



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**IPN YAPIDAKİ POLİMERLER ile ATIK SULARDAN AĞIR
METAL GİDERİMİ**

Gizem SEZEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. Danışman

Doç. Dr. Serkan EMİK

Haziran, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 22/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı' Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



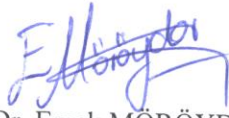
Prof. Dr. Tülin Banu İYİM (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR
DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Doç. Dr. Tuncer YALÇINYUVA
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin 52543 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana yol gösteren, sorunlara hemen çözüm getiren çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Tülin Banu İyim'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tez ve laboratuvar çalışmalarımın tüm aşamalarında bilgi, becerileri ve pratik çözümlerini benimle paylaşan, yüksek özveriyle bu çalışmanın ortaya çıkmasında bana her konuda destek olan Doç. Dr. Serkan Emik'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, aldığım her kararda daima yanımda olan ve emeklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim çok değerli annem Kıymet Sezen'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana gösterdiği yardım ve benimle paylaştığı eşsiz dostluğu için Nur Özparlak'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Gizem SEZEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. HİDROJELLER.....	2
2.1.1. Hidrojellerin Şişme Davranışları.....	3
2.1.2. Hidrojellerin Ağ Yapısındaki Etkileşimler	9
2.1.2.1. Van der Waals Etkileşimleri	9
2.1.2.2. Hidrofobik Etkileşimler.....	10
2.1.2.3. Hidrojen Bağları.....	11
2.1.2.4. Elektrostatik Etkileşim	12
2.1.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması	13
2.1.3.1. Hazırlama Yöntemleri Bakımından Hidrojeller	15
2.1.3.2. İçerdikleri Yan Gruplar Bakımından.....	16
2.1.3.3. Fiziksel Yapıları Bakımından Hidrojeller.....	17
2.1.3.4. Çapraz Bağları Bakımından Hidrojeller	19
2.1.3.5. Kaynakları Bakımından Hidrojeller	20
2.1.3.6. Su İçerikleri Bakımından Hidrojeller	21
2.1.3.7. Kimyasal Kararlılıkları Bakımından Hidrojeller	22
2.1.4. Hidrojellerin Kullanım Alanları.....	23
2.1.4.1. Su Kirliliğinin Önlenmesinde Hidrojel Kullanımı	24
2.1.5. Hidrojel Sentez Yöntemleri	25
2.1.5.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile Hidrojel Sentezi.....	25
2.1.5.2. Radikalik Zincir Polimerizasyonu ile Hidrojel Sentezi	27
2.2. İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ (IPN) YAPILI POLİMERLER.....	28
2.2.1. IPN Yapılı Polimerlerin Sentezi ve Kategorizasyonu.....	29

2.2.1.1.	<i>Eş zamanlı IPN Sentezi</i>	29
2.2.1.2.	<i>Ardışık IPN sentezi</i>	30
2.3.	AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ATIKSULARDA AĞIR METAL GİDERİMİ ..	31
2.3.1.	Ağır Metaller ve Çevre Kirliliği	31
2.3.1.1.	<i>Bakır</i>	34
2.3.1.2.	<i>Kurşun</i>	35
2.4.	ADSORPSİYON	37
2.4.1.	Adsorban Çeşitleri	38
2.4.2.	Adsorpsiyon Türleri	42
2.4.3.	Adsorpsiyon Kinetiği	44
2.4.4.	Adsorpsiyon İzotermi	49
2.4.4.1.	<i>Langmuir İzotermi</i>	51
2.4.4.2.	<i>Freundlich İzotermi</i>	54
2.4.4.3.	<i>Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi</i>	56
2.4.4.4.	<i>Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli</i>	57
2.4.4.6.	<i>P-Faktör İzoterm Modeli</i>	59
2.5.	ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARI UZAKLAŞTIRILMASINDA POLİMERİK ADSORBANLARIN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR ..	60
2.6.	ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARI UZAKLAŞTIRILMASINDA AKRİLİK BAZLI TAM-IPN YAPIDAKİ ADSORBANLARIN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	62
3.	MALZEME VE YÖNTEM	65
3.1.	KİMYASAL MADDELER	65
3.2.	CİHAZLAR	66
3.2.1.	Vakum Etüvü	66
3.2.2.	Sirkülasyonlu Su Banyosu	66
3.2.3.	Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi	66
3.2.4.	İndüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	66
3.2.5.	pH Metre	66
3.3.	YÖNTEMLER	67
3.3.1.	IPN Yapılı Polimerlerin Hazırlanması	69
3.3.2.	Sentezlenen Ürünlerin Metal İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları	69
3.3.2.1.	<i>Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi</i>	69
3.3.2.2.	<i>Adsorpsiyon İzotermi</i>	70
4.	BULGULAR	72

4.1. FTIR ANALİZLERİ.....	72
4.2. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER.....	75
4.2.1. Adsorpsiyon İzotermi	82
4.2.1.1. Langmuir İzotermi.....	90
4.2.1.2. Freundlich İzotermi.....	91
4.2.1.3. Dubinin Radushkevich Kaganer (DRK) İzotermi.....	92
4.2.1.4. Metal İyonları Yarışmalı Analiz Adsorpsiyon İzotermi	93
4.3. METAL İYONLARI ADSORPSİYON KİNETİKLERİ	98
4.3.1. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	102
4.3.1.1. Pseudo Birinci Mertebeden Hız Modeli	102
4.3.1.2. Pseudo İkinci Mertebeden Hız Modeli	102
4.3.1.3. Elovich Hız Modeli.....	103
4.3.1.4. Partikül İçi Difüzyon Hız Modeli	103
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	111
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Polimerik jel ağ yapının şematik gösterimi.	3
Şekil 2.2: Hidrojellerin şişme ve büzülme davranışı.	4
Şekil 2.3: Şişmiş hidrojel yapısındaki su molekülleri.	4
Şekil 2.4: Hidrojin ağ yapısındaki Van der Waals kuvvetleri.	10
Şekil 2.5: Hidrofobik ünitelerin sulu ortamdaki davranışları.	11
Şekil 2.6: Hidrojen Bağı.	12
Şekil 2.7: Hidrojen ve İyonik Bağlı Yapı.	18
Şekil 2.8: Fiziksel ve kimyasal hidrojeller.	19
Şekil 2.9: IPN yapıdaki hidrojel sentez durumlarının şematik gösterimi.	28
Şekil 2.10: Eş zamanlı IPN sentezi.	29
Şekil 2.11: Ardışık IPN sentezi.	30
Şekil 2.12: Selüloz, kitin ve kitosan yapıları.	39
Şekil 2.13: Aktif karbon gözenek yapısı.	41
Şekil 2.14: Moleküllerin katı bir yüzey üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu.	42
Şekil 2.15: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.	52
Şekil 2.16: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.	53
Şekil 2.17: Freundlich izotermi eğrisi.	56
Şekil 4.1: IPN yapıdaki AA/AAM ve AA/MAM ürünlerinin FT-IR spektrumları.	73
Şekil 4.2: IPN yapıdaki MA/AAM ve MA/MAM ürünlerinin FTIR spektrumları.	74
Şekil 4.3: IPN ürünlerin denge adsorpsiyon kapasitelerinin Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri konsantrasyonları ile değişimi.	77
Şekil 4.4: IPN ürünlerin denge adsorpsiyon kapasitelerinin yarışmalı Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri konsantrasyonları ile değişimi.	78
Şekil 4.5: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, AA/AAM ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri.	84
Şekil 4.6: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, AA/MAM ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri.	85

Şekil 4.7: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, MA/MAM ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri.....	86
Şekil 4.8: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, MA/AAM ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri.....	87
Şekil 4.9: Cu(II) metal iyonu içeren tüm IPN yapıların $R_L - C_0$ Langmuir izoterm grafikleri.	88
Şekil 4.10: Pb(II) metal iyonu içeren tüm IPN yapıların $R_L - C_0$ Langmuir izoterm grafikleri.	89
Şekil 4.11: Cu(II)-Pb(II) ikili sisteminde tüm IPN polimerlere ait Multi Extended (Genişletilmiş) Langmuir analizleri a) Cu(II) b) Pb(II).	96
Şekil 4.12: Cu(II)-Pb(II) ikili sisteminde tüm IPN polimerlere ait P-Faktör analizleri.....	97
Şekil 4.13: AAM/AA ürünü Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları adsorpsiyon kinetiği.....	100
Şekil 4.14: AAM/AA ürünü Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları adsorpsiyon kinetiği yüzde giderim oranları.	101
Şekil 4.15: Pseudo birinci mertebe modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.....	106
Şekil 4.16: Pseudo ikinci mertebe modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.....	107
Şekil 4.17: Elovich modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.	108
Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.....	109
Şekil 4.19: Adsorpsiyon kinetikleri için Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları bir arada Bt-t grafiği.	110

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Çözünen maddenin difüzyon türü.....	8
Tablo 2.2: Hidrojellerin farklı uygulama alanları.....	24
Tablo 2.3: Hidrojel sentezinde kullanılan monomer çeşitleri.....	26
Tablo 2.4: Atık ağır metaller ve kaynak endüstrileri.....	33
Tablo 2.5: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar.....	38
Tablo 2.6: R_L Sabiti değerleri ve geçerli izoterm tipleri.....	54
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	65
Tablo 3.2: Çalışmada elde edilen IPN ürünlerin besleme mol bileşimleri.....	69
Tablo 4.1: Tüm IPN yapılı ürünlerin tekli analiz, adsorpsiyon izoterm değerleri.....	79
Tablo 4.2: Tüm IPN yapılı ürünlerin yarışmalı analiz adsorpsiyon izoterm değerleri.....	81
Tablo 4.3: Tüm IPN yapıdaki ürünlerin Langmuir, Freundlich ve DRK izoterm sabitleri ...	83
Tablo 4.4: IPN ürünleri yarışmalı adsorpsiyon ‘Genişletilmiş Langmuir’ ve ‘P-Faktör’ İzoterm model verileri.....	94
Tablo 4.5: AA/AAm IPN ürünü ile gerçekleştirilen kinetik çalışma verileri.....	98
Tablo 4.6: Pseudo 1. Mertebe, Pseudo 2. Mertebe, Elovich ve Partikül içi difüzyon modeli deneysel kinetik adsorpsiyon verileri.....	105

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler

Açıklama

α	: $t = 0$ için adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dk)
a_L	: Langmuir izoterm sabiti
β	: adsorbatın kapladığı yüzeye ve kimyasal adsorpsiyona bağlı parametre
B_t	: F' 'e bağlı matematiksel fonksiyon
F	: Jelin t anında çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı
k	: Jelin ağ yapısına göre değişken sabiti
k_f	: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti (mg/g)(L/mg) ⁿ
k_1	: Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	: Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk ⁻¹)
k_{int}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg /g.dk ^{1/2})
K_L	: Langmuir izoterm sabiti
M_d	: Denge halindeki jelin içereceği çözücünün kütlesi
m_s	: Şişmiş polimerin sulu haldeki ağırlığı
m_k	: Polimerin kuru haldeki ağırlığı
M_t	: t anında jelin içereceği çözücünün kütlesi
n	: Çözücü difüzyon türünü belirten difüzyon üsteli
$1/n$	: Heterojenlik faktörü
η	: Freundlich sabiti
P_i	: P- Faktör oranı
R_L	: Langmuir dağılma sabiti
q_0	: Denge anında adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
q_e	: Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	: t anında birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı
Q_∞	: sonsuz zamanda adsorplanan madde miktarı
W_0	: Başlangıç kuru polimer kütlesi
W_d	: Şişmiş polimerin denge kütlesi
W_t	: t süre sonunda şişmiş polimer kütlesi
%S	: Denge halindeki yüzde şişme
t	: Süre (dk)

Kısaltmalar	Açıklama
AA	: Akrilik asit
AAm	: Akrilamid
AAS	: Atomik adsorpsiyon
AIBN	: Azobisisobutironitril
APS	: Amonyumpersülfat
C18A	: oktadesil akrilat
EPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı
FA	: Frontal Analiz
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
HCl	: Hidroklorik asit
HMMB	: Hybrid Method of Mass Balance (Hibrit Kütle Denge Metodu)
IAS	: Ideal Adsorbed Solute (İdeal Adsorbe Çözünen)
ICP-MS	: İndüktif Kapling Plazma (Kütle Spektrometresi)
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapı
KBr	: Potasyumbromür
MA	: Metakrilik asit
MAM	: Metakrilamid
MCV	: Method of Composition Velocity (Bileşim Hacmi Metodu)
MMC	: Method of Mezzanine Concentration (Ara faz Konsatrasyonu Metodu)
NMBA	: N,N'-metilenbisakrilamid
NaOH	: Sodyum hidroksit
PAAm	: Poliakrilamid
PBS	: Potasyumbisülfat
PPS	: Potasyumpersülfat
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
VAc	: Vinil asetat

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

IPN YAPIDAKİ POLİMERLER ile ATIK SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ

Gizem SEZEN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

II. Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK

Canlı yaşamı için hayati öneme sahip olan ancak endüstriyel atıklarla kirletilen su kaynakları, canlı sağlığına toksik etki gösteren bakır ve kurşun gibi metal iyonlarını içermektedir. Sağlık problemlerinin önlenmesi için atık suların ıslahı önemlidir. Ağır metal giderimi için, ters ozmos, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik proses teknikleri uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, çok seyreklik çözeltilerin içerdiği ağır metal iyonları giderimi için, iç içe geçmiş ağ yapılı yani IPN yapıda hidrojel sentezlenmiş ve etkinlikleri araştırılmıştır. Çalışmada, akrilik monomerlerden akrilik asit (AA), metakrilik asit (MA), akrilamid (AAm) ve metakrilamid (MAm) ile çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) kullanılarak metakrilik asit/akrilamid, akrilik asit/metakrilamid, metakrilik asit/metakrilamid ve akrilik asit/akrilamid yapılı, IPN yapıda polimerler sentezlenmiş ve sentezlenen bu polimerlerin çok seyreklik çözeltilerden Pb(II) (Kurşun) ve Cu (II) Bakır iyonlarını uzaklaştırmada adsorban olarak kullanımının etkinliği ve karakteristiği incelenmiştir.

Haziran 2016, 139 sayfa.

Anahtar kelimeler: IPN, Hidrojel, Ağır Metal, Bakır, Kurşun.

SUMMARY

M. Sc. THESIS

THE REMOVAL of HEAVY METALS FROM WASTE WATER by IPN TYPE POLYMERS

Gizem SEZEN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Tülin Banu İYİM

Co-Supervisor : Doç. Dr. Serkan Emik

As water, one of vital necessities for all living beings, is polluted by industrial heavy metal compounds such as copper and lead. For prevent health problems, cleaning waste water channels become more important. In general, various methods and technologies, such as reverse osmosis, chemical precipitation, ultrafiltration, adsorption, ion exchange, electrodialysis and biologic process etc. have been used to removal of heavy metal ions. In this study, for the removal of heavy metal ions from very dilute solution, acrylic based interpenetrating polymer networks, in short IPN structured hydrogels were synthesized and their adsorption activities investigated. For this purpose, in the presence of crosslinking agent N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) by using, acrylic acid (AA), methacrylic acid (MA), acrylamide (AAM) and methacrylamide (MAM) monomers; methacrylic acid /methacrylamide, methacrylic acid / acrylamide, acrylic acid / acrylamide, acrylic acid / methacrylamide based IPN structured polymers were synthesized and their efficiencies and characteristics in removal of Pb(II) (Lead) and Cu(II) (Copper) ions from very dilute solutions were investigated.

June 2016, 139 pages.

Keywords: IPN, Hydrogel, Heavy Metal, Copper, Lead.

1. GİRİŞ

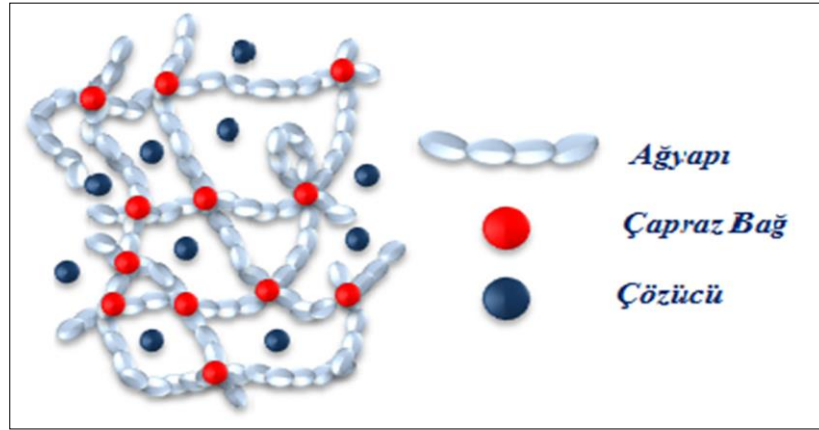
Çeşitli amaçlara hizmet eden kullanım suyunun atık suya dönüştüğünde temizlenmesi ve kirleticilerin uzaklaştırılması, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımı en az suyun eldesi kadar önem taşımaktadır. Çevre ve canlı sağlığını tehdit eden toksik maddelerin başında ağır metal iyonları gelmektedir. Bu sebeple, yeraltı ve yerüstü sularından toksik ve kirletici olan ağır metal iyonlarının giderimi, son yıllarda önemi gittikçe artan bir araştırma konusu haline gelmiştir. Dünya Sağlık Örgütü araştırmaları incelendiğinde, yüksek önemde ilgilenilmesi gereken metallerin başında bakır, krom, kurşun, çinko, nikel ve civa gelmektedir. Toksik metal kirleticilerin geneli, endüstri, makina ve metalurji sanayisinin atık veya yan ürünleridir. Ağır metal giderimi için, ters ozmos, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik prosesler gibi farklı teknikler uygulanabilmektedir. Bu tekniklerin içinden, adsorpsiyon en çok kullanılan metottur ve atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde aktif olarak kullanılmaktadır. Bu kirleticileri gidermek için ihtiyaç duyulan ucuz ve güvenli metod arayışı, iyon değişimi veya kompleksleşme yöntemiyle ağır metal iyonu giderimi sağlayan polimerik ve kopolimerik materyallerin gelişimini sağlamıştır. Araştırmalar adsorpsiyonun, ağır metal giderimi için hem ekonomik hem etkili bir alternatif yöntem olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu denemelerde kullanılacak hidrojellerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için, iki veya daha fazla polimerin tam iç içe geçmiş ağ yapı (IPN) hali tercih edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında akrilik monomerlerden akrilik asit, metakrilik asit, akrilamid ve metakrilamid ile çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid kullanılarak; AA/AAm, AA/MAm, MA/AAm ve MA/MAm yapılı IPN yapıda polimerler sentezlenmiş ve elde edilen bu polimerlerin çok seyreltik çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının (Cu(II) ve Pb(II)) yarışmalı ve yarışmasız giderimlerinde adsorban olarak kullanımı incelenerek adsorpsiyon karakteristikleri belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HİDROJELLER

Jel; çeşitli polimer zincirlerinin çapraz bağlar yapmak sureti ile bir araya gelmeleri sonucu oluşturduğu, üç boyutlu bir ağ yapıdan ve ihtiva ettiği çözücü moleküllerden oluşan çok bileşenli bir sistemdir. Polimer zincirlerinin hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle meydana getirdiği tersinir polimer ağ yapılar fiziksel jelleri oluştururken; birbirleriyle kovalent bağlar ile bağlanan polimer zincirlerinin meydana getirdiği üç boyutlu ağ yapılar ise kimyasal jelleri oluşturmaktadır. Sergiledikleri üstün birçok özellik ile yüksek teknoloji materyali olarak hayatımızda yer almakta olan polimerik jeller kısaca; birbirine çapraz bağlarla bağlanmış polimer zincirleri ve bu zincirler arasına girmiş çözücü moleküllerinden oluşan polimerik bir ağ yapı olarak ifade edilmektedir [1,2]. Hidrofilik polimer ağ yapısına sahip ve yapı içindeki su veya sulu çözücünden oluşan iki fazlı sistemdir [2,3]. Polimerin ağ yapısı, bir yandan adeta bir çeper gibi davranarak çözücünün jelin dışına akmasını önlerken, bir yandan da çözücü ağ yapının çökmemesini de sağlar. Genelde, jel yapıda fazla oranda çözücü ve buna karşılık az miktarda polimer bulunmasına rağmen, jelin ihtiyacı elastiki özellikleri sağlayan az miktarda polimer yeterlidir [4]. Su ile şişirilmiş, üç boyutlu ağ yapılı, katı, %20-95'i sudan oluşan hidrofilik bu yapılar bilimsel olarak hızla gelişmekte ve üzerine yoğun araştırmalar yapılmakta olan bir alandır. Bilim insanlarının hidrojele olan ilgisi; biyoyumlulukları ve bu sayede biyomoleküllerde molekül-içi etkileşimlere bağlı değişimlerini izleme ve anlama alanlarında model sistemler olmaları, yüksek su emme kapasiteleri, çevresel etmenlere göre hızlı hacim değiştirebilme yetenekleri ve hidrojel hallerinde kimyasal reaksiyonlara girebilmeleri sebebiyledir.



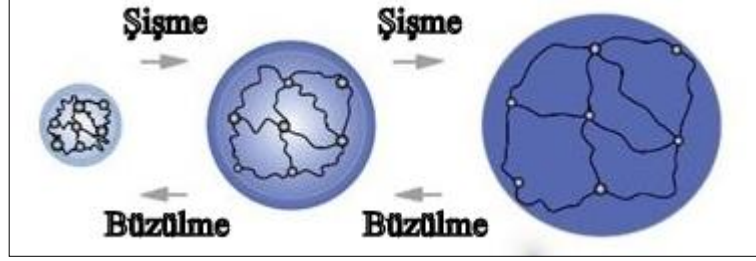
Şekil 2.1: Polimerik jel ağ yapının şematik gösterimi.

Polimer içerisindeki ağ yapısı, çapraz bağları sayesinde içinde bulunduğu çözücünde çözünmek yerine karakteristik bir özellik olarak şişme eğilimi gösterir. Jellerin şişme oranları, yapılarına ve içinde bulundukları çözücü ve çevresel ortam özelliklerine göre farklılaşmaktadır. Bu özellikler ayrıca jellerin endstriyel uygulamalarda da kullanım alanlarını özelleştirmekte ve ihtiyaca göre çeşitlendirmektedir [5]. Yaygın olarak hidrojel; biyolojik reseptör olarak ilaç salınım sistemlerinde, doku mühendisliğinde doku dejenerasyonunda, kozmetik uygulamalarda, tarım ve kontakt lens gibi farklı kullanım alanlarına sahiptirler.

2.1.1. Hidrojellerin Şişme Davranışları

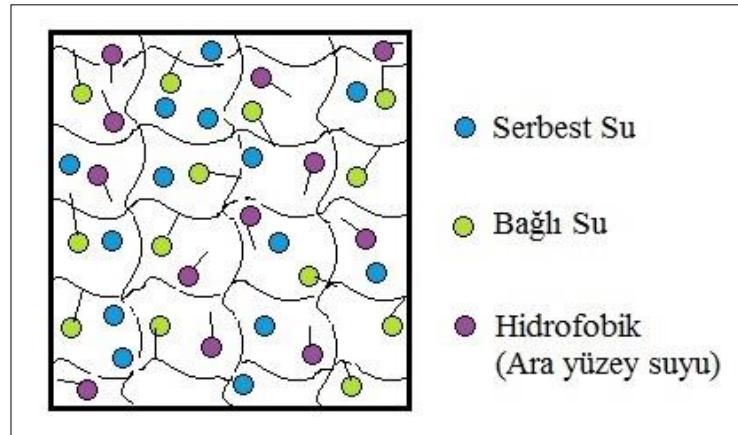
Polimer moleküllerinin birbirleriyle ya da çözücü molekülleriyle etkileşimi kovalent olmayan veya sekonder bağlar olarak da bilinen Van Der Waals kuvvetleri, hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları vasıtasıyla gerçekleşerek şişme ve büzülme davranışlarını ortaya çıkarmaktadır [2, 6, 7]. Eğer bir polimer çapraz bağlı yapıda ise, çözücü moleküller, zincirler arası kuvvetlerden sadece sekonder bağları yenebilir. Bu sayede (birincil) kovalent bağların ayrılmamasıyla polimer yapısı, çözücünün sıvı moleküllerini kendi yapısı içerisine absorplayarak şişer[8]. Jelin uğradığı bu hacim değişimi, polimer molekülleri arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin sonucu olarak gerçekleşir.

Polimer ağı yapıyı genişleten bu itme kuvvetleri ile büzülmesine neden olan çekme kuvvetlerinden hangisi daha baskın ise jel o yönde hareket etmektedir.



Şekil 2.2: Hidrojellerin şişme ve büzülme davranışı.

Özetle bir jeli hidrojel olarak adlandırmak için yapıda polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplar bulunuyor olması ve bu grupların su ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturuyor olması gerekmektedir. Hidrojelin bağladığı su molekülleri ile sarılan hidrofilik gruplar sayesinde jel şişme özelliği göstererek hacmini artırır. Yani esasında jelin muhteviyatındaki hidrofilik grupların çokluğu, şişme özelliği ile doğru orantılı bir rol oynamaktadır. Şişmiş bir hidrojel içerisinde 3 tip su bulundurabilir; bağlı su, ara yüzey suyu ve kütle (serbest) suyu. Bağlı su; polimerlerin polar grupları ile hidrojen bağları yapar. Ara yüzey suyu; polimerlerin sahip olduğu hidrofobik grup çevresinde toplanır. Kütle (Normal) suyu ise; polimerlerin boşluklarını doldurur ve polimer ile etkileşimde bulunmaz [9].



Şekil 2.3: Şişmiş hidrojel yapısındaki su molekülleri.

Şişme sürecinin ilk aşamasında polimerik jel, sıvı molekülleri ile kısa bir süre için bir arada bulunur ve jelin dış yüzeyi şişmeye başlar. Ardından polimer zincirleri birbirlerinden yeteri kadar uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri polimer içine difüze edilir ve jelin iç yüzeyi de şişmeye başlar. Jelin iç yüzeyine difüze edilen sıvı molekülleri aşamasında derişik bir polimer tabakası ile seyreltik bir çözelti tabakası bir arada bulunur. Zamanla bu iki tabakanın derişimleri birbirine eşitlenir. Çözücünün jele girme hızı ile jelden salınım hızının birbirine eşit olduğu bu durum polimer şişmesinde denge durumudur [10].

Jellerin şişmesine etki eden faktörlere bağlı olarak, şişme oranları da değişmektedir. Hidrojellerin yapılarında, -OH, -NH₂, -COOH, -COOR gibi polar ve su seven fonksiyonel gruplar bulunmaktadır [11]. Jelin yapısına ve içinde bulunduğu ortama bağlı olan bu faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Jel sentezinde kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonu (C_0) şişme ile ters orantılıdır. Başlangıç monomer konsantrasyonunun artması şişme oranını azaltmaktadır.
- Jel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak, çapraz bağ yoğunluğunun artması ile şişme oranı azalmaktadır. Çünkü çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile jel içerisindeki çapraz bağ noktaları arasında ünite sayısı azalmakta ve böylece şişmeyi gerçekleştirecek çözücünün jel içerisine gireceği boşluk miktarı azalmaktadır.
- Polimer ağ yapısı ile çözücü arasındaki etkileşimin boyutları önemlidir. İyi bir çözücünün kullanılması ile jelin şişmesi artmaktadır.
- Jel sentezinde kullanılan iyonik komonomer konsantrasyonuna bağlı olarak polimer ağ yapısı içerisinde yüklü ünitelerin konsantrasyonunun artması, ağ yapısı içerisindeki yüklü grupların birbirini itmesi ve ağ yapısının genişlemesine sebep olması ile şişmeyi arttırmaktadır.
- Solvent ve jel arasındaki iyonik ozmotik basınç farkı şişme oranının artmasını sağlamaktadır. Osmotik basınç sayesinde iyonik jeller, nötral jellere kıyasla çok daha yüksek şişme oranlarına ulaşırlar [12].

- Jellerin şişme oranı; sıcaklık, pH, elektriksel alan, çözücü bileşimi gibi faktörlere bağlı olarak da değişmektedir. Ancak jellerin dış faktörlere dayalı şişme özelliği gösterebilmesi için, moleküler yapılarında belirli gruplar veya bağlar içermek zorundadır. Örneğin, poliakrilamid hidrojjellerinin şişme oranı ortamın sahip olduğu pH değeri veya elektrolit varlığından pek etkilenmezken, polimerizasyon sırasında kullanılan su miktarından oldukça fazla etkilenmektedir [13].

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması oldukça önemlidir. Bu amaçla denge yüzde şişme (%S) değerlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ile şişme eğrileri oluşturulur [14].

%S değerleri;

$$\%S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2.1)$$

%S : Denge halindeki yüzde şişme

W_0 : Başlangıç kuru polimer kütlesi

W_t : t süre sonunda şişmiş polimer kütlesi

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Denge haline vardığında şişmiş hidrojel sahip olabileceği en yüksek şişme değere sahip olur.

Dengedeki hidrojel için denge sıvı içeriği formülü aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

$$DSI = \frac{W_d - W_0}{W_d} \quad (2.2)$$

DSI : Denge sıvı içeriği

W_d : Şişmiş polimerin denge kütlesi

W_0 : Başlangıç kuru polimer kütlesi

Şişme özelliğine sahip polimerlerin şişme kinetiği ise (2.3) eşitliği yardımıyla incelenmektedir.

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (2.3)$$

F : Jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı

M_t : t anında jelin içereceği çözücünün kütlesi

M_d : Denge halindeki jelin içereceği çözücünün kütlesi

n : Çözücü difüzyon türünü belirten difüzyon üsteli

k : Jelin ağ yapısına göre değişken sabiti

Difüzyon türünü bulabilmek için n parametresini bilmek gerekmektedir. Şişme kesri eşitliği lineer şekle getirildiğinde eşitlik son halini alır.

$$\ln F = \ln k + n \ln t \quad (2.4)$$

Bu eşitlik kullanılarak, $\ln F$ ve $\ln t$ değerleri arasında çizilen grafikteki doğru eğiminden (n) ve kesim noktasından ($\ln k$) gerekli kinetik parametrelere ulaşılmaktadır.

Fick yasaları, polimer ve kopolimer yapıların difüzyon türünü ortaya koyan en temel yasalardır. Su moleküllerinin adsorpsiyonu 1. Fick Yasası'nın, şişebilen IPN yapıda polimerlere uyarlanan Fick difüzyon kanunu ile açıklanır.

I. Fick difüzyonu (Durum I): Denge şişme düzeyine hızlıca erişilen, durulma hızının difüzyon hızından büyük olduğu türdür. Bu andaki şişme, $n= 0.5$ derecesindedir ve difüzyon sayesinde denetlenmektedir.

II. Süper durum II (Durum II): Birinci durumun tam tersi olarak, durulma hızının difüzyon hızından küçük olduğu difüzyon türüdür ve $n=1$ değerindedir.

III. Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (Durum III): Şişme düzeyine, hem durulmanın hem de difüzlenmenin eşdeğer oranda etki ettiği türdür ve n değeri, $0.5 < n < 1$ aralığındadır [15, 16].

Tablo 2.1: Çözünen maddenin difüzyon türü.

0.5	Fick difüzyonu
$0.5 < n < 1.0$	Fick olmayan tipte difüzyon
1.0	Süper Durum difüzyonu

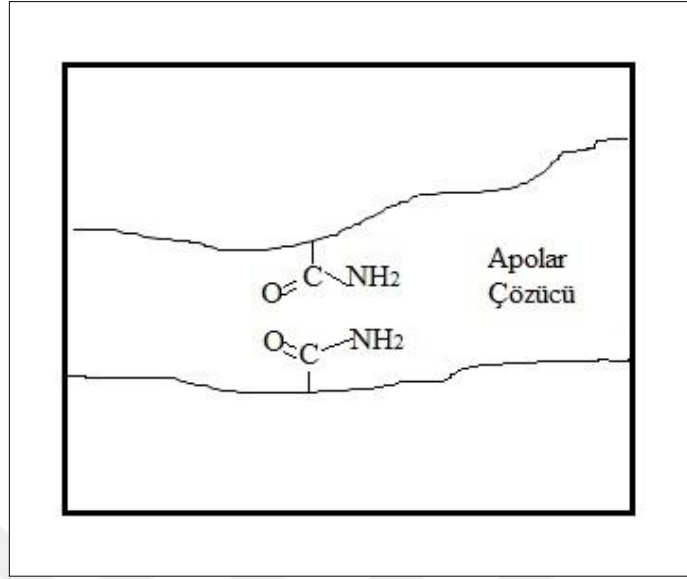
2.1.2. Hidrojellerin Ağ Yapısındaki Etkileşimler

Çözünmede esas rolü oynayan, polimer yapı içerisine suyu hapseden çapraz bağlardır. Çapraz bağ yapısının artması ters orantılı davranarak şişmeyi engeller ve şişmenin ihmal edilecek kadar az olmasını sağlar. Hidrojellerin ağ yapısına etki eden faktörler; Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, fiziksel etkileşimler, kimyasal bağlar ya da iyonik etkileşimler olarak sıralanabilir.

2.1.2.1. Van der Waals Etkileşimleri

Molekülün yapısındaki, elektronegatiflikleri farklı iki atom arasında meydana gelen polar kovalent bağlar sayesinde kalıcı dipol karakter oluşmaktadır. Bir atomun veya molekülün çevresinde bulunan elektronik yük dağılımında meydana gelen değişiklik Van der Waals etkileşimi olarak adlandırılmaktadır. Madde moleküllerinin kendi içinde çarpışmasının ardından, sahip oldukları yük dengesi bozulur ve oluşan anlık dipoller elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile zayıf Van der Waals bağlarını meydana getirirler. Oluşan bu yeni yük merkezleri, komşu moleküllerde de zayıf bir polarizasyona sebep olur ve meydana gelen dipoller birbirlerini "dispersiyon kuvveti" denen bir kuvvetle çekerler. Ayrıca polimer ağ yapı zincirleri üzerinde bulunan asılı gruplar arasında da oluşabilen Van der Waals kuvvetleri, polimer jelin zincirleri arasında bir çekim kuvveti de oluşturarak jelin büzülmesini sağlamaktadır [1].

Van der Waals etkileşimleri sıcaklık değişiminden oldukça etkilenmektedir. Örneğin yüksek sıcaklıkta moleküllerin kinetik enerjileri arttığından aralarındaki çekim kuvveti azalmaktadır. Aynı zamanda bu zayıf etkileşimler ozmotik basınçta yükselişe neden olduğundan, hidrojel yapının elastik şişme özelliğini tanımlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda şişme gösteren jel yapı, düşük sıcaklıklarda büzülme göstermektedir [17].



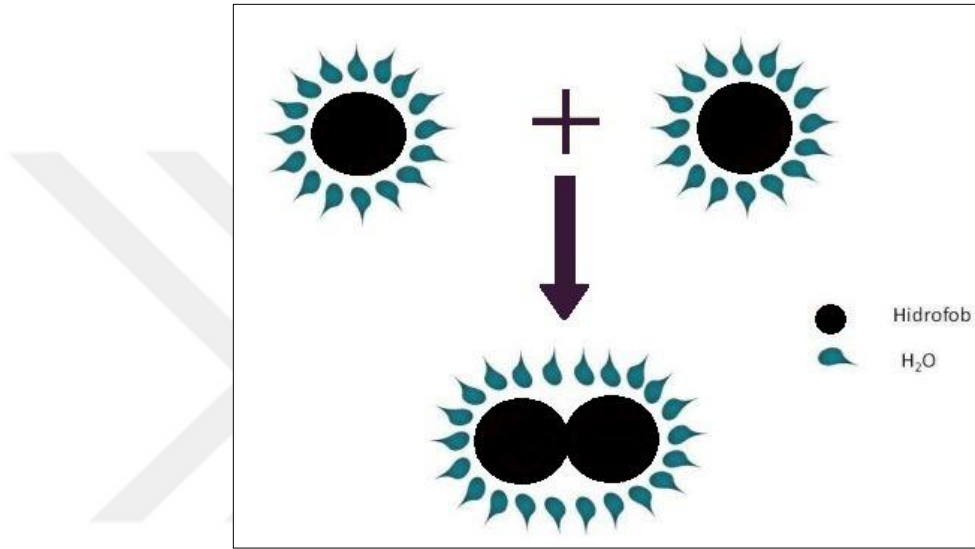
Şekil 2.4: Hidrojin ağ yapısındaki Van der Waals kuvvetleri.

2.1.2.2. Hidrofobik Etkileşimler

Polar veya iyonik gruplar içermeyen, apolar bileşikler su ile etkileşime girmezler. Suyu sevmeyen bu bileşikler “hidrofobik” olarak adlandırılır. Hidrofobik etkileşimler, su ile etkileşime giremeyen hidrofobik grupların, su ile temas halinde olan yüzeylerini azaltmak amacıyla su moleküllerinden kaçınarak, birbirleriyle etkileşime girmeleri olayıdır. Hidrofobik etkileşim de entalpi ve entropi kaynaklı bir durum olduğundan sıcaklık değişimlerinden etkilenir. Sıcaklık arttıkça hidrofobik grubu çevreleyen su molekülleri daha düzensiz bir yapıya geçtiğinden, hidrofobik gruplar birbirini daha çok çekme eğilimi gösterir. Bu durum artan belli bir sıcaklık derecesine kadar devam etmektedir, ardından hidrofobik etkileşimler bozulur. Ortamda sıcaklık azaldığında ise hidrofobik etkileşimler de buna bağlı olarak azalmaktadır. Sıcaklığa bağlılık bakımından, hidrofobik etkileşim, Van der Waals etkileşiminin tam tersi şekilde davranmaktadır [17].

Hidrofobik moleküller su içerisine bırakıldığında, su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kırılmakta ve bu moleküller her bir hidrofobik molekülün etrafını sarmaktadır. Ancak, hidrofobik ve su molekülleri arasında herhangi bir etkileşim gerçekleşmemektedir.

Su molekülleri arasındaki bağların kırılması ile sistemde bir enerji salınması gerçekleşir. Hidrofob moleküllerle etkileşime girmeyen su molekülleri ise kendi aralarında yeni hidrojen bağları oluştururlar. Böylece hidrofob moleküller daha düzenli bir yapı halini alarak sistemin entropisi azalır. Gibbs serbest enerji ifadesine göre de ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ΔG değeri pozitif olur. Böylece hidrofob moleküller ile su moleküllerinin bir araya gelmesinin enerji gerektiren bir olay olduğu gözlenmektedir [18].

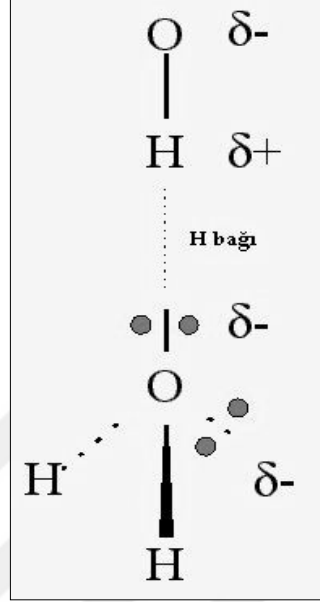


Şekil 2.5: Hidrofobik ünitelerin sulu ortamdaki davranışları.

2.1.2.3. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağı, en az bir hidrojen atomu içeren iki kuvvetli polar molekül arasında meydana gelen bağ çeşididir. Hidrojen bağı olarak adlandırılmasının sebebi ise bağın mutlaka bir hidrojen atomunu kapsamasından kaynaklanmaktadır. Genelde bu bağ, hidrojen atomlarının, flor, oksijen veya azot gibi elektronegatifliği yüksek atomlarla meydana getirdiği kuvvetli bir etkileşimdir. Bağ için moleküllerin birinin kısmi negatif ucu ile diğer molekülün kısmi pozitif ucu birbirine bağlanmaktadır. Hidrojen bağının sadece hidrojen atomu ile gerçekleştirilebilmesinin sebebi; diğer tüm atomların iç kabuk elektronlarının, atom çekirdeklerini perdelemesidir. Van der Waals bağlarından daha kuvvetli olan bu etkileşimlere en basit örnek; hidrojen bağları ile birbirine bağlanmış olan su molekülleridir. Hidrojellerde ise hidrofıl grup sayısı, su adsorpsiyonu ile doğru

orantılıdır. Bazı polimer ağ yapılarında, zincirdeki yan gruplardan dolayı meydana gelen hidrojen bağları hacim faz geçişine neden olmaktadır [19].



Şekil 2.6: Hidrojen Bağı.

Örneğin, Poliakrilamid (PAAm) hidrojel yapısı için, çok iyi bir çözücü olan su ile etkileşim, PAAm yapısının kendi polimer zinciriyle olan etkileşiminden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak PAAm hidrojelindeki zincirlerin etrafı su ile sarılmakta ve diğer zincirlerden uzaklaşmaktadır [20]. Ayrıca, hidrojen bağları ve hidrofobik özellikler sıcaklık değişimine bağlıdır. Değişen sıcaklık, farklı bir hidrofilik-hidrofobik dengenin oluşmasına sebep olur. Hidrofilik özellik gösteren şişmiş bir jel, sıcaklığın da etkisiyle hidrofobik özellikteki büzülmüş bir jele dönüşebilmektedir [21, 22].

2.1.2.4. Elektrostatik Etkileşim

İyonik bağ veya tuz köprüsü olarak da adlandırılan elektrostatik etkileşim, yüklü atom grupları arasında meydana gelmektedir. Bu etkileşimler sayesinde elektrik yüklü tanecikler arasında ortaya çıkan elektrostatik kuvveti, Coulomb yasası ile ifade etmek mümkündür. Coulomb Yasası'na göre; iki noktasal yükün arasındaki elektrostatik kuvvet yüklerin skaler çarpımıyla doğru, aralarındaki uzaklığın karesiyle ters orantılıdır. Bu iki

cismin yük işaretleri birbirinin aynısı ise birbirlerini iterler, eğer farklıysa birbirlerini çekerler. Bu yasanın geçerli olması için; yükler birbirine göre hareketsiz ve noktasal yük olmalıdır. Elektrostatik kuvvet ortamın dielektrik sabiti ile ters orantılıdır. Bu sebeple hidrofobik bir ortamda ortamın dielektrik sabitinin düşük olması nedeniyle etkileşim daha fazladır [23].

Hem anyonik hem de katyonik gruplar içeren polimerler poliamfolitlerdir. Pozitif ve negatif yüklü olabilen poliamfolitler, kısa mesafede birbirlerini iterlerken uzun mesafelerde birbirlerini çekerler. Aynı tür polimer yükler arasındaki elektrostatik etkileşim en etkin itme gücüdür. Nötr pH değerlerinde katyonların ve anyonların her ikisinin de iyonize olup birbirini çekmesi ile jel büzölmektedir. Düşük ve yüksek pH değerlerinde ise iyonize olan gruplardan biri nötralize olurken, diğeri iyonize olmakta ve böylece jel şişme özelliğı göstermektedir [24].

2.1.3. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Polimerik hidrojelleri, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağılı olarak sınıflandırmak mümkündür [25, 26, 27].

1. Hazırlama Yöntemleri Bakımından

- Homopolimer Hidrojeller
- Kopolimer Hidrojeller
- Çoklu Polimer Hidrojeller
- IPN (iç içe geçmiş ağı yapılı) Hidrojeller

2. İçerdikleri Yan Grup Özellikleri Bakımından

- Nötral (iyonik olmayan) Hidrojeller
- İyonik Gruplu Hidrojeller

- Anyonik (negatif yüklü) Grup İçeren Hidrojeller
- Katyonik (pozitif yüklü) Grup İçeren Hidrojeller
- Poliamfolitik Grup İçeren Hidrojeller

3. Fiziksel Yapıları Bakımından

- Amorf yapıdaki hidrojeller
- Yarı - kristalin yapıdaki hidrojeller
- Hidrojen bağ yapıdaki hidrojeller

4. Çapraz Bağları Bakımından

- Fiziksel Bağlı Hidrojeller
- Kimyasal Bağlı Hidrojeller

5. Kaynakları Bakımından

- Doğal kaynaklı hidrojeller
- Sentetik (yapay) kaynaklı hidrojeller

6. Su İçerikleri Bakımından

- Düşük (20-50 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller
- Orta (50-90 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller
- Yüksek (90-99.5 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller
- Süper absorban (>99.5 %) Hidrojeller

7. Kimyasal Kararlılıkları Bakımından

- Biyolojik olarak bozunabilir hidrojeller
- Biyolojik olarak bozunamayan hidrojeller

2.1.3.1. Hazırlama Yöntemleri Bakımından Hidrojeller

○ Homopolimer Hidrojeller

Bir polimer tek çeşit monomer biriminin ardarda tekrarlanması ile oluşuyorsa “homopolimer” adını alır. Örneğin; etilenden elde edilen polietilen gibi. Homopolimer yapıdaki hidrojeller de aynı tür hidrofilik monomerden oluşan çapraz bağlı yapılardır [28]. Poli(2-hidroksi etil metakrilat), poli(3-hidroksi propil metakrilat) içeren poli(hidroksi alkil metakrilat)’lar bu tür hidrojellere verilebilecek örneklerdendir. Kullanım alanlarının başında, kontrollü ilaç salım sistemleri, biyoteknolojik uygulamalar ve kontak lens yapımı gelmektedir [29].

○ Kopolimer Hidrojeller

İki farklı monomerin birleşimiyle meydana gelen polimer molekülü “kopolimer” adını alır; ardışık, blok ve düzensiz kopolimer olmak üzere üç şekilde sınıflanmaktadır. Kopolimer hidrojeller ise iki farklı monomerin çapraz bağlanarak sentezlendiği hidrojellerdir ve monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır [28]. Yapıyı meydana getiren çapraz bağlanma, kovalent veya iyonik olarak gerçekleşebilir. Kopolimerik hidrojellere örnek olarak poli(akrilamid-ko-akrilik asit) ve poli(hidroksi etil metakrilatko-metilmetakrilat) verilebilir [29].

○ Çoklu Polimer Hidrojeller

Üç ve daha fazla monomerin oluşturduğu hidrojel yapısıdır. Bu tür hidrojellere, hem pH değişikliklerine, hem de sıcaklığa duyarlı olan poli(N-izo-propilakrilamid-ko-akrilik asit-ko- hidroksi etilmetakrilat) ve poli(sodyum akrilat-ko-N-izopropil akril amid-ko-akril amid) hidrojelleri örnek olarak verilebilir [16, 26].

○ İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerik Hidrojeller (IPN)

İç içe geçmiş ağ yapısı; çapraz bağlanan iki polimerik örgünün fiziki birleşimiyle oluşmaktadır. Amaç ağ yapıların iç içe geçirilerek kendi bireysel özelliklerini koruyan

yeni bir yapı elde etmektir. İngilizcede “*Interpenetrating Polymer Network*” olarak adlandırılan “*IPN*” kısa adıyla anılan bu hidrojellerin sentezinde, çapraz bağlanacak polimerik örgülerden biri diğerinin varlığında sentezlenmeli veya çapraz bağlanmalıdır. Önce çapraz bağlı polimer hazırlanır ardından bu örgü hat, uygun monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilerek polimerizasyonu sağlanır [11, 30]. IPN yapıyı oluşturan iki polimerik örgünün arasındaki uyum, IPN oluşumunu olumlu yönde etkilerken, IPN yapıyı oluşturan polimerler arasında herhangi bir kimyasal bağlanma gelişmez. Bu sayede her iki polimer örgüsü de bireysel özelliklerini korurken istenilen şartlara uyum sağlayabilen yapılar elde edilir. Genel olarak çapraz bağlamada amaç, istenilen şartlara optimum uyumlu polimerler elde etmek olduğundan, başlangıç özelliğini koruma aranan ve bilinçli olarak uygulanan bir yöntemdir [11, 26].

2.1.3.2. İçerdikleri Yan Gruplar Bakımından

Hidrojelleri; nötral, anyonik ve katyonik olarak sınıflandırmak mümkündür. Hidrojellerin yapısında bulunan spesifik fonksiyonel gruplar onları fiziksel şartlara oldukça hassas bir hale getirirler. Bu jellerin şişme ve büzülme davranışları pH, sıcaklık, iyonik şiddete bağlıdır [30].

○ Nötral Hidrojeller

Yapısında yüklü grup bulundurmeyen homopolimer veya kopolimer halinde nötr hidrojellerdir. Bulundukları ortamın ozmatik basıncına göre şişme veya büzülme davranışı gösterirler [33].

○ İyonik Grup İçeren Hidrojeller

Bu tip hidrojeller, polielektrolitler olarak bilinirler ve iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Monomer yüklerine göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojel yapılar da mevcuttur [33]. Bu yapılar hem asidik hem de bazik spesifik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şartları sağlayan sulu ortamda iyonize

olarak jel içinde sabit yükler oluştururlar. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetleri sonucunda ağ yapısı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar.

Anyonik hidrojeller, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bu tip monomerlere akrilamid, krotonik asit, itakonik asit örnek olarak verilebilir [34, 35]. Katyonik hidrojeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinilpiridindir [33, 36].

2.1.3.3. Fiziksel Yapıları Bakımından Hidrojeller

○ Amorf Yapıdaki Hidrojeller

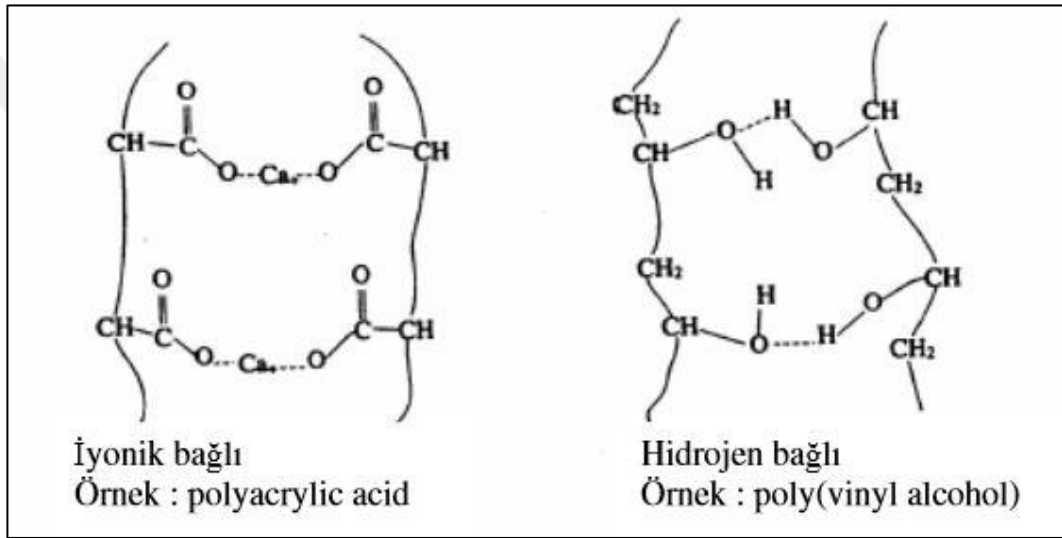
Amorf yapıdaki hidrojeller, makromolekül zincirleri rastgele dizilmiş, kalın, yapışkan sıvı yapılardır. Çapraz bağlı karboksimetil selüloz, pektin, modifiye nisasta, gibi hidrofilik polimerlerden elde edilebilmektedirler. Ayrıca çürük dokuların nem içeriğini artırarak hasarlı dokuların otoliz olmasını kolaylaştırırlar [37, 38].

○ Yarı-Kristalin Yapıdaki Hidrojeller

Kristalin yapıdaki hidrojeller, içerisinde makromolekül zincirlerinin düzenli dizildiği kristalit adı verilen yoğun bölgeler içerir. Suda şişen hidrojeller doğada genellikle düzenli bir yapıda bulunmazlar. Ancak bu hidrojellere uzun yan zincirler eklenerek düzenli - kristalin bir yapı kazandırılmaktadır. Literatürde bilinen ilk kristalin bölgeler içeren hidrojeller, organik ortamda 18 karbonlu oktadesil akrilat (C18A) ve akrilik asidin (AAc) rastgele kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir [39]. Ardından, aynı tip kristalin bölgelerin jellerde meydana gelme durumu Osada ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve organik ortamlarda hidrofilik monomerlerin rastgele kopolimerizasyonu ile kristalin bölgeler içeren hidrojeller elde edilmiştir. Bu hidrojellerin şekil hafızasına sahip oldukları rapor edilmiştir [40, 41].

○ *Hidrojen Bağ Yapılı Hidrojeller*

Hidrojen bağ yapılı hidrojellerde üç boyutlu yapı, hidrojen bağları yardımı ile oluşturulmuştur. Çapraz bağlı homo veya kopolimerik yapıların bir hidrojel olarak adlandırılabilmesi için yapıda $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$ vb. gibi hidrofilik gruplar bulunmalı ve bu gruplar su ile etkileşime girerek hidrojen bağları oluşturmaktadır. Şekil 2.9'da hidrojen bağları ile bir araya gelmiş üç boyutlu polivinilalkol yapısı gözlenmektedir [11].



Şekil 2.7: Hidrojen ve İyonik Bağlı Yapı.

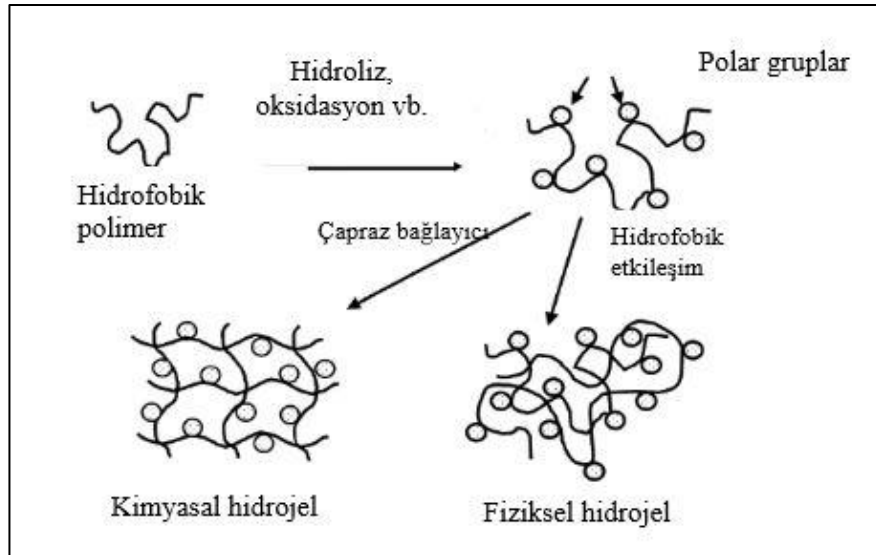
2.1.3.4. Çapraz Bağları Bakımından Hidrojeller

○ Fiziksel Bağlı Hidrojeller

Fiziksel hidrojeller zincirlerarası hidrojen bağları, koordinasyon bağları, iyonik bağlar, hidrofobik etkileşimler, heliks oluşumun sebep olduğu çapraz bağlanmalar sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu tip jeller, zincirlerin yumak oluşu ya da polimer zincirleri arasındaki fiziksel dolaşıklıklarla oluşmaktadırlar. Değişen sıcaklık, pH ya da çözücü bileşimi ile homojen bir çözelti oluşturmakta ve eğer başlangıç koşullarına dönülürse yeniden jelleşme özelliğine sahip olmaktadır. Bu davranışları nedeniyle fiziksel jeller tersinirdir. Kovalent çapraz bağlanma içermeyen bu yapılar fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya psödo jeller olarak da adlandırılırlar [42].

○ Kimyasal Bağlı Hidrojeller

Kimyasal bağlı hidrojeller tekrar çözünmedikleri için tersinmezdirler. Zincirleri arasında yer alan kuvvetli kimyasal bağlarla çapraz bağlanma gerçekleşen jel yapılar olup, sıcaklık, pH ya da çözücü bileşiminin değişmesi durumunda geri dönüşlü değildir. Kovalent bağları birbirinden ayrılmadıkça suda veya herhangi bir organik çözücüde çözünmezler [42].



Şekil 2.8: Fiziksel ve kimyasal hidrojeller.

2.1.3.5. Kaynakları Bakımından Hidrojeller

Hidrojeller, doğal, sentetik ya da yarı-sentetik hidrofilik yapıda polimerlerin kimyasal reaksiyon yardımıyla veya radyasyon ile çapraz bağlanmasıyla elde edilir [44]. Literatürdeki kullanım alanları arasında; kontrollü salım sistemlerinde materyal olarak kullanımı yer almaktadır.

○ Doğal Kaynaklı Hidrojeller

Doğal polimerler, biyolojik olarak üretilebilen, çeşitli işlevsel özellikleri olan polimerlerdir. Doğal polimerlere jel şeklinde bir yapı kazandırılmasıyla elde edilen hidrojeller, güvenilirlik ve biyouyumluluk açısından oldukça sık tercih edilmektedir. Doğal polimerler, biyobozunurluk, biyouyumluluk, toksik olmama ve çevresel koşullara hızlı uyum sağlama gibi özellikleri sayesinde IPN oluşumunda oldukça yoğun bir şekilde kullanılan yapılar olmuşlardır. Son yıllarda, jelatin, karragenan, nişasta, kitin, kitosan, karboksimetil selüloz, aljinat ve dextran üzerinde yoğun çalışmalar yapılan doğal polimer kaynaklarıdır. Ancak polisakkarit esaslı doğal polimerlerden elde edilen hidrojellerin mekanik özelliklerinin istenilenden düşük olması araştırmacıların sentetik materyallere yönelmesini sağlamıştır [44].

○ Sentetik (Yapay) Hidrojeller

Sentetik materyaller ile üretilen, suda şişme özelliği gösteren hidrojel çeşididir. Yumuşak malzemelerin birçok uygulama alanında iyi mekanik özelliklere sahip hidrojel tasarlamak ciddi önem taşımaktadır. Bu durumda sadece sentetik materyaller ile üretilen hidrojeller çok kırılgan yapıda olduğundan istenilen verimi karşılayamamaktadır. Ayrıca sentez aşamasında oluşan çapraz bağlı noktalar, jel yapısına homojen dağılmadığından malzemenin dayanıklılığı da azalmaktadır [43].

Sentetik ve doğal hidrojellerin istenilen özelliklerinin ayrı ayrı üretimlerinde yeteri kadar verimli olmaması, araştırmacıları doğal/sentetik polimer karışımlarını sentezlemeye yöneltmiştir. Böylece günümüzde, yeni ve daha üstün özelliklere sahip süper emici

polimerler hazırlanmaktadır. Ticari süper emici polimerler genellikle sentetik bir polimer olan poliakrilamid veya poliakrilik asidin sodyum tuzu veya kopolimerleri ile üretilmektedir [44]. Ayrıca sentetik inorganik silikajel olan Trisyl, katyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmaktadır [45] .

2.1.3.6. Su İçerikleri Bakımından Hidrojeller

- *Düşük (20-50 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller*
- *Orta (50-90 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller*
- *Yüksek (90-99.5 %) Şişme Derecesine Sahip Hidrojeller*
- *Süper absorban (>99.5 %) Hidrojeller*

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden biri sulu ortamda şişebilmeleridir. Hidrojellerin su tutma kapasitesi polimer zincirlerindeki hidrofilik gruplar olan hidroksil, karboksil ve amino gruplarından kaynaklanır. Bir hidrojelın su tutma kapasitesi, kendi kuru ağırlığının % 10’undan binlere kadar ulaşabilmektedir [46]. Bünyesine su alarak şişen hidrojellerin % şişme oranları; şiştikten sonraki sulu ağırlıklarından (m_s) kuru haldeki ağırlıklarının (m_k) çıkartılıp, tekrar kuru haldeki ağırlıklarına bölünmesi ile bulunmaktadır.

$$\% \text{ Şişme Oranı} = [(m_s - m_k) / m_s] \times 100 \quad (2.5)$$

Bu hesaplama yüzdeleri, hidrojellerin çeşitli kullanım alanlarında faydalanılmak üzere; düşük, orta, yüksek, süper şişme dereceli olarak sınıflandırılmasını sağlamıştır. Su tutma oranından ötürü özellikle tercih edilen süperabsorban hidrojeller, çok yüksek absorpsiyon ve şişebilme yetenekleri ile kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilen gevşekçe çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerdir [47, 48].

2.1.3.7. Kimyasal Kararlılıkları Bakımından Hidrojeller

○ Biyolojik olarak bozunabilir hidrojeller

Biyolojik bozunma veya yıkım, bazı polimerlerin yapı taşlarına kadar ayrışabilmesi durumudur. Bu durum, polimerik materyalin biyolojik organizmaların etkisi altında bileşenlerine ayrışması sürecidir. Mikroorganizmalar (bakteri, mantar, alg) bu polimerleri, yaşamlarını sürdürecektir enerjiyi sağladıkları organik bileşen kaynağı (monosakkarit, amino asit vb.) olarak görürler. Yani diğer bir deyişle, biyobozunur polimerler mikroorganizmalar için besin kaynağıdır. Hücre içi ve hücre dışı enzim mekanizmaları ile polimerler kimyasal reaksiyonlara maruz bırakılır ve polimer zinciri oksidasyon gibi süreçlerle yapı taşlarına ayrışır [49]. Biyobozunur hidrojeller, uygulama amaçlarını gerçekleştirdikten sonra, bozunarak doğal vücut ürünleri (CO_2 , N_2 , H_2O , biokütle ve inorganik tuzlar gibi) halinde sonlanan özel tip polimerlerdir [50].

Toksik yapıda olmaması, biyouyumlu olması, yüksek geçirgenliği, kontrollü bozunabilme sistemine sahip olması, yıkım anına kadar iyi mekanik bozunmazlık özelliğini koruyabilmesi, minimal yer kaplaması ve özellikle operasyonel prosedürlere kolay uygulanabilirliği gibi özellikleri sebebiyle oldukça fazla tercih edilmektedir. Biyobozunur hidrojel sistemleri, protein, gen hatta yaşayan hücreler gibi bioaktif ajanları uygulamak için oldukça etkili ve tutarlı bir yol sağlamaktadır. Ayrıca işlevleri son bulduğunda vücuttan tamamen atılacak şekilde dizayn edilmektedirler [51]. Özellikle; poli(2-hidroksietil-metakrilat), poli(etilen glikol), kitosan ve hyaluronik asit; tendon, bağ ve kırık doku tedavisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır [52].

○ Biyolojik olarak bozunamayan hidrojeller

Biyolojik bozunmaya, yani biyolojik mikroorganizmalar ile yıkıma uğramayan, bazı polimerlerin çapraz bağlanmasıyla oluşan hidrojellere örnek olarak; polivinilalkol, polietilenoksit, poli(hidroksietil metakrilat), polivinilasetat, poli(metoksietil metakrilat), polietilenglikol vb. verilebilir. Yeni çalışmalara göre, hidrojel partiküllere dayanan, biyobozunmayan poli-2 hidroksietil metakrilat (poli-HEMA) dental reçineli ilaç taşıyım proseslerinde taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [53]. Bir başka örnek, Aquamid, özellikle yüz bölgesinde doku düzenlemesi ve dolgu maddesi olarak kullanılan yeni jenerasyon, bozunmaz, enjekte edilebilir bir materyaldir. Aquamid jel, kendisini elastik ve viskoz

yapıya kavuşturan, % 97.5 oranında su ve % 2.5 oranında poliakrilamid polimer içermektedir [54]. Doku mühendisliği uygulamalarında, sentetik biyobozunur polimerik matrisler özellikle yapay doku geliştirilmesinde önem taşırken, biyobozunur olmayan matrisler ise hücresel biyolojik ürünlerin üretiminde tercih edilmektedir. Bazı kemik doku hasarlarında, mekanik dayanıklılığı tekrar sağlamak üzere biyobozunur olmayan polimetilmetakrilat kemik dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [55, 56].

2.1.4. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, üstün su tutucu ve sulu ortamda şişebilme özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar, biyoteknoloji, tarım, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, besin endüstrisi, telekomünikasyon gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliği bulunan hidrojeller, eczacılık, biyomedikal, veterinerlik gibi alanlarda, kontrollü salınım sistemleri, ilaç taşıyım sistemleri, yapay organ, kornea ve kontak lens üretimi, enzim tutucu sistemler, çeşitli kemik hasarlarının tedavisi için materyal olarak, sentetik kırık, kulak içi uygulamalar, yapay safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtüsü ve ameliyat ipliği olarak ve daha birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [57, 58].

Hidrojeller üstün su tutucu yetenekleri ile adsorpsiyon için oldukça uygundur. Atık sulardan ağır metal ve boyarmadde uzaklaştırılması, su saflaştırması, petrol ve madeni yağ içeren atıklardan suyun arıtılması, kromatografik uygulamalar, iyon değişim uygulamaları, tarım gübresi ve tarım ilaçlarının toprağa denetimli salımı, su bazlı medikal atıkların ıslah edilmesi, telekomünikasyon alanında korozyonun önlenmesi gibi çok farklı uygulama alanlarına sahiptirler. Birçok yapay ve doğal polimer, kopolimerleşme tepkimeleri ardından elde edilen suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünleri ile atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [59].

Tablo 2.2: Hidrojellerin farklı uygulama alanları.

UYGULAMA ALANLARI	HİDROJELLER
Yara Örtüsü	Poliüretan, polietilenglikol, polipropilen glikol, selüloz, karboksimetilselüloz, polivinil pirolidon
Teknik Ürünler	Pektin, zamk, kitin, kitosan, heparin, nişasta, aljinat
Enjekte Polimerik Sistem	Kitosan, poliester, polipeptid
Doku Mühendisliği	Kollajen, polivinilalkol, hyalüronan, poliakrilik asit
Diş Malzemesi	Hidrokolloid
İlaç Taşıma ve Farmasötik	Kitosan, karboksimetilselüloz, polivinil pirolidon, poliakrilik asit, akrilik asit, polivinilalkol, metakrilik asit, nişasta
Diğer (Tarım, ayırım vb.)	Polivinilalkol, nişasta, polivinilmetil eter

2.1.4.1. Su Kirliliğinin Önlenmesinde Hidrojel Kullanımı

Hidrojeller, ağ yapılı, çapraz bağlı üstün su tutucu sistemler olmalarının yanı sıra birçok uygulamada adsorplayıcı materyal olarak da kullanılmaktadır. Özellikle üstün su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojeller ile bazı ağır metal iyonlarının ve boyarmaddelerin, sulu çözeltilerinden soğurumunu araştıran çalışmalar yaygındır.

Canlı yaşamının devamı için hayati öneme sahip olan su kaynaklarında çevre kirliliğinin başlıca nedenlerinden olan ağır metal iyonlarının giderimi önemli bir faktör haline gelmiştir. Atık suları kirleten metal iyonları, organik özellikteki kirleticilerin aksine, biyolojik olarak yok olmadıkları için canlı organizmalarında depolanmakta ve besin zinciri ile diğer canlılara aktarılmaktadır. Akarsu, göl, deniz ve okyanuslardaki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde benzer sebepler ile değişmesi, sularda kirliliğe neden olur. İçme suyu ve kullanım suyunda yaşanan kirlenmeler sebebiyle, bazı su kaynaklarının kullanımının sağlık açısından zararlı hale gelmesi, kaynaklarda daralmaya, ilerleyen aşamalarda ise yetersizliğe neden olur. Bu durumun önüne geçmek için, kirleticilerin yer aldığı suların mutlaka temizlenmesi ve geri kazanılması

gerekmektedir. Su kirleticileri çok değişkendir. Başlıcaları; mikroorganizmalar, organik kirleticiler, toksik endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri-gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar), radyoaktif kirleticiler ve diğerleridir [60, 61, 62].

Yeryüzü ve yer altı sularının arıtılması amacıyla üç temel yöntem kullanılmaktadır;

- mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermentasyon)
- kimyasal arıtma (çöktürme, yüzeye soğurma, nötralleştirme vb)

Mekanik arıtmanın ardından, gereksinime göre biyolojik veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Kimyasal arıtma için ise atık suyun niteliğine uygun çeşitli yöntemler mevcuttur; yükseltgenme – indirgenme ve nötralleştirme çöktürme adsorpsiyon (yüzeye soğurma) özütleme yüzdürme iyon değişimi gibi. Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak atık suların kirleticilerden arındırılmasında kullanılır [63].

2.1.5. Hidrojel Sentez Yöntemleri

Hidrojel sentezi için; kimyasal başlatıcı içeren çapraz bağlı serbest radikal polimerizasyonu veya enerjisi yüksek ışınlar yardımıyla başlatılan radikalik zincir polimerizasyonu yöntemleri mevcuttur.

2.1.5.1. Kimyasal Başlatıcılı Serbest Radikal Polimerizasyonu ile Hidrojel Sentezi

Hidrojel sentezinde kullanılan iki temel teknikten biri olan kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerizasyon yöntemi, az miktarda çapraz bağlayıcı madde ile kopolimer ya da homopolimerlerin çapraz bağlanması sürecidir. Hidrofilik polimerlerde genelde iki ya da daha fazla fonksiyonlu hidroksil grubu içeren çapraz bağlayıcı madde kullanılmaktadır. Sonuçta sentezi tamamlanmış homopolimerik ya da kopolimerik yapının hidrojel oluşturabilmesi için yapısında hidrofil grupları da içermelidir [49]. Özetle bir jeli hidrojel olarak adlandırabilmek için yapıda polar ve hidrofilik fonksiyonel gruplar bulunuyor

olması ve bu grupların su ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturuyor olması gerekmektedir. Hidrojinin bağıladığı su molekülleri ile sarılan hidrofilik gruplar sayesinde jel şişme özelliği göstererek hacmini artırır. Yani esasında jelin içeriğindeki hidrofilik grupların çokluğu, şişme özelliği ile doğru orantılı bir rol oynamaktadır. Şişmiş bir hidrojel içerisinde 3 tip su bulundurabilir; bağlı su, ara yüzey suyu ve kütle (serbest) suyu. Bağlı su; polimerlerin polar grupları ile hidrojen bağları yapar. Ara yüzey suyu; polimerlerin sahip olduğu hidrofobik grup çevresinde toplanır. Kütle (Normal) suyu ise; polimerlerin boşluklarını doldurur ve polimer ile etkileşimde bulunmaz [9].

Çapraz bağlayıcı olarak sıkça tercih edilen maddeler; asetaldehit, formaldehit, maleik ve okzalik asit, bütandiol dimetakrilat, dimetilüre, divinilsülfat, N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) ve türevleridir. Sulu çözelti halinde gerçekleştirilen bu kimyasal tepkimeler için anyonik, katyonik ve radikalik özellikte olabilen çeşitli başlatıcı ara maddeler kullanılmaktadır. Yaygın bir şekilde kullanılan başlatıcı maddeler arasında; benzoil veya kumil peroksit, potasyumpersülfat (PPS), amonyumpersülfat (APS), azobisisobutironitril (AIBN) gibi kimyasalları yer alır. Tüm materyaller bir araya getirildikten sonra hidrojel sentezi birbirini takip eden; radikal eldesi, başlangıç, monomer katılması ve son olarak çapraz bağlanma aşamaları ile tamamlanır [64, 65].

Tablo 2.3: Hidrojel sentezinde kullanılan monomer çeşitleri.

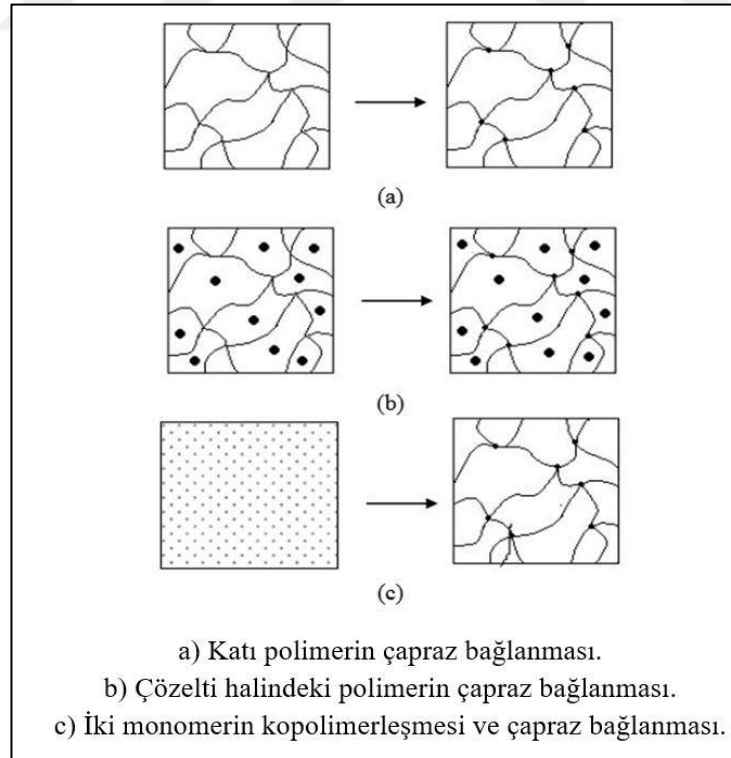
Monomer	Kısa Adı	Kimyasal Formülü
Metoksietil metakrilat	MEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Akrilamid	AAm	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$
Metakrilamid	MAm	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$
Vinil asetat	VAc	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$
2- Hidroksietil metakrilat	HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksietoksietil metakril	HEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

2.1.5.2. Radikalik Zincir Polimerizasyonu ile Hidrojel Sentezi

Polimerleşme sürecinde, aktif merkezli zincire farklı monomerlerin katılımıyla polimer zincirinin büyümesi sağlanır. Esasen bu aktif merkez, anyonik, katyonik ve radikalik monomerleri içerebilmektedir. Radikalik zincir polimerizasyonu radikal iyonlar üzerinden yürütülmektedir. Büyüyen bir zincir radikali aktifliğini sistemde bulunan başka bir moleküle aktararak zincir transferi gerçekleştirmektedir. Staudinger tarafından 1920’li yıllarda ileri sürülen ilk katılma polimerizasyonu bilgilerinin ardından, 1937 yılında Flory zincir transferi reaksiyonlarını ilk kez saptamış ve radikalik polimerizasyonun; başlama, büyüme ve sonlanma gibi aşamalardan geçtiğini belirtmiştir [66]. Aktif radikalın aktarıldığı molekül; sistemde bulunan herhangi bir monomer, başlatıcı, çözücü veya polimerin molekülü olabilir. Radikalik zincir (katılma) polimerizasyonunu başlatabilmek için α , β , γ ışınları, elektronlar, proton ve nötron gibi hızlandırılmış tanecikler ile uyarılma sağlanır. Yüksek enerjili bu ışınların kullanımı polimerleşmesi güç olan monomerlerin kolayca işlem görmesini sağlarken, istenilen fiziksel fazda da çalışmaya olanak vermektedir [67].

2.2. İÇ İÇE GEÇMİŞ AĞ (IPN) YAPILI POLİMERLER

Çapraz bağ ile birleşmiş iki polimerik örgünün fiziki birleşimi ile iç içe geçmiş ağ yapı meydana gelir. Fiziksel birleşmedeki amaç, iki polimerik örgünün iç içe geçirilmesiyle başlangıç polimerlerinin bireysel özelliklerini koruduğu bir ağ yapı elde etmektir. İngilizcede ‘*Interpenetrating Polymer Network*’ olarak isimlendirildiğinden, literatürde ‘*IPN*’ kısa adıyla anılmaktadır. Önce çapraz bağlı polimer hazırlanır, ardından bu örgü uygun monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı içeren karışımda şişirilerek polimerizasyonu sağlanır [30]. IPN yapıyı meydana getiren polimerik örgüler ne kadar uyumlu ise, IPN oluşumu da o derece olumlu etkilenir. Kimyasal bir etkileşim gerçekleşmediğinden her iki polimer örgüsü de bireysel özelliklerini korurken istenilen şartlara daha uyumlu yapılar elde edilir. Genel olarak çapraz bağlamada amaç, istenilen şartlara optimum uyumlu polimerler elde etmek olduğundan, başlangıç özelliğini koruma aranılan ve bilinçli olarak uygulanan bir yöntemdir [11, 26]. IPN hidrojellerin sentezi anında karşılaşılan durumlar şematik olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir [31, 32].



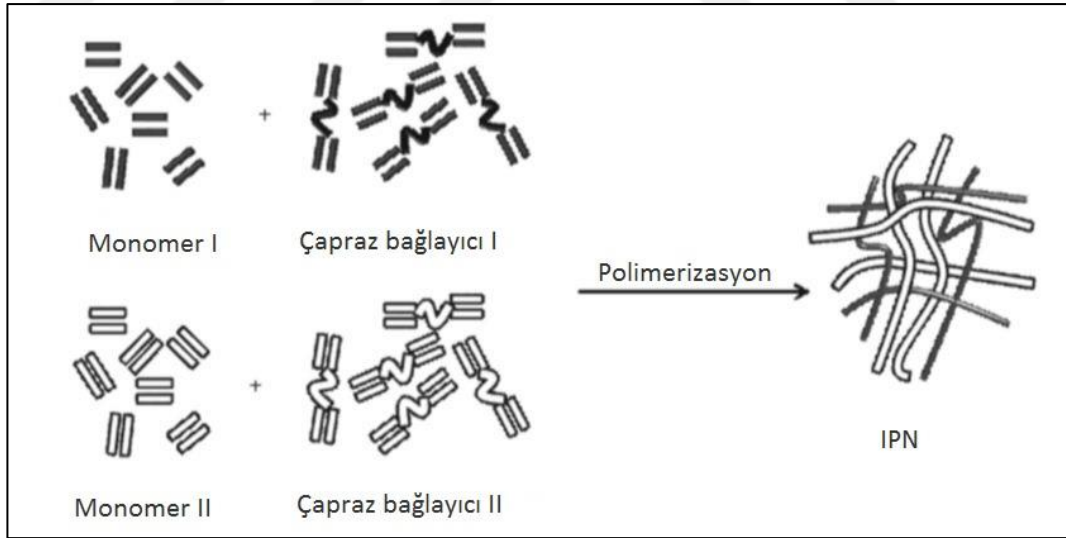
Şekil 2.9: IPN yapıdaki hidrojel sentez durumlarının şematik gösterimi.

2.2.1. IPN Yapılı Polimerlerin Sentezi ve Kategorizasyonu

İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler; ‘Eş Zamanlı’ ve ‘Ardışık’ olmak üzere iki genel yöntem takip edilerek sentezlenebilmektedir.

2.2.1.1. Eş zamanlı IPN Sentezi

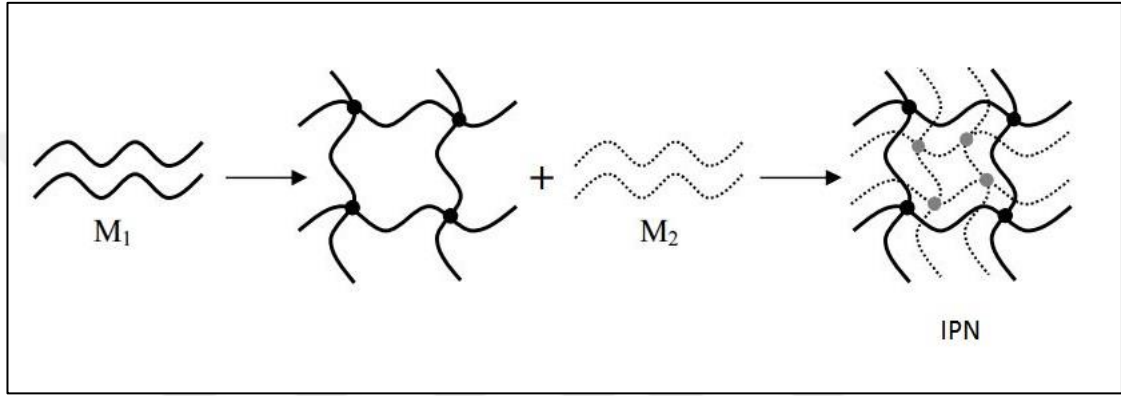
İç içe geçmiş bir ağ yapı sentezinde, farklı polimer gruplarının aynı anda polimerleşmesinin sağlandığı SIN (Simultaneous Interpenetrating Network) adıyla da bilinen bir yöntemdir. Yöntem esas olarak birbirini perdelemeyen veya bertaraf etmeyen radikal polimerizasyon ve kondenzasyon gibi reaksiyonların aynı anda polimer karışımına uygulanarak farklı yapılar oluşturulmasına; çapraz bağlayıcı ve başlatıcının aynı anda kullanılarak, eş zamanlı IPN yapıların oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu tip birbiriyle etkileşime girmeyen polimer karışımlarında, IPN yapıda faz ayrımı da gözlenmektedir [33, 68].



Şekil 2.10: Eş zamanlı IPN sentezi.

2.2.1.2. Ardışık IPN sentezi

Ardışık sentez yönteminde, polimer ağını oluşturacak ilk bileşen çapraz bağlı olarak sentezlenir. Ardından, ikinci ağı monomeri, çapraz bağlayıcısı ve başlatıcısı eklenerek ilk polimerin içinde IPN sentezi gerçekleşir. Elde edilen ardışık IPN'ler ile SIN yöntemi arasındaki temel farklılık, ardışık IPN durumunda, polimer I ağına monomer II içerisinde şişme yaşadığı ara basamaktır. Bu aşamadan ötürü, ardışık IPN'lerde I. polimer ağı zincirlerinde genişleme gözlenirken, SIN'lerde her iki ağı da serbest haldedir [33].



Şekil 2.11: Ardışık IPN sentezi.

Ayrıca, iç içe geçmiş ağı yapıları polimerler yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- Yarı-IPN (semi-IPN): Bileşenlerden yalnızca birisinin çapraz bağlı olduğu yapılardır.
- Tam IPN: Yapıyı oluşturan polimer I ve II aynıdır, özel bir ardışık IPN yapısıdır.
- Termoplastik IPN: Yapısında, kimyasal çapraz bağlardan daha fazla miktarda fiziksel çapraz bağlar ihtiva etmektedir.
- Lateks IPN: Her partikülün bir mikro-IPN oluşturabildiği lateks formunda üretilmiştir.
- Gradient IPN: I. ağı yapı monomer II. ağı yapının içinde şişirilir ve ardından monomer II polimerleştirilir [32, 33].

2.3. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ATIKSULARDA AĞIR METAL GİDERİMİ

2.3.1. Ağır Metaller ve Çevre Kirliliği

Sanayileşmenin hızla ilerlemesi, teknolojinin gelişimi ile endüstride kullanılan materyallerin ve zararlı kimyasalların kullanımının hızla artması, atıkların kontrollü ve düzenli ıslah edilmemesi veya üretim tesislerinde gerçekleşen patlama, kaza gibi büyük çaplı sızıntılar ile suya, toprağa ve havaya zararlı atıkların karışması, kontrol edilmesi güç çevre kirliliği sorunlarına sebep olmaktadır. İnsan kökenli sebeplerle meydana gelen kirleticilere yine insanlar ve toplumlar çözümler getirmeye çalışmakta, ülkeler ve büyük şirketler çevreci protokoller imzalayarak, üretim, tüketim, depolama, arıtma, lojistik gibi süreç standartlarına sınırlamalar getirmektedirler.

Ağır metaller, kıyı ve su altı yaşamına etki eden, hatta ekosistemde yıkıma yol açan insan kökenli en büyük kirleticilerden biri olarak bilinirler [69]. Su yüzeyi ve deniz dibinde yer alan ağır metaller, önce akuatik besin zincirine sonra da zincirin diğer üst basamaklarına etki ederler [70]. Bu sebeple ağır metal kirliliği hem çevre hem de canlı hayatı için büyük bir sorundur [71].

Ağır metallerin, erozyon, atmosferik yer değiştirme, asit yağmurları, toprağın sızdırması gibi doğal yollarla olduğu gibi; endüstriyel atıklar, tankerlerin sızdırması, atıkların taşınırken sızması, kasti atıklar gibi yollarla da suya karıştığı bilinmektedir. Kirleticisi ağır metallerin ekolojik sistemdeki yaygınlıkları, yoğunlukları ve doğal yollarla beklenmeyen bölgelerdeki varlıkları dikkate alınırsa doğal döngülerden ziyade insan kökenli etkiler sebebiyle olduğu görülmektedir [72, 73].

Hava ve dolayısıyla tüm çevre kirliliğinin önüne geçmek için imzalanan Kyoto Protokolü, küresel ısınma ve iklim değişikliği konusunda mücadeleyi sağlayan uluslararası tek çerçevedir. Bu protokolü imzalayan ülkeler, karbon dioksit ve sera etkisine neden olan gazların salınımını azaltmaya veya bunu yapamıyorlarsa karbon ticareti yoluyla haklarını arttırmaya söz vermişlerdir [74]. Söz ağır metal kirliliğine geldiğinde benzer büyüklükte

uluslararası tek bir protokolden ziyade, kirletici cinsi ve yerine göre tasarlanmış farklı uluslararası protokoller takip edilmekte ve ülkeler de bu protokollere uyumlu yasalar çıkarmaktadırlar. 1973 yılında imzalandıktan sonra 1978 yılında değiştirilen Denizlerin Gemilerden Kirlenmesini Önleme Uluslararası Sözleşmesi, diğer adıyla İngilizce *'Marine Pollution'* isminden türetilmiş olan MARPOL 73/78 Protokolü bu duruma bir örnektir. Coğrafi konumundan dolayı deniz kirliliğine hassasiyeti olan bölgelerde seyreden gemiler ülkelerindeki kurallardan bağımsız olarak uluslararası bu sözleşmeye tabidirler [75]. Türkiye Çevre ve Şehircilik Bakanlığı da 2013 yılında yenileyerek yayınladığı Gemi Atık Takip Sistemleri Uygulama Genelgesi ile gemi atık kontrolü yönetmeliğini açıklamıştır [76].

Benzer bir uluslararası protokol de, deniz ve okyanuslara kasti olarak kimyasal atık boşaltılmasını sınırlayıcı alanda imzalanmıştır. “Kasti atık boşaltma” evsel çöplerden başlayarak, uçak, deniz taşıtı veya insan yapımı herhangi bir istasyon atığını içermekte ve özel izin ve ıslah edilmiş kısıtlı miktarlarla sınırlandırmaktadır. Londra Protokolü olarak anılan ve 1972’de kararlaştırılıp 1975’te yürürlüğe sokulan bu anlaşma, deniz ve okyanusları insan atıklarından korumak üzerine denizcilikle ilgili imzalanmış ilk uluslararası anlaşmadır. Bu protokol, deniz ve okyanus kanalları ile kimyasal ve toksik madde taşınmasına sınırlamalar getiren birçok ulusal ve uluslararası protokolün imzalanmasına da öncü olmuştur: 1996 yılında imzalanan HNS “*Su Yolları ile Zehirli ve Tehlikeli Atık Taşınımı*” ve benzer içeriğe sahip Basel Protokolü gibi [77, 78, 79].

Günümüzde su ve atık su kirliliğini önlemek için artık her alanda kısıtlamalara gidilmesi gerekmiştir. Tüm ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de uluslararası çevreci protokollere dayanan, tehlikeli kimyasallar içeren metal hurda, pil ve akümülatör ithalatları, tehlikeli atıkların kontrolü ve atık yönetimi gibi yönetmelikler çıkarılarak üretici, taşıyıcı, depolayıcı şirketlere ve kişilere yönelik çevreci kurallar konmuştur. Her yıl doğal döngülerle, 18.000 ton arsenik (As), 7.600 ton kadmiyum (Cd), 3.600 ton civa (Hg), 332.000 ton kurşun (Pb) çevreye atılmaktadır. Buna karşın insan kökenli faaliyetler

sonucunda çevreye salınan civa, kurşun, kalay (Sn) yaklaşık 6 kat; nikel (Ni), arsenik, krom (Cr) yaklaşık 3 kat; kadmiyum 8 kat ve selenyum (Se) 19 kat daha fazladır [80].

Tablo 2.4: Atık ağır metaller ve kaynak endüstrileri.

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Metaller ve deniz yaşamı hakkında olan birçok çalışma onlarca yıl geriye gitmektedir. Örneğin, tatlı su balıkları ile ilgili bir çalışma Jezierska tarafından 2009 yılında yayınlanmış ve bir takım çarpıcı gerçekleri ortaya koymuştur. Amerika Birleşik Devletleri, San Diego kıyılarında meydana gelen bir sel taşkını kıyı şeridini vurmuş ve gümüş balığı (*M. Beryllina*) larvalarının yaşam alanına toksik metaller sürüklemiştir. Toksik metallerin % 5-25 gibi düşük konsantrasyonlarına maruz kalan larvalarda anormal hava keseciği şişmelerine ve diğer teratojenik sonuçlara rastlanırken, yüksek konsantrasyonlara maruz kalanların yumurtadan çıkamadıkları ve ölümlerle sonuçlandığı gözlemlenmiştir. Açıklamalara göre rastlanılan toplam metal konsantrasyonları, Cd, Cu, Pb, Sn için uygulanan ‘Su Kalitesi Kriterleri’nden oldukça fazladır [81].

Amerikan Çevre Koruma Ajansı EPA’nın 1992 yılında yayınladığı bir rapora göre, Amerika nüfusunun %20’si sağlık için belirlenen miktarların oldukça üzerinde bakır ve kurşun içeren içme suyu tüketmektedir [82]. Bu durum da tehlikenin atık sularda ve deniz hayatında sınırlı kalmadığını, evlerimizin mutfağına, çocuklarımıza hiç hissettirmeden ulaştığını göstermektedir. EPA takip eden yıllarda önce su kaynaklarının ıslah edilmesi sonra da su taşıma yollarının kontrolünü içeren iki aşamalı su kirliliğinden korunma planları düzenleyerek, günümüze kadar düzenli olarak güncellediği, ‘İçilebilir Su Kaynakları Sınır Kirletici Miktarları Tablosu’nu yayınlamıştır. Tabloya göre içilebilir

suda kurşun bileşenleri asla bulunmamalı ve bakır bileşenleri oranı da maksimum 1,3 mg/l sınırının altında olmalıdır [83].

Canlı ve çevre sağlığını tehdit eden, hastalık ve ölümlere yol açan ağır metallerin başında; kurşun, kadmiyum, kobalt, bakır, civa, krom, nikel ve çinko gelmektedir. Bu çalışmada sentezlenen hidrojel yardımıyla çok seyreltik çözeltilerde bulunan ve hayati önem taşıyan ağır metallerden olan kurşun ve bakırın giderilmesi çalışmalarına odaklanılmıştır.

2.3.1.1. Bakır

Bakır, İngilizce ‘Copper’, Latince ‘Cuprum’ olarak adlandırılan, Cu sembolü 1B geçiş grubu metal elementidir. Dünyanın hemen hemen her bölgesinde bulunması sebebiyle geniş ölçüde üretimi yapılabilmektedir. Elektriği diğer metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması, endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapabilmesi sebebiyle birçok alanda tercih edilmektedir. Elektrik ve elektronik sanayi, inşaat sanayi, ulaşım sanayi, kimya, kuyumculuk ve boya sanayiinde yaygın kullanıma sahiptir [84].

Fazlası çevresel kirleticisi olan bakır canlı hayatı için gerekli bir metaldir ve hayati önem taşıyan enzimlerin yapısında rastlanmaktadır. Fotosentez, solunum, azot döngüsü, karbonhidrat parçalanması, hücre duvarı yapısında önemli rol oynayan bakır, bitkilerde DNA ve RNA’nın üretimini kontrol eder. Hastalıklara karşı direnç mekanizmasında da görev alan bakır, eksikliğinde olduğu gibi fazlalığında da canlıya zarar vermektedir [85]

Askorbik asit, laktoz, oksidaz, monoamin oksidaz ve tirozinaz gibi yükseltgeyici enzimlerin bir parçası halinde bitki ve hayvanlarda eser miktarda bulunmaktadır. Oksijen, azot veya kükürt atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanan bakır, sağlıklı insan yaşamı için de belirli miktarlarda gereklidir. Örneğin; insanların normal beslenme rejimi her gün vücut kütlelerine göre kilogramları başına 1,4 – 2,1 mg arasında bakır gerektirmektedir [86]. Bakırın gerekli orandan fazla alınması halinde insanlarda

zehirlenme etkileri olan kusma, bulantı, diyare gibi belirtiler görülmekte, dozun fazlalığına bağlı olarak da bilinç kaybı ve ölüm gözlenmektedir. Gereğinden fazla alınan bakırın uzun dönem etkileri ise; gelişme geriliği, kansızlık, doğurganlık azalması olarak ortaya çıkmaktadır [87].

2.3.1.2. Kurşun

Kurşun İngilizce ‘Lead’, Latince ‘Plumbum’ olarak adlandırılan, Pb sembolü, mavi-gümüş rengi karışımı, parlak, yumuşak, işlenebilir, elektrik iletkenliği oldukça düşük ve korozyon dayanıklılığı yüksek bir IV-A karbon grubu metal elementidir. Kurşun kolay işlenebilen, erime sıcaklığı düşük (327.5 °C), oldukça yaygın kullanılan bir metaldir. Elektrik ve elektronik sanayi, inşaat sanayi, ulaşım sanayi, kimya, boya sanayi, patlayıcı üretimi, petrol sanayinde ve radyasyon yalıtımı alanında yaygın kullanıma sahiptir [88].

Kurşun doğada hem inorganik kurşun olarak atmosferde partiküller halinde bulunurken, hem de organik kurşun olarak uçucu halde, çoğunlukla gıda maddeleri ve içme suyuna karışmaktadır [89]. Özellikle endüstri ve şehir merkezlerine yakın yerlerde yaşayan insanların vücudunda ve bu bölgelerde yetişen bitkiler; tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü bünyesinde normal seviyelerin üzerinde kurşun bulunmaktadır. Özellikle eski yapılarda yer alan, tesisat borularında kullanılan kurşun içeren kaynaklar kurşunun kullanım ve içme suyuna karışmasına ilave sebeplerdendir. Kozmetik malzemelerde birçok pigment ve diğer ana maddelerde kurşun yer alırken, renk korunumu ve kalıcılığını sağlamak amacıyla ciltle direk temas eden birçok üründe çeşitli miktarlarda bulunmaktadır. Ayrıca sigara ve böcek ilaçları da içerdikleri kurşun bakımından kaynaklar arasında sayılabilirler. Bunların yanı sıra kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımının bazı aşamalarında uygulanan ‘Kal’ işlemi önemli oranda kurşunun oksit halde atmosfere bırakılmasına sebep olmaktadır [90].

Kurşun, 550 °C'nin üstünde ortam havasında kondense olmuş halde bulunur ve hava, su, toprak yoluyla besinlere karışarak biyolojik sistemi zehirler. Kurşunlu petrolden elde edilen yakıtlar, içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine

boşaltılmakta, atmosferdeki kurşun metal oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla tekrar yeryüzüne inmektedir. Endüstriyel alanda atık sulara karışan kurşun miktarlarında örneğin; pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/l kurşun, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120–150 mg/l organik, 66–85 mg/l inorganik kurşun, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/l kurşun kirliliğine rastlanmıştır [91].

Kurşun ileri düzeyde zehirleyici olan, insan vücudunda hemen her organa zarar verici etkileri bulunan bir metaldir ve günlük alım sınırı farmasötik ilaçlarda uygulanan maksimum 1.0 µg/g'dır. Vücuda solunum, deri ve oral yolla alınabilmektedir. Kurşunun ana hedefi sinir sistemi olmakla birlikte uzun süreli az miktarda maruz kalımlarda bile sinir sistemi hastalıkları ve kas -iskelet sisteminde ağrılar, motor ve duyu sinirlerinde tepki azlığı, kardiovasküler sistem ve bağışıklık sisteminde çökmeler ile kansızlık gözlenmektedir [91]. Daha yüksek oranda kurşun bileşenlerine maruz kalımlarda böbrek ve beyin gibi organların fonksiyonları etkilenecek ani ölümlere sebep olmaktadır [92]. Kurşun işleyen alanda çalışan kişilerde sağlıklarını koruyabilmek üzere, vücutlarındaki kurşun bileşikleri oranı her 100 g kan için, 0.060 mg kurşun sınır olarak belirlenmiştir [93]. Kurşun bileşenlerinin ıslah edilmemiş sulama suları ile toprak ve bitkilerin yapısına oradan da hayvanlar ve insanlara geçerek vücutta birikime neden olduğu bilinmektedir. Hewitt (1953) ve Chino (1981)'nin pirinç tarlalarında bitkiler üzerinde yaptıkları fototoksikoloji çalışmalarında toprak ve sudan bitki yapısına geçen zehirleyici elementler ile ilgili $Cd > Cu > Co \approx Ni > As \approx Cr > Zn > Mn \approx Fe > Pb$ sıralamasına ulaşılmıştır. Bu denemelerde Chino tarafından raporlanan bitkilerdeki kurşun bileşenleri seviyesi 50-2000 ppm arasındadır [94, 95].

Ağır metallerin tayininde farklı metotlar kullanılmaktadır. Kurşunun belirlenmesini sağlayan metodlardan biri de histokimyasal boyama metodu olup sodiumhodizonate boyama solisyonu kullanarak dokulardaki kurşun varlığı hakkında bilgi vermektedir. Diğer metodlar arasında ise atomik adsorpsiyon (AAS) ve Scanning Electron Microscopy (SEM) yoluyla kurşun tayini yer almaktadır [96].

2.4. ADSORPSİYON

Atık sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi, gelişen endüstri çağında hem çevresel hem hayati önem arz etmektedir. Birçok sektör kullanılan suyun geri dönüşümü için teknikler uygulamakta ve arta kalan suyu çevreye en uyumlu şekilde döngüye geri göndermek için çalışmaktadır. Adsorpsiyon, suyu ıslah etme aşamasında devreye giren fizikokimyasal bir süreçtir. Adsorpsiyon, bir maddenin başka bir madde yüzeyinde veya fazlar arası bir ara yüzeyde tutunması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon genel olarak sıvı veya gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşmaktadır. Adsorpsiyon olayında yüzeye tutunan yani adsorplanan madde (adsorbat) ile tutunmanın gerçekleştiği yüzey (adsorban) aktif rol oynamaktadır. Adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak üç çeşide ayrılmaktadır.

Yüzeyde tutunma, fiziksel kuvvetler ile (Van der Waals kuvvetleri) meydana geliyorsa olay fiziksel adsorpsiyon; tutunma adsorplanan ve adsorplayıcı moleküller arasında kimyasal bir bağ oluşumu ile meydana geliyorsa, kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Ayrıca, zıt elektrik yüklerine sahip adsorplayıcı ile adsorplanan yüzeyin birbirini çekimi ile gerçekleşen değişim adsorpsiyonu vardır.

Yüzey ile tutunan madde arasında gerçekleşen etkileşim sonucunda fiziksel enerji ortaya çıkmaktadır. Tutunma zayıf kuvvetler yardımıyla gerçekleştiğinden, açığa çıkan enerji miktarı tutunan maddenin bağ yapısını kırmaya yeterli değildir ve bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri tamamen korunmaktadır. Neredeyse tüm katı maddeler, değişen oranlarda adsorplama özelliği gösterirler. Kimyasal adsorpsiyonda maddeler arasında ise, fiziksel adsorpsiyona nazaran oldukça yüksek bir yük aktarımı gerçekleşmektedir [97].

Tablo 2.5: Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar.

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf van der Waals etkileşimleri etkili	Kuvvetli kimyasal bağlar etkili
Tutunma tersinir	Tutunma tersinmez
Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir halde	Adsorbe olan molekül yüzey üzerinde hareket etmez
Adsorpsiyon ısısı yaklaşık 20 kJ mol ⁻¹	Adsorpsiyon ısısı 40 kJ mol ⁻¹ 'den yüksektir
Aktivasyon enerjisi gerekmez	Aktivasyon enerjisi gerekir
Sıcaklık ile azalır	Sıcaklık ile artar

2.4.1. Adsorban Çeşitleri

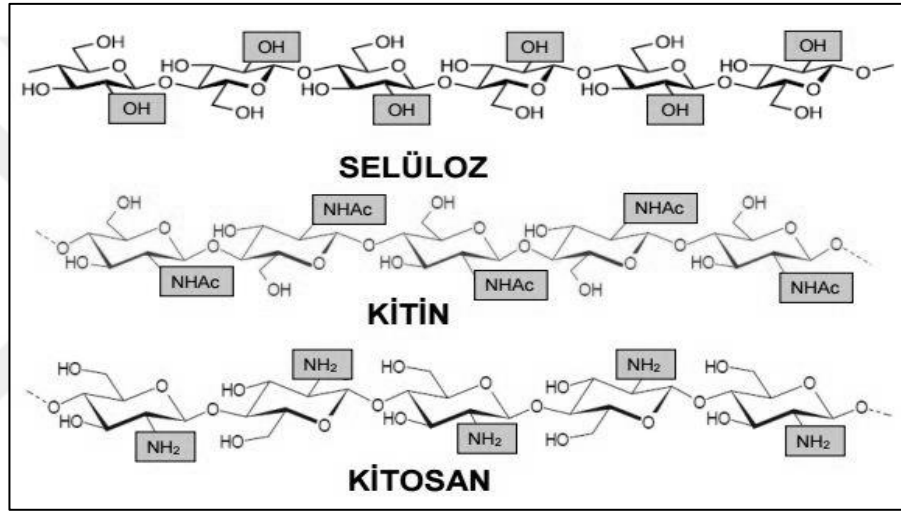
Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbat ve adsorbanın birbiri ile uyumu ve etkileşimine ve bu sayede oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. İyi bir adsorban bir takım özelliklere sahip olmalıdır;

- Suda çözünmemeli,
- Toksik ve çevreye zararı olmamalı,
- Ucuz ve kolay elde edilmeli,
- Yapısında adsorbat ile etkileşime girecek fonksiyonel gruplar olmalı,
- Birim kütle başına, geniş bir yüzey alana sahip olmalıdır.

Adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal adsorbanların uygulama alanları sınırlıdır. Ancak ön işlem gerektirmeden kolay ve ucuz elde edilmekte ve çevreye zararlı atık çıkarmamaktadırlar. Yapay adsorbanlar; maliyetli fabrikasyon ürünleridir. Zehirli ve sağlığa zararlı atıklar üretme ihtimalleri yüksektir. Ancak ihtiyaç duyulan özellikler doğrultusunda üretilmeleri onları ticari açıdan tercih edilir kılmaktadır. Doğal adsorbanlara; selüloz, kitosan, kil, zeolitler, bentonit ve çürümüş bitki turbası örnek verilebilir.

Selüloz; Yenilenebilir doğal polimerler arasında en çok rastlanan üç adet reaktif hidroksil grubu içeren polimerdir.

Kitosan; Hammaddesi olan kitin, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Ağır metaller için etkin bir tutucudur. Maliyeti düşük, atıkları zararsız olduğundan atık su arıtmalarında oldukça yoğun tercih edilmektedir.



Şekil 2.12: Selüloz, kitin ve kitosan yapıları.

Kil; Doğada oldukça bol miktarda bulunan, su çekici özelliği olan bir mineraldir. Hem saf halde (oldukça nadir), hem de yapısında kalker, mika, silis, demir oksit içeren hali ile bulunmaktadır. Geniş yüzey alanı ve iyon değiştirme kapasitesi ile oldukça etkin bir adsorbandır.

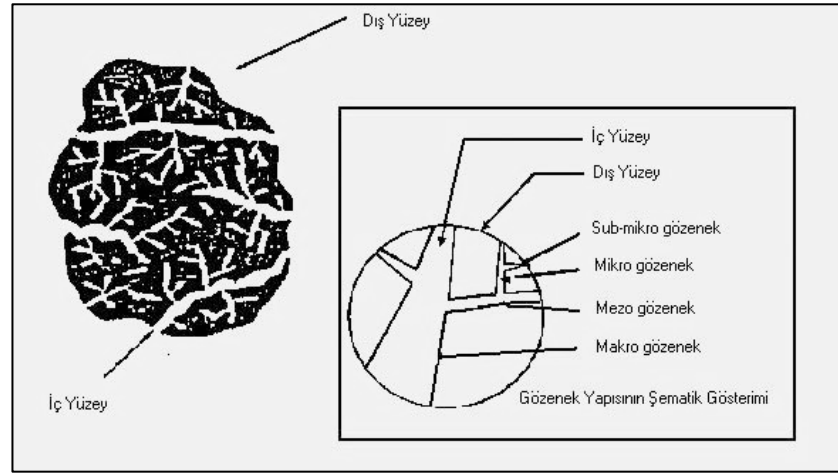
Zeolit; Doğal yapıda bir kil mineralidir. Yapısında yer alan oksijen atomları ile birbirine bağlı tetrahedral moleküllerden oluşmuştur. Zeolitler, metal iyonları için iyi bir tutucu, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, ucuz ve kolay elde edilme özelliklerinden ötürü, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında etkin bir kullanım sunmaktadırlar.

Bentonit: Alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması ile oluşan kil yapısında bir mineraldir. Yumuşak ve gözenekli yapısı, iyon adsorplama ve iyon değişimi özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çürümüş bitki turbası; Selüloz ve lignin karışımı katı malzemedir. Maliyeti düşük, geniş yüzey ve gözenek alanına sahip olmasından dolayı sıklıkla tercih edilmektedir.

Yapay adsorbanlara örnek olarak; başta endüstriyel ve tarımsal atıklar, aktif karbon, silika jel, reçine, antrasit verilebilir [99].

Aktif Karbon; Kullanılan aktif karbonlar, odun, turba, kömür, linyit, pirinç kabuğu, hindistancevizi kabuğu, fındikkabuğu vb. yan ürünlerin işlenmesiyle elde edilmektedir. Çevre kirliliğini kontrol amacıyla sağlığa zararlı olmayan, oldukça geniş iç gözenekliliğe sahip, maliyeti düşük, performansı yüksek aktif karbon, en çok kullanılan adsorbandır. Aktif karbon, içinde bulunduğu çözeltideki hedef katı, sıvı ve gaz haldeki iyonları gözenekleri vasıtasıyla aktifleştirilmiş iç yüzeyine çeker ve tutunan iyonları burada hapseder [100].



Şekil 2.13: Aktif karbon gözenek yapısı.

Silika Jel; Endüstride birçok kurutma operasyonunda adsorban olarak silika jeller kullanılmaktadır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci ve düşük rejenerasyon enerjisi ihtiyacı silika jelin en önemli avantajlarındandır.

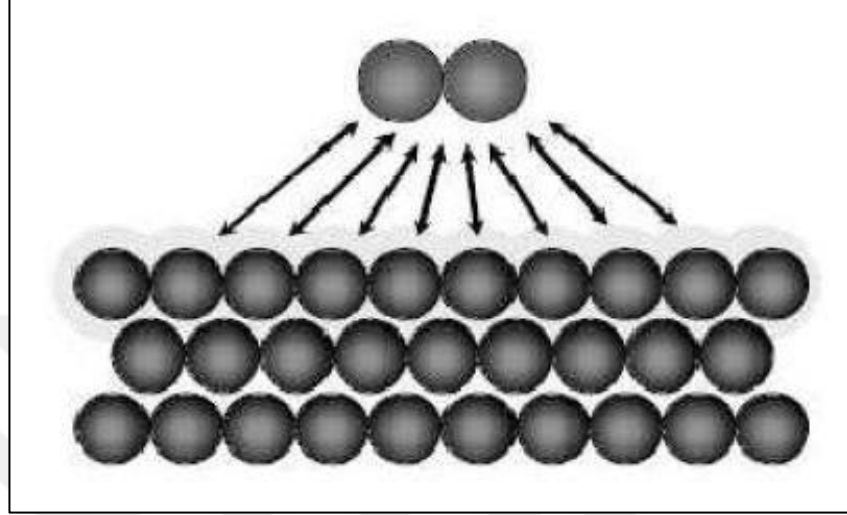
Reçine; Su arıtımı, su yumuşatma ve demineralizasyon proseslerinde kullanılan kuvvetli iyon değiştiricilerdir.

Endüstriyel Atıklar; Çeşitli endüstri faaliyetlerinin atıkları, neredeyse sıfır maliyetle adsorban olarak kullanılabilir. Örneğin kül; termal güç tesislerinin atığıdır ve ağır metallerden bakır iyonu gideriminde kullanılmaktadır. Gübre üretiminin yan ürünü olan atık çamur, kağıt endüstrisi atığı lignin, marangoz atölyelerinden elde edilen talaşa kadar birçok atık bakır ve kurşun gideriminde kullanılabilir.

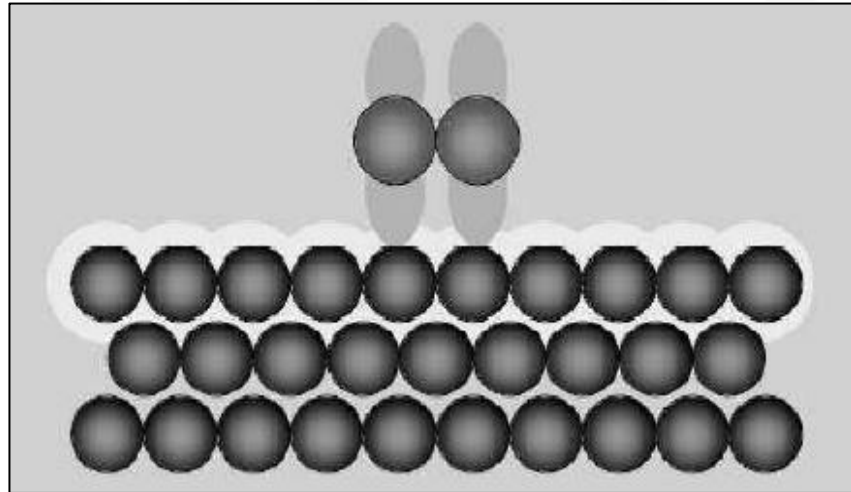
Tarımsal Atıklar; Ağır metalleri tutmada etkili sülfür bileşikleri içeren pirinç ve hindistancevizi kabuğundan elde edilen ksantat, arıtım işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzer etkileri olan buğday, kakao ve narenciye kabukları da atık su giderimi proseslerinde yer almaktadır [101].

2.4.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işlemi, fiziksel, kimyasal ve iyon değişimi olmak üzere üç çeşittir.



(a)



(b)

Şekil 2.14: (a) Moleküllerin katı bir yüzey üzerinde fiziksel adsorpsiyonu.
(b) Moleküllerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal adsorpsiyonu.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban bir yüzey ile adsorbat molekülleri arasında olan zayıf Van der Waals çekim kuvveleri sonucu meydana gelmektedir. İki yönlü ve hızlı bir adsorpsiyon dengesine sahip bu tür, kimyasal adsorpsiyona göre daha az bağ enerjisine sahiptir. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez iken, adsorpsiyon çok tabakalı bir yapı da sergileyebilir. Adsorpsiyonun derecesi sıcaklık ile yükselirken, fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmektedir (<10 kcal/mol) [98, 102].

Kimyasal adsorpsiyon, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu, adsorplanan madde ile adsorban arasında kimyasal etkileşim ile meydana gelmektedir. Moleküllerin yüzey üzerinde hareket etmediği, kuvvetli kimyasal bağlar varlığında katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelen kimyasal adsorpsiyon tek yönlüdür yani tersinir değildir. Ancak adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon), adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür ve adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirmektedir (>10 kcal/mol). Eğer sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir [98, 102].

İyon değişimi adsorpsiyonu, adsorban yüzey ile adsorbat molekülleri arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. Adsorbandaki iyonlaşabilen gruplar, adsorbat ile yer değiştirmektedir. Zıt elektrik yüklere sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi söz konusu olan bu etkileşimde elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır [102].

Adsorpsiyon üzerinde etkisi olan faktörlerden en önemlileri; adsorplanan maddenin derişimi, sıcaklık, pH ve tuz türü derişimi olarak sıralanabilir [98]. Genellikle adsorplanan maddenin derişimindeki artış, adsorplayıcının yüzeyinde tutunan molekül sayısını da artırmaktadır. Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi kontrolü için

kullanılmaktadır. Örneğin kimyasal adsorpsiyonda, ilk tabakanın kaplanması ardından adsorpsiyon devam etmeyeceğinden, belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır. Adsorpsiyon ısıveren bir tepkimedir ve sıcaklık artışıyla büyüklüğünde azalma meydana gelmektedir. Katı yüzeyinde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması ‘desorpsiyon’ olarak adlandırılmaktadır. Sıcaklık makro moleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Sıcaklığın artması ile uygun aktifleşme enerjisi sağlanırsa adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar ve bunun sonucu olarak da adsorplanan miktar azalır. Birçok polimerin yapısında iyonlaşabilen asidik gruplar bulunabilmektedir. pH’ın artması ile yapıda bulunan bu asidik gruplar daha fazla iyonlaşabilmekte ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır. Polimerlerin yapısındaki bu iyonlaşabilen gruplar, ortamda bulunan tuz iyonları ile etkileşerek adsorpsiyon için gerekli aktif merkezleri doldurabilmekte ve dolayısıyla adsorpsiyonun azalmasına neden olabilmektedir [103].

2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, bir adsorpsiyonun hızını ve mekanizmasını açıklamada kullanılan en önemli karakteristiklerdendir. Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için deneysel verilere Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modelleri uygulanmaktadır.

Pseudo birinci derece kinetik modeli; Lagergren tarafından geliştirilmiş olan modele ait hız denklemi aşağıda (2.6) verilmiştir [104].

$$dq_t / dt = k_1(q_e - q_t) \quad (2.6)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Süre (dk)

Pseudo birinci derece hız denkleminin integrali alındığında eşitlik (2.7), lineer hale getirilmesi ile de eşitlik (2.8) elde edilir.

$$\ln [q_e / (q_e - q_t)] = k_1 t \quad (2.7)$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

$\ln (q_e - q_t)$ ile t değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve deneysel verilerle hesaplanan q_e değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olması halinde adsorpsiyon hızının Pseudo birinci dereceden hız denklemine uyduğu kabul edilir. Çizilen grafiğin eğiminden k_1 ve kesiminden q_e değerleri hesaplanabilir [105].

Pseudo ikinci derece eşitliği; Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Pseudo ikinci dereceden hız denklemini adsorpsiyon denge kapasitesine dayalıdır ve difüzyon hızı, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olup katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlıdır. Reaksiyon denklemini aşağıda görülen eşitlik (2.9) ile ifade edilmiştir.

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})

t : Süre (dk)

Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin integrali alınırsa eşitlik (2.10) elde edilir.

$$1/(q_e - q_t) = (1/q_e) + k_2 t \quad (2.10)$$

Eşitlik (2.10) lineer hale getirilirse, eşitlik (2.11) elde edilir.

$$t/q_t = (1/q_e) t + [1/(k_2 q_e^2)] \quad (2.11)$$

İkinci derece kinetiğin uygunluğu için t/q_t 'ye karşı t grafiğinin doğrusal olması gereklidir. Grafiğin eğiminden q_e , kesim değerinden ise k_2 değeri hesaplanabilir [106].

Partikül içi difüzyon modeli; üç ana mekanizma yürütülmektedir; sınır tabakası difüzyonunun kontrolünde dış yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon hızı kontrolündeki aşamalı adsorpsiyon ve denge aşaması olarak sıralanabilir.

$$q_t = k_{int} . t^{1/2} \quad (2.12)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{int} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg /g.dk^{1/2})

t : Zaman (dk)

q_t ile $t^{1/2}$ arasında, üç farklı doğrudan oluşan bir grafik çizilmektedir. Partikül içi difüzyon hızı sabitini (k_{int}) çizilen doğruların eğimi vermektedir [107, 108]. Ayrıca adsorpsiyon kinetik verileri (2.13) eşitliği ile de gösterilmektedir [109].

$$F = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) \exp(-n^2 B_t) \quad (2.13)$$

$$F = Q_t / Q_{\infty} \quad (2.14)$$

F : t anında adsorplanan madde fraksiyonu

n : Freundlich sabiti

B_t : F'e bağlı matematiksel fonksiyon

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı

q_{∞} : sonsuz zamanda adsorplanan madde miktarı

Eşitlik 2.13'de verilen denklemin matematiksel çözümünün zorluğundan dolayı bu eşitlik Reichenberg tarafından, F değerinin 0,86 - 1 aralığında olan değerleri için;

$$B_t = -\ln(1 - F) - 0.4977 \quad (2.15)$$

F değerinin 0-0,85 olduğu değerler için aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

$$B_t = 2\pi - [(\pi^2 F)/3] - 2\pi \cdot [1 - (\pi F/3)]^{1/2} \quad (2.16)$$

Eşitlik (2.15) ve (2.16) sayesinde her F değerine karşılık gelen B_t değeri hesaplanabilir ardından B_t değerlerinin zamana karşı grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin meydana getirdiği doğrular ile film difüzyon ve/veya partikül içi difüzyon mekanizmalarından hangilerinin etkin olduğu belirlenebilmektedir. Eğer ortaya çıkan doğru orijinden geçiyorsa, partikül içi difüzyon mekanizmasının, geçmiyorsa film difüzyon mekanizmasının etkin olduğunu ifade etmektedir. Orijinden geçmeyen ancak yüksek doğrusallığa sahip bir eğri söz konusu ise iki mekanizma da etkin davranış sergilemektedir [110].

Elovich denklemi; Ho ve McKay tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklayan bir kinetik modeldir. Elovich denkleminin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki gibidir:

$$dq/dt = \alpha \exp(-\beta qt) \quad (2.17)$$

(2.17) denkleminin integrasyonu alınırsa (2.18) eşitliği elde edilir.

$$q_t = 1/\beta (\ln \alpha \beta) + (1/\beta) \ln t \quad (2.18)$$

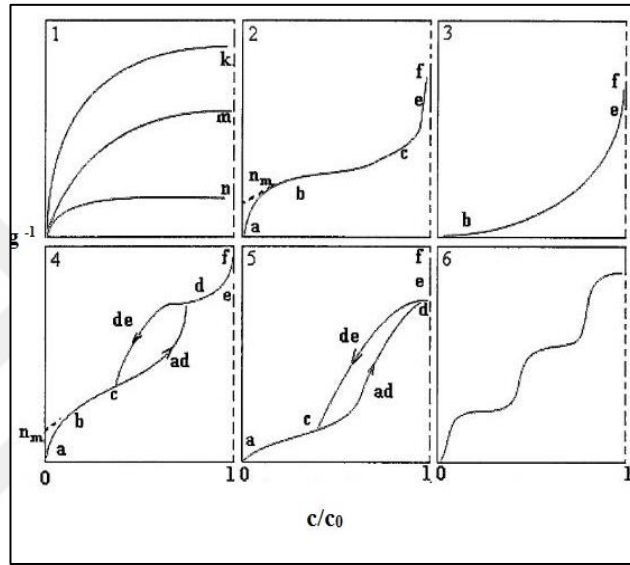
α : $t = 0$ için adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dk)

β : adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyona bağlı parametre

Denklemin $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen grafiğin eğim (β) ve kesim noktası (α) ile Elovich denklemi sabitleri bulunur.

4.4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyon prosesindeki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile absorbat çözelti konsantrasyonu arasındaki bağıntıdır. Bu bağıntılar sayesinde bir yüzeye adsorbe olmuş adsorbatın denge şartları gösterilmektedir. Adsorpsiyon işlemi sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı belirlenmektedir.



Şekil 2.14: Adsorpsiyon izoterm eğrileri.

- 1- k eğrisi mikrogözenekli katılardaki, n eğrisi ise makrogözenekli katılardaki tek tabakalı adsorpsiyon eğrilerine uyum göstermektedir.
- 2- Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izotermi ile uyumludur. 'ab' boyunca tek tabakalı, 'bc' boyunca çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. 'ef' boyunca doygunluk noktasına gelen adsorplanan madde sistemden ayrılmaktadır.
- 3- Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izotermi ile uyumludur. Adsorplama gücü düşük katılar benzer izoterm grafiği vermektedir.
- 4- Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi ile uyumludur. 'ab' boyunca tek tabakalı, 'bc' boyunca çok tabakalı 'cd' boyunca ise kılcal

yoğunlaşma gerçekleşmektedir. ‘de’ boyunca gözeneklerdeki çukurlar tamamen dolmakta ve ‘ef’ boyunca doygunluk noktasına gelen adsorplanan madde sistemden ayrılmaktadır.

- 5- Birinci tabaka adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi ile uyumludur. ‘ac’ boyunca tek ya da çok tabakalı adsorpsiyon, ‘cd’ boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir.
- 6- Oldukça az rastlanan bu basamaklı tür, hem mikro hem mezo gözenekler içeren katıların adsorpsiyon izotermelerinde görülmektedir [98].

Deneysel yöntemlerle elde edilen verilerin uygulandığı farklı izoterm modelleri bulunmaktadır. ‘Langmuir İzotermi’, ‘Freundlich İzotermi’, ‘Dubinin-Radushkevich-Kagamer İzotermi’ arasından, en çok kullanılanları ‘Langmuir’ ve ‘Freundlich’ izotermeleridir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbat ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bu izoterm modellerinden birine veya birkaçına uyum sağlayabilmektedir.

Tek komponentli yapılar ile ilgili dikkate değer sonuçlara ulaşılmasının yanı sıra, birçok atık su birden fazla farklı ağır metal iyonu içermektedir. Bu tip çok komponentli yapılar için türetilmiş modeller ve araştırmalar literatürde hala sınırlı seviyededir. İki komponentli sistemler için yapılmış (Amiot, 1934; McKay 1989) çalışmalarda hidrokarbon karışımlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Multikomponentleri içeren (Hill, 1949; Young, 1962) araştırma sonuçları ise, multikomponentler için termodinamik modelin temellerini atmıştır. İdeal adsorbe olmuş çözünen (Ideal Adsorbed Solute – IAS) teorisine dayanan ikili komponentlere uyumlu izotermeler, Langmuir (Butler, 1930; Jain 1973) ve Freundlich (Radke, 1972; Fritz 1981) izoterm modellerinin modifiye edilmesi ile elde edilmiştir. ‘Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli’, ‘Jain ve Snoeyink Modifiye Langmuir İzoterm Modeli’, ‘P-Faktör’ ve ‘İnteraksiyon Faktörü Modeli’ ikili komponentlere uyumlu, yaygın olarak kullanılan modellerden bir kaçıdır [97].

Frontal Analiz (FA) 1950'li yılların başından beri adsorpsiyon izotermi için kullanılmaktadır. Sıvı fazdaki çözünen madde konsantrasyonu ile katı yüzeydeki konsantrasyon arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Konsantrasyondaki ani değişikliklere karşı büyük eğimler ortaya çıkararak bu ilişkiyi incelemektedir [111].

Ortamda birden fazla tür içeren izotermelerde, Yarışmalı Frontal Analiz (Competitive Frontal Analysis - CFA) yöntemleri kullanılmaktadır. Komponentlerin her birinin grafikte gösterdiği keskin eğim noktalarındaki kütle analizine dayanan Kütle Denge Metodu (Method of Mass Balance - MMB) bunların başında gelmektedir. Yöntem ancak, izotermde birbirinden farklı keskin eğimler gösteren komponentlerin varlığında anlam kazanmaktadır [112].

Langmuir izotermi takip eden yarışmalı prosesleri analiz ederken ayrıca Bileşim Hacmi Metodu (Method of Composition Velocity - MCV), Ara faz Konsantrasyonu Metodu (Method of Mezzanine Concentration - MMC) ve Hibrit Kütle Denge Metodu (Hybrid Method of Mass Balance - HMMB) kullanılmaktadır [113].

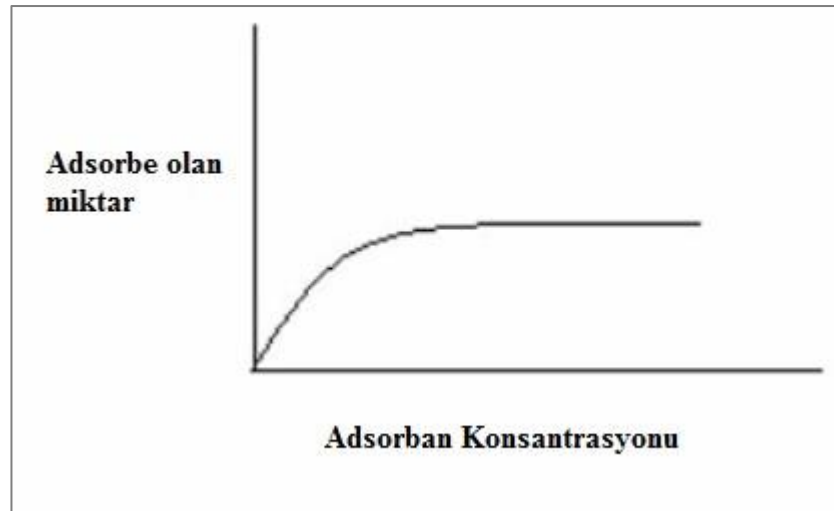
2.4.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm denklemi, yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Nobel ödüllü Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından 1916 yılında geliştirilmiştir [114]. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde yer alan adsorpsiyon merkezlerinin sadece bir molekül adsorplayabileceği kabulüne dayanmaktadır. Buna göre adsorpsiyon gerçekleştikten sonra elde edilen tabaka, sadece bir molekül kalınlığında olmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum adsorpsiyon ise adsorplayıcının yüzeyine bağlanan moleküllerin tam olarak doygun bir tabaka oluşturduğu anda gerçekleşmektedir.

Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler ve birbirleri ile etkileşime girmezler. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur. Ancak desorpsiyon hızı yüzeyde adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon hızı ise adsorbat konsantrasyonu ve yüzeyde bulunan boş adsorpsiyon merkezleri sayısı ile doğru orantılıdır.

Katı bir yüzey, tüm noktalarında aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Böylelikle yüzeyin sahip olduğu enerji homojen dağıtılmıştır. Langmuir izotermi katı yüzey adsorpsiyon merkezlerindeki tutulmanın fiziksel ya da kimyasal olarak hangi adsorpsiyona ait olduğunu diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır [115, 116].

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, şekil 2.15'te gösterildiği gibi, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile lineer şekilde artmaktadır. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyi henüz tamamen kaplanmamışken keskin bir eğim gösterir, yüzey tamamen kaplandığında ise düzleşmektedir.



Şekil 2.15: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.

Bu kabullerin ardından Langmuir aşağıdaki eşitliği önermiştir.

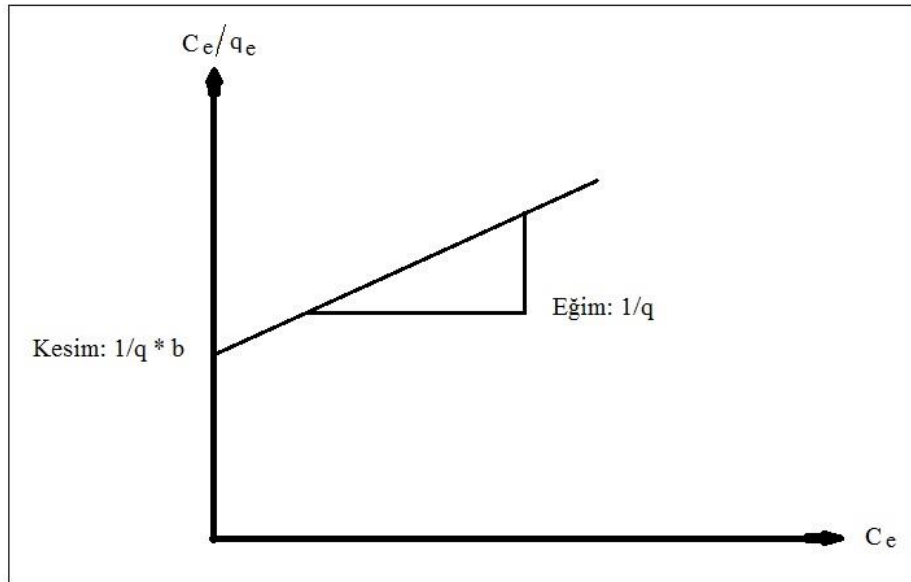
$$C_e / q_e = (1/q_0b) + (C_e / q_0) \quad (2.19)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyon denge halindeyken çözelti konsantrasyonu (mg/l)

q_0 : Birim adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını belirten sabit (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisini, diğer bir ifade ile adsorban ve adsorbat arasındaki ilişkiyi gösteren sabit.



Şekil 2.16: Denge durumunda yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.

Bir adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi modeline uyumlu olması için C_e ile C_e/q_e değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve Langmuir izotermi için önemli bir parametre olan R_L dağılma sabitinin [$R_L=1/(1+bC_0)$] hesaplanan değerlerinin 0 ile 1 değerleri arasında olması gerekmektedir [117].

Tablo 2.6: R_L Sabiti değerleri ve geçerli izoterm tipleri.

R_L (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$R_L = 0$	Tersinmez

2.4.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, Alman kimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade etmek amacıyla 1916 yılında türetilmiştir.

Freundlich izotermi, ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanmış ve tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorplama alanları heterojendir ve yüzeye adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim yoktur. Geliştirdiği ampirik denklem, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyonun eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyonlar için kullanılabilmektedir.

$$q_e = K_f C_e (1/n) \quad (2.20)$$

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu
(mg/L veya mol/L)

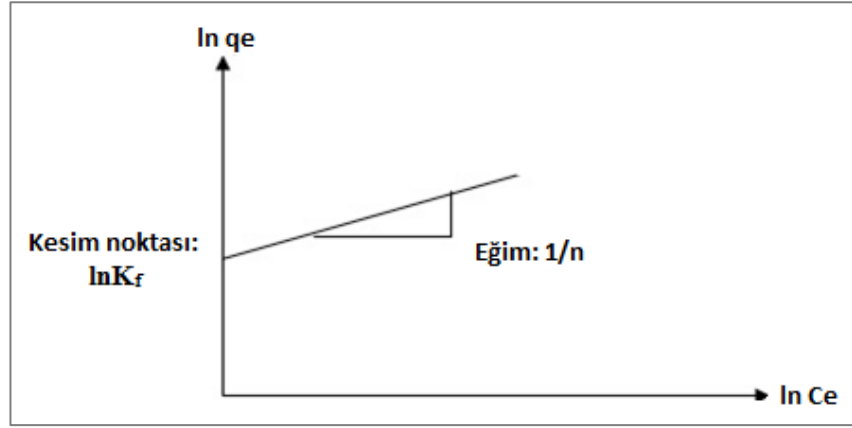
K_f : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti (mg/g)(L/mg)ⁿ veya (mol/g)(L/mol)ⁿ

n : Freundlich adsorpsiyon şiddeti

K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. $1/n$ heterojenlik faktörü olup değeri 0 ile 1 arasındadır. Bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorban yüzeyinin heterojenlik seviyesi artmaktadır [110].

Freundlich izoterm eşitliği doğrusal hale getirilirse;

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (2.21)$$



Şekil 2.17: Freundlich izotermi eğrisi.

Freundlich izotermi modeline uygun davranış; $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması olacaktır. $1/n$ doğrunun eğimini ve $\ln K_f$ sabiti ise eksenini kesim noktasını belirtmektedir.

2.4.4.3. Dubinin – Radushkevich – Kaganer (DRK) İzotermi

Dubinin – Radushkevich – Kaganer izoterm modeli genellikle heterojen bir yüzey üzerindeki Gaussian enerji dağılımının adsorpsiyon mekanizmasını belirtmek üzere uygulanmaktadır. İzoterm modeli sıklıkla, yüksek çözünürlük aktivitesi gösteren orta değer konsantrasyonlarda uyumlu sonuçlar vermektedir. Yüzey üzerindeki adsorpsiyonun çeşidini (fiziksel ya da kimyasal) belirlemede kullanılmaktadır [118].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (2.22)$$

$$E_a = (1 / \sqrt{2\beta})$$

$$E = RT \ln [1 + (1 / C_e)] \quad (2.23)$$

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu

(mg/l veya mol/l)

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

ε : Polany potansiyeli

E_a : Adsorpsiyon enerjisi

R : Gaz sabiti (J.mol.K⁻¹)

B : Adsorpsiyon enerjisi sabiti

T : Sıcaklık (K)

DRK izoterm modeli için, ε^2 ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafiğin eğimi $-\beta$, kesim noktası ise $\ln q_m$ değerini vermektedir. β değerleri yardımıyla hesaplanan E_a - adsorpsiyon enerjisi değerleri; 1 ile 8 kJ/mol arasında ise fiziksel adsorpsiyon olduğunu, 8 ile 16 kJ/mol arasında ise iyon değişimi gerçekleştiğini, 16 kJ/mol değerinden yüksek ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini belirtmektedir [110].

2.4.4.4. Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli

Butler ve Ockrent (1930) tarafından geliştirilen Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli yaklaşımında ortamda adsorplanacak iki farklı iyon içeren bir çözelti bulunuyorsa aşağıdaki kabuller yapılmaktadır:

- Tüm etkin tutunma noktaları homojendir.
- Her tutunma noktası herhangi bir metal iyonu çeşidinden en fazla bir molekül tutabilir, iki çeşidi de aynı anda tutamaz.
- Adsorplanan moleküller birbirleri ile etkileşime girmezler.

İki farklı iyon içeren çözeltideki iyonlara 1 ve 2 kodları verilirse, Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bir matematiksel eşitliğe (2.24) ulaşılmaktadır:

$$q_{e,i} = \frac{K_{L,i}^{\circ} C_{e,i}}{1 + \sum a_{L,i}^{\circ} C_{e,i}} \quad (2.24)$$

İkili komponent kullanıldığında eşitlik her bir komponent için ayrıca hesaplanır:

$$\begin{aligned} q_{e,1} &= \frac{K_{L,1}^{\circ} C_{e,1}}{1 + a_{L,1}^{\circ} C_{e,1} + a_{L,2}^{\circ} C_{e,2}} \\ q_{e,2} &= \frac{K_{L,2}^{\circ} C_{e,2}}{1 + a_{L,1}^{\circ} C_{e,1} + a_{L,2}^{\circ} C_{e,2}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

q_{e1}, q_{e2} : Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a_L, K_L : Langmuir izoterm sabitleri

C_{e1}, C_{e2} : Adsorpsiyon denge halindeyken çözelti konsantrasyonu (mg/l)

2.4.4.6. P-Faktör İzoterm Modeli

McKay ve Al Duri (1987) tarafından boyar madde ve karbon sistemlerine uygulanmış bu yöntem de diğer bir, Langmuir izoterm modeli bağlantılı tekniktir. Kullanımı ve uygulaması kolay, ‘yığın kapasite faktörü - P’ye dayalı geliştirilmiş bir modeldir [115].

$$P_i = \frac{(K_{L,i}/a_{L,i})_{\text{tek komponent}}}{(K_{L,i}/a_{L,i})_{\text{multi komponent}}} \quad (2.26)$$

$$q_{e,i,\text{multi}} = \frac{1}{P_i} \frac{K_{L,i}^{\circ} C_{e,i,\text{multi}}}{1 + a_{L,i}^{\circ} C_{e,i,\text{multi}}} \quad (2.27)$$

a_L, K_L tek komponent: Tek komponentli sistemde, komponentin adsorpsiyon kapasite faktörü

a_L, K_L multikomponent: Multi komponentli sistemde, tek bir komponentin adsorpsiyon kapasite faktörü

P_i : Yığın kapasite faktörü

$C_{e,i,\text{multi}}$: Adsorpsiyon denge halindeyken çözelti konsantrasyonu (mg/l)

$q_{e,i,\text{multi}}$: Birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

2.5. ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA POLİMERİK ADSORBANLARIN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Atıksulardan ağır metal iyonları gidermede kimyasal çöktürme, çözünen ekstraksiyonu, iyon değişimi ve nano-filtreleme, ters ozmos, elektrolit gibi metodlar sıklıkla kullanılmaktadır [119, 120]. Ancak bu tarz tekniklerin beraberinde getirebileceği çevre sorunları ve her zaman tam verimli metal iyonu ayrımı sağlayamaması gibi sorunlar araştırmacıları daha ekonomik ve tutarlı yöntemlere yönlendirmiştir. Literatürde yer alan tüm yöntemlerin içinde polimerler kullanılarak geliştirilmiş metotlar son yıllarda sıklıkla tercih edilmekte ve atık sulardan ve gazlardan metal iyonlarının adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [121].

Nonaka (2004, 2006) ve Tokuyama (2006, 2010) çalışmalarında, atık sulardan metal iyonu ayırıştırma süreçlerinde daha az enerji gerektiren teknikler geliştirmek için araştırma yapmışlar ve ilginç bir olası yöntem olan ısıya duyarlı polimerik ürünleri adsorban olarak kullanmışlardır. Bu teknik hem enerji hem de maliyet bakımından santrifüjleme ve mikrofiltreleme tekniklerinde olduğu gibi düşük maliyet ve enerji sarfı gerektirmiştir [122].

Toksik metal iyonlarını atık sular, hidrometelurjik sıvılar gibi ortamlardan ayırıştırmada kullanılan yöntemlere olan yüksek talep, araştırmacıları daha seçici ve ürüne özgü yöntemler geliştirmeye teşvik etmiştir. Metal iyonlarına karşı yüksek seçici özellik göstermelerinden ötürü, polimerlerin bazı donör atomlarla oluşturdukları şelat yapılar oldukça dikkat çekmektedir [123]. Bu tarz fonksiyonelleştirilmiş polimerik yapılar; organik sentezler, kirlilik kontrolü, ilaç salınım sistemleri, atık su temizleme sistemleri, metal komplekslerin hazırlanması gibi birçok alanda tercih edilmektedir. Bir grup araştırmacı metakrilat tabanlı şelat polimerlerin atık sulardan Kurşun, Bakır, Kadmiyum Civa ve Krom metal iyonlarını pH, süre ve süreklilik açısından değerlendirmişler ve şelat yapıların kurşun ile civa üzerinde kayda değer seçiciliği olduğunu tespit etmişlerdir [124].

Metal iyonu gideriminde çalışmalarında polimerik yapıları tercih eden Jasiewicz ve Pietrzak, standart polimer mebranlara (%18 polietersülfon), gözenek oluşturunca (polivinilpirolidon) ajan ekleyerek, atık sulardan demir ve bakır iyonu giderimini incelemişlerdir. Sonuçlar polimer yapıların gözeneklerinin artırılmasının analizde önemli değişimlere yol açtığını ve metal iyonu giderimini artırdığını göstermiştir. PVP yoğunluğu fazla olan ve dolayısıyla daha fazla gözenek içeren yapıların metal iyonu tutma bakımından daha efektif membranlar olduklarını gözlemlemişlerdir [125].

Kil minerali eklenerek hazırlanan ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler polimer/kil kompozitleri, yüksek su tutma özelliklerinden ötürü adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır. Kundakçı, Hasgül, Üzüm ve Karadağ (2014) monomer olarak akrilamid (AAm), yardımcı monomer olarak 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) kullandıkları çalışmada, elde ettikleri AAm/AMPS/PEG yarı-IPN hidrojel ve AAm/AMPS/PEG/MMT kompozit hidrojellerinin soğurum özelliklerini araştırmak üzere, katyonik bir boyarmadde olan Safranin T kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonunda; yüksek oranda adsorplanma izlenmiş, adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon parametreleri hesaplanarak soğurumun temelleri araştırılmıştır. Bu özelliklerden yararlanarak sentezlenen polimerik sistemlerin, yüksek oranda adsorplayıcı malzeme olarak kullanılabileceği gözlenmiştir [126].

Kaşgöz, Durmuş ve A. Kaşgöz (2007), yeni geliştirilen akrilamid bazlı hidrojel-kil nanokompozitler, (AAm)-2-akrilamid-2-metilpropan sülfonik asit (AMPS) sodyum tuzu ve kili sulu çözeltide kopolimerleştirmişlerdir. Örnekler toplam ana grup içeriği, şişme derecesi ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Örneklerin şişme özelliğine etki eden monomer oranı ve kil miktarı araştırılmıştır. Hazırlanan örnekler, birarada ve tekli uygulanarak, sulu çözeltilerden (Cu (II), Cd (II), ve Pb (II)) metal iyonlarının ayrıştırılması için kullanılmıştır. Denemeler sonunda, hidrojel-kil karışımı nanokompozitlerin, normal hidrojellere kıyasla şişme kapasitesini artırdığı gözlenmiştir. AAm-AMPS ve kil nanokompozitlerinin gelişmiş tip, hızlı cevap veren ve yüksek kapasiteli adsorban materyallerde ağır metal iyonu uzaklaştırmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [127].

Zhang ve Chen (2007), sulu çözeltilerdeki Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının, suda çözünmeyen kopolimer yapıdaki amin gruplar ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, adsorplama süresi, optimum pH değeri ve ağır metal iyonlarının konsantrasyon etkisini araştıran araştırmacılar, iki saatlik adsorpsiyon işleminin ardından yeterli miktara ulaşmış ancak Langmuir izoterm eşitliği arasında uygunluk sağlanmamıştır [44].

2.6. ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA AKRİLİK BAZLI TAM-IPN YAPIDAKİ ADSORBANLARIN KULLANIMI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Gürdağ ve Çavuş (2009), sulu çözeltilerden, bakır, kurşun ve kadmiyum gideriminde polimerik hidrojellerin [Poli(2-(akrilamid)-2-metil-1-propansulfonik asit-co-itakonik asit)] etkinliğini araştırmışlardır. Sonuçta, tekli metal iyonu ayırım analizleri maksimum değerlerinde, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$ ve sırasını takip etmiştir ve pseudo-ikinci mertebe kinetik modellere uyum göstermiştir [128].

Moradi, Mirza, Norouzi ve Fakhri (2012) tarafından, kurşun, bakır, kobalt gibi bazı ağır metal iyonlarının polimerik yüzeyler yardımıyla (poli 2-hidroksietil metakrilat- PHEMA ve kopolimer 2-hidroksietil metakrilat) atık sulardan giderimi etkinliği, pH, adsorban bileşimi, süre ve sıcaklık bakımından incelenmiştir. Analiz sonuçlarına Langmuir ve Freundlich izoterm metodları uygulanmış ve Langmuir izoterminin Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmüştür [129].

Keiji Yamashita, Takashi Nishimura, Mamoru Nango (2003), IPN yapılı poli(N-isopropilakrilamid) (PNIPAm) ve poli(sodyum akrilat) (PNaAAc) jel yapıları ile ağır metal iyon adsorpsiyon sistemini incelemişlerdir. IPN jel sisteminde, PNIPAm ve PNaAAc birimlerinin bağımsız davranması öngörülmüştür. NIPAm-co-NaAAc kopolimer jele su ve Cu(II) iyonları absorplanmış ve iyon adsorpsiyon koşulları ile jelin geri dönüşüm oranı incelenmiştir. Araştırmacılar, atık sulardan ağır metalleri

uzaklaştırmada kullanılacak, kolay uygulanabilir bir sistem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Sistemin amacı, şişme özelliği yüksek IPN jelleri kritik çözülme sıcaklığı altında kullanarak, atık sudan metal iyonlarını hızlıca adsorbe etmek ve ardından metal iyonları ile çevrelenmiş bu jeli kritik sıcaklıktan yüksek bir değerde sıkıştırarak iyon değişimi gerçekleştirmektir. Denemelerde IPN yapılı Cu(II) iyonlarını adsorplamış jel, kritik sıcaklığın üzerine çıkıldığında tutmuş olduğu suyu bırakarak batmış, ancak metal iyonlarını jel yapıda tutmaya devam etmiştir. Proje sonunda hem metal iyonlarını atık sudan uzaklaştırmayı, hem de IPN jel yapısının geri dönüşümünü sağlamayı başarmışlardır [130].

Zheng ve Wang (2010), Polivinilalkol (PVA) ve poliakrilik asit (PAA/Tm) yapılı polimerler ile ağır metal iyonu (Pb^{+2} ve Cu^{+2}) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. AA, PVA:AA oranı, nötralizasyon derecesi, ve Tm:AA adsorpsiyon kapasite oranı Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, yarışmalı ve tekli analizlerin kinetikleri istenilen denge değerine yaklaşık 30 dakikada ulaşılmış, adsorpsiyon süreci genel olarak iyon değişimi ve şelat interaksiyonu ile kontrol edilmiş ve optimum şartlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Kankeu, Mittal, Waanders ve Ray (2015) ağır metal iyonlarını Poliakrilamid-akrilikasit (karaya zambkı) kullanarak madeni atıklardan uzaklaştırmayı denemişlerdir. Demiroksit manyetik nanopartiküller (Fe_3O_4 MNPs) ve hidrojel nanokompozitler karakaya zambkı (AAm-co-AA) ile serbest radikal katılma yöntemi ile NMBA çapraz bağlayıcı ajan varlığında polimerize edilmiştir. Ayrıca denemede kıyaslama yapabilmek için inorganik koagülantlar da hazırlanmıştır (poliferik klorit af-PFCl), $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ gibi. Hidrojel polimer matrisine FTIR, XRD, SEM gibi farklı karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Koagülantların performansı, bulanıklık giderimi, pH düzenleme, metal iyonu giderimi ve çöktürme zamanı gibi parametrelere göre değerlendirilmiştir ve inorganik koagülantların organiklere göre, görece düşük performans sergilediği gözlenmiştir. Metal iyonu giderim performansı; 15 dakikalık optimum çöktürme zamanı ile $Pb^{+2} > Cr^{+6} > Ni^{+2}$ sırasını takip etmiştir. Sonuçta sentezlenen adsorbansın çok yüksek potansiyele sahip olduğunu gözlemişlerdir [131].

Literatür araştırmasının ardından; farklı monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcılarla hazırlanmış homopolimer, kopolimer ve IPN yapıda hidrojellerin çeşitli oranlarda ağır metal iyonlarını birlikte veya tek tek içeren seyreltik çözeltilerden bu ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanım uygulamaları ile ilgili araştırmalara rastlanmıştır. Akrilik asit tabanlı tam IPN yapılı sistemlerin ilaç salınımından, boyar madde giderimine dek çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Makalelere göre, akrilik asit, akrilamid - metakrilamid monomerlerini içeren, benzer çapraz bağlama bileşikleri (N,N'-metilenbisakrilamid) ile hazırlanmış tam IPN yapılı hidrojeller üretilmiştir. Ancak, bu çalışmada sentezlenen ürünlerde olduğu gibi yapıya adsorplanması planlanan iki farklı ağır metal iyonunun çok düşük konsantrasyonlarını içeren (0,5 M IPN; 0,01 g/20ml Pb(II) ve Cu(II)) hem ayrı ayrı hem bir arada atık sudan uzaklaştırılmasında kullanımı, sonuçlarının adsorpsiyon izotermi ve kinetik modellerle uyumluluğu bakımından özgündür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Yapılan denemelerde kullanılan tüm monomerler ve özelliklerine Tablo 3.1’de yer verilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan akrilik asit (AA) ve metakrilik asit (MA) monomerleri kükürt varlığında, vakum altında döner buharlaştırıcıda destillenerek saflaştırılmış, diğer tüm kimyasal maddeler ise belirtilen saflık oranlarında doğrudan kullanılmıştır. Tüm polimerizasyon deneylerinde deiyonize su kullanılmıştır. Elde edilen hidrojellerle Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması için Merck ürünü bakır nitrat ve kurşun nitratın çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Kimyasal Madde	Kısaltma	Saflık	Üretici
Akrilamid	AAM	≥%97	Merck
Akrilikasit	AA	≥%99	Merck
Metakrilamid	MAM	≥%98	Merck
Metakrilikasit	MA	≥%99	Merck
N,N'-metilenbisakrilamid	NMBA	≥%99	Merck
Aseton	-	≥ %99.5	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	≥ %99.99	Sigma-Aldrich
Potasyum persülfat	PPS		Merck
Potasyum bisülfat	PBS		Merck
Hidroklorik asit	HCl	≥%37	Merck

3.2. CİHAZLAR

3.2.1. Vakum Etüvü

Memmert marka 0-200 °C aralığında çalışabilen vakum etüvü, ürünlerin kurutulması amacıyla kullanılmıştır.

3.2.2. Sirkülasyonlu Su Banyosu

Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon denge denemelerinde, ortam sıcaklığını sabit tutulabilmek amacıyla, Polyscience marka -50 ile +200°C aralığında $\pm 0,01^\circ\text{C}$ hassasiyetinde sıcaklık kontrolü yapabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır.

3.2.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrofotometresi

Ürünlerin yapı aydınlatması amacıyla Digilab marka, Excalibur-FTS 3000MX model FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. FTIR analizleri; örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çalışılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. İndüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Metal iyonları adsorplama deneylerinde, sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları miktarını tayin etmek için Thermo Elemental X Series 2 ICP-MS - İndüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi kullanılmıştır. Cihaz numunedeki elementlerin ICP’de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilmesi ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.

3.2.5. pH Metre

pH ölçümlerinde $\pm 0,01$ hassiyetle ölçüm yapabilen Hanna marka pH metre kullanılmıştır.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. IPN Yapılı Polimerlerin Hazırlanması

Yapılan araştırmalar adsorpsiyonun, ağır metal giderimi için hem ekonomik hem de etkili bir alternatif yöntem olduğunu göstermiştir. Yapılan tez çalışmasında akrilik asit, metakrilik asit, akrilamid ve metakrilamid esaslı iç içe geçmiş ağ yapıda polimerler laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve bu polimerlerin seyreltik çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) metal iyonlarını uzaklaştırmada adsorban olarak kullanımı ve etkinliği incelenmiştir.

İç içe geçmiş ağ yapı - IPN; çapraz bağlanan iki polimerik örgünün fiziki birleşimiyle oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemiyle deiyonize su ortamında IPN yapı elde edilmiştir. Bunun için öncelikle reaksiyon kabına I. polimer ağını sentezleyecek monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı eklenerek reaksiyon belli bir süre devam ettirilerek tamamlanmış, ardından aynı ortama II. polimer ağını sentezleyecek monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıdan oluşan karışım eklenerek IPN yapı sentezlenmiştir [132].

Denemelerde sentezlenen IPN yapının hazırlanmasında kullanılan standart yöntem şu şekildedir; monomer besleme bileşimleri amid/asit mol oranları 1/1 olacak şekilde ayarlanmış ve önce I. ağ yapı olarak kullanılacak asit monomerleri, başlatıcı olarak molce %1 PPS, hızlandırıcı olarak molce % 1 PBS ve çapraz bağlayıcı olarak molce %1 NMBA varlığında serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemiyle polimerize edilerek I. ağ yapı elde edilmiştir. Daha sonra I. ağ yapının varlığında II. ağ yapı için gerekli amid monomerleri molce 1/1 monomer oranı korunarak, başlatıcı olarak molce %1 PPS, hızlandırıcı olarak molce % 1 PBS ve çapraz bağlayıcı olarak molce %1 NMBA eklenen ortamda polimerleştirilerek II. ağ yapı elde edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenmiş IPN yapıdaki polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomer, başlatıcı/hızlandırıcı, su miktarları ve elde edilen ürünlere ait kodlar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Reaksiyonlarda mekanik karıştırıcı, $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle sıcaklığın kontrol edildiği ısıtma banyosu, termometre, azot gazı giriş-çıkış sistemi ve geri soğutucu içeren 500 ml’lik 5 boyunlu şilifli cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaktöre önce reaksiyon esnasında monomer konsantrasyonunun 0,5 M olmasını sağlayacak kadar deiyonize su eklenmiş, mekanik karıştırıcı yardımıyla 600 rpm sabit karıştırma hızıyla, sıcaklık kontrollü olarak 70°C ’ye çıkartılırken, sistemden ilk 30 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Ardından reaktöre ilk aşamada 0,075 mol akrilik asit veya metakrilik asit monomeri ve monomer miktarının molce %1’i kadar başlatıcı PPS ve PBS, monomer miktarının molce %1’i kadar çapraz bağlayıcı NMBA eklenerek polimerizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyona 70°C ’de 2 saat devam edilerek I. ağ yapının oluşumu sağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasıyla elde edilen I. ağ yapı, aseton ile yıkanıp süzülerek çöktürülmüş, ardından vakum etüvünde 50°C ’da sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler mekanik bir parçalayıcı kullanılarak toz haline getirilmiştir. Daha sonra I. ağ yapı örneğini içeren polimerizasyon ortamına, molce 1/1 oranını sağlayacak şekilde 0,075 mol konsantrasyonunda amid yapıdaki monomerler akrilamid veya metakrilamid ve monomer konsantrasyonunu 0,5 M olarak sabit tutacak oranda deiyonize su eklenmiş ve I. Ağ yapı sentezindeki aynı oranlar kullanılarak başlatıcı PPS, PBS ve çapraz bağlayıcı NMBA ortama ilave edilerek polimerizasyona 70°C ’de 2 saat süreyle devam edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasıyla elde edilen karışım, aseton ile yıkanıp süzülerek çöktürülmüş, çöken ürün metanol-su karışımı ile yıkanarak kalan monomer ve lineer yapıdaki polimerler uzaklaştırılmıştır. Ardından elde edilen örnekler vakum etüvünde 50°C ’da sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler mekanik bir parçalayıcı kullanılarak toz haline getirilmiş ve elenmiştir. Adsorpsiyon denemelerinde $425\text{-}800\mu$ elek aralığına sahip fraksiyon kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Çalışmada elde edilen IPN ürünlerin besleme mol bileşimleri.

Ürün	AAm (mol)	AA (mol)	MAm (mol)	MA (mol)	NMBA (mol)	PPS (mol)	PBS (mol)	Destile Su (ml)
AA / AAm	0,075	0,075			0,00075	0,00075	0,00075	150
MA / AAm	0,075			0,075	0,00075	0,00075	0,00075	150
AA / MAm		0,075	0,075		0,00075	0,00075	0,00075	150
MA / MAm			0,075	0,075	0,00075	0,00075	0,00075	150

3.3.2. Sentezlenen Ürünlerin Metal İyonları Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında yapılan adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler için oda sıcaklığı tercih edilmiştir. İzotermiler ve kinetik incelemelerde kullanılmak üzere bakır ve kurşun metallerinin farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır.

3.3.2.1. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında toz halde $\sim 0,1$ g tartımındaki örnek, $0,578$ mg/l konsantrasyonundaki bakır nitrat ve $0,406$ mg/l konsantrasyonundaki kurşun nitrat çözeltisinin birarada bulunduğu çözeltinin 25 ml'si içerisine koyulmuş ve burada 100 rpm hızla karıştırılmıştır. 15 dakikadan 2880 dakikaya kadar belirli zaman aralıklarında çözeltiden örnekler alınarak, ICP-MS cihazı ile sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları miktarı tayini yapılmıştır. Sonuçlar (3.1) eşitliğine göre örneğin adsorpladığı mg metal iyonu olarak verilmiştir.

$$q_t = [(C_i - C_t) / V] / W_k \quad (3.1)$$

q_t : Herhangi bir anda birim adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı (mg metal iyonu /g adsorban)

C_i : Başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/l)

C_t : Çözeltide absorplanmadan kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/l)

V : Çözelti hacmi (l)

W_k : Kuru adsorban tartımı (g)

Denemelerden elde edilen bu değerler ışığında adsorpsiyon kinetiğinin hangi modele uygun olduğu araştırılmıştır. Bu amaçla Lagergren tarafından geliştirilen Pseudo birinci mertebe ile Ho ve McKay tarafından geliştirilen Pseudo ikinci mertebe adsorpsiyon hızı kinetik modelleri, Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Elovich modelleri kullanılmış ve bu modellerin sentezlenen ürünlere uygulanabilirliği incelenmiştir.

3.3.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Başlangıç metal iyonu konsantrasyonunu belirlemek amacıyla ~0,01 g'lık IPN örnekleri; 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm konsantrasyonlarında hazırlanmış bakır(II) ve kurşun(II) metal iyonlarını ayrı ayrı içeren çözeltilerin 20 ml'si içerisine koyularak, oda sıcaklığında 96 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan metal iyonu miktarları ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Paralel bir çalışma olarak bakır(II) ve kurşun(II) iyonlarının yarışmalı analizini yapabilmek amacıyla ~0,01 g'lık IPN örnekleri her iki metal iyonunu da birarada içeren 5, 10, 15, 20, 25 ppm konsantrasyonlarında hazırlanan 20 ml'lik çözeltiler içerisinde oda sıcaklığında 96 saat bekletilmiş ve bu süre sonunda çözelti içerisinde tutulmadan kalan metal iyonu miktarları ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Aynı oranda seyreltilmiş standart çözeltilerin adsorpsiyonu da ICP-MS

ile belirlendikten sonra her iki değer arasındaki fark alınarak adsorplanan metal iyonu miktarı (3.2) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ışığında metal iyonu çözeltisinin denge konsantrasyonu ile adsorplanan metal iyonu miktarı arasındaki ilişkinin Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich-Kagamer izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

$$q_e = [V.(C_0 - C_e)] / W_k \quad (3.2)$$

q_e : Denge de adsorbanın adsorpladığı metal iyon miktarı (mg metal iyonu/g adsorban

C_0 : Başlangıç adsorpsiyon çözeltisi konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Denge anında adsorpsiyon çözeltisi konsantrasyonu (mg/l)

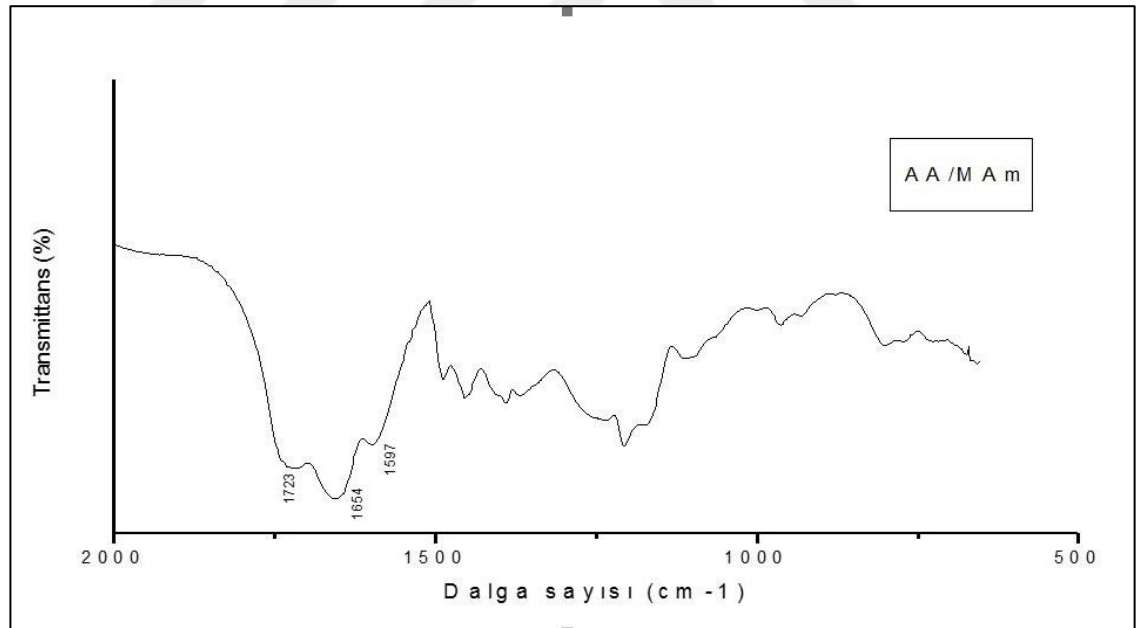
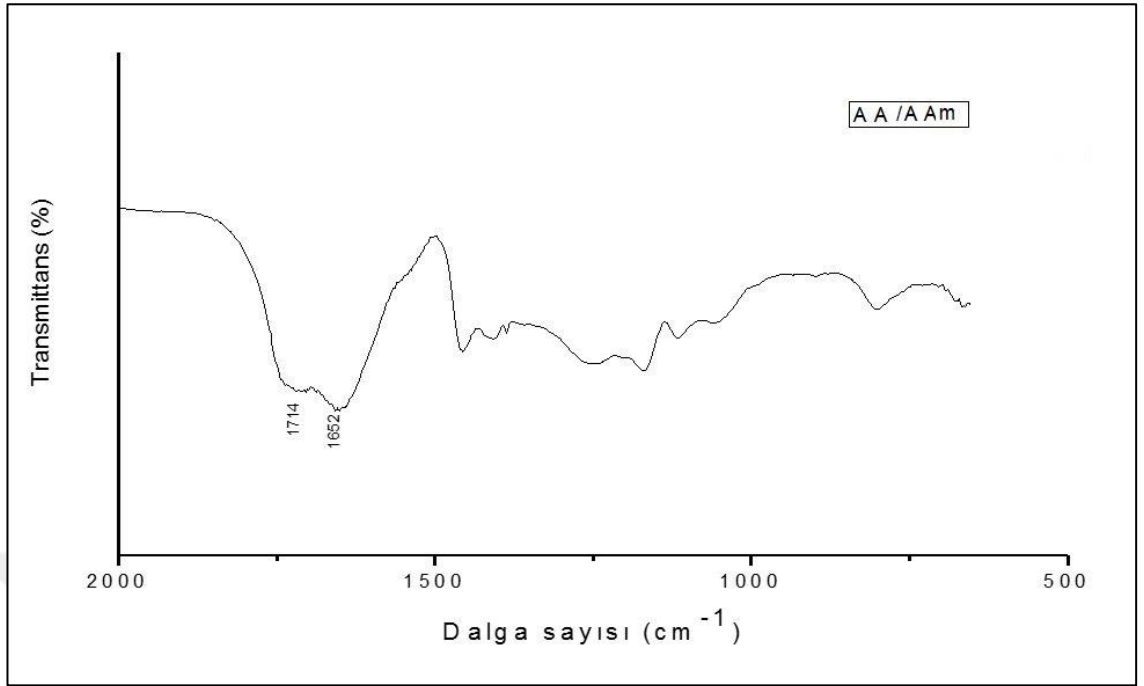
V : Çözelti hacmi (l)

W_k : Kuru adsorban tartımı (g)

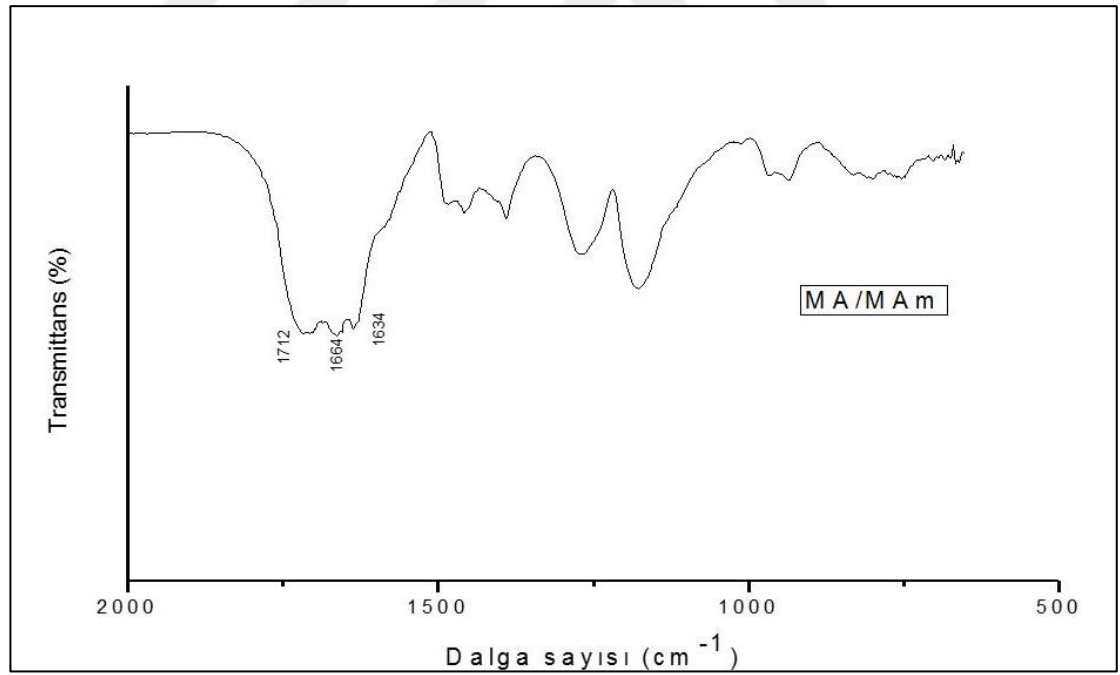
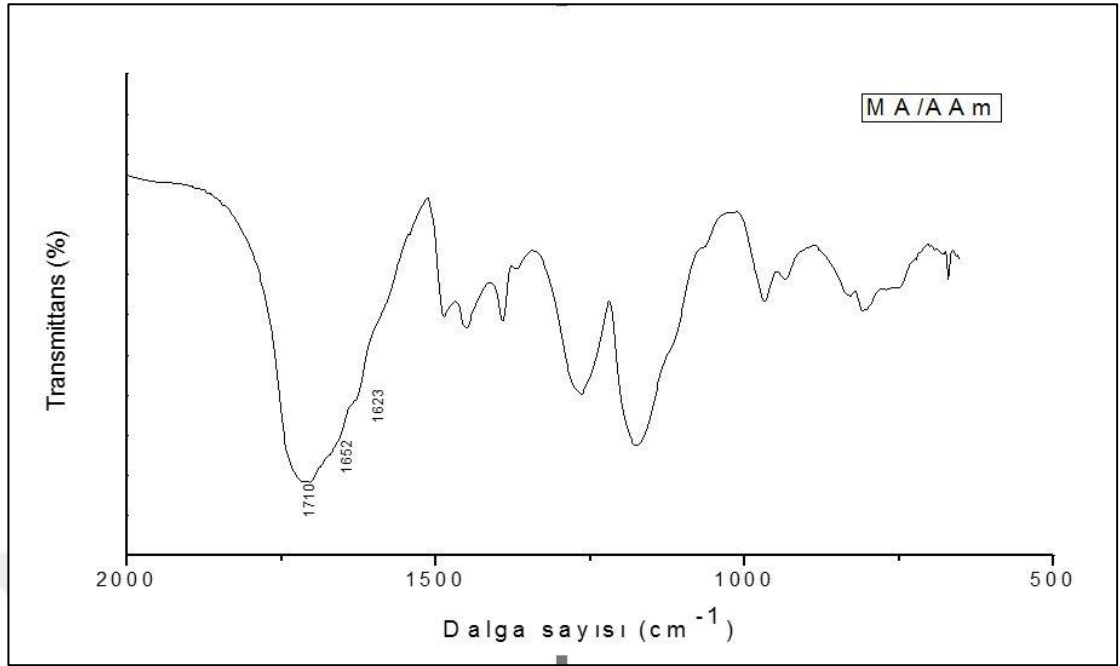
4. BULGULAR

4.1. FTIR ANALİZLERİ

Hazırlanan IPN ürünlerin yapılarının aydınlatılması FTIR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’ de tez çalışmasında sentezlenen tüm IPN yapıları ürünlerine ait 400-2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınan FTIR spektrumları verilmiştir. Sentezlenmiş olan çapraz bağlı polimerlerin hepsi akrilik yapıya sahip olduğu için elde edilen spektrumlar benzer karakteristik piklere sahiptir. Ürünler, polimerizasyonda kullanılan akrilik asit ve metakrilik asit monomerlerinden dolayı karboksil grubu, akrilamid ve metakrilamid monomerlerinden dolayı da amid grubu taşımaktadırlar. Şekil 4.1’de verilen tüm FTIR spektrumları incelendiğinde 1700 cm^{-1} civarında karboksilik asitten kaynaklanan karbonil ($\text{C}=\text{O}$) piki ve 1650 cm^{-1} civarında karakteristik amid I ($\text{C}=\text{O}$ gerilmesi)piki ve 1600 cm^{-1} civarında ise amid II (N-H eğilmesi) piki görülmektedir [133,134,135]. Dolayısıyla sentezlenen polimerlerin yapılarında her iki monomerin sahip olduğu fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler gözlenmektedir.



Şekil 4.1: IPN yapıdaki AA/AAm ve AA/MAm ürünlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.2: IPN yapıdaki MA/AAm ve MA/MAm ürünlerinin FTIR spektrumları.

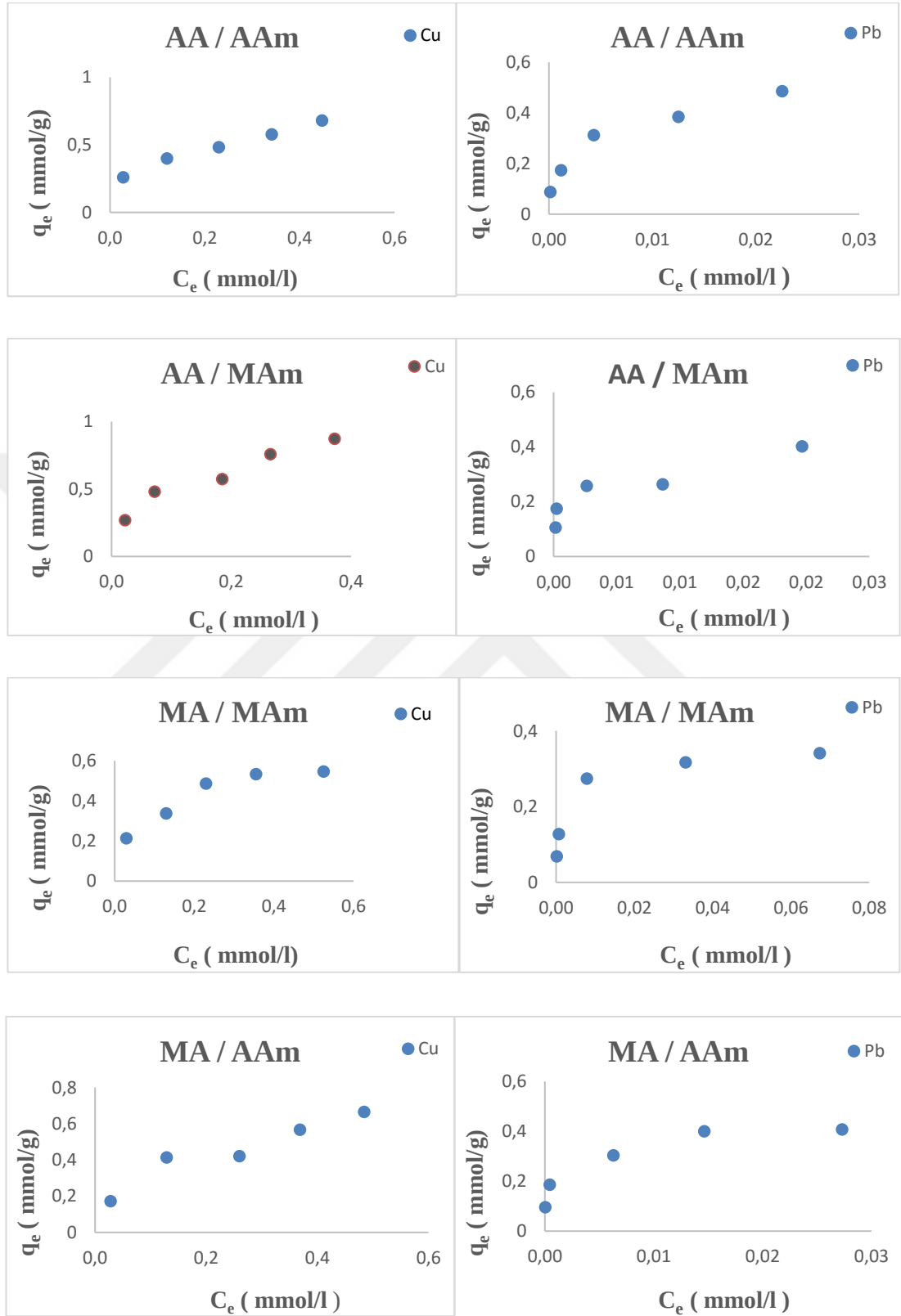
4.2. ADSORPSİYON DENGESİ VE İZOTERMLER

Adsorpsiyon olayı genel anlamda denge anında gerçekleşmektedir. Katı maddenin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı; katının spesifik yüzey alanına, çözeltide denge anındaki çözünen derişimine, sıcaklığa, mevcut moleküllerin yapısına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki ilişkiye ‘adsorpsiyon izotermi’ adı verilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ile bir yüzeye adsorbe olan adsorbatın denge şartları belirlenir. Sabit sıcaklıkta yapılan ölçümlerde bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözelti dengeye ulaşmaktadır. Prosesin sonunda, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonları ölçülür ve hesaplamaların ardından adsorban yüzeyinde tutulan madde miktarı belirlenir. Bu nedenle bir adsorpsiyon sistemini modelleyebilmek için denge verilerinin matematiksel ifadesini sunan adsorpsiyon izotermi belirlenmelidir [136].

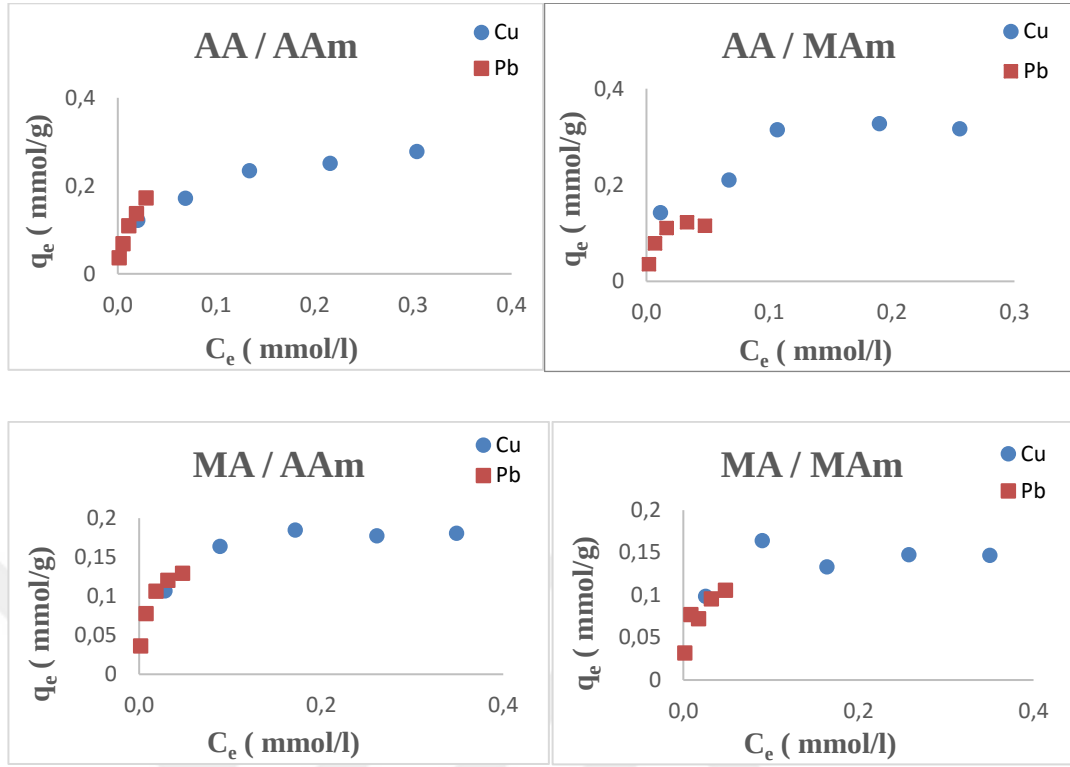
Sulardaki kirlilik yapıcı maddelerin mg/l (ppm) birimi ile verilmesi hem atık oluşturan endüstriler için alışıla gelmiş hem de birçok bilimsel çalışmada da çokça karşılaşılan bir durumdur. Bu bağlamda, tez kapsamındaki çalışmalarda ağır metal iyon konsantrasyonları ppm cinsinden birbirine denk olarak hazırlanmış, hesaplamalar mmol/l ve mmol/g cinsinden yapılarak gerekli yerlerde mg/l ve mg/g birimine çevrilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen 4 farklı IPN yapıdaki ürünün öncelikle tek iyon içeren seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyon karakteristikleri incelenmiş, takiben ürünlerin iki farklı iyon içeren seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyon davranışları belirlenerek her bir ürünün tekli ve çoklu (yarışmalı) sistemlerdeki özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon proseslerinden elde edilen adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve DRK olmak üzere 3 farklı izoterm modeli uygulanarak incelenmiş ve seyreltik çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, sentezlenen polimerik ürünlerin adsorpsiyon davranışını açıklayan en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır.

Tekli sistem adsorpsiyon çalışmaları sentezlenen ürünlerin farklı konsantrasyonlardaki bakır nitrat ve kurşun nitrat çözeltilerinin içerisinde 96 saat süreyle bekletilmesinin ardından çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarının ICP-MS ile ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Gerekli hesaplamalar sonucunda elde edilen denge anındaki C_e ve q_e değerlerini gösteren grafikler Şekil 4.3'te verilmiştir. Çoklu sistem adsorpsiyon denemelerinde ise sentezlenen ürünlerin yarışmalı metal iyonu adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenebilmesi için bakır nitrat ve kurşun nitrati bir arada içeren 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm konsantrasyonlardaki çözeltiler içerisinde 96 saat bekletilmiştir. Denge durumundaki grafik verileri Şekil 4.4'te verilmiştir.

Şekil 4.3 ve 4.4 incelendiğinde, her iki iyon türünün de tek tabaka (Tip1) adsorpsiyon özellikleri gösterdiği; çözelti konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin belirli bir değere kadar artarak daha sonra hemen hemen sabitlendiği izlenmektedir. Şekil 4.3'te verilen mmol/l ve mmol/g birimleri ile çizilen grafikler incelendiğinde tüm IPN yapılı ürünlerin Cu(II) adsorplama kapasitelerinin, Pb(II) adsorplama kapasitelerinden 1,4 ila 2,2 kat daha fazla olduğu izlenmektedir (AA/AAM için 1,4; AA/MAM için 2,2; MA/MAM için 1,6; MA/AAM için 1,6). Cu(II) iyon çapının Pb(II) iyon çapına göre çok daha düşük olmasından dolayı, bakır atomları ürünün yapısında bulunan adsorpsiyondan sorumlu karboksil gruplarıyla kurşun iyonlarına göre çok daha kolay etkileşime girebilmektedir. Etkileşimlerin kolay ve hızlı olması da ürünlerin bakır adsorpsiyon kapasitelerinin, kurşun adsorpsiyon kapasitelerine göre daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, kurşun atom ağırlığının bakır atom ağırlığından çok daha yüksek olmasından dolayı, adsorpsiyon kapasiteleri mg/g cinsinden incelendiğinde, tüm IPN yapılı ürünlerin Pb(II) adsorplama kapasitelerinin, Cu(II) adsorplama kapasitelerinden ~2 kat daha fazla olduğu da belirtilmesi gereken bir ayrıntı olarak göze çarpmaktadır. Ürünlere ait adsorpsiyon kapasiteleri ve % giderim değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablodan da görüleceği gibi tüm ürünlerin % bakır giderimleri Cu(II) konsantrasyonu 10 ppm'den 50 ppm'e arttığında %85'ten %33'e düşerken, eşit ppm'lik Pb(II) çözeltilerindeki giderim %99'dan %85'e düşmektedir.



Şekil 4.3: IPN ürünlerin denge adsorpsiyon kapasitelerinin Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri konsantrasyonları ile değişimi. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,0112g /20 ml, t: 96 s.)



Şekil 4.4: IPN ürünlerin denge adsorpsiyon kapasitelerinin yarışmalı Cu(II) ve Pb(II) çözeltileri konsantrasyonları ile değişimi. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,01 g /20ml, t: 96 s.)

Bu durumun gerçekleşmesindeki esas etken eşit ppm'lik Cu(II) ve Pb(II) çözeltilerinde molar konsantrasyon olarak Cu(II) konsantrasyonunun Pb(II) konsantrasyonundan ~3,3 kat yüksek olmasıdır. Pb(II) konsantrasyonları, Cu(II) eşleniklerine göre çok daha düşük olduğundan, adsorpsiyon süresince % giderim değerleri daha yüksektir.

Tablo 4.1: Tüm IPN yapıları ürünlerin tekli analiz adsorpsiyon izoterm değerleri.

Ürün	Örnek İçeriği		C ₀	Analiz Sonucu	C _e	q _e	% Giderim	Örnek İçeriği		C ₀	Analiz Sonucu	C _e	q _e	% Giderim
	Cu(II) ppm	g (polimer)						Pb(II) ppm	g (polimer)					
AA/AAm	10	0,0100		0,0276		0,2595	82,44	10	0,0110		0,0001		0,0875	99,69
	20	0,0098		0,1196		0,3982	62,00	20	0,0110		0,0012		0,1734	98,79
	30	0,0101		0,2290		0,4814	51,50	30	0,0090		0,0043		0,3121	97,00
	40	0,0100		0,3405		0,5778	45,90	40	0,0094		0,0125		0,3841	93,51
	50	0,0100		0,4466		0,6805	43,24	50	0,0090		0,0225		0,4861	90,66
AA/MAm	10	0,0100		0,0223		0,2702	85,84	10	0,0091		0,0002		0,1057	99,67
	20	0,0101		0,0716		0,4814	77,24	20	0,0110		0,0002		0,1751	99,75
	30	0,0100		0,1846		0,5750	60,90	30	0,0110		0,0026		0,2585	98,18
	40	0,0096		0,2650		0,7593	57,90	40	0,0140		0,0086		0,2635	95,53
	50	0,0095		0,3722		0,8730	52,70	50	0,0110		0,0197		0,4030	91,84
MA/MAm	10	0,0120		0,0291		0,2138	81,51	10	0,0140		0,0002		0,0687	99,64
	20	0,0110		0,1288		0,3380	59,07	20	0,0150		0,0007		0,1278	99,32
	30	0,0100		0,2290		0,4863	51,50	30	0,0100		0,0079		0,2738	94,57
	40	0,0103		0,3544		0,5341	43,70	40	0,0101		0,0331		0,3168	82,88
	50	0,0096		0,5242		0,5472	33,38	50	0,0102		0,0674		0,3411	72,08
MA/AAm	10	0,0150		0,0281		0,1724	82,17	10	0,0101		0,0001		0,0955	99,88
	20	0,0090		0,1288		0,4132	59,08	20	0,0103		0,0005		0,1865	99,53
	30	0,0101		0,2597		0,4207	45,00	30	0,0091		0,0063		0,3044	95,65
	40	0,0092		0,3687		0,5669	41,43	40	0,0089		0,0147		0,4009	92,40
	50	0,0091		0,4841		0,6654	38,48	50	0,0105		0,0273		0,4076	88,68

Şekil 4.4'te verilen kurşun ve bakır metal iyonlarını bir arada içeren yarışmalı analiz sonuçları incelendiğinde, beklenen bir durum olarak tüm ürünler için bakır iyonlarının kurşun iyonlarına oranla daha fazla (2-4 kat) adsorplandığı açıkça görülmektedir. Bu durumun gerçekleşmesindeki iki ana neden daha önce açıklandığı gibi bakır iyonlarının, kurşun iyonlarına göre çok daha küçük olması ve dolayısıyla adsorpsiyondan sorumlu aktif merkezler ile çok daha kolay bir şekilde etkileşime girmesi ve Cu(II) konsantrasyonunun, Pb(II) konsantrasyonundan ~3,3 kat yüksek olmasıdır. Bilindiği gibi adsorpsiyon için en önemli itici güçlerden biri konsantrasyondur ve konsantrasyon arttıkça (belirli bir değere kadar) adsorplanan madde miktarı artar. Çok seyreltik çözeltilerde, konsantrasyon itici gücü zayıfladığından adsorplanan madde miktarı düşerek % giderim değerlerinin düşük kaldığı noktalarda denge haline ulaşılabilir. Tablo 4.2'de görüleceği gibi IPN yapılı ürünlerin yarışmalı ağır metal % giderim değerleri Cu(II) için %21-85, Pb(II) için %59-92 arasında değişmektedir. Dikkat çeken bir ayrıntı ise ürünlerin çok seyreltik durumlarda dahi özellikle Pb(II) iyonu giderimi açısından oldukça yüksek % giderim değerlerine sahip olmasıdır.

Tablo 4.2: Tüm IPN yapıları için yarışnallı analiz adsorpsiyon izoterm değerleri.

Ürün	Örnek içeriği			C ₀	Analiz Sonucu			C _e			q _e			% Giderim		
	ppm	Cu(II) mmol/l	Pb(II) mmol/l		g (polimer)	Cu(II) mmol/l	Cu(II) ppm	Pb(II) mmol/l	Pb(II) ppm	Cu(II) mmol/g	Pb(II) mmol/g	Cu(II) %	Pb(II) %	Toplam % Giderim		
AA/AAm	25	0,4453	0,1168	0,0102	0,3036	19,2900	0,0288	5,9690	0,2780	0,1725	31,84	75,33	53,59			
	20	0,3536	0,0942	0,0110	0,2157	13,7100	0,0189	3,9150	0,2506	0,1369	38,99	79,94	59,46			
	15	0,2639	0,0716	0,0111	0,1338	8,5020	0,0112	2,3110	0,2344	0,1089	49,30	84,42	66,86			
	10	0,1641	0,0432	0,0111	0,0688	4,3700	0,0051	1,0610	0,1718	0,0686	58,10	88,15	73,12			
	5	0,0797	0,0190	0,0098	0,0201	1,2780	0,0013	0,2770	0,1215	0,0361	74,75	92,97	83,86			
AA/MAm	25	0,4453	0,1168	0,0120	0,2554	16,2300	0,0476	9,8660	0,3166	0,1153	42,65	59,23	50,94			
	20	0,3536	0,0942	0,0100	0,1899	12,0700	0,0330	6,8440	0,3273	0,1224	46,28	64,94	55,61			
	15	0,2639	0,0716	0,0100	0,1065	6,7680	0,0164	3,4040	0,3148	0,1103	59,64	77,05	68,34			
	10	0,1641	0,0432	0,0092	0,0673	4,2790	0,0070	1,4540	0,2104	0,0786	58,97	83,75	71,36			
	5	0,0797	0,0190	0,0096	0,0113	0,7160	0,0019	0,3960	0,1425	0,0356	83,86	89,95	87,90			
MA/MAm	25	0,4453	0,1168	0,0130	0,3500	22,2400	0,0480	9,9420	0,1467	0,1059	21,41	58,92	40,17			
	20	0,3536	0,0942	0,0130	0,2576	16,3700	0,0320	6,6360	0,1477	0,0957	27,15	66,00	46,58			
	15	0,2639	0,0716	0,0150	0,1640	10,4200	0,0174	3,6070	0,1332	0,0722	37,87	75,68	56,77			
	10	0,1641	0,0432	0,0090	0,0902	5,7350	0,0085	1,7630	0,1642	0,0771	45,01	80,30	62,66			
	5	0,0797	0,0190	0,0110	0,0255	1,6100	0,0015	0,3020	0,0988	0,0319	68,19	92,33	80,26			
MA/AAm	25	0,4453	0,1168	0,0107	0,3486	22,1500	0,0475	9,8520	0,1809	0,1294	21,73	59,29	40,51			
	20	0,3536	0,0942	0,0104	0,2612	16,6000	0,0315	6,5250	0,1776	0,1206	26,12	66,57	46,35			
	15	0,2639	0,0716	0,0100	0,1715	10,9000	0,0183	3,7840	0,1847	0,1066	35,00	74,48	54,74			
	10	0,1641	0,0432	0,0092	0,0888	5,6430	0,0075	1,5520	0,1638	0,0776	45,90	82,66	64,28			
	5	0,0797	0,0190	0,0096	0,0283	1,2990	0,0015	0,3150	0,1070	0,0364	64,6	92,00	78,23			

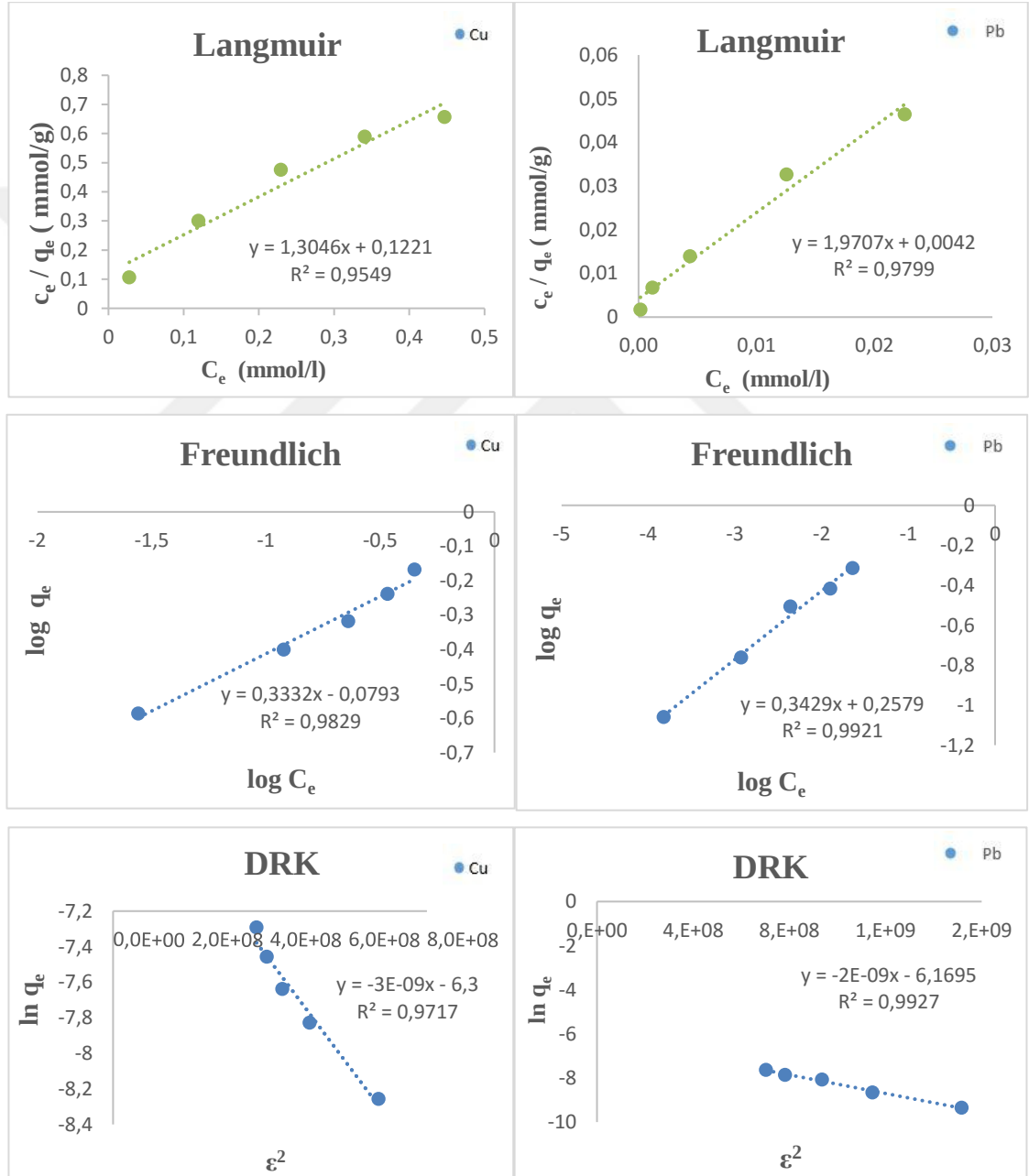
4.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich–Kaganer (DRK) izoterm modellerine uyarlanmış, elde edilen grafikler ilgili hesaplamalar ve sabitler Şekil 4.5 - 4.10 ve Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

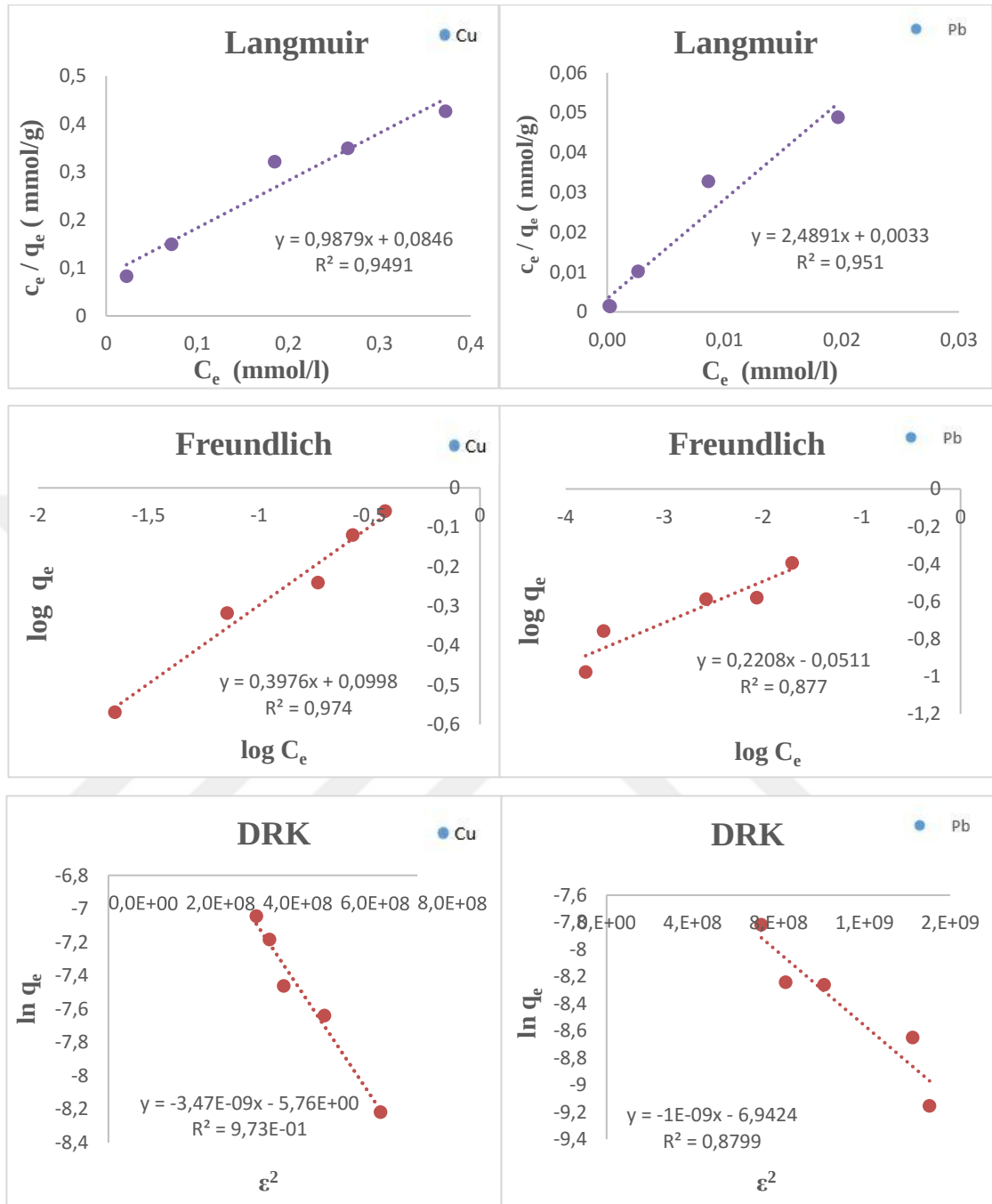
Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarının iki çeşidi için de kullanılabilmektedir. DRK izoterm modeli ise mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon mekanizmaları için uygulanan bir modeldir. Bu tez çalışmasında sentezlenen IPN yapılı ürünler, 3 farklı izoterm modeli ile incelenerek, metal iyonu adsorpsiyon karakteristikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.5 - 4.10 ve Tablo 4.1 den elde edilen verilere göre, incelenen Langmuir, Freundlich ve DRK izoterm modelleri için R^2 değerleri, sentezlenen ürünlerin çoğu için yüksek regresyon değerleri vermiştir. Ancak tüm ürünler için düşünüldüğünde en yüksek R^2 değerleri ($R^2 > 0.9878$) veren Langmuir izoterm modeli olduğundan, adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemede en uygun izotermin Langmuir modeli olduğu görülmüştür.

Tablo 4.3: Tüm IPN yapıdaki türünlerin Langmuir, Freundlich ve DRK izoterm sabitleri.

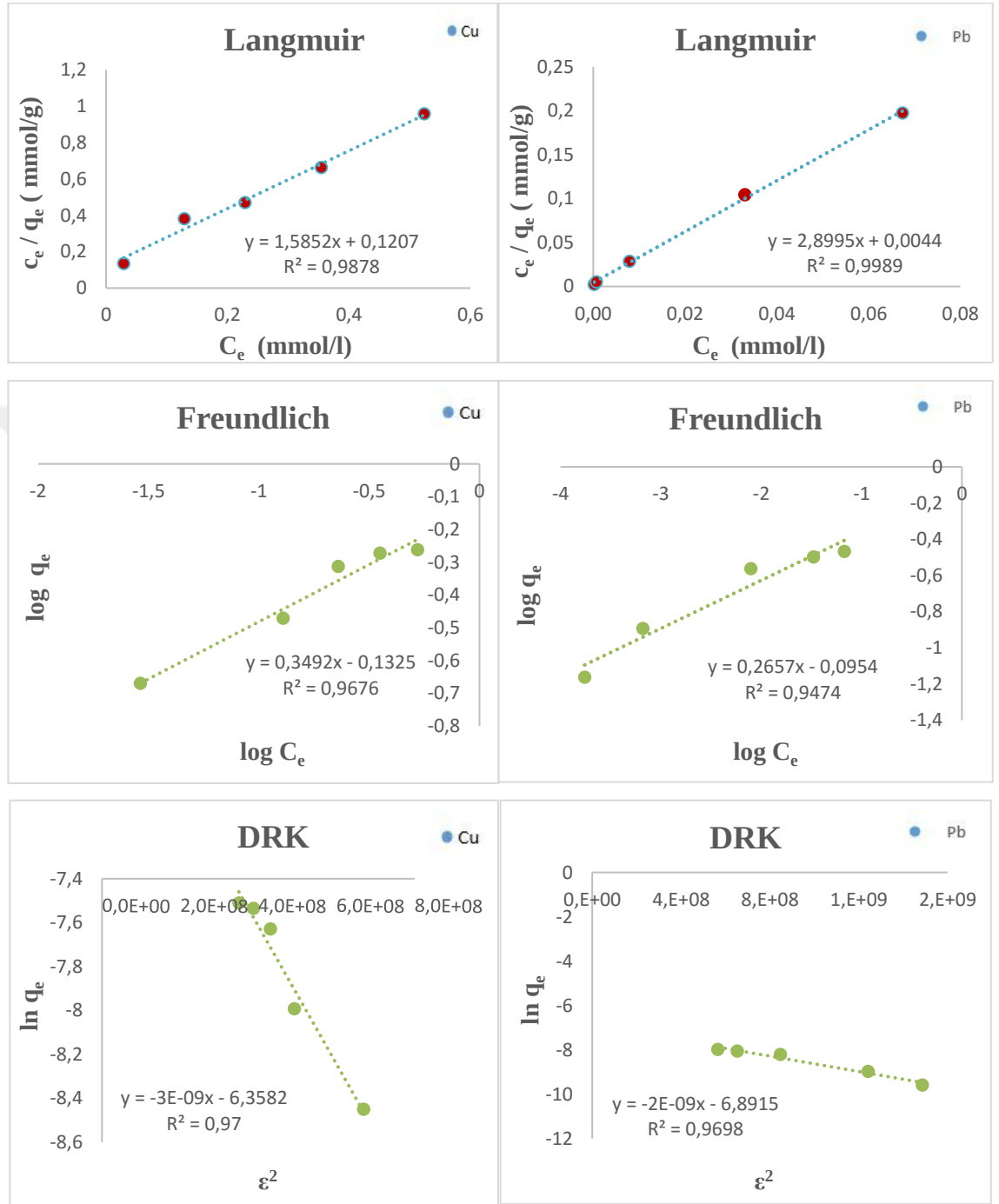
IPN	Langmuir izotermi					Freundlich izotermi					DRK izotermi				
	1/(qo. b)	b	1/qo	qo	R ²	K _f	log K _f	n	1/n	R ²	E _o	β	ln q _m	q _m	R ²
Cu		l.mmol ⁻¹		mmol g ⁻¹		mmol ¹⁻ⁿ . l ⁿ . g ⁻¹					kJmol ⁻¹	mol ² j ⁻²		mmol g ⁻¹	
AA/AAm	0,1221	10,6847	1,3046	0,7665	0,9549	0,8331	-0,0793	3,0012	0,3332	0,9829	13,0224	-0,0000000029	-6,3	1,8363	0,9717
AA/MAM	0,0846	11,6773	0,9879	1,0122	0,9491	1,0459	0,0195	3,6140	0,2767	0,9626	12,0038	-0,0000000035	-6,3085	1,8208	0,9460
MA/MAM	0,1207	13,1334	1,5852	0,6308	0,9878	0,7371	-0,1325	2,8637	0,3492	0,9676	12,6135	-0,0000000031	-6,3582	1,7325	0,9700
MA/AAm	0,1991	4,9196	0,9795	1,0209	0,9149	0,8898	-0,0507	2,2302	0,4484	0,9572	11,1560	-0,0000000040	-5,9348	2,6458	0,9602
Pb															
AA/AAm	0,0042	469,2143	1,9707	0,5074	0,9799	1,8109	0,2579	2,9163	0,3429	0,9921	15,3927	-0,0000000021	-6,1695	2,0923	0,9927
AA/MAM	0,0033	754,2727	2,4891	0,4018	0,951	0,8890	-0,0511	4,5290	0,2208	0,877	19,2570	-0,0000000013	-6,9424	0,9659	0,8799
MA/MAM	0,0044	658,9773	2,8995	0,3449	0,9989	0,8028	-0,0954	3,7636	0,2657	0,9474	16,9631	-0,0000000017	-6,8915	1,0164	0,9698
MA/AAm	0,0021	1139,2857	2,3925	0,4180	0,9946	1,0238	0,0102	4,2463	0,2355	0,9823	18,7845	-0,0000000014	-6,8024	1,1111	0,9907



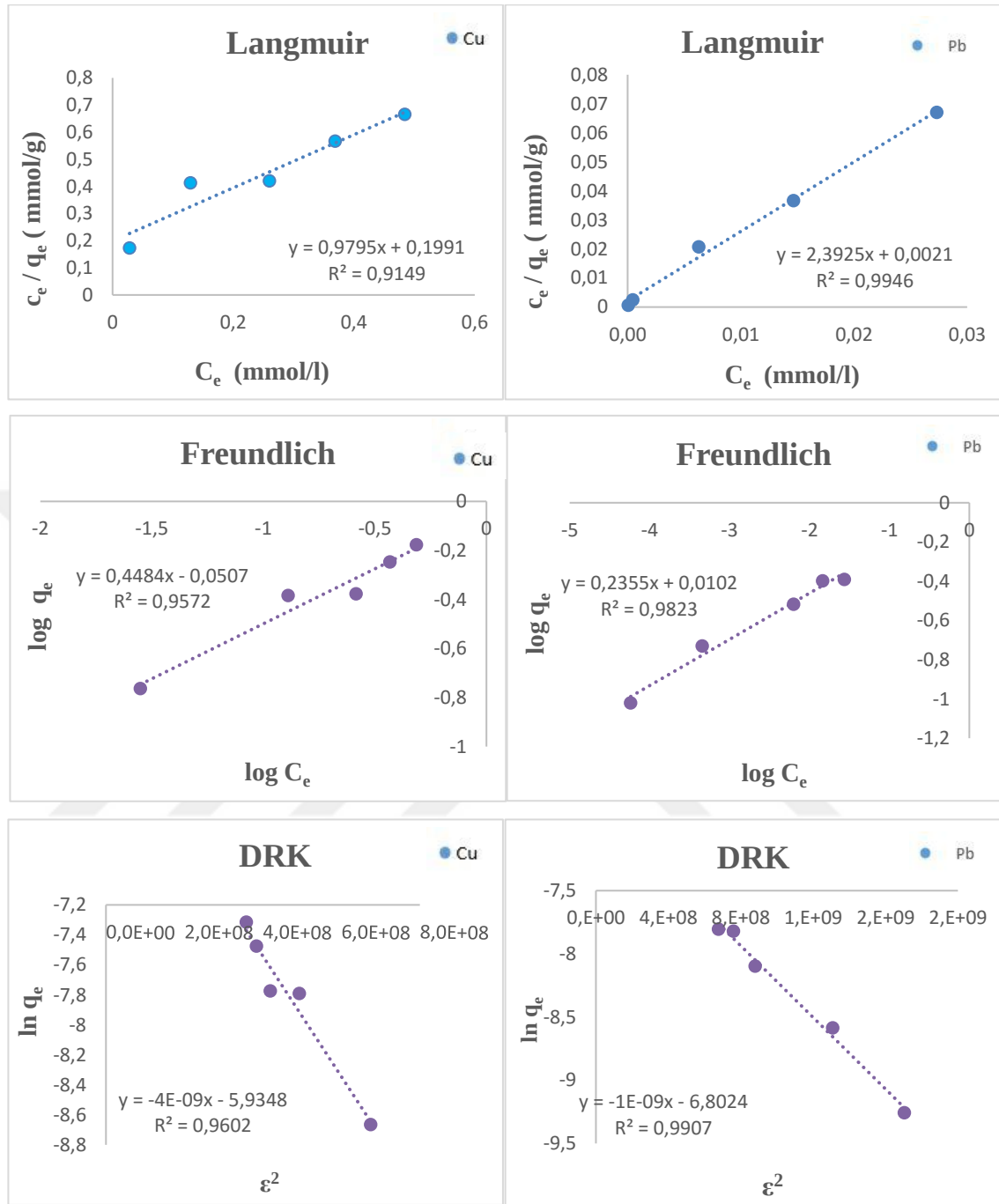
Şekil 4.5: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, AA/AAm ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,01 g /20ml, t: 96 s.)



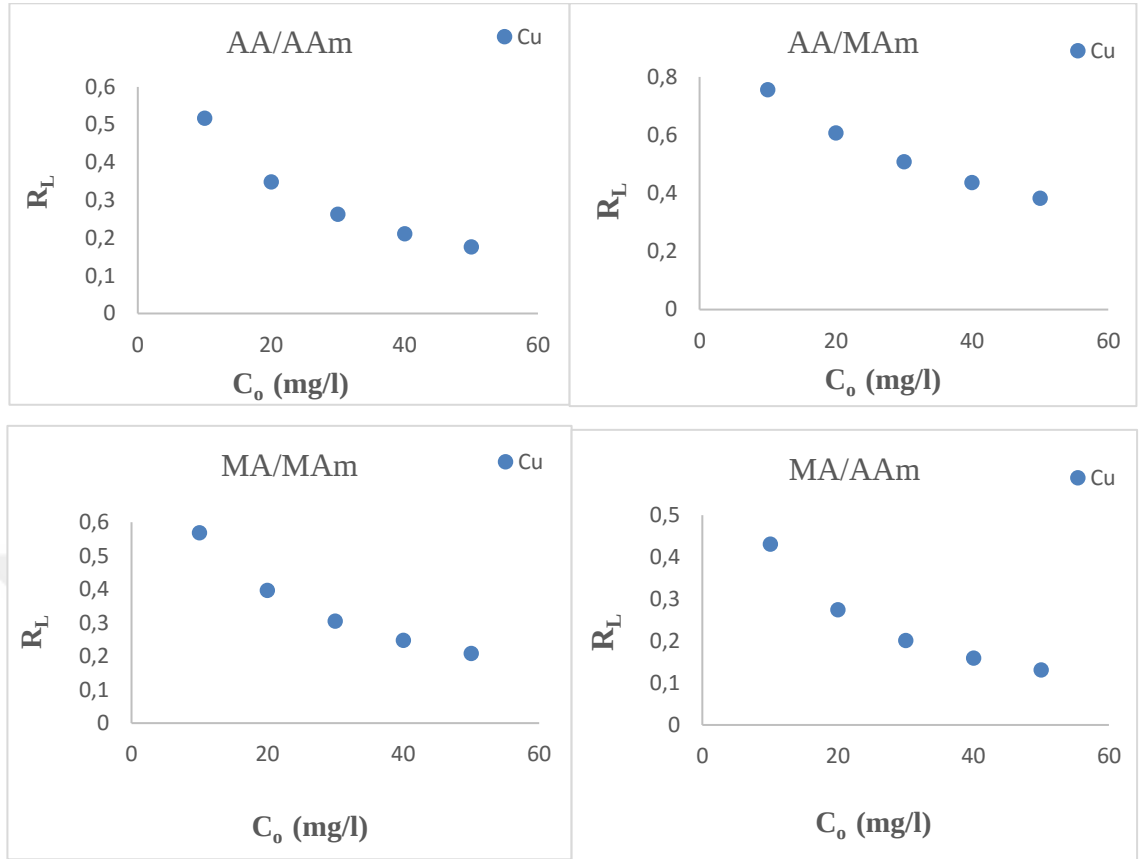
Şekil 4.6: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, AA/MAM ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,01 g /20ml, t: 96 s.)



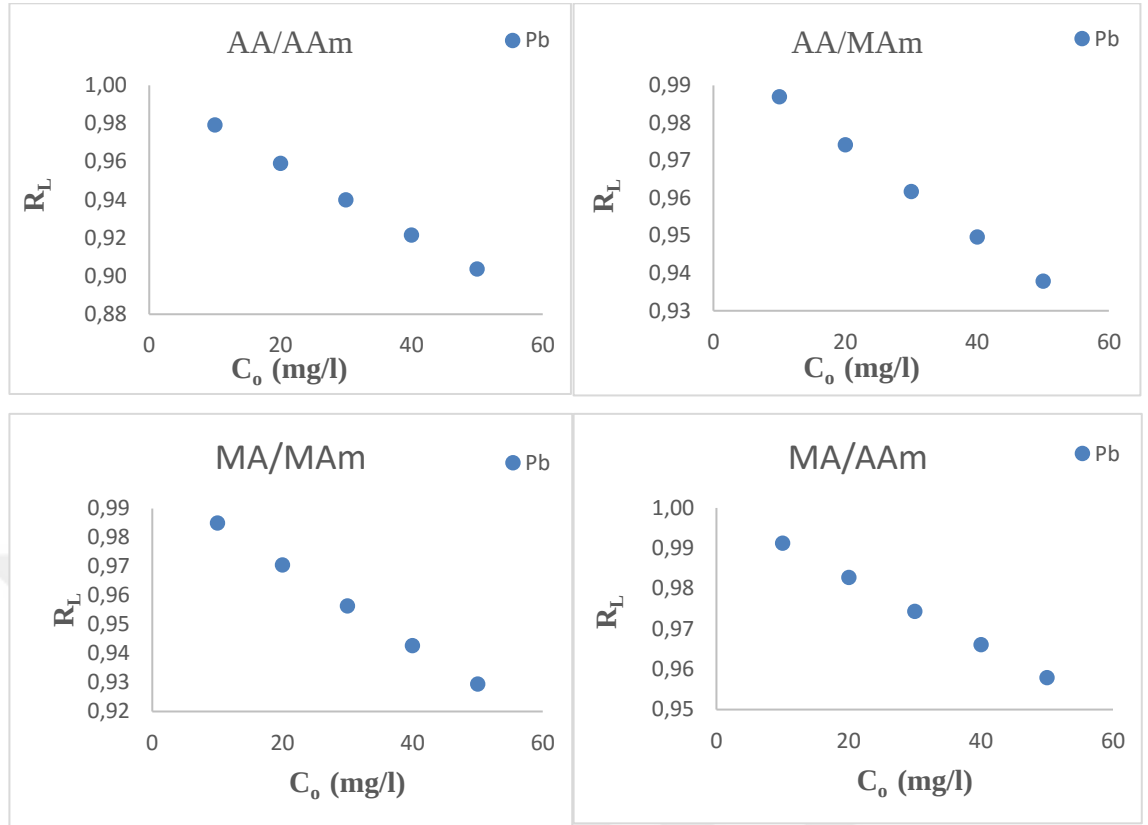
Şekil 4.7: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, MA/MAm ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,01 g /20ml, t: 96 s.)



Şekil 4.8: Cu(II) veya Pb(II) metal iyonları içeren, MA/AAm ürününe ait Langmuir, Freundlich ve DRK İzoterm eğrileri. (T= Oda sıc. Dozlama: 0,01 g /20ml, t: 96 s.)



Şekil 4.9: Cu(II) metal iyonu içeren tüm IPN yapıların $R_L - C_0$ Langmuir izoterm grafikleri.



Şekil 4.10: Pb(II) metal iyonu içeren tüm IPN yapıların $R_L - C_0$ Langmuir izoterm grafikleri.

4.2.1.1. Langmuir İzotermi

Adsorban yüzeyinde yer alan adsorpsiyon merkezlerinin sadece bir molekül adsorplayabileceği kabulüne dayanan Langmuir izotermine, adsorpsiyon gerçekleşikten sonra elde edilen tabaka, sadece bir molekül kalınlığında olmaktadır. Langmuir izotermine adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum adsorpsiyon ise adsorplayıcının yüzeyine bağlanan moleküllerin tam olarak doygun bir tabaka oluşturduğu anda gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında sentezlenmiş IPN yapıdaki ürünler için adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliğini ifade eden q_0 değerlerinin Cu(II) metal iyonları varlığındaki sıralaması; MA/AAm > AA/MAM > AA/AAm > MA/MAM şeklinde iken, Pb(II) metal iyonları varlığında sıralaması AA/AAm > MA/AAm > AA/MAM > MA/MAM olarak gözlenmektedir. Hem Cu(II) hem de Pb(II) metal iyonlarını içeren çözelti örnekleri için tüm IPN yapılar, Langmuir izoterm modeline göre yüksek korelasyon değerleri sergilerken, özellikle MA/MAM IPN yapısı hem Cu(II) ($R^2 > 0.9878$), hem Pb(II) metal iyonları içeren çözeltiler için modele ileri derecede ($R^2 > 0.9989$) uyum göstermiştir.

Tablo 4.3 incelendiğinde tüm IPN yapıları için mmol/l ve mmol/g birimleri kullanılarak çizilen grafiklerden elde edilen Cu(II) iyonuna ait q_0 değerlerinin (mmol/g), Pb(II) iyonuna ait q_0 değerlerinden 1,5 ila 2,8 kat daha fazla olduğu izlenmektedir (AA/AAm için 1,5; AA/MAM için 2,5; MA/MAM için 1,85; MA/AAm için 2,44). Bununla birlikte birim adsorban tarafından adsorplanabilecek mg cinsinden maksimum madde miktarı değerleri karşılaştırıldığında ise Pb(II) iyonuna ait değerlerin Cu(II) iyonuna ait değerlerden 1,3 – 2,1 kat daha fazla olduğu görülmektedir (AA/AAm için 2,1; AA/MAM için 1,3; MA/MAM için 1,8; MA/AAm için 1,4). İlgili tablodaki diğer önemli bir ayrıntı ise tüm IPN ürünlere ait adsorbanın adsorplanan maddeye ilgisini gösteren b değerlerinin Pb(II) için Cu(II)'ye oranla çok yüksek olduğudur. Bu durum Pb(II) iyonunun elektro pozitifliğinin Cu(II) iyonuna göre daha yüksek olması, bu iyon türünün adsorbandaki aktif merkezler ile çok daha kuvvetli etkileşime girmesi ve ayrıca adsorban yapısı içerisindeki diğer gruplar ile de önemli ikincil etkileşimler içerisinde olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bulgu bir sonraki bölümde DRK izoterm sonuçları ile elde edilen adsorpsiyon entalpisi sonuçları ile de uyum içerisinde.

Bilindiği gibi bir adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi modeline uyumlu olması için C_e ile C_e/q_e değerleri arasında çizilen grafiğin doğrusal olması ve Langmuir izotermi için önemli bir parametre olan R_L dağılma sabitinin [$R_L=1/(1+bC_0)$] hesaplanan değerlerinin 0 ile 1 değerleri arasında olması gerekmektedir [117]. Şekil 4.9 - 4.10'da C_0 ve R_L değerleri arasında çizilen grafikler incelendiğinde çalışmada sentezlenmiş olan tüm IPN yapılı ürünlerin R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu ve C_0 değeri arttıkça R_L değerinin düştüğü görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun etkin bir şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir.

4.2.1.2. Freundlich İzotermi

Bu model adsorplama alanlarının heterojen olduğunu ve adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileşimde bulunmadığını öne sürmektedir. İdeal olmayan adsorpsiyon için tanımlanmış ve birden fazla tabaka oluşumunu kabul eden Freundlich izoterm modeli sonuçları incelendiğinde; izoterme göre adsorbatın adsorplanan maddeye olan ilgisini ifade eden K_f değerlerinin, Cu(II) metal iyonlarını içeren çözelti örnekleri için AA/MAM > MA/AAM > AA/AAM > MA/MAM sırasını; Pb(II) metal iyonlarını içeren çözelti örnekleri için ise AA/AAM > MA/AAM > AA/MAM > MA/MAM sırasını takip ettiği görülmüştür.

Her bir ürünün Cu(II) ve Pb(II) Freundlich K_f sabitleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, Langmuir b sabitlerine benzer olarak IPN yapıların ilgisinin Pb(II) iyonuna daha çok olduğu yani Pb(II)'ye ait K_f değerlerinin Cu(II)'ye ait olanlardan (AA/MAM ürünü hariç) daha yüksek olduğu gözlenmiştir. AA/MAM ürününe ait değerlerde Cu(II)'ye ait K_f değeri Pb(II)'ye ait olandan daha büyüktür. Ancak bu ürüne ait Freundlich izoterm doğrusal grafiği incelendiğinde korelasyon katsayısının çok düşük (0,87) olduğu (Tablo 4.3), dolayısıyla izoterm verilerinin bu model ile açıklanamayacağı ve elde edilen değerlerin doğruluğunun tartışmalı olacağı düşünülmüştür.

Verilere dayalı elde edilen ve adsorpsiyon sürecinin uygunluğunu gösteren bir sabit olan n değerinin, sentezlenen tüm IPN yapılar için $1 < n < 10$ aralığında olması adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir [137].

4.2.1.3. Dubinin Radushkevich Kaganer (DRK) İzotermi

Tez çalışmasında sentezlenen tüm IPN yapıları ürünlerin DRK izotermine uygunluğu araştırılmıştır. DRK izoterm modeli eğrisinden tüm IPN türleri ve içerdikleri her iki metal iyon çözeltisine göre hesaplanan ve adsorpsiyon sürecinin enerjisini hesaplamada kullanılan β değerleri birbirine oldukça yakın seyretmektedir. Cu(II) metal iyonları içeren çözelti örnekleri için E_a değerleri AA/AAm > MA/MAM > AA/MAM > MA/AAM sırasını takip etmekte ve 8 - 16 kJ/mol enerji aralığında yer alarak, adsorpsiyon süreci boyunca iyon değişimi gerçekleştiğini göstermektedir.

Pb(II) metal iyonları içeren çözelti örneklerinde ise E_a değeri sıralaması AA/MAM > MA/AAM > MA/MAM > AA/AAM şeklinde gerçekleşmiştir. AA/AAM ürününün E_a değeri 8 – 16 kJ/mol enerji aralığında yer alarak, adsorpsiyon sürecinde yine iyon değişimi gerçekleştiğini göstermiştir. AA/MAM, MA/AAM ve MA/MAM ürünlerinin E_a değerleri ise 16 kJ/mol enerji değerinden yüksek olduğundan bu ürünlerin adsorpsiyon mekanizmasına kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğu söylenebilir. Ayrıca tüm IPN yapılarında Cu(II) için hesaplanan E_a değerleri, Pb(II) için hesaplanan E_a değerlerinden düşüktür. Diğer bir deyişle tüm ürünler Pb(II) ile Cu(II)'ye göre daha yüksek bir enerji ile etkileşime girmektedir. Bu durum ürünlere ait Langmuir b sabitleri ile de uyum içerisinde. Tüm ürünlerin b sabitleri Pb(II) iyonu için oldukça yüksektir ve adsorplanan madde ile adsorban arasındaki etkileşimler arttıkça, adsorpsiyon prosesine ait enerji değerleri de artmaktadır.

4.2.1.4. Metal İyonları Yarışmalı Analiz Adsorpsiyon İzotermi

Tek komponentli yapılar ile ilgili dikkate değer sonuçlara ulaşılmasının yanı sıra, birçok atık su birden fazla farklı ağır metal iyonu içermektedir. Bu tip çok komponentli yapılar için türetilmiş modeller ve araştırmalar ile ideal adsorbe olmuş çözünen (Ideal Adsorbed Solute – IAS) teorisine dayanan ikili komponentlere uyumlu izoterm, Langmuir (Butler, 1930; Jain 1973) ve Freundlich (Radke, 1972; Fritz 1981) izoterm modellerinin modifiye edilmesi ile elde edilmiştir [138,139, 140, 141].

Çoklu (yarışmalı) adsorpsiyon denemelerinden elde edilen verilerin Langmuir izotermi ile incelenmesi sonucu elde edilen grafiklerde elde edilen yüksek korelasyon değerleri ($R^2 > 0,96$), ürünlerin yarışmalı adsorpsiyonlarının da Langmuir modeli ile ifade edilebileceğini göstermiştir. Tekli izoterm verilerine benzer olarak, yarışmalı izoterm verilerinden elde edilen q_0 değerleri (mmol/g cinsinden) tüm ürünlerde Cu(II) için daha yüksek bulunmuştur. Cu(II)'ye ait q_0 değerleri Pb(II) iyonuna ait q_0 değerlerinden 1,3 ila 2,7 kat daha yüksektir (AA/AAm için 1,5; AA/MAM için 2,7; MA/MAM için 1,3; MA/AAm için 1,3). Bununla birlikte birim adsorban tarafından adsorplanabilecek mg cinsinden maksimum madde miktarı değerleri karşılaştırıldığında ise Pb(II) iyonuna ait değerlerin Cu(II) iyonuna ait değerlerden 1,2 – 2,5 kat daha fazla olduğu görülmektedir (AA/AAm için 2,3; AA/MAM için 1,2; MA/MAM için 2,8; MA/AAm için 2,4). Ayrıca her bir ürün tek komponentli sistemlerde adsorplayabildiği madde miktarından çok daha az madde adsorplamıştır. Her iki iyon açısından düşünüldüğünde adsorplanan madde miktarlarının eşit olmaması ve bir türün göreceli olarak daha fazla adsorplanması ve adsorpsiyon kapasitesinin tekli sistemdeki kapasite değerlerine göre düşmesi türler arasında bir yarış olduğuna işaret etmektedir. Langmuir b sabitleri incelendiğinde ise tekli sistemde elde edilen değerlere göre tüm ürünlere ait b değerleri Cu(II) için artarken, Pb(II) için ise düşmektedir. Tüm bu sonuçlara göre incelenen konsantrasyon aralıklarında ikili iyon sisteminde tüm ürünlerin Cu(II) adsorpsiyonuna daha yatkın olduğu, iki tür arasında Cu(II) iyonlarını seçtiği kanaatine varılmıştır.

Her ne kadar çoklu sistemlerde türler arasında bir etkileşim veya adsorbanın herhangi bir türe ilgi yüksekliği durumunda uygulanması problemlidir ise de ‘Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli’, çok düşük konsantrasyon değerlerinde uygulanabilir bir çoklu izoterm modelidir. Tez çalışmalarında incelenen konsantrasyon değerleri çok düşük olduğundan ikili sistem adsorpsiyon verileri öncelikle Genişletilmiş Langmuir İzoterm modeli ile incelenmiştir. Bir sonraki bölümde de nedenlerinden bahsedileceği üzere bu model her ne kadar iyon konsantrasyonları çok düşük olsa da yarışmalı adsorpsiyon prosesini açıklamada yetersiz kalmıştır. Bu nedenle yarışmalı adsorpsiyon verileri türlerin etkileşimde olduğu sistemlerde daha iyi yaklaşımlar sunan ‘P-Faktör’ adsorpsiyon modeli ile de incelenmiştir. Her iki adsorpsiyon modeline göre belirlenen eşitlikler, çizilen grafikler ve hesaplanan sabitler Şekil 4.11 - 4.12 ve Tablo 4.4’te gösterilmiştir.

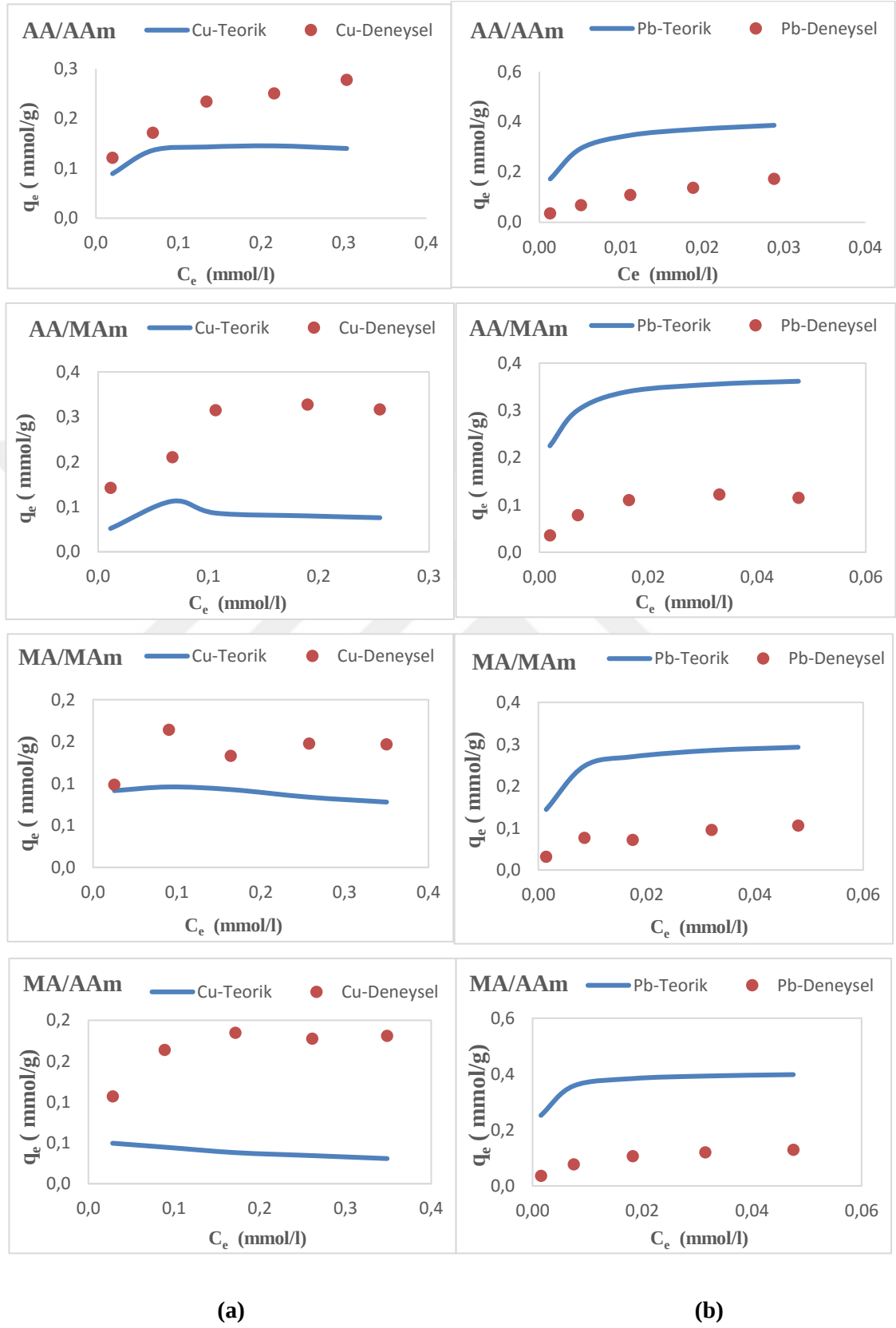
Tablo 4.4: IPN ürünleri yarışmalı adsorpsiyon ‘Genişletilmiş Langmuir’ ve ‘P-Faktör’ izoterm model verileri.

				Genişletilmiş Langmuir İzotermi		P -Faktör
	b (l.mmol ⁻¹)	q _o (mmol g ⁻¹)	R ²	a _L (l.mmol ⁻¹)	K _L (l.mmol ⁻¹)	P
Cu(II)						
AA/AAm	22,8493	0,3111	0,9919	10,6847	8,1900	2,4643
AA/MAm	41,1939	0,3539	0,9741	11,6773	11,8203	2,8605
MA/MAm	135,9389	0,1498	0,9934	13,1334	8,2850	4,2106
MA/AAm	62,5280	0,1906	0,9975	4,9196	5,0226	5,3559
Pb(II)						
AA/AAm	102,4257	0,2199	0,9607	469,2143	238,0952	2,3077
AA/MAm	250,3495	0,1293	0,9928	754,2727	303,0303	3,1079
MA/MAm	176,4020	0,1145	0,9791	658,9773	227,2727	3,0115
MA/AAm	178,0612	0,1433	0,9981	1139,2857	476,1905	2,9175

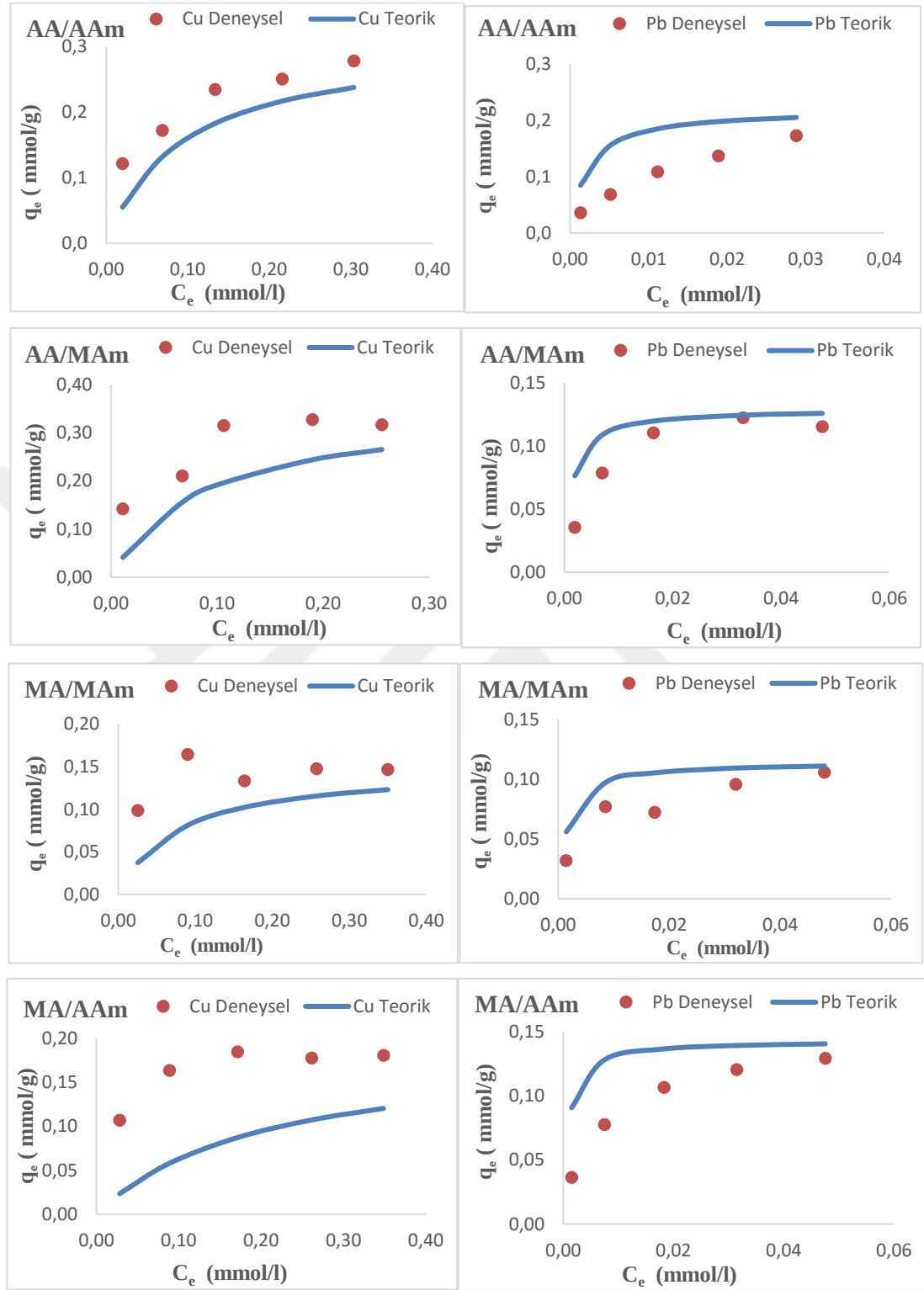
Genişletilmiş Langmuir İzoterm Modeli; tüm etkin tutunma noktalarının homojen olduğu, her tutunma noktasının her çeşit adsorbandan en fazla bir molekül tutabileceği varsayımları ile geliştirilmiştir.

şekil 4.11 incelendiğinde bu modele göre elde edilen teorik verilerin deneysel veriler ile uyumsuz olduğu gözlenmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bu modelin çoklu sistemlerde uygulanabilirliği hem çok düşük konsantrasyon değerlerinde hem de türler arasında herhangi bir etkileşim olmaması durumunda gerçekteşmektedir. Tez çalışmasında seçilen konsantrasyon aralığı her ne kadar oldukça düşük olsa da tekli sistem ve çoklu sistem deneysel verilerinden elde edilen bulgular Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında bir yarışa ve IPN yapıdaki ürünlerin ilgisinin Cu(II)'ye daha fazla olduğuna işaret etmektedir. Genişletilmiş Langmuir izoterm modeli ile ikili sistem adsorpsiyon sürecinin açıklanamaması da bu durumu ispat etmektedir.

P-Faktör İzoterm Modeli; Langmuir izoterminden yola çıkılarak, kullanımı ve uygulaması kolay, 'yığın kapasite faktörü - P'ye dayalı geliştirilmiş bu model tez çalışması verilerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin miktarını belirten tekli adsorpsiyon q_0 değerlerinin çoklu sistem adsorpsiyon q_0 değerlerine bölünmesiyle elde edilen ve türlerin çoklu sistemdeki etkileşimlerini (birbirleri olan yarış, yüzeyi kaplama hızları, süreç boyunca adsorbana olan ilgi ve etkileşimleri) ifade eden boyutsuz P-faktör değerleri kullanılarak oluşturulan izoterm eşitlikleri deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. şekil 4.12'de görüleceği gibi P-Faktör izoterm modeli grafikleri, tüm IPN ürünler bakımından her iki metal iyonu için de oldukça uyumlu bir sonuç sergilemiştir.



Şekil 4.11: Cu(II)-Pb(II) ikili sisteminde tüm IPN polimerlere ait Multi Extended (Genişletilmiş) Langmuir analizleri **a)** Cu(II) **b)** Pb(II).



(a)

(b)

Şekil 4.12: Cu(II)-Pb(II) ikili sisteminde tüm IPN polimerlere ait P-Faktör analizleri

a) Cu(II) b) Pb(II).

4.3. METAL İYONLARI ADSORPSİYON KİNETİKLERİ

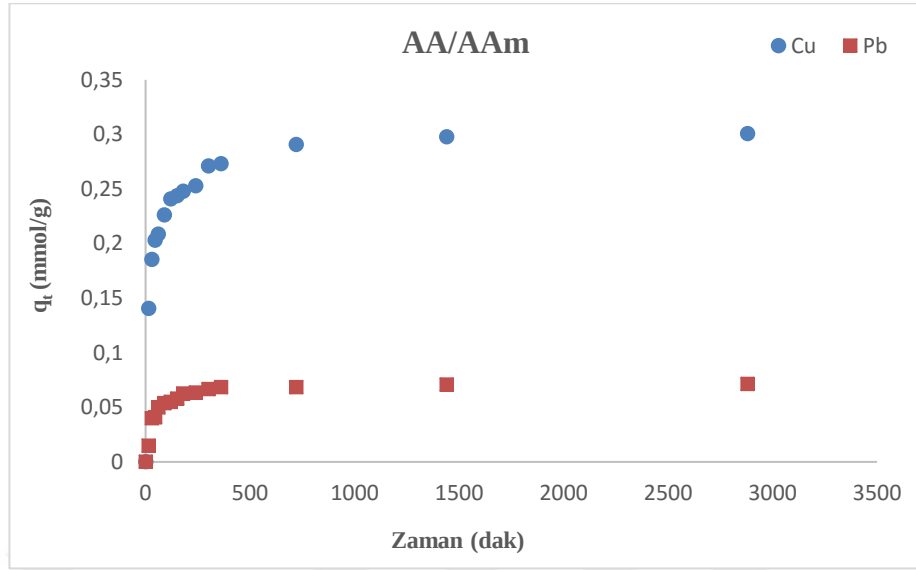
Bu çalışmada, denemeler sonucunda adsorpsiyon izoterm değerleri incelendiğinde, IPN yapıdaki ürünlerden AA/AAm ürünü seçilmiş ve bu ürünün adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Tablo 4.5: AA/AAm IPN ürünü ile gerçekleştirilen kinetik çalışma verileri.

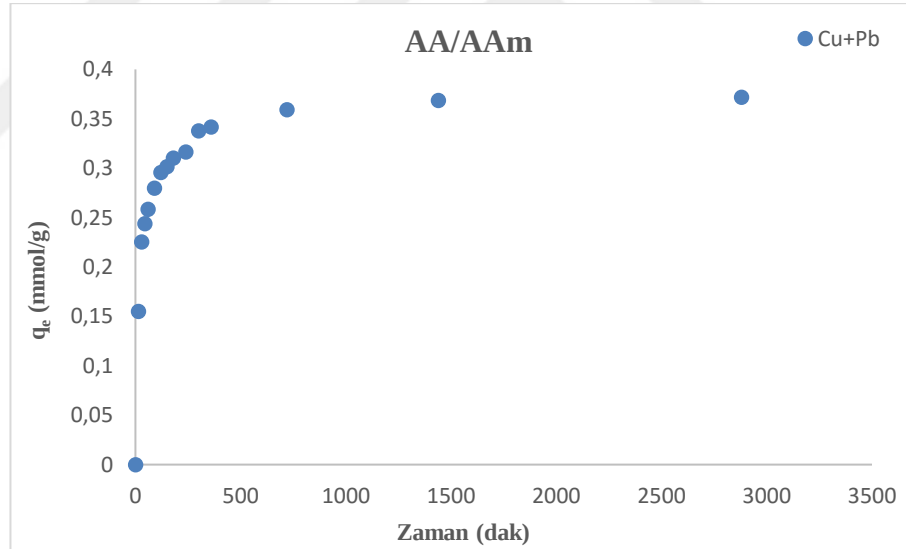
(Dozlama: 0,112 g /25ml, t: 48 s.)

Dakika	Örnek İçeriği C ₀		Analiz Sonucu C _e		q _t			
	Cu(II) (mg/l)	Pb(II) (mg/l)	Cu(II) (mg/l)	Pb(II) (mg/l)	Cu(II) (mg/g)	Cu(II) (mmol/g)	Pb(II) (mg/g)	Pb(II) (mmol/g)
0	0,578	0,406	0,578	0,406	-	-	-	-
15	0,578	0,406	0,378	0,338	8,9286	0,1405	3,0357	0,0147
30	0,578	0,406	0,314	0,221	11,7857	0,1855	8,2589	0,0399
45	0,578	0,406	0,289	0,216	12,9018	0,2030	8,4821	0,0409
60	0,578	0,406	0,281	0,174	13,2589	0,2087	10,3571	0,0500
90	0,578	0,406	0,256	0,157	14,3750	0,2262	11,1161	0,0536
120	0,578	0,406	0,235	0,151	15,3125	0,2410	11,3839	0,0549
150	0,578	0,406	0,231	0,137	15,4911	0,2438	12,0089	0,0580
180	0,578	0,406	0,225	0,116	15,7589	0,2480	12,9464	0,0625
240	0,578	0,406	0,218	0,111	16,0714	0,2529	13,1696	0,0636
300	0,578	0,406	0,192	0,097	17,2321	0,2712	13,7946	0,0666
360	0,578	0,406	0,189	0,089	17,3661	0,2733	14,1518	0,0683
720	0,578	0,406	0,164	0,088	18,4821	0,2908	14,1964	0,0685
1440	0,578	0,406	0,154	0,078	18,9286	0,2979	14,6429	0,0707
2880	0,578	0,406	0,150	0,075	19,1071	0,3007	14,7768	0,0713

Tablo 4.5 ve Şekil 4.13’de kullanılan AA/AAm ürünü ile zamanın adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkileri incelenmek üzere, toplamda 48 saat sürede gerçekleştirilen kinetik çalışma verileri sunulmuştur. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında toz halde $\sim 0,1$ g tartımındaki AA/AAm örneği, $0,578$ mg/l konsantrasyonundaki bakır nitrat ve $0,406$ mg/l konsantrasyonundaki kurşun nitrat çözeltisinin bir arada bulunduğu çözeltinin 25 ml’si içerisine koyulmuş ve burada 100 rpm hızla karıştırılmıştır. 15 dakikadan 2880 dakikaya (48 saat) kadar belirli zaman aralıklarında çözeltiden örnekler alınarak, ICP-MS cihazı ile sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları miktarı tayini edilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde ürünün ilk 2 saatte Cu(II) metal iyonunun % 59 ’unu, Pb(II) metal iyonunun ise % 63 ’ünü adsorbe ettiği gözlenmiştir. Tablo 4.5’ten de takip edilebileceği gibi $2.$ saatin sonunda çözeltide bulunan Cu(II) iyonu konsantrasyonu $0,578$ mg/l’den, $0,235$ mg/l’ye; Pb(II) iyonu miktarı ise $0,406$ mg/l’den, $0,151$ mg/l’ye düşerek adsorpsiyonun hızını ortaya koymuştur. Ürünün adsorpsiyonu ilk 2 saat hızla artarken daha sonra hızı azalarak ilerlemiş ve 48 saatin sonunda çözelti ortamında adsorplanmadan kalan $0,150$ mg/l konsantrasyonunda Cu(II) iyonu ve $0,075$ mg/l Pb(II) iyonu gözlenmiştir.



(a)

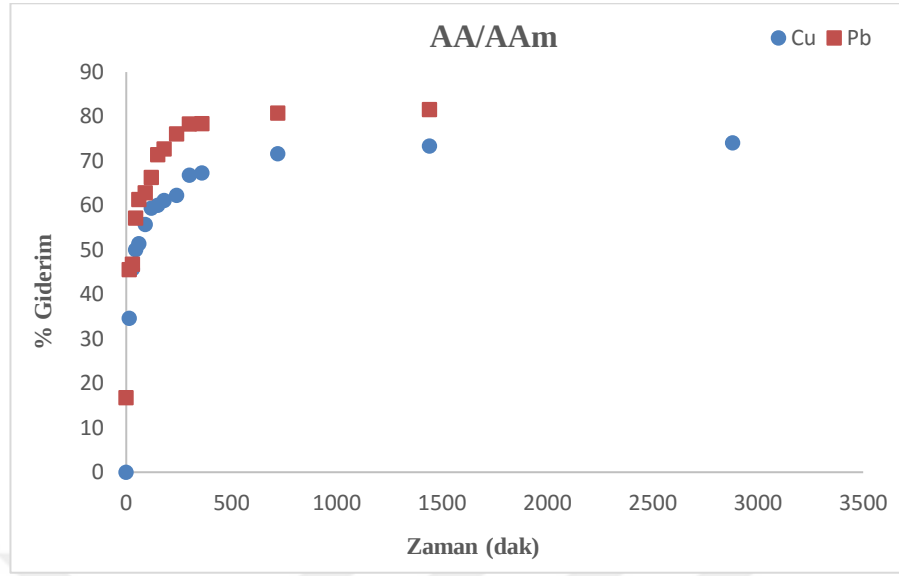


(b)

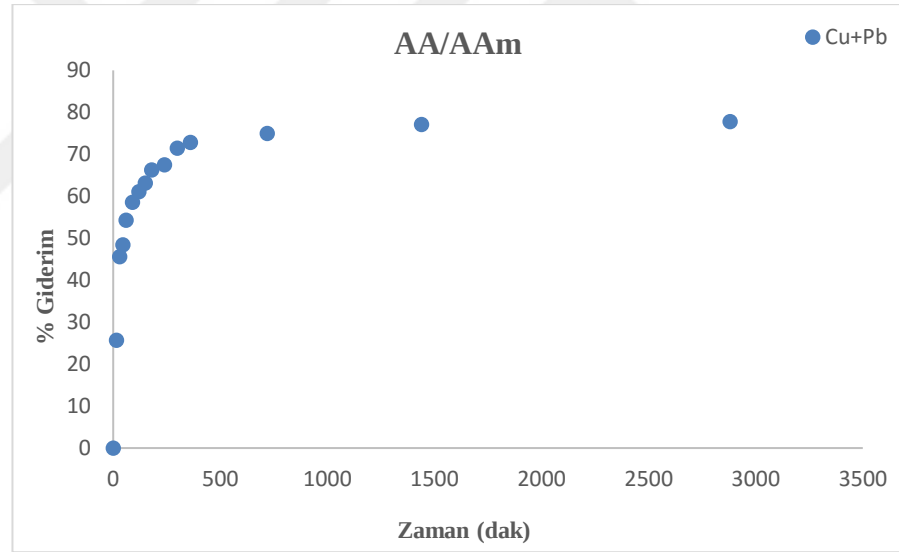
Şekil 4.13: AAm/AA ürününün Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları adsorpsiyon kinetiği.

(Dozlama: 0,0112g/25 ml, t: 48 s.)

(a) Metal iyonları tekil gösterimi. **(b)** Metal iyonları toplam gösterimi.



(a)



(b)

Şekil 4.14: AAm/AA ürününün Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları adsorpsiyon kinetiği yüzde giderim oranları.

(Dozlama: 0,0112g/25 ml, t: 48 s.)

(a) Metal iyonları tekil gösterimi. **(b)** Metal iyonları toplam gösterimi.

4.3.1. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

IPN yapılı AA/AAm ürününün adsorpsiyon kinetiği davranışları 100 rpm karıştırma hızı etkisi altında incelenmiştir. Kinetik denemeden elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak, pseudo birinci mertebe, pseudo-ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmış ve adsorpsiyonun karakteristik özellikleri incelenmiştir. Verilerin ışığında çizilen grafikler Şekil 4.15 - 4.19'da ve hız modellerinden elde edilen ilgili değerler Tablo 4.6'da verilmiştir.

4.3.1.1. Pseudo Birinci Mertebeden Hız Modeli

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden mekanizmanın tayini için deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine Şekil 4.15'de yer verilen pseudo-birinci mertebe kinetik model uygulanmıştır. Tablo 4.6'dan izlenebilen korelasyon değerleri, Lagergren tarafından geliştirilen birinci mertebe kinetik model için düşük seviyededir. Ayrıca grafik verilerinden hesaplanan q_e (denge miktarı) değeri de oldukça düşüktür. Tüm bu bilgiler ışığında, pseudo birinci mertebe kinetik modelin çalışmadaki kinetik analiz değerleri ile uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.3.1.2. Pseudo İkinci Mertebeden Hız Modeli

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden mekanizmanın tayini için deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine Şekil 4.16'de yer verilen pseudo ikinci mertebe kinetik model uygulanmıştır. Tablo 4.6'den izlenebilen korelasyon değerleri, Ho ve McKay tarafından geliştirilen ikinci mertebe kinetik model için oldukça yüksek seviyededir. Ayrıca grafik verilerinden hesaplanan q_e (denge miktarı) değeri de uyumlu sonuç vermiştir. Farklı araştırmaların benzer metal iyonu kinetik adsorpsiyon denemelerinde de genellikle uyumlu sonuçlar veren pseudo ikinci mertebeden hız modeli, bu çalışmadaki veriler ışığında da uyumlu sonuç vermiştir.

4.3.1.3. Elovich Hız Modeli

Deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine Şekil 4.17’de yer verilen Elovich hız modeli uygulanmıştır. Elovich hız modeli, heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamada kullanılan bir kinetik modeldir. Tablo 4.6’dan izlenebilen korelasyon değerleri, Elovich modelinde Cu(II) metal iyonu için yüksek ancak Pb(II) metal iyonu için düşük seviyededir. Ayrıca grafik verilerinden hesaplanan β değerleri her iki metal iyonu için de, kimyasal adsorpsiyonun süreç boyunca çok yüksek olduğunu belirten, oldukça düşük sonuçlar vermiştir.

4.3.1.4. Partikül İçi Difüzyon Hız Modeli

Elde edilen ürünün deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine partikül içi difüzyon modeli uygulanmış olup, Şekil 4.18’de yer verilmiştir. Bu modeli tanımlayan üç ana mekanizma öngörülmektedir, bunlar; sınır tabakası difüzyonunun kontrolünde dış yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon hızı kontrolündeki aşamalı adsorpsiyon ve denge aşaması olarak sıralanabilir. Bu üç aşamalı mekanizması grafiğe geçirildiğinde üç adet doğrusal eğri meydana getirmektedir. Bu doğruların eğiminden partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}) elde edilmektedir. Çalışma verileri uygulanan modelin, Tablo 4.6’dan izlenebilen partikül içi difüzyon modeli korelasyon değerleri, Cu(II) metal iyonu ve toplu kinetik için nispeten düşük bir değerde ancak Pb(II) metal iyonu için çok düşük seviyededir. Bu sonuçlar, partikül içi difüzyon modeli mekanizmasının tüm adsorpsiyon süresince etkin olmadığını göstermektedir.

Elde edilen grafiğin meydana getirdiği doğrular ile film difüzyon ve/veya partikül içi difüzyon mekanizmalarından hangilerinin etkin olduğu belirlenebilmektedir. Şekil 4.18’den olduğu gibi orijinden geçmeyen ancak yüksek doğrusallığa sahip eğri söz konusu ise iki mekanizmanın da etkin davranış sergilediği düşünülür. Adsorpsiyon hızını bu mekanizmalardan hangisinin belirlediğini ortaya çıkarmak için, her F değerine karşılık Bt değerleri bulunmuş ve Bt değerlerinin zamana karşı grafiği Şekil 4.19’da verilmiştir. Bu grafik ortaya çıkan doğru orijinden geçiyorsa partikül içi difüzyon mekanizmasının, geçmiyorsa film difüzyon mekanizmasının etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

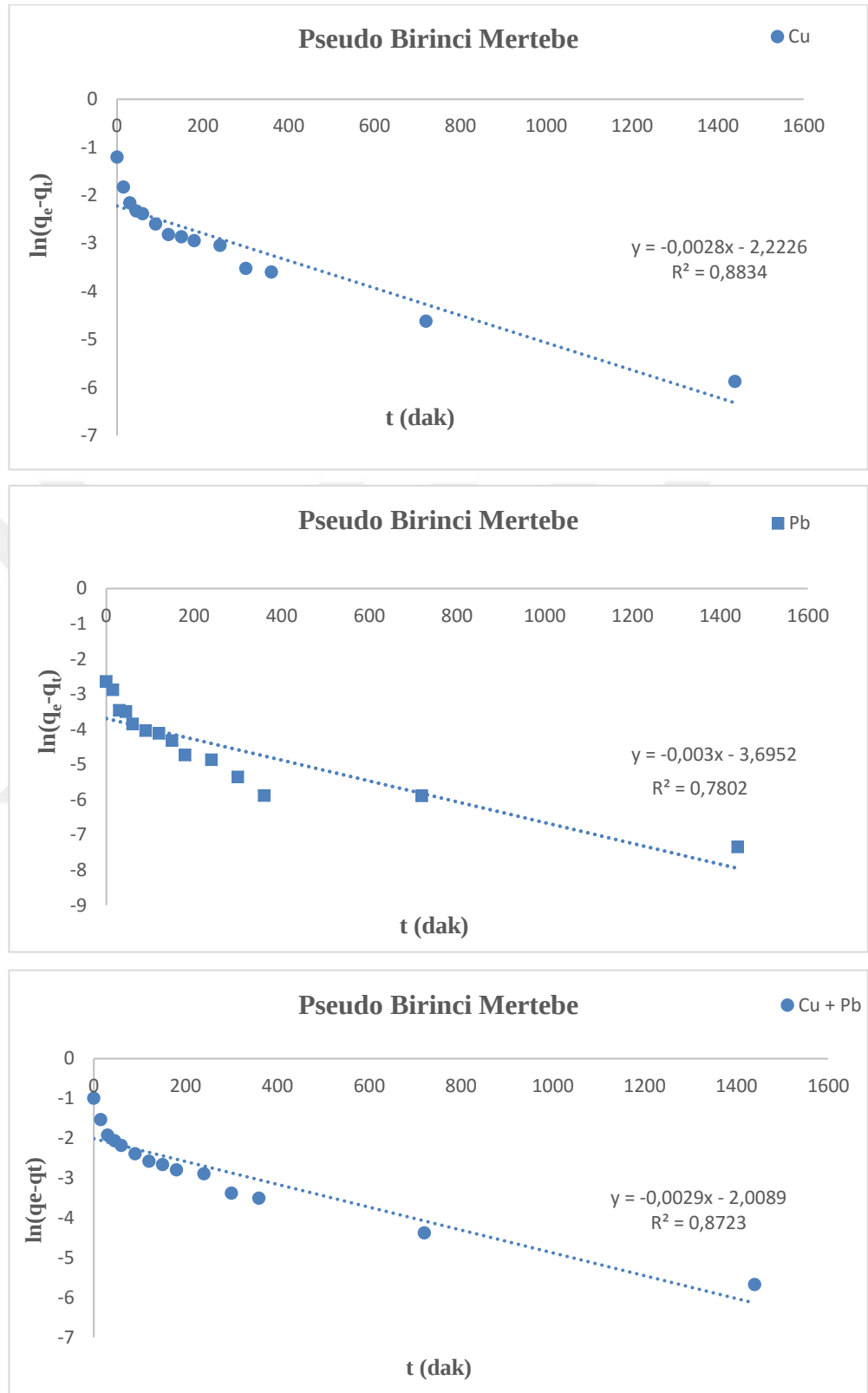
Bt-t grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.19), Pb(II) iyonunun korelasyon değerinin Cu(II) iyonundan ve toplu kinetik değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca hem Cu(II), hem Pb(II) iyonlarının grafiklerinde, eğrilerin y eksenini orjine çok yakın bir noktadan kestiği gözlenmiştir. Böyle bir eğri karşısında, adsorpsiyon mekanizmasının hızına etki eden hem film difüzyon, hem de partikül içi difüzyonunun yer aldığı karma bir difüzyon varlığı etkilidir.

Partikül içi difüzyon modeli grafiğindeki (Şekil 4.18), doğrunun y eksenini kestiği noktadan elde edilen c değeri ise sınır tabakasının kalınlığını belirtmektedir. Sıfırdan büyük değerli c varlığı da yine karma bir difüzyon modelinin etkili olduğunu göstermektedir.

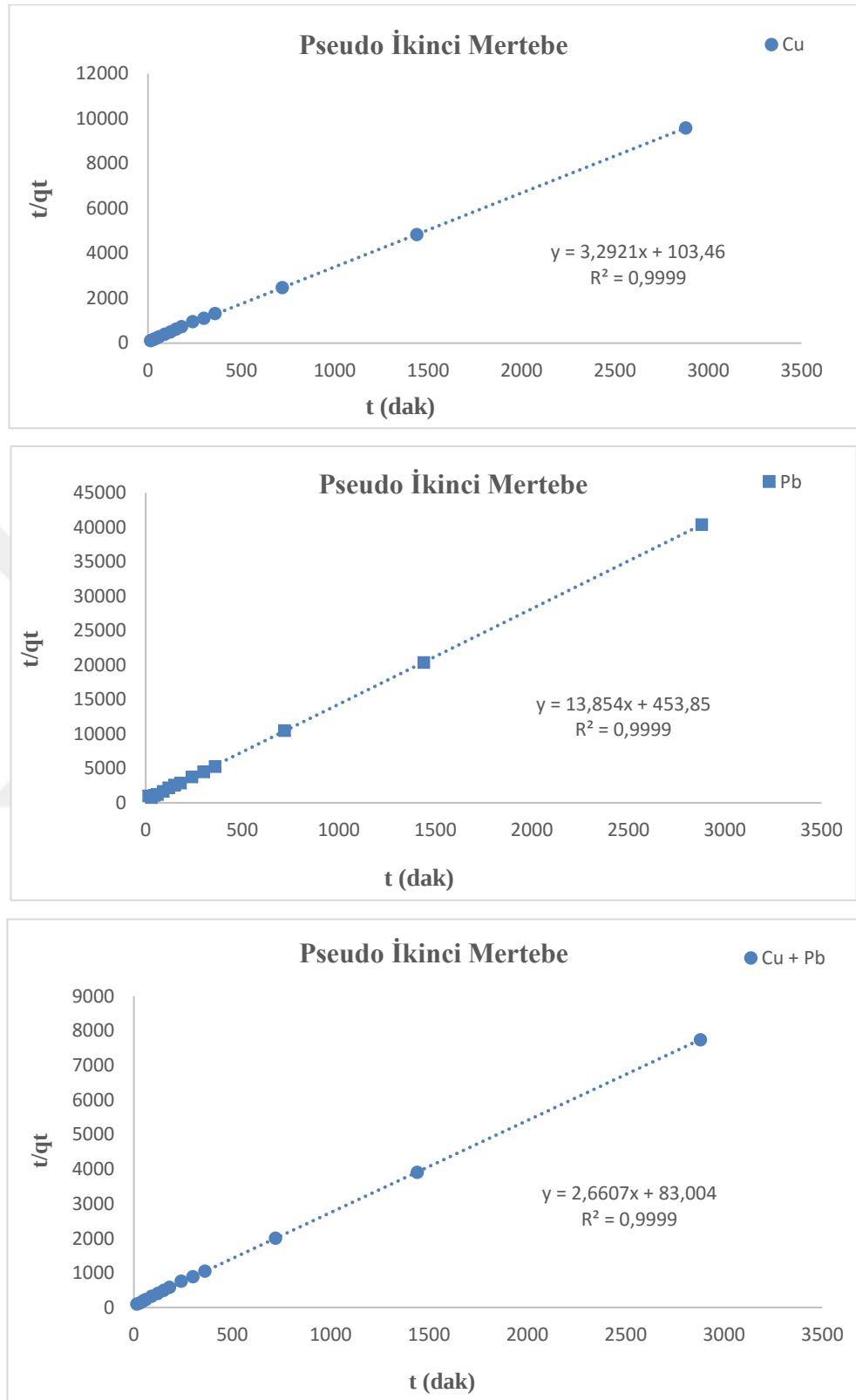
Adsorpsiyon mekanizması önce hızlı bir şekilde başlamış ve ilk dakikalarda metal iyonları film difüzyon mekanizması ile adsorbanın dış yüzeyine tutunmuştur. Adsorpsiyonun dengeye geldiği ana kadar tüm süreç boyunca, film difüzyonuna, partikül içi difüzyon mekanizması eşlik etmiştir. Konsantrasyonun azalması ile adsorpsiyon hızı oldukça azalmış ve denge anına erişilmiştir. Tablo 4.6’da partikül içi difüzyon modeli sabitlerinin belirlenmesinde, adsorpsiyon hızını belirleyen en yavaş ilerleyen basamak verileri kullanılmıştır.

Tablo 4.6: Pseudo 1. Mertebe, Pseudo 2. Mertebe, Elovich ve Partikül içi difüzyon modeli deneysel kinetik adsorpsiyon verileri.

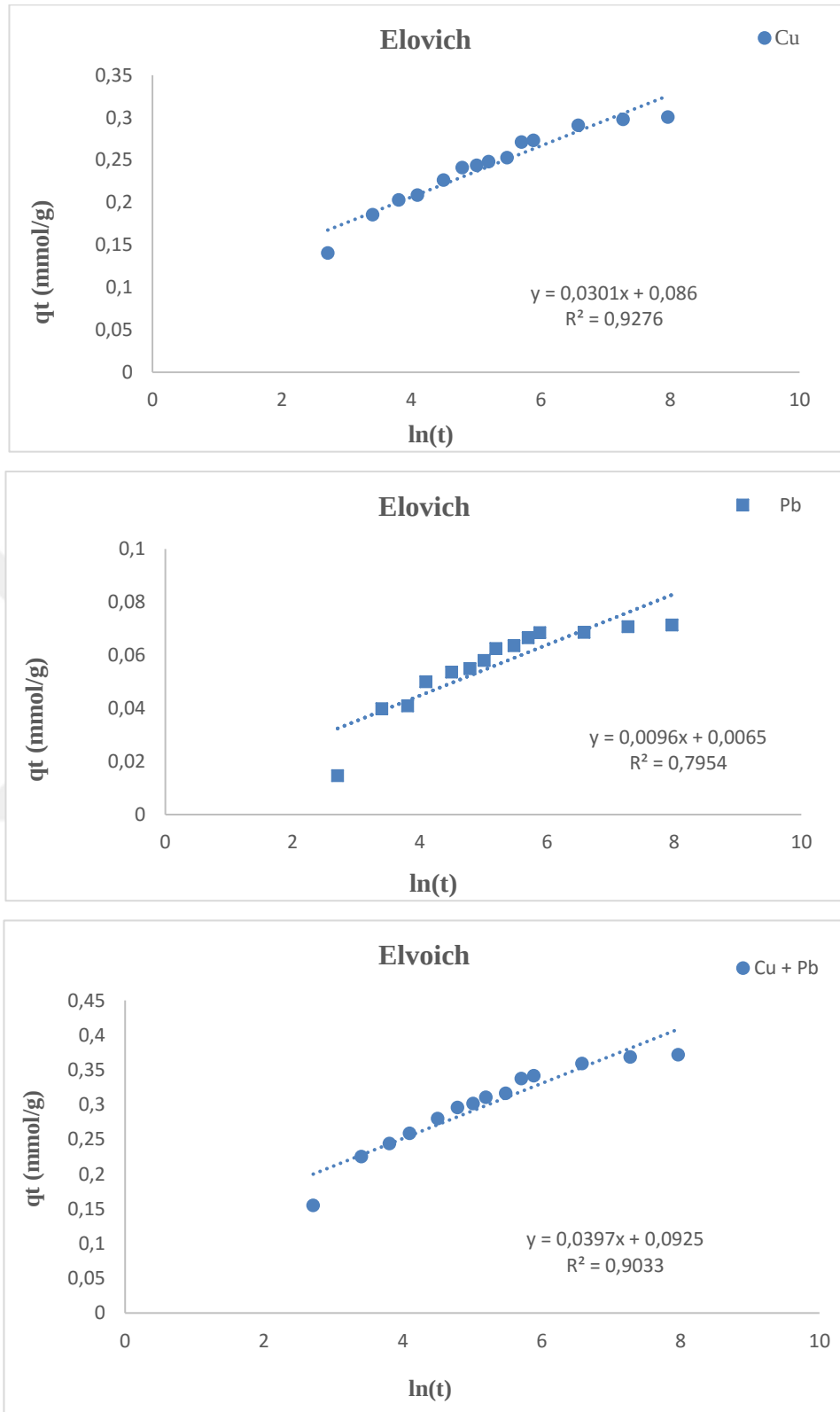
	Pseudo 1. Mertebe				Pseudo 2. Mertebe				Elvoich			Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	k_1 (dak^{-1})	q_e teorik (mg/g)	R^2		k_2 (dak^{-1})	q_e teorik (mg/g)	R^2	h^0	a (mg.dak/g)	β (g/mg)	R^2	K_{int} ($\text{mg/g.dak}^{-1/2}$)	q_t (mg/g)	c	R^2
Cu															
AA/AAm	0,0028	-2,2226	0,8834		103,46	3,2921	0,9999	1121,2915	0,086	0,0301	0,9999	0,0013	0,0698	0,2495	0,9221
Pb															
AA/AAm	-0,003	-3,6952	0,7802		453,85	13,854	0,9999	87108,9355	0,0065	0,0096	0,9999	9,00E-05	0,0048	0,0666	0,8897



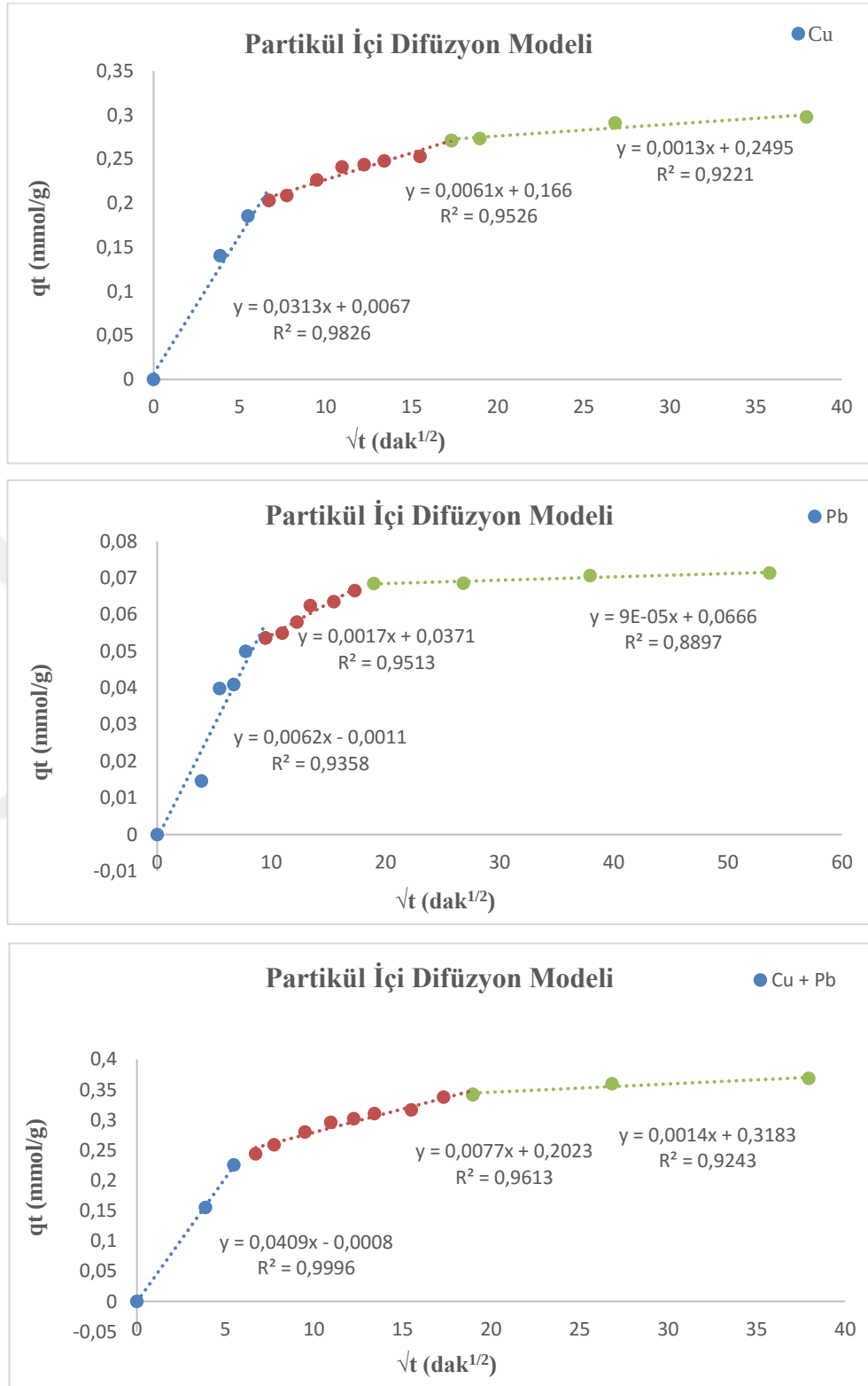
Şekil 4.15: Pseudo birinci mertebe modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.



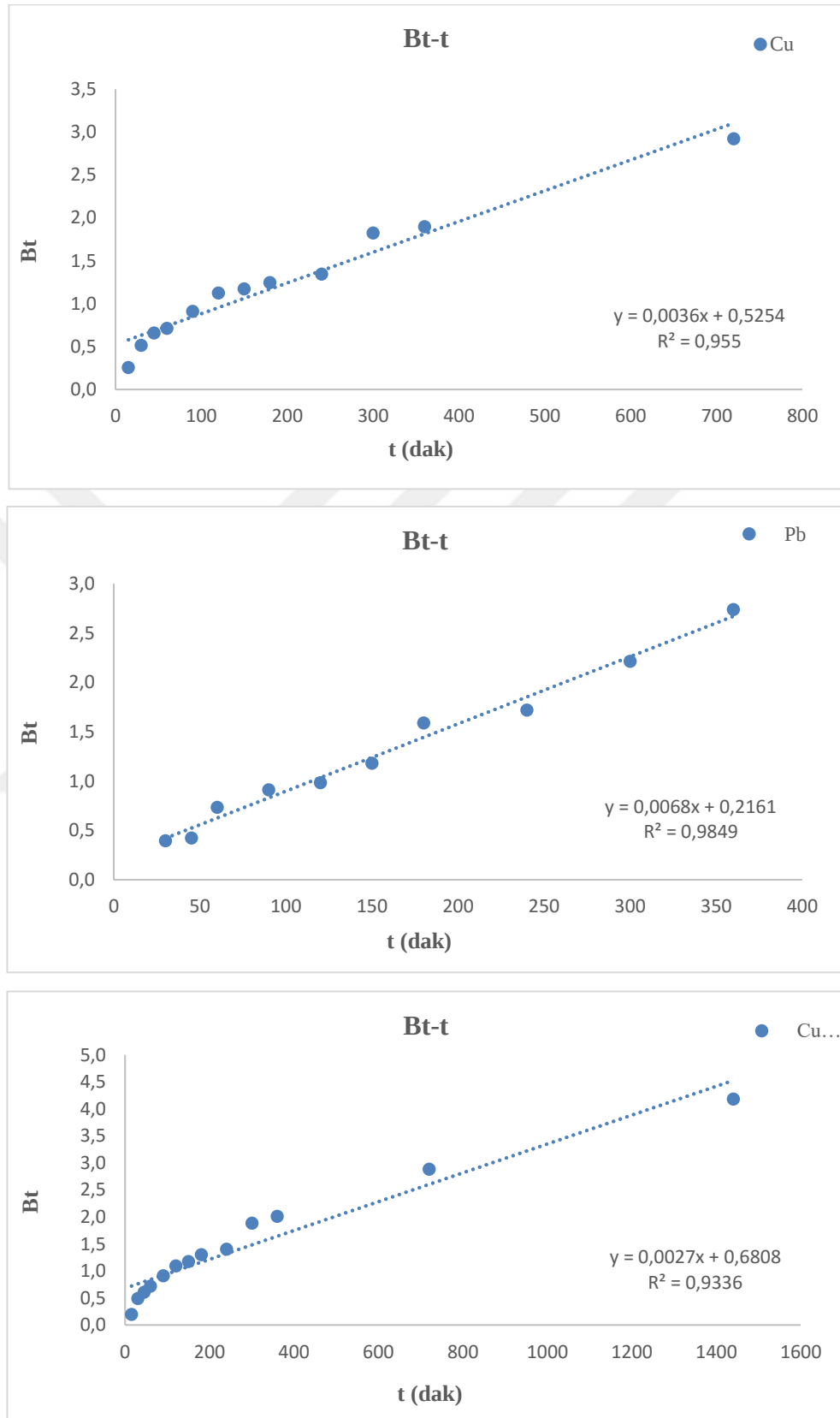
Şekil 4.16: Pseudo ikinci mertebe modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.17: Elovich modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.18: Partikül içi difüzyon modeli Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları toplu adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 4.19: Adsorpsiyon kinetikleri için Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları ayrı ve Cu(II)+Pb(II) metal iyonları bir arada Bt-t grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında, AA, MA, AAm, MAm, akrilik monomerleri; NMBA çapraz bağlayıcısı; başlatıcı ve hızlandırıcı olarak PBS ve PPS kullanımı ile iç içe geçmiş tam ağ yapıda (IPN) polimerler sentezlenmiş elde edilen bu polimerlerin çok seyreltik çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının (Cu(II) ve Pb(II)) yarışmalı ve yarışmasız giderimlerinde adsorban olarak kullanımı incelenerek adsorpsiyon karakteristikleri belirlenmiştir. Bu amaçla hem ayrı ayrı iyonları içeren örnek çözeltiler hazırlanmış ve adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmış, hem de iyonları bir arada içeren çözeltiler üzerinde çalışılarak yarışmalı adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetik modelleri incelenmiştir. Hazırlanan IPN yapıların, yapısal karakterizasyonu için FTIR analizleri yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları içeren numunelerden, ICP-MS cihazı ile sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonları miktarı tayini yapılmıştır.

Sentez aşaması; serbest radikal katılma polimerizasyonu yöntemiyle deiyonize su ortamında IPN yapılar elde edilmiştir. Elde edilen I. polimer ağının sentezinin tamamlanmasının ardından, II. polimer ağını oluşturan monomer ve başlatıcı ortama eklenmiş ve reaksiyona devam edilerek istenen IPN yapılar elde edilmiştir. Bunun için öncelikle reaksiyon kabına I. polimer ağını sentezleyecek monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı eklenerek reaksiyon belli bir süre devam ettirilerek tamamlanmış, ardından aynı ortama II. polimer ağını sentezleyecek monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıdan oluşan karışım eklenerek IPN yapı sentezlenmiştir. Hazırlanan bu IPN yapıların ağır metal (Cu(II) ve Pb(II)) iyonlarını içeren çözeltilerden metal iyonu uzaklaştırmasındaki adsorpsiyon izotermi ve kinetik modelleri incelenmiştir.

Karakterizasyon aşaması; sentezlenen tüm IPN yapıların, yapısal karakterizasyonlarının anlaşılabilmesi için FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri örnek/KBr oranı 1/200 olacak şekilde seyreltilerek hazırlanmış tabletler kullanılarak, 400-2000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında çalışılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm IPN yapıda ürünlere ait FTIR

spektrumları verilmiştir. IPN yapıdaki polimerlerin hepsinin akrilik yapıya sahip olmasından dolayı benzer karakteristik piklere sahip bir spektrum gözlenmiştir. Ürünler polimerizasyonda kullanılan akrilik asit ve metakrilik asitten dolayı karboksil grubu, akrilamid ve metakrilamidden dolayı da amid grubu taşımaktadırlar. Dolayısıyla polimerlerin yapısında her iki monomerin sahip olduğu fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler gözlenmektedir.

Adsorpsiyon İzotermi; Bu tez çalışmasında amaç; sentezlenen tam IPN yapıdaki ürünlerin adsorban olarak kullanılarak, düşük konsantrasyonlu metal iyonu (Cu(II) ve Pb(II)) içeren çözeltilerden, bu metal iyonlarının uzaklaştırılmasındaki etkinliklerinin incelenmesidir. Bu sebeple, oda sıcaklığında yürütülen analizler ile adsorpsiyon denge davranışları incelenmiş ve tüm örneklerde, konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri incelenmek üzere, Langmuir, Freundlich ve DRK izoterm modelleri uygulanmıştır. Bu sayede tez kapsamında, seyreltik sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, sentezlenen IPN yapıların adsorpsiyon davranışını açıklayan en uygun model belirlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenen ürünler farklı konsantrasyonlardaki bakır nitrat ve kurşun nitrat çözeltilerinin içerisinde 96 saat süreyle bekletilmiş ve ardından çözelti içerisinde adsorplanmadan kalan metal iyonu miktarı belirlenmiştir. Tüm ürünlerin adsorpsiyon davranışının yüksek korelasyon değerleri veren Langmuir izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen ürünlerin metal iyonları yarışmalı denemesi için bakır nitrat ve kurşun nitratı bir arada içeren 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm'lik çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltiler içerisinde 96 saat bekletilmiş ve metal iyonları yarışmalı analizi yapılmıştır. IPN yapıdaki ürünlerin tekli analizlerinde, bakır metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin, kurşun metal iyon kapasitesine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kurşun ve bakır metal iyonlarını bir arada içeren yarışmalı analiz sonuçlarına göre ise; ürünlerin toplam metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü, tüm ürünlerin tekli sisteme benzer olarak bakır iyonlarını daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir.

İkili sistem adsorpsiyon izotermeleri; Tez çalışmalarında kullanılan ikili metal iyonu konsantrasyonları çok düşük olduğundan, ikili sistem adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi için öncelikle “Genişletilmiş Langmuir İzoterm” modeli incelenmiştir. Ancak ikili sistemde Cu(II) ve Pb(II) iyonları arasında bir yarışın ve IPN yapıdaki ürünlerin ilgisinin Cu(II)’ye daha fazla olmasından dolayı bu model Cu(II)-Pb(II) ikili sistem adsorpsiyon sürecinin açıklanmasında başarılı olamamıştır. Bu nedenden dolayı, çoklu sistemlerde türler arasındaki etkileşimleri ve türlerin adsorbana olan ilgilerini boyutsuz bir faktör altında toplayan ve bu faktörün kullanılmasıyla çoklu sistemin modellenmesinde oldukça kullanışlı olduğu bilinen P-Faktör İzoterm Modelinin, Cu(II)-Pb(II) yarışmalı adsorpsiyon deneysel verilerinin incelenmesinde kullanılmasına karar verilmiştir. P-faktör izoterm eşitlikleri ile elde edilen teorik verilerin, Cu(II)-Pb(II) ikili sistem deneysel verileri ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon Kinetiği; IPN yapılı hidrojel ile, sulu ortamlardan kirletici olarak yer alan ağır metal iyonlarının giderimini belirlemek üzere adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Çalışmada tercih edilen AA/AAM ürününün adsorpsiyon kinetiği davranışları 100 rpm karıştırma hızı etkisi altında incelenmiştir. Kinetik denemeden elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak, pseudo birinci mertebe, pseudo ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmış ve adsorpsiyonun karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Adsorpsiyon sürecini kontrol eden mekanizmanın tayini için deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik modeller uygulanmıştır. Lagergren tarafından geliştirilen birinci mertebe kinetik model için hem elde edilen korelasyon değerleri, hem de grafik verilerinden hesaplanan q_e (denge miktarı) değerleri oldukça düşük seviyede gözlenmiştir. Tüm bu bilgiler ışığında, pseudo birinci mertebe kinetik modelin çalışmadaki kinetik analiz değerleri ile uyumlu olmadığı sonucuna varılmıştır. Ho ve McKay tarafından geliştirilen ikinci mertebe kinetik model için ise korelasyon değerleri oldukça yüksektir. Ayrıca grafik verilerinden hesaplanan q_e (denge miktarı) değeri de uyumlu sonuç vermiştir. Farklı araştırmaların

benzer metal iyonu kinetik adsorpsiyon denemelerinde de genellikle uyumlu sonuçlar veren pseudo ikinci mertebeden hız modeli, bu çalışmadaki veriler ışığında da uyumlu sonuç vermiştir.

Deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine ayrıca Elovich hız modeli uygulanmıştır. Elovich hız modeli korelasyon değerleri, Cu(II) metal iyonu için yüksek ancak Pb(II) metal iyonu için düşük seviyededir. Ayrıca grafik verilerinden hesaplanan β değerleri her iki metal iyonu için de, kimyasal adsorpsiyonun süreç boyunca çok yüksek olduğunu doğrulayan, oldukça düşük sonuçlar vermiştir.

Elde edilen ürünün deneysel kinetik adsorpsiyon verilerine partikül içi difüzyon modeli uygulanmış olup, korelasyon değerleri, Cu(II) metal iyonu ve toplu kinetik için nispeten düşük bir değerde ancak Pb(II) metal iyonu için oldukça düşük seviyede gözlenmiştir. Bu sonuçlar, partikül içi difüzyon modeli mekanizmasının tüm adsorpsiyon süresince etkin olmadığını göstermiş olduğundan film difüzyon ve/veya partikül içi difüzyon mekanizmalarından hangilerinin etkin olduğunu belirlenmek üzere F değerine karşılık B_t değerleri bulunmuş ve B_t değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması önce hızlı bir şekilde başladığı ve ilk dakikalarda metal iyonlarının film difüzyon mekanizması ile adsorbanın dış yüzeyine tutunduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye geldiği ana kadar tüm süreç boyunca, film difüzyonuna, partikül içi difüzyon mekanizması eşlik etmiştir. Konsantrasyonun azalması ile adsorpsiyon hızı oldukça azalmış ve denge anına erişilmiştir. Partikül içi difüzyon modeli sabitlerinin belirlenmesinde, adsorpsiyon hızını belirleyen ve en yavaş ilerleyen basamak verileri tercih edilerek gerekli parametreler hesaplanmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile atık sulardan ağır metal giderim proseslerinde adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip 4 farklı tipteki IPN yapılı ürünün, seyreltik Cu(II), Pb(II) ve Cu(II)+Pb(II) çözeltilerindeki adsorpsiyon davranışları önceden belirlenebilir hale dönüştürülmüştür. Tüm sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde,

akrilik esaslı tam IPN yapıda 4 farklı tipteki polimerik ürünlerin seyreltik Cu(II) ve Pb(II) tekli çözeltilerindeki adsorpsiyon davranışları başarılı bir şekilde modellenerek, modellenmesi zor olan ikili sistemler için de ürünlerin adsorpsiyon davranışlarını hemen hemen tam anlamıyla açıklayabilen matematiksel ifadeler türetilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1]. Mark, H. F. and Bikelas, N., 1967, *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley & Sons Inc., ISBN-13: 978-0470569801, 45, 78.
- [2]. Shibayama, M., Tanaka, T., 1993, *Volume phase transition and phenomena of polymer gels*, *Advances in Polymer Science*, 109, 1-62.
- [3]. Amiya, T., Tanaka, T., 1987, *Coil-globula transition in polymers*, *Macromolecules*, 20, 1162-1164.
- [4]. Rogovina L., Vasil'ev V. and Braudo E. 2008, Definition of the Concept of Polymer Gel, *Polymer Science Series C+*, 50, 85-92.
- [5]. Topuz, F., Okay, O., 2009, Formation of hydrogels by simultaneous denaturation and cross-Linking of DNA, *Biomacromolecules*, 10, 2652–2661.
- [6]. Tanaka, T., Fillmore, D.J., 1979, Kinetics of Swelling of Gels, *The Journal of Chemical Physics*, 70, 1214.
- [7]. Li, Y., Tanaka, T., 1984, Volume phase transition in a nonionic gel , *The Journal of Chemical Physics*, 81, 6379.
- [8]. Dhara, D., Nisha, C. K., Chatterji, P. R., 1999, Super absorbent hydrogels interpenetrating networks of poly(acrylamide-co-acrylic acid) and poly (vinyl alcohol) swelling behavior and structural parameters, *Journal of Macromolecular Science*, Part A, 36 (2), 197-210.
- [9]. Ruvalcaba, A. M., Sanchez-Diaz, J. C., Becerra, F., Cruz-Barba, L. E., Gonzalez-Alvarez, A., 2009, Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitason hydrogels, *Express Polymer Letters*, Vol.3, 1, 25-32.
- [10]. Frank S., Lauterbur PC., 1993, Voltage-sensitive magnetic gels as magnetic resonance monitoring agents, *Nature*, 363, 334–336.
- [11]. Peppas, N.A., Mikos, G.A., 1986, *Preparation methods and structure of hydrogels*, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc., 1-25.
- [12]. Vervoort, M. S., 2006, *Behaviour of Hydrogels Swollen in Polymer Solutions Under Mechanical Stress*, PhD, Engineering Sciences, Ecole Nationale Sup'erieure des Mines de Paris. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001864/document>, [Ziyaret Tarihi: 5 Kasım 2015]
- [13]. Naghash H. J., Okay O., 1996, Formation and structure of polyacrylamide gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 971–979.

- [14]. Dolbow, J., Eliot, F. ve Ji, H., 2004, Chemically induced swelling of hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52, 51-84.
- [15]. Ende, M.T. and Peppas, N.A., 1997, Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels. II. Diffusion and release studies, *Journal of Controlled Release*, 48, 47-56.
- [16]. Peppas, N.A., ve Franson, N.M., 1983, The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 983-997.
- [17]. Birgersson, E., Li, H., Wu, S., 2007, Transient Analysis of Temperature Sensitive Hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* Vol.49, No.1, s.1-22.
- [18]. Öztürk, İ. İ., 2006, *Taneciklerarası Etkileşimler*, Namık Kemal Üniversitesi. [http://euniversity.nku.edu.tr/kullanicidosyalari/file/TANECIKLERARASIETKIL ESI LER.pdf](http://euniversity.nku.edu.tr/kullanicidosyalari/file/TANECIKLERARASIETKIL%20ESI%20LER.pdf), [Ziyaret tarihi: 7 Kasım 2015].
- [19]. Kurisic, M.K., Filipovic, J., 2006, Copolymer hydrogels based on nisopropylacrylamide and itaconic acid, *Polymer*, 47, 148-155.
- [20]. Ayçiçek, İ., 2004, *İyonik Poli [2-(dietilamino) etilmetakrilat-ko-N-vinil-2-pirolidon] Hidrojellerinin Sentezi ve Şişme Davranışları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 38-42.
- [21]. Diez-Pena E., Quijada-Garrido, Barrales-Rienda, J. M., 2002, On the water sweilling behaivour of poly(N-isopropylacrylamide) [P(NIPAAm)], poly(methacrylic aicd) [P(MAA) their random copolymers and sequential interpenetrating polymer Networks, *Polymer*, 43:4341.
- [22]. Kim, B., Peppas, N.A., 2002, Effect of crosslinking level on properties of poly(metacrylic acid-co-metacryloxyetyl glycozyt) hydrogel, *Macromolecules*, 35:9545.
- [23]. J. Kovacs, *Coulomb's Law*, 2001, Department of Physics, Michigan State University, http://www.physnet.org/modules/pdf_modules/m114.pdf, [Ziyaret Tarihi: 9 kasım 2015].
- [24]. Özkahraman, B. 2009, *Sıcaklığa Duyarlı Kopolimerik Hidrojeller ile Sulrdan Boyar Madde ve Ağır Metal Uzaklaştırılması*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 21-22.
- [25]. Hild F., 2009, *Bond Energy*, Kimball's Biology Pages <http://www.biology-pages.info/B/BondEnergy.html>, [Ziyaret Tarihi: 12 Nisan 2015].
- [26]. Zhang, J., Peppas, N.A., 1999, Synthesis and characterization of pH and temperature-sensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylamide) interpenetrating polymeric Networks, *Macromolecules*, 33, 102-107.

- [27]. Martens P., Holland T., Anseth, S., 2002, Synthesis and characterization of degradable hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers, *Polymer*, 43, 6093–6100.
- [28]. Çökeliler, D., editors; Mutlu, M., Dinescu, G., Förch, R., Miguel, J., Vysocyl, J., 2005, *Plasma Polymers and Related Materials*, ESF-COST Publication, Hacettepe University Press.
- [29]. Altinisik, A., Yurdakoç K., 2011, Synthesis, Characterization, and Enzymatic Degradation of Chitosan/PEG Hydrogel Films, *Journal of Applied Polymer Science*, Issue 3, Vol. 122, 1556–1563. DOI: 10.1002/app.34278.
- [30]. February 2000, Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields, *Colloid and Polymer Science*, Volume 278, Issue 2, pp 98-103.
- [31]. Üzümlü, Ö.B., Karadağ, E., 2011, Dye sorption and water uptake properties of crosslinked acrylamide/sodium methacrylate copolymers and semi – interpenetrating polymer networks composed of PEG, *Separation Science of Technology*, 46: 489-499.
- [32]. Karadağ, E., Kırıştı, T., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B., 2010, Investigation of sorption/swelling characteristics of chemically crosslinked AAm/SMA hydrogels as biopotential sorbent, *Journal of Polymer Science*, 117: 1787-179.
- [33]. Gnanou, Y., Fontanille, M. 2008, *Organic and physical chemistry of polymers*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- [34]. Işıklan, F., Kurşun, F. 2013. Synthesis and characterization of graft copolymer of sodium alginate and poly(itaconic acid) by the redox system, *Polymer Bulletin*, 70:1065 –1084.
- [35]. Kundakcı, S., Ögüt, H.T. Üzümlü, Ö.B. Karadağ, E. 2012, Swelling characterization and adsorptive features of acrylamide/Itaconic acid hydrogels and semi -IPNs for uranyl ions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51: 1550–1561.
- [36]. Sahiner, N., Ozay, O., Aktas, N., 2013, The Removal of Cyanide Ions from Aquatic Environments by Quaternizable p(4-VP) Hydrogels of Different Dimensions, *Water Air Soil Pollution*, 224:1393-1394.
- [37]. Altay, P., Başal, G., 2010, Yara örtüleri, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1), 109-121.
- [38]. Boateng, J.S., Matthew, K.H., Stevens, H.N.E., Eccleston, G.M., 2007, Wound Healing Dressings and Drug Delivery Systems: A Review, *Journal of Pharmaceutical Science*, 97(8), 2892-2923.
- [39]. Bilici, Ç., 2014, *Miseller Polimerizasyonu Tekniği İle Şekil Hafızalı Hidrojellerin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [40]. Hao,J.,Weiss, R. A., 2013, Mechanically Tough, Thermally Activated Shape Memory Hydrogels, *ACS Macro Letters*, 2,86-89.
- [41]. Matsuda, A., H.,Osada, Y., 1995, Shape Memory in Hydrogels, *Nature*, 376, 219.
- [42]. Hoffman, A.S., 2012, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 18-23.
- [43]. Arğun A., 2013, *Kendi kendini onarabilen hidrofobik modifiye poliakrilamid hidrojelinin mekanik özelliklerine bileşenlerinin etkisinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.
- [44]. Yi, J. Z.; Zhang, , L. M., 2007, Studies of sodium humate/ polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. I. Swelling and rheological properties of hydrogels, *European Polymer Journal*, 43, 3215–3221.
- [45]. Chen, Y., Chen, Li., Bai, H., Li, L. 2013, Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification, *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 1992-2001.
- [46]. Tanrısever, T., *Polimerin Çözücüsünde Şişme Dengesi*, http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/fizikokimya_lab_i/Deney3.pdf [Ziyaret Tarihi: 13 Nisan 2015]
- [47]. Hazer O., Soykan C., Kartal Ş., 2008, Synthesis and Swelling Behavior Analysis of Poly(acrylamidoksime-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) Hydrogels, *Journal M.S.-Pure and Applied Chemistry*, 45,45-51.
- [48]. Choi S. H., Choi M. S., Park Y. T., Lee K. P., Kang H. D., 2003, Adsorption of uranium ions by resins with amidoxime and amidoxime/carboxyl group prepared by radiation-induced polymerization, *Radiation Physics and Chemistry*, 67,387-390.
- [49]. Kržan, A., 2012, Biodegradable polymers and Plastics. http://www.icmpp.ro/sustainableplastics/files/Biodegradable_plastics_and_polymers.pdf.
- [50]. Bastioli, C., 2005, *Handbook of biodegradable polymers*, Shrewsbury, Shropshire, U.K.: Rapra Technology.
- [51]. Ki Hyun Bae, Li-Shan Wang and Motoichi Kurisawa, J. Mater. Chem. B, 2013, Injectable biodegradable hydrogels: progress and challenges, 1, 5371-5388.
- [52]. Middleton, J., C and Tipton, A., J., December 2000, Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices, *Biomaterials* 21 (23): 2335–2346.
- [53]. Gümüşdereöğlü, M., 2002, Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Temmuz, s:15 <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf>. [Ziyaret Tarihi: Mayıs 2015]

- [54]. Berg, A., 2003, Experiences with a New Nonbiodegradable Hydrogel (Aquamid): A Pilot Study, Wilse de Cássia Novaes, *Aesthetic Plastic Surgery*, October 2003, Volume 27, Issue 5, pp 376-380.
- [55]. Shalaby, A.R. 1996, Significance of biogenic amines to food safety and human health, *Food Research International* 29(7).
- [56]. Yaszemski M.J., Payne R.G., Hayes W.C., Langer R, Mikos A.G., 1996, Evolution of bone transplantation: molecular, cellular and tissue strategies to engineer human bone, *Biomaterials*.
- [57]. Rosso, F., Barbarissi, A., Barbarissi, M., Petillo, O., Margarucci, S., Calarco, A., Peluso, G., 2003, New polyelectrolyte hydrogels for biomedical applications, *Materials Science Engineering*, C23, 371–376.
- [58]. Magnin, D., Lefevre, J., Chornet, E., Dumitriu, S., 2004, Physico-chemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields, *Carbohydrate Polymers*, 55, 437–453.
- [59]. Saraydın, D., Karadağ, E., and Güven, O., 2000, Relationship between the swelling process and the releases of water soluble agrochemicals from radiation crosslinked acrylamide/itaconic acid copolymers, *Polymer Bulletin*, 45: 287-294.
- [60]. A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A., Abd El Rehim, E.A. Hegazy, 2003, Synthesis and Characterization of PVP/AAc Copolymer Hydrogel and Its Applications in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, *European Polymer Journal* (Impact Factor: 3.01). 12/2003; 39.
- [61]. Manju, G. N., Anoop K., K., Vinod, V.P. and Anirudhan, T.S., 2002, An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III)oxide, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 91, Issues 1–3, 26 April 2002: 221–238.
- [62]. Kara, Y., 2006, Bioaccumulation of Cu, Zn and Ni from the wastewater by treated *Nasturtium officinale*, *Bioline International* 2.
- [63]. Durukan, H.B., 2007, *Kimyasal Çapraz Bağlı Akrilamid/ Sitrakonikasıit/ Sodyumakrilad Terpolimerlerinin Hazırlanışı, Karakterizasyonu ve Soğurum Özelliklerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.
- [64]. Hennik, W. E. and Van Nostrum, C. F., 2002, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 13-36.
- [65]. Kim SW1, Bae YH, Okano T., 1992, Hydrogels: swelling, drug loading, and release, *Pharmaceutical Research*, March 1992, Volume 9, Issue 3, pp 283-290.
- [66]. Karaca, S., 2009, Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *XXII. National Chemistry Congress*.

- [67]. Swami, S.N., 2004, *Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swelling-controlled drug release studies*, Doktora Tezi, University of Western Sydney New South Wales, Philosophy, Australia.
- [68]. M. Alger, 1996, *Polimer Science Dictionary*, 2nd edition, Springer Science & Business Media.
- [69]. Ansari, T., Marr, I., Tariq, N., 2004, Heavy metals in marine pollution perspective –a mini review, *Journal of Applied Sciences*, 4: 1-20.
- [70]. Hosono, T., Su, C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, Y., Kaneko, S., Taniguchi, M., 2011, Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92: 297-306.
- [71]. Joksimovic, D., Tomic, I., Stankovic, A., Jovic, M., Stankovic, S., 2011. Trace metal concentrations in Mediterranean blue mussel and surface sediments and evaluation of the mussels quality and possible risks of high human consumption. *Food Chemistry*, 127: 632-637.
- [72]. Nayar, S., Goh, B., Chou, L., 2004, Environmental impact of heavy metals from dredged and resuspended sediments on phytoplankton and bacteria assessed in situ mesocosms, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 349-369.
- [73]. Akhter, S., Al-Jowder, O., 1997, Heavy metal concentration in sediment from the coast of Bahrain, *Int. Journal of Environmental Health Research*, 7: 85-93.
- [74]. United Nations, *Framework Convention on Climate Change; Kyoto Protocol*, http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/3145.php, [Ziyaret Tarihi: 2 Şubat 2016].
- [75]. International Maritime Organization, 2003, *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships (MARPOL)*, <http://www.imo.org/en/About/conventions/listofconventions/pages/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-%28marpol%29.aspx> [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].
- [76]. Türkiye Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2013, *Gemi Atık Takip Sistemleri Uygulama Genelgesi*, <http://www.csb.gov.tr/db/turkce/mevzuat/mevzuat750.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].
- [77]. International Maritime Organization, 2006, *Convention on the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Wastes and Other Matter*, <http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/Convention-on-the-Prevention-of-Marine-Pollution-by-Dumping-of-Wastes-and-Other-Matter.aspx>, [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].
- [78]. Basel Convention, 1992, *Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal*, <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/1275/Default.aspx>, [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].

- [79]. International Maritime Organization, 2010, *International Convention on Liability and Compensation for Damage in Connection with the Carriage of Hazardous and Noxious Substances by Sea (HNS)*, <http://www.imo.org/en/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-on-Liability-and-Compensation-for-Damage-in-Connection-with-the-Carriage-of-Hazardous-and-Noxious-.aspx>, [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].
- [80]. Rether A., 2002, *Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi.
- [81]. Weis, J. S., 2014, *Physiological, Developmental and Behavioral Effects of Marine Pollution*, Springer. ISBN 978-94-007-6949-6.
- [82]. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, *Toxic Substances Portal Antimony*, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=332&tid=58>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ocak 2016].
- [83]. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, *Table of Regulated Drinking Water Contaminants*, <https://www.epa.gov/your-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ocak 2016].
- [84]. McHenry, C., ed. 1992, *The New Encyclopedia Britannica* 3 (15 ed.). Chicago: Encyclopedia Britannica, Inc. p. 612. ISBN 085-229553-7.
- [85]. Çingı, F., 2012, *Eser elementler*. www.firochromis.com/?p=1082, [Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2016].
- [86]. Bremner, I., Amount of copper in the normal human body, and other nutritional copper facts, http://www.copper.org/consumers/health/cu_health_uk.html, [Ziyaret Tarihi: 3 Şubat 2016].
- [87]. Bonham, M., O'Connor, J. M., Hannigan, B., Strain, J. J., 2002, The immune system as a physiological indicator of marginal copper status?, *British Journal of Nutrition* 87 (5): 393–403. DOI:10.1079/BJN2002558. PMID 12010579.
- [88]. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, *Toxicological Profile for Lead*, <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2016].
- [89]. Karademir, M. ve Toker M.C., 1995, Ankara'nın bazı kavşaklarında yetişen çim ve bitkilerde egzoz gazlarından gelen kurşun birikimi, *II.Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi*, 699-711, Ankara.
- [90]. Kahvecioğlu, Ö., Kartal G., Güven A. and Timur S., 2007, *Metallerin Çevresel Etkileri*, www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, [Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2016].
- [91]. EPA, United States Environmental Protection Agency Web adresi: <https://www3.epa.gov/airquality/lead/health.html>.

- [92]. Caspharma, *Heavy Metals Testing By Usp*. Comparison to Instrumental Methods http://www.caslab.com/Forms-Downloads/Flyers/HEAVY_METALS_TESTING.pdf, [Ziyaret Tarihi: 23 Ocak 2012].
- [93]. CDC – NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards - Lead, www.cdc.gov. Erişim tarihi: 2015-11-19.
- [94]. Hewitt, E., I., 1953, Trace Elements in the Terrestrial Environment, *Journal of Experimental Botany*, 4: 59-64.
- [95]. Chino, M., 1981 In K., Kitagishi and I., Yamane, eds, Heavy Metal Pollution in Soils of Japan, *Japan Science Society for the Promotion of Science*, Tokyo.
- [96]. Samanta, G and Chackrabarti D., 1996, Flow injection hybri generation atomic absorbtion spectrometry and spectrophotmetric methods for determination of lead in enviromental samples, *Enviromental Technology*, 17:1327-1337.
- [97]. Keith, K., Choy, H., Porter, J., McKAy, G., 2000, *Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon*, Department of chemical engineering , the hong kong university of science and technology, clear water bay, Kowloon, Hong Kong.
- [98]. Sarıkaya, Y., 1997, *Adsorpsiyon ve katı yüzeylerin karakterizasyonu*, Yüksek lisans ders notları, Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fizikokimya, Ankara, Gazi Kitabevi, 1164 s.
- [99]. Bates, R. L. and Jackson, J.A., 1980, Glossary of Geology, *American Geological Institute*, Virginia, Falls Church.
- [100]. Al, Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M., 2007, Effect of solution ph, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16-23.
- [101]. Bhatnagara, A. and Sillanpää, M., 2010, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296.
- [102]. Ross, S., Oliver, J.P., 1964, *On Physical Adsorption*, NewYork, Interscience DOI: 10.1126/science.146.3650.1454-a.
- [103]. Toth, J., 2003, Adsorption Theory, *Modelling and Analysis*, 1-20 p.
- [104]. Lagergren, S. 1898, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*.
- [105]. Bektaş, H., 2013, *Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması İçin Süpermakrogözenekli Hidrojeller Hazırlanması*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

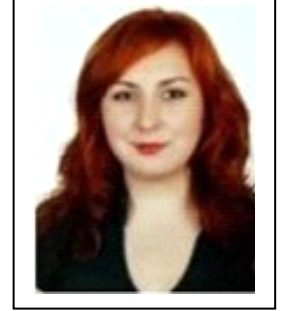
- [106]. McKay Ho, Y. S. and Mckay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- [107]. Önal Y., 2006, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal Of Hazardous Materials*, B137/1719-1728.
- [108]. Axe, L., Trivedi, P., 2002, Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Monoxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 15, 259.
- [109]. Reichenber, D., 1952, Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange, *Scientific And Industrial Research*, 589-597.
- [119]. Chena, H., Wang, A., 2008, Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgit composite, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 223–231.
- [111]. Guiochon, G., Shirazi, S. G., Katti, AM, 2006, *Fundamentals of Preparative and non-linear chromatography*, San Diego, United States, Elsevier Academic Press.
- [112]. Jacobson, E. and Petro, M. J., 1987, Extracellular Chelation in *Cryptococcus neoformans*, *Journal of Medical and Veterinary Mycology*, 25:145.
- [113]. Jacobson, E., Zhang, W., Wilson, S. R., 1990, *Journal of American Chemical Society*, 112, 2801.
- [114]. Bourcier, W., M. Lin and G. Nix 2003, *Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids*, Lawrence Livermore National Laboratory, CA, USA, Livermore.
- [115]. Mckay, G., Al Duri, B., 1989, Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Data Using Empirical Correlations, *Chemical Engineering Journal* 41, 9–23.
- [116]. Webber, T.W., Chakkravorti, R.K. , 1974, Pore and Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers, *Alche Journal*, 20, 228–238.
- [117]. Masel, R. 1996, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Wiley Interscience. p. 244. ISBN 0-471-30392-5.
- [118]. A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun, 2007, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 362 –371.
- [119]. Dean, J. G., Bosqui, F. L. and Lanouett, K. 1972, Removing heavymetals from wastewater, *Environmental Science and Technology* 6 (6), 519–522.
- [120]. Fu, F. L. & Wang, Q. 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of Environmental Management* 92 (3), 407–418.

- [121]. Palencia, M., Rivas, B. L. & Pereira, E. 2009, Metal ion recovery by polymer-enhanced ultrafiltration using poly(vinyl sulfonic acid): fouling description and membrane-metal ion interaction, *Journal of Membrane Science* 345 (1–2), 191–200.
- [122]. Nonaka, T., Hanada, Y., Watanabe, T., Ogata, T. & Kurihara, S. 2004. Formation of thermosensitive water-soluble copolymers with phosphinic acid groups and the thermosensitivity of the copolymers and copolymer/metal complexes. *J. of Applied Polymer Sci.* 92 (1), 116–125. <http://specificpolymers.fr/medias/publications/2013-6.pdf>.
- [123]. L. Lebrun, F. Vallée, B. Alexandre, and Q. T. Nguyen, “Preparation of chelating membranes to remove metal cations from aqueous solutions,” *Desalination*, vol. 207, no. 1–3, pp. 9–23, 2007.
- [124]. K. Hussain Reddy, A. Ravikumar Reddy Department of Chemistry, Sri Krishnadevaraya University, Anantapur 515 003 India. 27 June 2002.
- [125]. Jasiewicz, Katarzyna and Pietrzak, Robert. Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland. 13 May 2013. <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2013/957202/>.
- [126]. Kundakcı, S., Haşgöl, B., Üzümlü, Ö., B., Karadağ, E., 2014, Montmorillonit Yüklendi AAm/AMPS/Peg Kompozit Hidrojellerinde Şişme Karakterizasyonu Ve Boyarmadde Adsorpsiyonu Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. <http://www.polimer2014.org/bildirikitapci.pdf>.
- [127]. Kaşgöz, Ş., Kaşgöz, Ş., Ahmet, S., Durmuş, A. 2007. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.999/abstract>.
- [128]. Çavuş, S. and Gürdağ, G. 2009, Noncompetitive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Poly[2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] Hydrogel, *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (5), pp 2652–2658 DOI: 10.1021/ie801449k Publication Date (Web): January 23, 2009.
- [129]. Omid M., corresponding author Behrooz M., Mehdi N., and Ali Fakhri, 2012, Removal of Co(II), Cu(II) and Pb(II) ions by polymer based 2-hydroxyethyl methacrylate: thermodynamics and desorption studies, *Iranian J. Health Sci Eng.* 2012; 9(1): 31. Published online 2012 Dec 22. doi: 10.1186/1735-2746-9-31.
- [130] Yamashita, K., Nishimura, T., Nango, M., 2001, Preparation of IPN-type stimuli-Responsive heavy-Metal-Ion adsorbent gel. Paper presented at the 11th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XI) 28–30 July 2001 Hailar, Heilong, China.

- [131]. Yian, Z., Wang, A., 2010, Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN polyacrylic acid/tourmaline composite optimized with response surface methodology, *The Chemical Engineering Journal*, 162(1):186-193.
- [132] Donald, E., Yicun, J., Justin, E. F., 2007, Thermally Responsive Swelling Properties of Polyacrylamide/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Polymer Network Nanoparticles, *Macromolecules*, 40, 7306-7310.
- [133]. Moslemi, A. A., 1967, *Color Measurement for Black Walnut Wood*, Southern Forest Experiment Station Library.
- [134]. Bellami, L.J., 1975, *Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 3rd. Edition, London, Chapman and Hall.
- [135]. Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopoik Yöntemler*, Ankara, Gazi Büro Kitabevi.
- [136]. Seader, J.D., and Herley, E.J., 1988, *Separation Process Principles*, New York, John Wiley & Sons.
- [137]. Bhattacharyya K. G., Sharma A., 2005, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta Indica*) Leaf Powder, *Dyes and Pigments*, 65, s.51-59.
- [138]. Butler, J. A., V. and Ockrent, C., 1930, Studies in electrocapillarity. Part III. The surface tensions of solutions containing two surface-active solutes. *Journal of Physical Chemistry*, 34, 2841-2859.
- [139]. Jain, J. S. and Snoeyink, V. L., 1973, Adsorption from bisolute systems on active carbon, *Journal Water Pollution Control Federation*, 45, 2463:2479.
- [140]. Radke, C. J. and Prausnitz, J., M., 1972, Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *Am. Inst. Chemical Engineering Science*, 18, 761-768.
- [141]. Fritz, W. and Schlunder, E. U., 1981, Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I, *Chemical Engineering Science*, 36, 721-730.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Adı Soyadı	Gizem Sezen
Uyruğu	TUR
Doğum tarihi, Yeri	27.01.1988, İstanbul
Telefon	+90 555 626 1840
E-mail	Sezen.g@hotmail.com
Web adres	-

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ KimyaMühendisliği A.B.D. /Kimyasal Teknolojiler	2016
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/Kimya Bölümü	2010
Lise	Mecidiyeköy Anadolu Lisesi	2006