

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**DEĞERLİ METALLERİN SULU ORTAMLARDAN SEÇİMLİ OLARAK
KAZANIMI İÇİN p(n-HMA-ko-ATU) HİDROJELLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Necdet KARAKOYUN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

VAN-2012

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

DEĞERLİ METALLERİN SULU ORTAMLARDAN SEÇİMLİ OLARAK
KAZANIMI İÇİN p(n-HMA-ko-ATU) HİDROJELLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Necdet KARAKOYUN
DANIŞMAN: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

VAN-2012

Bu çalışma Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'nın 415.STZ.2009-2 nolu San-Tez projesi ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2010-FBE-YL-144 nolu projeleri ile desteklenmiştir.

KABUL VE ONAY SAYFASI

KİMYA Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'ın danışmanlığında, Necdet KARAKOYUN tarafından sunulan “Değerli Metallerin Sulu Ortamlardan Seçimli Olarak Kazanımı için p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelleri” isimli bu çalışma “Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği” ve “Fen Bilimleri Enstitüsü Yönergesi”nin ilgili hükümleri gereğince 18/ 01 / 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza:

Üye:

Doç.Dr. Nurettin ŞAHİNER

İmza:

Üye:

Yrd. Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/ 01 /2012 tarih ve 2012/2-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Prof. Dr. Turgut AYGÜN

Enstitü Müdürü

ÖZET

DEĞERLİ METALLERİN SULU ORTAMLARDAN SEÇİMLİ OLARAK KAZANIMI İÇİN p(n-HMA-ko-ATU) HİDROJELLERİ

KARAKOYUN, Necdet
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nahit Aktaş
Ocak 2012, 58 sayfa

Bu çalışmada, p (n-Hidroksimetil-Akrilamit-ko-1-Alil-2-tiyöüre), p (n-HMA-ko-ATU) hidrojelleri, n-Hidroksimetil-Akrilamit (n-HMA) monomeri ile ko-monomeri olan 1-Alil-2-Tiyöüre (ATU) ve çapraz bağlayıcı olarak N,N-Metilenbisakrilamit (MBA) eklenerek serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. p(n-HMA-ko-ATU) kopolimerleri, altın kazanımında sorbent olarak kullanılması çalışıldı. Elementel analiz ile kükürt (S) içeriği ve şişme deneyleri ile hidrojellerin karakteristik şişme davranışları incelenmiştir. Çözelti pH'ın altın absorpsiyonuna etkisi ve maden filizi örneklerinden altın iyonlarının kazanımı için çalışmalar incelenmiştir. Çözeltiden altın ölçümleri için Grafit Fırın Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (GF-AAS) ve Alev Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (FAAS) kullanıldı.

Anahtar kelimeler: Hidrojel; Soft materyaller; altın kazanımı, ekstraksiyon, ayırma ve saflaştırma

ABSTRACT

THE RECOVERY OF VALUABLE METALS FROM AQUEOUS MEDIA BY p(n-HMA-co-ATU) HYDROGELS

KARAKOYUN, Necdet
Msc Thesis, Chemistry Department
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Nahit AKTAS
January 2012, 58 pages

In this study, P(n-hydroxymethyl acrylamide-co-1-allyl-2-thiourea), P(n-HMA-co-ATU) hydrogels were synthesized by free radical crosslinking copolymerization of N-(hydroxymethyl) acrylamide (n-HMA) monomer with the addition of co-monomer 1-allyl-2-thiourea (ATU) and N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker. The copolymer, p(n-HMA-co-ATU), which studied as used a specific sorbent for the recovery of gold. The sulfur (S) content of hydrogels by Elemental Analyzer and the swelling behaviour of the hydrogel characterized were examined. The effect of pH on the absorption of gold, and the separation and recovery of gold ions from ore samples were investigated. Graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GF-AAS) and flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) used for gold measurements from solution.

Keywords: Hydrogel; soft materials; gold recovery, extraction, separation and purification.

ÖN SÖZ

Araştırma konumuyla ilgili çalışmalarda ve tez dönemim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren, çeşitli kaynaklardan burs sağlayarak maddi manevi desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'a ve Sayın Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER'e en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Deneylem sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde yardımlarını ve dostluğunu esirgemeyen Öğr. Gör. Özgür ÖZAY ve Sultan BÜTÜN'e, bilgi ve dostluklarıyla bana her zaman destek olan tüm çalışma arkadaşlarıma, hayatımın her anında yanımda olan ve maddi manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çok sevdiğim aileme ve Leyla GÖRGİN'e teşekkür ederim.

Bu araştırma Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'nın 415.STZ.2009-2 nolu San-Tez projesi ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2010-FBE-YL-144 nolu projeleri ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten dolayı Sanayi ve Ticaret Bakanlığın'a ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkürlerimi borç bilirim.

Necdet KARAKOYUN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
EKLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1. Hidrojeller ve Özellikleri	5
2.1.1. Hidrojellerin Hazırlanış Yöntemleri	5
2.1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	7
2.1.3. Suyun Konumu	11
2.1.4. Hidrojellerin Şişmesi	12
2.1.5. Hidrojellerinin Kullanım Alanları	13
2.2. Akıllı Hidrojeller (Etkiye Tepki Verebilen)	14
2.2.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller	15
2.2.2. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller	16
2.2.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller	17
2.2.4. pH Duyarlı Hidrojeller	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.2. Kullanılan Aletler	20
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)	20

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	20
3.2.3. Elementel Analiz	20
3.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	20
3.3. Deneysel Yöntemler	22
3.3.1. p(n-HMA) Homopolimer ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojellerinin Sentezi	22
3.3.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları	23
3.3.3. Absorpsiyon Çalışmaları	24
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	28
4.1. p(n-HMA) Homopolimer ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojellerinin Sentez ve Karakterizasyonu	28
4.1.1. Şişme Davranışları	30
4.1.2. FT-IR analizi	32
4.1.3. Elementel Analiz	33
4.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	34
4.2. Altın (III) İyonu Absorpsiyonu	35
4.3. Gümüş (I) İyonu Absorpsiyonu	37
4.4. p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Altın İyonuna Seçimliliği Çalışmaları	38
4.5. Desorpsiyon Çalışmaları ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	40
4.6. Altın Madeninden Altın Miktarının Belirlenmesi ve Altın Kazanılması	40
5. SONUÇ	42
KAYNAKLAR	45
EKLER	51
ÖZ GEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 . Kuru ve şişmiş haldeki p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin dijital fotoğrafı.	5
Şekil 2.2. IPN türü hidrojellerin türleri.	9
Şekil 2.3. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri.	12
Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri.	21
Şekil 4.1. Redoks polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen p(n-HMA) hidrojelinin olası polimerleşme tepkime mekanizması.	28
Şekil 4.2. Redoks polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelinin olası polimerleşme tepkime mekanizması.	29
Şekil 4.3. Molce oranları farklı olan hidrojellerin zamana karşı şişme davranışları.	30
Şekil 4.4. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) ve p(n-HMA) hidrojellerinin farklı pH'da şişme davranışları.	31
Şekil 4.5. (a) p(n-HMA) hidrojelini, (b) 1-Allil-2-tiyöre monomeri ve (c) p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimer hidrojelinin FTIR spektrumları.	32
Şekil 4.6. p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojellerinin TGA kromotogramı	34
Şekil 4.7. Au (III) absorpsiyonuna pH'ın etkisi.	35
Şekil 4.8. (a) Altın (III) iyonun zamana karşı absorpsiyon grafiği ve (b) absorpsiyondan önceki ve absorpsiyondan sonraki fotoğraflar.	36
Şekil 4.9. Gümüş (I) iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi.	37
Şekil 4.10. Gümüş (I) iyonun zamana karşı absorpsiyon grafiği.	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler	18
Çizelge 3.1. p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin sentez parametreleri	22
Çizelge 4.1. Farklı mol oranlardaki hidrojellerin kükürt ve karbon miktarlarının teorik ve deneysel sonuçları	33
Çizelge 4.2. Aynı başlangıç derişimlere sahip Au (III) ve diğer metallerin absorpsiyondan önceki ve sonraki derişimleri	39
Çizelge 4.3. Farklı başlangıç derişimlere sahip Au (III) ve diğer metallerin absorpsiyondan önceki ve sonraki derişimleri	39
Çizelge 4.4. Altın (III) iyonu absorpsiyonu ve desorpsiyonu	40
Çizelge 4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinden yararlanılarak üç farklı altın filizinden altın miktarının belirlenmesi	41

EKLER DİZİNİ

	Sayfa
EK 1. Sentezlenmiş hidrojellerin sudaki şişmelerinin zamana karşı yüzde (%) değerleri	51
EK 2. p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojellerinin farklı pH aralıklarında 24 saat süreyle şişme yüzde (%) değerleri	52
EK 3. Absorpsiyon çalışmalarında Au (III) iyonunun AAS' de Grafit Fırını programı	53
EK 4. Absorpsiyon çalışmalarında Au (III) iyonun kalibrasyon grafiği	54
EK 5. Absorpsiyon çalışmalarında Ag(I) iyonun kalibrasyon grafiği	55
EK 6. Altın (III) iyonu desorpsiyon çalışmalarında 3 M HCl içinde 0.8 M Tiyoüre'nin kalibrasyon grafiği	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

E_j	Uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkıdır.
k	Boltzmann sabiti
N_0	Temel haldeki atomların sayısı
N_j	Uyarılmış haldeki atomların sayısı
T	Kelvin olarak sıcaklık

Kısaltmalar

AA	Akrilik asit
AAm	Akrilamid
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AIBN	Azobisisobutironitril
APS	Amonyum persülfat
ATU	1-Alil-2-tiyüre
BDMA	1,4 bütandiol dimetakrilat
EGDMA	Etilenglikolbismetakrilat
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
GLY	Gliksalbisdiillilasetal
HEMA	(2-hidroksietil)-metakrilat
IA	İtokonik asit
LCST	Alt kritik çözünme sıcaklığı
MBA	N,N-Metilenbisakrilamid
nHMA	n-(Hidroksimetil)-Akrilamid
n-HMMA	n-(hidrosimetil)metilakrilamid
p(AMPS)	p(2-akrilamido-2metil-1-propansülfonik asit)
p(AN-ko-VA-ko-DVB)	p(akrilonitril-ko-vinil asetat-ko-divinil benzen)
p(nHMA-ko-ATU)	p(N-(Hidroksimetil)-Akrilamid 1-Alil-2-tiyüre)
p(SA-NIPAAm-AAm)	p(sodyum akrilat-N-izopropil akrilamid-akrilamid)
p(VBC-ko-DVB)	p(vinilbenzil klorit-ko-divinilbenzen)
PEO	p(etilen oksit)
PMA	Polimetakrilik asit

PNIPAAm	P(n-izopropil akrilamid)
PVA	Polivinil alkol
TGA	Termogravimetrik Analiz
TMPTA	Trimetilolpropan triakrilat
UCST	Üst kritik çözünme sıcaklığı

1.GİRİŞ

Dünya altın tarihi incelendiğinde en eski altın bulgularına Mezapotamya ve Anadolu topraklarında rastlanır. Dünyanın çeşitli yerlerinde ve tarihin çeşitli dönemlerinde altın üretimi çalışmaları yapılmıştır. Bunun yanısıra antik dönemlerde Hititler, Truvalılar, Mısırlılar, Lidyalılar, Romalılar, Aztekler, Mayalar, İnkalar, Bizanslılar, Asya ülkeleri gibi pek çok topluluklar altını çıkarıp işlemişlerdir. 15.'inci yüzyıldan itibaren Afrika, Kuzey Amerika ve Güney Amerika'da büyük altın yataklarının bulunması altın üretiminin artmasına neden olmuştur (Adams, 2005). Altın elementi, dünyanın yer kabuğunda 4 mg t^{-1} (ppb) konsantrasyonunda ve deniz sularında 0.01 mg m^{-3} konsantrasyonunda olduğundan dolayı dünya üzerinde nadir rastlanılan elementlerden biridir (Paszi ve ark., 2010). Altın katalizör, biyomedikal, metaruluji, elektrik endüstrisinde daha bir çok alanda kullanılabilir (Döker ve ark., 2006; Gross ve Asscher, 2010; Balasubramanian ve ark., 2010; Hassama ve ark., 2010; Wahl ve ark., 2010). Karbon adsorpsiyonu, elektro-winning, çözelti ekstraksiyonu, iyon değişimi gibi bir çok yöntem altın kazanımı için kullanılmaktadır (Donia ve ark., 2005; Gomes ve ark., 2001). Klorlu asit içinde tiyoüre kompleksi oluşturma ve alkali siyanür kompleksleri oluşturma altın kazanımını için en yaygın kullanılan proseslerdir (Jermakowicz-Bartkowiak ve Kolarz, 2002). Altın silikat, oksit, sülfür, bizmut ve tellür gibi farklı tür cevherlerde bulunabilir. Altın adsorpsiyonunda, şelat polimerik malzemeler de dahil olmak üzere çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır (Gong ve ark., 1998; Saitoh ve ark., 2001; Sánchez ve ark., 2001).

Değerli metallerin prosesleri için kullanılan siyanürün çevre ve insan sağlığı için oluşturduğu tehdit özellikle Türkiye'de altın kaynaklarının bulunduğu (Bergama, Kaz dağları vb) bölgelerde önemli toplumsal kaygılara ve huzursuzluklara neden olmaktadır. Dolayısı ile altın gibi önemli bir endüstriyel maddenin kazanımı için çevre ile uyum içinde çalışabilen, suyu seven, biyo-uyumlu, kolayca modifiye edilebilen, çok yönlü, ekonomik ve yüksek seçicilik gösteren absorplayıcılara ihtiyaç vardır. Altın elementini, maden suyu veya atık su gibi çeşitli kaynaklardan absorplamak için, hidrojeller kullanılabilir (Kılıç ve ark., 2005). Hidrojeller, üç boyutlu çaparaz bağlı $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi fonksiyonel gruplara sahip yapılardır (Kinoshita ve ark., 2006; Sahiner ve Ilgin, 2010a). Hidrojeller iyonik gücü ile şişme derecelerini

değiştirme, pH, sıcaklık, adsorbentler ile çeşitli etkileşimleri sağlayan ve kimyasal aktivite yetenekleri gibi farklı özelliklere sahiptir (Ozay ve ark., 2009; Barakat ve Sahiner, 2008; Wang ve ark., 2011; Sahiner ve Ilgin, 2010b). Bu materyaller uranyum ve altın gibi stratejik öneme sahip elementler için seçicilik gösterir (Saraydin ve ark., 2001; Şahiner ve ark. 2005). Biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlar hidrojellerin bu özelliklerinden yoğun olarak yararlanmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipligi ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Lee ve Kim, 2011; Sahiner ve Ozay, 2011; Taşdelen ve ark, 2005; Hoffman, 2002).

Bu çalışmada, p (n-Hidroksimetil akrilamit-ko-1-Alil-2-Tiyöüre), P(n-HMA-ko-ATU) hidrojelleri, n-Hidroksimetil akrilamit (n-HMA) monomeri ile ko-monomeri olan 1-Alil-2-tiyöüre (ATU) ve çapraz bağlayıcı olarak N,N-Metilenbisakrilamit (MBA) eklenerek serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlendi. p(n-HMA-ko-ATU) kopolimerleri, altın kazanımında sorbent olarak kullanılması çalışıldı. Elementel analiz ile kükürt (S) içeriği ve şişme deneyleri ile hidrojellerin karakteristik şişme davranışları incelenmiştir. Çözelti pH'ın altın absorpsiyonuna etkisi ve maden filizi örneklerinden altın iyonlarının kazanımı için çalışmalar incelenmiştir. Çözeltiden altın ölçümleri için Grafit Fırın Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (GF-AAS) ve Alev Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (FAAS) kullanıldı.

2.KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

p(AAm-ko-ATU) hidrojelleri, 1,4 bütandiol dimetakrilat (BDMA) ve trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) multi fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar varlığında serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin şişme karakterizasyonu ve difüzyon davranışları incelenmiştir (Üzüm ve ark., 2009).

p(Akrilamid-1-alil-2-Tiyöüre) (AAm-ko-ATU) hidrojelleri, gama radyasyon ışınları kullanılarak farklı radyasyon dozlarında ve farklı miktarda ATU monomeri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen p(AAm-ko-ATU) hidrojellerinin FT-IR spektrumları, elementel analizleri ve şişme özellikleri incelenmiştir (Şahiner ve ark., 2005).

p(n-(hidrosimetil)metilakrilamid)-1-alil-2-tiyöüre)(n-HMMA-ko-ATU) hidrojelleri, gama radyasyon ışınları kullanılarak farklı radyasyon dozlarında ve farklı miktarda ATU monomeri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu hidrojeller altın çözeltilerinde ve farklı doğal numunelerde bulunan altının kazanımında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, hidrojellerin maksimum adsorplama kapasitesini ortamın pH'na bağlı olduğunu göstermiştir. Bu altın absorpsiyonu çalışmalarında en düşük pH 0,5' te çalışılmıştır. pH 0,5'te 698 mg g⁻¹ maksimum altın iyonu adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Ayrıca p(n-HMMA-ko-ATU) hidrojelinin sadece altın iyonuna olan duyarlılığını ispatlamak için aynı çözelti içerisinde farklı derişimlerde bulunan farklı metal iyonları absorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. P(n-HMMA-ko-ATU) hidrojeli yalnızca altın iyonuna duyarlılık göstermiştir (Şahiner ve ark., 2006; Döker ve ark., 2006).

Aminoguanidil ligantlara sahip farklı matriksli iki reçine hem hidroklorik asit hemde alkali çözeltilerde altın adsorpsiyonunda kullanmak için elde edilmiştir. Reçine 1 aminoguanidilden türetilen p(akrilonitril-ko-vinilasetat-ko-divinilbenzen) p(AN/ VA / DVB), (67:27:10 % wt.) terpolimeridir. Reçine 2 p(vinilbenzil klorit- ko divinilbenzen) p(VBC/DVB) kopolimeri aynı şekilde aminoguanidilden türetilmiştir. Reçine 2 en iyi altın adsorpsiyonunu gerçekleştirirken. Reçine 2 asidik çözeltide 68 mg/g ve bazik çözeltide ise 23 mg/g olarak adsorplamıştır. Ayrıca hidroklorik asit derişiminin altın adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir (Jermakowicz-Bartkowiak ve Kolarz, 2002).

Palladyum (II) ve altın (III) iyonları Duolite GT-73 reçinesi kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar klor ortamında altın

adsorpsiyonun (0.58 ± 0.03 mmol/g resin) palladyum adsorpsiyonundan (0.262 ± 0.015 mmol/g resin) daha yüksek olduğunu göstermiştir. Fakat palladyum adsorpsiyonu daha hızlı olmuştur. Ni (II) ve Cu (II) çözeltilerinden Pd (II) ve Au (III) iyonları ayırmak için Duolite GT-73 reçinesi kullanılmıştır. Au (III) ve Pd (II) adsorpsiyonun duyarlılığını arttırmak için farklı pH aralıklarında çalışmalar yapılmıştır (Iglesias ve ark., 1999)

Triizobütil fosfin sülfid fonksiyonel gruplara dayanan ve farklı polimerik matriks içeren yeni reçinelerin metal adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını açıklamıştır. Bu yeni polimerin Fe, Cu, Ni, Zn, Pt, Rh ve Ir gibi metallere Au ve Pd metallerine duyarlı olduğu görülmüş, Au iyonunun adsorpsiyonu Pd iyonunun adsorpsiyonundan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması Langmuir izotermi ile açıklanmıştır (Sañchez ve ark., 2001).

Bir asidik, bir bazik ve bir zayıf bazik iyon değiştirici olan reçineler siyanür çözeltilerinden altın kazanımı için kullanılmıştır. Altın kazanma yeteneği ve kolay bir şekilde tekrar elde edilebilmesinden dolayı çalışmalarda zayıf bazik iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Yapılan altın adsorpsiyon çalışmalarında purolite A-100 reçinesi gramı başına yaklaşık olarak 500 mg altın adsorplanmış ve adsorpsiyon modeli Freundlich izotermine uymaktadır. Anyonik purolite A-100 reçinesi gümüş iyonu adsorpsiyonu yapılabileceğini göstermiştir. Fakat adsorplanan gümüş iyonu miktarı altın miktarından azdır. (Gomes ve ark., 2001).

Poliakrilonitrilden, p(akrildinitrofenilamidrazon-dinitroakrilfenilhidrazin) şelat ipliği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu şelat Au (III), Ru (III), In (III), Bi (III), Zr (IV), V (V), Ga (III) ve Ti (IV) iyonları sulu çözeltilerden ayırmada kullanılmıştır. Bu şelatın asidik oranı, tekrar kullanılabilirliği, iyonların adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları incelenmiştir (Chang ve ark., 2002).

Kirlenmiş sular içindeki toksik türleri uzaklaştırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Örneğin arsenik için iyon değiştirici reçinelerin kullanılması veya demir, alüminyum, kükürt ile birlikte çöktürme yöntemlerinin kullanımı en yaygın yöntemlerdir. Diğer yöntemler ise ters ozmoz, aktif karbonla etkileşim ve elektrodializdir. Ayrıca sularda çözülmüş halde bulunan önemli metaller (altın, gümüş, paladyum ve uranyum) için inorganik killer, zeolitler, titanyum dioksit, aktif karbon ve alümina üzerine adsorpsiyonu işlemleri ve iyon değişimi yöntemleri de

uygulanmaktadır. (De Marco ve ark., 2003; Vaaramaa ve Letho, 2003; Bang ve ark., 2005; Cumbal ve SenGupta, 2005; Economy ve ark., 2002).

2.1. Hidrojeller ve Özellikleri

Polimerler içerisinde üç boyutlu çapraz bağlı ve su sever gruplar içeren ağ yapılı polimerler “hidrojel” olarak tanımlanır (Ozay ve ark., 2011). Hidrojeller yapılarına kütlelerinin en az %20’si kadar su alabilirler. Hidrojeller bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanır ve ana zincirler arasında kimyasal veya fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle çözünmezdirler. Hidrojel özelliği gösteren bir polimerde su sever gruplar olan hidroksil, karboksil, karboksil amin ve amid grupların polimer ana zinciri yada yan dallarında bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlanan su, hidrojelin kütlelerini ve hacmini artırır, hidrojel şişmeye başlar. Bu şişmenin derecesi hidrojeli hazırlamak için kullanılan polimerin ya da polimeri hazırlamak için kullanılan monomerin hidrofiliğine bağlıdır. Ayrıca bu polimer zincirini bir arda tutan çapraz bağlayıcıların miktarları ile şişmenin derecesi de kontrol edilebilir. Kuru ve şişmiş haldeki p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin dijital fotoğrafı şekil 2.1. de sunulmuştur.



Şekil 2.1 . Kuru ve şişmiş haldeki p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin dijital fotoğrafı.

2.1.1. Hidrojellerin Hazırlanış Yöntemleri

Hidrojeller; monomerler, prepolimerler veya hidrofilik polimerler kullanılarak oluşturulabilir (Schacht, 2004). Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest

radikal polimerleşmesi veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilebilir.

Kimyasal çapraz bağlanma yöntemi ile hidrojel hazırlanması süspansiyon polimerizasyonu ile yürütülür ve dört basamaktan oluşur: başlama, zincir büyümesi, çapraz bağlanma, birleşme veya bölünme ile sonlanma. Çapraz bağlayıcı olarak, hidroksil grubu ile birlikte iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren maddeler kullanılır. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit, asetaldehit gibi aldehitler, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat, etilenbisakrilamid, seryum içeren redoks sistemler, 1,3-butandiol diakrilat ve N,N-metilen bisakrilamidi örnek verilebilir. En yaygın kullanılan başlatıcılar ise, azobisizobutironitril (AIBN) ve benzoil veya Amonyum peroksittir (APS).

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α , β , ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin farkı polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenen fazda yapılabilmesi ve diğer yöntemlerle polimerleştirilmesi güç olan monomerlerin kolayca polimerleştirilebiliyor olmasıdır.

Monomerlerden hidrojellerin sentezi; hidrofilik monomerler ve polifonksiyonel komonomerlerin kopolimerizasyon ürünlerinin çapraz bağlayıcılar kullanılarak hidrofilik ağ yapılarına dönüştürülmesi ile gerçekleştirilir. En sık kullanılan monomerler, hidrofilik metakrilatlar ve metakrilamidlerdir. Literatürde yer alan ilk örneklerden biri, yumuşak kontakt lens ve ilaç salınımı için rezervuar üretiminde kullanılan bir hidrojel olan (2-hidroksietil)metakrilat (HEMA) ve etilenglikolbismetakrilat (EGDMA)'in kopolimeridir. Günümüzde akrilamid ve metilenbisakrilamidin çapraz bağlı kopolimerleri elektroforez için jel hazırlamada kullanılmaktadır.

Vinil monomerlerin polimerizasyonu genellikle peroksitler ve azo-bileşikleri gibi radikal başlatıcılar ile başlatılır. Radikaller redoks-başlatıcılar (amonyumpersülfat + N,N-tetrametiletilediamin gibi) veya foto-başlatıcılar kullanılarak ısı ile oluşturulur. Radikal polimerizasyon prosesinin başlatılması için izlenebilecek bir diğer yol da radyasyonla ışınlama yöntemidir.

Hidrojellerin prepolimerlerden sentezi; düşük molekül ağırlıklı hidrofilik polimerler veya oligomerlerin çapraz bağlanması ile sağlanır. Bu tür bir senteze çapraz

bağlı poliüretanların elde edildiği tepkime örnek verilebilir. Bu tepkimede triol çapraz bağlayıcı olarak yer alır, α,ω -hidroksil poli(etilenglikol) ile diizosiyanatın tepkimesi sonucunda poliüretan hidrojel elde edilir.

Polimerlerden hidrojel sentezi; hidrofilik polimerlerin kimyasal çapraz bağlarla hidrojel oluşturulması ile gerçekleştirilir. Bu yolla jel filtrasyon kromatografisi için sabit faz hazırlanması ve formaldehit, gluteraldehit veya bir polialdehit ile çapraz bağlı proteinlerin oluşturulması geliştirilmiş uygulamalardandır. Bir diğer uygulama da sodyum alginatın Ca^{2+} iyonları ilavesi ile jelleşmesinde olduğu gibi, iyonik polimerlerin iki veya üç değerlikle zıt iyon ilavesi ile çapraz bağlanmasıdır.

Jelatin ve agaros gibi diğer polimerler ise sulu çözeltilerinin soğutulması ile oluşturulabilirler. Jelleşme zincirlerin sarmal oluşturması, sarmalların birleşmesi ve bağlı bölgelerin oluşmasına dayanır. Kalıcı çapraz bağların oluşturulması, uygun kimyasal çapraz bağlayıcılar ile sağlanabilir (Schacht, 2004).

2.1.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler (Peppas, 2000; Swami, 2004). Bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmiş ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

— Hazırlama yöntemine göre

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Çoklu polimer hidrojeller
- İç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojeller (IPN)

— İçerdikleri yan gruplara göre

- Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
- İyonik hidrojeller
 - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller
 - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
 - Poliamfolitik hidrojeller

- **Fiziksel yapılarına göre**
 - Amorf hidrojeller
 - Yarı - kristalin hidrojeller
 - Hidrojen bağlı hidrojeller

- **Çapraz bağlanma durumlarına göre**
 - Fiziksel hidrojeller
 - Kimyasal hidrojeller

- **Kaynaklarına göre**
 - Doğal hidrojeller
 - Sentetik hidrojeller

- **Su içeriklerine göre**
 - Düşük şişme dereceli (20-50 %) hidrojeller
 - Orta şişme dereceli (50-90 %) hidrojeller
 - Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %) hidrojeller
 - Süper-absorbant (>99,5 %) hidrojeller

- **Kimyasal kararlılıklarına göre**
 - Biyobozunur hidrojeller
 - Biyobozunmayan hidrojeller

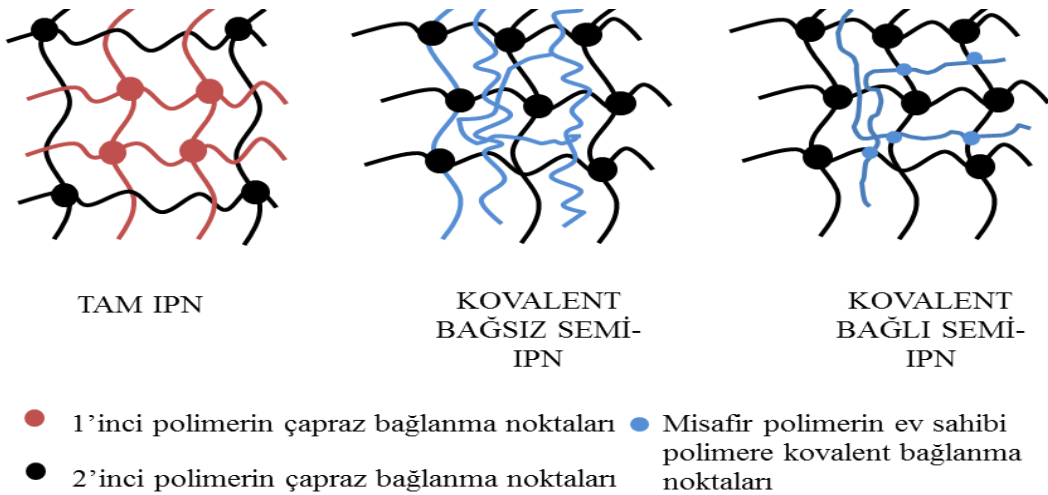
Homopolimer hidrojeller, tek tür hidrofilik monomerdan oluşturulan hidrojellerdir. P(2-hidroksi etilmetakrilat), p(glisiril metakrilat), p(3-hidroksi propil metakrilat) içeren p(hidroksi alkil metakrilat)'lar bu tür hidrojellere verilebilecek örneklerdendir. Yumuşak kontak lens yapımı ve kontrollü ilaç salım aparatları gibi önemli uygulama alanları vardır (Asıl, 2006).

Kopolimer hidrojeller, iki komonomerin çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar; ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir (Asıl, 2006).

Çoklu polimer hidrojel; üç veya daha fazla monomerden oluşan yapılardır. Bu tür hidrojelere hem pH'a hem de sıcaklığa duyarlı olan poli (N-izopropilakrilamid-ko-akrilik asit-ko-2-hidroksi etilmetakrilat) p(NIPAAm-ko-AA-ko-HEMA), p(Sodyum akrilat-ko-N-izopropil akrilamid-ko-akrilamid) p(SA-ko-NIPAAm-ko-AAm) hidrojelieri örnek verilebilir (Swami, 2004).

IPN veya iç içe geçmiş polimerik ağ yapılı hidrojel; çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak birleşmesi ile oluşur. Bu yapılardan en az biri diğeri varlığında çapraz bağlanarak sentezlenir. Örneğin; polioksietilen ve poliakrilik asitten hazırlanan IPN yapılar mevcuttur. Öncelikle çapraz bağlı polioksietilen hazırlanır, daha sonra bu örgü akrilik asit, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilirken polimerizasyon da gerçekleşmiş olur (Şahiner, 1997). IPN' yi oluşturan iki polimerik örgünün birbiriyle uyumlu olması IPN oluşumunu artırır, faz oluşumunu engeller.

Ayrıca IPN' yi oluşturan polimerler arasında kimyasal bağ bulunmadığından her iki bileşen de kendi özelliklerini korur ve aranan şartlara sahip bir yapı oluşumunu sağlayabilir (Swami, 2004). Yarı-IPN tipi hidrojelde polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri içermez (Lorenzo ve ark. 2005). Bu tür hidrojelde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı ya da bağısız olarak yer alabilirler. Kitosan ve türevleri gibi polisakkaritler, polivinilalkol (PVA), p(etilen oksit) (PEO), polimetakrilik asit p(MA), p(N-izopropil akrilamid) p(NIPAAm) gibi polimerlerden IPN ve yarı-IPN hidrojelieri elde edilebilir (Asıl, 2006). Şekil 2.2' de IPN hidrojel türleri görülmektedir.



Şekil 2.2. IPN türü hidrojel türleri.

İyonik olmayan hidrojel, yapılarında yüklü gruplar bulundurmayan homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojeldir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir (Ostroha ve ark., 2004).

İyonik hidrojel, polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojel, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojel monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojel olarak adlandırılırlar. Bunun yanı sıra pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel de mevcuttur (Sutani ve ark., 2002, English ve ark., 1998). İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıkları artırır (Asıl, 2006). Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar.

Anyonik hidrojel, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH'na bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler (Asıl, 2006). Ortam pH'ı iyonlaşacak grubun pKa değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu durum ağ yapının hidrofilik özelliğini artırarak yüksek değerlere ulaşılmasını sağlar (Peppas ve ark., 2000). Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomere; akrilik asit, krotonik asit ve itakonik asit örnek verilebilir (Aras 1998).

Katyonik hidrojel, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinil piridindir (Swami, 2004). Bu hidrojelde ortam pH'ı iyonlaşacak grubun pKb değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğine sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur (Peppas ve ark., 2000).

Amorf hidrojellerde, makromolekül zincirleri dağınık olarak yerleşmiştir. Yarıkristalin hidrojeller, makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlara sahiptirler. Yapılarında hidrojen bağı içeren hidrojeller ise, hidrojen bağı yapıları hidrojeller olarak tanımlanır (Ağaçkanlı, 2006).

2.1.3. Suyun Konumu

Çapraz bağı homopolimerik veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için yapısında $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-COOR$ ($R: Na^+, K^+$ vb.) gibi hidrofilik (su sever) grupların bulunması gerekir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen su moleküllerinin varlığı ile hidrofilik fonksiyonel gruplar çevresinde kütsel bir büyüme olur ve çapraz bağı polimer şişmeye başlar. Hidrofilik grupların fazlalığı ile şişmenin miktarı arasında bir ilişki vardır. Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır (Ayman, 1994). Şekil 2.3' de bir jelde bulunabilecek su türleri görülmektedir.

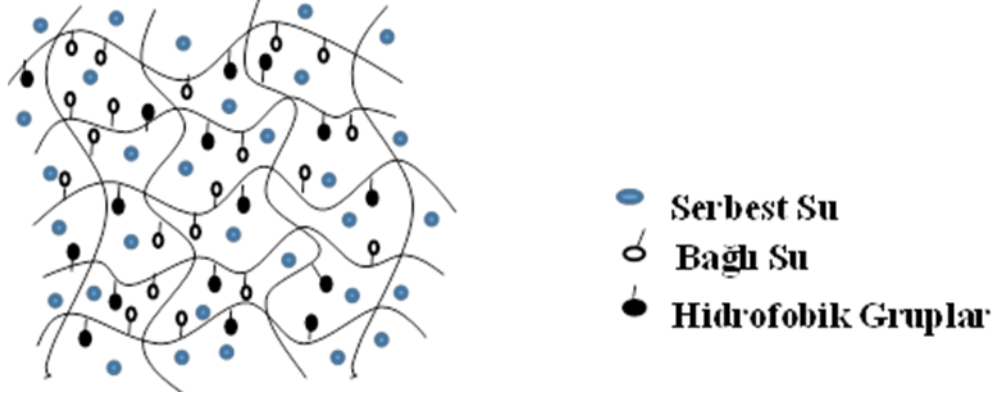
- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağı olmayan sudur.
- Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran sudur. Bir bağı olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

Bir şişmiş hidrojelin yüzeyi çok farklı davranış gösterir. Bu yüzey bölgesi; yüksek zincir hareketliliği, değişim gradienti, heterojen zincir uzunlukları, dipolar özellik ve değişik su yapısı ile karakterize edilir. Bu özellikler hidrojel yüzeylerinin analizini ve karakterizasyonunu zorlaştırır.

Bir hidrojel yüzeyinde yürüyebilecek karmaşık olaylar hakkında şunlar söylenebilir:

- Suyun konumu ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt veren polimer zincirleri hareketlenir.
- İyonlar, küçük mol kütsel organik bileşikler ve proteinler, jel içindeki çözültide bir derişim gradienti oluştururlar.
- Serbest su, polimer zincirine, polimer moleküllerine bağlanır ve buz

benzeri bir yapı oluşturur. Suyun yapısı sistemdeki polimer zincirleri yada diğer moleküllerin etkisiyle değişebilir.(Akçakaya, 2005; Turan, 2005; Tanaka, 1985).



Şekil 2.3. Şişmiş bir hidrojeldeki suyun bulunma çeşitleri.

2.1.4. Hidrojellerin Şişmesi

Şişme, küçük molekülü bir sıvının, polimer yapısındaki bir değişme ile birlikte polimer tarafından absorplanması sürecidir. Polimer moleküllerinin çok büyük olmasından dolayı şişme tek yönlü bir karışma şeklindedir. Küçük molekülü bir sıvının polimerdeki bir çözeltisi olan şişmiş polimer, saf haldeki küçük molekülü sıvı tabakası ile belli bir süre için birlikte bulunur. Daha sonra, polimer zincirleri yeterli ölçüde birbirlerinden uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri polimer içine yavaş yavaş difüzenmeye başlarlar. Burada daha derişik bir çözelti tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Bir süre daha geçtikten sonra, bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşit olur ve tek fazlı homojen bir sisteme dönüşür. Çözücünün jele girme hızı ile jelden salınım hızının birbirine eşit olduğu bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Basan, 2001).

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 kütlesindeki veya hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur.

% Şişme; aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$\% \text{ Şişme} = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (2.1.)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine ulaşmış olur (Ozay ve ark., 2009).

2.1.5. Hidrojellerinin Kullanım Alanları

Hidrojeller; iyonik şiddet, elektromagnetik ışıma, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere kontrollü bir şekilde cevap verebilmeleri sayesinde biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kırıkdağ, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipligi ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar (Lee ve Kim, 2011; Sahiner ve Ozay, 2011; Taşdelen ve ark., 2005; Hoffman, 2002).

Hidrojeller bilindiği üzere son 20 yıldır sahip oldukları özellikler nedeni ile ilgi odağı olmuşlardır. Bu nedenlerin başında hidrojellerin hidrofilik/hidrofobiklik miktarlarının kontrol edilebilir olması, gözenekli olmaları, istenildiği gibi elastik, kırılğan, şeffaf ve yüksek mekanik kuvvete dayanabilecek olarak yapılabilmeleri, suyu çok sevmeleri ve biyo-uyumlu olmaları gelir. Farklı yoğunlukta hidrofilik ve hidrofobikliği ayarlanarak değişik komonomer varlığında sentezlenen hidrojeller su ile temas edilince şişebilen/yüzebilen ve garnül, silinidir ve çubuk gibi değişik şekilde hazırlanabildiklerinden sanayide uygun bir şekilde de kullanılabilirler. Araştırmacılar tarafından da farklı hidrojeller hazırlanmış ve bunların çevre kirliliği yaratan ağır metal iyonlarının özellikle uranyum gibi stratejik öneme sahip metal iyonlarının sulu ortamlarda uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği gösterilmiştir (Kavaklı ve ark., 2006; Şahiner ve ark., 1998; Saraydin ve ark., 2008; Şahiner, 2008).

Fosil kökenli yakıtların giderek tükenmesi, 21. yüzyıl ortalarında bitecek olması ve yaklaşık 100 yıldan beri kullanılan bu yakıt türünün ekolojik dengeye zarar vermesi araştırmacıların dikkatini yeni, yenilenebilir ve çevreyle uyumlu alternatif yakıtlar keşfetmeye yönelmesine neden olmuştur. Bu sebeple bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojen üretimi için son yıllarda pek çok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalaradan biri de foto polimerizasyon tekniğiyle elde edilen p(2-akrilamido-2metil-1-propansülfonik asit) p(AMPS) hidrojeni sentezlenmesidir. Yaklaşık 100 nm olan Ni (Nikel) metal nanopartükülleri p(AMPS) hidrojelleri içinde sentezlenip bazik ortamda sodyum bor hidrür hidroliziyle hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılır (Ozay ve ark., 2011).

Robot teknolojisinde uyarı-cevap hidrojelleri, yük kaldırma fonksiyonunu yerine getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Uyarı-cevap hidrojelleri çeşitli sinyallere cevap olarak büzüşme veya şişme esnasında bir kuvvet üretir. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulur (Çiçek, 1998).

2.2. Akıllı Hidrojeller (Etkiye Tepki Verebilen)

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere ‘uyarı-cevap polimerleri ya da akıllı polimerler’ adı verilmektedir (Demirkol, 2006).

Polimerlerden üretilen uyarı-cevap hidrojelleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler.

- Sıcaklık duyarlı hidrojeller
- Elektriksel alana duyarlı hidrojeller
- Magnetik alana duyarlı hidrojeller
- pH duyarlı hidrojeller

2.2.1. Sıcaklık Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde, polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Bu çözücü ortam genellikle su ile sağlanır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmemeleri gerekir. Bu sıcaklık derecesinde görülen hacim değişimi polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojin iyonlaşma derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaştınca polimerde faz değişimi olur ve polimeri çözen bu en düşük çözücü sıcaklığına alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise üst kritik çözünme sıcaklığı (UCST) denir (Bromberg and Ron, 2003).

Sıcaklığa duyarlı hidrojeller, sıcaklığa duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik grupları su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim faz değişimlerine sebep olmaktadır. Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupları içermesidir (Qui and Park, 2001). Sıcaklıkla şişen hidrojeller AAm, AA, MAA gibi hidrofilik monomerler kullanılarak da elde edilirler. Bunun yanı sıra, ısıl olarak büzülen hidrojeller N-metilakrilamid, N,N-dimetilakrilamid gibi monomerlerden de sentezlenebilirler (Asıl, 2006).

Sıcaklığa duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında en çok kullanılan ve üzerinde inceleme yapılan monomer N-izopropilakrilamid' (NIPAm) dir. NIPA için $-CONH$ grupları hidrofilik ve $-CH(CH_3)_2$ grupları hidrofobiktir. Sulu ortamlarda hızlı bir şekilde serbest radikal polimerizasyonuna uğrayarak yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur. P(NIPAm)' ın LCST değeri 32-34 °C arasında değişiklik göstermektedir (Zhang ve ark., 2000). P(NIPAm) hidrojellerinin hazırlanmasında, jelin suda çözünmesini önlemek için, N,N'-metilenbisakrilamid (MBA), glioksalsbisdiililasetal (GLY) gibi bir çapraz bağlayıcı kullanılmaktadır (Xue ve ark., 2001). Hidrojellerin bünyesinde bulunan hidrofobik gruplardan dolayı, p(NIPAm) jelinin düşük olan su absorpsiyonunu artırmak için, hidrojel; NIPAm ve çapraz bağlayıcı monomerleri ile birlikte, akrilamid (AAm), akrilik asit (AA) gibi suda çözünen üçüncü bir monomer varlığında hazırlanabilir (Huglin ve ark., 1997). Kullanılan üçüncü monomerin miktarı

oluşan polimerin hazırlanma sıcaklığında suda çözünmeyeceği ve sıcaklığa duyarlılığın fazla azalmayacağı oranda olmalıdır (Pelton, 2000).

Fang ve ark. (2008), p(N-izopropiakrilamid)/Hiyaluronik asit/ kitosan hidrojelleri ile kısmi biyo-uyumlu ve sıcaklık duyarlı doğal ve sentetik polimer karışımları elde etmişlerdir. Akut ve kronik ağrı tedavilerinde kullanılan nalbufin ilacı yüklenerek UV/görünür spektrometrede salım davranışlarını incelemişlerdir.

Milasinovic ve ark. (2010), serbest radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile N-izopropilakrilamid ve itokonik asit (IA) monomerlerinden oluşan sıcaklık ve pH duyarlı çaprazbağlı hidrojel sentezlemişlerdir. Hidrojellerin şişme, sıcaklık ve pH duyarlılıklarını, iyonik kuvveti, mekanik özellikleri, morfolojisi gibi özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen bu hidrojellere hidrofilik lipaz model proteini yüklenerek kontrollü salımı incelenmiştir. Hidrojellerin protein yüklenme etkinliği % 95 olarak saptanmıştır. 37°C de ve farklı pH larda salım çalışmaları yapmış ve bu hidrojellerin terapötik protein salım çalışmaları için uygun olduğu gözlemlenmiştir.

2.1.2. Elektriksel Alana Duyarlı Hidrojeller

Bu jeller gözenekli membran şeklinde hazırlanır ve bir desteğe tutturulur. Jel büzüştüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzülür ve akış durur. Akım orta değerlerde tutularak gözenek boyutu kontrol edilebilir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır. Araştırmalar sonucunda şişmiş bir jelin suyu emerken su içerisinde çözünmüş maddeleri dışarıda tutabildiği görülmüştür. Bunun için jel çözeltiye daldırıldığında su emilirken diğer ürünler dışarıda kalmakta, daha sonra jel büzülerek suyun büyük bir kısmını bırakmakta ve tekrar tekrar kullanılabilir.

2.1.3. Manyetik Alana Duyarlı Hidrojeller

Manyetik alana duyarlı jeller ferrojel olarak adlandırılır. Ferrojel hazırlanırken diğer jellerdeki gibi özel bir monomer seçimi yoktur. Burada önemli olan jelin çapraz bağlı yapılar içermesidir. Sonradan katılan dolgu maddeleriyle jelle magnetik özellik verilmektedir. Ferrojel elde etmek için dolgu maddesi olarak çözelti ortamında elde edilen Fe_3O_4 katılır.

Bu tür jeller, oluşturulan manyetik alanın etkisiyle yönlendirilebilen jellerdir. Bu jeller, koloidal haldeki manyetik parçacıkların, çapraz bağlı p(NIPAM) ve p(vinil alkol) p(VA) hidrojjellerin içine yerleştirilmesiyle oluşur. Bu jeller, özellikle kontrollü ilaç salımı sağlamak için tasarlanmışlardır. İlaç salımı için, manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılır. Hastanın vücudundaki jel cihazın üzerine geldiğinde, cihazın düğmesine basılarak manyetik alan harekete geçirilir. Böylece ısınmanın etkisiyle şişen jel içinden ilaç salıverilir (Özcan ve Özer, 2009).

p(2-akrilamido-2-metilpropansulfonik asit-ko-N-vinilimidazol)(p(AMPS-koVI)) manyetik hidrojjeli sulu ortamlarda bulunan toksik metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanılmıştır (Ozay ve ark., 2010).

2.1.4. pH Duyarlı Hidrojeller

Yapılarında karboksilik asit ve primer aminler gibi pendant asidik, bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit ve bazlar içeren jeller ortam pH'ındaki değişime bağlı olarak iyonlaşır ve jel özellikleri değişir. Bu tür yapılara 'pH-duyarlı hidrojel' denilmektedir. Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, asılı gruplar iyonlaşır ve polimer ağında sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak hidrojjelin şişmesine veya büzüşmesine neden olur. pH'a duyarlı hidrojjeller, polielektrolit yapısında olup ortam pH'sına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir dolayısıyla polimer özellikleri değişir. Çizelge 2.1'de pH-duyarlı jellerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerin bazıları verilmiştir.

Çizelge 2.1. pH duyarlı hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan bazı monomerler

Tür	Monomer	pH'a duyarlı gruplar
Asidik	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
	Akrilamidometilbipropansülfonik asit	$-\text{SO}_3\text{H}$
Bazik	Aminoetil metakrilat	$-\text{NH}_2$
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	N,N-dietilaminoetil metakrilat	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
	Vinilbenzil trimetilamonyum klorit	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Deneylerde n-(Hidroksimetil)-akrilamid monomeri Aldrich ürünü (% 48 saflıkta) ile 1-alil-2-tiyoüre monomeri ise Acros organik ürünleri (%98 saflıkta) kullanılmıştır. Her iki monomer de sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır.

Çapraz bağlama reaktifi olarak kullanılan N,N'-metilenbisakrilamid (MBA) Acros organik (% 99 saflıkta) ürünüdür ve sentez saflığında olduğundan doğrudan kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan Amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) Sigma-Aldrich (%98 saflıkta) ürünü de sentez saflığında olup doğrudan kullanılmıştır.

Nitrik asit (HNO₃) Riedel-de Haen ürünü (% 65 saflıkta) ve sodyum hidroksit(NaOH) Merck ürünü olup çözeltilerin pH ayarlamalarında kullanılmıştır. (pH ayarlamaları Sartorius Documeter pH metresi kullanılarak ayarlanmıştır). Tiyoüre Acros (% 99 saflıkta) ürünü olup desorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Nikel(II) klorit heksahidrat (NiCl₂.6H₂O) Riedel-de Haen (% 97 saflıkta) ürünü cobalt(II) nitrat heksahidrat (Co(NO₃).6H₂O) Fluka (% 98 saflıkta) ürünü, bakır(II) klorit dihidrat (CuCl₂.2H₂O) Riedel-de Haen (% 99 saflıkta) ürünü, Demir (III) klorit (FeCl₃) Fluka ürünü, standart altın çözeltisi 1000 mg L⁻¹ Sigma-Aldrich (% 99 saflıkta) ürünü ve gümüş nitrat (AgNO₃) Fluka (% 99.5 saflıkta) ürünü olup absorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Cobalt(Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Altın (Au), Gümüş (Ag), Demir (Fe) elementlerinin standart çözeltileri Sigma-Aldrich (% 99 saflıkta) ürünleri olup Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) kalibrasyon grafiği oluşturmak için kullanılmıştır.

Distile su, Millipore Direct-Q3 UV purification system cihazından elde edilerek bütün deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Sentezlenen maddelerin infrared spektrumlarının alınmasında Perkin Elmer BXII FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Toz haline getirilmiş hidrojel örneklerinin spektrumları $4000-650\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 4 cm^{-1} ayırım gücünde spektroskopik ölçümler alınmıştır.

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen hidrojeller termal bozunmaları ve kütle kayıpları, $50-1100^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, N_2 (azot) atmosferinde ve 100 ml/dk akış hızıyla ve 10°C/dk ısıtma hızında SII Seiko (Japan) Model termogravimetrik analiz cihazı ile incelenmiştir.

3.2.3. Elementel Analiz

Sentezlenen hidrojellerin içindeki kükürt miktarını belirlemek için Leco SL-144 DR model elementel analiz ile incelenmiştir.

3.2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Altın absorpsiyon çalışmalarında Thermo SCIENTIFIC iCE 3000 Series AA Spectrometers cihazı ile analiz edilmiştir. Altın absorpsiyonunda grafit fırının program parametreleri EK 3. te verilmiştir. Ayrıca altın ve gümüş iyonlarına ait kalibrasyon grafikleri sırasıyla EK 4. ve EK 5. te sunulmuştur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışımının serbest atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanan nicel amaçlı spektroanalitik bir yöntemdir.

Işığın absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. AAS yönteminin temeli iki ana prosese dayanır. Örnekten serbest halde atomların oluşturulması ve ışık kaynağından gelen ışının oluşturulan bu atomlar tarafından absorplanması. Temel hal ile ilk uyarılmış hal arasındaki geçişe “rezonans hattı” denir. Bir elementin absorptivitesi temel hal ile ilk uyarılmış hal arasındaki enerji farkı ile artar. Temel halden ilk uyarılmış hale geçiş ışık kaynağından gelen ışının frekansının analit atomun ilk rezonans hattının frekansına tam olarak eşit olması durumunda gerçekleşir

Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayrıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü detektördür.



Şekil 3.1. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri.

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik türlerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu etkinin büyüklüğü,

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (3.1.)$$

Şeklinde ifade edilen Boltzmann eşitliği ile verilir. Burada N_j ve N_0 sırasıyla uyarılmış haldeki ve temel haldeki atomların sayısı, k Boltzmann sabiti, T Kelvin olarak sıcaklık ve E_j ise uyarılmış hal ve temel hal arasındaki joule cinsinden enerji farkıdır. P_j ve P_0 büyüklükleri her bir kuantum seviyesindeki eşit enerjili hallerin sayısı ile belirlenen istatistiksel faktörlerdir.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. p(n-HMA) Homopolimer ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojellerinin Sentezi

Çizelge 3.1. p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin sentez parametreleri

n-HMA : ATU(mol)	MBA(% [#])	APS(% [#])	Su(%)	Gözlem
1:0	3	0.25	50	çok kırılğan
1:0	0.05	0.5	50	kırılğan
1:0	0.005	0.5	50	(Sağlam)
1:1	3	1.00	50	Jelleşme oldu.
1:1	3	0.75	50	Jelleşme oldu.
1:1	3	0.50	50	Jelleşme oldu.
1:1	3	0.25	50	Reaksiyon çok hızlı*(Sağlam)
2:1	3	0.25	50	Reaksiyon çok hızlı*(Sağlam)
3:1	3	0.25	50	Reaksiyon çok hızlı*(Sağlam)
4:1	3	0.25	50	Reaksiyon çok hızlı*(Sağlam)
1:1	1	0.50	50	Jelleşme oldu.
1:1	5	0.50	50	Reaksiyon çok hızlı (kırılğan)
1:1	7	0.50	50	Reaksiyon çok hızlı (kırılğan)
1:2	3	0.25	50	Jelleşme olmadı.

* Reaksiyonlar buz banyosu kullanılarak yavaşlatılmıştır.

%[#] Toplam monomer miktarının molce yüzde oranı.

p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelere farklı oranlarda çapraz bağlayıcı ve/veya başlatıcı kullanılarak bir seri jel elde edilmiştir (Bakınız Çizelge 3.1). Örnek bir (ko)polimerik hidrojel sentezinde belirli miktarda monomer(ler) ve çapraz bağlayıcı 20 mL'lik vialde alınmıştır. Ortama çözücü olarak deiyonize su (%50 ağırlıkça) eklenmiş ve karışım saydam olana kadar karıştırılmıştır. Son olarak ayrı bir vialde bir miktar su ile çözülmüş olan başlatıcı (APS) reaksiyon ortamına eklenmiştir ve tekrar karıştırılmıştır. Karışım enjektör aracılığıyla pipetlere aktarılmıştır. Elde edilmiş jeller 8 saat sonra pipetlerden çıkarılarak silindirik küçük parçalar halinde kesilmiş ve polimerleşmemiş, çapraz bağlanmamış türleri uzaklaştırmak amacı ile hidrojel distile suya bırakılan jellerin suyu 6 saatlik ara ile değiştirilmiştir. 48 saat süren bu işlem sonunda yıkanan jeller 40°C de etüvde kurutulmuştur.

3.3.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Tüm deneyler jelleşmeye girmeyen bileşenlerinden yıkanarak arındırılmış ve deneyler üçer örnek üzerinden yürütülmüştür.

Hidrojelere şişme hesabı için kütle artışı değişimi oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat süreyle incelenmiştir. Etüvde kurutulup sabit tartıma getirilen silindirik şeklindeki kuru hidrojel ilk tartımları alındıktan sonra içinde saf su bulunan 100 mL'lik beherlere konulmuştur. Belirli zaman aralıklarında ortamdan alınmış hidrojelere, yüzeyleri hafif bir şekilde kağıtla kurutulup tartılmış ve hidrojel tekrar şişme ortamına konulmuştur. Bu işlem hidrojel denge şişme değerine ulaşmaya kadar devam edilmiştir. Hidrojellerin kütlelerindeki değişimler kaydedilmiştir. Her bir hidrojel için yüzde şişme (% Ş) değerleri Eşitlik 3.2. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (3.2.)$$

Bu eşitlikte m_0 ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir (Ozay ve ark., 2009).

p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) ve p(n-HMA) hidrojellerinin şişme değerleri pH ile değişimi oda sıcaklığında 24 saat süreyle incelenmiştir. Etüvde kurutulmuş sabit tartıma getirilmiş olan silindir şeklindeki p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) ve p(n-HMA) hidrojelleri tartılarak 100 mL'lik pH=1; pH=3; pH=5; pH=7; pH=9; pH=11; pH=12; pH=13 beherlere konulmuştur (pH ayarlamaları Sartorius Documeter pH metresi ile 1M Nitrik asit ve 1 M Sodyum Hidroksit çözeltileri ile ayarlanmıştır). Oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra su ortamından çıkarılmış, yüzeyleri kurutulmuş ve tartılmıştır. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) ve p(n-HMA) hidrojellerinin % şişme değerleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3.3. Absorpsiyon Çalışmaları

Hidrojellerin sentez ve karakterizasyonundan sonra, değerli metallerin (altın ve gümüş) iyonlarının sulu çözeltilerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Farklı pH (1-7) aralıklarında p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin altın iyonu ve gümüş iyonuna olan duyarlılıkları araştırılmıştır. (Çözeltideki pH ayarlamaları HNO₃ ve NaOH asit-baz çözeltileriyle sağlanmıştır.) Özellikle p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelleri altın iyonuna karşı seçici adsorbant olarak kullanılmasının nedenlerini açıklamak için Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Au(III) iyonlarının bir arada bulunduğu çözelti karışımları hazırlanarak absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları, altın madeninden alınan numunelerden altın miktar tayini ve altın absorpsiyonu yapılmıştır. Miktar tayini için hesaplamalar eşitlik 3.3. kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{Hidrojelin gramı başına düşen altın miktarı} = \frac{[(C_0 - C) \times V]}{[m \times 1000]} \quad (3.3.)$$

Bu eşitlikte C₀; absorpsiyondan önceki derişim (mg L⁻¹), C; absorpsiyondan sonraki derişim (mg L⁻¹), V; çözeltinin hacmi (mL) ve m; kuru hidrojelin kütlesi (Döker ve ark., 2006)

3.3.3.1. Altın (III) İyonu Absorpsiyonu

Altın (III) absorpsiyonunda hem farklı pH aralıklarında absorpsiyon hemde kinetik absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

pH=1, pH=2, pH=3, pH=4, pH=5, pH=6, pH=7 ' ye göre ayarlanmış ve her biri 10 mg L^{-1} 100 mL altın (III) iyonu standart çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanmış herbir altın (III) iyonu çözeltilerine 12.5 mg ağırlığında p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelieri atılmış ve absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. 120 saat sonra numuneler alınmış sulu çözeltideki altın (III) iyonu derişimleri deiyonize su ile uygun derişimlerde seyreltilerek GF AAS'de ölçülmüştür.

Ayrıca kinetik absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. pH'sı 1 olan 10 mg L^{-1} 100 mL altın(III) iyonu standart çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanmış altın(III) iyonu çözeltilerinin herbirine yaklaşık olarak 12.5 mg p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelieri atılarak absorpsiyon başlatılmıştır. Kinetik absorpsiyon çalışması aynı şekilde p(n-HMA) hidrojelieri için de yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden numuneler alınmış deiyonize su ile uygun derişimlere seyreltilerek GF AAS'de ölçülmüştür.

3.3.3.2. Gümüş İyonu Absorpsiyonu

Gümüş iyonu absorpsiyonu, altın (III) iyonu absorpsiyonunda olduğu gibi hem farklı pH aralıklarında absorpsiyon hemde kinetik absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

pH=1, pH=3, pH=5, pH=7 ' ye göre ayarlanmış ve karanlık ortamda herbiri 50 mg L^{-1} 25 mL gümüş iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanmış herbir gümüş iyonu çözeltilerine ağırlıkları yaklaşık olarak 100 mg p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelieri atılmış ve absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. 24 saat sonra numuneler alınarak sulu çözeltideki gümüş iyonu derişimleri deiyonize su ile uygun derişimlere seyreltilerek GF AAS'de ölçülmüştür.

Kinetik absorpsiyon çalışmalarında ise, karanlık ortamda pH'sı 7 olan 50 mg L^{-1} 25 mL gümüş iyonu çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanmış gümüş iyonu çözeltilerine yaklaşık olarak 100 mg p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelieri atılmış absorpsiyon

başlatılmıştır. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden numuneler alınmış deiyonize su ile uygun derişimlere seyreltilerek GF AAS’de ölçülmüştür.

3.3.3.3. p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Altın (III) İyonuna Seçimliliği Çalışmaları

p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelinin altın iyonuna seçimli absorpsiyonu için hem başlangıç derişimleri altın iyonunun yaklaşık 100 katı demir (Fe), kobalt (Co), Nikel (Ni), bakır (Cu) iyonlarının bulunduğu 100 mL çözelti hemde başlangıç derişimleri hemen hemen birbirine yakın olan (10 mg L⁻¹) demir (Fe), kobalt (Co), Nikel (Ni), bakır (Cu) ve Altın (Au) iyonlarının bulunduğu 100 mL çözelti karışımları hazırlanmıştır. Bu iki karşım pH 1’e ayarlanmıştır. Sonra absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Absorpsiyon çalışmaları üç kez tekrarlanmıştır. Daha sonra numuneler alınarak deiyonize su ile uygun derişimlere getirilmiş ve F AAS’de ölçülmüştür.

3.3.3.4. Desorpsiyon Çalışmaları

p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelleri üzerine absorplanan altın (III) iyonlarını sulu ortama kazandırmak için desorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Desorpsiyon çalışmalarında 3 M HCl çözeltisi içerisinde 0.8 M Tiyoüre stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden 100 mL alınarak, içine altın (III) iyonu absorplamış p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli atılmış ve oda sıcaklığında 400 rpm manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Desorpsiyon işlemi sonrasında çözeltilerin yüzeyinden numuneler alınarak GF AAS’de ölçülmüştür. Altın iyonun desorpsiyonu için kullanılan kalibrasyon grafiği EK 6. da verilmiştir. Desorpsiyon oranını hesaplamak için Eşitlik 3.4. kullanılmıştır (Döker ve ark., 2006).

Desorpsiyon oranı =

$$\frac{\text{Yıkama ortamında desorplanan altın iyonları konsantrasyonu(mgL}^{-1}\text{)}}{\text{Hidrojeller üzerine absorplanan altın iyonları konsantrasyonu(mgL}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad (3.4.)$$

3.3.3.5. p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin altın (III) iyonu absorpsiyonunda tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

Altın (III) iyonları absorpsiyonunda kullanılmış hidrojellerin tekrar kullanılabilirliğini açıklamak için pH 1'e ayarlanmış 10 mg L⁻¹ 100 mL altın iyonu çözeltisi hazırlanarak 120 saat boyunca absorpsiyona bırakılmıştır. Absorpsiyona bırakılmış p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli 400 rpm manyetik karıştırıcıda 4 saat boyunca desorpsiyona bırakılmıştır. Desorpsiyon işleminden sonra p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli 3 M NaOH çözeltisiyle 3 saat boyunca yıkanmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra distile su ile 5-6 kez yıkanmıştır. Distile su ile yıkanmış p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli tekrar pH 1'e ayarlanarak 10 mg L⁻¹ 100 mL altın iyonu çözeltisine atılarak absorpsiyon yapılmıştır. Bu işlemler belli periyodlar ile tekrar edilmiştir. Absorpsiyon desorpsiyon döngüsü bu şekilde devam ettirilmiştir. Bir p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli için 5 kez absorpsiyon ve desorpsiyon yapılmıştır.

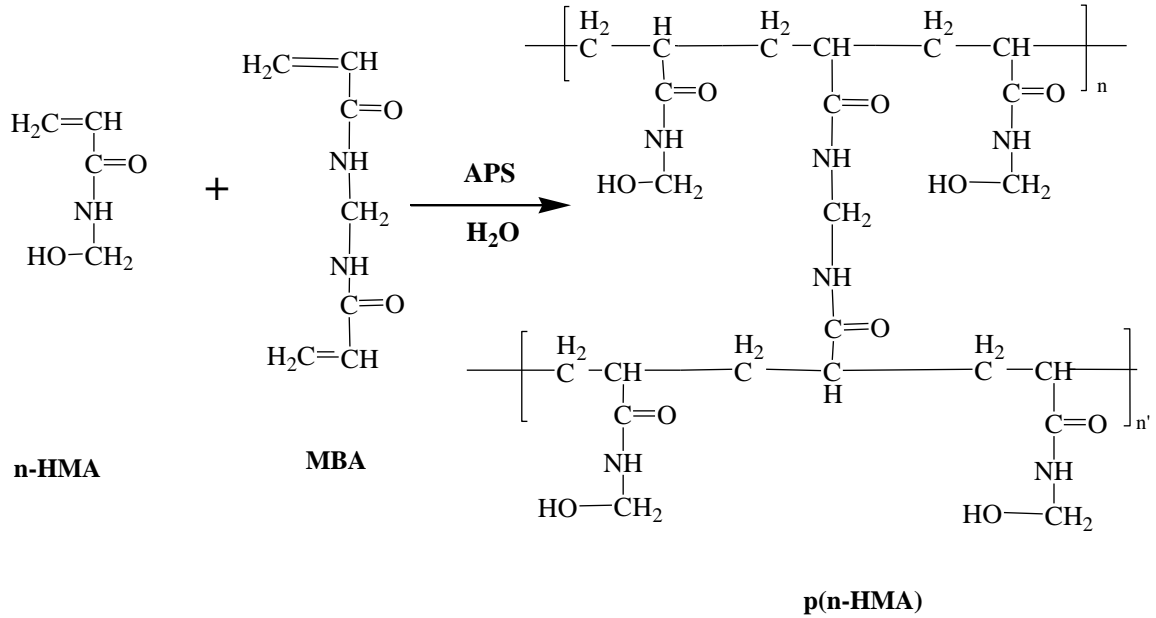
3.3.3.6. Altın Madeninden Altın Miktarının Belirlenmesi ve Altın Kazanılması

Madenden altın kazanımı için üç farklı altın numunesi üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu üç numunenin her birinden 1 g alınarak üzerine 5 mL kral suyu eklenmiş ve 100°C sıcaklıkta yaklaşık bir saat boyunca çözünmeye bırakılmıştır. Çözünen numuneler adi süzgeç kağıdından geçirilmiş ve daha sonra çözünen altın miktarını belirlemek için Atomik Absorpsiyon cihazının alev kısmında ölçüm yapılmıştır. Bu işlemler her bir numune için üç kez tekrarlanmıştır. Numune A daki altın miktarını ortamdaki alabilmek için çözeltinin pH'nı 1'e ayarlayarak ve yaklaşık 0.0125 g p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli ekleyerek absorpsiyona bırakılmıştır. 48 saat sonra numuneden örnek alınarak F AAS'de ölçülmüştür.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. p(n-HMA) Homopolimer ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojellerinin Sentez ve Karakterizasyonu

Hidrojeller, n-HMA ve ATU monomerlerinin varlığında MBA çapraz bağlayıcısının, APS başlatıcı sistemi kullanılarak su içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin tepkime mekanizmaları Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. verilmiştir.



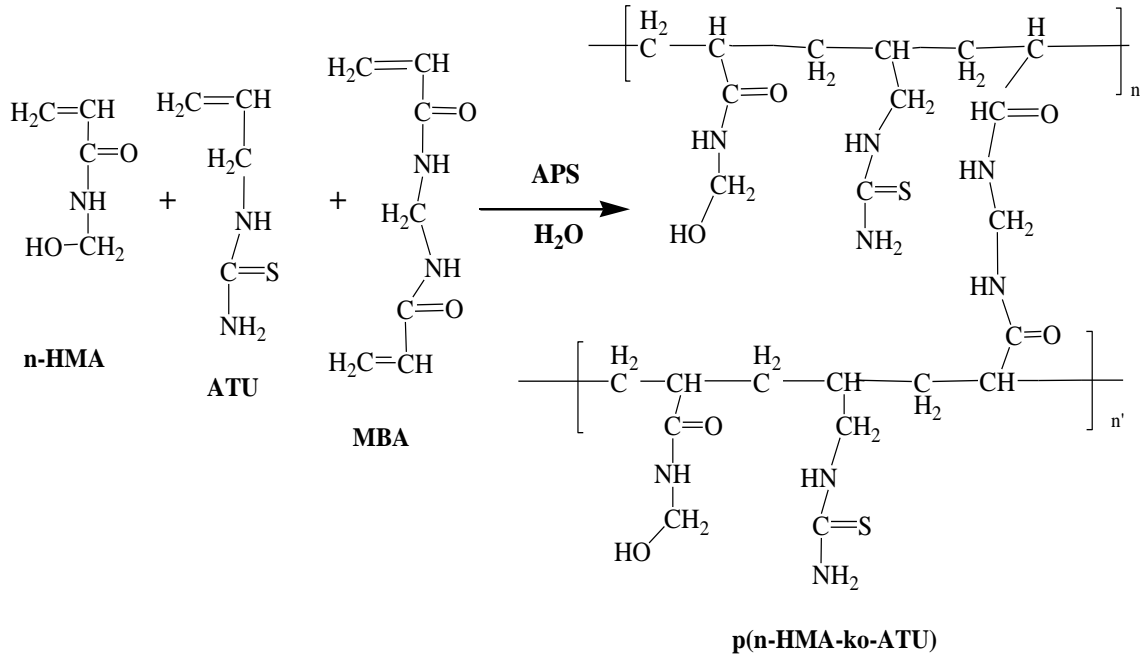
Şekil 4.1. Redoks polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen p(n-HMA) hidrojinin olası polimerleşme tepkime mekanizması.

P(n-HMA) hidrojinin sentezinde n-HMA monomeri sabit tutularak çapraz bağlayıcı ve başlatıcı yüzdeleri değiştirilerek en uygun jel elde edilmeye çalışılmıştır. Çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça p(n-HMA) hidrojinin kırılabilirliği artmaktadır. Yapılan çalışmalarda molce % 0.005 çapraz bağlayıcı ve molce % 0.5 başlatıcı kullanıldığında jelleşmenin uygun olduğu gözlemlenmiştir (Bkz. Çizelge 3.1.).

p(n-HMA-ko-ATU) hidrojinin sentezinde ise farklı miktarlarda monomerler, farklı miktarda çapraz bağlayıcı ve farklı miktarda başlatıcı kullanılarak sağlam hidrojeller elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda ilk olarak monomerlerin mol

oranları bir tutulup çapraz bağlayıcı miktarını ve başlatıcı miktarları değiştirilerek hidrojeller elde edilmeye çalışılmıştır. Jelleşmeler meydana gelmiştir fakat istenilen sonuçlar alınamamıştır. Başlatıcı ve çapraz bağlayıcı miktarları sırasıyla molce % 0.25 ve molce % 3 olarak belirlendikten sonra monomerlerin mol oranları değiştirilerek p(n-HMA-ko-ATU)(2:1), p(n-HMA-ko-ATU)(3:1), p(n-HMA-ko-ATU)(4:1) hidrojelleri elde edilmiştir(Bkz. Çizelge 3.1). Sentezlenen bu hidrojellerin üzerlerinde NH, NH₂, C=O, C=S grupları vardır. Özellikle kükürt atomu içeren hidrojinin altın metalini diğer metal iyonların varlığında seçimli olarak absorpsiyonunu sağlamak için bu jeller sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerde kükürt miktarı ne kadar fazla ise altın iyonları kazanım miktarının da o denli artabileceği düşünülmektedir. n-HMA monomeri bir iskelet görevi görür ve ATU monomerlerini bir arada tutarak kopolimer oluşturur. Ayrıca kopolimer hidrojellerin NH, NH₂, C=O, C=S (Bkz. Şekil 4.2.) gruplarından dolayı pH'a karşı duyarlı olabilirler. Bu duyarlılıkları sebebi ile bu hidrojellere akıllı polimerler de denilebilir.

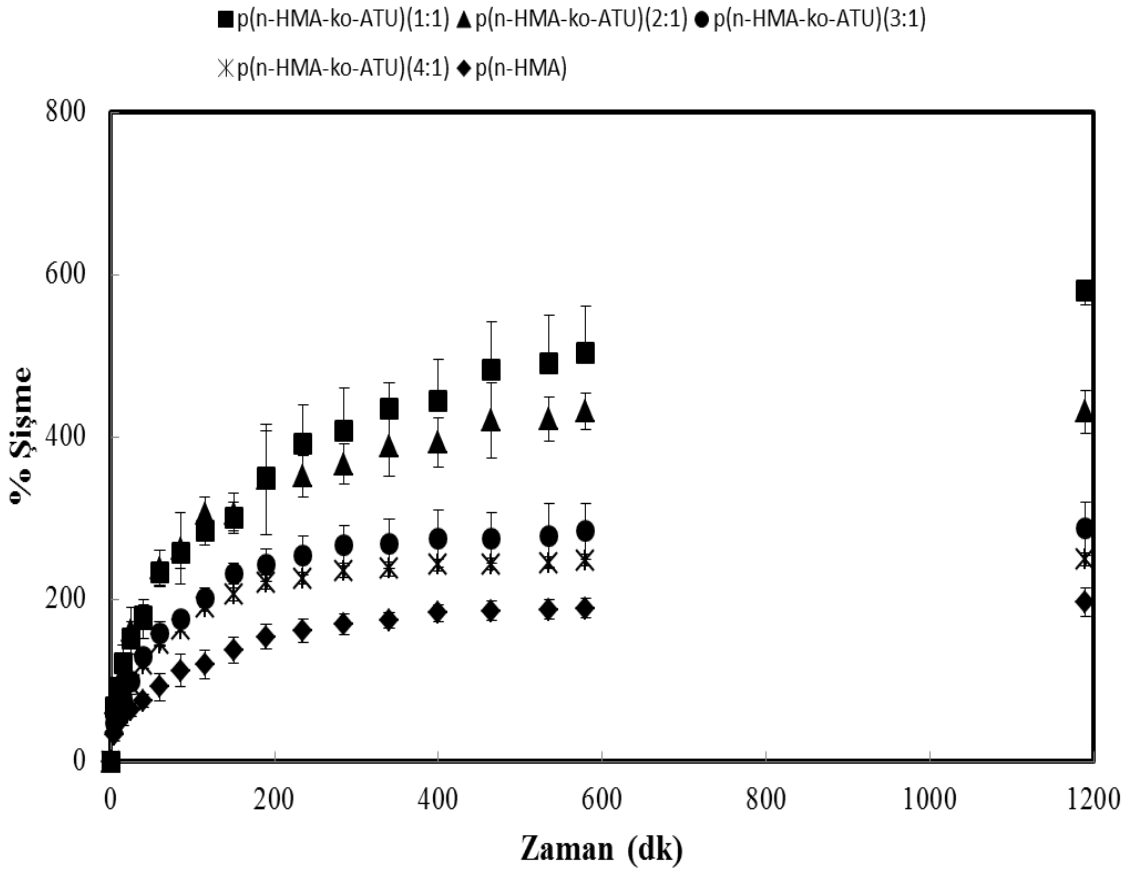
Elde edilen bu hidrojeller altın iyonu kazanımı çalışmalarında absorban olarak kullanıldı.



Şekil 4.2. Redoks polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen p(n-HMA-ko-ATU) hidrojinin olası polimerleşme tepkime mekanizması.

4.1.1. Şişme Davranışları

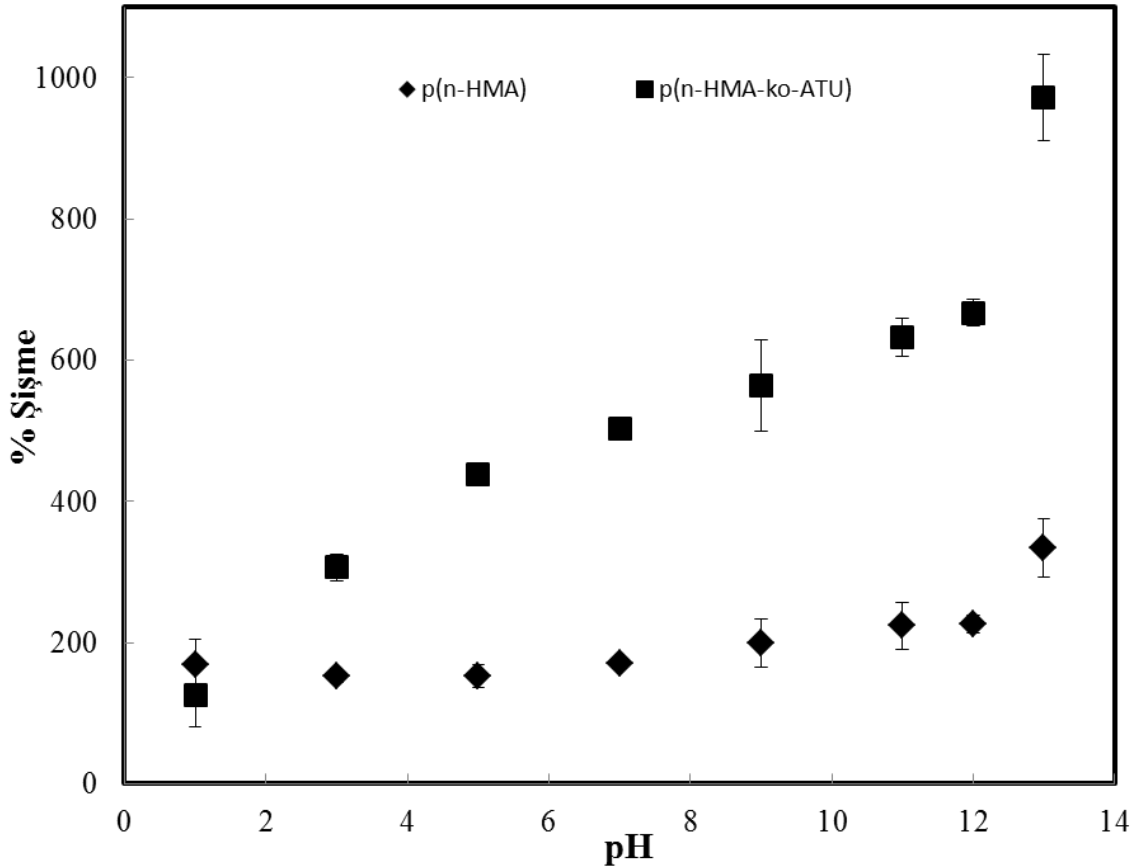
Hidrojellerin şişme yüzdelerinin zaman içerisindeki değişimi Bölüm 3.3.2 de anlatıldığı şekilde incelenmiş, sonuçlar Ek 1. de verilmiş, Şekil 4.3 deki grafikte de ayrıca sunulmuştur. Sonuçların da gösterdiği gibi, tüm hidrojeller ilk saatlerde hızla şişmiş, şişme sonraki on saatte yavaşlamış ve yaklaşık 20 saatten sonra sabit kalmıştır. % Şişme değerinin sabit kaldığı bu süre daha sonra yapılan deneylerde denge şişme süresi olarak kullanılmıştır. En yüksek şişme p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelinde, en düşük şişme ise p(n-HMA) hidrojelinde gözlenmiştir. ATU içeren hidrojellerin şişme değerlerinin daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Çünkü hidrojelde ATU miktarı arttıkça şişme oranında artar (Şahiner., 2005).



Şekil 4.3. Molce oranları farklı olan hidrojellerin zamana karşı şişme davranışları.

p(n-HMA-ko-ATU)(1:1), p(n-HMA-ko-ATU)(2:1), p(n-HMA-ko-ATU)(3:1), p(n-HMA-ko-ATU)(4:1) hidrojelleri karşılaştırıldığında, ATU miktarının artması ile şişme yüzdelerinin de arttığı görülmektedir.

Hidrojellerin şişme yüzdelerinin pH ile değişimi Bölüm 3.4.3. de anlatıldığı şekilde incelenmiş, sonuçlar EK 2’de verilmiş ve ayrıca Şekil 4.4. teki grafikte sunulmuştur. Sonuçlarda da görüldüğü üzere, pH değişimlerinden etkilenen p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli yüksek pH’ lar da daha çok şişerken düşük pH’ lar da daha az şişmektedir. Yani pH’ın azalmasıyla ortamdaki hidrojen iyon derişimi artar ve bu da hidrojeldaki amino gruplarının protonlanmasına sebep olur. Bu durum jelin normalden daha az şişmesine neden olur. pH 13’ e yaklaştıkça hidrojelin hidrojen bağ kapasitesi artışına bağlı olarak şişme oranı da artar (% 972). p(n-HMA) hidrojelinin p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeline oranla en yüksek pH 13 te bile daha az şiştiği gözlemlenmiştir.



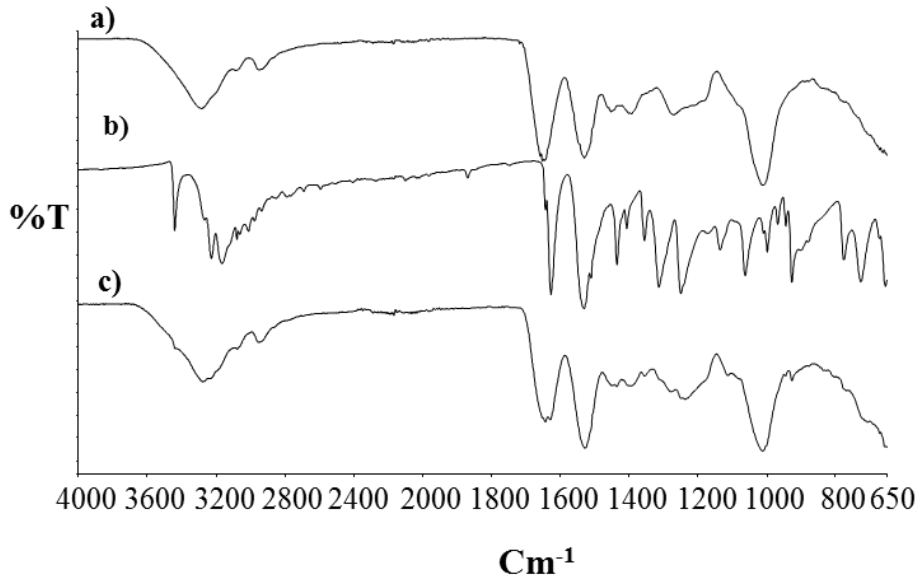
Şekil 4.4. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) ve p(n-HMA) hidrojellerinin farklı pH’da şişme davranışları.

4.1.2. FT-IR analizi

Hidrojellerin ve ATU monomerinin FT-IR spektrumu ATR medotu ile alınmıştır. Spektrumlar Şekil 4.5 de görülmektedir. p(n-HMA) hidrojeline ait 3100 cm^{-1} (N-H) ve 3600 cm^{-1} (OH) aralığında geniş gerilme piklerine sahip olduğunu düşünülmektedir. Bu geniş piklere sahip olmasının nedeni hidrojen bantlarının moleküller arası varlık göstermesi olabilir. Diğer absorpsiyon bantları 1650 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} sırasıyla C=O, C-N ve C-O gruplarına ait olduğunu göstermektedir (Bkz. Şekil 4.5 a).

ATU FT-IR spektrumunda, 3437 cm^{-1} NH_2 asimetrik gerilmesine, 3224 cm^{-1} N-H titreşim bandına, 1625 cm^{-1} -NH_2 titreşim bandına, 1529 cm^{-1} CN (ya da CS, NCS) titreşim bantlarına, 926 cm^{-1} C=C karakteristik bandına ait olduğu düşünülmektedir (Bkz. Şekil 4.5 b).

Kopolimerin FT-IR spektrumunda, $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ n-HMA monomerinden gelen -OH ve -NH gerilmesinden kaynaklanan geniş bant yanında ATU monomerine ait 3437 cm^{-1} (-NH_2) ve 3224 cm^{-1} (-NH) olmak üzere yeni iki pik görülmektedir. $1625\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ve 1526 cm^{-1} de her iki monomerden gelen pikler aynı bölgeye düşmektedir. 1434 cm^{-1} ve 926 cm^{-1} de =CH ait olan piklerin (bkz. Şekil 4.5 b) şiddetinde ciddi bir azalma olduğu Şekil 4.5 c de görülmektedir.



Şekil 4.5. (a) p(n-HMA) hidrojeli, (b) 1-Allil-2-tiyoure monomeri ve (c) p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimer hidrojelinin FTIR spektrumları.

4.1.3. Elementel Analiz

Farklı mol oranlarındaki p(n-HMA-ko-ATU) hidrojenlerinin karbon ve kükürt miktarlarının kütlece yüzde değerleri Çizelge 4.1 de sunulmuştur. Hidrojellerin hem teorik olarak karbon ve kükürt kütle yüzdeleri hemde deneysel olarak karbon ve kükürt kütle yüzdeleri hesaplandı.

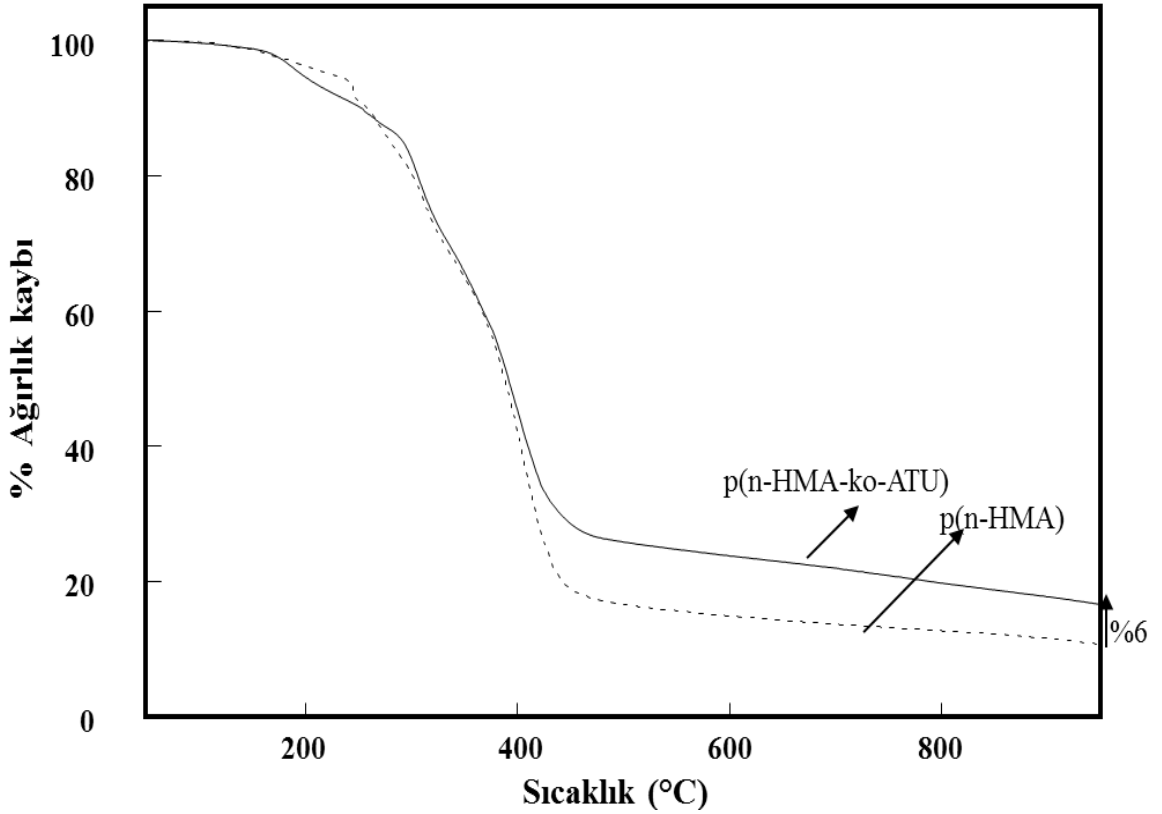
Çizelge 4.1. Farklı mol oranlardaki hidrojenlerin kükürt ve karbon miktarlarının teorik ve deneysel sonuçları

	Teorik		Deneysel	
	% C (g)	% S (g)	% C (g)	% S (g)
1:1	44.26	14.67	46.47 ± 2.17	2.77 ± 0.25
2:1	45.29	10.01	46.61 ± 1.85	2.31 ± 0.91
3:1	45.85	7.543	46.78 ± 1.66	1.70 ± 0.37
4:1	46.11	6.149	46.69 ± 1.91	1.61 ± 0.27

Teorik hesaplamalara göre ATU içerikli kopolimerik hidrojenlerde ATU miktarı arttıkça kükürt miktarında da neredeyse sabit bir artış miktarı gözlemlenmiştir. Fakat deneysel sonuçlara bakıldığında ATU içerikli kopolimerik hidrojenlerde ATU miktarı arttıkça kükürt miktarında çok az bir artış gözlemlenmiştir. Yani kopolimerik hidrojenlerin içinde sınırlı miktarda ATU polimerize olmuştur. Ayrıca, ATU monomerinin artışı, p(n-HMA-ko-ATU) (1:2) hidrojeninde serbest radikal polimerizasyonu için ATU'nun radikalik polimere karşı karalılığından dolayı herhangi bir hidrojen elde edilememiştir. Maksimum kükürt içerikli p(n-HMA-ko-ATU) hidrojeninde ağırlıkça % 2.77 ± 0.25 olarak elde edilmiştir.

4.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

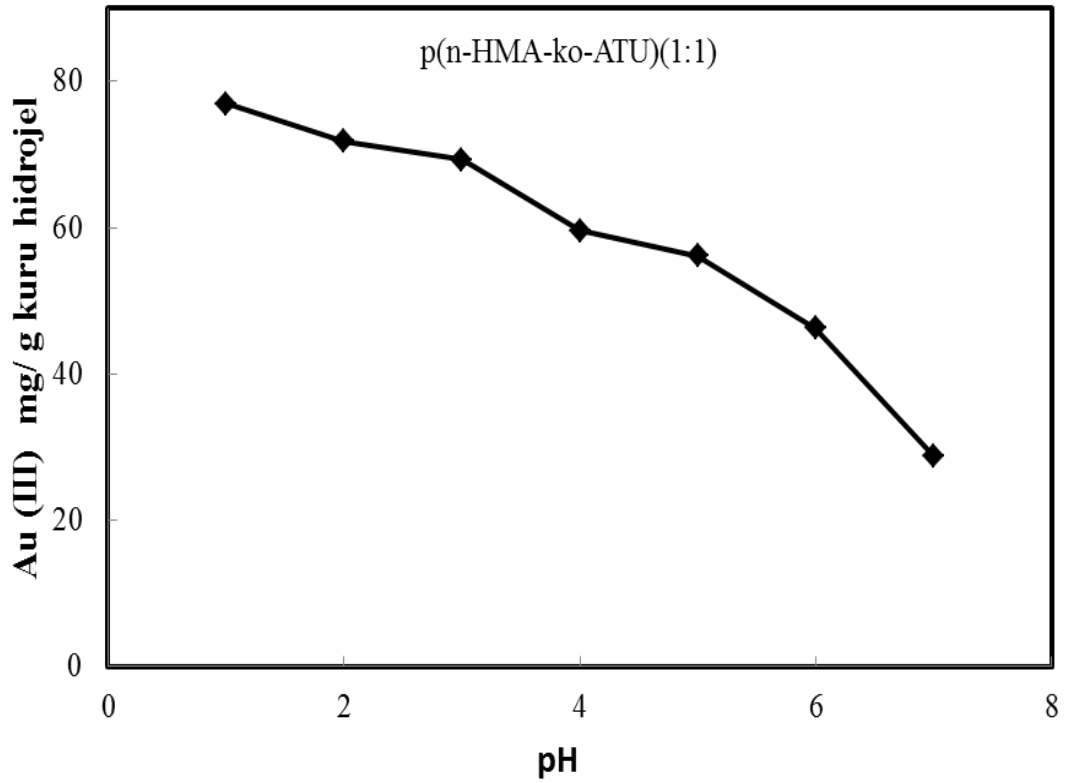
p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerinin ve p(n-HMA) homopolimerinin termal özelliklerinin belirlenmesi için “termogravimetrik analiz (TG)” kullanılmıştır. Analiz için örnek N₂ (azot) atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 1100°C’ye kadar ısıtılmış ve bu ısıtma sırasında polimerin kütle kayıpları incelenmiştir. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerine ve p(n-HMA) homopolimerine ait TGA termogramı Şekil 4.6 da verilmiştir. Buradaki TGA termogramında görüldüğü gibi p(n-HMA) homopolimerin de 148 °C - 447 °C sıcaklıkları arasında kütle kaybı % 80 olarak görülmüştür. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerinde ise 170 °C - 477 °C sıcaklıkları arasında kütle kaybı % 74 olarak belirlendi. Her iki termogram arasındaki % 6 oranındaki fark ATU varlığının bir göstergesi olarak görülebilir.



Şekil 4.6. p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojellerinin TGA kromotogramı.

4.2. Altın (III) İyonu Absorpsiyonu

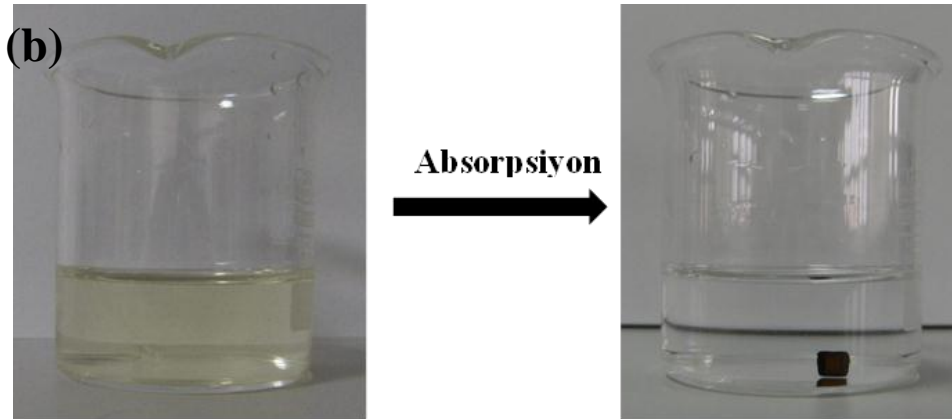
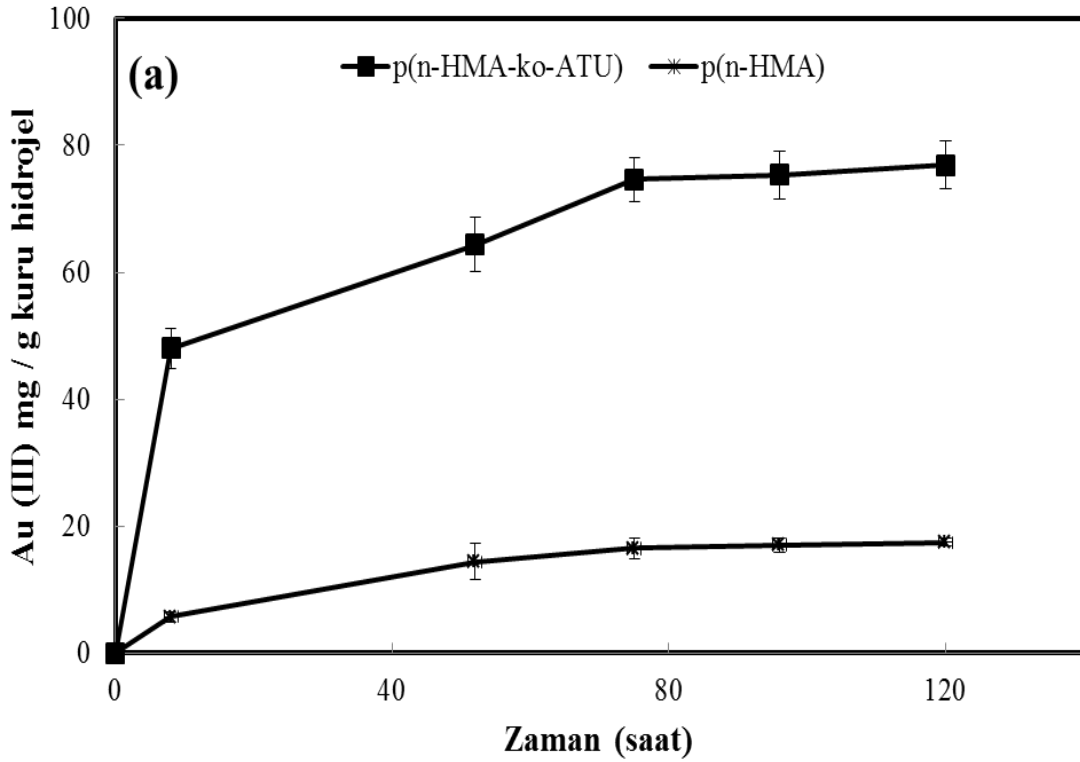
Farklı pH aralıklarında (1-7) hazırlanmış olan 10 mg L^{-1} 100 mL Au (III) çözeltilerinin altın iyonu absorpsiyonu Şekil 4.7 de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH 1'de kuru hidrojel birim başına $76.88 \text{ mg Au (III) iyonu}$ absorpladığı görülmüştür. Yani Au (III) iyonu absorpsiyonu en düşük pH değerinde maksimum absorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Şekil 4.7. de görüldüğü gibi pH arttıkça Au (III) iyonu absorpsiyonunda azalmaktadır.



Şekil 4.7. Au (III) absorpsiyonuna pH' in etkisi.

Altın iyonu absorpsiyonuna pH' in etkisi belirlendikten sonra p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerin ve p(n-HMA) homopolimerin kinetik altın iyonu absorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Zamana karşı Au (III) iyonu absorpsiyonu Şekil 4.8.(a) da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.8.(b) de p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojelinin absorpsiyondan önceki ve absorpsiyondan sonraki fotoğrafları gösterilmiştir. 72 saat sonra absorpsiyon tamamlanmıştır. Şekil 4.8.(b) de görüldüğü üzere hidrojel rengi

zamanla kiremit kırmızısına dönüşmüştür. Elde edilen sonuca göre pH 1'de 76 mg/g altın absorplanmıştır. p(n-HMA) hidrojelinin Au (III) iyonu absorpsiyon çalışmalarında ise 72 saat sonra elde edilen verilere göre 16 mg/g altın iyonu absorplanmıştır. Bu sonuçtan yola çıkarak ATU monomerinin altın iyonu absorpsiyonuna karşı duyarlı olduğunu söyleyebiliriz. Diğer bir deyişle denilebilir ki p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelinde ne kadar çok ATU varsa o kadar çok altın iyonu absorplayabilir.

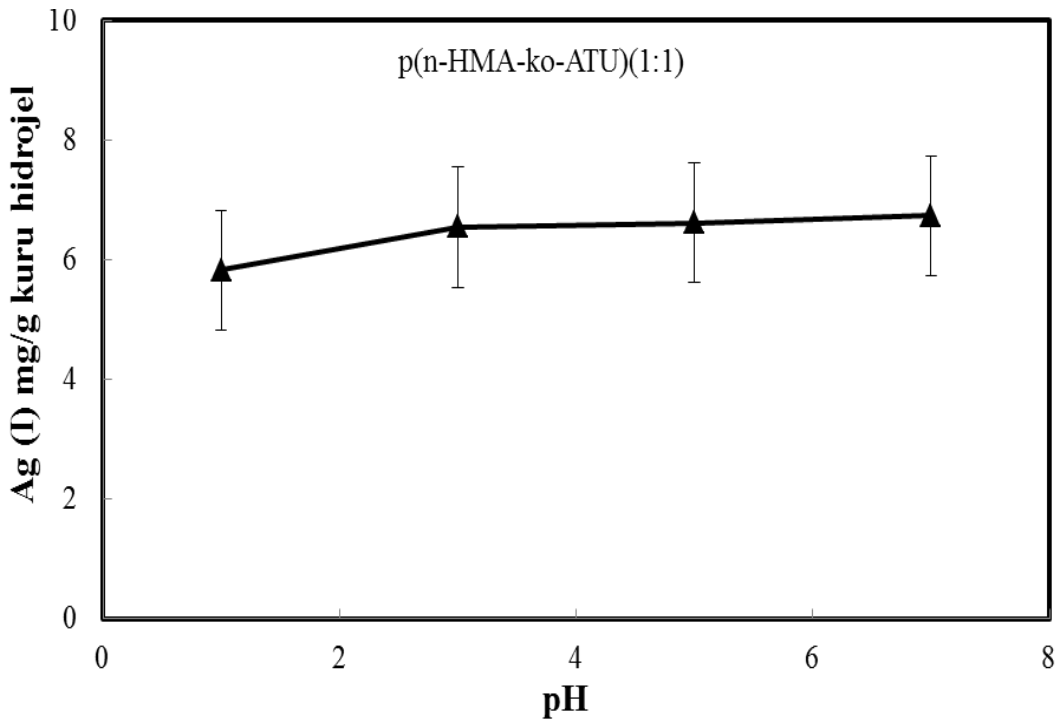


Şekil 4.8. (a) Altın (III) iyonun zamana karşı absorpsiyon grafiği ve (b) absorpsiyondan önceki ve absorpsiyondan sonraki fotoğraflar.

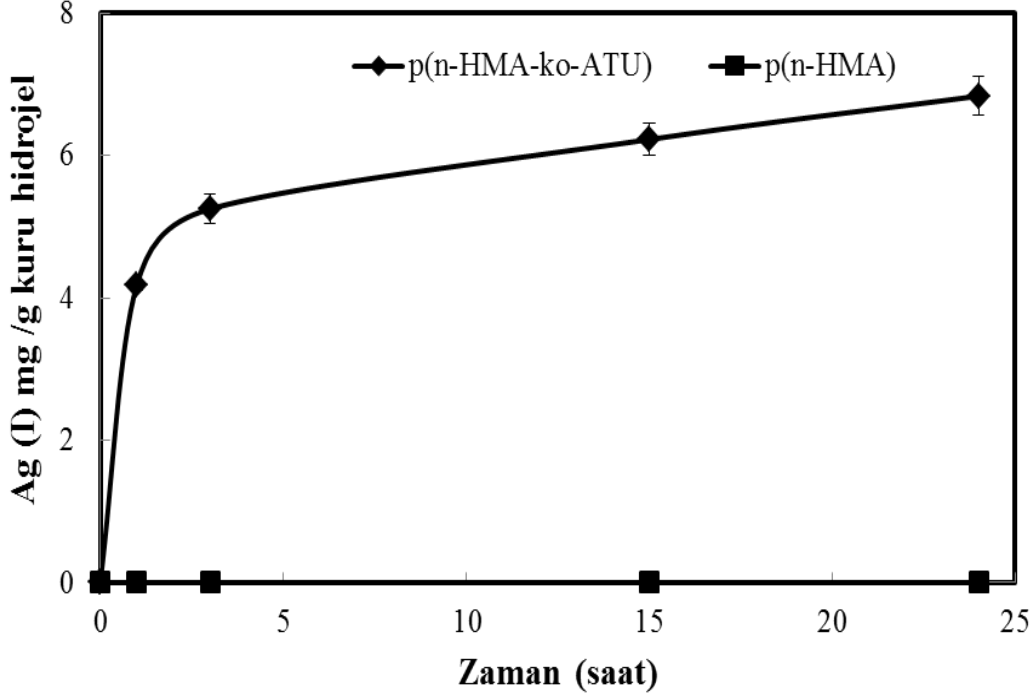
4.3. Gümüş (I) İyonu Absorpsiyonu

Sentezlenmiş olan p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimer hidrojelinin farklı pH (1-7) aralıklarında gümüş iyonu absorpsiyonu Şekil 4.9. da verilmiştir. Elde edilen veriler göre farklı pH aralıklarında absorplanan gümüş iyonu miktarları arasında neredeyse bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Yani farklı aralıklardaki pH'ların Ag^+ iyonu absorpsiyonuna etki etmediği kanısına varılabilir. Maksimum absorplanan gümüş miktarı pH 7' de 6.73 mg/g olarak belirlenmiştir.

Gümüş iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi incelendikten sonra p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerin ve p(n-HMA) homopolimerin kinetik gümüş iyonu absorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Zamana karşı Ag^+ iyonu absorpsiyonu Şekil 4.10. da verilmiştir. 5 saat sonra absorpsiyon tamamlanmıştır. Elde edilen sonuca göre pH 7 de 6.7 mg/g gümüş absorplanmıştır. p(n-HMA) hidrojeline gelince Ag^+ iyonu absorpsiyonunda 5 saat sonra elde edilen verilere göre hiç absorpsiyon yapmadığı görülmüştür.



Şekil 4.9. Gümüş (I) iyonu absorpsiyonuna pH'ın etkisi.



Şekil 4.10. Gümüş (I) iyonun zamana karşı absorpsiyon grafiği.

4.4. p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Altın İyonuna Seçimliliği Çalışmaları

pH ve meteryalin seçimliliği gerçek uygulamalar için çok önemlidir ve sentezlenmiş p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelleri pH'a oldukça duyarlıdır. Doğal örneklerde yüksek derişimlere sahip diğer metallerin altın iyonunu seçimli olarak ayırması önemlidir. Herbiri 10 mg L^{-1} derişimlerde olan Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu(II) ve Au(III) gibi metal iyonlarından 100 mL 'lik bir karışım hazırlanmış ve p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelinin altın iyonunu seçimli absorpsiyonu incelenmiştir. Çizelge 4.2. de gösterilmiş olan değerlere bakıldığında Au(III) iyonları $9.64 \pm 0.25 \text{ mg L}^{-1}$ den $0.94 \pm 0.17 \text{ mg L}^{-1}$ 'e inmiştir. Diğer metallerin derişimlerinde kayda değer bir azalma görülmemiştir.

P(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin Au(III) iyonuna seçimli olduğunu daha iyi tanımlamak için diğer metallerin derişimleri altın iyonu derişiminden yaklaşık olarak 100 kat daha derişik 100 mL 'lik bir karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Çizelge 4.3. te absorpsiyondan önceki metallerin derişimleri ve absorpsiyondan sonraki metallerin derişimleri verilmiştir. Çizelge 4.3. bakıldığında karışımında bulunan Au (III) iyonlarının

derişimi 6.44 ± 0.60 mg L⁻¹ den 0.95 ± 0.04 mg L⁻¹'e düşmüştür. Diğer metallerin derişimlerinde çok önemli derecede değişme görölmemiştir. Yüksek derişimlerde diğer metallerin var olmasına rağmen sentezlenmiş p(n-HMA-ko-ATU) kopolimer hidrojjellerinin altın iyonuna oldukça duyarlı olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 4.2. Aynı başlangıç derişimlere sahip Au (III) ve diğer metallerin absorpsiyondan önceki ve sonraki derişimleri

Metal iyon	Absorpsiyondan önce (mg L⁻¹)	Absorpsiyondan sonra (mg L⁻¹)
Au	9.64 ± 0.25	0.94 ± 0.17
Cu	9.52 ± 0.92	9.52 ± 0.82
Co	9.24 ± 0.38	9.11 ± 0.88
Ni	8.82 ± 0.74	8.82 ± 0.43
Fe	8.74 ± 0.62	8.74 ± 0.91

Çizelge 4.3. Farklı başlangıç derişimlere sahip Au (III) ve diğer metallerin absorpsiyondan önceki ve sonraki derişimleri

Metal iyon	Absorpsiyondan önce (mg L⁻¹)	Absorpsiyondan sonra (mg L⁻¹)
Au	6.44 ± 0.60	0.95 ± 0.04
Cu	724 ± 0.70	724 ± 0.86
Co	990 ± 0.90	989 ± 0.62
Ni	827 ± 0.15	827 ± 0.68
Fe	942 ± 0.30	941 ± 0.92

4.5. Desorpsiyon Çalışmaları ve p(n-HMA-ko-ATU) Hidrojelinin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Gerçek uygulama alanlarında herhangi bir absorbent materyalin desorpsiyonu ve tekrar kullanılabilirliği en önemli sınırlamalardan biridir. Bu yüzden p(n-HMA-ko-ATU) kopolimer hidrojellerinin altın absorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.4. 'te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi aynı hidrojel için 5 kez absorpsiyon ve desorpsiyon yapılarak ve eşitlik 3.3. ten yararlanılarak desorpsiyon oranı % 98 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hidrojel için altın iyonu absorpsiyonunda tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

Çizelge 4.4. Altın (III) iyonu absorpsiyonu ve desorpsiyonu

Kullanım Sayısı	Absorpsiyon (mg L ⁻¹)	Desorpsiyon (mg L ⁻¹)	Desorpsiyon Oranı %
1	9.61	9.60	99.89
2	9.58	9.56	99.79
3	9.56	9.54	99.79
4	9.60	9.53	99.27
5	9.60	9.50	97.91

4.6. Altın Madeninden Altın Miktarının Belirlenmesi ve Altın Kazanılması

P(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin potansiyel uygulama alanını incelemek için altın filizi kullanılarak test edilmiştir. Farklı Au miktarına sahip üç adet altın filizi numunesi GF AAS'de ölçülmüştür. Çizelge 4.5. te sonuçlar sunulmuştur.

Çizelge 4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinden yararlanılarak üç farklı altın filizinden altın miktarının belirlenmesi

Örnek A(mg/kg)	Örnek B(mg/kg)	Örnek C(mg/kg)
72.65 ± 1.26	16.63 ± 0.706	4.48 ± 0.45

Örnek A, 200 mL pH 1 ayarlanmış çözelti içerisinde hazırlanarak ve bu çözelti içerisine 12.5 mg p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojel atılarak 48 saat boyunca altın absorpsiyonu yapılmıştır. Çözelti içerisinde altın miktarı belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlara göre toplam 0.073 mg altın örneğinden 0.038 mg altın iyonu absorbe edilmiştir. Bu absorplanan miktar hidrojin kapasitesinin çok çok altında olduğu görülebilir.

5. SONUÇ

Farklı mol oranlarında p(n-HMA-ko-ATU) hidrojellerinin sentezinin ve karakterizasyonunun gerçekleştirildiği, elde edilen hidrojellerin altın iyonuna seçimli absorpsiyonunun incelendiği ve bu tez çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

- i. Hidrojeller, n-HMA ve ATU monomerlerinin varlığında MBA çapraz bağlayıcısının, APS başlatıcı sistemi kullanılarak su içerisinde serbest radikal polimerleşme tepkimesi ile sentezlenmiştir.
- ii. Sentezlenmiş hidrojellerde ilk saatlerde hızla şişme kaydedilirken sonraki on saat civarındaki zaman diliminde şişme yavaşlamış ve yaklaşık yirmi saatten sonraki zaman diliminde ise şişmenin sabit kaldığı görülmüştür. % Şişme değerinin sabit kaldığı bu süre, daha sonra yapılan deneylerde denge şişme süresi olarak kullanılmıştır. Yapılan deneylerde en yüksek şişme p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeline, en düşük şişme ise p(n-HMA) hidrojeline gözlemlenmiştir.
- iii. P(n-HMA-ko-ATU)(1:1), P(n-HMA-ko-ATU)(2:1), P(n-HMA-ko-ATU)(3:1), P(n-HMA-ko-ATU)(4:1) hidrojellerinin şişme özellikleri karşılaştırıldığında, ATU miktarının artışı ile şişme yüzdeleri artışının doğru orantılı olduğu görülmüştür.
- iv. pH değişimlerinden etkilenen p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeli yüksek pH' lar da daha çok şişerken düşük pH' lar da daha az şişmektedir. Yani pH'ın azalmasıyla ortamdaki hidrojen iyon derişimi artar ve bu da hidrojeldaki amino gruplarının protonlanmasına sebep olur. Bu durum jelin normalden daha az şişmesine neden olur. pH 13' e yaklaştıkça hidrojelin hidrojen bağ kapasitesi artışına bağlı olarak şişme oranı da artar (% 972). p(n-HMA) hidrojelinin p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojeline oranla en yüksek pH (13) te bile daha az şiştiği gözlemlenmiştir.

- v. Bu çalışmada hazırlanan sistemlerin yapısal karakterizasyonlarının FT-IR spektrumları, Elementel analiz ve Termogravimetrik Analizi (TGA) alınarak yapılmıştır.
- vi. Kopolimerin FT-IR spektromunda, 3100-3600 cm^{-1} aralığında nHMA monomerinden gelen -OH ve -NH gerilmesinden kaynaklanan geniş bant yanında ATU monomerine ait 3437 cm^{-1} (-NH₂) ve 3224 cm^{-1} (-NH) olmak üzere yeni iki pik görülmektedir. 1625-1650 cm^{-1} ve 1526 cm^{-1} de her iki monomerden gelen pikler aynı bölgeye düşmektedir. 1434 ve 926 cm^{-1} de =CH ait olan piklerin şiddetinde ciddi bir azalma olduğu düşünülmektedir.
- vii. Teorik hesaplamalara göre ATU içerikli kopolimerik hidrojellerde ATU miktarı arttıkça kükürt miktarında çok az bir artış gözlemlenmiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında ise ATU içerikli kopolimerik hidrojellerde ATU miktarı arttıkça kükürt miktarında çok az bir artış gözlemlenmiştir. Yani kopolimerik hidrojellerinin içinde sınırlı miktarda ATU polimerize olmuştur. Maksimum kükürt içerikli p(n-HMA-ko-ATU) hidrojelinde kütlece % 2.77 ± 0.25 olarak elde edilmiştir.
- viii. TGA termogramında p(n-HMA) homopolimerin 148 °C - 447 °C sıcaklıkları arasında kütle kaybı % 80 olarak görülmüştür. p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) kopolimerinde ise 170 °C - 477 °C sıcaklıkları arasında kütle kaybının % 74 olduğu gözlemlendi. Her iki termogram arasındaki % 6 lık farkın ATU olduğu sonucuna varılabilir.
- ix. pH 1'de kuru hidrojinin gram başına 76.88 mg Au (III) iyonu absorpladığı görülmüştür. Yani Au (III) iyonu absorpsiyonu en düşük pH değerinde maksimum absorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. pH arttıkça Au (III) iyonu absorpsiyonunda azalmaktadır.
- x. Elde edilen veriler göre farklı pH aralıklarında absorplanan gümüş iyonu miktarları arasında neredeyse bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Maksimum absorplanan gümüş miktarı pH 7' de 6.73 mg/g olarak belirlenmiştir.
- xi. Herbiri 10 mg L⁻¹ konsantrayonda olan Fe (III), Co (II), Ni (II),Cu (II) ve Au (III) gibi metal iyonlarından 100 mL'lik bir karışım hazırlanmış ve p(n-HMA-ko-ATU) hidrojinin altın iyonunu seçimli absorpsiyonu incelenmiştir. Au (III)

iyonları $9.64 \pm 0.25 \text{ mg L}^{-1}$ den $0.94 \pm 0.17 \text{ mg L}^{-1}$ 'e inmiştir. Diğer metallerin derişimlerinde kayda değer bir azalma görülmemiştir.

- xii. Ayrıca p(n-HMA-ko-ATU) hidrojjellerinin Au (III) iyonuna seçimli olduğunu daha iyi tanımlamak için diğer metallerin derişimleri altın iyonu derişiminden yaklaşık olarak 100 kat daha derişik 100 mL'lik bir karışım çözeltisi hazırlanmıştır. Karışımında bulunan Au (III) iyonlarının derişimi $6.44 \pm 0.60 \text{ mg L}^{-1}$ den $0.95 \pm 0.04 \text{ mg L}^{-1}$ 'e düşmüştür. Diğer metallerin derişimlerinde önemli derecede bir değişme görülmemiştir.
- xiii. Aynı hidrojjelin ardışık olarak 5 kez absorpsiyon ve desorpsiyonu yapılarak desorpsiyon oranı % 98 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hidrojjelin altın iyonu absorpsiyonunda tekrar tekrar kullanılabilirliğini de görüldü.
- xiv. Farklı Au miktarına sahip üç adet altın filizi numunesi AAS'nin grafit fırınında altın miktarı belirlendi. Ayrıca örnek A çözeltisi içerisinde altın absorpsiyonundan elde edilen sonuçlara göre toplam 0.073 mg altın örneğinden 0.038 mg altın absorpsiyonu gerçekleşti.

Yapılan tüm çalışmalardan elde ettiğimiz sonuçlar gösterdi ki; sentezlenen kopolimer hidrojjeller, altın kazanımı proseslerinde çevre dostu ve ekonomik olmaları sebebi ile siyanüre oranla daha avantajlıdır. Dolayısı ile sentezlenen kopolimer hidrojjellerin siyanür kullanılmaksızın altın elementine yüksek seçicilik gösteren absorplayıcılar olarak altın endüstrisinde potansiyele sahiptir.

KAYNAKLAR

- Adams, M. D., 2005. *Advances In Gold Ore Processing*, first edi. , Elsevier B.V., The Netherlands, 1028.
- Ağaçkanlı, S., 2006. *Poli [N,N-(diethylamino)etil metakrilat-ko-N,N-dimetilakrilamid] hidrojelleri ve degisik pH degerlerine sahip yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme*.(Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akçakaya, İ., 2005. *İyonik poli (N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları*.(Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aras, S., 1998. *İyonlaşabilen Gruplar İçeren N-izopropilakrilamid Kopolimer Jellerinin Sentez ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans tezi).İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Asıl, D., 2006. *Kitosan-Polikrilik Asit-Polisitronik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanazol Salım Davranışlarının İncelenmesi* (Yüksek Lisans tezi). GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ayman, M., Arndt, K.F., 1994. New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels. *Macromolecules*, **14**: 671-674.
- Balasubramanian, S. K., Yang, L.M., Yung, L.Y.L., Ong, C.N., Ong, W.Y., Yu, L.E., 2010. Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles. *Biomaterials*. **31**: 9023-9030
- Bang S., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Removal of Arsenic from Groundwater by Granular Titanium Dioxide Adsorbent . *Chemosphere*, **60** (3): 389-397.
- Barakat, M.A., Sahiner, N., 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *Journal of Environmental Manageme*, **88**: 955-961
- Basan, S., 2001. *Polimer kimyası*. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, No: 88, Sivas, 367.
- Bromberg, L.E., Ron, E.S., 2003. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Medicine* **39**(2): 19-24.
- Chang, X., Su, Q., Liang, D., Wei, X., Wang B., 2002. Efficiency and application of poly(acryldinitrophenylamidrazone-dinitroacrylphenylhydrazine) chelating fiber

- for pre-concentrating and separating trace Au(III), Ru(III), In(III), Bi(III), Zr(IV), V(V), Ga(III) and Ti(IV) from solution samples. *Talanta*, **57** : 253–261
- Cumbal, L., SenGupta, A., 2005. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron (III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect. *Environmental Science and Technology*, **39** (17): 6508-6515.
- Çiçek, H., 1998. *Poliakrilat bazlı hidrojel matrislerin sentezi ve enzim immobilizasyonunda kullanımı* (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- De Marco, M., Sen Gupta, A., Greenleaf, J., 2003. Arsenic Removal Using a Polymeric/Inorganic Hybrid Sorbent. *Water Research*, **37** (1): 164-176.
- Donia, A.M., Atia, A.A., Elwakeel, K.Z., 2005. Gold (III) recovery using synthetic chelating resins with amine, thio and amine/mercaptan functionalities. *Separation Science and Technology*. **42**: 111–116
- Döker, S., Çelikbıçak, Ö., Doğan, M., Salih, B., 2006. Recovery and pre-concentration of gold onto poly((N-(Hydroxymethyl)methacrylamide)–1-allyl-2-thiourea) hydrogels synthesized by gamma radiation. *Microchemical Journal*, **84** : 80–87.
- Economy, J., Dominguez, L., Mangun, C., 2002. Polymeric Ion – Exchange. *FibersIndustrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (25): 6436-6442.
- English, A.E., Tanaka, T., Edelman, E.R., 1998. Polymer and Solution Ion Shielding in Polyampholytic Hydrogels. *Polymer*, **39**: 5893-5897.
- Fang, J., Chen, J., Leu Y., Hu J., 2008. Temperature-Sensitive Hydrogels Composed of Chitosan and Hyaluronic Acid as Injectable Carriers For Drug Delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **68** (3): 626-636.
- Gomes, C.P., Almeida, M. F., Loureiro, J. M., 2001. Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology*, **24**: 35–57.
- Gong, B., Liu, Y., Li, J., Lin, T., 1998. Comparison of chemical modifiers used for the determination of gold in ores by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **362**: 247-251
- Gross, E., Asscher, M., 2010. Structure-Reactivity Correlations in Pd-Au Bimetallic Nanoclusters. *Langmuir*, **26**: 16226–16231
- Hassama, S., Boab, D., Benignia, P., Rogeza, J., 2010. Critical assessment and optimization of the Ag–Au–Pbsystem. *Thermochimica Acta*, **510**: 37–45

- Hoffman, A.S., 2002. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**: 3-12.
- Huglin, M.B., Liu, Y., Velada, J.L., 1997. Thermoreversible Swelling Behaviour of Hydrogels Based on N-isopropylacrylamide with Acidic Comonomers. *Polymer*, **38**: 5785-5791.
- Iglesias, M., Antico, E., Salvado, V., 1999. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. *Analytica Chimica Acta*, **381**: 61-67
- Jermakowicz-Bartkowiak, D., Kolarz, B., 2002. Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups. *European Polymer Journal*, **38**: 2239–2246
- Kavaklı, C., Malcı, S., Tuncel, S., Salih B., 2006. Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-CMS-DVB) microbeads. *Reactive & Functional Polymers*, **66** : 275–285.
- Kılıc, A.G., Malcı, S., Çelikbıçak, Ö., Sahiner, N., Salih, B., 2005. Gold recovery onto poly(acrylamide-allylthiourea) hydrogels synthesized by treating with gamma radiation. *Analytica Chimica Acta*, **547**: 18–25
- Kinoshita, T., Ishigaki, Y., Nakano, K., Yamaguchi, K., Akita, S., Nii, S., Kawaizumi, F., 2006. Application of acrylate gel having poly(ethylene glycol) side chains to recovery of gold from hydrochloric acid solutions. *Separation Science and Technology*, **49**: 253–257
- Lee, E., Kim, B., 2011. Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel microparticles as a biological on–off switch. *Polymer Bulletin* , **67**: 67–76
- Lorenzo, C.A., Concherio, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y., 2005. Temperature-Sensitive Chitosan-Poly(Nisopropylacrylamide) Interpenetrated Networks with Enhanced Loading Capacity and Controlled Release Properties. *Journal of Controlled Release*, **102**: 629- 641.
- Milašinović, N., Krušić, M. K., Knežević-Jugović, Z., Jovanka, F., 2010. Hydrogels of N-isopropylacrylamide Copolymers with Controlled Release of a Model Protein. *International Journal of Pharmaceutics*, **383**: 53-61.

- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A., Dan, N., 2004. Controlling the Collapse/Swelling Transition in Charged Hydrogels. *Biomaterials*, **25**: 4345-4353.
- Ozay, O., Aktas, N., Inger, E., Sahiner, N., 2011. Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride. *Intentional journal o f hydrogen energy* **36**: 1998-2006.
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Kubilay, S., Aktas, N., Sahiner, N., 2010. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, **260** : 57–64
- Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., Sahiner, N., 2009. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *water research* **43**: 4403–4411
- Özcan, İ. ve Özer Ö., 2009. Geleceğin Polimerleri: Çevresel Faktörlere Duyarlı Akıllı polimerler. http://www.tfdkfcg.org/newsletter/200910/tfd_kfcg_200910.html. Türk Farmakoloji Derneği Klinik Farmakoloji Çalışma Grubu, Ankara. Erişim tarihi: 01 Haziran 2011
- Paszti, Z., Hakkell, O., Keszthelyi, T., Berkò, A., Balázs, N., Bakò, I., Gucci, L., 2010. Interaction of Carbon Monoxide with Au(III) Modified by Ion Bombardment: A Surface Spectroscopy Study under Elevated Pressure. *Langmuir*, **26**: 16312–16324
- Pelton, R., 2000. Temperature-Sensitive Aqueous Microgels. *Advances in Colloid and Interface Science*, **85**: 1-33.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **50**: 27-46.
- Qiu, Y., Park, K., 2001. Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **53**: 321-339.
- Sánchez, J.M., Hidalgo, M., Salvadó, V., 2001. The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms Equilibrium and kinetic characterisation. *Reactive & Functional Polymers* **46**: 283–291
- Sahiner, N., Çelikkıçak, Ö., Malcı, S., Kantoğlu, Ö., Salih, B., 2006. Characterization of Poly(N-(hydroxymethyl)methacrylamide-ATU) Hydrogels Synthesized by γ Radiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **99**: 1657–1664

- Sahiner, N., Ilgin, P., 2010a. Synthesis and Characterization of Soft Polymeric Nanoparticles and Composites with Tunable Properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **48**: 5239-5246
- Sahiner, N., Ilgin, P., 2010b. Multiresponsive polymeric particles with tunable morphology and properties based on acrylonitrile (AN) and 4-vinylpyridine (4-VP). *Polymer*, **51**: 3156-3163
- Sahiner, N., Ozay, O., 2011. Responsive tunable colloidal soft materials based on p(4-VP) for potential biomedical and environmental applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **378**: 50–59.
- Saitoh, T., Akita, S., Torii, T., Hiraide, M., 2001. Selective concentration of gold in water to a polystyrene-embedded fiber disk with polyoxyethylene(10)-*p*-isononylphenyl ether. *Journal of Chromatography, A*. **932**: 159–163
- Saraydin, D., Isikver, Y., Şahiner, N., 2001. Uranyl ion binding properties of poly(hydroxamic acid)hydrogels. *Polymer Bulletin*, **47**: 81–89.
- Schacht, E.H., 2004. Polymer chemistry and hydrogel systems, *Third International Conference on Radiotherapy Gel Dosimetry, Journal Of Physics: Conference Series 3*, 13-19 Eylül, Belçika. 22-28.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K., Matsubara, Y., 2002. Stimulus Responsive Drug Release from Polymer Gel. Controlled Release of Ionic Drug from Polyampholyte Gel. *Radiation Physics and Chemistry*, **64**: 331-336.
- Swami, S.N., 2004. *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies* (doktora tezi). University of Western Sydney New South Wales, Australia.
- Şahiner, N., 1997. *Amidoksim esaslı polimerik ağ yapıların hazırlanması ve uranil iyonunu tutmasında kullanımı*. (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şahiner, N., 2008. Hydrogels of Versatile Size and Architecture for Effective Environmental Applications, *Turk. J. Chem*, **32**: 113 – 123.
- Şahiner, N., Malcı, S., Çelikbıçak, Ö., Kantoğlu, Ö., Salih, B., 2005. Radiation synthesis and characterization of new hydrogels based on acrylamide copolymers cross-linked with 1-allyl-2-thiourea. *Radiation Physics and Chemistry*, **74**: 76-85

- Şahiner, N., Pekel, N., Güven, O.,1998. Radiation Synthesis of N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Acrylonitrile interpenetrating Polymer Networks and Their Use in Uranium recovery from Aqueous Systems. *Radiation Physics and Chemistry*. **52**: 271-276.
- Tanaka, T., 1985. Phase transition in polymer gels. *Scientific American*, **7**: 110-112
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B.M.,2005. Anticancer drug release poli(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, **73**: 340-345.
- Turan, E., 2005. *Sıcaklık duyarlı poli(N-t-bütüilakrilamit-ko-akrilamit) hidrojellerinin şişme davranışlarına çapraz bağlayıcı türü ve miktarının etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Üzüm, Ö.B., Kundakci, S., Karadag, E., 2009. Equilibrium Swelling Studies of Highly Swollen Acrylamide/Thiosinamine Hydrogels. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **48**: 152–157
- Vaaramaa K., Lehto J., 2003. Removal of Metals and Anions from Drinking Water by Ion Exchange. *Desalination*, **155** (2): 157-170.
- Wahl, P., Traußnig, T., Landgraf, S., Jin, H.J., Weissmüller, J., Würschum, R., 2010. Adsorption- driven tuning of the electrical resistance of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics*. **108**: 073706-6
- Wang, D., Hill, D.T., Rasoul, F.,Whittaker, A.K., 2011. A study of the swelling and model protein release behaviors of radiation-formed poly(N-vinyl 2-pyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, **80**: 207–212
- Xue, W., Champ, S., Huglin, M.B., 2001. New Superabsorbent Thermoreversible Hydrogels. *Polymer*, **42**: 2247-22500.

EKLER

EK 1. Sentezlenmiş hidrojelilerin sudaki şişmelerinin zamana karşı yüzde (%) değerleri

Zaman dk	P(nHMA)	P(nHMA-ko- ATU)(1:1)	P(nHMA-ko- ATU)(2:1)	P(nHMA-ko- ATU)(3:1)	P(nHMA-ko- ATU)(4:1)
5	32.85 ± 7.05	67.18 ± 9.48	71.76 ± 7.64	47.67 ± 4.35	48.30 ± 6.57
10	47.75 ± 3.96	90.35 ± 12.98	90.37 ± 7.54	69.21 ± 5.76	67.39 ± 6.44
15	55.39 ± 10.45	121.19 ± 21.64	107.99 ± 11.78	77.74 ± 2.93	76.81 ± 6.64
25	63.66 ± 7.65	150.99 ± 21.66	161.65 ± 29.07	98.76 ± 1.55	93.71 ± 10.97
40	74.47 ± 7.69	179.44 ± 14.19	175.42 ± 24.20	129.3 ± 7.17	120.2 ± 4.75
60	91.78 ± 16.39	232.66 ± 4.96	238.74 ± 21.06	157.3 ± 14.45	145.4 ± 2.74
85	112.0 ± 19.51	257.06 ± 11.37	262.34 ± 43.71	175.5 ± 9.18	162.3 ± 3.32
115	119.6 ± 17.28	284.12 ± 21.55	304.74 ± 20.53	201.9 ± 11.85	189.3 ± 4.82
150	136.6 ± 15.69	299.84 ± 19.82	305.47 ± 25.09	231.7 ± 12.34	205.7 ± 7.66
190	153.3 ± 15.11	350.36 ± 56.58	347.76 ± 68.14	242.0 ± 19.41	220.7 ± 9.17
235	161.4 ± 14.75	391.81 ± 47.73	352.11 ± 25.66	254.2 ± 23.95	225.8 ± 6.73
285	169.0 ± 12.28	407.79 ± 51.98	366.73 ± 24.48	266.2 ± 24.97	235.5 ± 8.16
340	174.2 ± 9.35	435.53 ± 32.02	387.71 ± 35.49	268.2 ± 30.33	237.4 ± 8.39
400	183.3 ± 10.51	444.79 ± 50.05	392.76 ± 30.12	274.5 ± 35.58	242.0 ± 6.91
465	185.7 ± 11.82	482.89 ± 59.37	420.33 ± 46.43	275.5 ± 31.65	242.9 ± 7.33
535	187.5 ± 11.82	491.28 ± 58.96	421.54 ± 26.89	278.4 ± 39.35	244.9 ± 6.64
580	188.5 ± 12.10	503.39 ± 57.32	431.05 ± 22.29	283.6 ± 34.97	248.3 ± 7.64
1190	195.9 ± 17.66	581.12 ± 9.40	431.21 ± 26.69	286.7 ± 32.83	249.7 ± 7.98

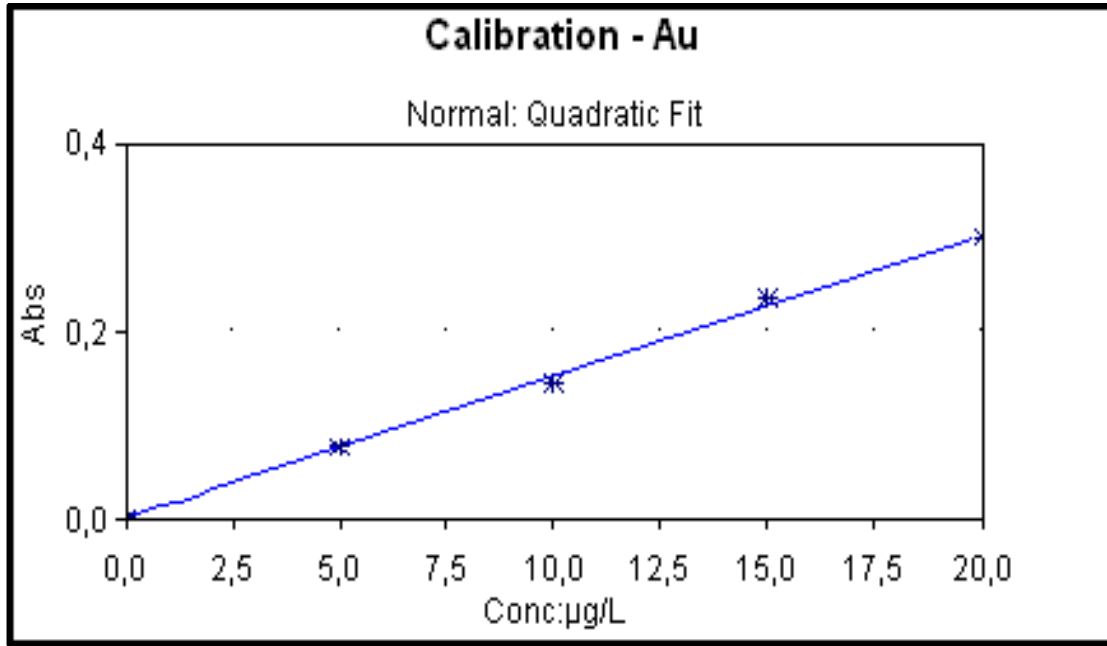
EK 2. p(n-HMA) ve p(n-HMA-ko-ATU)(1:1) hidrojellerinin farklı pH aralıklarında 24 saat süreyle şişme yüzde (%) değerleri

pH	P(nHMA)	P(nHMA-ko-ATU)(1:1)
1	167.9 ± 37.2	125.5 ± 44.7
3	152.2 ± 8.4	306.5 ± 18.7
5	148.8 ± 19.9	438.6 ± 16.6
7	170.9 ± 6.5	503.1 ± 12.3
9	199.8 ± 33.8	563.8 ± 64.7
11	227.7 ± 45.5	632.1 ± 26.6
12	221.6 ± 15.0	667.4 ± 19.3
13	358.3 ± 3.7	972.1 ± 60.5

EK 3. Absorpsiyon çalışmalarında Au (III) iyonunun AAS' de Grafit Fırını programı

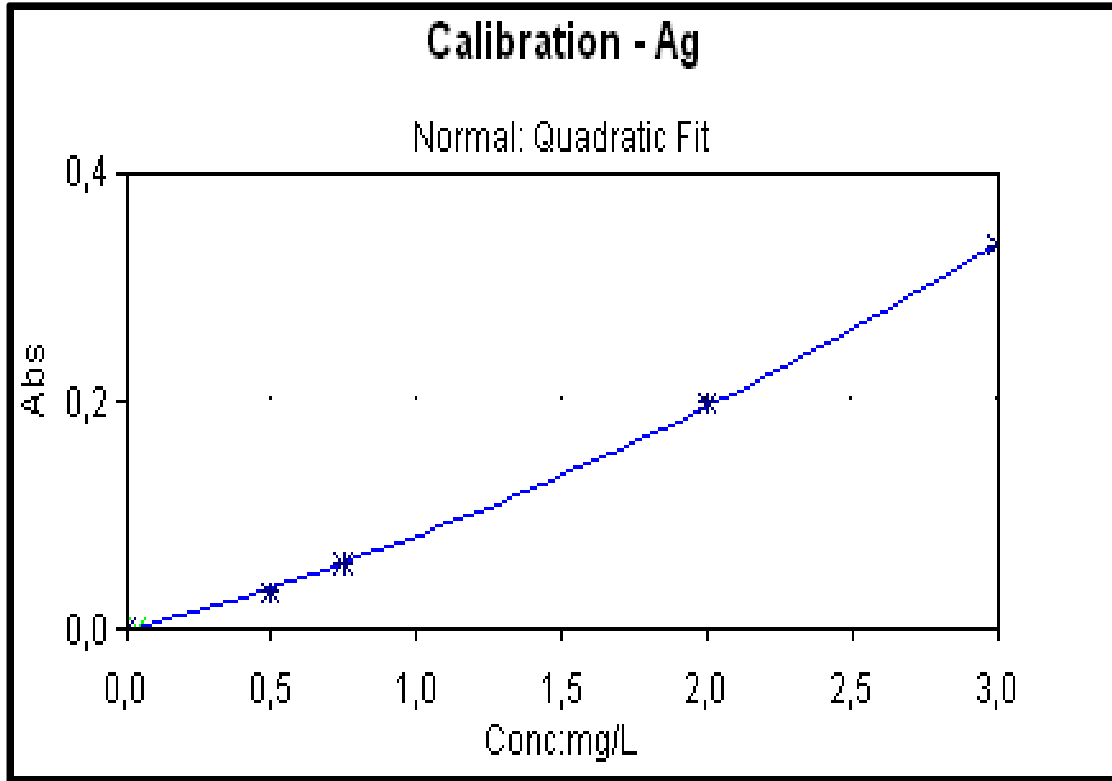
	Temp (°C)	Time (s)	Ramp (°C/s)	Gas Type	Gas Flow	RD	RS	TC	HL
1	100	30,0	10	2 Inert	0,2 L/min				
2	800	20,0	150	2 Inert	0,2 L/min				
3	1900	3,0	0	2 Inert	Off	✓		✓	
4	2500	3,0	0	2 Inert	0,2 L/min			✓	
5	0	0,0	0	2 Inert	Off				
6	0	0,0	0	2 Inert	Off				
7	0	0,0	0	2 Inert	Off				
8	0	0,0	0	2 Inert	Off				
9	0	0,0	0	2 Inert	Off				

EK 4. Absorpsiyon çalışmalarında Au (III) iyonun kalibrasyon grafiği

**Calibration Details**

Conc	Signal	
0,0000	0,001	$Y = -6,0e-006x^2 + 0,01526x + 0,0002$
5,0000	0,077	Fit: 0,9979
10,0000	0,146	
15,0000	0,236	
20,0000	0,300	
Characteristic Conc: 0,2883		

EK 5. Absorpsiyon çalışmalarında Ag(I) iyonun kalibrasyon grafiği

**Calibration Details**

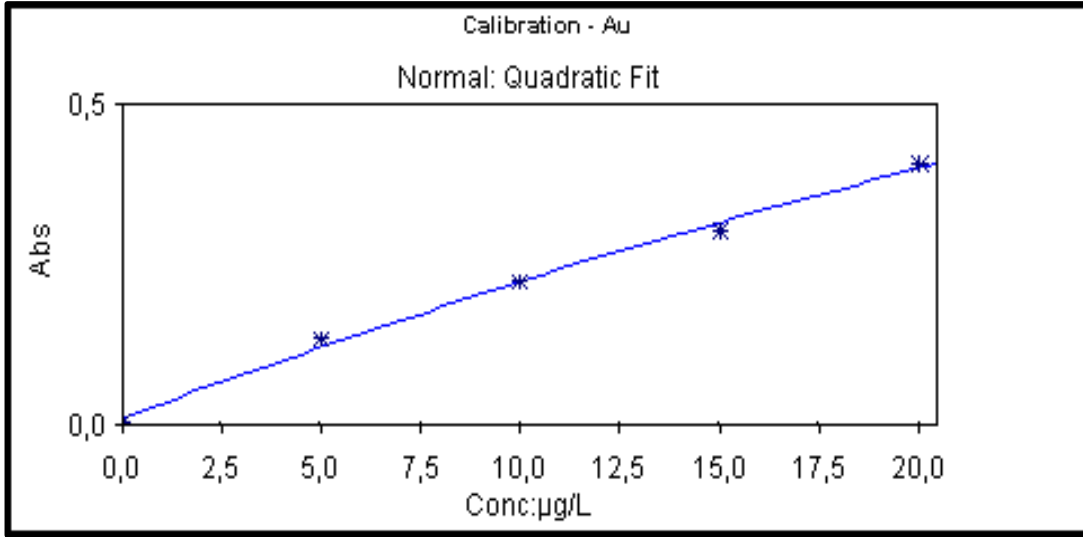
Conc	Signal
0,0000	0,000
0,5000	0,032
0,7500	0,056
2,0000	0,198
3,0000	0,337

$$Y = 0,014874x^2 + 0,06899x - 0,0028$$

Fit: 0,9995

Characteristic Conc: 0,0629

EK 6. Altın (III) iyonu desorpsiyon çalışmalarında 3 M HCl içinde 0.8 M Tiyöre'nin kalibrasyon grafiği



ÖZ GEÇMİŞ

Van'da 1983 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında Kimyager ünvanıyla bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2009 yılında Yüksek Lisans programına başladı.