin kuaternizasyonu ve anyon adsorpsiyonunda kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Geraud, E., Bouhent, M., Derriche, Z., Leroux, F., Prevota, V. ve Forano, C. (2007), "Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II", *J. Phys. Chem. Solids.*, **68**, 818–823.
- Gupta, G.S., Prasad, G. ve Singh, V.H. (1990), "Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal", *Water Res.*, **24**, 45–50.
- Gupta, V.K., Mittal, A., Gajbe, V. ve Mittal, J. (2006), "Removal and recovery of the hazardous azo dye Acid Orange 7 through adsorption over waste materials bottom ash and de-oiled soya", *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, (4), 1446–1453.
- Gümüşderelioğlu, M. ve Kesgin, D. (2001), "Akıllı polimerler", *Bilim ve Teknik*, 52–55.
- Gümüşderelioğlu, M. ve Topal, İ.U. (2005), "Vinyl ether/acrylic acid terpolymer hydrogels synthesized by γ -radiation characterization, thermosensitivity and pH-sensitivity", *J. Radiat. Phys. Chem.*, **73**, 272–279.
- Hanay, Ö. ve Hasar, H. (2007), "Fenton oksidasyon prosesi ile tekstil endüstrisi atıksuyunda renk giderimi", *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil.*, **19**, 505–509.
- Herber, S., Olthuis, W., Bergveld, P. ve van den Berg, A. (2004), "Exploitation of a pH sensitive hydrogel disk for CO₂ detection", *Sensor Actuat. B-Chem.*, **103**, 284–289.
- Ho, Y.S. ve McKay, G. (1998), "A two-stage batch sorption optimized design for dye removal to minimize contact time", *Process Saf. Environ. Prot.*, **76**, 313–318.
- Hoare, T.R. ve Kohane, D.S. (2008), "Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges", *Polymer*, **49** (8), 1993–2007.
- Hsiu-Mei, C.H., Chien, C.T., De, P.S. ve Lung, C.H. (2009), "Adsorption characteristics of Orange II and chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers", *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1384–1390.
- Jabbari, E. ve Nozari, S. (2000), "Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by gamma-radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution", *Eur. Polym. J.*, **36**, 2685–2692.
- Janos, P., Buchtova, H. ve Ryznarova, M. (2003), "Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash", *Water Res.*, **37**, 4938–4944.
- Jin, X., Jiang, M., Shan, X., Pei, Z. ve Chen, Z. (2008), "Adsorption of methylene blue and Orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **328**, 243–247.
- Johnson, B.D., Beebe, D.J. ve Crone, W.C. (2004), "Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices", *Mat. Sci. Eng. C-Mater.*, **24**, 575–581.



- Karadağ, E., Saraydin, D. ve Güven, Ö. (1997), “Cationic dye adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions”, *Polym. Advan. Technol.*, **8**, 574–578.
- Katono, H., Maruyama, A., Sanui, K., Ogata, N., Okano, T. ve Sakurai, Y. (1991), “Thermo-responsive swelling and drug release switching of interpenetrating polymer networks composed of poly(acrylamide-co-butyl methacrylate) and poly(acrylic acid)”, *J. Control. Release*, **16** (1–2), 215–227.
- Klouda, L. ve Mikos, A.G. (2007), “Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications”, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **68**, 34–45.
- Kocac, F.O. ve Alkan, U. (2002), “Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7**, 47–55.
- Kofinas, P., Athanassiou, V. ve Merrill, E.W. (1996), “Hydrogels prepared by electron irradiation of poly(ethylene oxide) in water solution: Unexpected dependence of crosslink density and protein diffusion coefficients on initial PEO molecular weight”, *Biomaterials*, **17**, 1547–1550.
- Kudela, V. (1987), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, A.B.D.
- Lagergren, S. (1898), “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens”, *Handlingar*, **24**, 1–39.
- Langmuir, I. (1918), “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361–1403.
- Lin, S.H. ve Chen, M.L. (1997), “Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse”, *Water Res.*, **31**, 868–876.
- McKay, G. (1996), *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press, Inc., A.B.D.
- Molina, M.J., Gomez-Anton, M.R., Rivas, B.L., Maturana, H.A. ve Pierola, I.F. (2001), “Removal of Hg(II) from acid aqueous solutions by poly(N-vinylimidazole) hydrogel”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1467–1475.
- Nas, Z. (2006), *Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Nizam El-Din, M.M., Maziad, N.A. ve El-Naggar, A.M. (2004), “Radiation crosslinking and sorption properties of hydrogels based on 1-vinyl-2-pyrrolidone, hydroxyethyl methacrylate and their copolymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3274–3280.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, V. (2003), “Removal of PCBs from wastewater using flying ash”, *Chemosphere*, **53**, 655–665.

- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M. ve Delee, W. (1999), "Colour in textile effluents: Sources, measurement, discharge consents and simulation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1009–1018.
- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. ve Dan, N. (2004), "Controlling the collapse/swelling transition in charged hydrogels", *Biomaterials*, **25**, 4345–4353.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA–bentonite", *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, **266**, 73–81.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite", *J. Colloid Interf. Sci.*, **280**, 44–54.
- Özgündüz, H.İ. (2006), *Akrilik asit–akrilamid–poli(vinil alkol) içeren yarı-IPN tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Park, H. ve Park, K. (1996), "Hydrogels in bioapplications, hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications (ACS Symposium Series)", *J. Am. Chem. Soc.*, **627**, 2–10.
- Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Campese, G.M., Muniz, E.C. ve Nozaki, J. (2006), "Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide", *J. Colloid Interf. Sci.*, **301**, 55–62.
- Pekel, N. ve Güven, O. (2002), "Synthesis and characterization of poly(N–vinyl imidazole) hydrogels crosslinked by gamma irradiation", *Polym. Int.*, **51**, 1404–1410.
- Pekin, B. (1986), *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Peppas, N.A. ve Merrill, E.W. (1977), "Hydrogels as swollen elastic networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1763–1770.
- Peppas, N.A. (1986), *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, **1**, CRC Press.
- Pişkin, E. (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş*, İnkilap Kitabevi, İstanbul.
- Prasad, R.K. ve Srivastava, S.N. (2009), "Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics, mechanism, process design and factorial design", *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1313–1322.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. ve Nigam, P. (2001), "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresource Technol.*, **77**, 247–255.

- Rodriguez, E. ve Katime, I. (2003), "Behaviour of acrylic acid–itaconic acid hydrogels in swelling, shrinking and uptakes of some metal ions from aqueous solution", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 530–536.
- Saçak, M. (2002), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sahoo, S.K. De, T.K. Ghosh, P.K. ve Maitra, A. (1998), "pH and thermo sensitive hydrogel nanoparticles", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **206**, 361–368.
- Saraydan, D., Karadağ, E. ve Güven, O. (2001), "Use of superswelling acrylamide/maleic acid hydrogels for monovalent cationic dye adsorption", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1809–1815.
- Sarıkaya, Y. (1993), *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M. ve Naidu, R. (2011), "Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide. An isothermal and kinetic study", *J. Appl. Clay Sci.*, **51**, 370–374.
- Savin, G., Burchard, W., Luka, C. ve Beldie, C. (2004), "Solution properties of poly(*N*-vinylimidazole) in ethanol", *Macromolecules*, **37**, 6565–6575.
- Seki, Y. (2002), *Adsorption of some herbicides onto organo–clays from aqueous solution*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimler Yüksek Lisans Programı, İzmir.
- Sezgin, O. (2007), *Metakrilamid tabanlı hidrojel matrislerin sentez ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Shin, W.S. (2008), "Competitive sorption of anionic and cationic dyes onto cetylpyridinium–modified montmorillonite", *J. Environ. Sci. Health A.*, **43**, 1459–1470.
- Silva, J.P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J., Isolina, G.I. ve Dias, S.F. (2004), "Adsorption of Acid Orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains", *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 309–315.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K. ve Matsubara, Y. (2002), "Stimulus responsive drug release from polymer gel.: Controlled release of ionic drug from polyampholyte gel", *Radiat. Phys. Chem.*, **64**, 331–336.
- Swami, S.N. (2004), *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling controlled drug release studies*, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney, New South Wales, Avustralya.
- Şen, M., Pekel, N. ve Güven, O. (1991), "Radiation synthesis and characterization of *N*-vinyl-2-pyrrolidone/*N*-allylthiourea hydrogels and their use in the adsorption of invertase", *Angew. Makromol. Chem.*, **257**, 1–6.



- Şenkal, B.F., Erkal, D. ve Yavuz, A. (2006), "Removal of dyes from water by poly(vinyl pyrrolidone) hydrogel", *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 924–927.
- Tang, Q., Wu, J., Sun, H., Fan, S., Hu, D. ve Lin, J. (2009), "Synthesis of polyacrylate/poly(ethylene glycol) hydrogel and its adsorption properties for heavy metal ions and dye", *Polym. Composite*, **30**, 1183–1189.
- Tanrıverdi, F. (2007), *Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Taylor, L.D. ve Cerankowski, L.D. (1975), "Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions: A study of lower consolute behavior", *J. Polym. Sci.: Pol. Chem.*, **13**, 2551–2570.
- Uzun, İ. ve Güzel, F. (2005), "Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution", *J. Hazard. Mater.*, **118**, 141–154.
- Üzüm, Ö.B., Durukan, H.B., Kundakci, S. ve Karadağ, E. (2008), "Water uptake and dye sorption studies of chemically crosslinked highly swollen novel ternary acrylamide-based hydrogels including citraconic acid and sodium acrylate", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 775–784
- Üzüm, Ö. B. ve Karadağ, E. (2006), "Synthetic polymeric absorbent for dye based on chemically crosslinked acrylamide/mesaconic acid hydrogels", *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 405–413.
- Van der Linden, H., Olthuis, W. ve Bergveld, P. (2004), "An efficient method for the fabrication of temperature-sensitive hydrogel microactuators", *Lab. Chip*, **4**, 619–624.
- Vandervivere, P.C., Bianchi R. ve Verstraete W. (1998), "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 289–302.
- Vijayaraghavan, K., Han, M.H., Choi, S.B. ve Yun, Y-S. (2007), "Biosorption of Reactive Black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices", *Chemosphere*, **68**, 1838–1845.
- Vijayaraghavan, K. ve Yun Y-S. (2008), "Biosorption of C.I. Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass of brown seaweed *Laminaria* sp.", *Dyes Pigments*, **76**, 726–732.
- Weber, W.B. (1985), *Adsorption Theory, Concepts, and Models Adsorption Technology: A Step-by-step Approach to Process Evaluation and Application*, Marcel Dekker, New York, A.B.D.
- Weber Jr. W.J. ve Morriss, J.C. (1963), "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31–60.

- Yu, Y., Zhuang, Y. ve Wang, Z. (2001), “Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **242**, 288–293.
- Yu, Y., Zhuang, Y.Y., Wang, Z.H. ve Qiu, M.Q. (2004), “Adsorption of water soluble dyes onto modified resin”, *Chemosphere*, **54**, 425–430.
- Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Cooper, A.T. ve Wu, R. (2007), “CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration”, *Chemosphere.*, **68**, 1058–1066.
- Zhang, Y., Ji, H.F., Snow, D. Sterling, R. ve Brown, G.M. (2004), “A pH sensor based on a microcantilever coated with intelligent hydrogel”, *Instrum. Sci. Technol.*, **32**, 361–369.
- Zhao, Z., Li, Z., Xia, Q., Xi, H. ve Lin, Y. (2008), “Fast synthesis of temperature-sensitive PNIPAAm hydrogels by microwave irradiation”, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1217–1224.