

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ORGANOKİLLERİN VE KİL İÇERİKLİ HİDROJELLERİN SENTEZİ VE METAL
TUTMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem SÖKMEN

ŞUBAT, 2025
UŞAK

T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ORGANOKİLLERİN VE KİL İÇERİKLİ HİDROJELLERİN SENTEZİ VE METAL
TUTMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem SÖKMEN

UŞAK, 2025

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özlem SÖKMEN



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
TEŞEKKÜR	xix
1. GİRİŞ	1
2. KİLLER VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. HALLOYSİT NANOTÜP (HNT) KİLİ	3
2.2. MONTMORİLLONİT (MMT) KİLİ	5
2.3. ORGANOKİLLER.....	7
2.3.1. Organokil Sentezinde Kullanılan Modifikatörler.....	7
3. HİDROJELLER	9
3.1. POLİMERLER.....	9
3.2. HİDROJELLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	11
3.3. HİDROJEL KOMPOZİTLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	16
3.4. HİDROJELLERİN VE ORGANOKİLLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	18
3.4.1. İnfrared Spektroskopisi (FTIR)	18
3.4.2. X-Işınlının Kırınım Yöntemi (XRD)	19
3.4.3. Ultraviyole- Görünür Alan Spektrofotometresi (UV-Vis)	20
3.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	21
3.5. ADSORPSİYON	21
3.5.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Türleri	21

3.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	22
3.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	22
3.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon	23
3.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	23
3.5.2.1. Adsorbanın Özellikleri	23
3.5.2.2. Adsorplanan Moleküllerin Özellikleri.....	23
3.5.2.3. Çözelti pH'ı	24
3.5.2.4. Sıcaklık.....	24
3.5.2.5. Temas Süresi	24
3.5.3. Ağır Metaller	25
3.5.3.1. Bakır (Cu) Metali ve Özellikleri	25
3.5.3.1.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
3.5.3.1.2. Bakırın Çevre ve İnsan Üzerindeki Etkileri	26
3.5.3.2. Krom (Cr) Metali ve Özellikleri.....	27
3.5.3.2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	28
3.5.3.2.2. Kromun Çevre ve İnsan Üzerindeki Etkileri	28
3.5.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	29
3.5.4.1. Langmuir İzotermi.....	30
3.5.4.2. Freundlich İzotermi	31
3.5.4.3. Temkin İzotermi	32
3.5.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi.....	34
3.5.4.5. Harkins-Jura İzotermi.....	35
3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği	35
3.5.5.1. Pseudo-First Order Kinetik Modeli.....	35
3.5.5.2. Pseudo-Second Order Kinetik Modeli	36
3.5.5.3. Elovich Kinetik Modeli	37
3.5.5.4. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	37

3.6. HİDROJELLERİN MDA-MB-231 MEME KANSERİ ÇALIŞMALARI	38
3.7. HİDROJELLERİN Cu(II) VE Cr(VI) ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
3.8. HİDROJELLERİN MDA-MB-231 MEME KANSERİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
4. MATERYAL VE METOT.....	47
4.1. MATERYAL.....	47
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	47
4.1.2. Kullanılan Araç-Gereç ve Cihazlar	49
4.2. SENTEZ ÇALIŞMALARI.....	49
4.2.1. Hidrojellerin Sentezi	50
4.2.1.1. AMPS İçeren Hidrojellerin Sentezi.....	51
4.2.1.2. AMPS İçermeyen Hidrojellerin Sentezi.....	59
4.2.2. Organokillerin Sentezi.....	68
4.2.2.1. OHNT-1 ve OMMT-1 Organokillerinin Sentezi.....	68
4.2.2.2. OHNT-2 ve OMMT-2 Organokillerinin Sentezi	71
4.3. HİDROJELLERİN ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	73
4.3.1. Hidrojellerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları	74
4.3.1.1. Hidrojellerin Cu(NO ₃) ₂ Adsorpsiyon Çalışmaları.....	77
4.3.2. Hidrojellerin Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları	78
4.3.3. Organokillerin Adsorpsiyon Çalışmaları	81
4.3.3.1. Organokillerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları	81
4.3.3.2. Organokillerin Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	81
4.4. HİDROJELLERİN MDA-MB-231 KANSER HÜCRE HATTI ÇALIŞMASI.	82
5. BULGULAR	83
5.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	83
5.1.1. Hidrojellerin FTIR Karakterizasyonu	83
5.1.2. (6c) Hidrojelinin XRD Analizi.....	86

5.2. KİLLERİN KARAKTERİZASYONU	86
5.2.1. Killerin FTIR Karakterizasyonu.....	86
5.2.2. Killerin XRD Analizleri	87
5.2.3. CMC'nin Termal Analiz Sonucu	88
5.2.4. Killerin Termal Analiz Sonuçları	88
5.3. METAL ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	90
5.3.1. Hidrojellerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları	90
5.3.2. Killerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	94
5.3.2.1. MMT Killerinin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları.....	94
5.3.2.2. OMMT-1 ve OMMT-2 Organokillerinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları	95
5.3.3. Hidrojellerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları.....	101
5.3.3.1. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları.....	106
5.3.3.2. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Sonuçları	107
5.3.3.3. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Modelleri Sonuçları.....	111
5.3.4. Killerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları.....	114
5.3.4.1. OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları..	115
5.3.4.2. OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları.....	118
5.4. HİDROJELLERİN MDA-MB-231 MEME KANSERİ ÇALIŞMA SONUÇLARI	123
6. TARTIŞMA	127
6.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYON TARTIŞMASI.....	127
6.1.1. Hidrojellerin FTIR Karakterizasyonu Tartışması	127
6.1.2. (6c) Hidrojelinin XRD Karakterizasyonu Tartışması	129
6.2. KİLLERİN KARAKTERİZASYON TARTIŞMASI	129
6.2.1. Killerin FTIR Karakterizasyonu Tartışması.....	130
6.2.2. Killerin XRD Karakterizasyonu Tartışması	131

6.2.3. Killerin Termal Karakterizasyonu Tartışması.....	133
6.3. HİDROJELLERİN Cu(II) ADSORPSİYON SONUÇLARI TARTIŞMASI	134
6.4. ORGANOKİLLERİN Cu(II) ADSORPSİYON SONUÇLARI TARTIŞMASI	138
6.4.1. OMMT-1 Organokilinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması.....	139
6.4.2. OMMT-2 Organokilinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması....	143
6.5. HİDROJELLERİN Cr(VI) ADSORPSİYON TARTIŞMASI	145
6.5.1. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması	148
6.5.2. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Sonuçları Tartışması	151
6.6. ORGANOKİLLERİN Cr(VI) ADSORPSİYON SONUÇLARI TARTIŞMASI.....	153
6.6.1. OMMT-2 Organokilinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması.....	156
6.6.2. OHNT-2 Organokilinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması	158
6.7. HİDROJELLERİN MDA-MB-231 MEME KANSERİ ÇALIŞMA SONUÇLARI TARTIŞMASI.....	160
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	162
KAYNAKLAR.....	165
ÖZGEÇMİŞ	198

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Polimerik hidrojellerin sınıflandırılması	13
Çizelge 3.2. Literatürdeki bazı doğal adsorbanlarla Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları	44
Çizelge 3.3. Literatürdeki bazı doğal adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları	45
Çizelge 4.1. Hidrojellerin ve organokillerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	47
Çizelge 4.2. CuSO ₄ .5H ₂ O için kalibrasyon grafiği verileri	75
Çizelge 4.3. Cu(II) adsorpsiyon çalışmasında kullanılan hidrojeller ve adsorpsiyon koşulları	76
Çizelge 4.4. AMPS içeren hidrojellerin CuSO ₄ .5H ₂ O çözeltisindeki adsorpsiyon koşulları	76
Çizelge 4.5. K ₂ Cr ₂ O ₇ adsorpsiyonu için kalibrasyon grafiği verileri	79
Çizelge 4.6. Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılan hidrojeller ve adsorpsiyon koşulları	80
Çizelge 5.1. HNT kili ile OHNT-1 ve OHNT-2 organokillerinin termal analiz sonuçları ..	89
Çizelge 5.2. Farklı türdeki hidrojellerin CuSO ₄ .5H ₂ O ve Cu(NO ₃) ₂ çözeltilerindeki %Ads ve q _e verileri	91
Çizelge 5.3. Hidrojel 1'in Cu(NO ₃) ₂ çözeltisindeki %Ads ve q _e verileri	92
Çizelge 5.4. Farklı türdeki hidrojellerin CuSO ₄ .5H ₂ O çözeltisindeki %Ads ve q _e değerleri	93
Çizelge 5.5. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri	94
Çizelge 5.6. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm verileri	96
Çizelge 5.7. OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm verileri	96
Çizelge 5.8. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II)adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitleri	98
Çizelge 5.9. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri	99
Çizelge 5.10. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri	99
Çizelge 5.11. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izoterm sabitleri	100

Çizelge 5.12. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm sabitleri	101
Çizelge 5.13. Farklı türdeki hidrojenlerin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri.....	102
Çizelge 5.14. Farklı kil türü içeren hidrojenlerin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri	103
Çizelge 5.15. Hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonuna kil miktarı etkisi verileri	104
Çizelge 5.16. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun pH etkisi verileri	105
Çizelge 5.17. (6c) hidrojeninin Cr(VI) adsorpsiyonunun izoterm verileri.....	106
Çizelge 5.18. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitleri	107
Çizelge 5.19. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	108
Çizelge 5.20. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R ve Harkins-Jura izoterm sabitleri	110
Çizelge 5.21. (6c) hidrojeninin Cr(VI) adsorpsiyon kinetik sonuçları.....	111
Çizelge 5.22. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-first order ve Pseudo-second order kinetik modelleri sabitleri	112
Çizelge 5.23. (6c) hidrojeni ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Elovich ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri sabitleri	114
Çizelge 5.24. Farklı kil türleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri.....	114
Çizelge 5.25. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi verileri.....	116
Çizelge 5.26. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm verileri	117
Çizelge 5.27. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm verileri.....	117
Çizelge 5.28. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin verileri.....	118
Çizelge 5.29. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm sabitleri	119
Çizelge 5.30. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri.....	120
Çizelge 5.31. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri	121

Çizelge 5.32. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izoterm sabitleri	122
Çizelge 5.33. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm sabitleri	123
Çizelge 6.1. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitleri	142
Çizelge 6.2. OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitleri	144
Çizelge 6.3. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri	151
Çizelge 6.4. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetik modelleri sabitleri	153
Çizelge 6.5. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri	158
Çizelge 6.6. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. HNT kilinin kimyasal yapısı	4
Şekil 2.2. HNT kilinin kristal yapısı	5
Şekil 2.3. MMT kilinin kristal yapısı	6
Şekil 2.4. Killeri modifiye etmekte kullanılan bazı yüzey aktif maddeleri.....	8
Şekil 2.5. Bazı Cloisite killlerinde kullanılan yüzey aktif maddeleri	9
Şekil 3.1. Polimerlerin zincir dolaşması.....	10
Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojellerin şematik gösterimi	13
Şekil 3.3. Farklı tipteki hidrojellerin şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.4. Nanokompozit hidrojellerin mekanik özellikleri	15
Şekil 3.5. İn-situ polimerizasyon yöntemi ile Nylon 6-Kil nanokompozitinin sentezi	17
Şekil 3.6. PVP/Na-MMT hidrojellerinin interkele ve eksfoliye yapıları	17
Şekil 3.7. X-ışınlarının kırınımı	19
Şekil 3.8. Adsorpsiyon sürecinin aşamaları	21
Şekil 4.1. Hidrojel 1'in kimyasal sentezi	51
Şekil 4.2. 1b ve 1e hidrojellerinin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.3. Hidrojellerin (2, 3, 4) kimyasal sentezi.....	52
Şekil 4.4. Farklı miktarda AMPS içeren hidrojel 2'nin sentezlenmiş görüntüsü.....	53
Şekil 4.5. 2e hidrojelinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.6. CMC biyopolimerinin FTIR spektrumu	54
Şekil 4.7. CMC biyopolimerinin TGA analizi	55
Şekil 4.8. 3e hidrojelinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 4.9. HNT kilinin FTIR spektrumu	56
Şekil 4.10. HNT kilinin XRD eğrisi.....	57
Şekil 4.11. HNT kilinin TGA/DTA/DTG analizi	57
Şekil 4.12. 4e hidrojelinin FTIR spektrumu.....	58

Şekil 4.13. 1a hidrojelinin FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.14. 2a hidrojelinin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 4.15. 3a hidrojelinin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 4.16. (6c) hidrojelinin FTIR spektrumu	63
Şekil 4.17. MMT kilinin FTIR spektrumu	64
Şekil 4.18. MMT kilinin XRD eğrisi	64
Şekil 4.19. (6c) hidrojelinin XRD eğrisi	65
Şekil 4.20. C10A kilinin XRD eğrisi	66
Şekil 4.21. C15A kilinin XRD eğrisi	67
Şekil 4.22. OHNT-1 ve OMMT-1 organokillerinin sentezi.....	68
Şekil 4.23. OHNT-1 organokilinin FTIR spektrumu	69
Şekil 4.24. OHNT-1 kilinin XRD eğrisi	70
Şekil 4.25. HNT ve OHNT-1 killerinin TGA analizleri	70
Şekil 4.26. OHNT-2 ve OMMT-2 organokillerinin sentezi.....	71
Şekil 4.27. OHNT-2 organokilinin FTIR spektrumu	72
Şekil 4.28. OHNT-2 organokilinin XRD eğrisi	72
Şekil 4.29. HNT ve OHNT-2 killerinin TGA analizleri	73
Şekil 4.30. CuSO ₄ .5H ₂ O UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği	75
Şekil 4.31. Hidrojellerin kuru ve Cu(II) metal çözeltisindeki şişmiş görüntüleri.....	76
Şekil 4.32. Cu(NO ₃) ₂ çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu.....	77
Şekil 4.33. Cu(NO ₃) ₂ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği.....	77
Şekil 4.34. 1e ve 2a hidrojellerinin Cu(NO ₃) ₂ çözeltisinde şişmiş görüntüleri.....	78
Şekil 4.35. Farklı türdeki hidrojellerin Cu(NO ₃) ₂ iyonlarını adsorplamış görüntüsü	78
Şekil 4.36. K ₂ Cr ₂ O ₇ çözeltisinin UV-Vis dalga boyunun belirlenmesi grafiği.....	79
Şekil 4.37. K ₂ Cr ₂ O ₇ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği.....	79
Şekil 4.38. (6b) hidrojelinin kuru ve Cr(VI) iyonlarını adsorplamış görüntüsü	80
Şekil 4.39. (6c) hidrojelinin kuru ve Cr(VI) çözeltisinde şişmiş görüntüsü.....	80

Şekil 5.1. 2e, 3e, 4e hidrojenlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu	84
Şekil 5.2. 1a, 2a, 3a ve 6c hidrojenlerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu	85
Şekil 5.3. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı FTIR spektrumu.....	87
Şekil 5.4. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı XRD eğrisi.....	88
Şekil 5.5. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı TGA analizleri	89
Şekil 5.6. Farklı türdeki hidrojenlerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerindeki %Ads ve q_e grafikleri	90
Şekil 5.7. Hidrojel 1'in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki %Ads ve q_e grafiği.....	91
Şekil 5.8. Hidrojenlerin (1, 2, 3, 4) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki %Ads ve q_e grafikleri	93
Şekil 5.9. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri.....	94
Şekil 5.10. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkileri	95
Şekil 5.11. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi.....	97
Şekil 5.12. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izotermi.....	97
Şekil 5.13. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	98
Şekil 5.14. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun Temkin izotermi.....	99
Şekil 5.15. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun D-R izotermi	100
Şekil 5.16. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi.....	101
Şekil 5.17. Farklı türdeki hidrojenlerin $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonunun %Ads ve q_e grafiği	102
Şekil 5.18. Farklı kil türü içeren hidrojenlerin $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyon grafiği	103
Şekil 5.19. Hidrojel 6'nın $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi	104
Şekil 5.20. (6c) hidrojeninin $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonuna pH etkisi	105
Şekil 5.21. (6c) hidrojenli ile $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi	106
Şekil 5.22. (6c) hidrojenli ile $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Tip 2 izotermi	107

Şekil 5.23. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich ve Temkin izotermi ..	108
Şekil 5.24. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izotermi	109
Şekil 5.25. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi.....	109
Şekil 5.26. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	110
Şekil 5.27. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-first order kinetik modeli....	112
Şekil 5.28. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-second order kinetik modeli	112
Şekil 5.29. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeli	113
Şekil 5.30. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Parçacık içi difüzyon modeli	113
Şekil 5.31. Kıl türlerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e grafiği	114
Şekil 5.32. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun pH etkisinin grafikleri	115
Şekil 5.33. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkileri	116
Şekil 5.34. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri.....	117
Şekil 5.35. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi	118
Şekil 5.36. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izotermi	119
Şekil 5.37. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	120
Şekil 5.38. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izotermi	121
Şekil 5.39. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izotermi	122
Şekil 5.40. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi.....	123
Şekil 5.41. Hidrojel 1 ve Hidrojel 2'nin mikroskop görüntüleri	124
Şekil 5.42. Hidrojel 3 ve Hidrojel 4'ün mikroskop görüntüleri	125
Şekil 5.43. MDA-MB-231 hücrelerinde hidrojellerin sitotoksite analizleri.....	126

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

Å	Angstrom
kcal/mol	Kilokalori/mol
pm	Pikometre
kJ/mol	Kilojul/mol
Log	Logaritma
nm	Nanometre
K	Kelvin
M	Molarite

AÇIKLAMA

KISALTMALAR

AM	Akrilamit
AM/AMPS	Akrilamit/2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
AM/CMC/AMPS	Akrilamit/ karboksimetil selüloz/ 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
AM/HNT/AMPS	Akrilamit/halloysit/2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
AM/CMC/HNT/AMPS	Akrilamit/ karboksimetil selüloz/halloysit/2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
AM/CMC/MMT	Akrilamit/ karboksimetil selüloz/montmorillonit
AM/MMT	Akrilamit/montmorillonit
AM/C10A	Akrilamit/Cloisite10A
AM/C15A	Akrilamit/Cloisite 15A
AM/C30B	Akrilamit/Cloisite 30B
AM/N28E	Akrilamit/Nanomer(R) I.28E
PEGDA	Poli(etilen glikol)diakrilat
TEMED	N,N,N',N'-Tetrametilendiamin
APS	Amonyum persülfat
CMC	Karboksimetil selüloz
HNT	Halloysit kili
MMT	Montmorillonit kili

OMMT-1	İyonik sıvı ile modifiye edilmiş organo-MMT kili
OMMT-2	Kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş organo-MMT kili
OHNT-1	İyonik sıvı ile modifiye edilmiş organo-HNT kili
OHNT-2	Kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş organo-HNT kili
TEABr	Tetraetilamonyumbromür
BMIM-Br	1-Bütıl-3-metılımdazolyumbromür
C10A	Cloisite 10A
C15A	Cloisite 15A
C30B	Cloisite 30B
N28E	Nanomer(R)I.28E
Cu(II)	Bakır(II)
Cr(VI)	Krom(VI)
UV-Vis	Ultraviyole görünür alan spektrofotometresi
FTIR	Infrared spektrofotometresi
XRD	X ışınları difraktometresi
TGA	Termogravimetrik analiz
%Ads	Yüzde adsorpsiyon
MDA-MB-231	Meme kanseri hücre hattı

**ORGANOKİLLERİN VE KİL İÇERİKLİ HİDROJELLERİN SENTEZİ VE METAL
TUTMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**
(Doktora Tezi)

Özlem SÖKMEN

UŞAK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Kimya Anabilim Dalı

Şubat 2025

ÖZET

Bu çalışmada, halloysit nanotüp (HNT) kili, montmorillonit (MMT) kili, karboksimetilselüloz (CMC) biyopolimeri, akrilamit (AM) ve 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) içerikli hidrojel, serbest radikal polimerizasyon yöntemi ve in-situ polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. HNT ve MMT killeri organokil haline dönüştürülerek sentezlenmiştir. Hidrojeller, ham kil ve organokiller (FTIR, XRD ve TGA) karakterize edilmiş, adsorpsiyon ölçümleri için UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonuna, AMPS miktarı, CMC biyopolimeri ve kil türlerinin etkisi araştırılmıştır. Hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonuna, hidrojel türü, kil türü, kil miktarı, çözelti pH'ı, başlangıç metal konsantrasyonu ve temas süresi etkisi incelenmiştir. Cu(II) iyonlarını en çok tutan hidrojel AM/AMPS(240) (1e) hidrojel olduğu tespit edilirken, Cr(VI) iyonlarını en çok tutan hidrojin AM/MMT(%4) (6c) hidrojel olduğu belirlenmiştir. 6c hidrojin Cr(VI) adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Pseudo-second order kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. İyonik sıvı ve kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilen HNT ve MMT killeri için sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu pH, başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorban miktarı yönünden araştırılmıştır. Sentezi gerçekleşen organokillerin Cu(II) ve Cr(VI) metal adsorpsiyonları Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), ve Harkins-Jura adsorpsiyon izotermine göre değerlendirilmiştir. Ayrıca AM, AMPS (0, 60, 300) ve CMC/HNT killeri içeren

hidrojellerin MDA-MB-231 meme kanseri hücre hattı üzerine olan etkileri XTT testi yöntemiyle in vitro olarak araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Akrilamit, AMPS, halloysit, montmorillonit, organokil, hidrojel, bakır, krom, adsorpsiyon/ kinetiği, izotermi, XTT testi

Sayfa Adedi : 199

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Nevin ÇANKAYA



SYNTHESIS OF ORGANOCCLAYS AND CLAY-CONTAINING HYDROGELS AND INVESTIGATION OF THEIR METAL ADSORPTION BEHAVIOUR

(PhD Thesis)

Özlem SÖKMEN

**UŞAK UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE
Department of Chemistry**

February 2025

ABSTRACT

In this study, hydrogels containing halloysite nanotube (HNT) clay, montmorillonite (MMT) clay, carboxymethylcellulose (CMC) biopolymer, acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS) were synthesised using free radical polymerisation and in-stu polymerisation methods. HNT and MMT clays were synthesized by converting them into organoclays. Hydrogels, raw clay and organoclays (FTIR, XRD and TGA) were characterized, and UV-Vis spectrophotometer was used for adsorption measurements. The effects of AMPS amount, CMC biopolymer and clay species on Cu(II) adsorption of hydrogels were investigated. The effects of hydrogel type, clay type, clay amount, solution pH, initial metal concentration and contact time on Cr(VI) adsorption of hydrogels were investigated. It was determined that AM/AMPS(240) (1e) hydrogel was the most adsorbing hydrogel for Cu(II) ions, while AM/MMT(4%) (6c) hydrogel was the most adsorbing hydrogel for Cr(VI) ions. The Cr(VI) adsorption results of 6c hydrogel were found to be in accordance with Langmuir Type2 and Freundlich adsorption isotherms and Pseudo-second order kinetic model. Cu(II) and Cr(VI) adsorption of HNT and MMT clays modified with ionic liquid and quaternary ammonium salt was investigated in terms of pH, initial metal concentration and adsorbent amount. Cu(II) and Cr(VI) metal adsorption of the synthesised organoclays were evaluated according to Langmuir Type1, Langmuir Type2, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), and Harkins-Jura

adsorption isotherms. In addition, the effects of hydrogels containing AM, AMPS (0, 60, 300) and CMC/HNT clays on MDA-MB-231 breast cancer cell line were investigated in vitro by XTT assay method.

Keywords :Acrylamide, AMPS, halloysite, montmorillonite, organoclay, hydrogel, copper, chromium, adsorption/ kinetics, isotherm, XTT test

Number of page : 199

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Nevin ÇANKAYA



TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında, bilgileri ve deneyimleri ile bana yol gösteren, bu süreçte içten ve yakın ilgisini esirgemeyen, tezimin şekillenmesinde değerli fikir ve yorumlarıyla katkıda bulunan, değerli hocam Doç. Dr. Nevin Çankaya'ya teşekkür ederim.

Uşak Üniversitesi Bilimsel Analiz ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, 2017/TP018 nolu proje ile tezime katkı sağlayan Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. Tez çalışmamda kullandığım killeri temin etmeme katkı sağlayan ESAN Eczacıbaşı firmasına teşekkür ederim.

Tezimin şekillenmesinde değerli fikir ve yorumlarıyla katkıda bulunan, Tez İzleme Komitesi hocalarım Doç. Dr. Selahaddin Bozkurt'a, ve Dr. Öğr. Üyesi Hülya Elmalı Gülbaş'a teşekkür ederim. UV ölçümlerini almamda yardımcı olan Prof. Dr. Safiye Elif Korcan ve öğrencilerine teşekkür ederim. Sentezlediğim hidrojellerin meme kanseri üzerindeki etkilerini in vitro olarak incelenmesine yardımcı olan Prof. Dr. Serap Yalçın Azarkan'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamda her koşulda beni destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Hanifi Sökmen'e, oğlum İsmet Alperen'e teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca bana her zaman yol gösteren, desteğini esirgemeyen ve bu zorlu süreçte en büyük motivasyon kaynağım olan anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim.

Özlem SÖKMEN

1. GİRİŞ

Hızlı sanayileşmenin getirdiği en önemli problemlerden biri atık sularda bulunan ağır metallerdir. Endüstriyel sektörlerden madencilik, metalurji, kimya endüstrisi, petrol rafinerisi metal işleme, metal kaplama, pil ve akü üretimi, boya ve gübre üretimi tesislerinden gelen atık sularda yüksek oranda ağır metal bulunmaktadır. Toksik özellikte olup insan sağlığını tehdit eden bu ağır metaller krom, kadmiyum, civa, arsenik, nikel, bakır ve çinkodur (Xu ve ark., 2015; Akdemir ve Kılıç, 2024). Bu ağır metallerin çevre sularında bulunması bitkiler, hayvanlar ve insanlar için tehlike oluşturmaktadır. Sularda bulunan organik kirleticiler zamanla biyolojik olarak parçalanıp zararsız ürünlere dönüşebilirken, Cu(II) ve Cr(VI) gibi ağır metaller biyolojik olarak parçalanıp zararsız ürünlere dönüşemez ve zamanla çevre sularda birikerek canlılara geçer (Say ve ark., 2007). Atık sulardaki ağır metallerin ekosisteme verilmeden önce uzaklaştırılması için en etkili ve uygulaması kolay yöntemlerden biri de adsorpsiyon yöntemidir (Onursal, 2023a).

Ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme (Cao ve ark., 2019), koagülasyon (Zheng ve ark., 2020), iyon değişimi (Guo ve ark., 2019), flokülasyon (You ve ark., 2019), elektroliz (Ao, ve ark., 2019), ters ozmoz (King ve ark., 2020), inorganik heterojen katalizör (Dayanidhi ve ark., 2020) ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon; yüksek verimliliği, kullanım kolaylığı, maliyet etkinliği ve ikincil kirliliğin olmaması nedeniyle ağır metallerin gideriminde en etkili kullanılan yöntemlerden biridir (Antic ve ark., 2015). Adsorpsiyon yöntemi atık sulardan kirleticileri uzaklaştırmada etkin bir giderme yöntemi olmasının yanı sıra, kullanılan adsorbanın çevre dostu, ucuz ve kolay bulunabilir olmasından dolayı da ekonomik bir yöntem olarak bilinmektedir (Kılıç ve ark., 2014). Biyopolimerler ve kil mineralleri ucuz, kolay elde edilen ve biyobozunur materyaller olup, adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan ürünlerdir. Kullanılacak olan adsorbanlar seçilirken kolay bulunabilen ve ekonomik olarak maliyet getirmeyen adsorbanlar tercih edilmelidir. Bu adsorban türlerinden biri olan killer ülkemizde fazla miktarda bulunmakta ve kolaylıkla temin edilebilmektedir. Dolayısıyla ekonomik açıdan oldukça ucuzdur. Ayrıca kil mineralleri geniş yüzey alanına sahip olmaları ve kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan adsorbanlar arasında yer almaktadır (Tirtom ve ark., 2012; Duran ve ark., 2009). Ağır metallerin kil yüzeyine tutunması, kilin yüzey özelliklerine, metal katyonunun yarıçapına, elektronegatifliğine ve hidroliz sabitine bağlı olarak

değişmektedir. Genelde tutunma sırası metallerin hidroliz sabitlerine bağlıdır (Eren, 2007). İyonik grup sayısının artması hidrojelın şişme kapasitesini artırır. AMPS, tüm pH aralığında tamamen ayrışır, bu nedenle AMPS'den türetilen hidrojeller pH'ya bağımlı olmayan bir şişme davranışı sergiler (Kundakci ve ark., 2008). Bu monomer hidrojel sistemlere eklendiğinde hidrojelın şişme derecesini de arttırmaktadır. Literatürde, AMPS monomeri içeren hidrojellerin katyonik boyalar ile Cu, Ni ve Pb gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı rapor edilmiştir. Farklı yöntemlerle sentezlenen AMPS içeren hidrojeller, yüksek hidrofilik özellikleri sayesinde suda şişer. Ayrıca, bu hidrojellerin kontrollü ilaç salınımı, iyon değişim reçineleri ve gaz ayırma membranlarında da kullanıldığı bildirilmiştir (Sökmen ve Çankaya, 2024). Bu amaçla farklı miktarda AMPS içeren AM esaslı hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonunda CMC etkisi, HNT/MMT killerinin etkisi, ya da her ikisinin birlikte etkisi araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasının birinci kısmında hidrojellerin Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna çalışılmış olup; ikinci kısmında MMT, HNT killeri ile bu killerin organokil haline getirilmesiyle elde edilen organo-MMT ve organo-HNT killerin Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna çalışılmıştır. Hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonunda; AMPS içermeyen ve farklı oranlarda AMPS içeren hidrojellerin pH=1 ve pH=4,5'da Cu(II) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunda en uygun şartların belirlenmesi için hidrojel türü, kil türü, kil miktarı, pH'ın etkisi, ve Cr(VI) konsantrasyonu ve zaman üzerine çalışmalar yapılmıştır. Adsorban ile adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki ilgi ve adsorpsiyon süreçleri hem adsorpsiyon izoterm modellerine hem de adsorpsiyon kinetik modellerine uygulanarak belirlenmiştir.

Organokillerin Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu, adsorban miktarı, pH'ın etkisi, ve başlangıç konsantrasyonu yönünden incelenmiş ve adsorpsiyon süreçlerinin denge durumunda nasıl gerçekleştiğini tanımlayan matematiksel modellerden olan adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmıştır. Bu adsorpsiyon izoterm modelleri, Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R ve Harkins-Jura izotermeleridir.

Bu tez çalışmasının üçüncü kısmında 0, 60, 300 mg AMPS içeren hidrojellerin MDA-MB-231 meme kanseri hücreleri üzerindeki etkilerini belirlemek için XTT reaktifi kullanılarak hücre çoğalması deneyi yapılmıştır. XTT sonuçlarından bazı hidrojellerin MDA-MB-231 meme kanseri hücrelerine karşı antiproliferatif (hücrelerin büyümesi ve çoğalmasını engelleme) etki göstermiştir.

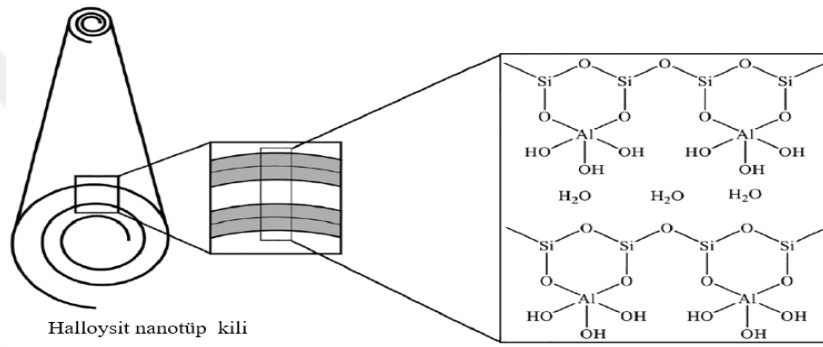
2. KİLLER VE ÖZELLİKLERİ

Kil, parçacık boyutu topraklar ve tortul kayaçlar üzerinde yapılan mekanik analizlerin sonuçlarına göre tanımlanan bir kayaç türü olup, 1922 yılında Wentworth tarafından, 4 mikrondan daha küçük parçacık boyutuna sahip partiküller “kil” olarak adlandırılmıştır (Onursal, 2023b). Morfoloji ve kimyasal bileşimlerine göre killer kaolin, bentonit, halloysit, montmorillonit, hektorit gibi çeşitli gruplara ayrılmaktadır (Qarluq ve ark., 2020). Kil tabakaları, oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki tür atomik kristal yapıdan oluşur. Oktahedral yapıda, Al, Fe veya Mg atomları, üçer oksijen veya hidroksit grubundan oluşan iki tabaka arasında yer alır. Silika yapısı, ortasında bir silikon atomu bulunan ve köşelerinde oksijen atomları yer alan tetrahedral bir formdadır (Ünlü, 2009). Killer için katyon değiştirme kapasitesi $m_{eq}/100$ g şeklinde ifade edilir ve kilin yüzey yükü tabakadan tabakaya değiştiği için genellikle ortalama bir değer olarak kabul edilir. Alkilaminler gibi organik modifikatörlerle muamele edilen killerde, tabakalar arasındaki katyon değişimi hızlıdır (Pillai ve Ray, 2012; Çankaya ve Sökmen, 2016a). Killer, yapılarında bulunan kil minerallerinin türü, kristallliği, kil içinde bulunma oranına bağlı olarak beyaz, gri, kahverengi, yeşil, mavi ve pembe renklerde olabilir. Doğal killer, ekosisteme zarar vermeyen düşük maliyetli malzemelerdir ve suyun arıtılmasında iyi bir adsorpsiyon verimliliği gösterirler (Eser, 2010; Gogoi ve ark., 2016). AM esaslı hidrojenlerin sentezinde destekleyici matris olarak HNT ve MMT killeri kullanılır. Bu killer, hidrojenlere adsorban olarak eklendiğinde mekanik dayanımı ve plastiklik özelliklerini artırarak, hidrojenin üstün fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemesini sağlar. Ayrıca, hidrojenin termal açıdan daha kararlı hale gelmesine katkıda bulunur (Sökmen ve Çankaya, 2023).

2.1. Halloysit Nanotüp (HNT) Kili

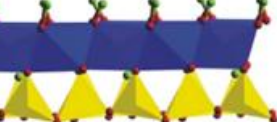
HNT kili içerdiği minerel türüne göre küresel ya da tüp şeklinde olabilir. Volkanik camdan elde edilen HNT, genellikle volkanik faaliyetler sonucu oluşan doğal HNT kilerinin bir formudur ve bu tip HNT, volkanik kül ve tüflerin kimyasal ve fiziksel ayrışmasıyla küresel formda elde edilir. Feldispat minerali içeren HNT kili ise tüp formunda bulunur (Laçın ve Yeniş, 2006). HNT kili, kimyasal yapı bakımından katmanlı silikatlara, morfolojik açıdan karbon nanotüplere benzemekte olup kaolin grubunun bir üyesidir. Kimyasal formülü

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan HNT nanotüpler de, kil tabakaları hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler gibi kuvvetler sayesinde doğal olarak birbiri üzerine sarmalanır ve bu düzenli yapılar nanotüplere benzer bir morfoloji oluşturur. Bu durum tabakalar arasında yer alan su moleküllerinin iç yüzey gerilimini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Sarmalanma prosesi sırasında nanotüplerin dış yüzeyi her zaman siloksan (Si-O-Si) gruplarıyla, iç yüzeyi ve silindir kenarları ise Al-OH gruplarıyla kaplanmıştır (Özkoç ve ark., 2013). HNT kili, tüp benzeri bir morfolojiye sahiptir ve Al:Si oranı 1 olan çift katmanlı alüminosilikat yapıdan oluşur. Kimyasal olarak, HNT dış yüzeyi SiO_2 'ye benzer özelliklere sahipken, iç silindir çekirdeği Al_2O_3 ile ilişkilidir (Qarluq ve ark., 2020). Şekil 2.1'de HNT kilinin kimyasal yapısı verilmiştir (Nguyen ve ark., 2019).



Şekil 2.1. HNT kilinin kimyasal yapısı (Nguyen ve ark., 2019)

HNT boş nanotüplerden oluşan geniş yüzey alanına sahip ve yüzey kimyası modifikasyonu için oldukça uygun bir malzemedir. HNT killeri yapısal esneklikten kaynaklanan yeni fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde elektronik, kataliz, enzim immobilizasyonu, kanser tedavisinde belirli ilaçların kontrollü salınımında, kişisel bakım ve kozmetik alanında, seramik üretiminde, viskozitesi yüksek polimerik malzemeler içerisinde iyi dağılım göstermeleri nedeniyle nanokompozit uygulamalarında, biyobozunur ve çevre dostu malzemeler olarak kabul edildiğinden çeşitli çevre koruma uygulamalarında çevre koruyucu olarak kullanılmaktadır (Luo ve ark., 2010; Kamble ve ark., 2012; Özkoç ve ark., 2013). HNT, polimer yapılı hidrojel kompozitlerin sentezinde kullanılan inorganik bileşiklerden biridir. Ağır metallerin ve iyonik boyaların adsorpsiyonunda polimer yapılı hidrojel kompozitler adsorban olarak kullanılmaktadır (Rawtani ve Agrawal, 2012). HNT çözelti içerisinde kolloidal bir yapı oluştururken, hidrojellere HNT eklenmesi hidrojelin mekanik dayanıklılığını artırır ve suda parçalanmasını önler. Modifiye edilmiş HNT kili ve HNT kili içeren kompozitler Co, Cu ve Pb



Al-O oktahedron

Si-O tetrahedron

H₂O



= iç hidroksil grubu

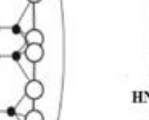
Tabakalar arasındaki hidroksil grubu

Oktahedral tabaka **Tetrahedral tabaka**

HNT'nin TEM görüntüsü



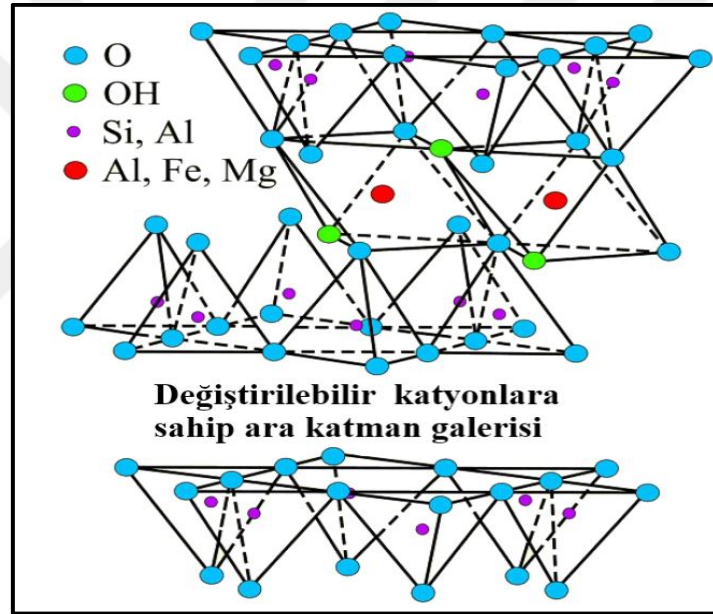
HNT'nin AFM görüntüsü



2.2. Montmorillonit (MMT) Kili

5

değiştirme kapasitesi 90-110 meq'dir (Pillai ve Ray, 2012). MMT'yi oluşturan atom veya moleküller düzlemsel bir düzen içinde düzenlenmiş, 1 nm kalınlığında silikat katmanlardan oluşur ve yan boyutları 200 ile 300 nm arasında değişir. Kil tabakalar arasında yer alan Na^+ ve Ca^{+2} iyonları, katyon değişim reaksiyonuyla alkilamonyum gibi organik katyonlarla yer değiştirebilir. Bu işlem hidrofil özellikteki kile organofilik özellik kazandırır. Kil tabakaları arasındaki boşlukların genişlemesi ve hidrofobik davranışın artması, organofilik montmorillonitin hidrofobik polimerlerle uyumunu sağlar (Kampeerappun ve ark., 2007). Organo-MMT'nin yüzey enerjisinin çok düşük olması, birçok polimer ve monomerin kil galerilerine daha kolay nüfuz etmesini sağlar (Yu ve ark., 2004). Şekil 2.3'de MMT kilinin yapısı verilmiştir (Steinmetz, 2007).



Şekil 2.3. MMT kilinin kristal yapısı (Steinmetz, 2007)

Hidrojellere MMT kilinin eklenmesi, adsorbanın üretim maliyetlerini düşürürken, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, suda şişme kabiliyetini, jel mukavemetini, mekanik ve termal kararlılığı da iyileştirir. Bu durum kilin hidrojel içerisindeki miktarına ve dağılımına bağlıdır (İlgin ve ark., 2015). Hidrojellere MMT kilinin eklenmesi hem pozitif hem de negatif yüklü ağır metal iyonları için geniş bir yüzey alanı sağlar. Bu durum hidrojel kompozitin adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olur (Beisebekov ve ark., 2015). MMT bakteri ve metabolik toksinleri adsorbe edebildiği için tıbbi kil olarak adlandırılır (Depan ve ark., 2009).

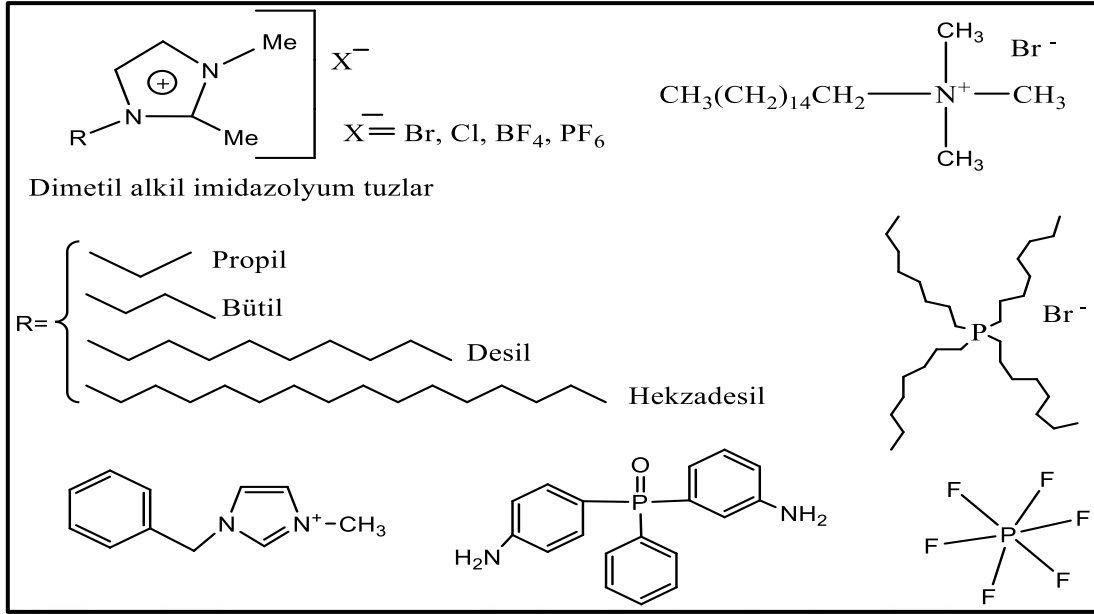
Bu özelliği ile MMT, antimikrobiyal aktivite ve enzim immobilizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Ayrıca MMT kili, elektrokimyasal sensörlerde adsorpsiyon, kataliz, kompozit sentezinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Lertsutthiwong ve ark., 2012).

2.3. Organokiller

Organokiller, kil minerallerinde bulunan katyonların alkilamonyum, dialkilamonyum veya kuaterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesiyle oluşan bileşiklerdir. Bu tip yer değiştirme işlemi, kil minerallerinin yapısal özelliklerine ve kullanılan organik katyonların büyüklüğüne bağlı olarak değişebilmektedir. Alkilamonyum, dialkilamonyum ve kuaterner amonyum katyonlarının her biri organokil oluşumunda farklı derecelerde rol oynar. Özellikle kuaterner amonyum katyonları, organokillerin hazırlanmasında en sık kullanılan katyonlardır. Bu organik katyonlar, kil tabakaları arasına yerleşirken, katyonun büyüklüğü ve alkil zincir uzunluğu, organokil bileşiğinin adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Ayrıca, mineralin yük yoğunluğu da bu dizilişi ve organokilin adsorpsiyon davranışını belirleyen önemli bir faktördür. Kil minerallerinin tabakaları arasına giren bu katyonların yönelme şekli, katyonun büyüklüğüne ve alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişir. Bunun sonucunda, organokil bileşiklerinin farklı adsorplama özellikleri, mineral yüzeylerle etkileşimleri ve kullanım alanları çeşitlenir (Çankaya ve Sökmen, 2016a).

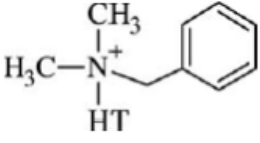
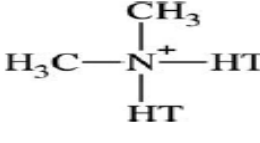
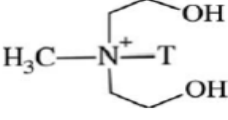
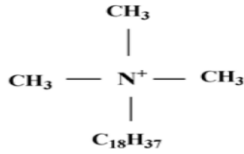
2.3.1. Organokil Sentezinde Kullanılan Modifikatörler

Organokil modifikasyonunda, hızlı katyon değişim kapasiteleri, farklı alkil veya aromatik hidrokarbon gruplarının varlığı nedeniyle kuaterner amonyum gibi organik katyonlar tercih edilir (Prakash ve ark., 2009). Bu organik değiştiriciler, kilin yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürerek kilin organik ve inorganik kirleticilere olan ilgisini artırır (Li ve Wu, 2010). HNT kilinin modifikasyonunda silan grubu içeren modifikatörler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Buffa ve ark., 2015; Wang ve ark., 2016; Fu ve ark., 2016). Şekil 2.4’de killeri modifiye etmekte kullanılan bazı yüzey aktif maddeleri verilmiştir (Çankaya ve Sökmen, 2016a).



Şekil 2.4. Killeri modifiye etmekte kullanılan bazı yüzey aktif maddeleri (Çankaya ve Sökmen, 2016a).

Polimer nanokompozitlerde kullanılan ticari organofilik montmorillonitler (Cloisite) genellikle Na⁺-MMT kilinin, uzun zincirli (C₁₆-C₁₈) kuaterner alkil amonyum bileşikleri gibi katyonik organik maddelerle gerçekleştirilen katyon yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilen kil türüdür. Cloisite nanometre ölçekte olup, yüzeyleri organik yapılarda tam dağılmayı kolaylaştırması açısından organik moleküllerle modifiye edilmiştir (Kim ve ark., 2006; Çankaya ve Sökmen, 2016b). Cloisite kilinin yüzeyi, organik katyonlar (genellikle kuaterner amonyum tuzları) ile değiştirilir. Bu modifikasyon, kil tabakalarının daha iyi dağılmasını ve polimer matrislerle uyum sağlamasını kolaylaştırır. Tabakalar arasındaki mesafe (galeri boşluğu), organik modifikasyon ile artırılır, bu da polimer zincirlerinin bu boşluklara nüfuz etmesini ve daha homojen bir dağılım sağlamasını mümkün kılar (Çankaya ve Sökmen, 2016b). Şekil 2.5’de ticari olarak sentezlenen bazı Cloisite killeri için kullanılan yüzey aktif maddeleri verilmiştir (Yoon ve ark., 2007; Dini, 2013).

 Cloisite 10A	 Cloisite 15A
 Cloisite 30B	 Nanomer I.28E
T=(~ 65% C18, ~ 30% C16, ~ 5% C14)	

Şekil 2.5. Bazı Cloisite killerinde kullanılan yüzey aktif maddeleri (Yoon ve ark., 2007; Dini, 2013)

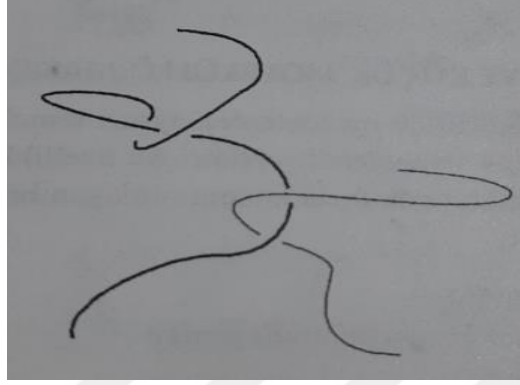
İyonik sıvılar, erime noktaları sıradan tuzlardan farklı olan genellikle asimetric olarak değiştirilmiş organik katyonlar (imidazolyum) ile anyonlardan oluşur. Düşük buhar basıncı, yüksek polarite, iyi termal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, organik sentezlerde çözücü, pillerde elektrolit ve gaz kromatografisinde adsorban olarak kullanılır. İyonik sıvılar tek katmanlı karbon nanotüpler, grafit, silika, mika ve kaolinit gibi katı malzemelerle etkileşime girerek bunların termal özelliklerini, kristalleşme davranışını ve süpermoleküler yapılarını önemli ölçüde değiştirebilir. Bu etkileşimler, H-bağları, Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler gibi mekanizmalarla gerçekleşir (Guo ve ark., 2010).

3. HİDROJELLER

3.1. Polimerler

İnsanların günlük hayatında en çok kullandığı maddeler arasında yer alan polimerler, ilk kez 1920'li yıllarda bilimsel olarak kabul edilmiştir (Basan, 2013). Polimerler, fonksiyonel gruplara sahip olan, uygun koşullar altında farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturabilen bileşiklerdir. Polimerlerin sınıflandırılmasında molekül ağırlıkları, ısıya karşı

davranışları, kimyasal yapıları, sentez yöntemleri ve polimer zincirlerinin yapısı önemli rol oynar (Akovalı ve ark., 1984). Polimer moleküllerinin büyüklüğü ve şekli; zincir dolaşmaları, zincirler arası kimyasal etkileşimler ve zincir hareketi gibi farklı davranışlar sergilemelerine neden olur. Şekil 3.1’de polimerlerde görülen zincir dolaşmaları gösterilmiştir (Saçak, 2002).



Şekil 3.1. Polimerlerin zincir dolaşması (Saçak, 2002)

Polimer zincirleri kendi içinde veya diğer zincirlerle dolaşabilir ve bu dolaşmalar ile zincirler arası ikincil etkileşimler, polimerin blok gibi davranmasına sebep olur. Bu nedenle, polimer zincirlerinin çözeltide yer değiştirmesi küçük moleküllere göre daha yavaş ve zaman alıcıdır. Ayrıca, polimer molekülleri ikincil etkileşimlerle etrafında tuttukları çözücü moleküllerini de kendi hızlarıyla hareket ettirerek çözeltinin akış hızını yavaşlatır. Bu özellik, polimer çözeltilerinin viskoz bir yapıya sahip olmasına neden olur (Saçak, 2002).

Petrokimya esaslı plastik ambalaj malzemelerinin kullanımından sonra ortaya çıkan katı atıkların neden olduğu çevresel kirlilik, biyobozunur ambalaj malzemelerine olan ilgiyi artırmıştır. Bu malzemeler genellikle doğal biyopolimerlerdir ve iyi bir matris oluşturma yeteneğine sahiptirler (Giannakas ve ark., 2014). Doğal polimerler; polisakkaritler (nişasta, kitin, kitosan, selüloz ve bunların türevleri), proteinler (amino asitler, enzimler ve peptitler) ve polinükleotidler (fosforik asit esterleri ve nükleotid polyesterleri) olmak üzere üç sınıfta incelenir. Gıda ambalajları, lifler, yakıtlar, kaplamalar, otomobil parçaları, yapıştırıcılar, genetik mühendisliğinde doğal polimerler kullanılmaktadır (Pielichowski ve Njuguna, 2005). Doğal polimerler de tüm zincirler aynı büyüklükte olduğundan yapay polimerlere göre mekanik özellikleri daha iyidir (Akovalı ve ark., 1984).

Selüloz, doğada en bol bulunan, yenilenebilir bir kaynak olması, biyolojik olarak parçalanabilir yapısı ve yüksek fiziksel dayanıklılığı ile öne çıkan doğal bir polimerdir. Selüloz kaynakları; odun hamuru, pamuk ve pamuk lifleri gibi bitkisel kaynaklardan elde edilebildiği gibi, bazı mikroorganizmalar tarafından da bakteriyel selüloz olarak üretilir. Selüloz ve selüloz türevli biyopolimerler, tekstil, tıbbi kmaşlar, kompozit mebranlar, temizlik ve hijyen ürünleri ve sentetik elyafların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Gindl, 2009; Shibata, 2011).

Selüloz zincirlerinde bulunan hidroksil grupları arasındaki yoğun hidrojen bağından dolayı su molekülleri tarafından ayrıştırılamazlar. Ancak nitrasyon ve asetilasyon gibi kimyasal işlemlerle hidroksil gruplarının tamamen uzaklaştırılması veya sayısının azaltılması selülozun çözünürlüğünü artırabilir. Polimer zincirleri arasındaki bu yoğun etkileşimler, selülozdan üretilen malzemelerin mukavemetini ve dayanıklılığını artırır (Saçak, 2002). Selülozun değişik eter türevlerinden bazıları suda çözünebilir. Metil selüloz ve karboksimetil selüloz ($R=CH_3$ ve CH_2COOH), selülozun önce sodyum hidroksit ile arkasından uygun bir alkil halojenür ile tepkimeye sokulması ile sentezlenir (Basan, 2013). Çapraz bağlı CMC, sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda (Yan ve ark., 2011), Cr(VI) adsorpsiyonunda (Velempini ve ark., 2017) biyoadsorban olarak kullanılmıştır. CMC; gıda endüstrisinde, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde, kağıt ve ambalaj endüstrisinde, temizlik ürünlerinde, petrol ve gaz endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Çankaya, 2011). Farklı fonksiyonel grup içeren selüloz türevli biyopolimerler, selülozun kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elde edilir (Çankaya ve ark., 2016).

3.2. Hidrojellerin Genel Özellikleri

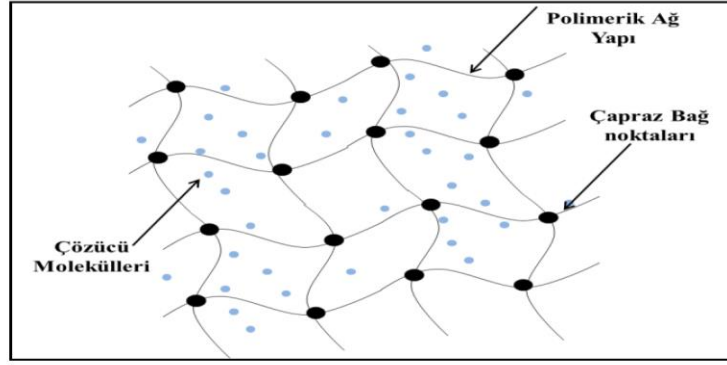
1914'te Aylsworth, doğal kauçuk, kükürt ve kısmen reaksiyona girmiş fenol-formaldehit reçinelerinin bir karışımından oluşan ilk sentetik IPN'yi (iç içe geçmiş ağ örgülü polimerler) tasarlamıştır (Zoratto ve Matricardi ark., 2018). 1935 yılında, Staudinger ve Heuer, stiren içerisinde çok az miktarda bulunan divinilbenzen çapraz bağlayıcısının (yaklaşık %0,02 ağırlık) oldukça şişmiş jellerin oluşumuna yol açtığını gösteren ilk araştırmacılar olmuştur (Okay, 2020). Flory, bir jelin ne kadar su (veya başka bir çözücü) emebileceğinin, jelin çapraz bağlanma derecesi ve polimer-çözücü etkileşimleriyle belirlendiğini ortaya koymuş böylece jel oluşumunun ve özelliklerinin teorik temellerini tanımlamıştır. Hidrojellerde belirli bir dış

uyarıcıya yanıt olarak büyük ve ani hacim değişiklikleri ilk olarak Dusek ve Patterson tarafından önerilmiştir. Tanaka tarafından çok sayıda polimerin, sıcaklık, pH ve basınçtaki değişikliklerin yanı sıra ışınlamaya da yanıt verdiği belirlenmiştir (Sekizkardeş, 2023).

Gözenekli bir yapıya sahip olan hidrojeller, hidrofilik özellikleri nedeniyle su ile temas ettiğinde şişebilen, polimer zincirleri arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin görüldüğü ağ yapılı polimerik malzemelerdir. Hidrojeller pH, sıcaklık, basınç, elektromanyetik radyasyon, fotoelektrik, çözücü etkisi, çözeltinin içinde bulunan tuz miktarı ve türüne göre ortamdaki çok küçük değişikliklere yanıt verebilen akıllı malzelerdir (Zhao ve ark., 2005). Hidrojellerde şişme, çözücü absorplama ve dış uyarılara yanıt olarak şişme veya büzülme yeteneği, polimerik jel yapısını oluşturan ağ yapısı ile sıvı ortam bileşenlerinin etkileşimine bağlıdır (Irani ve ark., 2015; Demirci ve Ayhan, 2022; Sökmen ve Çankaya 2024). Suda çözüneabilen monomerlerden Akrilamit, N-izopropilakrilamit, N,N-dimetilakrilamit monomerleri hidrojel sentezinde en çok kullanılan monomerlerdendir. Çünkü bu monomerlerden sentezlenen hidrojeller, metal iyonlarıyla güçlü kompleks yapabilen amid bağları içerirler ve kil yüzeyiyle güçlü fiziksel ve kimyasal bağlar oluştururlar (Haraguchi, 2007).

AMPS monomeri, yapısında bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde hidrofilik özellik sergiler ve eklendiği hidrojellerin termal kararlılığını artırır. Toksik olmayan bu monomer, her pH koşulunda iyonlaşabilen SO_3H gruplarına sahiptir. Hidrofilik özellik gösteren, ilave edildiği maddelerin mekanik özelliklerini iyileştiren ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip bir monomer olan AMPS, bu avantajlarıyla tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Sökmen ve Çankaya, 2024). Hidrojel sentezinde kullanılan AM monomeri; beyaz, kokusuz, kristal yapıda poliakrilamit sentezinde kullanılan bir monomerdır. AM günlük yaşamımızda kullandığımız birçok ürünün içinde bulunmaktadır. Monomerik ve polimerik olmak üzere iki formda bulunur. Monomerik formu, polimerik formuna göre daha zararlıdır ve nörotoksik etki göstermektedir. AM kolay polimerleşme gösterdiğinden birçok endüstri dalında kullanılmaktadır (Sökmen ve Çankaya, 2023). AM monomeri iyonik olmayan bir monomer olduğu için, yanına eklenecek monomerin Akrilikasit, Akrilonitril, AMPS gibi iyonik olan bir monomer olması tercih edilmektedir (Wang ve ark., 2020).

Şekil 3.2'de çapraz bağlı hidrojellerin şematik gösterimi sunulmaktadır (Altun, 2013).



Şekil 3.2. Çapraz bağlı hidrojellerin şematik gösterimi (Altun, 2013)

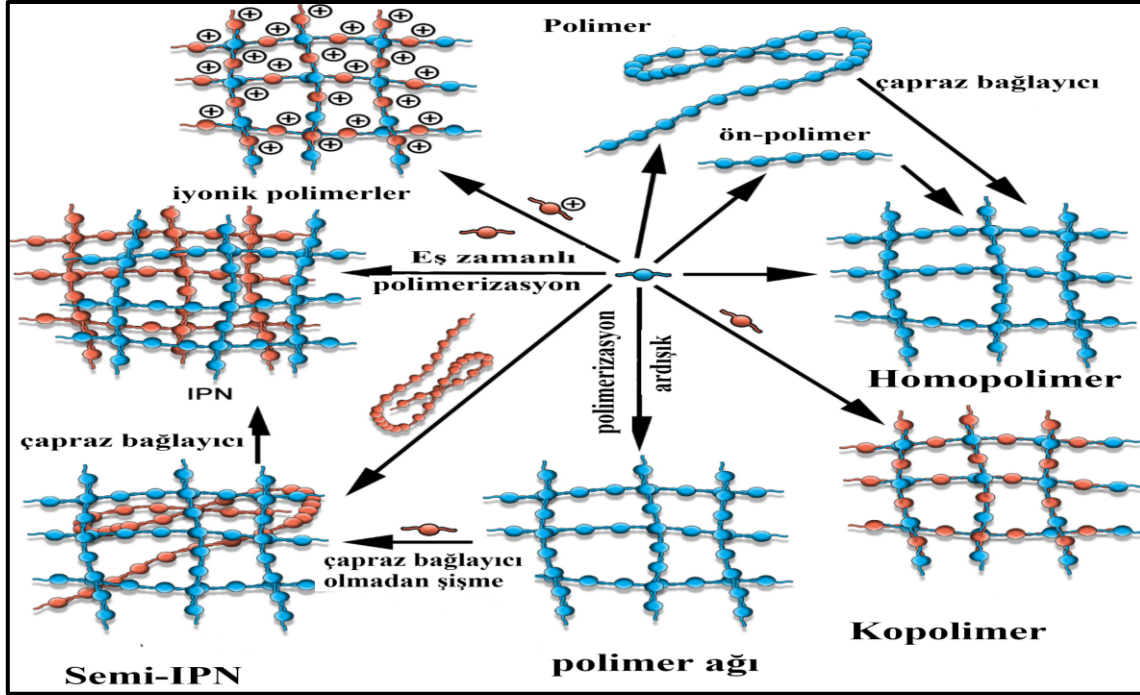
Hidrojel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcıların kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, bu fonksiyonel grupların sayısı, hidrojin % şişme derecesini artırır. N,N'-metilenbisakrilamid, Etilen glikol dimetakrilat, trimetilpropan triakrilat, 1,4-bütandiol dimetakrilat ve divinil sülfon gibi çapraz bağlayıcılar da hidrojellerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Üzüm ve ark., 2006; Ekici ve Erkol, 2017). Çapraz bağlayıcılar dışında hidrojin çapraz bağlanması için gama ışınları da kullanılmaktadır (Karadağ ve ark., 2001). Polimerik hidrojellerin sınıflandırılması Çizelge 3.1’de verilmiştir (Laftah ve ark., 2011; Tran ve ark., 2018).

Çizelge 3.1. Polimerik hidrojellerin sınıflandırılması

Polimerik Hidrojellerin Sınıflandırılması			
Hazırlama Metoduna Göre	Materyal Kaynağına Göre	Hidrojellerin Şekil ve Yapılarına Göre	Çevre Etkisine Göre
Graft	Doğal	Hidrojel boncuklar	Sıcaklık
Çapraz	Sentetik	Hidrojel film	pH
Radyasyon	Hibrit (hem doğal hemde sentetik polimer içeren hidrojeller)	Hidrojel kompozit	Elektriksel alan
			Işık
			Ses ve manyetik alan

Hidrojin ana iskeletini oluşturan polimer zincirleri, monomerlerin kovalent bağlarla bir araya gelmesiyle oluşur. Polimer zincirleri arasında kovalent bağlar oluşturan çapraz bağlayıcılar, kimyasal hidrojelleri oluşturur, bu çapraz bağlar, hidrojin mekanik dayanıklılığını ve şişme özelliklerini etkiler. Fiziksel hidrojellerin oluşumunda Van der Waals kuvvetleri ile hidrojen bağları önemli rol oynar (Sezen, 2016). Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlama yöntemleri ile sentezlenebilen hidrojeller, kovalent bağ ve hidrojen bağları içerirken,

Van der Waals kuvvetleri ve diğer fiziksel etkileşimleri de içerebilir (Laftah ve ark., 2011; Gül ve ark., 2023). Şekil 3.3’te farklı tipteki hidrojenlerin şematik gösterimi verilmiştir (Bandarage ve Madihally, 2020).



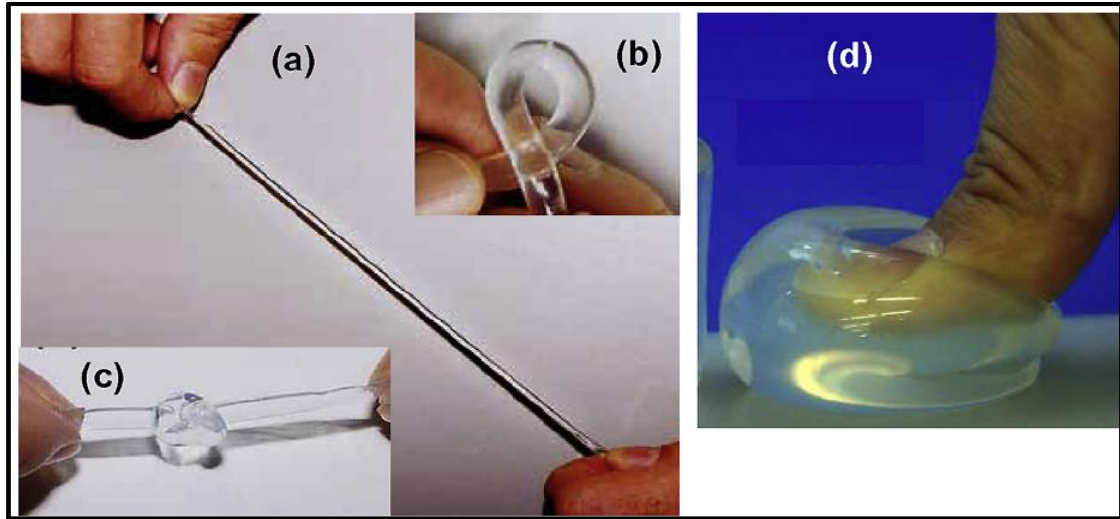
Şekil 3.3. Farklı tipteki hidrojenlerin şematik gösterimi (Bandarage ve Madihally, 2020).

Üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik, lineer veya dallı polimerler olan hidrojenler; mükemmel hidrofilik özellikleri, yüksek şişme oranı ve biyolojik uyumlulukları, polimerik ağlara farklı fonksiyonel grupların dahil edilebilmesi, kolay kullanımı, yeniden kullanılabilirlik, kontrol edilebilir özelliklere sahip olmaları ve biyoaktif molekülleri taşıma yetenekleri sayesinde hidrojenler; doku mühendisliği, yara iyileşmesi, hasarlı dokuların yenilenmesi ve kontrollü ilaç salınımı, antibakteriyel malzemeler, biyomedikal uygulamalar, biyosensörler, tarım gibi birçok alanda kullanılmaktadır. pH’a duyarlı hidrojenler, iyonik fonksiyonel grupları sayesinde toksik metallerin ve boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır (Chang ve ark., 2010; Irani ve ark., 2015; Schmitt ve ark., 2015; Aguzzi ve ark., 2014; Antic., ve ark., 2015; Li ve ark., 2016; Fan ve ark., 2013).

Karboksilat veya sülfonat gibi fonksiyonel gruplara sahip monomerler, kolayca polimerize olabilen vinil karbonları içerdiğinden diğer fonksiyonel monomerlerle kolayca

kopolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonları verebilir. Hidrojel adsorbanlar pH, sıcaklık gibi dışardan gelen diğer uyarıcılara duyarlı olup "akıllı hidrojeller" olarak adlandırılır, Hidrojellerin akıllı özelliklere sahip olması adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerini önemli ölçüde iyileştirir (Omondi ve ark., 2016). Karboksil, amin, amit, hidroksil ve sülfonil gibi iyonik fonksiyonel gruplara sahip doğal yada sentetik polimer içeren hidrojeller ağır metal, boya ve pestisit gibi zararlı mikroorganizmalar için kullanılan ilaçların uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmaktadır (Aouada ve ark., 2009; Wang ve Wang, 2010; Nguyen ve ark., 2019).

Süperadsorban biyokompozit hidrojeller, kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar suyu tutabilen, çok yüksek adsorpsiyon ve şişme kabiliyetine sahip çapraz bağlı hidrofilik polimerlerdir. Yüksek şişme kapasitesi, yüksek şişme oranı ve iyi bir jel mukavemetine sahip olan hidrojel kompozitler süper adsorban özellik gösterir (Qunyi ve Ganwei, 2005; Li ve ark., 2007; Zhang ve Wang, 2007). Polimerlere eklenen farklı türlerde killeri, üretim maliyetlerini düşürürken hidrojel nanokompozitlerin fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerinde önemli iyileşmelere neden olur (Zhang ve ark., 2007; Kaşgöz ve Durmuş, 2008; Zhao ve ark., 2010). Şekil 3.4’de nanokompozit hidrojellerin (a) gerilme, (b) bükülme, (c) düğüm atma ve (d) sıkıştırma gibi mekanik özellikleri verilmiştir (Haraguchi, 2007).



Şekil 3.4. Nanokompozit hidrojellerin mekanik özellikleri (Haraguchi, 2007).

3.3. Hidrojel Kompozitlerin Sentez Yöntemleri

Vinil monomerler, serbest radikal polimerizasyonu, kütle polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyon yöntemleri kullanılarak kolayca polimerize edilebilir. Genellikle tercih edilen polimerizasyon yöntemi serbest radikal polimerizasyon yöntemidir (Utracki, 2004; Li ve ark., 2015). Serbest radikal polimerizasyonda sıklıkla peroksi (-O-O-) grubu içeren ve azo (-N=N) grubu içeren başlatıcılar kullanılır. Bu başlatıcılar genellikle 50-150 °C arasındaki sıcaklıklarda parçalanarak iki mol radikal oluştururlar (Coşkun ve Demirelli, 2008). Serbet radikal polimerizasyonu, başlatma, büyüme ve sonlanma adımlarından oluşan bir zincirleme reaksiyondur. Özellikle hidrojel oluşumunda yaygın olarak kullanılan bu yöntem, monomerlerin serbest radikal başlatıcılarla reaksiyona girerek çapraz bağlı bir ağ yapı oluşturmasını sağlar. Bu tür reaksiyonlar radikal başlatıcıların yardımıyla gerçekleştirilir (Karadağ ve ark., 2014a; Maity ve Ray, 2014).

Tabakalı yapıya sahip killer, polimer kompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır. Killer eklendikleri polimerlerin termal kararlılığını, alev geciktirici özelliklerini, geçirgenlik, viskozite, elastikiyet ve plastisite gibi polimerik özelliklerini de iyileştirir. Nanokompozitlerin sentezlenmesinde:

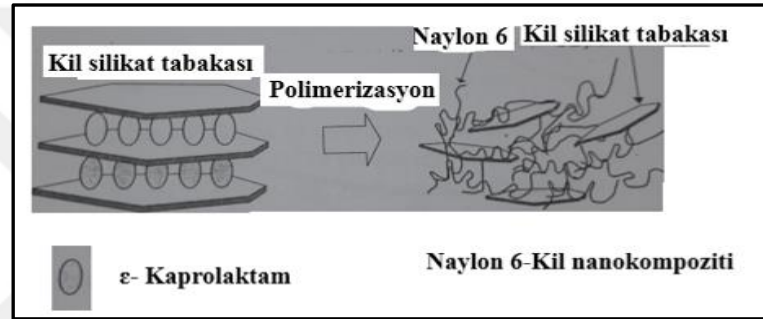
- a) İn-situ polimerizasyon yöntemi
- b) Çözelti yöntemi
- c) Eritme-karıştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

a) İn-situ Polimerizasyon Yöntemi

1960-1970 yıllarında kil tabakaları arasındaki boşluklarda monomerlerin polimerizasyonu gerçekleştirilerek stereospesifik polimerler tasarlanmış ve bu işleme in-situ polimerizasyon yöntemi adı verilmiştir. Bu yöntemde, monomerler kil mineralleri ile karıştırılır ve serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile kil tabakaları arasında polimerizasyon gerçekleşir. Bu yöntemle lineer ya da çapraz bağlı polimer matrisleri elde edilir. Polimer zincirlerinin büyüyerek polimerizasyon tamamlandığında kil tabakaları birbirinden ayrılır. Kilin uzun zincirli alkil amonyum iyonları ile modifiye edilmesi ile kil tabakalarının arası açılır (Advani, 2007).

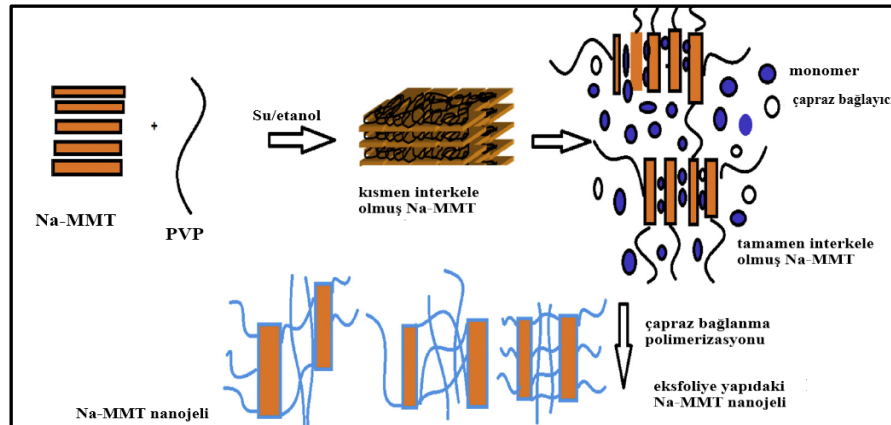
Kompozitlerin çoğunun sentezinde in-situ polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır (Kaşgöz ve ark., 2008; Ortaboy ve ark., 2013; Natkanski ve ark., 2016). Monomerler çözeltideki

kil tabakalarının arasına girerek kilin yapısını değiştirmeye başlarlar. Kil ile monomer arasındaki etkileşim, kil tabakalarının birbirinden ayrılarak şişmesine neden olur. Kil tabakalarının genişlemesi, monomerlerin bu boşlukta serbestçe hareket edebilmesini ve polimerizasyon reaksiyonunun bu ortamda gerçekleşmesini sağlar. Bunun sonucunda polimer zincirleri kilin yapısı içerisinde veya arasında büyüyerek yerleşir ve istenilen özelliklere sahip nanokompozit malzemeler sentezlenir (Pillai ve Ray, 2012). İn-situ polimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(akrilamid), poli(akrilonitril), poli(imid), poli(propilen, polistiren, poliüretan içeren polimer kompozitler sentezlenmiştir (Tekin, 2007). Şekil 3.5'te Nylon-6 Kil nanokompozitin in-situ polimerizasyon yöntemi ile sentezi verilmiştir (Usuki ve ark., 2005).



Şekil 3.5. İn-situ polimerizasyon yöntemi ile Nylon 6-Kil nanokompozitin sentezi (Usuki ve ark., 2005)

Şekil 3.6'da PVP/Na-MMT hidrojellerinin interkele ve eksfoliye yapıları verilmiştir (Atta ve ark., 2015).



Şekil 3.6. PVP/Na-MMT hidrojellerinin interkele ve eksfoliye yapıları (Atta ve ark., 2015)

b) Çözelti Yöntemi

Polimer çözeltisine tabakalı yapıya sahip killer eklenerek, polimer zincirleri kil tabakaları arasına yayılır ve çözücü uzaklaştırılarak kompozit bir yapı oluşturulur. Bu yöntemde, kullanılan çözücünün hem kilin şişmesini hem de polimerlerin çözünmesini sağlaması gerekir. Polimerlerin kil tabakalarına girip çözücünün yerini alabilmesi için Gibbs serbest enerjisinde negatif bir değişimin meydana gelmesi gerekir. Polimer zincirlerinin entropisi zincirler arasına çözücü moleküllerin eklenmesiyle azalır ve sistem enerji olarak daha kararlı hale gelir. Bu yöntem, uygun bir çözücüye ihtiyaç duyulması, çözücülerin yüksek maliyetleri ve çevresel etkileri nedeniyle endüstriyel ölçekte uygulamalara uygun değildir (Advani, 2007; Pillai ve Ray, 2012).

c) Doğrudan Eritme- Karıştırma Yöntemi

Bu yöntemde, polimer camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılarak eritilir ve uygun koşullar altında tabakalı killerle karıştırılır. Genellikle çeşitli modifikatörlerin kullanılması kil tabakalarının açılmasına yardımcı olur. Erimiş polimer kütesinden çıkan zincirler, yayılma derecesine bağlı olarak hibrit kompozitler oluştururlar. Bu yöntemde organik çözücüler kullanılmadığı için çevre dostu bir yöntem olarak endüstride sıklıkla tercih edilir (Advani, 2007; Pillai ve Ray, 2012).

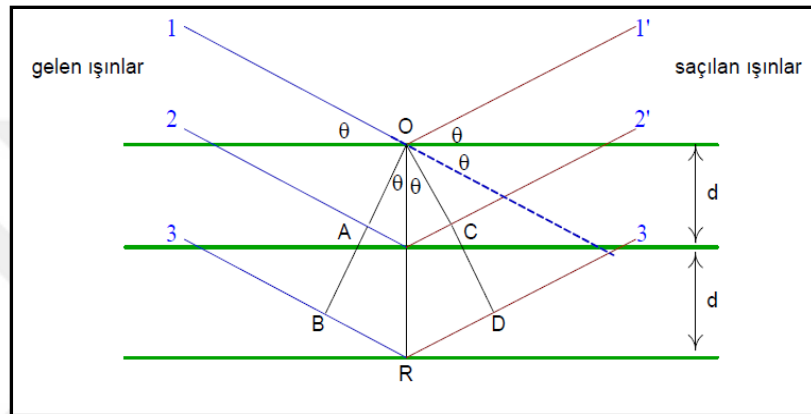
3.4. Hidrojellerin ve Organokillerin Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrofotometresi, moleküllerin infrared ışınlarını absorplama veya geçirme özelliklerini kullanarak molekülün kimyasal yapısını, fonksiyonel gruplarını ve bağ türlerinin belirlenmesine yardımcı olur. Moleküllerde gözlemlenen titreşimler, moleküllerin yapısal özelliklerine ve bağ türlerine göre gerilme ve eğilme titreşimleri olarak sınıflandırılabilir. Gerilme titreşimleri, moleküldeki atomlar arasındaki bağların uzunluğundaki değişimlerden kaynaklanırken, eğilme titreşimleri ise bağ açılarını değiştiren hareketlerden kaynaklanır (Çankaya ve Sökmen, 2021). Kızılötesi (IR) ışınlarının enerjisi, morötesi (UV) ışınlardan daha düşük olduğundan, moleküllerdeki bağların sadece dönme ve titreşim hareketlerini etkiler. Bir sistem titreşirken dipol momentini değiştiriyorsa, bu sistem, kendisiyle aynı enerjiye sahip ışınları maksimum seviyede soğurur. Farklı fonksiyonel gruplara sahip moleküller kızılötesi ışınlara farklı tepkiler verdiğinden, her molekülün kendine özgü bir FTIR spektrumu vardır (Sarıkahya ve ark., 2002).

3.4.2. X-Işınlarnın Kırınım Yöntemi (XRD)

XRD cihazı, bir X-ışını kaynağına sahip olup, çok yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar olan X-ışınlarını üretir. Bakır jeneratöründen elde edilen X-ışınlarının dalga boyu 1,54 Å'dur (Palantöken ve ark., 2016). XRD, bir malzemenin kristal yapısını, kristaldeki atomların dizilimini ve atomlar arası mesafeleri belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Şekil 3.7'de X-ışınlarının kırınımı gösterilmiştir (Çankaya ve Sökmen, 2021).



Şekil 3.7. X-ışınlarının kırınımı

XRD analizinde, kil tabakaları arasındaki uzaklık Denklem 3.1'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanır. Kil tabakaları arasındaki düzen bozulduğunda tabakalar arasındaki mesafe artar ve kırılan ışınların şiddeti azalır. Kil içeren kompozit yapılarda kil tabakalarının rastgele dağılımı XRD eğrilerinde keskin tepe noktalarının gözlenmemesine neden olmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2021).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Sinθ: Sinüs teta açısı

d: Kil tabakaları arasındaki uzaklık

λ: Dalga boyu

n: Dalga boyu sayısı

3.4.3. Ultraviyole-Görünür Alan Spektrofotometresi (UV-Vis)

UV-Vis spektrofotometresinde ışık kaynağından gelen ışık, bir monokromatör yardımıyla belirli bir dalga boyuna ayrılır ve numune tutucuya yönlendirilir. Numunedeki moleküller, belirli dalga boylarına ayrılarak numune tutucuya yönlendirilir. Numunedeki moleküller, belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe eder ve bu süreçte moleküllerin elektronları daha yüksek enerji seviyelerine geçer. Numuneden geçen ışık detektöre ulaştığında ışığın şiddetini ölçer ve bu veriler bilgisayar veya grafik kayıt cihazı tarafından analiz edilerek absorbans spektrumu oluşturulur. Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-800 nm dalga boyları arasındaki ışık için belirli bir ışın yoluna sahip (b) bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Işık kaynağından çıkan ışınlar çözeltideki moleküller tarafından soğurulduğunda çözeltiden geçen ışığın şiddeti azalır. Bu azalma, Lambert-Beer Kanunu ile açıklanır ve Denklem 3.2’de gösterilen eşitlik ile hesaplanır. Eşitlikte $\log I_0/I$ ifadesine absorbans denir ve A ile gösterilir (Açıkgöz, 2014; Mutlutürk ve Öz, 2020).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Denklem 3.2})$$

I₀: Başlangıçtaki ışık şiddeti veya yoğunluğu

I: Çözeltiye girdikten sonra tespit edilen ışık şiddeti veya yoğunluğu

A: Absorbans

ε: Molar soğurma katsayısı (L/(mol.cm))

b: Işının geçtiği çözeltinin kalınlığı (cm)

c: Konsantrasyon (mol/L)

Bu tür analizler, moleküllerin elektronik yapılarını ve enerji seviyelerini anlamada son derece faydalıdır. Ultraviyole (UV) ve görünür alan spektroskopisi, değerlik elektronlarının uyarılmasıyla gerçekleşen enerji geçişlerini inceler. Bu tür analizler, moleküllerin elektronik yapılarını ve enerji seviyelerinin anlaşılmasını sağlar. UV-Vis bölgesinde organik moleküllerde π , σ ve n orbitalleri arasında, komplekslerde ise d ve f orbitalleri arasında geçişler gözlemlenebilir. Çözeltilerdeki organik ve inorganik bileşik konsantrasyonlarının belirlenmesi, biyomoleküllerin yapı ve konsantrasyonlarının incelenmesi, su, hava ve topraktaki kirleticilerin

tespiti, gıda katkı maddeleri ve ilaçların kalite kontrolü gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Açıkgöz, 2014; Mutlutürk ve Öz, 2020).

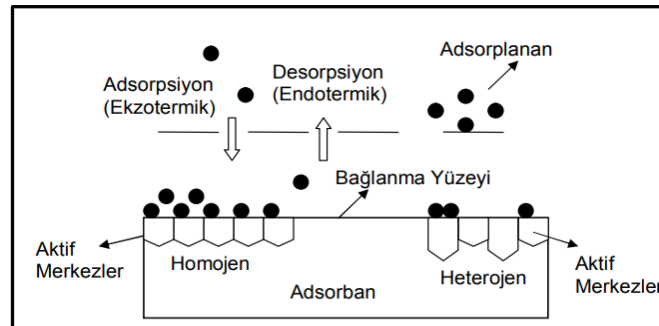
3.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, genellikle bir numunenin ısıya karşı kararlılığını, bozunma sıcaklıklarını, organik içerik miktarını ve nem içeriğini belirlemek için kullanılır (Basan, 2013). Termogravimetrik analiz yöntemiyle numunenin hangi sıcaklıklarda bozunduğu, numunenin nem içeriğini ve uçucu bileşenleri belirlenebilir (Gülcan, 2012). TGA verileri, genellikle bir termogram olarak sunulur. Termogram, numunenin ağırlığının sıcaklık veya zaman fonksiyonu olarak değişimini gösteren bir grafikdir. Bu grafik, farklı olayları su kaybı, organik madde yanması gibi farklı olayları ve bu olayların meydana geldiği sıcaklık aralıklarını tanımlamada kullanılır (Kalkan, 2010).

3.5. Adsorpsiyon

3.5.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon kavramı, ilk kez 1773 yılında Scheele tarafından gazların odun kömürü tarafından tutulduğunun gözlemlenmesiyle ortaya atılmıştır. Adsorpsiyon; farklı fazlardaki sıvı veya gaz moleküllerin katı veya sıvı halde bulunan maddenin yüzeyine tutunması veya birikimi olarak tanımlanır (Onursal, 2023b). Adsorban adı verilen maddenin yüzeyinde adsorplanan adı verilen moleküllerin, fiziksel veya kimyasal kuvvetler aracılığıyla katı yüzeyine tutunması ve birikmesi süreci adsorpsiyon, bu taneciklerin katı yüzeyinden ayrılması ise desorpsiyon olarak tanımlanır (Sarıkaya, 2000). Adsorpsiyon sürecinin aşamaları Şekil 3.8’de verilmiştir (Bıyıkoglu, 2011).



Şekil 3.8. Adsorpsiyon sürecinin aşamaları

Adsorbanlar genel olarak toksik olmayan; çevreye uygun, kolay elde edilebilen, suda çözünmeyen, fonksiyonel grupları bulunan, geniş yüzey alanına sahip maddelerden oluşur (Sarıkaya, 2000). Adsorbanlar; doğal, yapay ve hibrit olmak üzere üç kısma ayrılır. Selüloz, kitosan gibi biyopolimerler, endüstriyel ve evsel atıklar organik adsorbanları oluştururken, kil inorganik adsorbanları oluşturur. Polimer içeren hibrit adsorbanlar doğal ve yapay adsorbanların birlikte sentezlenmesiyle elde edilir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tür adsorpsiyon vardır (Demir ve Yalçın, 2014).

3.5.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Katı üzerinde gerçekleşen adsorpsiyonda adsorplanan iyonlar tek tabaka halinde veya çok tabakalı olarak tutunabilir. Fiziksel adsorpsiyonlar yüksek sıcaklık ve düşük basınçta kolayca desorpsiyon olup geri dönüşümlüdür. Adsorbanla adsorplanan moleküller arasındaki tutunmayı sağlayan etkileşim türü Van der Waals kuvvetleri olup bunlar zayıf intermoleküler kuvvetlerdir. Fiziksel adsorpsiyon hızlı gerçekleştiği için aktivasyon enerjisi düşük olup adsorplama ısısı 5-10 kcal/mol'dür. Oda sıcaklığında herhangi bir adsorban ve adsorplanan moleküller arasında görülebilir (Sarıkaya, 2000; Özek, 2015).

3.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda; adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyine tutunması tek tabakalı olup, adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür. Adsorbanla adsorplanan moleküller arasında tutunmayı sağlayan kuvvet genellikle kovalent bağ kuvvetleridir. Adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyine tutunması yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için sıcaklık arttıkça %Adsorpsiyon (%Ads) artar. Adsorplama ısısı 10-100 kcal/mol'dür. Adsorban ile adsorplanan moleküller arasında kimyasal bir ilgi olup, adsorplama hızını aktivasyon enerjisinin büyüklüğü belirler (Sarıkaya, 2000; Özek, 2015).

3.5.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorplanabilen moleküllerin tutunmasına iyonik adsorpsiyon denir (Kıvanç, 2011). Zıt yüklü adsorban ve adsorplanan moleküller arasında elektriksel çekim kuvvetleri vardır. İyonun yükü ve moleküler büyüklüğü iyonik adsorpsiyon için belirleyici faktörlerdendir (Karakaş, 2019).

3.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.5.2.1. Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyonun verimi ve şiddeti yüzey alanı ile doğru orantılı olduğundan adsorban miktar arttıkça %Ads'de artar (Kahraman ve Edebalı, 2016). Adsorbanın; partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorpsiyon verimi, adsorban yüzeyi ile adsorplanan moleküller arasındaki fiziksel ya da kimyasal çekim kuvvetlerine bağlıdır. Çözeltideki H^+ ve OH^- iyonlarının adsorban yüzeyi ile etkileşimi adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon sürecini etkileyebilir (Bıyıkoglu, 2011). Adsorplanan moleküllerin derişimi, çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel ve yüklü gruplar adsorpsiyonu etkiler (Kalkan, 2010).

3.5.2.2. Adsorplanan Moleküllerin Özellikleri

Adsorplanan moleküllerin çözünürlüğü ve büyüklüğü adsorpsiyonu etkiler. Kullanılan metal tuzunun çözünürlüğünün büyük olması adsorplanan moleküller ile çözelti arasındaki etkileşimde artırır ve adsorpsiyon miktarının azalmasına sebep olur. Adsorplanan moleküllerinin büyük olması, adsorban üzerinde bulunan gözeneklerin tıkanmasına bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olduğundan adsorpsiyon azalır. Adsorplanan moleküllerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır (Titiz, 2013).

3.5.2.3. Çözelti pH'ı

Çözelti pH'ı adsorpsiyon süreçlerindeki önemli parametrelerden biridir. pH sulu çözeltideki metallerin kimyasal yapısını ve adsorban yüzeyindeki aktif bölgeleri de etkilemektedir. pH değerine bağlı olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidrolizi sonucu çözünen türlerin konsantrasyonu değişeceğinden adsorpsiyon derecesi de değişir. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler için metal iyonları ile hidrojen iyonları arasında bir yarışma olduğundan ortamın asitliği adsorbanın metal tutmasını etkilemektedir (Kahraman ve Edebalı, 2016).

3.5.2.4. Sıcaklık

Bir çok kimyasal reaksiyonda sıcaklığın artması ya da azalması adsorpsiyon hızını etkiler. Sıcaklığın arttırılması, adsorplanan moleküllerin veya iyonların daha hızlı hareket etmesine neden olur. Bu durum adsorban yüzeye çarpan tanecik sayısının artmasına ve adsorban yüzeyine tutunan molekül sayısının artmasına neden olur. Gözenekli yapılarda sıcaklığın arttırılması gözeneklerin daha çok açılmasına sebep olduğundan molekül ve iyonlar gözeneklere daha kolay ve daha hızlı girerek tutunurlar (Gür ve ark., 2008; Kalkan, 2010).

3.5.2.5. Temas Süresi

Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızının yüksek olması adsorban yüzeyinin geniş olması ve aktif adsorpsiyon bölgeleriyle iyonların veya moleküllerin kolayca etkileşim içerisine girmesinden kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde başlangıçta adsorbanın dış yüzeyine hızlı bir tutunma gerçekleşir. Dış yüzeydeki tutunma tamamlandıktan sonra, adsorplanan moleküller veya iyonlar adsorbanın iç yüzeyine taşınmaya başlar. İç yüzeye ulaşmak için moleküller veya iyonlar gözeneklerden geçeceği için bu süreç daha yavaş ilerler, adsorpsiyon hızı zamanla azalır ve bir dengeye ulaşır. Bu denge durumu, adsorbanın maksimum kapasitesine ulaştığını ve adsorpsiyon ile desorpsiyon hızlarının eşitlendiğini gösterir. Adsorpsiyon proseslerinde adsorban ve adsorplanan moleküllere ait optimum sürenin bulunması, özellikle endüstriyel atıksularda bulunan ağır metallerin gideriminde önemli rol oynar (Titiz, 2013; Kahraman ve Edebalı, 2016).

3.5.3. Ağır Metaller

3.5.3.1. Bakır (Cu) Metali ve Özellikleri

Bakır insanoğlunun ilk kullandığı elementlerden olup, günlük hayatımızda en çok kullandığımız ve yararlandığımız, ısı ve elektriği en iyi ileten, kolayca işlenebilen yumuşak bir metaldir. Elektriksel iletkenliğinin büyük olması nedeniyle elektrik kablolarının imalatında ve elektrik motorlarında kullanılır. Derişik HCl asitte soğukta ve sıcakta çözünmez, seyreltik nitrik asitte kolaylıkla çözünür. Bakırın diğer bir iyonu da Cu^{+1} 'dir. Ama bu iyon sulu ortamda serbest olarak bulunmaz ve asitli ortamda kolaylıkla yükseltgenerek Cu^{+2} 'yi oluşturur. Bakırın en kararlı oksidasyon halleri +2'dir. Hem Cu(I) hem de Cu(II)'nin ligandlarla yapmış olduğu kompleksler genellikle tetrahedral yapıdadır. Cu^{+2} tuzları genellikle suda çözünür. Bakırın çözünmeyen başlıca bileşikleri, CuC_2O_4 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 'dir. Cu(II) tuzlarının çözeltileri genellikle mavi ve maviye yakın yeşildir. Susuz Cu(II) tuzları çok soluk mavidir. Cu(II) iyonu, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ kompleks oluşturmaya daha yakındır ve bu kompleksler genellikle mora yakın mavidir. Anorganik bakır bileşikleri içerisinde en önemlisi CuSO_4 'tır. Bu bileşik 5 tane kristal suyu içerir ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilir (Gündüz, 1997; Sarıkahya ve ark., 2002).

3.5.3.1.1. Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Kütlesi: 63,540

Kararlı İzotoplar: 63 (%69,15); 65 (%30,85)

Erime Noktası (K): 1356

Kaynama Noktası (K): 2868

Yoğunluk (d): 8,96 g/cm³

İyonlaşma Enerjisi: 744,8 kJ/mol

Atomik yarıçap (pm): 128

Kovalent yarıçap (pm): 117

İyon yarıçapı (pm): 72(+2); 62(+1)

Elektronegatifliği: 1,9

Görünüş: Turuncu renkli yumuşak metal

3.5.3.1.2. Bakırın Çevre ve İnsan Üzerindeki Etkileri

Hava, su, toprak, bitkiler ve hayvanlar aracılığıyla alınan bakır bozunmadan canlı organizmalarda birikebilir. Metal işleme, bakır kaplama, elektrik-elektronik, demir-çelik üretimi, soğutma suyu sistemleri, plastik endüstrisi, organik ve inorganik kimya endüstrisi, gübre üretimi, kağıt hamur üretimi gibi endüstri kollarının atık sularında yüksek oranda bakır bulunmaktadır (Adeeyo ve Bello, 2014; Ahmad ve ark., 2012; Camcı ve ark., 2009). Uzun süre yüksek dozda bakır metale maruz kalan insanlarda; stres, sinirlilik durumu, depresyon, zihinsel yorgunluk, hafıza zayıflaması, konsantrasyon eksikliği, eklem ve kas ağrıları gibi belirtiler ve Wilson hastalığı ortaya çıkabilir (Akar ve ark., 2009; Böck ve ark., 2022). Bakır doku, sinir ve kemik gelişimi için gerekli bir element olup, vücutta önemli reaksiyonların oluşmasında enzimlerin yanında katalizör görevi görür.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyunda kabul edilebilir maksimum bakır iyonu (Cu^{+2}) konsantrasyonunu 4,0 mg/L olarak belirlemiştir (Maity ve Ray, 2017). Bakır, belirtilen sınırların üzerinde alındığında insanlar için toksik özellik gösterir. Biyolojik olarak parçalanamayan; yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu insan sağlığını ve doğayı olumsuz etkileyen bakırın, sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılması ekolojik yönden oldukça önemlidir.

Çevre sularına karışan ve fabrika atık sularında bulunan bakır metalinin uzaklaştırılmasında, kil içeren hidrojel kompozitler kullanılmaktadır (Sun ve Wang, 2006). Sentetik polimer ve biyopolimer içeren reçineler ile hidrojellerde bakırın atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Şelat oluşturan reçineler ile metal iyonları arasındaki koordinasyon tipi etkileşimler, özellikle Cu^{+2} metali için yüksek seçicilik sağlar. Cu^{+2} giderimi için bis-pikolilamin, iminodiasetat ve sülfonik fonksiyonel gruplara sahip reçineler tercih edilir. İminodiasetat grubu, Cu^{+2} iyonu ile bağlanırken bir azot ve iki oksijen atomu içeren üç dişli bir ligand gibi davranır ve katyon değişimi yoluyla şelatlama gerçekleştirir; bu bağlanma, hem koordinasyon bağları hem de elektrostatik etkileşimlerle sağlanır (Edebali ve Pehlivan, 2016). Veli ve Pekey (2004), sulu çözeltilerden bakır gideriminde iyon değişim reçinelerinin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bu adsorpsiyon için katyonik özellikte olan Dowex HCR S/S ve Dowex Marathon C reçineleri seçilmiştir. Çalışmada, pH, reçine dozu, bakır konsantrasyonu ve temas süresinin Cu(II) adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç

olarak, iyon değişim reçinelerinin sulu çözeltilerden bakırın gideriminde etkili bir yöntem olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Jasim ve Ajjam (2024), Cu(II) adsorpsiyonu için kuvvetli bir asit katyon değişim reçinesi olan Purolite® C100 kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar bu reçinenin Cu(II) iyonlarının %97,4'ünü uzaklaştırdığını göstermiştir. Zhao ve ark. (2019), akrilamit(AM) ve akrilik asit(AA) ve selüloz biyopolimerlerini kullanarak AM/AA/selüloz hidrojelini sentezlemişler ve bu hidrojin maksimum Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini 157,51 mg/g olarak bulmuşlardır. Lin ve ark. (2019), AA/CMC hidrojelini sentezlemişler ve maksimum Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini 154,32 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

3.5.3.2. Krom (Cr) Metali ve Özellikleri

Krom, kaplama ve alaşım üretiminde, ferrokrom gibi özel çeliklerin yapımında, $KCr(SO_4)_2$ gibi bileşikler dericilikte ve tekstil sanayiinde, $Cr_2(SO_4)_3$ tuzu boyacılıkta, Cr_2O_3 ve bazı az çözünen kromatları boya endüstrisinde pigment olarak, elektronik cihaz üretiminde, elektrokaplamacılıkta kullanılmaktadır (Sarıkahya ve ark., 2002; Anirudhan ve ark., 2013; Mthombeni ve ark., 2015; Chagas ve ark., 2018; Lin ve ark., 2018).

Kromit ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) ve krokoid ($PbCrO_4$) mineralleri krom eldesinde kullanılan minerallerdendir. Krom, genellikle ferrokrom adı verilen demirli alaşımlar halinde kullanılır. Bu alaşım, kromit mineralinin elektrik fırınlarında karbonla indirgenmesiyle %65-70 oranında krom içeren ferrokrom olarak doğrudan elde edilir. Krom, yüksek sıcaklıklarda karbonla tepkimeye girerek karbürleri oluşturur ve hidroklorik asitte çözünür. Cr(II) tuzları kararsızdır, havada kolayca Cr(III)'e yükseltgenir. Cr_2O_3 2200 °C'de eriyebilen yeşil renkli amfoter özellik gösteren bir maddedir. Porselen ve cam endüstrisinde yeşil pigment olarak kullanılır (Sarıkahya ve ark., 2002). Cr(III) iyonu, bileşiklerinde kovalent özellik gösterirken, sulu ortamda $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ formunda serbest iyon verirler. Mor renkli Cr(III) iyonunun yanında klorür gibi kompleks tuz oluşturan iyonlar bulunduğunda, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{+2}$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ formunda bulunur ve yeşil renklidir. Cr(III) iyonu asidik ortamda çinko ile Cr^{+2} 'ye indirgenirken, alkali ortamda peroksitlerle kromata yükseltgenir (Gündüz, 1997). CrO_3 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ gibi bileşikler, Cr(VI) iyonu içerir ve kuvvetli yükseltgen maddelerdir (Tunalı ve Özkar, 1999). Kromun CrO_3 'ten türeyen tuzları kromat (CrO_4)⁻² ve bikromatlar (Cr_2O_7)⁻² olarak bilinir. Kromat çözeltileri açık sarı renklidir ve asitlendirildiğinde portakal renkli bikromata dönüşür. Bikromat iyonu çok kuvvetli bir oksitlenme reaktifidir (Sarıkahya ve ark., 2002). Kromat iyonu

sadece sulu ortamda var olan kromik asidin anyonudur. Kromik asit (H_2CrO_4) birinci asitliği oldukça kuvvetli, ikinci asitliği zayıf olan bir asittir. Bundan dolayıda kromat iyonu hidroliz olur. Dikromat iyonu, asidik bir ortamda kuvvetli bir yükseltgendir ve Sn(II) , Fe(II) , iyodür, bromür, hidrojen sülfür ve sülfüröz asit gibi maddeleri yükseltgerken kendisi de yeşil renkli Cr(III) iyonlarına indirgenir. Kromat bazik ortamda çok zayıf bir yükseltgendir ve Cr(III) iyonu bazik ortamda H_2O_2 tarafından kromata yükseltgenir. Suda çözünmeyen başlıca kromatlar BaCrO_4 , PbCrO_4 , Ag_2CrO_4 , Hg_2CrO_4 , SrCrO_4 'dır. Bu maddeler kuvvetli asitli ortamda bikromat oluşturarak çözünürler (Gündüz, 1997).

3.5.3.2.1. Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Kütlesi: 51,996

Kararlı İzotoplar: 50(%4,35); 52(%83,79); 53(%9,50); 54(%2,36)

Erime Noktası (K): 2148

Kaynama Noktası (K): 2938

Yoğunluk (d): 7,19 g/cm³

İyonlaşma Enerjisi: 652,7 kJ/mol

Atomik yarıçap (pm): 130

Kovalent yarıçap (pm): 118

İyon yarıçapı (pm): 52 (+6); 62(+3)

Elektronegatifliği: 1,6

Görünüş: Metalik gri renkli

3.5.3.2.2. Kromun Çevre ve İnsan Üzerindeki Etkileri

Krom, sulu çözeltilerde ortam pH ve konsantrasyonuna bağlı olarak Cr(III) ve Cr(VI) formunda ve farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan toksik bir metaldir. Krom, canlılarda Cr(III) formunda eser miktarda bulunurken, endüstriyel işlemler sonucu açığa çıkan atık sularda Cr(VI) formunda bulunmaktadır. Cr(VI) formu insan vücudunda bulunursa mide, bağırsak, böbrek, karaciğer gibi organların işlevini bozarak bağışıklık sisteminin zayıflamasına ve

akciğer kanserine, sindirim sistemi kanseri gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir (Liu ve ark., 2017; Sökmen ve Çankaya, 2024).

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı, Cr(VI) bileşiklerini kanserojen yapılı kimyasal madde olduğunu, Dünya Sağlık Örgütü içme sularında bulunması gereken maksimum Cr(VI) konsantrasyonunu 0,05 mg/L olarak belirlemişlerdir (Khalifa ve ark., 2019). Aşağıda Cr'u adsorplayan bazı polimer ve kompozit örnekleri verilmiştir.

Dewangan ve ark. (2011), sodyum aljinat ve karboksimetil selüloz (CMC) biyopolimerlerini kalsiyumklorür ile çapraz bağlayarak hidrojel boncuklar sentezlemişler ve çapraz bağlı bu hidrojel boncukların maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunu 16,67 mg/g olarak bulunmuşlardır. Sethy ve Sahoo (2019), kitosan biyopolimeri ile polimetilmetakrilat (PMMA) ve silikayı birleştirerek, kitosan/PMMA/silika kompozitini sentezlemişler ve bu kompozitin maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunu 92,5 mg/g olarak hesaplamışlardır. Lin ve Wang (2012), başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 50,5 mg/L, pH=2'de, selüloz, hemiselüloz ve kitin biyopolimerleri tarafından giderilen Cr(VI) miktarlarını sırasıyla 0,4; 7,4 ; 4,6 mg/g olarak belirlemişlerdir. Mthombeni ve ark., (2015), doğal zeolit/polipirrol kompozitini sentezlemişler ve bu kompozitin maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunu 434,78 mg/g olarak bulmuşlardır.

3.5.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, denge anında çözeltide adsorplanan madde miktarının, adsorplanmayan madde miktarına göre grafiksel gösterimidir (Şentürk, 2024). Adsorpsiyon izotermi, sıvı ortamdaki bir maddenin sabit bir sıcaklık ve pH altında katı faza tutunmasını ve adsorpsiyon mekanizmasını, adsorban ve adsorplanan moleküller arasındaki ilgiyi ve yüzey özelliklerini termodinamik varsayımlara dayanarak açıklar (Aladağ, 2023). Bu izotermi, adsorpsiyon sürecinin doğasını ve mekanizmasını anlamak, adsorpsiyon olayının fiziksel, kimyasal, çok tabakalı, tek tabakalı gibi nasıl gerçekleştiğini belirlemek için adsorpsiyon izotermi kullanılır. Her model, adsorpsiyonun belirli özelliklerini ve koşullarını açıklamak için geliştirilmiştir (Durmuş, 2016; Varliklioz ve ark., 2018). İzoterm modelleri, adsorban malzemenin yüzey özelliklerini ve adsorban tarafından adsorplanan moleküllerin miktarı ile çözeltide adsorplanmadan kalan molekül miktarı arasındaki ilişkiyi açıklar (Canpolat ve Altunkaynak, 2022). Adsorpsiyon izotermi; Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Temkin izotermi, D-R izotermi ve Harkins-Jura izotermi olarak sınıflandırılabilir.

3.5.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, bir yüzey üzerinde sınırlı sayıda özdeş bölgenin tek tabakalı adsorpsiyon yoluyla adsorban yüzeyine tutunmasıdır. Bu model, fiziksel etkileşimler yoluyla tek tabakalı adsorpsiyonun oluşumunu açıklar (Akar ve ark., 2009; Varliklioğlu ve ark., 2018). Langmuir modeline göre adsorplanan moleküller adsorban malzemenin dış yüzeyinde tek tabaka halinde tutulur ve bu tabaka tamamen dolduğunda adsorpsiyon sona erer (Aladağ, 2023). Denklem 2.3, 2.4 ve 2.5'te verilen eşitliklerde kullanılan kısaltmalar aşağıda verilmiştir.

C₀: Başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

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

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

b: Adsorplanan molekül ya da iyonların net entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mg)

q_m: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan ve yüzeyde tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

R_L: Ayrılma faktörü

Langmuir izoterminin önemli bir özelliği, adsorpsiyon sürecinin elverişliliğini yorumlamaya olanak tanıyan boyutsal olmayan bir nicelik olan (birimsiz) ayrılma faktörü R_L ile tanımlanmasıdır. Adsorpsiyonun Langmuir modeline uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılan R_L değeri Denklem 3.3'te verilen eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Denklem 3.3})$$

Langmuir izoterm modeline göre, adsorpsiyon işleminin tercih edilir bir işlem olması için R_L değerinin 0-1 aralığında olması gerekir. Eğer R_L > 1 olduğunda Langmuir izoterm modeline göre, adsorpsiyon tercih edilmeyen bir işlemdir. R_L = 1 olduğunda adsorpsiyon doğrusaldır (Adsorplanan moleküllerin katı yüzeyine bağlanması sabit olup, adsorban yüzeyinin doyuma ulaşmadığını ve adsorpsiyon sürecinin doğrusal bir eğri şeklinde gerçekleştiğini ifade eder).

$R_L=0$ olduğunda adsorpsiyon işlemi tersinmez (desorpsiyon olmayan) olarak gerçekleşmektedir. $0<R_L<1$ olduğunda ise adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir (Eynur, 2016; Zango ve ark., 2016; Hua ve ark., 2017).

Langmuir Tip1 izotermi adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu ve yüzeyde oluşan adsorpsiyonun mikro gözenekli yüzeylerde doygunluğa ulaştığını gösterir. Langmuir Tip1 izoterm modelinin uygulanabilmesi için Denklem 3.4'te verilen eşitlik kullanılır. C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafiğin eğim noktası $1/q_m$ değerini, kesim noktası $1/b.q_m$ değerini göstermektedir (Dönmez, 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b.q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Denklem 3.4})$$

Langmuir Tip2 izotermi çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eder ve adsorpsiyonun tek katmanlı adsorpsiyona göre daha fazla katmanla gerçekleşebileceğini gösterir. Bu durum genellikle gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip adsorbanlarda görülür. Bu modelde, $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe aktarıldığında bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden q_m ve doğrunun grafiği kestiği noktadan Langmuir b sabiti hesaplanır. Langmuir Tip2 izoterm modelinin uygulanabilmesi için Denklem 3.5'te verilen eşitlik kullanılır (Durmuş, 2016; Akçay, 2011). $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen grafiğin eğim noktası $1/b.q_m$ değerini, kesim noktası ise $1/q_m$ değerini göstermektedir (Dönmez, 2017).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b}\right) \frac{1}{C_e} \quad (\text{Denklem 3.5})$$

3.5.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun olduğu heterojen yüzeyler için kullanılır. Bu izoterm, başlangıçta adsorplanan madde miktarının gittikçe artacağını, bir süre sonra adsorban yüzeyindeki aktif alanların adsorplanan moleküller tarafından kapanması sonucunda adsorpsiyon hızının azalacağı temeline dayanır.

Freundlich modeli, heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdüğinden dolayı, Langmuir modelinden daha gerçekçi bir modeldir. Denklem 3.6'da verilen eşitlik Freundlich izoterm modelinin doğrusal denklemini açıklamaktadır (Şenol, 2015; Dönmez, 2017). Genel olarak bu model adsorplanan moleküllerin, adsorban olan maddenin dış

yüzeyinde tek tabaka halinde tutunması ile sınırlı olmayıp, heterojen yüzeyler için de kullanılabileceğini göstermektedir (Aladağ, 2023).

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Denklem 3.6})$$

Denklem 3.6’da verilen eşitlikte kullanılan kısaltmalar aşağıda verilmiştir.

q_e : Adsorplanan çözünen maddenin denge konsantrasyonu

C_e : Çözeltinin denge konsantrasyonu

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabiti (mg/g)

n : İzoterm şekli hakkında bilgi veren sabit

$\ln(C_e)$ değerlerine karşılık $\ln(q_e)$ değerleri grafiğe aktarılırsa, çizilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini verirken kesimi ise $\ln(K_F)$ değerini verir. $1/n$ değeri, 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. “ n ” değerinin 1’den büyük olması adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu gösterir (Çiftçi, 2015). $1/n$ değerine bakılarak Freundlich izoterminin türleri hakkında bilgi edinilir. $1/n=0$ olması, kimyasal adsorpsiyonun tek yönlü olduğunu ve adsorplanan moleküllerin yüzeyden ayrılması için çok büyük enerji engelinin aşılması gerektiği anlaşılmaktadır. $0<1/n<1$ adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyduğunu, yüzeyin heterojen olduğundan farklı adsorpsiyon bölgelerinin olduğunu göstermektedir. $1/n>1$ olması adsorpsiyonun Freundlich modeline uymadığını göstermektedir. Bu durum yüzeyle adsorplanana moleküller arasında zayıf etkileşim olduğunu ve %Adsorpsiyonun (%Ads) düşük çıkmasına neden olabilir (Bhuyan ve ark., 2019).

3.5.4.3. Temkin İzotermi

Temkin izoterm modeli, adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle, adsorplanan moleküllerin adsorpsiyon ısısının, adsorban yüzeyi kaplandıkça doğrusal bir şekilde azaldığını açıklar (Yıldırım, 2018; Erdoğanlar ve Apar, 2021).

Temkin izotermindeki B sabiti, adsorpsiyon enerjisinin yüzeydeki moleküler yoğunluğa bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. B'nin büyük değeri adsorpsiyon ısısının daha yavaş azaldığını gösterirken, B sabitinin küçük değeri alması adsorpsiyon ısısının hızla azaldığını gösterir. Hızlı azalma, adsorplanan moleküllerin yüzeye etkileşimlerinin zayıf olduğunu ve yüzey kaplandıkça adsorpsiyon ısısının hızla azaldığını gösterir. Temkin izotermindeki A'nın büyük değeri adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimin güçlü olduğunu gösterir. Temkin izotermindeki A'nın küçük bir değeri alması bu etkileşimin zayıf olduğunu gösterir (Hua ve ark., 2017; Canpolat ve Altunkaynak, 2022).

A : Maximum bağlanma enerjisine karşılık denge bağlanma sabiti (L/mg),

b : Temkin sabiti

B : Adsorpsiyon ısısıyla ilgili Temkin izotermi sabiti

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

C_e : Adsorplanmadan çözelti ortamında kalan madde derişimi (mg/L)

R: Evrensel gaz sabiti (J/mol.K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Denklem 3.7 ve 3.8'de verilen eşitlikler Temkin izoterm modeline ait formüllerdir (Gözetin ve Savran, 2021; Dönmez, 2017). q_e karşı Ln C_e grafiği çizilir ve elde edilen grafikte B değeri eğime, B.LnA değeri kesme noktasına eşittir (Çelik, 2015).

$$q_e = B(\ln A) + B(\ln C_e) \quad (\text{Denklem 3.7})$$

$$B = \frac{R.T}{bT} \quad (\text{Denklem 3.8})$$

3.5.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Adsorpsiyonun gözenekli yüzeyde gerçekleştiğini ve ortalama adsorpsiyon serbest enerjisini (E) tahmin etmek için uygulanır (Çiftçi, 2015). D-R izotermi, adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirlemek için uygulanır. E değeri 1 ile 8 kJ/mol arasında ise fiziksel adsorpsiyon, 8 ile 18 kJ/mol arasında ise iyon değişim adsorpsiyonu, 18 kJ/mol'den büyükse kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğini gösterir (Periyasamy ve ark., 2019). $\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğim noktasından $-\beta$ değeri ve kesme noktasından $\ln q_m$ değeri hesaplanır (Çelik, 2015). Denklem 3.9'da verilen eşitlik D-R izoterminin doğrusal denklemini verirken, D-R izoterme ait sabitler, Denklem 3.9, 3.10 ve 3.11'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanır (Çiftçi, 2015; Bucak, 2020; Dönmez, 2017).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Denklem 3.9})$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{Denklem 3.10})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{Denklem 3.11})$$

C_e : Denge durumunda sulu çözeltide bulunan adsorplanan molekül konsantrasyonu (mg/L)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabiti (J/mol.K)

E : Ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Teorik olarak dengede hesaplanan madde miktarı (mg/g)

β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit

ε : D-R izoterm sabiti

3.5.4.5. Harkins-Jura İzotermi

Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi çok katmanlı adsorpsiyonu heterojen gözenek dağılımının varlığı ile açıklar. B değeri adsorpsiyonun katmanlı olup olmadığını açıklar. Bu değerin yüksek olması yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyon enerjisinin daha değişken olduğunu gösterir. A sabiti adsorpsiyonun başlaması için gereken enerjiyi veya adsorban yüzeyindeki düşük enerjili bölgeleri tanımlar (Kar ve ark., 2019; Onursal ve Dal, 2024).

Denklem 3.12’de verilen eşitlik Harkins-Jura İzotermine ait doğrusal denklemi ifade etmektedir (Kar ve ark., 2019; Seyitoğlu, 2011).

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{B}{A}\right) - \left(\frac{1}{A}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{Denklem 3.12})$$

Log C_e karşı $1/q_e^2$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim ve kesme noktalarından A ve B Harkins-Jura sabitleri elde edilir. Harkins-jura izoterm grafiğinin eğim noktası $-1/A$ değerine kesme noktası ise B/A değerine eşittir (Seyitoğlu, 2011).

3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik modelleri, adsorbanın performansını değerlendirmek, adsorpsiyon hızının ve mekanizmasının belirlenmesinde, adsorpsiyon denge zamanının belirlenmesinde, adsorpsiyon kütle transfer mekanizmalarının araştırılmasında, zaman ve hız sınırlayıcı adımın belirlenmesinde kullanılır (Wang ve Guo, 2020; Canpolat ve Altunkaynak, 2022). Bu modeller, Pseudo-first order kinetik modeli, Pseudo-second order kinetik modeli, Elovich kinetik modeli ve Partikül içi difüzyon modelleridir. Bu modeller adsorpsiyon sistemi için uygun çalışma koşullarının belirlenmesi, adsorban malzemenin davranışını ve adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasının belirlenmesi amacıyla kullanılır (Şentürk, 2024). Karıştırma işleminin olmadığı ve adsorban fazın sabit olduğu sistemlerde birinci basamak en yavaş olup aynı zamanda adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır (Şenyuva, 2013).

3.5.5.1. Pseudo-First Order Kinetik Modeli

Lagergren tarafından ortaya konan Pseudo-first order kinetik modeli, adsorpsiyon kapasitesinin adsorban yüzeyindeki mevcut aktif bölgelerin miktarıyla orantılı olduğunu

varsayar (Erdoğdular ve Apar, 2021). Bu modelin dezavantajı deneysel verilerden elde edilen q_e değerinin birbiriyle uyumlu olmamasıdır. Bu model temas süresinin tüm aralığında geçerli olmayıp adsorpsiyon sürecinin başlangıcındaki ilk 30 dakika için uygundur (Dönmez, 2017; Demiral, 2012).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Denklem 3.13})$$

$\ln(q_e - q_t)$ ile t (süre) arasında çizilen doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından $\ln(q_e)$ değeri elde edilir. Pseudo-first order kinetik modeline ait sabitler, Denklem 3.13'te verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

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

t : Zaman (dak)

q_t : t anında adsorplanan moleküllerin miktarı (mg/g)

k_1 : Pseudo-first order kinetik modeli hız sabiti (1/dak)

3.5.5.2. Pseudo-Second Order Kinetik Modeli

Pseudo-second order kinetik modeli, adsorpsiyonun iki faz arasındaki fizikokimyasal etkileşimler sonucu gerçekleştiği ve hız sınırlayıcı adımın kimyasal sorpsiyon içeren yüzey adsorpsiyonu olduğunu öngörmektedir (Erdoğdular ve Apar, 2021). Denklem 3.14'te verilen eşitlik Pseudo-second order kinetik modelinin doğrusal denklemini ifade etmektedir (Abdi, 2022).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Denklem 3.14})$$

Eğer adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyarsa, t/q_t ile t arasında çizilen doğru lineer olmalıdır. Bu doğrunun eğimi $1/q_e$ değerini, kesim noktası ise $1/k_2 \cdot q_e^2$ değerini verecektir. Denklem 3.14'te verilen eşitlik Pseudo-second order kinetik modelinin doğrusal denklemini ifade etmektedir (Abdi, 2022).

q_e: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Zaman (dak)

q_t: t anında adsorplanan adsorbatın miktarını (mg/g)

k₂: Pseudo-second order kinetik modeli hız sabiti (g/mg dak)

3.5.5.3. Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modeli, heterojen yüzeylerdeki kimyasal adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için yaygın olarak kullanılan bir modeldir (Erdoğdular ve Apar, 2021). Elovich kinetik modeli katı yüzeyler üzerine adsorbe edilecek maddenin adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Denklem 3.15'te verilen eşitlik Elovich kinetik modeline ait doğrusal denklemi ifade etmektedir (Acar, 2018; Onursal ve ark., 2020).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Denklem 3.15})$$

q_t değerlerinin Ln(t) değerlerine karşı grafiğe geçirilmeleriyle eğimden 1/β sabiti ve kayma değerinden 1/β Ln(αβ) değerleri hesaplanır (Onursal ve ark., 2020).

α: Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dak)

β: Desorpsiyon sabiti (g/mg)

q_t: t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

3.5.5.4. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli taşınım mekanizmasındaki hız sınırlayıcı adımı belirlemek için kullanılır. Çizilen grafik orjinden geçerse adsorpsiyon sadece parçacık difüzyonu ile kontrol edilir. Grafiğin doğrusal olmaması adsorpsiyon kinetiğinin iki veya daha fazla adım tarafından kontrol edilebileceğini gösterir. Bu model, adsorban yüzeyine adsorplanan moleküllerin nasıl transfer edildiğini açıklamaktadır (Erdoğdular ve Apar, 2021; Aydın Temel,

2024). Denklem 3.16’da verilen eşitlik Parçacık içi difüzyon modeline ait doğrusal denklemi ifade etmektedir (Çelik, 2015).

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{Denklem 3.16})$$

Weber ve Morris tarafından difüzyon mekanizmasını açıklamak için geliştirilen bu modelde q_t ’ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinin eğiminden k_p hız sabiti hesaplanır ve tabaka kalınlığını gösteren C, ordinatı kestiği noktadan bulunur (Çelik, 2015; Öter, 2021).

k_p : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dak^{1/2})

C: Adsorban ile adsorplanan moleküller arasında oluşan tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabit

q_t : t sürede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$t^{1/2}$: süre (dak^{1/2})

3.6. Hidrojellerin MDA-MB-231 Meme Kanseri Çalışmaları

Kanser, hücrelerin kontrolsüz bir şekilde büyüyerek normal doku ve organların işlevini bozacak şekilde yayılmasıyla karakterize edilen bir hastalık grubudur. Kanser, vücudun hemen her yerinde başlayabilir ve zamanla yayılarak diğer organlara ciddi zararlar verebilir (Demirci ve Ayhan, 2022). Meme kanseri, kadınlar arasında en sık görülen kanser türlerinden biridir. Meme kanseri görülme oranlarının artmasında, genetik faktörler, obezite ve alkol tüketimi, hormonal faktörler çoğunlukla etkilidir. Bu nedenle, düzenli tarama ve erken teşhis programlarına katılmak, sağlıklı bir yaşam tarzı benimsemek ve genetik yatkınlık durumunda uygun önlemler almak meme kanseri riskini azaltmada büyük önem taşır (Demircan ve Mater, 2019; Yıldırım, 2023).

Meme kanseri tedavisi için farklı ilaçların ve maddelerin kanser hücre hattı üzerindeki etkileri araştırılmaktadır (Sökmen ve ark., 2023). Kanser ilaçları, kanser hücrelerinin büyümesini durdurmak, yayılmasını önlemek veya yok etmek amacıyla kullanılan ilaçlardır (Demirci ve Ayhan, 2022). Ham kilde bulunan fonksiyonel gruplar kanser ilaçları ile

elektrostatik etkileşime girerek ilacın kanser hücresi ile etkileşimini azaltır (Patel ve ark., 2016; Wei ve ark., 2012). Modifiye edilmiş HNT içerikli hidrojel kompozitler ise ilacın salınımını yavaşlatır ve ilacın kanser hücresine daha uzun süre taşınmasını sağlar (Alosaimi ve ark., 2017; Sharifzadeh ve ark., 2016). Meme kanseri hücrelerinin spektrofotometrik analizinde XTT testi kullanılmaktadır.

XTT testi, uygun bir hücre kültürü ortamında toksik olduğu düşünülen maddelerin hücre canlılığını (sitotoksosite) ve hücre çoğalmasını (proliferasyon) değerlendirmek için kullanılan spektrofotometrik bir yöntemdir. Bu testte genellikle RPMI-1640 adı verilen hücre kültürü ortamı kullanılır. Hücrelerin uygun koşullarda büyümesini ve sağlıklı bir şekilde çoğalmasını desteklemek için gerekli temel besin maddeleri, vitaminler ve amino asitler içeren RPMI-1640, hücre kültürü çalışmalarında yaygın olarak kullanılır (Ihlamur ve ark., 2022). Bu yöntemde, hücreler uygun bir kültür ortamında çok kuyucuklu plakalar içine yerleştirilir ve belirli bir süre inkübe edilir. Deney sırasında, kontrol kuyucukları kullanılır; bu kuyucuklar ya hücrelerden arındırılmış ya da tamamen canlı hücrelerle dolu olup %100 referans değeri kabul edilir. Bu kontrol kuyucukları ile, deney kuyucuklarındaki hücrelerin canlılık yüzdesi kolayca hesaplanabilir (Erkekoğlu ve Baydar, 2021). XTT yönteminde, 2,3-bis(2-metoksi-4-nitro-5-sülfofenil)-2H-tetrazolyum-5-karboksanilid (XTT) reaktifi kullanılır. Bu renkli ürünün yoğunluğu hücre sayısı ile orantılı olup spektrofotometrik olarak ölçülerek değerlendirilir. Metabolik olarak aktif hücreler, mitokondriyal enzimleri vasıtasıyla XTT tuzunu suda çözünebilir turuncu renkli bir formazan ürününe indirgerler. Bu renkli ürünün yoğunluğu hücre sayısı ile orantılı olup spektrofotometrik olarak ölçülerek değerlendirilir. Metabolik olarak aktif olmayan ölü hücreler XTT'yi indirgemediği için renk değişimi olmaz bu yüzden ortam renksiz veya soluk kalır (Tokur ve Aksoy, 2017). Canlı hücre sayısını hakkında bilgi edinmek için turuncu formazon ürününün absorbansı Elisa spektrofotometresinde 500 nm'de ölçülür. XTT testi canlı hücrelerin metabolik faaliyetlerine dayalı sonuçlar veren, hızlı ve güvenilir bir yöntemdir. Bu test, hücre canlılığı ve çoğalması hakkında hassas bilgiler sağladığı ve yüksek verimli tarama gerçekleştirebildiği için ilaç taraması ve toksisite testi için idealdir (Tokur ve Aksoy, 2017).

HNT tüp şeklindeki yapısı sayesinde hem iç hem de dış yüzeylerinden farklı moleküllere bağlanabilme özelliğine sahiptir. Bu durum HNT kilinin aynı anda iki farklı ilacı taşıyabilmesine olanak sağlar. Bu taşıyıcı özelliğin optimize edilebilmesi için HNT yüzeyi çeşitli kimyasallarla modifiye edilebilir. Dış yüzeyi optimize edilen HNT büyük moleküller ve nanopartiküllerin HNT yüzeyine bağlanmasını sağlar. Bu özellikler HNT'nin antikanser çalışmalarında en çok tercih edilen kil türü olmasını sağlar. Örneğin, 2010 yılında Hughes ve

arkadaşları, kanser hücrelerini yakalamak amacıyla nanoyapılı yüzeyler oluşturmuş; 2012'de ise Guo ve Vergaro, HNT'leri antikanser ilaç taşıyıcısı olarak kullanmışlardır (Karewicz ve ark., 2021).

Gökmen ve ark. (2015), CMC/OMMT/folik asit nanokompozitini sentezlemişler ve bu nanokompozitin osteosarkom adı verilen kötü huylu kemik tümörlerine karşı sitotoksik aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Lvov ve ark. (2014), HNT miktarına bağlı olarak MCF-7 meme kanseri hücreleri ve HeLa kanser hücreleri üzerinde sitotoksik etkinlik gözlemlemişlerdir. Araştırmaya göre, 0,5 mg/mL HNT içeren killere yapılan uygulamada, kanser hücrelerinin %70'inin hayatta kaldığı belirlenmiş, ancak HNT dozunun artırılmasıyla birlikte hem MCF-7 hem de HeLa hücrelerinin canlılık oranlarında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir.

Çankaya ve ark. (2021c), poly(N-sikloheksilakrilamit)/C10A nanokompozitini sentezlemişler ve bu kompozitin HeLa kanser hücrelerindeki antikanser etkilerini XTT testi kullanarak spektrofotometrik olarak ölçmüşlerdir. Yapılan çalışma sentezlenen kompozitin kanser üzerinde ilaç etken maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu durumun ancak in vivo çalışmalarla desteklenirse diğer kanser türleri içinde etkili olduğunu bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise Çankaya ve ark. (2021d), p-asetamit ve (2,4-metoksifenilamino)-2-okzoetil akrilat polimerlerinin HeLa kanser hücreleri üzerindeki etkilerini XTT testi kullanılarak araştırmışlar ve bu polimerlerin HeLa kanser hücrelerinin çoğalmasını önlediğini rapor etmişlerdir.

3.7. Hidrojellerin Cu(II) ve Cr(VI) Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Pishnamazi ve ark. (2021), AM/AMPS/sodyumaljinat/grafen oksit hidrojelinin şişme ve mekanik özelliklerine bakmışlar ve bu hidrojin Cu(II) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. 0,5 g adsorban kullanılarak 270 dakika, pH=5'te maksimum Cu(II) adsorpsiyonunu 230,8 mg/g bulmuşlardır. Farklı miktarlarda grafenoksit içeren hidrojellerde şişme oranı düşerken, Cu(II) adsorpsiyonunda artma gözlemlenmiştir. Grafenoksitin eklenmesi hidrojin mekanik özelliklerini arttırmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Dubinin-Radushkevitch (D-R) izotermelerine uyduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir modeline uyması hidrojel yüzeyine Cu(II) iyonlarının tek tabaka halinde, homojen olarak tutunduğunu, D-R izotermi kullanılarak elde edilen 0,01 kJ/mol'lük E değeri ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu

göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik yönden incelendiğinde en yüksek R^2 değerinin 0,9978 olduğu için Pseudo-second order kinetik modeline uyduğunu rapor etmişlerdir.

El-Saied ve Motawea (2020), Aljinat, AMPS, ve $NiFe_2O_4$ bimetalik Fe içeren nanomanyetik partikülleri kullanarak Aljinat/AMPS/ $NiFe_2O_4$ hidrojelini sentezlemişler ve bu hidrojinin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini pH=4'te 22,81 mg/g olarak hesaplamışlardır. Araştırmacılar, bu hidrojinin Cu(II) iyonlarını adsorplama davranışının Freundlich izotermine uyduğunu ve adsorban yüzeyindeki Cu(II) iyonlarının heterojen bir şekilde tutunduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, Pseudo-second order kinetik modeline uyum sağlandığı tespit edilmiştir.

Kodoth ve Badalamoole (2020), AM/AMPS/Pektin/Ag hidrojelinin pH=7'de; 25 mL Cu(II) çözeltisinde 2 saatte adsorpsiyonun dengeye ulaştığını bildirmişlerdir. Bu hidrojel pH=7'de en yüksek şişme derecesine ulaştığından, Cu(II) adsorpsiyonunda pH=7 tercih etmişlerdir. Bu hidrojinin Cu(II) iyonlarını tutma kapasitesi 111 mg/g hesaplamışlar ve hidrojinin Cu(II) adsorpsiyonu, Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine göre değerlendirildiğinde, yüksek R^2 (0,993) değerinden dolayı Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmişlerdir.

Karmakar ve ark. (2019), kitosan, AMPS, APAMPS, NAOPAMS ve AM, monomerlerini kullanarak kitosan-g-tetrapolimer hidrojelini sentezlemişler, bu hidrojinin Cu(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonunu sırasıyla 1521,08 ve 47,76 mg/g bulmuşlardır. Cu(II) metalinin düşük konsantrasyonlarında Langmuir izotermi pH=7'de; $q_m=168,85$ mg/g iken yüksek Cu(II) konsantrasyonunda ise $q_m=1521,08$ mg/g bulunmuştur. Cu(II) metali için adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde Cu(II) konsantrasyonu düşük olduğunda Pseudo-second order adsorpsiyon kinetiğine daha uygun olduğu hız sabiti ($k_2= 6,26 \times 10^{-4}$) değerinin Cu(II) konsantrasyonu yüksek olduğundaki hız sabitinden ($k_2=2,01 \times 10^{-4}$) büyük olmasından anlaşılmıştır.

Jalali ve ark. (2016), ksantam gum/AMPS/MMT hidrojelinin 45 °C; pH=5,2; 321,8 mg/L Cu(II) çözeltisindeki adsorpsiyon kapasitesini 29,49 mg/g bulurken, aynı şartlarda Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi, ksantam gum için 24,57 mg/g, ksantam gum/AMPS için 39,06 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ksantam gum/AMPS hidrojeline MMT kilinin eklenmesi Cu(II) adsorpsiyonunu azaltmıştır. Adsorpsiyon izotermine bakıldığında en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Çünkü her üç hidrojel türü için Langmuir sabitlerinden olan R_L değerinin 0-1 arasında ve R^2 değerinin 0,99 olduğu tespit edilmiştir.

Yu ve ark. (2016), Kitosan/AA/AMPS hidrojelinin Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini 235 mg/g olarak bulmuşlardır. Adsorbanın yeniden kullanılabilirliğini incelemek için, sıralı

adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri üç kez tekrarlanmıştır. Bakır metali üç kez kullanımda bile yüksek desorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Bu hidrojin metali tutması adsorpsiyon kinetiği yönünden incelendiğinde Pseudo-first order kinetik modeline uyduğu ve bu modele göre adsorpsiyonun fiziksel olarak yürüdüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Zhu ve ark. (2014), sodyum aljinat (SA), akrilik asit (AA), AMPS ve attapulgit (APT) kilini kullanarak, SA/AA/AMPS/APT hidrojel nanokompozitini sentezlemişler ve bu hidrojin Cu(II) adsorpsiyonunu 406 mg/g olarak hesaplamışlardır. 0,1M, 100 mL HNO₃ içerisinde SA/AA/AMPS/APT hidrojel nanokompoziti ile desorpsiyon çalışması yapılmış ve bu hidrojin atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında tekrar kullanılabileceğini göstermiştir. Hidrojin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir modeliyle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Mahmoud (2013), AM/AMPS/Fe₃O₄ manyetik hidrojinini sentezlemişler ve bu manyetik hidrojin Cu(II) iyonlarını tutma kapasitesini 470 mg/g hesaplamıştır. Korelasyon katsayısı R² değerinin en yüksek olduğu, hesaplanmış q_e değerleri ile deneysel q_e değerleri daha yakın olduğundan Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kinetiği çalışmasında Pseudo-second order kinetik modeline uyduğunu rapor etmiştir.

Çavuş ve Gürdağ (2009), AMPS, İtakonik asit (İA), monomerlerini kullanarak AMPS/İA hidrojininin Cu(II) adsorpsiyonunu 1,25 mmol/g, olarak tespit etmişlerdir. AM/AMPS hidrojinine İA, eklenmesi sulu çözeltideki Cu(II) adsorpsiyonunun artmasını sağlamıştır. AMPS/İA hidrojininin Pseudo-second order kinetik modeline uyduğunu tespit etmişlerdir.

Atta ve ark. (2012), farklı oranlarda AM/AMPS hidrojinlerini sentezlemişler ve bu jellerin pH=3-5,5 arasında Cd(II) ve Cu(II) iyonu tutma davranışlarını ve pH=1-3 arasında Fe(III) iyonunu tutma davranışlarını araştırmışlardır. Hidrojin adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığını tespit etmişlerdir. Hidrojel yapısındaki AMPS ve AM monomerlerindeki -CONH₂ ve -SO₃H grupları ile metal iyonları arasındaki koordinasyon nedeniyle metalin spesifik bağlanmasından birincil derecede sorumlu olduğunu ifade etmişlerdir.

Chauhan ve ark. (2001), farklı selüloz türevleri ile AMPS monomerini kullanarak hidrojinler sentezlemişler ve bu hidrojinlerin Cu(II) adsorpsiyonunda hidrazinodeoksiselüloz türevli hidrojel en çok şişen hidrojel türü olduğundan diğer selüloz türevli hidrojinlere göre q_m değeri en yüksek çımıştır (21,46 mg).

Kaşgöz ve ark. (2008), farklı oranlarda MMT (%10, 30, 50) içeren AM/AMPS/MMT hidrojinlerini sentezlemişler ve bu hidrojinlerin Cu(II) adsorpsiyonunu pH=3-4,5 aralığında

incelemişlerdir. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisindeki $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonunun hidrojeldeki kil miktarının artmasıyla düştüğünü tespit etmişlerdir.

Saraydın ve ark. (2018), AM esaslı olan ve farklı oranlarda krotonikasit içeren AM/krotonikasit hidrojellerini sentezlemişler ve bu hidrojellerin $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ ve $\text{Pb}(\text{II})$ tutma davranışlarını incelemişlerdir. AM/krotonikasit hidrojellerinin $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ ve $\text{Pb}(\text{II})$ iyonlarını adsorplamamasının nedenini krotonik asitteki karboksil grubuna bitişik metil gruplarının göstermiş olduğu siterik etkiden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada cıva(II) asetat, cıva(II) nitrat veya cıva(II) sülfat, cıva(II) klorür gibi cıva(II) tuzlarının karşı iyonlarının adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. AM/krotonik asit hidrojelinin cıva(II) iyon çözeltilerindeki asetat, nitrat ve sülfat anyonlarını bağlanma oranları aynıyken, aynı hidrojelinde klorür anyonlarını içeren çözeltideki $\text{Hg}(\text{II})$ adsorpsiyonunun düşük çıktığı tespit edilmiştir. Bu durumun Hg 'nin klorür anyonuna karşı yüksek afinite göstermesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Pandey ve Mishra (2011), kitosan/C10A nanokompozitlerini sentezlemişler, ve bu nanokompozitin $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Nanokompozitin $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine göre değerlendirilmiş ve en iyi modelin Langmuir izotermi olduğunu tespit etmişlerdir. kitosan/C10A nanokompozitinin $\text{Cr}(\text{VI})$ iyonlarını adsorplama kapasitesi maksimum $\text{pH}=3$ 'te, 357,14 mg/g bulunmuştur.

Abdel-Raouf ve ark. (2023), karboksimetilkitosan ve kaolin kilini kullanarak hidrojel sentezlemişler ve bu hidrojelinde $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyon kapasitesini 205 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Liu ve ark. (2014), AA/AM/APT hidrojel kompozitini, $\text{pH}=5$; $35\text{ }^\circ\text{C}$; 3 saat $\text{Cu}(\text{II})$ çözeltisinde bekletmişler ve hidrojelinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini 256,41 mg/g bulmuşlardır. AA/AM/APT hidrojel kompozitinin hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu, adsorpsiyon kinetik modellerinden de Pseudo-first order, Pseudo-second order ve Partikül içi difüzyon modeline uyduğunu rapor etmişlerdir.

Jinhua ve ark. (2010), HNT kilini hekzedesiltrimetilamonyumbromür ile modifiye ettiklerinde $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorpsiyonunun R^2 değeri 0,999 olduğundan Langmuir izotermine uyduğunu ve $q_m=6,9$ mg/g olduğunu ifade etmişlerdir.

Bhattacharyya ve Gupta (2006), yaptıkları çalışmada kaolinit ve MMT killeri poli(okso zirkonyum) ve tetrabütil-amonyum türevleri ile modifiye etmişlerdir. Bu

organokillerin sulu çözeltideki Cu(II) adsorpsiyonu incelendiğinde Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin artmadığını tespit etmişler ve bu durumun yüzey aktif maddelerinin kil yüzeyinde bulunan negatif yüklü bölgeleri ve gözenekleri bloke etmesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Krishna ve ark. (2001), kaolin kilinin Cr(VI) adsorpsiyonu 0,7 mg/g iken hekzadesiltrimetilamonyumbromür ile modifiye edilen kaolin kilinin Cr(VI) adsorpsiyonu 28,7 mg/g olduğunu ifade etmişlerdir.

Çizelge 3.2’de bazı doğal adsorbanlarla Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları gösterilirken, Çizelge 3.3’te bazı doğal adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Literatürdeki bazı doğal adsorbanlarla Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Adsorpsiyon Koşulu	Adsorpsiyon Kapasitesi	En Uygun Adsorpsiyon İzotermi	En Uygun Adsorpsiyon Kinetiği	Kaynaklar
Polietersülfon/Attapulgit	pH=4,7 T=20 °C, 8 saat	25,3 mg/g	Langmuir	Pseudo-second order	Feng ve ark., 2017
Şeker kamışı/Selüloz/CMC	pH=5, T=30 °C 3 saat	446,2 mg/g	Langmuir	Pseudo-second order	Wang ve ark., 2017
AM/METAC/MMT	pH=2, T=50 °C 14 saat	240 mg/g	Langmuir ve Freundlich	Pseudo-second order	İlgin ve ark., 2015
Şeker kamışı/Selüloz/Jelatin	pH=5,5 T=30 °C 24 saat	49,1 mg/g	-	Pseudo-second order	Maity ve Ray, 2017
SDS/MMT/Fe-hidrat organokili	pH=5-6	20,56 mg/g	Langmuir	-	Li ve Wu, 2010
Kitin/HNT	pH=6 T= 25 °C 24 saat	6,3 mg/g	Langmuir	-	Nguyen ve ark., 2019
Nişasta/AA/MMT	pH=4 T= 25 °C 50 dakika	2,06 mmol/g	Freundlich	Pseudo-second order	Güçlü ve ark., 2010

Kitosan/AA/Attapulgit	pH=5,30 T=30 °C 15 dakika	303,03 mg/g	Langmuir	Pseudo-second order	Wang ve ark., 2009
AM/Attapulgit	pH=6 T=30 °C 120 dakika	1,641 mmol/g	Langmuir Freundlich D-R	Pseudo-second order	Chen ve Wang, 2009
Ksantam gam/İtakonik asit/Bentonit	pH=5 T=25 °C 5 saat	188,4 mg/g	Langmuir	-	Koohi ve Nasimi, 2017
AA/AM/Attapulgit	pH=5 T=35 °C 3 saat	256,41 mg/g	Langmuir ve Freundlich	Pseudo-first order, Pseudo-second order ve Partikül içi difüzyon modeli	Liu ve ark., 2014

Çizelge 3.3. Literatürdeki bazı doğal adsorbanlarla Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban	Adsorpsiyon Koşulu	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	En Uygun Adsorpsiyon İzotermi	En Uygun Adsorpsiyon Kinetiği	Kaynaklar
3-akrilamidopropil-trimetil amonyum klorür polimeri(APTMACI)	pH=9, T=25 °C 24 saat	30,65	Langmuir	Pseudo-second order	Dudu ve ark., 2015
Amid/akrilonitril/ APTMACI hidrojeli		18,16			
GuarGum/AA/ HEMA/bentonit	pH=2, T=30 °C 3 saat	182,4	Langmuir ve Freundlich	Pseudo-first order ve Pseudo-second order	Maity ve Ray, 2016
Selüloz/MMT	pH=5 T= 25 °C 50 dakika	22,2	Langmuir	Pseudo-second order	Kumar ve ark., 2012
AM/Sp/MMT	pH= doğal pH T= 25°C 60 dakika	27,60	Freundlich	-	Aydınoğlu ve ark., 2014
Kitosan/bentonit/Co ₃ O ₄	pH=4 , T= 50 °C, 8 saat	250	Langmuir	Pseudo-second order	Abukhadra ve ark.,2019
Kitosan/bentonit	pH=5, T= 45 °C, 30 dakika	330,43	Langmuir ve Redlich-Peterson	Pseudo-second order	Moussout ve ark., 2018
Maleik asit/kitosan	pH=3, T= 25°C, 2 saat	383,2	Langmuir Freundlich	Pseudo-second order	Zhang ve ark., 2018
Kitosan/kaolin	pH=2, T= 25°C, 2 saat	31,98	Langmuir	-	Parlayıcı ve Altun, 2018
Karragenan/MMT	pH=6, T= 25°C, 300 dakika	106	Langmuir	-	Akalın, 2022

3.8. Hidrojellerin MDA-MB-231 Meme Kanseri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Grimes ve ark. (2018), HNT yüzeyini folik asit ve floresan izotiyosiyanat ile modifiye ederek tümör hücrelerini seçici olarak hedefleme potansiyellerini araştırmışlardır.

Sabzini ve ark. (2023), Kitosan/HNT/grafit/karbon nitrür hidrojel nanokompozitini sentezlemişler ve Quercetin adlı kanser önleyici ilacın kontrollü salınımında kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Keihan ve ark. (2022), ipek fibroin, sodyum aljinat, HNT, Fe₃O₄ içeren manyetik biyokompozitler sentezlemişler ve bu biyokompozitin BT549 (insan meme kanseri hücrelerinden türetilmiş bir hücre hattı) hücre hattına karşı aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca HEK293T (insan embriyonik böbrek hücrelerinden türetilmiş bir hücre hattı) normal hücre hattına karşı herhangi bir toksik etki göstermediği için moleküler biyoloji ve biyoteknoloji alanlarında kullanılabileceğini öngörmüşlerdir.

El-Kassas ve El-Sheekh (2014), sentezledikleri altın nanopartiküllerinin MCF-7 meme kanseri hücreleri üzerinde etkili sitotoksik aktivite gösterdiğini, Alarifi ve ark. (2014), MCF-7 hücrelerinde demir oksit nanopartiküllerinin konsantrasyona ve zamana bağlı olarak çoğalmayı durdurduğunu bildirmişlerdir.

Wang ve ark. (2015), altın nanopartiküllerinin konsantrasyona bağlı olarak MDA-MB-231 hücrelerinin çoğalmasını engellediğini, Ramar ve ark. (2015), gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel ve antikanser özelliklerinin MCF-7 hücrelerine karşı etkili olduğunu bulmuşlardır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hidrojellerin sentezinde; akrilamit (AM), 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) monomerleri, karboksimetil selüloz (CMC) biyopolimeri, poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) çapraz bağlayıcısı, amonyum persülfat (APS) başlatıcısı ve N,N,N,N'-tetrametilendiamin (TEMED) hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Hidrojellerin ve organokillerin sentezinde ve adsorpsiyon çalışmasında kullanılan kimyasal maddelerin kısa formülü, firma adı ve katalog numarası Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Hidrojellerin ve organokillerin sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Kısa Formülü</u>	<u>Firma Adı-Katalog Numarası</u>
Akrilamit	AM	Aldrich-A8887
Sodyum karboksimetil selüloz	CMC	Aldrich-419273
1-Bütil-3-metilimidazolyum bromür	BMIM-Br	Fluka-95137
Tetraetilamonyumbromür	TEABr	Aldrich-140023
Etilalkol	CH ₃ CH ₂ OH	Carlo Erba-64-17-5
2-Akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit	AMPS	Aldrich-282731
Poli(etilen glikol) diakrilat	PEGDA	Aldrich-455008
N,N,N,N'-Tetrametilendiamin	TEMED	Aldrich-T7024
Amonyumpersülfat	APS	Merk-101201
Bakırnitrat	Cu(NO ₃) ₂	Merk-119786
Bakırsülfatpentahidrat	CuSO ₄ .5H ₂ O	Aldrich-7758-99-18
Potasyum dikromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	Aldrich-7778-50-9
Halloysit nanotüp kili	HNT	Esan Eczacıbaşı
Sodyum montmorillonit kili	MMT	Esan Eczacıbaşı

Cloisite 10A	C10A	Esan Eczacıbaşı
Cloisite 15A	C15A	Esan Eczacıbaşı
Cloisite 30B	C30B	Sigma Aldrich- 682640
Nanomer(R) L28E	N28E	Sigma Aldrich- 682608
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma Aldrich-1310-73-2
Hidroklorik asit	HCl	Sigma Aldrich- 7647-01-0

Esan Eczacıbaşı firmasından temin edilen HNT kilinin yüzey alanı 128,38 m²/g olup, ürün hidrofilik özelliğe sahiptir. Ortalama nanotüp uzunluğu 1,2 mikron, ortalama iç tüp çapı 20 nm ve dış tüp çapı 40 nm'dir. Nem oranı %5,43'tür. Esan HNT kilinin X-ışınları floresans yöntemi ile belirlenen sonuçlarına göre, içerisinde SiO₂ %45,44; Al₂O₃ %37,33 ve diğer kimyasal maddelerin (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir HNT kilinin tanecik boyutu <45 µm'dir (Çankaya ve ark., 2024).

Esan Eczacıbaşı firmasından temin edilen MMT kilinin partikül boyutu <63 µm'dir. Nem oranı < %12'tür ve katyon değiştirme kapasitesi (meq/100 gr), 90,00 ± 5,00'tir. Esan MMT kilinin X-ışınları floresans yöntemi ile belirlenen sonuçlarına göre, içerisinde SiO₂ %73,00; Al₂O₃ %13,00; Na₂O %2,50; MgO %3,00 ve diğer kimyasal maddelerin (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Çankaya ve Sahin, 2019).

C15A organokili, MMT kilinin dimetil dihidrojen ve %65 C₁₈, %30 C₁₆, %5 C₁₄ ve uzun zincirli alkil gruplarından oluşan kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmesiyle elde edilmiştir. Partikül boyutu <20 µm'dir (Çankaya, 2021b). Esan C15A organokilinin X-ışınları floresans yöntemi ile belirlenen sonuçlarına göre, Al₂O₃ %6,00; SiO₂ %44; diğer kimyasal maddelerin (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Çankaya ve ark., 2024).

C10A nanokili Esan-Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir ve partikül boyutu <15 µm'den küçüktür. C10A nanokili MMT kilinin dimetil, benzil, uzun zincirli alkil grubu içeren kuaterner amonyum tuzu ile muamele edilmiştir (Çankaya ve ark., 2021c). Esan C15A organokilinin X-ışınları floresans yöntemi ile belirlenen sonuçlarına göre, Al₂O₃ %6,00; SiO₂ %45; diğer kimyasal maddelerin (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O) eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Çankaya ve ark., 2024).

C30B kili Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup, MMT kilinin %25-30 metildihidroksietilhidrojen uzun zincirli alkil grubu içeren kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmesiyle elde edilen bir organokildir (Şahin, 2017).

N28E kili Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup, MMT kilinin ağırlıkça %25-30 trimetil stearyl amonyum tuzu ile modifiye edilmesiyle elde edilen bir organokil türüdür (Topsoy, 2017).

4.1.2. Kullanılan Araç-Gereç ve Cihazlar

Hidrojellerin sentezi ile Cu(II) ve Cr(VI) çözeltilerinin hazırlanmasında Ultrapure (TYPE1) Water marka saf su cihazı kullanılmıştır. Hidrojellerin sentezi ve kurutma işlemleri için Memmert marka etüv kullanılmıştır. Tartımlar 0.0001 g duyarlılıkta OHAUS analitik terazi ile yapılmıştır. Organo-HNT killerinin ve hidrojellerin spektroskopik karakterizasyonu için, 4000-450 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR spektrometresi kullanılmıştır. 6c hidrojel ile ham HNT ve organo-HNT killerinin XRD analizleri Rigaku MiniFlex Difraktometre cihazı ile yapılmıştır. HNT ve organo-HNT killerinin termal analizleri Hitachi 7000 TGA/DTA/DTG simultane sistem cihazla yapılmıştır. Bu cihaz kullanılarak, CMC biyopolimeri, HNT ve organo-HNT killeri N_2 gazı ortamında 25-550 $^{\circ}\text{C}$ aralığında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında TGA ölçümleri alınmıştır. pH ölçümlerinde Mettler Toledo (FiveEasy F20) marka masa tipi pH metre kullanılmıştır. Organokillerin sentezinde karıştırma işlemleri için Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Hidrojellerin ve organokillerin adsorpsiyon ölçümlerinde Shimadzu (UV-1800 240V) marka UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Hidrojellerin sentezi küçük flakon şişelerde yapılmış olup, organokil ve adsorpsiyon işlemlerinde çözelti hazırlamak için erlen, beher, otomatik pipet, mezür, farklı boyutlarda balon joje vb. kullanılmıştır.

4.2. Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada sulu çözeltiden Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için hidrojeller ve organokiller sentezlenmiş ve yapıları spektrofotometrik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

4.2.1. Hidrojellerin Sentezi

Hidrojellerin sentezinde kullanılan çözeltiler aşağıdaki şekilde hazırlanmış olup bu çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

%1 PEGDA: (%v/v) 1 mL poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA) otomatik pipet ile 100 mL'lik balon joje içerisine alınmış ve 100'e tamamlanmıştır.

%5 APS: (%w/v) Hassas terazide 5 g amonyumpersülfat (APS) tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenerek çözünmüştür.

%1 TEMED: (%v/v) 1 mL N,N,N,N'-Tetrametilendiamin (TEMED) otomatik pipet ile 100 mL'lik balon joje içerisine alınmış ve 100'e tamamlanmıştır.

%2 CMC: (%w/v) Hassas terazide 2 g karboksimetil selüloz (CMC) tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

%2 HNT: (%w/v) Hassas terazide 2 g HNT kilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

%2 MMT: (%w/v) Hassas terazide 2 g MMT kilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

%2 C10A: (%w/v) Hassas terazide 2 g C10A organokilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

%2 C15A: (%w/v) Hassas terazide 2 g C15A organokilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

%2 C30B: (%w/v) Hassas terazide 2 g C30B organokilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

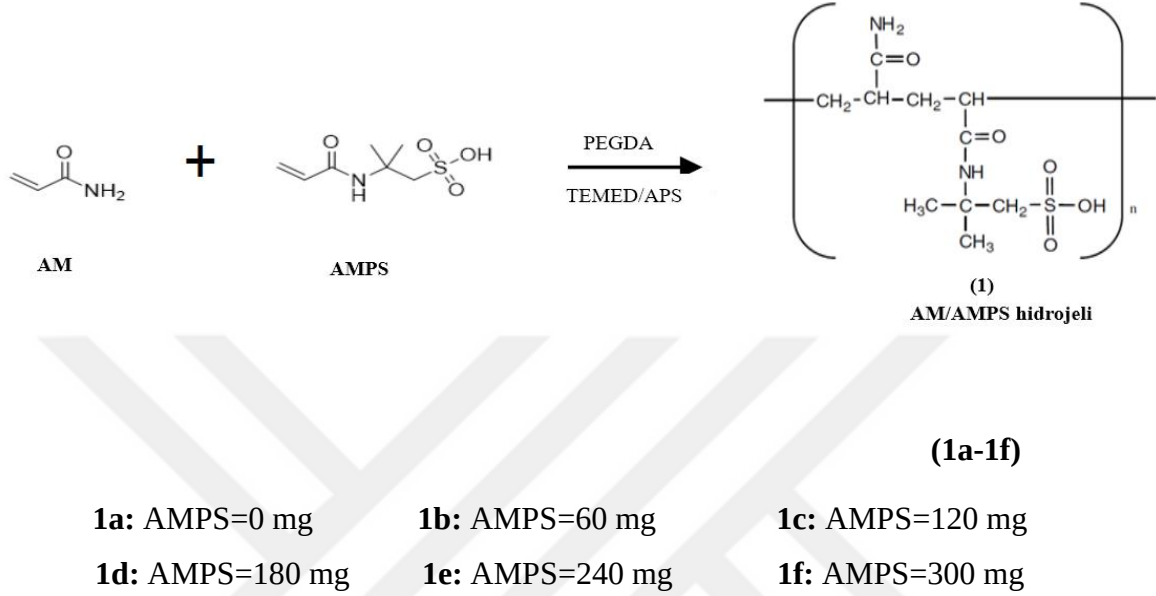
%2 N28E: (%w/v) Hassas terazide 2 g N28E organokilinden tartılıp üzerine 100 mL ultra saf su eklenmesi ile hazırlanmıştır.

Kil içeren hidrojellerin tamamında, sentez öncesinde HNT, MMT, C10A, C15A, C30B ve N28E killeri etüvde 48 saat 110 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

4.2.1.1. AMPS İçeren Hidrojellerin Sentezi

AM/AMPS Hidrojelinin Sentezi (Hidrojel 1)

Şekil 4.1’de Hidrojel 1’in kimyasal sentezi verilmiştir.



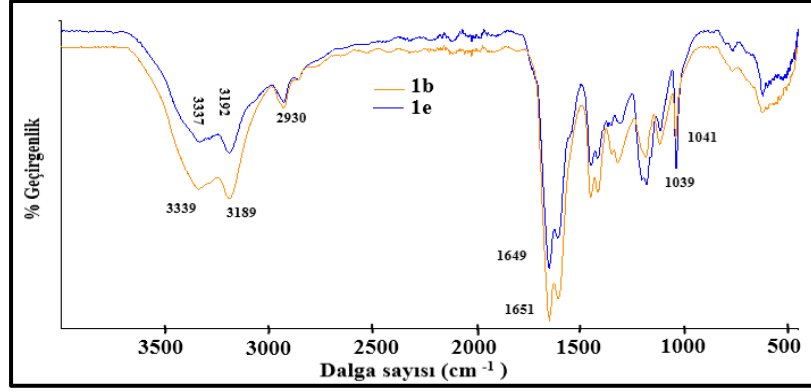
Şekil 4.1. Hidrojel 1’in kimyasal sentezi

Kullanılan Reaktifler

1g AM, 0-300 mg AMPS, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişelerde 1 g AM monomeri, 1 mL ultra saf suda çözdürülerek AM sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye farklı oranlarda AMPS monomeri (0, 60, 120, 180, 240, 300 mg) eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Hidrojeller küçük cam şişelerden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur (Karadağ ve ark., 2014b; Kundakci ve ark., 2008; Liu ve ark., 2003).

Sentezlenen 1b ve 1e hidrojellerinin yapısı FTIR ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.2.)



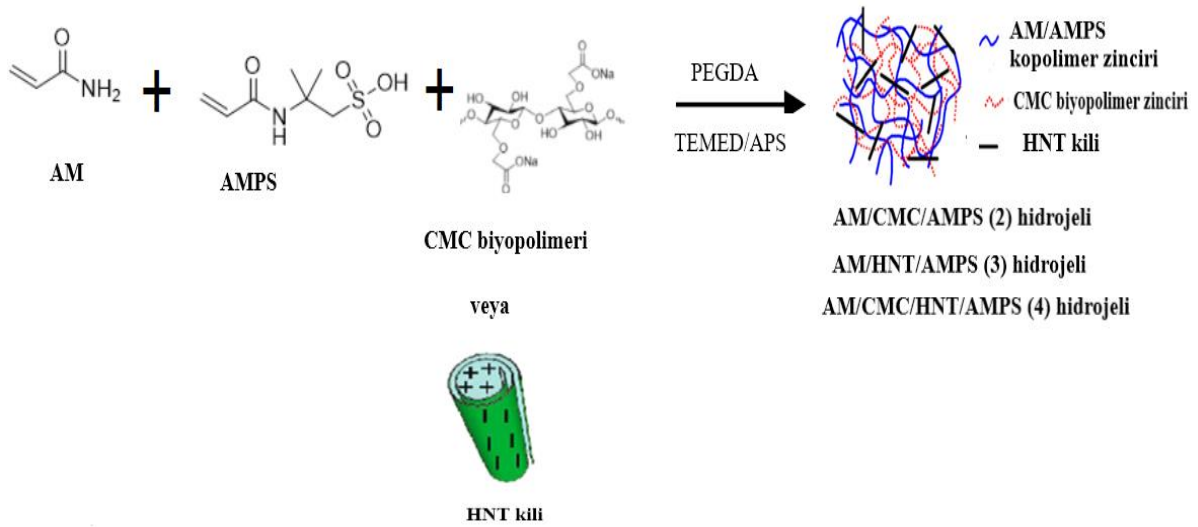
Şekil 4.2. 1b ve 1e hidrojellerinin FTIR spektrumu

1b hidrojel FTIR: (cm^{-1})= 3339, 3189 (N-H); 2930 (C-H); 1651(NH-C=O); 1041(S=O).

1e hidrojel FTIR: (cm^{-1})= 3337, 3192 (N-H); 2930 (C-H); 1649 (NH-C=O); 1039 (S=O).

AM/CMC/AMPS (Hidrojel 2), AM/HNT/AMPS (Hidrojel 3) ve AM/CMC/HNT/AMPS (Hidrojel 4) Hidrojellerinin Sentezi

Şekil 4.3'te AM/CMC/AMPS (Hidrojel 2), AM/HNT/AMPS (Hidrojel 3) ve AM/CMC/HNT/AMPS (Hidrojel 4) hidrojellerinin genel kimyasal sentezi verilmiştir.



Şekil 4.3. Hidrojellerin (2, 3, 4) kimyasal sentezi

AM/CMC/AMPS Hidrojeli (2)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, 0-300 mg AMPS, %2 CMC sulu çözeltisi %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Hidrojel (2)'nin farklı oranlarda AMPS monomeri içeren hidrojelleri sentezlenmiştir (2a-2f).

2a: AMPS=0 mg

2b: AMPS=60 mg

2c: AMPS=120 mg

2d: AMPS=180 mg

2e: AMPS=240 mg

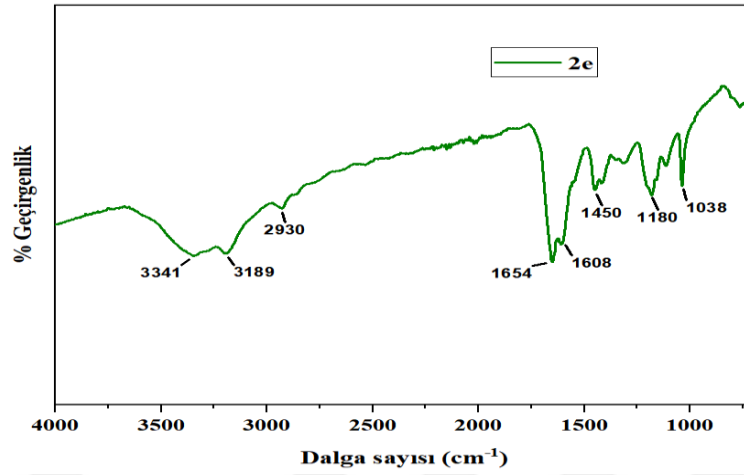
2f: AMPS=300 mg

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişelere 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözülmüş, üzerine HNT sulu çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Küçük flakon şişelerdeki bu karışımlara farklı oranlarda AMPS monomeri (0, 60, 120, 180, 240, 300 mg) eklenerek çözdürülmüştür. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Hidrojeller küçük cam şişelerden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C'de etüvde kurutulmuştur (Varaprasad ve ark., 2011; Karadağ ve ark., 2014b). Şekil 4.4'te farklı miktarda hidrojel 2'nin sentezlenmiş görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı miktarda AMPS içeren hidrojel 2'nin sentezlenmiş görüntüsü

2e hidrojelinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmıştır (Şekil 4.5).



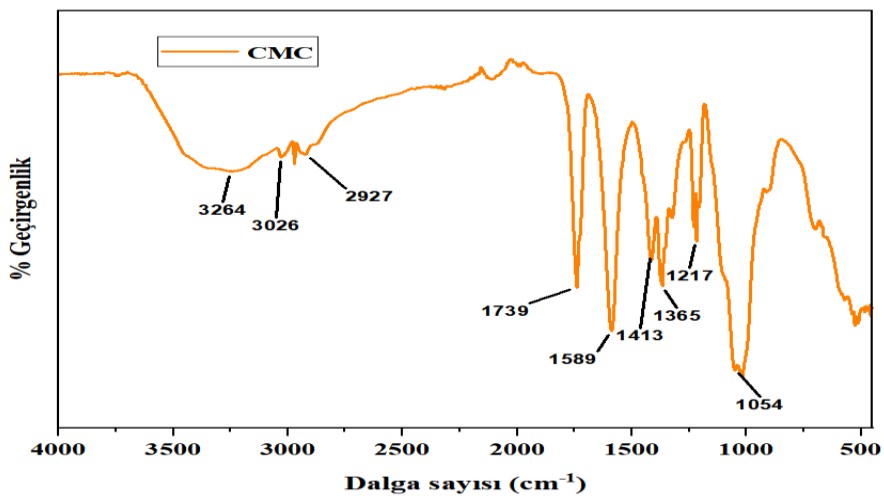
Şekil 4.5. 2e hidrojelinin FTIR spektrumu

FTIR: (cm^{-1}) = 3341, 3189 (N-H); 2930, 1450 (C-H); 1654, 1608 (NH-C=O); 1180 (C-N); 1038 (S=O).

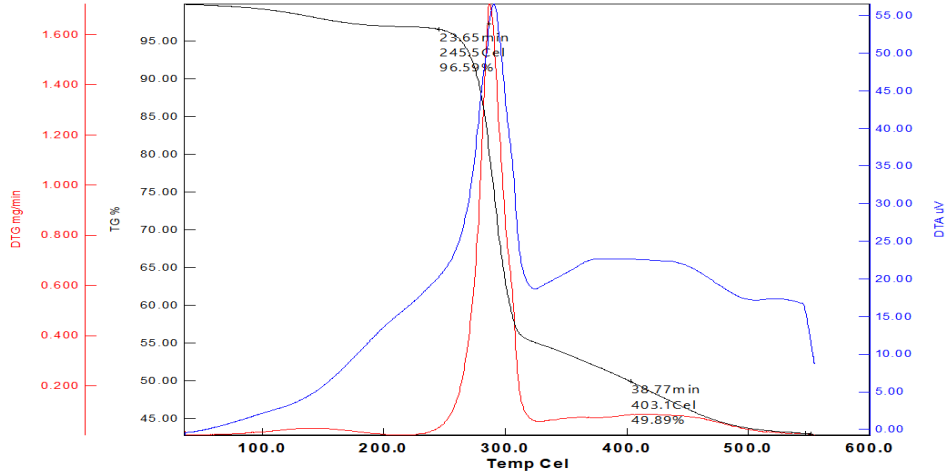
2e hidrojelinin sentezinde kullanılan CMC biyopolimeri spektroskopik olarak FTIR (Şekil 4.6) ve termal olarak TGA (Şekil 4.7) yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

CMC FTIR: (cm^{-1}) = 3264, 3026 (OH); 2930, 709 (C-H); 1589, 1739 (C=O); 1054 (C-O-C).

CMC TGA: Başlangıç bozunma sıcaklığı 245 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 287 °C, %50'lik kütle kaybı 403 °C.



Şekil 4.6. CMC biyopolimerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.7. CMC biyopolimerinin TGA analizi

AM/HNT/AMPS Hidrojeli (3)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, 0-300 mg AMPS, %2 HNT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Hidrojel 3'ün farklı oranlarda AMPS monomeri içeren hidrojelleri sentezlenmiştir (3a-3f).

3a: AMPS=0 mg

3b: AMPS=60 mg

3c: AMPS=120 mg

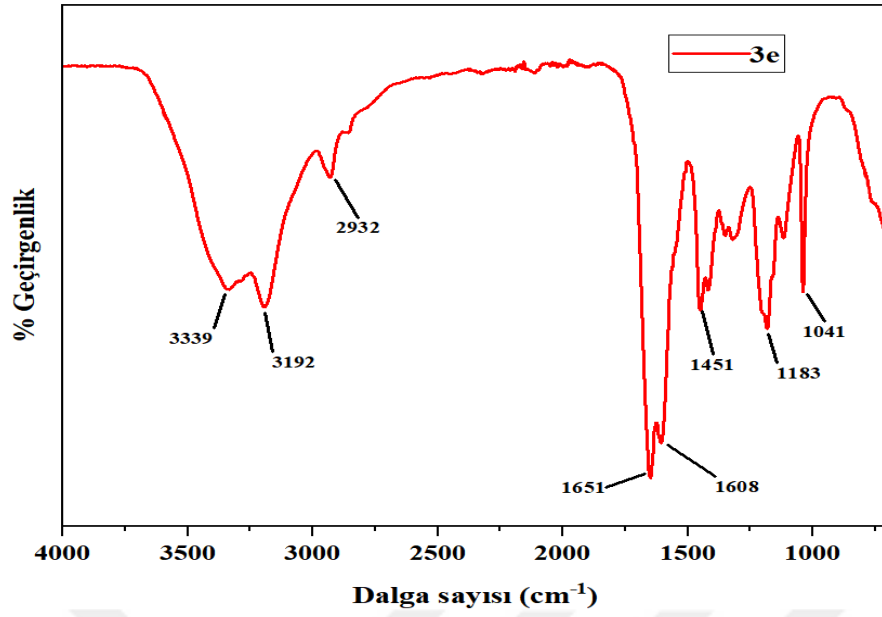
3d: AMPS=180 mg

3e: AMPS=240 mg

3f: AMPS=300 mg

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişelere 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL saf suda çözülmüş, üzerine HNT sulu çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Küçük flakon şişelerdeki bu karışımlara farklı oranlarda AMPS monomeri (0, 60, 120, 180, 240, 300 mg) eklenerek çözdürülmüştür. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Hidrojeller küçük cam şişelerden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C'de etüvde kurutulmuştur.

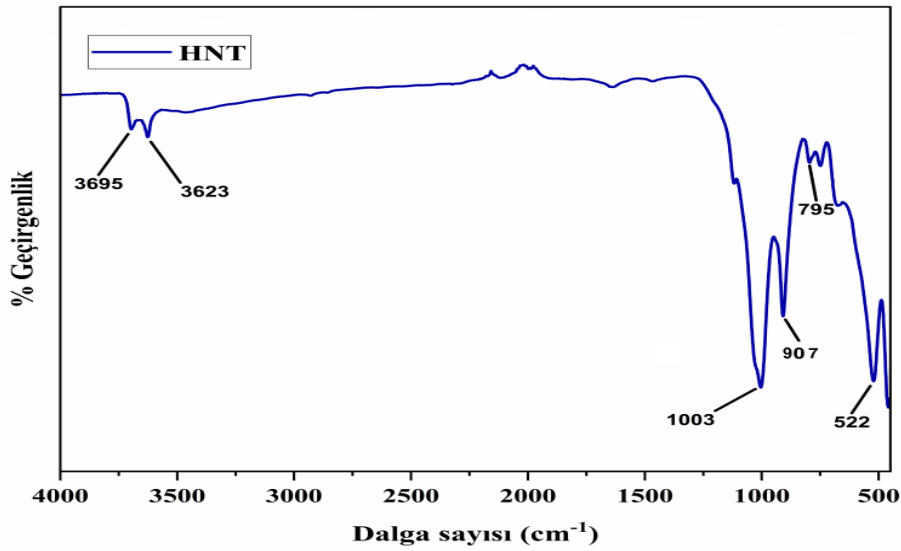
3e hidrojelinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmış olup Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. 3e hidrojelinin FTIR spektrumu

3e hidrojel için FTIR: (cm^{-1}) = 3339, 3192 (N-H); 2932, 1451 (C-H); 1651, 1608 (NH-C=O); 1183 (C-N); 1041 (S=O).

3e hidrojelinde kullanılan HNT'ye ait FTIR spektrumu Şekil 4.9'da, XRD eğrisi Şekil 4.10'da ve TGA analizi Şekil 4.11'de verilmiştir.

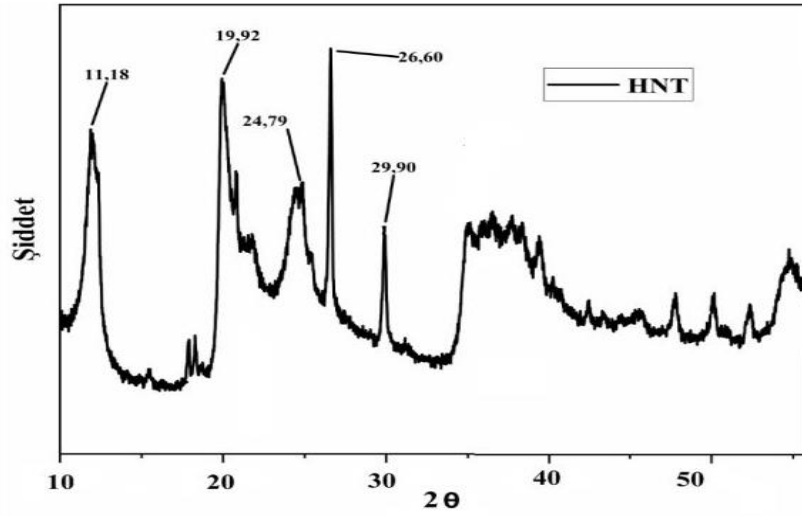


Şekil 4.9. HNT kilinin FTIR spektrumu

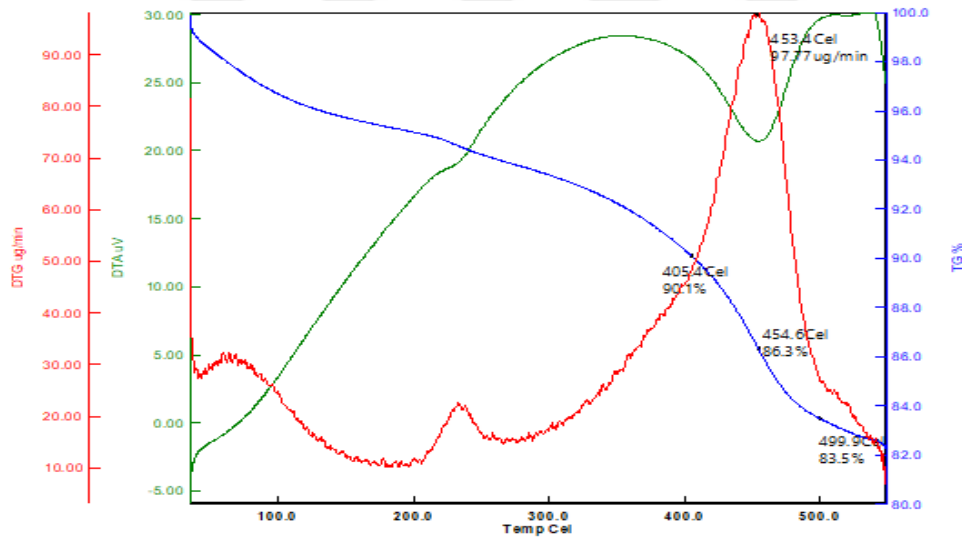
HNT kili FTIR: (cm^{-1}) = 3695, 3623 (O-H); 1003, 522 (Si-O); 907, 795 (Al-O).

HNT kili XRD: $2\theta = 11,18^\circ$ ($d=7,94 \text{ \AA}$); $19,92^\circ$ ($d=4,53$).

HNT kili TGA: 405 °C’de %10’lük kütle kaybı; 450 °C’de %13’lük kütle kaybı; 550 °C’de bıraktığı artık %82’dir.



Şekil 4.10. HNT kilinin XRD eğrisi



Şekil 4.11. HNT kilinin TGA/DTA/DTG analizi

AM/CMC/HNT/AMPS Hidrojeli (4)

Kullanılan Reaktifler

1g AM , 0-300 mg AMPS, %2 CMC sulu çözeltisi, %2 HNT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Hidrojel (4)'ün farklı oranlarda AMPS monomeri içeren hidrojelleri sentezlenmiştir (4a-4f).

4a: AMPS=0 mg

4b: AMPS=60 mg

4c: AMPS=120 mg

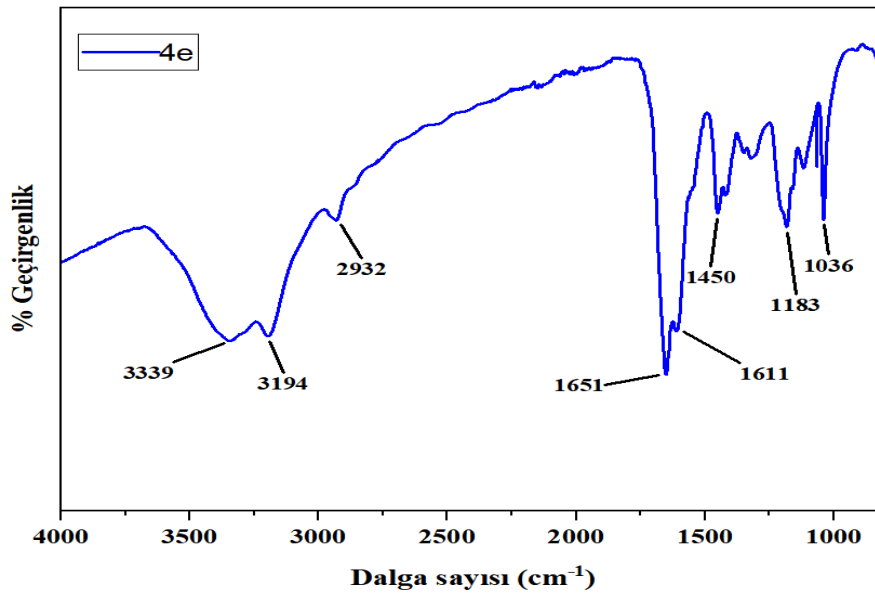
4d: AMPS=180 mg

4e: AMPS=240 mg

4f: AMPS=300 mg

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişelere 1 g AM monomeri eklenmiş, üzerine 0,5 mL %2 CMC sulu çözeltisi ile 0,5 mL %2 HNT sulu çözeltisi (toplamda 1 mL) eklenmiştir. Küçük flakon şişelerdeki bu karışımlara farklı oranlarda AMPS monomeri (0, 60, 120, 180, 240, 300 mg) eklenerek çözündürülmüştür. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Hidrojeller küçük cam şişelerden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C'de etüvde kurutulmuştur.

4e hidrojelinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmış olup Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. 4e hidrojelinin FTIR spektrumu

4e hidrojeni için FTIR: (cm^{-1}) = 3339, 3194 (N-H); 2932, 1450 (C-H); 1651, 1611 (NH-C=O); 1183 (C-N); 1036 (S=O).

4.2.1.2. AMPS İçermeyen Hidrojellerin Sentezi

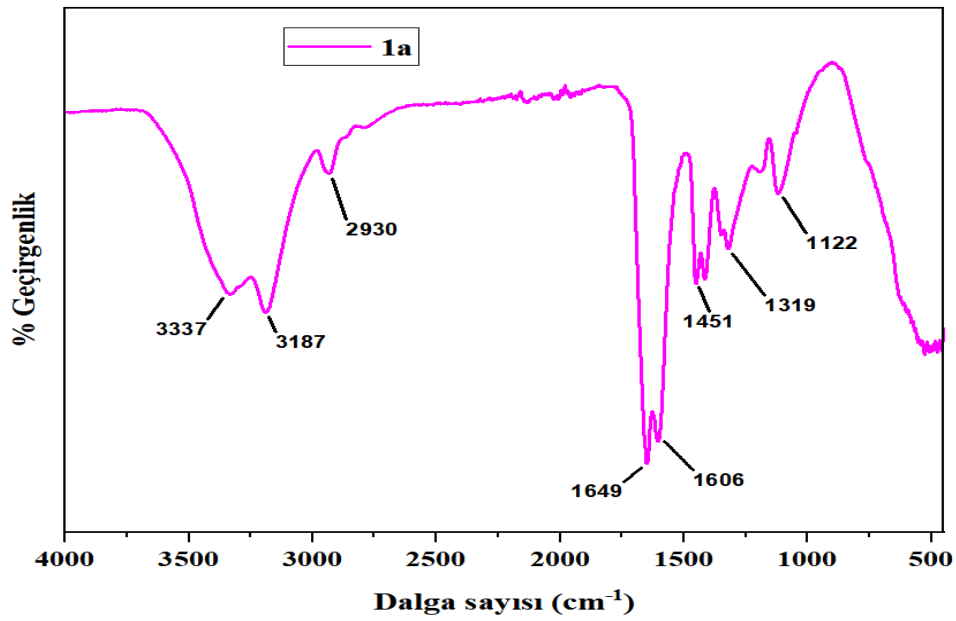
AM Hidrojeli (1a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 1 mL suda çözündürülmüş, ardından PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 1a hidrojeni küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur.

1a hidrojeninin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmış olup Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.13. 1a hidrojeninin FTIR spektrumu

1a hidrojeni için FTIR: (cm^{-1}) = 3337, 3187 (N-H); 2930, 1451, 1319 (C-H); 1649, 1606 (NH-C=O); 1122 (C-N).

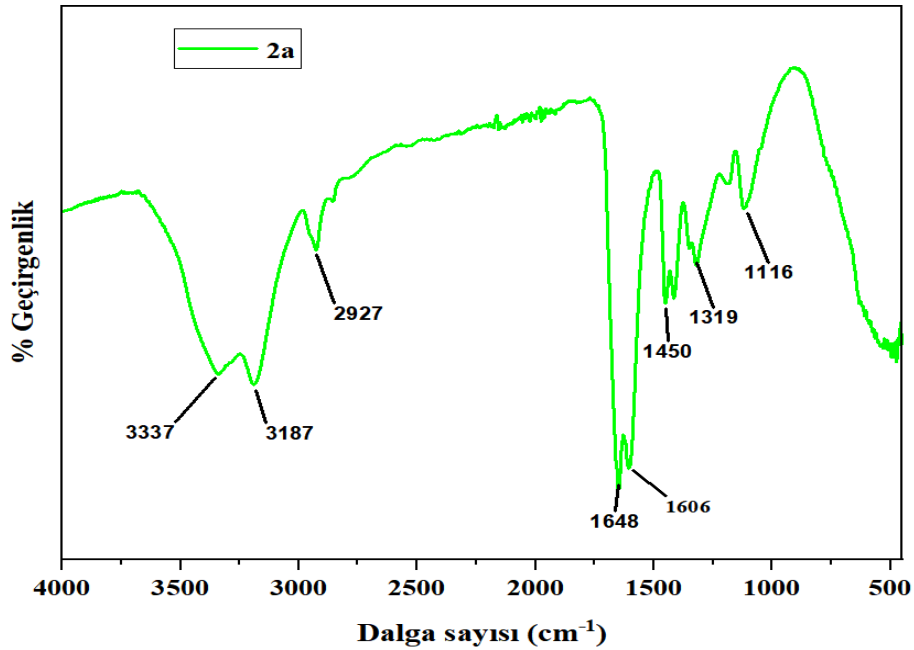
AM/CMC Hidrojeli (2a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 CMC sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL ultra saf suda çözündürülmüş, ardından üzerine %2 CMC sulu çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 2a hidrojeni küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur.

2a hidrojeninin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmış olup Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. 2a hidrojeninin FTIR spektrumu

2a hidrojel için FTIR: (cm^{-1}) = 3337, 3187 (N-H); 2927, 1450, 1319 (C-H); 1648, 1606 (NH-C=O); 1116 (C-N).

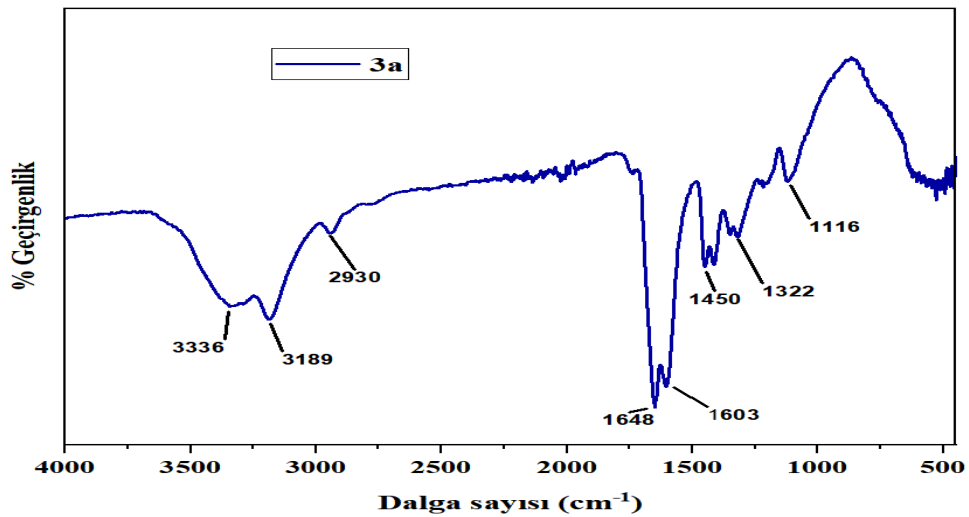
AM/HNT Hidrojeli (3a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM , %2 HNT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözdürülmüş, ardından bu çözeltiye %2 HNT sulu çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 3a hidrojel küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur.

3a hidrojelinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR ile yapılmış olup Şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.15. 3a hidrojelinin FTIR spektrumu

3a hidrojeni için FTIR: (cm^{-1}) = 3336, 3189 (N-H); 2930, 1450, 1322 (C-H); 1648, 1603 (NH-C=O); 1116 (C-N).

AM/CMC/HNT Hidrojeni (4a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 CMC sulu çözeltisi, %2 HNT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek, 0,5 mL %2 CMC sulu çözeltisi ile 0,5 mL %2 HNT sulu çözeltisinde (toplamda 1 mL) çözündürülerek AM/CMC/HNT karışımı hazırlanmıştır. Bu karışıma sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 4a hidrojeni küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur (Karadağ ve ark., 2014b).

AM/CMC/MMT Hidrojeni (5a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 CMC sulu çözeltisi, %2 MMT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

AM (1 g) monomeri, 0,5 mL %2 CMC sulu çözeltisi ile 0,5 mL %2 MMT sulu çözeltisinde (toplamda 1 mL) çözündürülerek AM/CMC/MMT çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 5a hidrojeni küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur (Karadağ ve ark., 2014b).

AM/MMT Hidrojeli (6)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 MMT sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Hidrojel 6'nın farklı oranlarda MMT kili içeren hidrojelleri sentezlenmiştir (3a-3f).

6a: MMT=%1

6b: MMT=%2

6c: MMT=%4

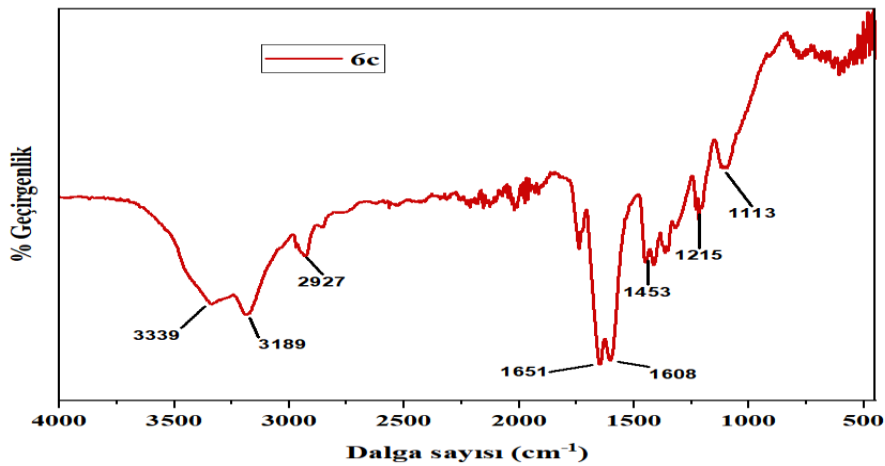
6d: MMT=%6

6e: MMT=%8

6f: MMT=%10

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişelere 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözündürülmüş, üzerine farklı oranlarda hazırlanmış MMT sulu çözeltilerinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişelerdeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. Hidrojeller küçük cam şişelerden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C'de etüvde kurutulmuştur.

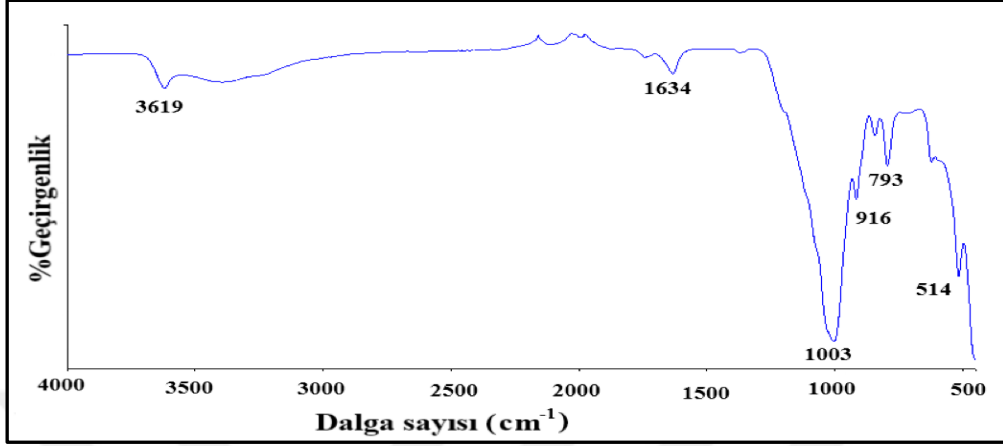
Şekil 4.16'da 6c hidrojelinin FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.16. (6c) hidrojelinin FTIR spektrumu

6c hidrojeli için FTIR: (cm⁻¹)=3339, 3189 (N-H); 2927, 1453, (C-H); 1651, 1608 (NH-C=O); 1215, 1116 (C-N).

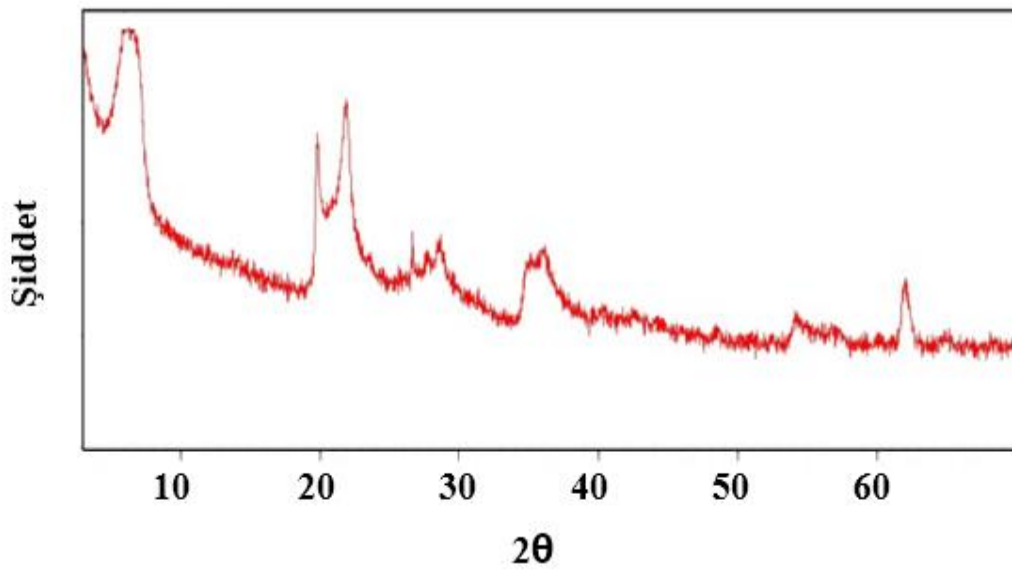
6c hidrojelinin sentezinde kullanılan MMT kilinin FTIR spektrumu Şekil 4.17’de verilirken, MMT kilinin XRD eğrisi ise Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17. MMT kilinin FTIR spektrumu

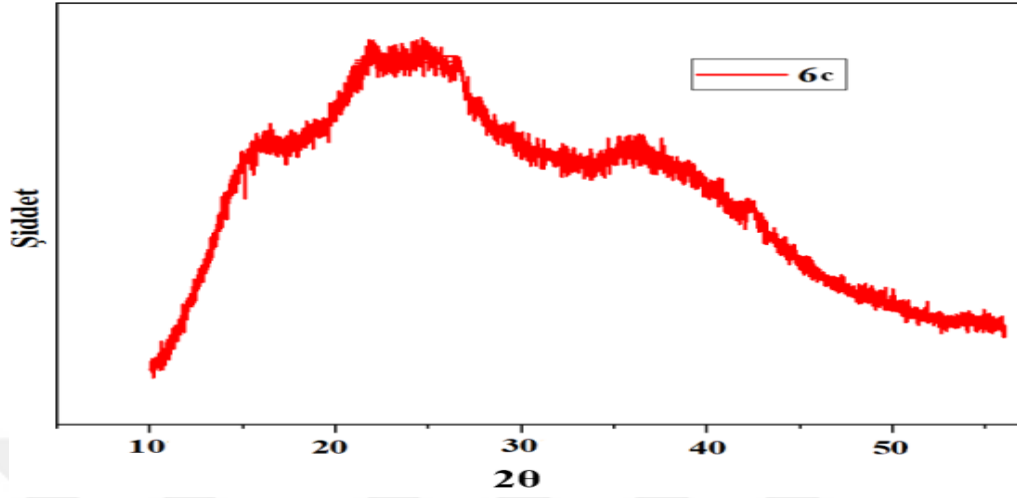
MMT kili FTIR: (cm^{-1}) = 3619, (O-H); 1634 (H-OH); 1003, 514 (Si-O); 916, 795 (Al-O).

MMT kili XRD: $2\theta = 6,5^\circ$ ($d=1,36$ nm); 20° ($d=0,45$ nm); 22° ($d=0,41$ nm) (Cankaya ve Sahin, 2019)



Şekil 4.18. MMT kilinin XRD eğrisi

Şekil 4.19’da (6c) hidrojelinin XRD spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.19. (6c) hidrojelinin XRD eğrisi

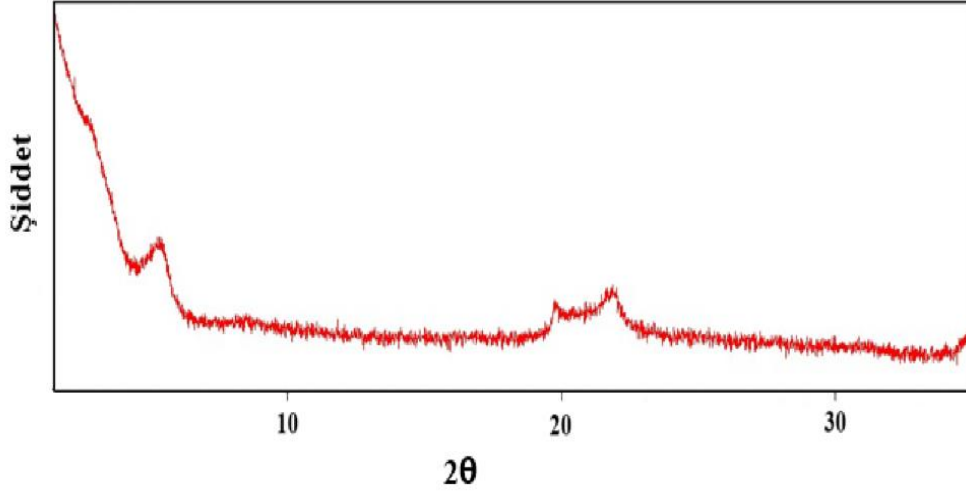
AM/C10A Hidrojeli (7a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 C10A sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözündürülmüş, üzerine C10A sulu organokili çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 7a hidrojel küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur.

Şekil 4.20’de hidrojel 7a’nın sentezinde kullanılan ve ESAN firması tarafından temin edilen C10A kilinin XRD eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.20. C10A kilinin XRD eğrisi

C10A kiline ait XRD: $2\theta=5,4^\circ$ ($d=1,64$ nm); 20° ($d=0,45$ nm); 22° ($d=0,41$ nm) (Cankaya ve Sahin, 2019)

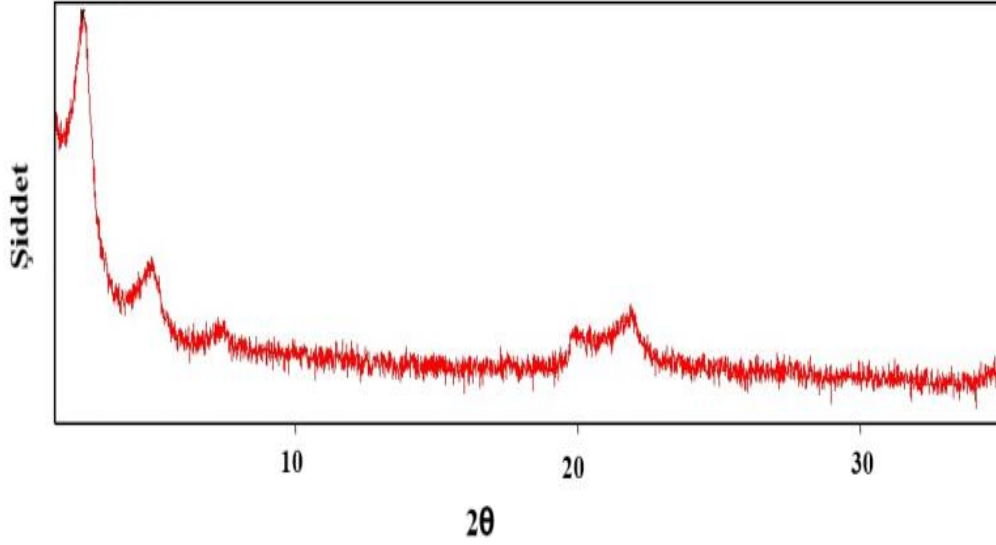
AM/C15A Hidrojeli (8a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 C15A sulu organokil çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözündürülmüş, üzerine C15A sulu organokil çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60°C 'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 8a hidrojeli küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35°C 'de etüvde kurutulmuştur.

Şekil 4.21'de hidrojel 8a'nın sentezinde kullanılan ve ESAN firması tarafından temin edilen C15A kilinin XRD eğrisi verilmiştir.



Şekil 4.21. C15A kilinin XRD eğrisi

C15A kiline ait XRD: $2\theta=3^\circ$ ($d=2,97$ nm); $4,8^\circ$ ($d=1,84$ nm); 20° ($d=0,45$ nm); 22° ($d=0,41$ nm) (Cankaya ve Sahin, 2019)

AM/C30B Hidrojeli (9a)

Kullanılan Reaktifler

1g AM, %2 C30B sulu organokil çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözdürülmüş, üzerine C30B sulu organokil çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60°C 'de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 9a hidrojeli küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35°C 'de etüvde kurutulmuştur.

AM/N28E Hidrojeli (10a)

Kullanılan Reaktifler

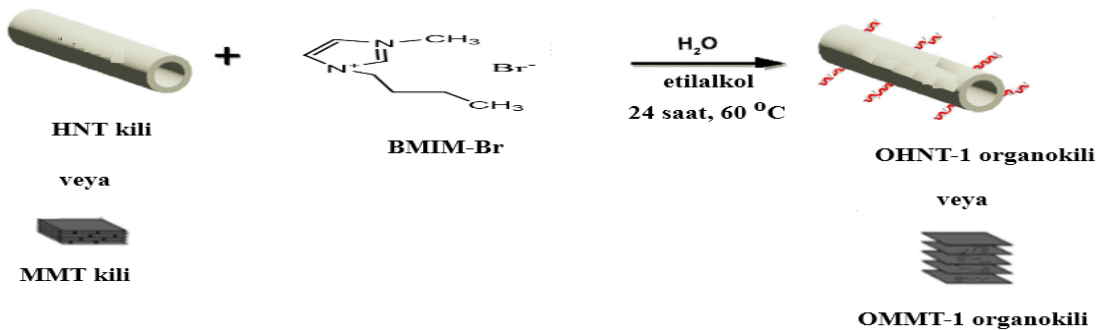
1g AM, %2 N28E sulu çözeltisi, %1 PEGDA sulu çözeltisi, %5 APS sulu çözeltisi, %1 TEMED sulu çözeltisi.

Çapı 3,2 cm ve yüksekliği 4 cm olan küçük cam şişeye 1 g AM monomeri eklenerek 0,5 mL suda çözündürülmüş, üzerine N28E sulu organokil çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Daha sonra sırasıyla PEGDA sulu çözeltisinden 0,25 mL, APS sulu çözeltisinden 0,2 mL ve TEMED sulu çözeltisinden 0,25 mL otomatik pipet ile alınarak damla damla küçük cam şişedeki karışıma karıştırarak eklenmiştir. Bu karışım 60 °C’de etüvde 1 saat ve oda koşullarında 1 gün bekletilmiştir. 10a hidrojeli küçük cam şişeden spatül ve pens yardımıyla çıkarılarak saat camına alınmış ve 7 gün 35 °C’de etüvde kurutulmuştur.

4.2.2. Organokillerin Sentezi

Organokil sentezinden önce HNT ve MMT killeri etüvde 48 saat 110 °C’de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Organokillerin sentezinde 1-bütıl-3-metil-imidazolyum bromür iyonik sıvısı (BMIM-Br) ile tetraetilamonyum bromür (TEABr) kuaterner amonyum tuzu kullanılmıştır. Organokillerin sentezi aşağıda verilmiştir.

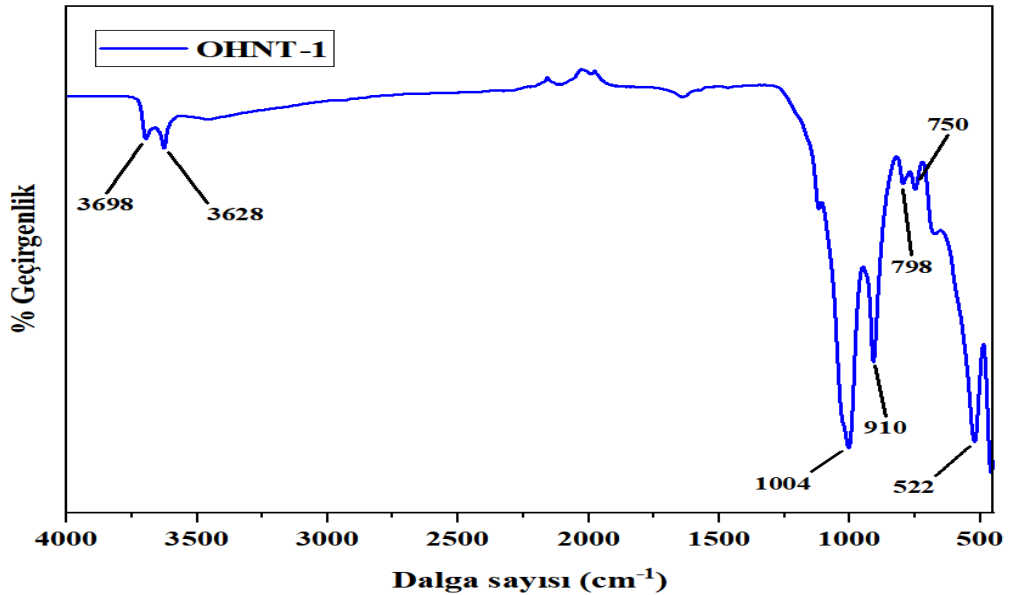
4.2.2.1. OHNT-1 ve OMMT-1 Organokillerinin Sentezi



Şekil 4.22. OHNT-1 ve OMMT-1 organokillerinin sentezi (Zeng ve ark., 2016; Çankaya ve Sökmen, 2016a)

OHNT-1 organokilinin sentezinde; 10 g kuru HNT kili, 30 mL etanol ve 40 mL saf su karışımında 1 saat oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 2,31 g (0,0105 mol) BMIM-Br, 3 mL etanolde çözüldü ve damla damla MMT kili içeren karışıma eklenerek 24 saat 60 °C’de karıştırılmıştır. Oluşan çökelek süzülerek sıcak etanol-ultra saf su karışımında yıkanmıştır. OHNT-1 organokili 48 saat 120 °C’de etüvde kurutulmuş ve porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiştir (Guo ve ark., 2010; Arora ve ark., 2011; Li ve ark., 2014). Şekil 4.22’de OHNT-1 ve OMMT-1 organokillerinin sentezi (Zeng ve ark., 2016; Çankaya ve Sökmen, 2016a) verilmiştir.

OHNT-1 organokilinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR (Şekil 4.23), XRD (Şekil 4.24) ve TGA (Şekil 4.25) ile yapılmıştır.



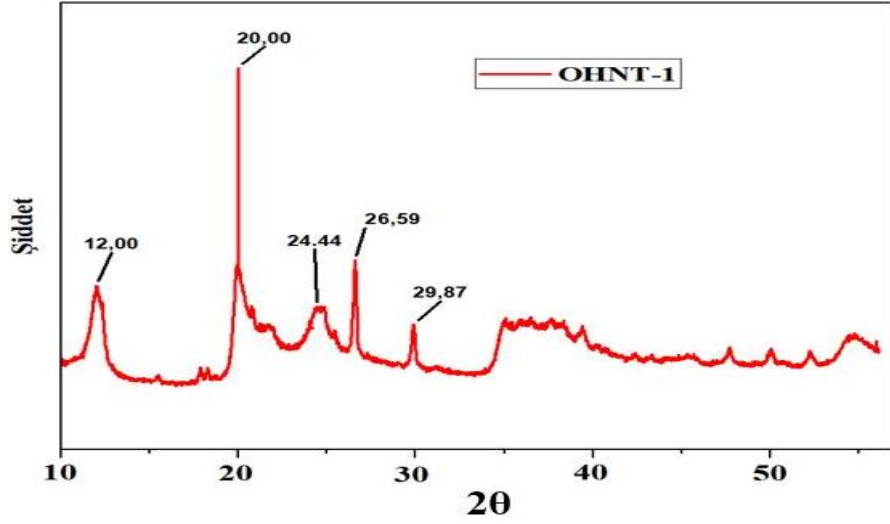
Şekil 4.23. OHNT-1 organokilinin FTIR spektrumu

OHNT-1 kili FTIR: (cm^{-1}) = 3698, 3628 (O-H); 1004, 522 (Si-O); 910, 798 (Al-O), 750 (bütil grupları), ~1000 (imidazolyum halkasındaki gruplar).

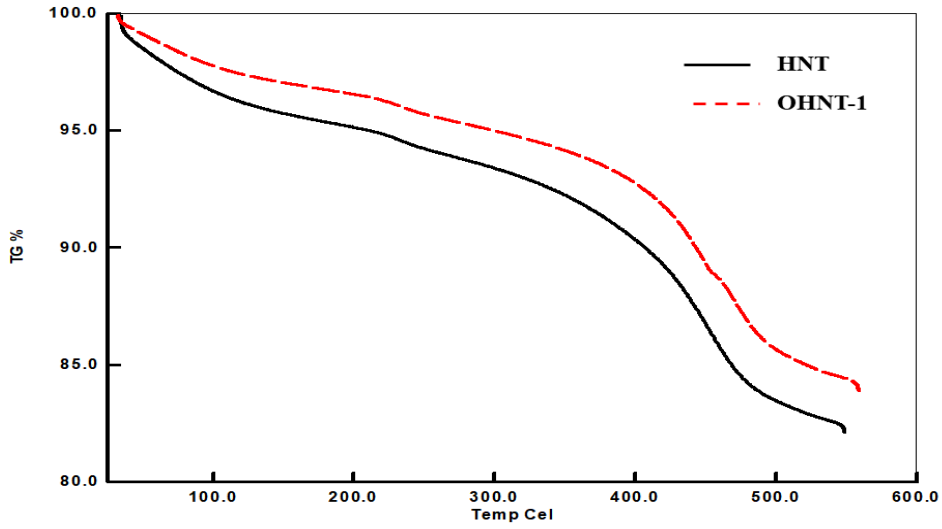
HNT kili XRD: $2\theta = 11,18^\circ$ ($d=7,94 \text{ \AA}$; $19,92^\circ$ ($d=4,53 \text{ \AA}$))

OHNT-1 kili XRD: $2\theta = 12^\circ$ ($d=7,41 \text{ \AA}$; 20° ($d=4,51 \text{ \AA}$))

OHNT-1 kili TGA: % 10’luk kütle kaybı 440 °C; %15’lik kütle kaybı 510 °C; 550 °C’deki artık %83’tür.



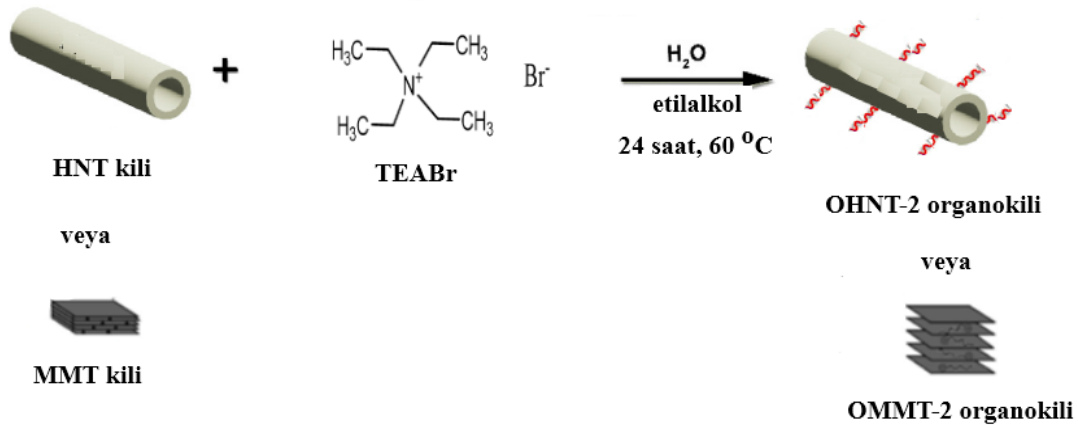
Şekil 4.24. OHNT-1 kilinin XRD eğrisi



Şekil 4.25. HNT ve OHNT-1 killerinin TGA analizleri

OMMT-1 organokilinin sentezinde; 10 g kuru MMT kili, 30 mL etanol ve 40 mL saf su karışımında 1 saat oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1,97 g (0,0089 mol) BMIM-Br iyonik sıvısı 3 mL etanolde çözüldü ve damla damla MMT kili içeren karışıma eklenerek 24 saat 60 °C’de karıştırılmıştır. Oluşan çökelek süzülerek sıcak etanol-ultra saf su karışımında yıkanmıştır. OMMT-1 kili 48 saat 120 °C’de etüvde kurutulmuş ve porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiştir (Borisover ve ark., 2010; Li ve ark., 2014).

4.2.2.2. OHNT-2 ve OMMT-2 Organokillerinin Sentezi



Şekil 4.26. OHNT-2 ve OMMT-2 organokillerinin sentezi

Şekil 4.26’da OHNT-2 ve OMMT-2 organokillerinin sentezi verilmiştir (Zeng ve ark., 2016; Çankaya ve Sökmen 2016).

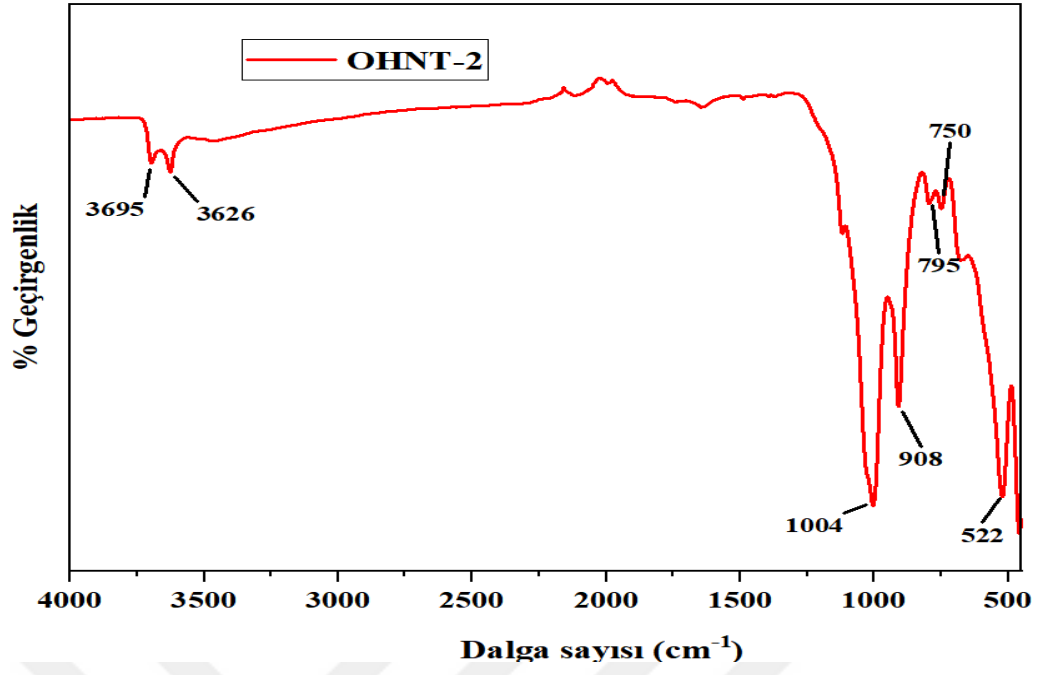
OHNT-2 organokilinin sentezinde; 10 g kuru HNT kili, 30 mL etanol ve 40 mL saf su karışımında 1 saat oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 3,94 g (0,0179 mol) TEABr modifikatörü 3 mL etanolde çözüldü ve damla damla MMT kili içeren karışıma eklenerek ve 24 saat 60 °C’de karıştırılmıştır. Oluşan çökelek süzülerek sıcak etanol-ultra saf su karışımında yıkanmıştır. OHNT-2 kili 48 saat 120 °C’de etüvde kurutulmuş ve porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiştir (Borisover ve ark., 2010; Arora ve ark., 2011).

OHNT-2 organokilinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR (Şekil 4.27), XRD (Şekil 4.28) ve TGA (Şekil 4.29) ile yapılmıştır.

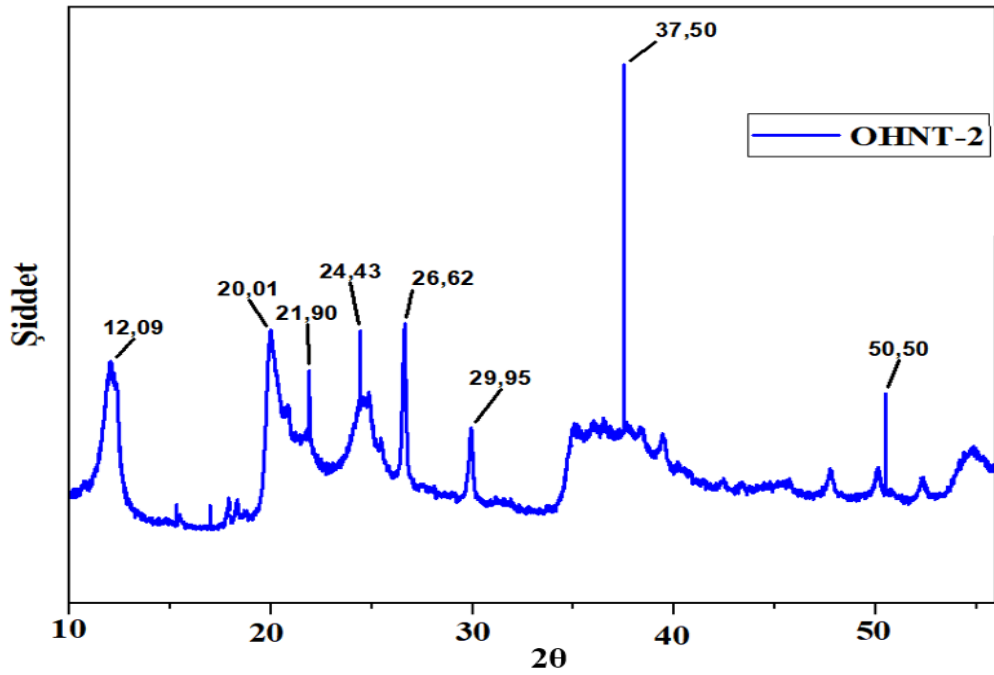
OHNT-2 kili FTIR: (cm^{-1}) = 3695, 3626 (O-H); 1004, 522 (Si-O); 910, 795 (Al-O); 750 (etil grupları), ~1000 (C-N).

HNT kili XRD: $2\theta=11,18^\circ$ ($d=7,94 \text{ \AA}$; $19,92^\circ$ ($d=4,53 \text{ \AA}$)

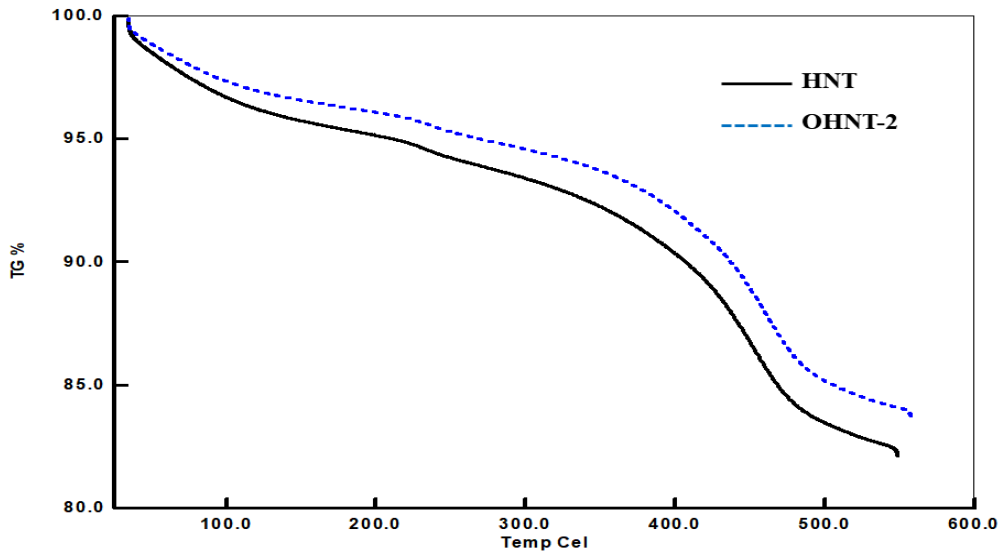
OHNT-2 kili XRD: $2\theta=12,09^\circ$ ($d=7,38 \text{ \AA}$; $20,01^\circ$ ($d=4,50 \text{ \AA}$); $37,50^\circ$ ($d=2,54 \text{ \AA}$); $50,50^\circ$ ($d=1,99 \text{ \AA}$).



Şekil 4.27. OHNT-2 organokilinin FTIR spektrumu



Şekil 4.28. OHNT-2 organokilinin XRD eğrisi



Şekil 4.29. HNT ve OHNT-2 killerinin TGA analizleri

OMMT-2 organokilinin sentezinde; 10 g kuru MMT kili, 30 mL etanol ve 40 mL saf su karışımında 1 saat oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1,89 g (0,0089 mol) TEABr modifikatörü 3 mL etanolde çözüldü ve damla damla MMT kili içeren karışıma eklenerek ve 24 saat 60 °C’de karıştırılmıştır. Oluşan çökelek süzülerek sıcak etanol-ultra saf su karışımında yıkanmıştır. OMMT-2 kili 48 saat 120 °C’de etüvde kurutulmuş ve porselen havanda dövülerek toz haline getirilmiştir (Borisover ve ark., 2010; Arora ve ark., 2011).

4.3. Hidrojellerin Adsorpsiyon Çalışmaları

Hidrojellerin metal adsorpsiyonunda Cu^{+2} ve Cr^{+6} iyonları kullanılmıştır. Bunun için $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ metal tuzları kullanılmıştır. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için 1×10^{-1} M (24970 mg/L) stok çözeltisi ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ için 1×10^{-3} M (294,19 mg/L) stok çözeltisi hazırlanmıştır. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltisinin konsantrasyonu 0,005M (1000 mg/L)’dir. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan metal çözeltileri stok çözeltilerin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için 790 nm, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ için 301 nm (Sarakinou ve ark., 2020) ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ için 349 nm dalga boyunda okutularak konsantrasyona karşı absorbas değerleri elde edilmiştir. Okunan absorbas değerleri grafiğe geçirilerek, doğrusal kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, ardından, hidrojeller 25°C’de metal çözeltilerinde adsorpsiyon dengesine ulaşana kadar bekletilmiştir. Çözelti fazında

adsorplanmadan kalan Cu(II) ve Cr(VI) miktarı UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Adsorbanın %Ads değerleri Denklem 4.1’de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Korkmaz, 2014; Grabka ve ark., 2015).

$$\%Ads = \frac{(A_0 - A_e)}{A_0} \times 100 = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Denklem 4.1})$$

A₀: Çözeltinin adsorbanla temas etmeden önce UV’de okunan absorbens değeri

A_e: Çözeltinin adsorbanla temas ettikten sonra UV’de okunan absorbens değeri

C₀: Cu(II) ve Cr(VI) çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonu (M veya mg/L)

C_e: Adsorbanla temas sonrası çözeltide kalan Cu(II) ve Cr(VI) konsantrasyonu (M veya mg/L)

Sentezlenen hidrojel adsorbanların Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarını tutma kapasitesi (q_e) Denklem 4.2’de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Ekinci ve İlter, 2021; Kaşgöz ve ark., 2001).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Denklem 4.2})$$

Burada;

q_e : Adsorban üzerinde dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g)

C₀ : Cu(II) ve Cr(VI) çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonu (M veya mg/L)

C_e : Adsorbanla temas sonrası çözeltide kalan Cu(II) ve Cr(VI) konsantrasyonu (M veya mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (L)

m : Adsorbanın kütlesi (g)

4.3.1. Hidrojellerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

1x10⁻¹, 1x10⁻², 1x10⁻³, 1x10⁻⁴ M 10 mL’lik balon jöjelerde CuSO₄.5H₂O çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin maksimum absorbens yaptığı dalga boyunun belirlenmesi için 200-800 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır. Adsorpsiyon ölçümlerinde kullanılacak maksimum dalga boyu CuSO₄.5H₂O için 790 nm olarak belirlenmiştir (Sökmen ve Çankaya, 2023; Kaya, 2019), UV-Vis spektrofotometre cihazında çalışılacak konsantrasyon aralığının

belirlenmesi için 1×10^{-1} M'lık stok çözelti hazırlanmış ve diğer çözeltiler $M_1 V_1 = M_2 V_2$ formülü kullanılarak seyreltme işleminde kullanılacak stok çözeltinin miktarının belirlenmesinden sonra balon jode hazırlanmıştır.

M₁: Başlangıçtaki çözeltinin konsantrasyonu

V₁: Başlangıçtaki çözeltinin hacmi

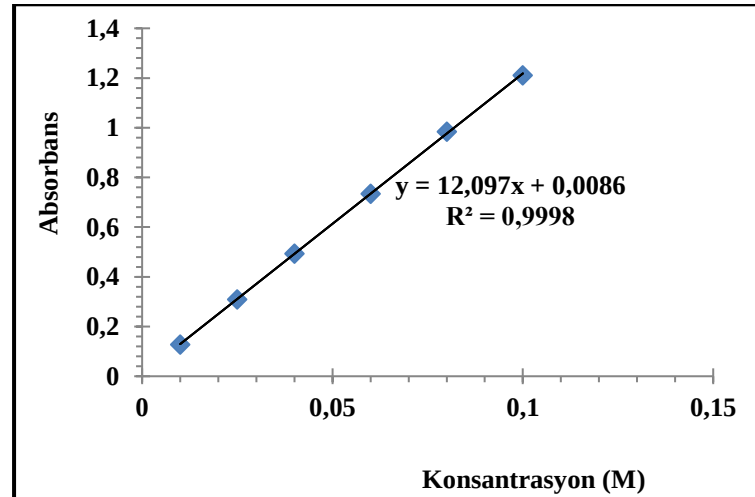
M₂: Seyreltmeden sonraki çözeltinin konsantrasyonu

V₂: Seyreltmeden sonraki toplam hacim

Şekil 4.30'da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği verilmiştir. Bu kalibrasyon grafiğine ait veriler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ için kalibrasyon grafiği verileri

Konsantrasyon (M)	Absorbans
1×10^{-2}	0,128
$2,5 \times 10^{-2}$	0,309
4×10^{-2}	0,494
6×10^{-2}	0,735
8×10^{-2}	0,985
1×10^{-1}	1,211



Şekil 4.30. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.3'te AMPS monomeri içermeyen hidrojellerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerindeki adsorpsiyon koşulları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Cu(II) adsorpsiyon çalışmasında kullanılan hidrojeller ve adsorpsiyon koşulları

CuSO ₄ .5H ₂ O		Cu(NO ₃) ₂			
Kullanılan adsorban	Adsorpsiyon şartları	Kullanılan adsorban	Adsorpsiyon şartları	Kullanılan adsorban(Farklı oranlarda AMPS)	Adsorpsiyon şartları
Hidrojel 1a	25 °C pH=4,50 0,08 M (5083,2 mg/L) 50 mL 24 saat	Hidrojel 1a	25 °C pH=1 0,0016 M (300 mg/L) 50 mL 24 saat	Hidrojel 1a	25 °C pH=1 0,0016 M (300 mg/L) 50 mL 24 saat
Hidrojel 2a		Hidrojel 2a		Hidrojel 1b	
Hidrojel 3a		Hidrojel 3a		Hidrojel 1c	
Hidrojel 4a		Hidrojel 4a		Hidrojel 1d	
Hidrojel 5a		Hidrojel 5a			
Hidrojel 6b		Hidrojel 6b			

Çizelge 4.4'te farklı miktarlarda AMPS monomeri içeren hidrojellerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki adsorpsiyon koşulları verilmiştir.

Çizelge 4.4. AMPS içeren hidrojellerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki adsorpsiyon koşulları

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
Kullanılan adsorban	Kullanılan adsorban	Kullanılan adsorban	Kullanılan adsorban	Adsorpsiyon şartları
Hidrojel 1a	Hidrojel 2a	Hidrojel 3a	Hidrojel 4a	25 °C pH=4,50 0,025M (1588 mg/L) 50 mL 1 saat
Hidrojel 1b	Hidrojel 2b	Hidrojel 3b	Hidrojel 4b	
Hidrojel 1c	Hidrojel 2c	Hidrojel 3c	Hidrojel 4c	
Hidrojel 1d	Hidrojel 2d	Hidrojel 3d	Hidrojel 4d	
Hidrojel 1e	Hidrojel 2e	Hidrojel 3e	Hidrojel 4e	

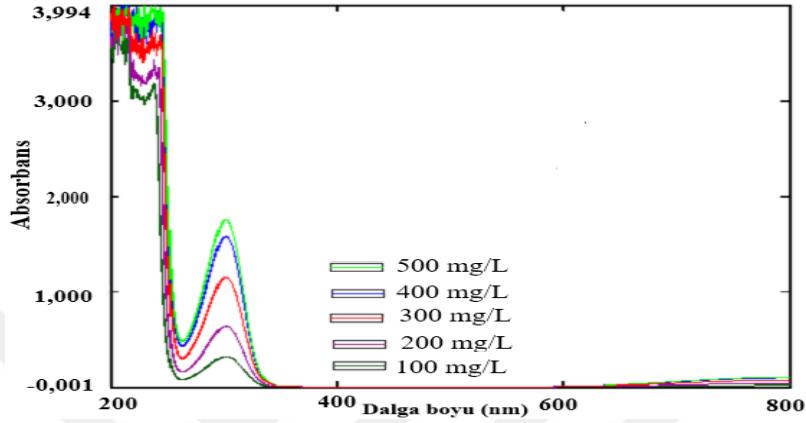
Hidrojellerin Cu(II) metal çözeltisindeki şişmiş görüntüleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir (Sökmen ve Çankaya, 2023).



Şekil 4.31. Hidrojellerin kuru ve Cu(II) metal çözeltisindeki şişmiş görüntüleri

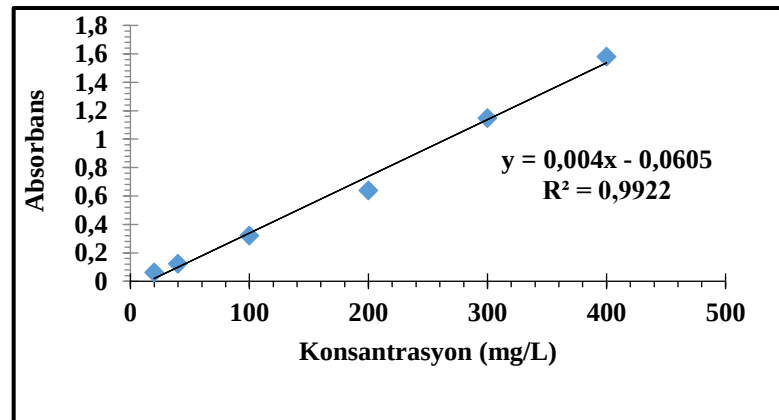
4.3.1.1. Hidrojellerin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Adsorpsiyon Çalışmaları

Şekil 4.32’de farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 301 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.32. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu

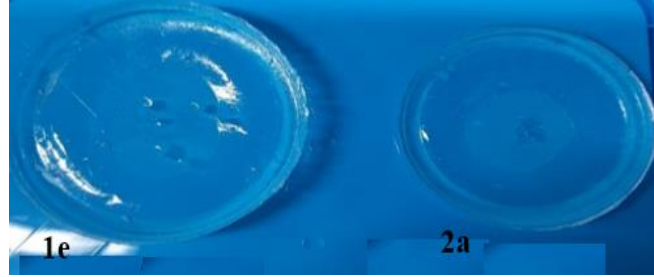
Şekil 4.33’te $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği verilmiştir (Sökmen ve Çankaya, 2023).



Şekil 4.33. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği

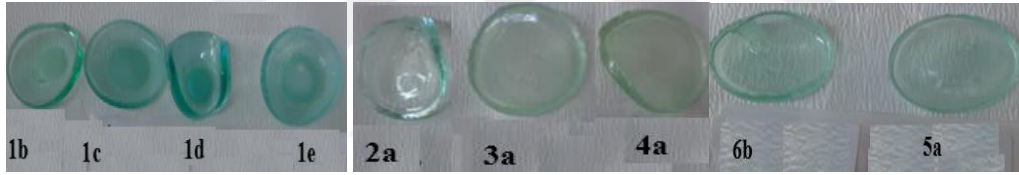
Şekil 4.34’te 1e ve 2a hidrojellerinin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sulu çözeltisinde 24 saat kaldıktan sonraki şişmiş görüntüleri verilmiştir. pH=1’de AMPS içeren 1e hidrojelinin daha çok şiştiği

gözlemlenmiştir. 24 saat sonunda hidrojelde herhangi bir parçalanma gözlenmemiştir. AMPS miktarı 300 mg olan hidrojeller Cu(II) çözeltilerinde 24 saat bekletildiğinde, hidrojel bünyesine daha fazla metalli su çekerek parçalanmış ve deformasyona uğramıştır. Bu yüzden bu hidrojeller için Cu(II) adsorpsiyon çalışması yapılmamıştır.



Şekil 4.34. 1e ve 2a hidrojellerinin Cu(NO₃)₂ çözeltisinde şişmiş görüntüleri

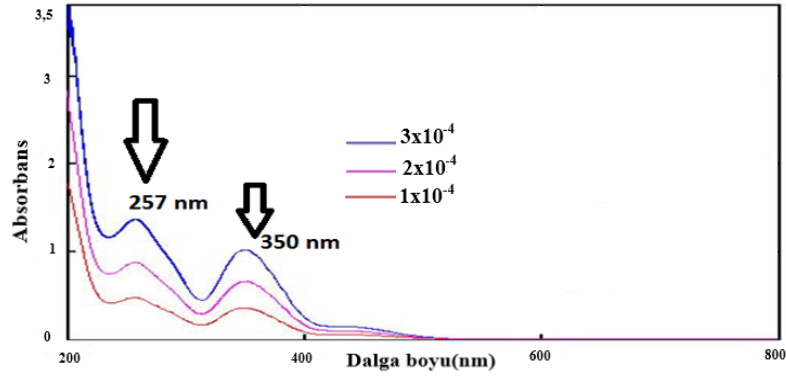
Şekil 4.35'te farklı türdeki hidrojellerin Cu(NO₃)₂ iyonlarını adsorplamış görüntüsü verilmiştir.



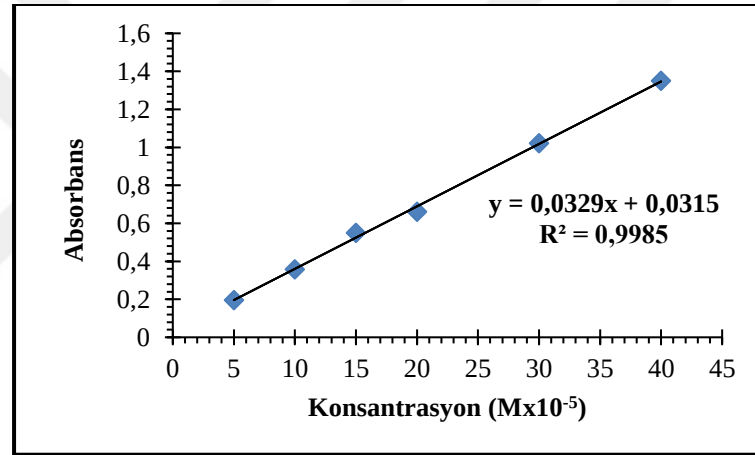
Şekil 4.35. Farklı türdeki hidrojellerin Cu(NO₃)₂ iyonlarını adsorplamış görüntüsü

4.3.2. Hidrojellerin Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

1×10^{-4} , 2×10^{-4} ve 3×10^{-4} M konsantrasyonlarda hazırlanan K₂Cr₂O₇ çözeltisi için 200-800 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmış ve cihazdan elde edilen grafik Şekil 4.36'da verilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan K₂Cr₂O₇ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği Şekil 4.37'de verilirken, bu grafiğe ait veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.36. $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin UV-Vis dalga boyunun belirlenmesi grafiği



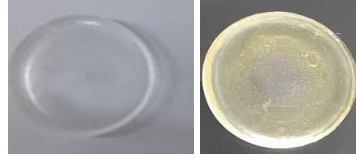
Şekil 4.37. $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometredeki kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.5. $K_2Cr_2O_7$ adsorpsiyonu için kalibrasyon grafiği verileri

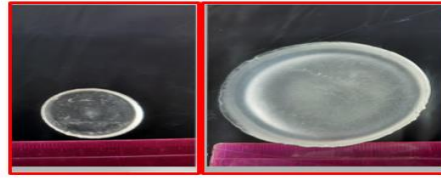
Konsantrasyon ($M \times 10^{-5}$)	Absorbans
5	0,196
10	0,357
15	0,549
20	0,661
30	1,022
40	1,349

6b hidrojelinin kuru ve $3 \times 10^{-4} M$ Cr(VI) iyonlarını adsorplamış görüntüsü Şekil 4.38’de

ve, 6c hidrojelinin kuru ve $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Cr(VI) çözeltisinde şişmiş görüntüsü Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.38. (6b) hidrojelinin kuru ve Cr(VI) iyonlarını adsorplamış görüntüsü



Şekil 4.39. (6c) hidrojelinin kuru ve Cr(VI) çözeltisinde şişmiş görüntüsü

Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılan hidrojeller ve adsorpsiyon koşulları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Cr(VI) adsorpsiyonu için kullanılan hidrojeller ve adsorpsiyon koşulları

K ₂ Cr ₂ O ₇					
Kullanılan adsorban	Adsorpsiyon şartları	Kullanılan adsorban	Adsorpsiyon şartları	Kullanılan adsorban(Farklı oranlarda %MMT)	Adsorpsiyon şartları
Hidrojel 1a	25 °C pH=5,5 30x10 ⁻⁵ M(15,60 mg/L) 50 mL 24 saat	Hidrojel 6b	25 °C pH=5,5 30x10 ⁻⁵ M(15,60 mg/L) 50 mL 24 saat	Hidrojel 6a	25 °C pH=5,5 30x10 ⁻⁵ M(15,60 mg/L) 50 mL 24 saat
Hidrojel 2a		Hidrojel 7a		Hidrojel 6b	
Hidrojel 3a		Hidrojel 8a		Hidrojel 6c	
Hidrojel 4a		Hidrojel 9a		Hidrojel 6d	
Hidrojel 5a		Hidrojel 10a		Hidrojel 6e	
Hidrojel 6b				Hidrojel 6f	

Cr(VI) çözeltisinde adsorplanmayan Cr(VI) iyonlarının derişimi UV-Vis spektrofotometrede 350 nm’de (Bozkurt, 2009) ölçölmüştür. Yapılan çalışmalarda Cr(VI) adsorpsiyonu en çok olan hidrojel türü 6b olduğu belirlenmiştir. Daha sonra 6b hidrojel ile ticari olarak modifiye edilen 7a, 8a, 9a ve 10a hidrojellerinin Cr(VI) adsorpsiyonu ölçölmüş ve Cr(VI) adsorpsiyonu en çok olan 6b hidrojel i içerisindeki %MMT kil miktarı değıştirilerek Cr(VI) adsorpsiyonu ölçölmüştür. Hidrojel 6c’nin Cr(VI) adsorpsiyonu en yüksek çıktığı için bu hidrojel için pH (1,5-9) ve başlangıç konsantrasyonu 1×10^{-5} - 30×10^{-5} M (0,52-15,60 mg/L) etkisi araştırılmıştır.

4.3.3. Organokillerin Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.3.1. Organokillerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

Organokillerin Cu(II) adsorpsiyon çalışması için 0,1M (24962 mg/L) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisi kullanılmıştır. Diğer çözeltiler bu stok çözeltinin seyreltilmesiyle elde edilmiştir. OHNT-1, OHNT-2, OMMT-1 ve OMMT-2 killerinden 0,1’er g alınmış ve 25 °C; pH=4,5; 0,08M (5083,2 mg/L); 15 mL Cu(II) çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Çözeltide organokil tarafından adsorplanmayan Cu(II) iyonları derişimi UV-Vis spektrofotometrede 790 nm’de ölçölmüştür. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. OHNT-1 ve OHNT-2 organokillerin Cu(II) adsorpsiyonu %1’den küçük olduğundan bu organokiller için ileri bir çalışma yapılmamıştır. OMMT-1 ve OMMT-2 organokilleri için adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu çalışmaları yapılmıştır.

4.3.3.2. Organokillerin Cr(VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

Organokillerin Cr(VI) adsorpsiyon çalışması için $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sulu çözeltisi kullanılmıştır. OHNT-1, OHNT-2, OMMT-1 ve OMMT-2 killerinden 0,1’er g alınmış ve 25 °C; pH=4,5; 1×10^{-4} M (5,2 mg/L); 15 mL Cr(VI) çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Çözeltide adsorplanmayan Cr(VI) iyonlarının derişimi UV-Vis spektrofotometrede 350 nm’de (Bozkurt ve ark., 2009) ölçölmüştür. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

4.4. Hidrojellerin MDA-MB-231 Meme Kanseri Hücre Hattı Çalışması

Hücre çalışması için, RPMI-1640 hücre kültürü, Fetal Bovine Serum (FBS), Tripsin-EDTA ve Fosfat tamponu (PBS) kullanılmıştır. 0, 60 ve 300 mg AMPS içeren 12 tane hidrojel (1a, 1b, 1f; 2a, 2b, 2f; 3a, 3b, 3f; 4a, 4b, 4f) RPMI-1640 hücre kültürü besiyerinde 24 saat bırakılarak hidrojellerin suya doyması ve şişmesi sağlanmıştır.

Yeteri kadar şişen hidrojeller 5; 250; 1000 µL'lik ölçekler kullanılarak MDA-MB-231 meme kanseri hücrelerine aktarılmıştır. Bu aktarım sonucunda hidrojeller 72 saat 37°C'lik etüvde bekletilmiştir ve hücre kültür besiyeri azalan hidrojellere besiyer eklenmiş ve kameralı mikroskop kullanılarak fotoğrafları çekilmiştir.

Hidrojellerin hücre hattı çalışması Kırşehir Ahi Evran Üniversitesinde yapılmıştır. RPM-1640 Medium hücre kültürü Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. İn vitro olarak yapılan bu çalışmada numunelerin sitotoksitesini değerlendirmek için XTT ((2,3-bis(2-metoksi-4-nitro-5-sülfofenil)-2H-tetrazolyum-5-karboksianilid) testi yapılmıştır. Bu çalışmada hücresel çalışma için CO₂ inkübatörü (Nüve EC 160, Türkiye), laminar akımlı kabin (Nüve MN 090, Türkiye), inverted mikroskop (BAB, Türkiye) ve mikroskop kamerası (Leica, Almanya) kullanılmıştır. Numunelerdeki MDA-MB-231 hücrelerinin canlılığı, Elisa okuyucusu kullanılarak her bir numunenin absorbansının 500 nm'de ölçülmesiyle incelenmiştir (Sökmen ve ark., 2023).

5. BULGULAR

5.1. Hidrojellerin Karakterizasyonu

5.1.1. Hidrojellerin FTIR Karakterizasyonu

AMPS içeren 1b, 1e, 2e, 3e, 4e hidrojellerinin FTIR spektrumları Bölüm 4'te sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.5, Şekil 4.8 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

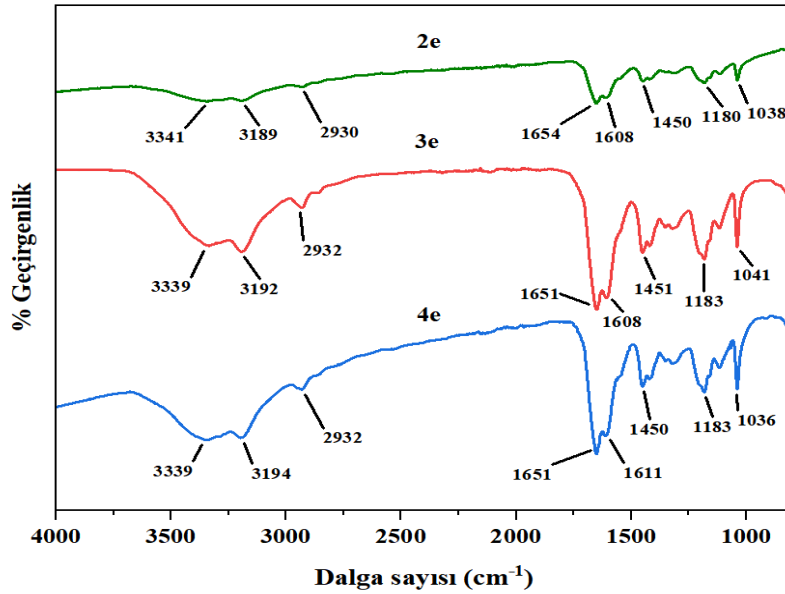
Şekil 4.2'de 1b ve 1e hidrojellerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumunda 1b hidrojeline AMPS miktarı 60 mg olup S=O gerilme titreşimleri 1041 cm^{-1} 'de pik verirken, 1e hidrojeline AMPS miktarı 240 mg olup, AMPS'ye ait S=O piki 1039 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Hidrojellerdeki AMPS oranı arttıkça bu pikin keskinliğinin de arttığı gözlemlenmiştir. 1b hidrojeline akrilamitten kaynaklı N-H piki $3339\text{--}3189\text{ cm}^{-1}$ 'de; amide bağlı karbonil piki 1651 cm^{-1} 'de pik vermiştir. 1e hidrojeline akrilamitten kaynaklı N-H piki $3337, 3192\text{ cm}^{-1}$ 'de; karbonil piki 1649 cm^{-1} de pik vermiştir.

Şekil 4.6'da verilen CMC biyopolimerinin FTIR spektrumunda: $3264, 3026\text{ cm}^{-1}$ 'de (OH); $2930, 709\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H); $1589, 1739\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=O); 1054 cm^{-1} 'de (C-O-C) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir (Gökmen ve ark., 2015). Şekil 4.5'te 2e hidrojelinin FTIR spektrumunda $3341, 3189\text{ cm}^{-1}$ (N-H); $2930, 1450\text{ cm}^{-1}$ (C-H); $1654, 1608\text{ cm}^{-1}$ (NH-C=O); 1180 cm^{-1} (C-N); 1038 cm^{-1} 'de (S=O) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir. 2e hidrojeline CMC biyopolimer miktarı %2 oranında kullanıldığından, CMC'ye ait karakteristik pikler tam olarak gözlemlenememiştir.

Şekil 4.9'da HNT kilinin FTIR spektrumunda $3695, 3623\text{ cm}^{-1}$ (O-H); $1003, 522\text{ cm}^{-1}$ (Si-O); $910, 795\text{ cm}^{-1}$ (Al-O) fonksiyonel gruplarına aittir. Şekil 4.8'de 3e hidrojelinin FTIR spektrumunda: $3339, 3192\text{ cm}^{-1}$ (N-H); $2932, 1451\text{ cm}^{-1}$ (C-H); $1651, 1608\text{ cm}^{-1}$ (NH-C=O); 1183 cm^{-1} (C-N); 1041 cm^{-1} (S=O) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir. 3e hidrojelinin $3339, 3192\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş pikler, AM ve AMPS hidrojellerinin yapısında bulunan N-H pikleri ile HNT kilinde bulunan $3695\text{ ve }3623\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen OH gruplarının titreşimsel piklerinin birleşmesinden kaynaklanmıştır.

Şekil 4.12’de 4e hidrojelinin FTIR spektrumunda gözlemlenen pikler: 3339, 3194 cm^{-1} (N-H); 2932, 1450 cm^{-1} (C-H); 1651, 1611 cm^{-1} (NH-C=O); 1183 cm^{-1} (C-N); 1036 cm^{-1} (S=O) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir.

Şekil 5.1’de 240 mg AMPS monomeri içeren 2e, 3e, 4e hidrojellerinin FTIR spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.1. 2e, 3e, 4e hidrojellerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

AMPS içermeyen 1a, 2a, 3a, 6c hidrojellerinin FTIR spektrumları Bölüm 4’te sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmiştir.

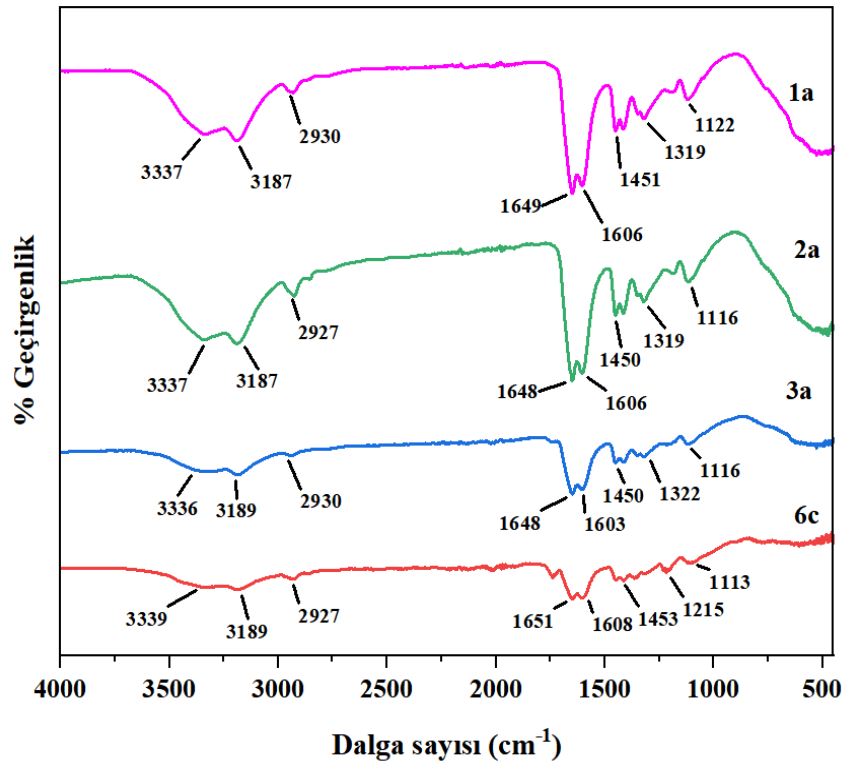
Şekil 4.13’te 1a hidrojelinin FTIR spektrumunda: 3337, 3187 cm^{-1} (N-H); 2930, 1319 cm^{-1} (C-H); 1649, 1606 cm^{-1} (NH-C=O); 1122 cm^{-1} de (C-N) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir.

Şekil 4.14’te 2a hidrojelinin FTIR spektrumunda: 3337, 3187 cm^{-1} (N-H); 2927, 1450, 1319 cm^{-1} (C-H); 1648, 1606 cm^{-1} (NH-C=O); 1116 cm^{-1} (C-N) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir. 2a hidrojelinde %2 oranında CMC miktarı kullanılmış olsa da; CMC’ye ait karbonil grubunun (C=O) 1606 cm^{-1} de gözlemlendiğini söyleyebiliriz. Poliakrilamitten gelen N-H gerilme piki ile alifatik C-H piki, CMC’den gelen OH gerilme piki birleşerek, 3337, 3187 ve 2927 cm^{-1} ’de pik oluşturmuştur.

Şekil 4.15'te 3a hidrojelinin FTIR spektrumunda: 3336, 3189 cm^{-1} (N-H); 2930, 1450, 1322 cm^{-1} (C-H); 1648, 1603 cm^{-1} (NH-C=O); 1116 cm^{-1} de (C-N) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir. 3a hidrojelinin sentezinde %2 oranında HNT kili kullanıldığından kile ait karakteristik pikler FTIR spektrumunda gözlemlenememiş olup, 1a hidrojeline benzer pikler verdiği Şekil 5.2'de gösterilen karşılaştırmalı FTIR spektrumunda görülmektedir. Hem AM, hemde HNT'ye ait karakteristik piklerin aynı bölgelerde yer alması, piklerin net bir şekilde belirlenmesini ve yorumlanmasını zorlaştırmaktadır.

Şekil 4.17'de MMT kilinin FTIR spektrumunda O-H pikinin 3619 cm^{-1} 'de, H-OH piki 1634 cm^{-1} ; 1003, 514 cm^{-1} Si-O pikine; 916, 795 Al-O pikine aittir. Şekil 4.16'da, 6c hidrojelinin FTIR spektrumunda: 3339, 3189 cm^{-1} (N-H); 2927, 1453 cm^{-1} (C-H); 1651, 1608 cm^{-1} (NH-C=O); 1215, 1116 cm^{-1} de (C-N) fonksiyonel grupları gözlemlenmektedir. %2 oranında MMT kili kullanıldığı için, MMT'ye ait net karakteristik pikler gözlemlenememiş ve 1a hidrojeline benzer pikler gözlemlenmiştir.

Şekil 5.2'de AMPS monomeri içermeyen 1a, 2a, 3a ve 6c hidrojellerinin FTIR spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.2. 1a, 2a, 3a ve 6c hidrojellerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

5.1.2. (6c) Hidrojelinin XRD Analizi

Şekil 4.18’de ESAN firmasından temin edilen MMT kiline ait karakteristik piklerin $2\theta=6,5^\circ$; 20° ; 22° olduğu tespit edilmiştir. Kil tabakaları arasındaki uzaklık (d) ve 2θ açıları Denklem 3.1’de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.19’da AM/MMT(%4) (6c) hidrojeline ait XRD spektrumunda, MMT kiline ait $2\theta=6,5^\circ$ ’deki pikin kaybolması ve $2\theta=20^\circ$; 22° ’deki keskin piklerin şiddetinin azalması 6c hidrojelinin sentezlendiğini göstermiştir.

5.2. Killerin Karakterizasyonu

5.2.1. Killerin FTIR Karakterizasyonu

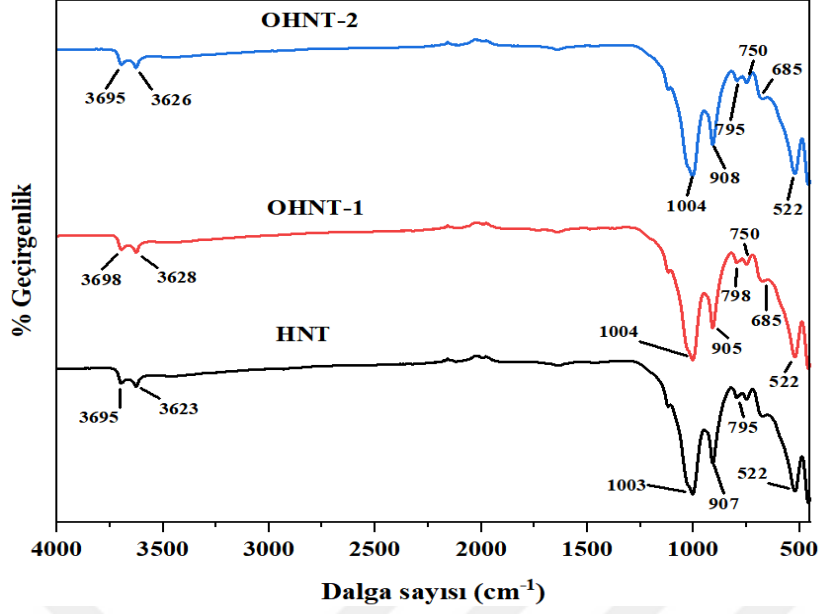
HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin spektroskopik karakterizasyonu FTIR spektroskopi yöntemi ile yapılmış olup bu çalışmaya ait FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.23 ve Şekil 4.27’de verilmiştir.

Şekil 4.9’da ESAN HNT kilinin FTIR spektrumunda 1003 cm^{-1} Si-O gerilme ve 522 cm^{-1} pikleri Si-O’nun eğilme titreşimine, 910 cm^{-1} ve 795 cm^{-1} de Al-O pikine, 3695 cm^{-1} ve 3623 cm^{-1} deki pikler ise O-H gruplarının titreşimine aittir.

Şekil 4.23’te verilen OHNT-1 organokilinin FTIR spektrumunda 3698 ve 3628 cm^{-1} deki pikler O-H titreşimine, 1004 ve 522 cm^{-1} deki pikler Si-O titreşimlerine, 910 ve 798 cm^{-1} deki pikler Al-O titreşimine, 750 cm^{-1} deki pik bütıl gruplarına, $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ deki pik imidazolyum halkasındaki fonksiyonel gruplarına aittir.

Şekil 4.27’de verilen OHNT-2 organokilinin FTIR spektrumunda, 3695 ve 3626 cm^{-1} deki pikler HNT kilinin O-H titreşimine, 1004 ve 522 cm^{-1} deki pikler Si-O titreşimlerine, 910 ve 795 cm^{-1} deki pikler Al-O titreşimine, 750 cm^{-1} deki pik etil gruplarına $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ deki pik C-N gruplarına aittir.

Şekil 5.3’te HNT ve organo-HNT killerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.3. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

5.2.2. Killerin XRD Analizleri

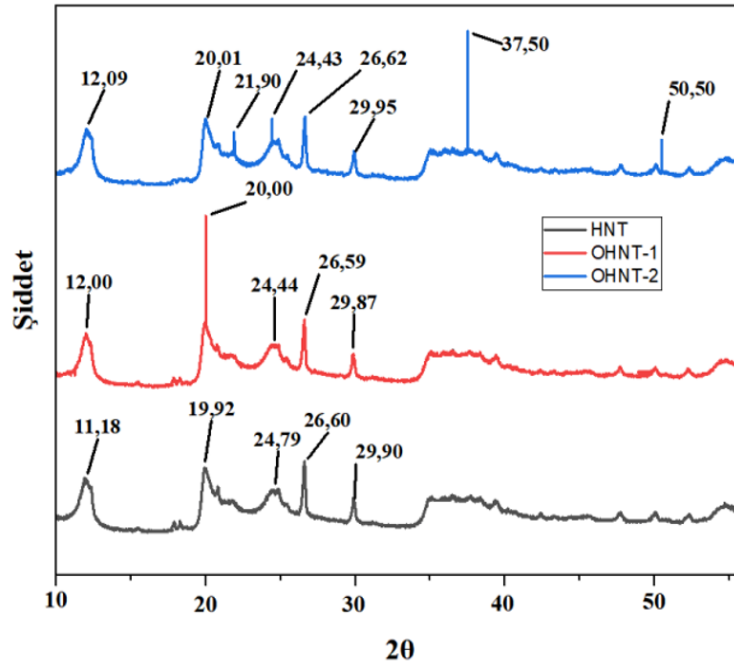
HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin spektroskopik karakterizasyonu XRD spektroskopik yöntemi ile yapılmış olup bu çalışmaya ait XRD eğrileri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.24 ve Şekil 4.28’de verilmiştir.

Şekil 4.10’da HNT kilinin XRD eğrisinden keskin piklerin 2θ açıları ile tabakalar arası uzaklık (d) için sırasıyla şu sonuçlar bulunmuştur: $2\theta=11,18^\circ$ ($d=7,94 \text{ \AA}$); $19,92^\circ$ ($d=4,53 \text{ \AA}$).

Şekil 4.24’te OHNT-1 kilinin XRD eğrisinden keskin piklerin 2θ açıları ile tabakalar arası uzaklık (d) için sırasıyla şu sonuçlar bulunmuştur: $2\theta=12^\circ$ ($d=7,41 \text{ \AA}$); 20° ($d=4,51 \text{ \AA}$).

Şekil 4.28’de OHNT-2 kilinin XRD eğrisinden keskin piklerin 2θ açıları ile tabakalar arası uzaklık (d) için sırasıyla şu sonuçlar bulunmuştur: $2\theta=12,09^\circ$ ($d=7,38 \text{ \AA}$); $20,01^\circ$ ($d=4,51 \text{ \AA}$); $37,50^\circ$ ($d=2,54 \text{ \AA}$); $2\theta=50,50^\circ$ ($d=1,99 \text{ \AA}$).

Şekil 5.4’te HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin karşılaştırmalı XRD eğrisi verilmiştir.



Şekil 5.4. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin karşılaştırmalı XRD eğrisi

5.2.3. CMC'nin Termal Analiz Sonucu

Şekil 4.6'da CMC biyopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı 245 °C; %50'lik kütle kaybı 403 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 287 °C olarak belirlenmiştir.

5.2.4. Killerin Termal Analiz Sonuçları

HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin spektroskopik karakterizasyonu TGA analiz yöntemi ile yapılmış olup bu çalışmaya ait TGA analiz spektrumları Şekil 4.11, Şekil 4.25 ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

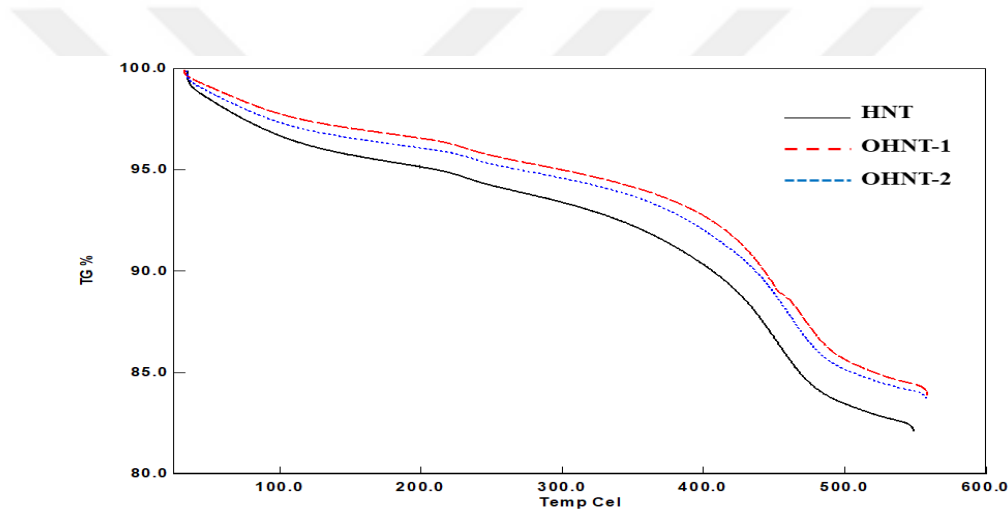
HNT kilinin Çizelge 5.1'deki verilen termal analizi incelendiğinde 300 °C'deki kütle kaybı %7; 350 °C'deki kütle kaybı %8; 400 °C'deki kütle kaybı %10; 450 °C'deki kütle kaybı %13'tür. HNT kilinin 405 °C'de %10'luk, 465 °C'de %15'lik kısmı bozunmuştur. 500 °C'deki artık %84, 550 °C'deki artık ise %82'dir. Şekil 4.11'de verilen HNT kilinin maksimum bozunma sıcaklığı 453 °C olarak tespit edilmiştir.

OHNT-1 organokilinin termal analiz sonucu Çizelge 5.1'de verilmiştir. 300 °C'deki kütle kaybı %5; 350 °C'deki kütle kaybı %6; 400°C'deki kütle kaybı %7,5; 450 °C'deki kütle kaybı %11'dir. 440 °C'de %10'luk, 510'de °C %15'lik kısmı bozunmuştur. 500 °C'deki artık

%86, 550 °C'deki artık ise %83'dür. Şekil 4.25'te HNT ve OHNT-1 killerin karşılaştırmalı TGA analiz grafiği verilmiş olup, OHNT-1 kilinin termal kararlılığının arttığı tespit edilmiştir.

OHNT-2 organokilinin termal analiz sonucu Çizelge 5.1'de verilmiştir. 300 °C'deki kütle kaybı %6; 350 °C'deki kütle kaybı %7; 400 °C'deki kütle kaybı %8,5; 450 °C'deki kütle kaybı %11'dir. 433 °C'de %10'luk, 500 °C'de %15'lik kısmı bozunmuştur. 500 °C'deki artık %85, 550 °C'deki artık ise %83'dür. Şekil 4.29'da HNT ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı TGA analiz grafiği verilmiş olup, OHNT-2 kilinin termal kararlılığının arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.5'te HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı TGA analiz grafikleri verilirken, Çizelge 5.1'de HNT ve organo-HNT killerin termal analiz sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 5.5. HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 killerin karşılaştırmalı TGA analizleri

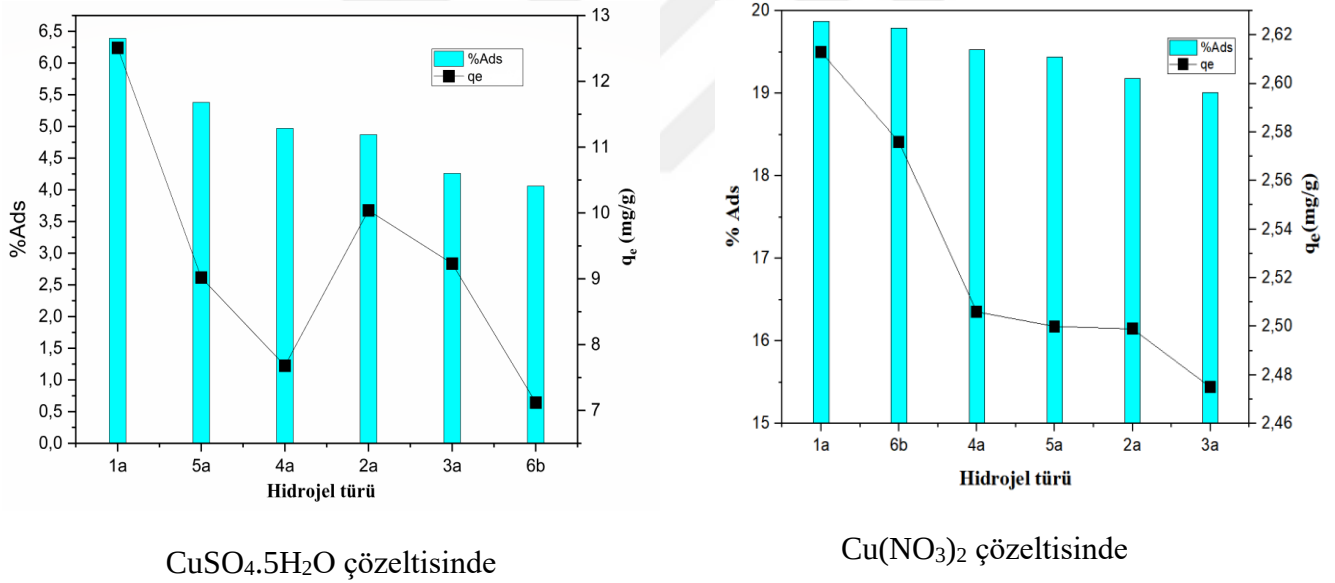
Çizelge 5.1. HNT kili ile OHNT-1 ve OHNT-2 organokillerinin termal analiz sonuçları

Kil türü	%10 Kütle Kaybı (°C)	%15 Kütle Kaybı (°C)	% Kütle Kaybı (300 °C)	% Kütle Kaybı (350 °C)	% Kütle Kaybı (400 °C)	% Kütle Kaybı (450 °C)	%Artık (500 °C)	%Artık (550 °C)
HNT	405	465	7	8	10	13	84	82
OHNT-1	440	510	5	6	7,5	11	86	83
OHNT-2	433	500	6	7	8,5	11	85	83

5.3. Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

5.3.1. Hidrojellerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

1a, 2a, 3a, 4a, 5a, 6b hidrojelleri sentezlenmiş ve bu hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonu için 25 °C; pH=4,5; 0,08M (5083,2 mg/L); 50 mL CuSO₄.5H₂O ve 25 °C; pH=1; 0,0016M (300 mg/L); 50 mL Cu(NO₃)₂ çözeltileri kullanılmıştır. Hidrojeller 24 saat Cu(II) çözeltilerinde bekletilmiş ve kalan Cu(II) çözeltisi dekante edilmiş ve UV-Vis spektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. %Ads ve q_e, Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.6’da farklı türdeki hidrojellerin CuSO₄.5H₂O ve Cu(NO₃)₂ çözeltilerindeki %Ads ve q_e grafikleri gösterilirken, bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.2’de verilmiştir.



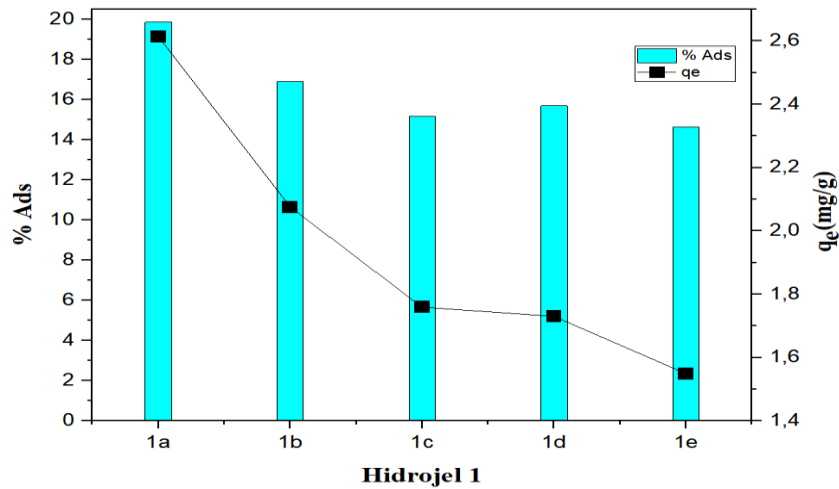
Şekil 5.6. Farklı türdeki hidrojellerin CuSO₄.5H₂O ve Cu(NO₃)₂ çözeltilerindeki %Ads ve q_e grafikleri

Çizelge 5.2. Farklı türdeki hidrojellerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerindeki %Ads ve q_e verileri

Hidrojinin adı ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 5083,2 mg/L; pH=4,5; 24 saat; 50 mL)	%Ads	q_e (mg/g)	Hidrojinin adı ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 300 mg/L; pH=1; 24 saat; 50 mL)	%Ads	q_e (mg/g)
AM/AMPS(0)=1a	6,39	14,241	AM/AMPS(0)=1a	19,87	2,613
AM/CMC/MMT/AMPS(0)=5a	5,38	11,724	AM/MMT/AMPS(0)=6b	19,79	2,576
AM/CMC/HNT/AMPS(0)=4a	4,97	10,872	AM/CMC/HNT/AMPS(0)=4a	19,53	2,506
AM/CMC/AMPS(0)=2a	4,87	10,674	AM/CMC/MMT/AMPS(0)=5a	19,44	2,500
AM/HNT/AMPS(0)=3a	4,26	9,406	AM/CMC/AMPS(0)=2a	19,18	2,499
AM/MMT/AMPS(0)=6b	4,06	8,957	AM/HNT/AMPS(0)=3a	19,01	2,475

AMPS Miktarının Etkisi

Hidrojellere eklenen farklı miktardaki AMPS'nin $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için 25 °C; 0,0016M (300 mg/L); pH=1; 50 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonra çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.7'de hidrojel türüne karşı %Ads ve q_e grafiği verilirken (Sökmen ve Çankaya, 2023), bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.3'de gösterilmiştir.

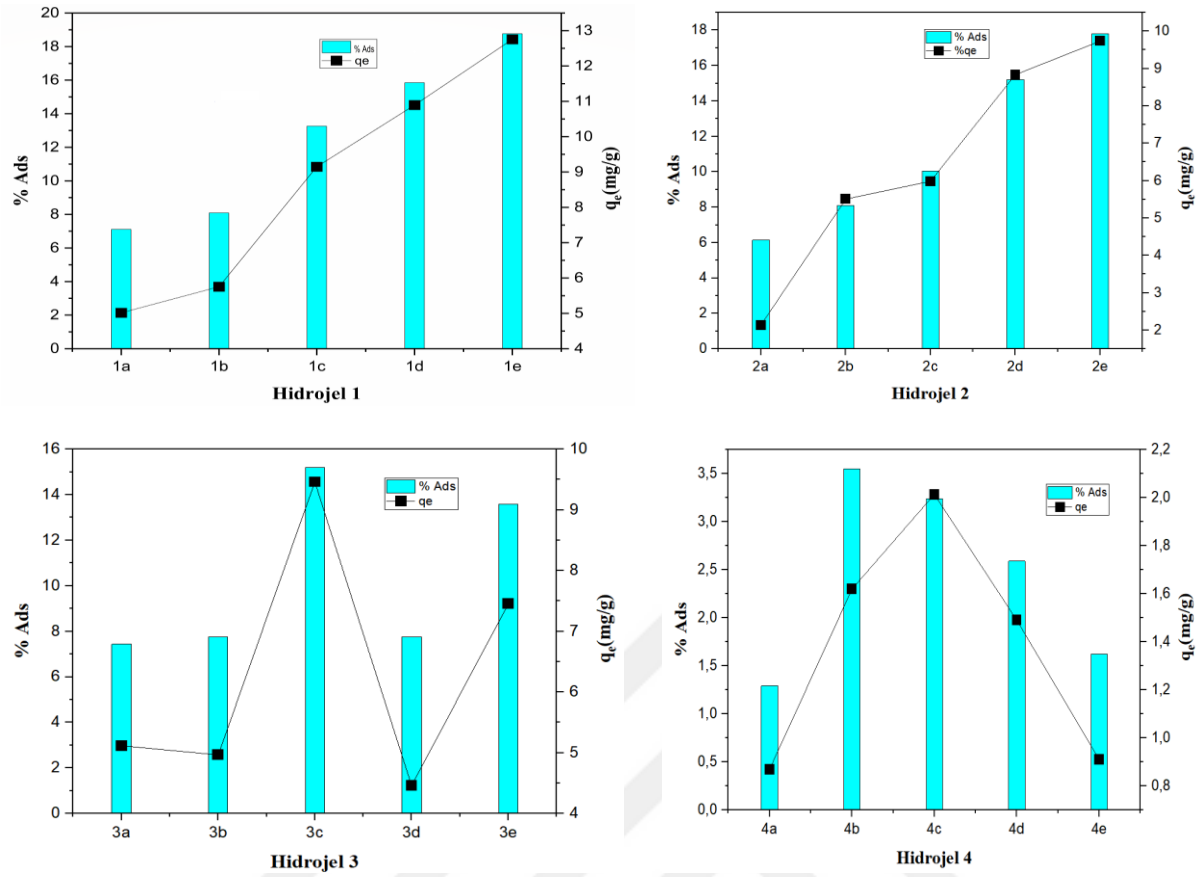


Şekil 5.7. Hidrojel 1'in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki %Ads ve q_e grafiği

Çizelge 5.3. Hidrojel 1'in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisindeki %Ads ve q_e verileri

Hidrojinin adı	%Ads	q_e (mg/g)
AM/AMPS(0)=1a	19,87	2,614
AM/AMPS(60)=1b	16,91	2,075
AM/AMPS(120)=1c	15,18	1,759
AM/AMPS(180)=1d	15,69	1,730
AM /AMPS(240)=1e	14,64	1,549

Hidrojel 1, 2, 3 ve 4'ün $\text{Cu}(\text{II})$ adsorpsiyonuna AMPS monomerinin etkisinin belirlenmesi için 25 °C; 0,025M (1588 mg/L); pH=4,5; 50 mL $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde 1 saat bekletilmiştir. 1 saat sonra çözeltide kalan metal iyon konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.8'de farklı miktarda AMPS içeren hidrojellerin (1, 2, 3, 4)'ün $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki %Ads ve q_e grafikleri verilirken (Sökmen ve Çankaya, 2023), bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.4'te gösterilmiştir. 300 mg AMPS içeren hidrojeller $\text{Cu}(\text{II})$ çözeltisinde çok şiştiği için parçalanarak $\text{Cu}(\text{II})$ çözeltisinde dağıldığından UV cihazında ölçümü alınamamıştır.



Şekil 5.8. Hidrojellerin (1, 2, 3, 4) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki %Ads ve q_e grafikleri

Çizelge 5.4. Farklı türdeki hidrojellerin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki %Ads ve q_e değerleri

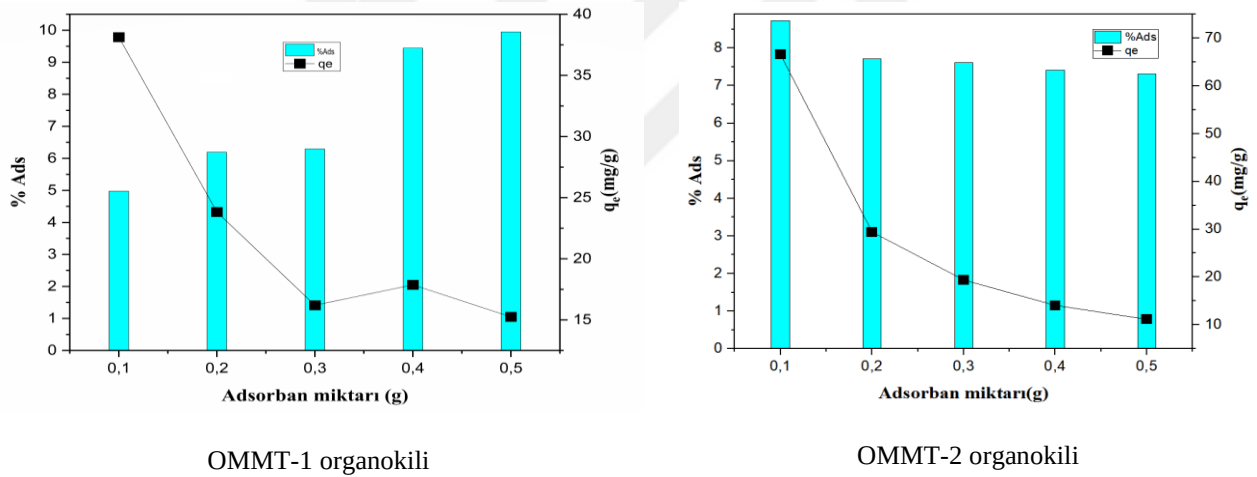
Hidrojinin adı	%Ads	q_e (mg/g)	Hidrojinin adı	%Ads	q_e (mg/g)
AM/AMPS(0)=1a	7,11	5,014	AM/CMC/AMPS(0)=2a	6,14	2,138
AM /AMPS(60)=1b	8,09	5,753	AM /CMC/AMPS(60)=2b	8,09	5,507
AM /AMPS(120)=1c	13,26	9,149	AM /CMC/AMPS(120)=2c	10,03	5,986
AM /AMPS(180)=1d	15,85	10,895	AM /CMC/AMPS(180)=2d	15,21	8,836
AM /AMPS(240)=1e	18,77	12,755	AM /CMC/AMPS(240)=2e	17,79	9,736
AM /HNT/AMPS(0)=3a	7,44	5,116	AM/CMC/HNT/AMPS(0)=4a	1,29	0,869
AM /HNT/AMPS(60)=3b	7,76	4,966	AM/CMC/HNT/AMPS(60)=4b	3,55	1,620
AM /HNT/AMPS(120)=3c	15,21	9,461	AM/CMC/HNT/AMPS(120)=4c	3,24	2,014
AM /HNT/AMPS(180)=3d	7,76	4,459	AM/CMC/HNT/AMPS(180)=4d	2,59	1,490
AM /HNT/AMPS(240)=3e	13,59	7,454	AM/CMC/HNT/AMPS(240)=4e	1,62	0,910

5.3.2. Killerin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

5.3.2.1. MMT Killerinin Cu(II) Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorban Miktarının Etkisi

OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini belirlemek için 0,08M (5083 mg/L);15 mL, pH=4,5 Cu(II) çözeltilerine 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinden ilave edilerek 25 °C’de 24 saat bekletilmiştir. Şekil 5.9’da adsorban miktarına karşı %Ads ve q_e grafiği verilirken, Çizelge 5.5’te bu çalışmanın verileri gösterilmiştir. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.9. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri

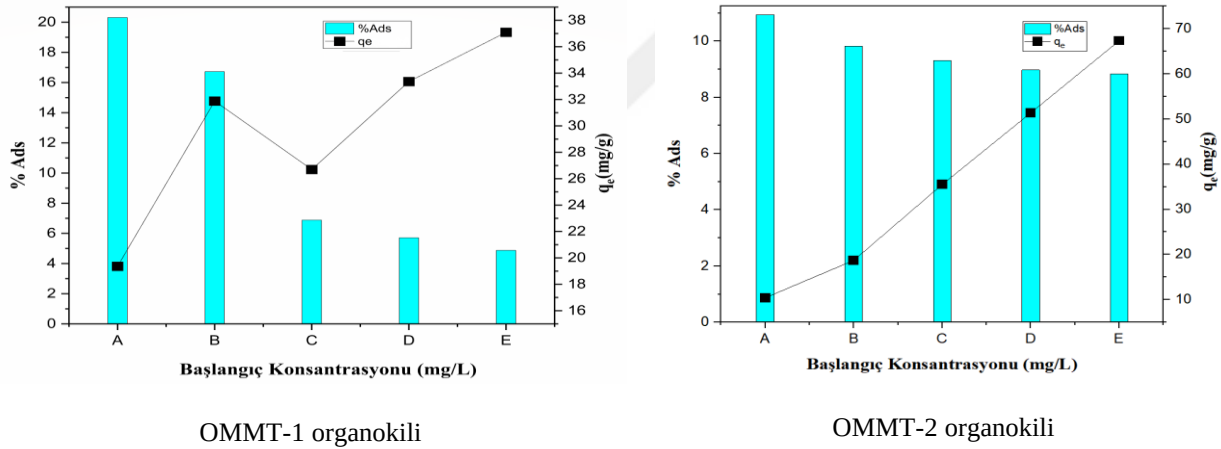
Çizelge 5.5. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri

OMMT-1 organokili			OMMT-2 organokili		
Adsorban miktarı (g)	%Ads	q_e (mg/g)	Adsorban miktarı (g)	%Ads	q_e (mg/g)
0,1	4,975	38,124	0,1	8,730	66,717
0,2	6,193	23,827	0,2	7,280	29,546

0,3	6,294	16,203	0,3	7,650	19,380
0,4	9,442	17,870	0,4	7,530	14,296
0,5	9,949	15,249	0,5	7,400	11,246

Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisini belirlemek için, 0,1g organokil; 15 mL; pH=4,5; 1×10^{-2} , 2×10^{-2} , 4×10^{-2} , 6×10^{-2} , 8×10^{-2} M (635,4; 1270,8; 2541,6; 3812,4; 5083,2 mg/L) farklı konsantrasyonlarda Cu(II) çözeltilerinde; 25 °C’de; 24 saat bekletilmiştir. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.10’da OMMT-1 organokilinin farklı konsantrasyonlardaki %Ads ve q_e grafiği verilirken, Çizelge 5.6’da bu çalışmanın verileri sunulmuştur.



Şekil 5.10. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkileri (A:635,4; B:1270,8; C:2541,6; D:3812,4; E:5083,2 mg/L)

5.3.2.2. OMMT-1 ve OMMT-2 Organokillerinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları

OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, Harkins-Jura izotermelerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge

5.6 ve Çizelge 5.7’de OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin ait Cu(II) adsorpsiyon izoterm verileri sunulmuştur.

Çizelge 5.6. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm verileri

%Ads	C_0 M (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	$1/C_e$ (L/mg)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	$1/q_e$ (g/mg)	$1/q_e^2$	C_e/q_e (g/L)	ϵ^2
20,31	0,01 (635,4)	501,97	6,219	0,001992	2,700678	20,015	2,996	0,0500	0,002496	54,29	0,002365
16,73	0,02 (1270,8)	1054,76	6,961	0,000948	3,023154	32,406	3,478	0,0309	0,000952	61,23	0,000536
6,88	0,04 (2541,6)	2363,68	7,768	0,000423	3,373589	26,688	3,284	0,0375	0,001404	64,93	0,000107
5,71	0,06 (3812,4)	3596,36	8,188	0,000278	3,555863	32,406	3,478	0,0309	0,000952	67,58	0,000046
4,87	0,08 (5083,2)	4835,39	8,484	0,000207	3,684432	37,171	3,616	0,0269	0,000724	68,81	0,000026

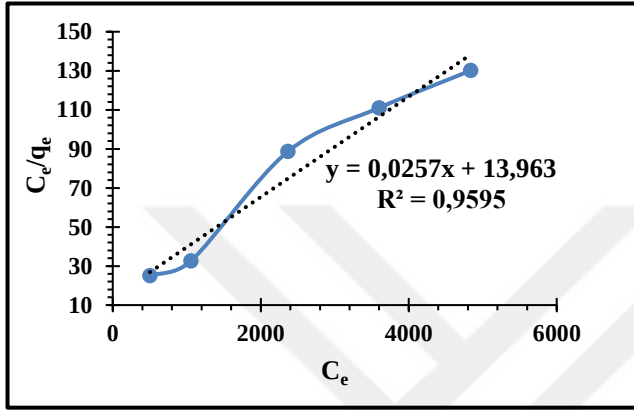
Çizelge 5.7. OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm verileri

%Ads	C_0 M (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	$1/C_e$ (L/mg)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	$1/q_e$ (g/mg)	$1/q_e^2$	C_e/q_e (g/L)	ϵ^2
10,94	0,01 (635,4)	565,90	6,219	0,001767	2,752740	10,425	2,996	0,0500	0,009201	25,08	0,002365
9,82	0,02 (1270,8)	1146,03	6,961	0,000873	3,059196	18,715	3,478	0,0309	0,002855	32,55	0,000454
9,31	0,04 (2541,6)	2304,93	7,768	0,000434	3,362658	35,500	3,284	0,0375	0,000793	88,57	0,000112
8,98	0,06 (3812,4)	3470,06	8,188	0,000288	3,540337	51,351	3,478	0,0309	0,000379	110,98	0,000050
8,83	0,08 (5083,2)	4634,23	8,484	0,000216	3,665978	67,346	3,616	0,0269	0,000220	130,08	0,000028

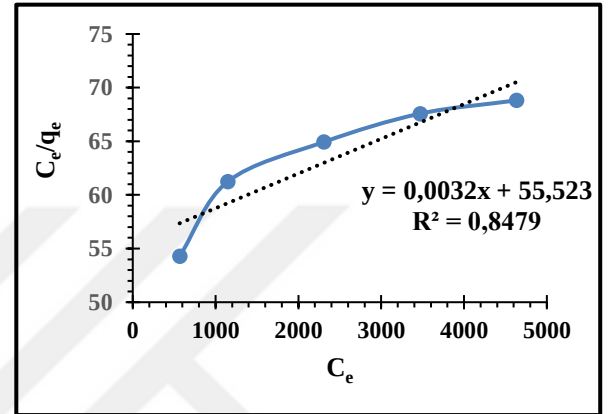
Langmuir İzotermi

Şekil 5.11’de OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi verilirken, Çizelge 5.8’de bu organokillerin Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitleri verilmiştir. Çalışmanın Langmuir modeline uyup uymadığının belirlenmesi için R_L sabiti hesaplamalarında Denklem 3.3’te verilen eşitlik kullanılmıştır. Langmuir Tip1 izoterminde verilen sabitler Denklem 3.4’te verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.12’de verilen grafiklerde $1/b.q_m$ ifadesi kesme noktasına, $1/q_m$ değeri ise eğime eşittir. Elde edilen eğim ve kesme noktası değerlerinden Langmuir Tip1 sabitleri hesaplanmıştır. Langmuir Tip2 izotermine verilen sabitler Denklem 3.5’te verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.12’de verilen grafiklerde $1/b.q_m$ ifadesi eğime, $1/q_m$ ifadesi kesme noktasına eşittir.

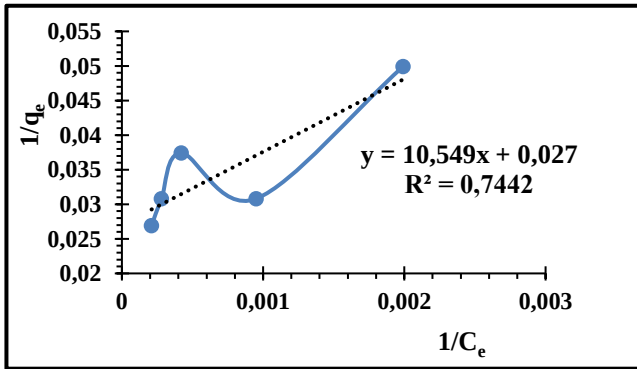


OMMT-1 organokili

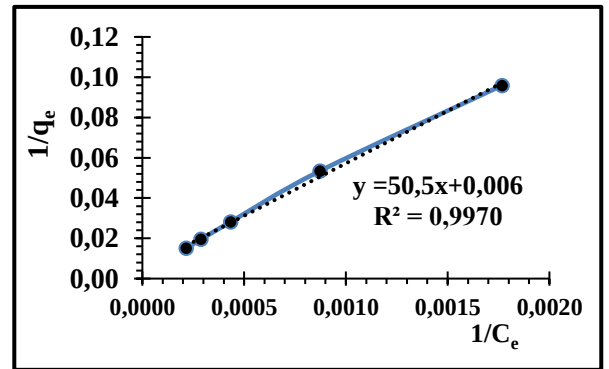


OMMT-2 organokili

Şekil 5.11. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi



OMMT-1 organokili



OMMT-2 organokili

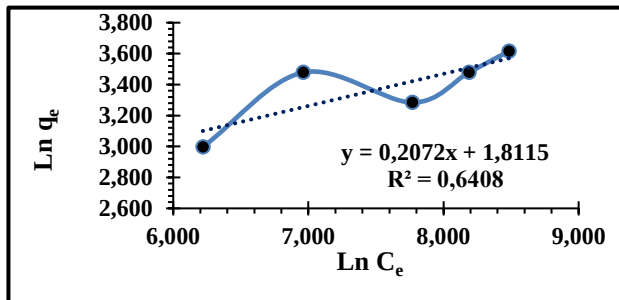
Şekil 5.12. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izotermi

Çizelge 5.8. OMMT-1 ve OMMT2 organokillerinin Langmuir Tip1 ve Tip2 izoterm sabitleri

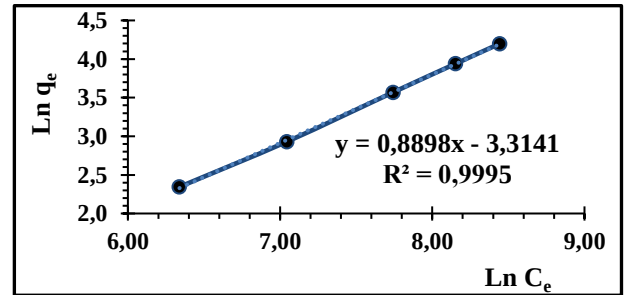
OMMT-1 Organokili Langmuir Tip1		Dğer Sabitler	OMMT-2 Organokili Langmuir Tip1	Dğer Sabitler	OMMT-1 Organokili Langmuir Tip2	Dğer Sabitler	OMMT-2 Organokili Langmuir Tip2	Dğer Sabitler
C_0	R_L	R^2 : 0,9595	R_L	R^2 : 0,8479	R_L	R^2 : 0,7442	R_L	R^2 : 0,9970
635,4	0,461	b :0,00184 (L/mg)	0,964	b :0,000058 (L/mg)	0,380	b :0,00256 (L/mg)	0,929	b :0,00012 (L/mg)
1270,8	0,299		0,931		0,235		0,868	
2541,6	0,176	q_m :39,910 (mg/g)	0,872	q_m :312,5 (mg/g)	0,133	q_m :37,037 (mg/g)	0,766	q_m :166,67 (mg/g)
3812,4	0,125		0,819		0,093		0,686	
5083,2	0,096	$q_{deneyse}$:37,171 (mg/g)	0,772	$q_{deneyse}$: 67,346 (mg/g)	0,071	$q_{deneyse}$:37,171 (mg/g)	0,622	$q_{deneyse}$:67,346 (mg/g)

Freundlich İzotermi

Şekil 5.13'te OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Çizelge 5.9'da bu organokillerin Freundlich izoterm sabitleri Denklem 3.6'da verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.52'de verilen grafiklerden elde edilen denklemlerde, eğim $1/n$ değerini verirken, kesim $\ln(K_F)$ değerine eşittir.



OMMT-1 organokili



OMMT-2 organokili

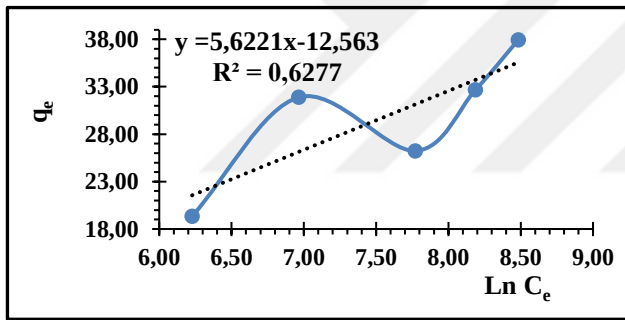
Şekil 5.13. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermmleri

Çizelge 5.9. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri

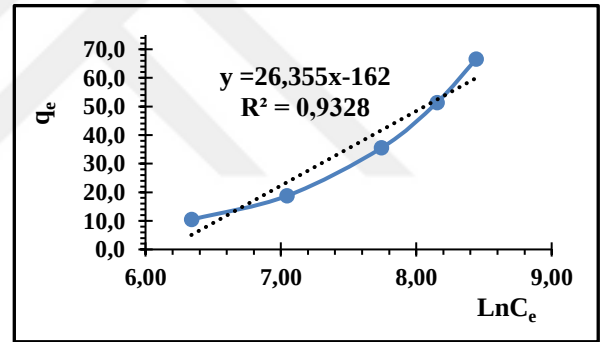
OMMT-1 organokili				OMMT-2 organokili			
n	1/n	K _F	R ²	n	1/n	K _F	R ²
4,826	0,2072	6,119	0,6408	1,124	0,8898	0,036	0,9995

Temkin İzotermi

Şekil 5.14'te OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izoterm grafikleri verilmiştir. Çizelge 5.10'da bu organokillerin Temkin izoterm sabitleri Denklem 3.7'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen denklemlerde B değeri eğime, B.LnA değeri kesme noktasına eşittir. b_T=Temkin sabitinde Denklem 3.8'de verilen eşitlik kullanılmıştır.



OMMT-1 organokili



OMMT-2 organokili

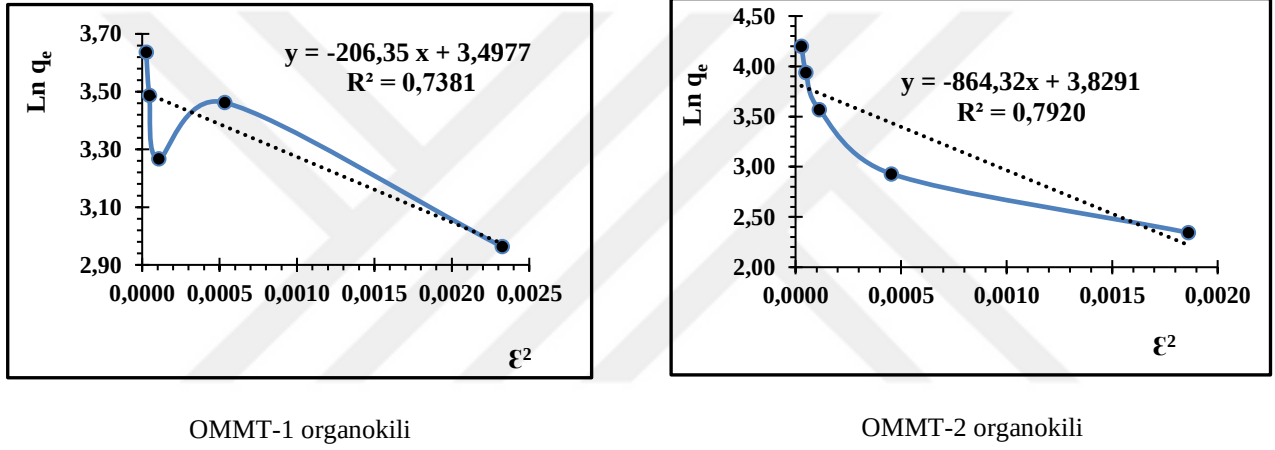
Şekil 5.14. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Çizelge 5.10. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri

OMMT-1 organokili				OMMT-2 organokili			
B	A	b _T	R ²	B	A	b _T	R ²
5,622	0,107	4,346	0,6277	26,355	0,00214	0,927	0,9328

Dubinini-Radushkevich (D-R) İzotermi

Şekil 5.15'te OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izoterm grafikleri verilmiştir. Çizelge 5.11'de bu organokillerin D-R izoterm sabitleri Denklem 3.9'da verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. D-R grafiğinin çiziminde hesaplanan ϵ değerleri Denklem 3.10'da verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen denklemlerde eğim noktasından $-\beta$ değeri ve kesme noktasından $\ln(q_m)$ değeri hesaplanmıştır. Denklem 3.11'de verilen eşitlik kullanılarak adsorpsiyon enerjisi (E) hesaplanmıştır.



Şekil 5.15. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izotermi

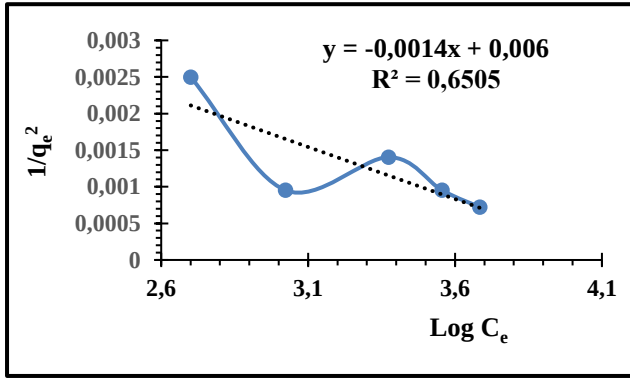
Çizelge 5.11. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri

OMMT-1 organokili				OMMT-2 organokili			
q_m	β	E	R^2	q_m	β	E	R^2
33,039	206,35	0,0491	0,7381	46,021	864,32	0,0241	0,7920

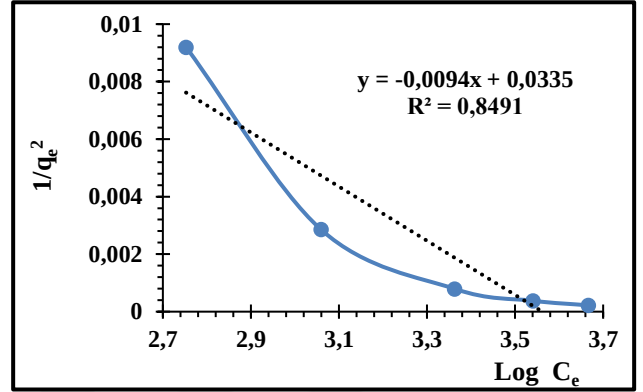
Harkins-Jura İzotermi

Şekil 5.16'da OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm grafiği verilirken, Çizelge 5.12'de bu izoterme ait veriler gösterilmiştir. Harkins-

Jura izoterm sabitleri Denklem 3.12’de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.16’da verilen grafikte eğim $-1/A$ değerine eşitken, kesme noktası B/A değerine eşittir.



OMMT-1 organokili



OMMT-2 organokili

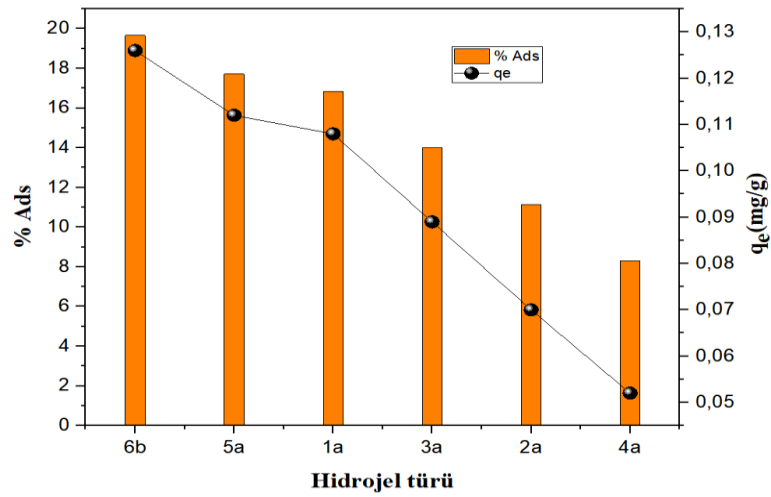
Şekil 5.16. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi

Çizelge 5.12. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm sabitleri

OMMT-1 organokili			OMMT-2 organokili		
A	B	R ²	A	B	R ²
714,28	4,286	0,6505	106,382	3,563	0,8491

5.3.3. Hidrojellerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları

Hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonu için, 1a, 2a, 3a, 4a, 5a, 6b hidrojelleri sentezlenmiştir. Bu hidrojeller 25 °C; pH=5,5; 3×10^{-4} M (15,60 mg/L); 50 mL Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı türdeki hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyon grafiği Şekil 5.17’de verilmiştir. Bu çalışmanın verileri Çizelge 5.13’de gösterilmiştir.



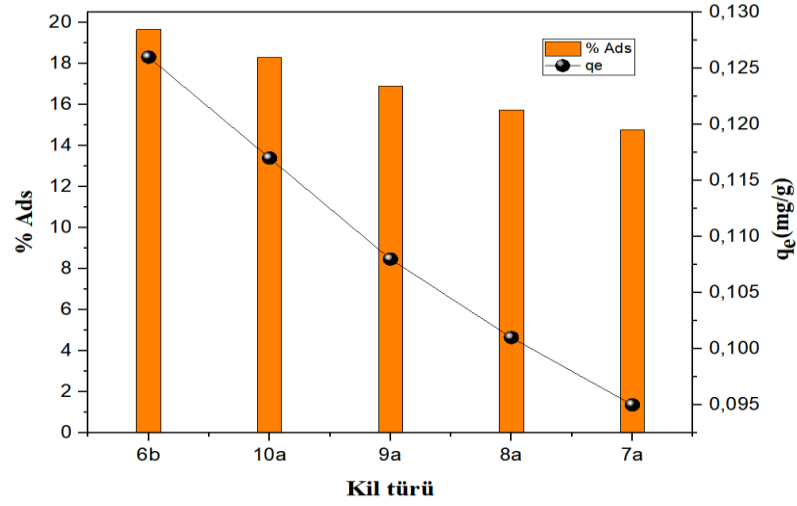
Şekil 5.17. Farklı türdeki hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e grafiği

Çizelge 5.13. Farklı türdeki hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri

Hidrojinin adı	%Ads	q _e (mg/g)
AM/MMT=6b	19,66	0,126
AM/CMC/MMT=5a	17,71	0,112
AM=1a	16,82	0,108
AM/HNT=3a	13,99	0,089
AM/CMC=2a	11,15	0,070
AM/CMC/HNT=4a	8,31	0,052

Kil Türünün Etkisi

Hidrojel 6b'nin Cr(VI) adsorpsiyonu için MMT kilinin farklı kuaterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilen ticari organokillerin (C10A, C15A, C30B, N28E) hidrojel kompozitleri sentezlenmiştir. 6b, 7a, 8a, 9a, 10a, hidrojelleri, 25 °C; pH=5,50; 3×10^{-4} M (15,60 mg/L), 50 mL sulu Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Bu hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyon grafiği Şekil 5.18'de verilmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.14'te verilmiştir. %Ads ve q_e, Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.



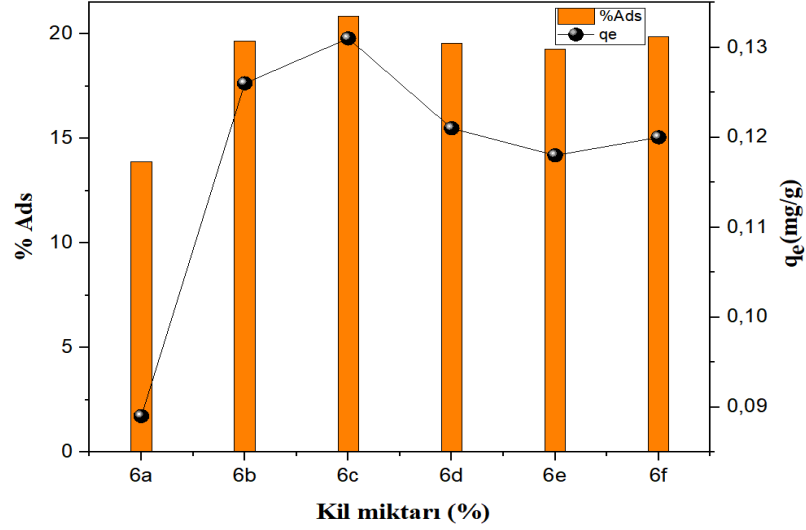
Şekil 5.18. Farklı kil türü içeren hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyon grafiği

Çizelge 5.14. Farklı kil türü içeren hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri

Hidrojinin adı	%Ads	q _e (mg/g)
AM/MMT=6b	19,66	0,126
AM/N28E=10a	18,29	0,117
AM/C30B=9a	16,92	0,108
AM/C15A=8a	15,75	0,101
AM/C10A=7a	14,77	0,095

Kil Miktarının Etkisi

Hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonunda kil miktarının etkisini belirlemek için 25 °C; pH=5,50; 3×10^{-4} M (15,60 mg/L); 50 mL Cr(VI) çözeltilerine farklı %MMT (1, 2, 4, 6, 8, 10) oranlarına sahip hidrojellerden eklenerek 24 saat bekletilmiştir. %Ads ve q_e, Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.19'da hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonuna kil miktarı etkisi verilirken, Çizelge 5.15'te bu çalışmanın verileri sunulmuştur.



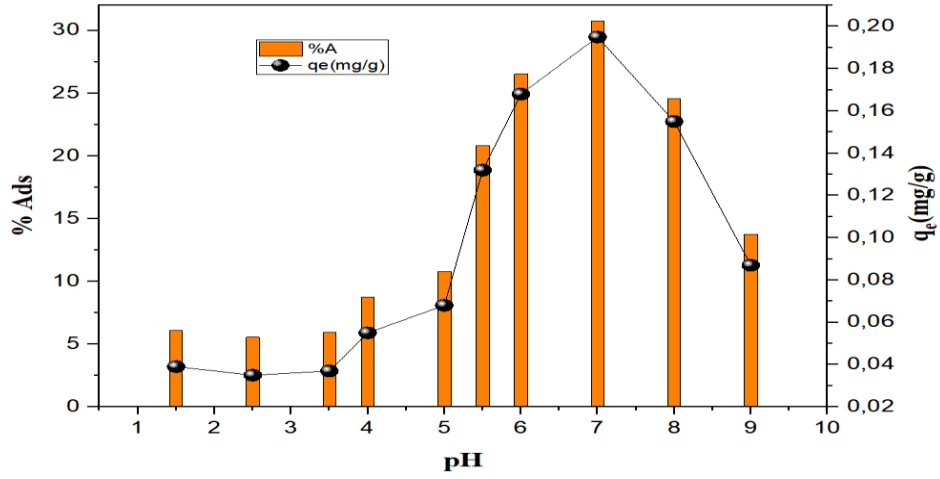
Şekil 5.19. Hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonuna kil miktarının etkisi

Çizelge 5.15. Hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonuna kil miktarı etkisi verileri

Hidrojeldeki kil miktarı	%Ads	q _e (mg/g)
AM/MMT(%1)=6a	13,89	0,089
AM/MMT(%2)=6b	19,66	0,126
AM/MMT(%4)=6c	20,84	0,131
AM/MMT(%6)=6d	19,56	0,121
AM/MMT(%8)=6e	19,27	0,118
AM/MMT(%10)=6f	19,86	0,120

pH Etkisi

Farklı oranlarda kil içeren hidrojel 6'nın Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads ve q_e değeri en yüksek olan 6c hidrojeli ile pH çalışması yapılmıştır. Bu amaçla Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisini belirlemek amacıyla, 3×10^{-4} M (15,60 mg/L) konsantrasyona sahip Cr(VI) çözeltilerinin pH'ı, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak pH=1,5-9'a ayarlanmıştır. %Ads ve q_e değerleri ise Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5.20'de 6c hidrojeli ile Cr(VI) adsorpsiyonunda pH değerlerine karşı %Ads ve q_e grafiği verilirken, Çizelge 5.16'da bu çalışmanın verileri sunulmuştur.



Şekil 5.20. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi

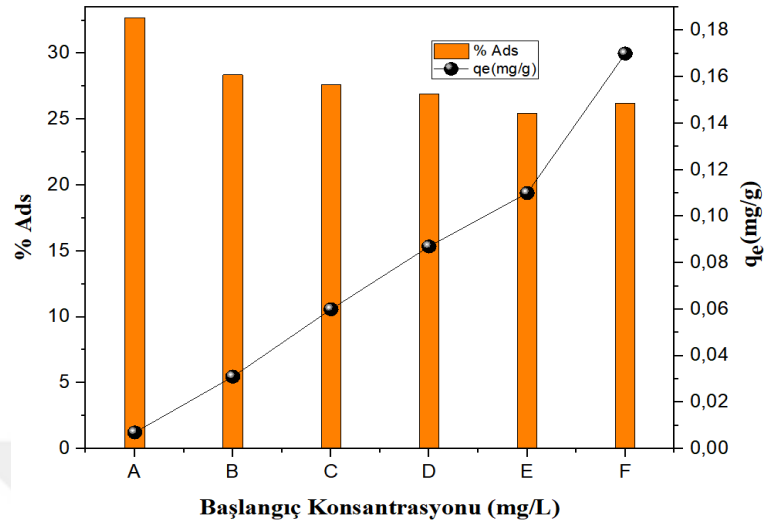
Çizelge 5.16. 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun pH etkisi verileri

pH	%Ads	qe (mg/g)
1,5	6,112	0,039
2,5	5,543	0,035
3,5	5,914	0,037
4	8,741	0,055
5	10,792	0,068
5,5	20,84	0,132
6	26,19	0,170
7	30,758	0,195
8	24,543	0,155
9	13,739	0,087

Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek için pH=6; 0,52; 2,60; 5,20; 7,80; 10,40; 15,60 mg/L (1×10^{-5} ; 5×10^{-5} ; 10×10^{-5} ; 15×10^{-5} ; 20×10^{-5} ; 30×10^{-5} M) konsantrasyonlarında hazırlanan 50 mL'lik çözeltilerde 24 saat bekletilmiştir. %Ads ve q_e , Denklem 4.1 ve 4.2'de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Başlangıç

konsantrasyonuna karşı %Ads ve q_e grafiği Şekil 5.21’de verilmiştir. Bu çalışmanın verileri Çizelge 5.17’de gösterilmiştir.



Şekil 5.21. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkisi
(A:0,52, B:2,60, C:5,20, D:7,80, E:10,40, F:15,60 mg/L)

5.3.3.1. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları

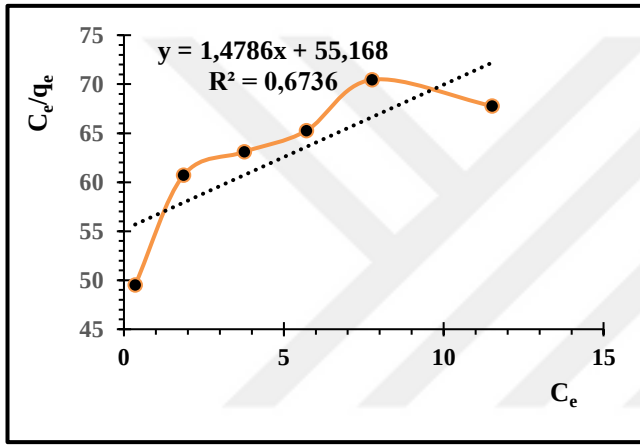
6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R ve Harkins-Jura adsorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir. Çizelge 5.17’de 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun izoterm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.17. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun izoterm verileri

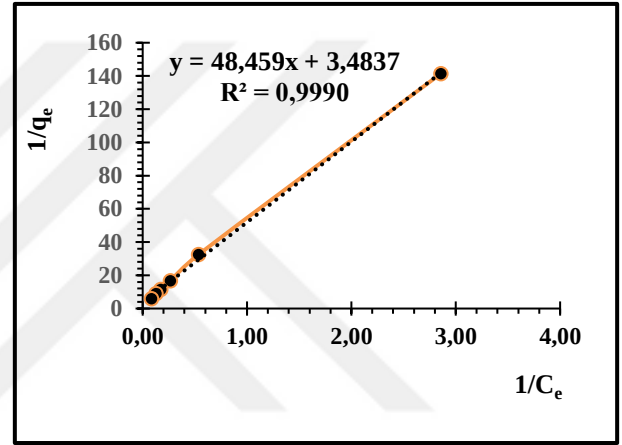
%Ads	C_0 (M) veya (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	$1/C_e$ (L/mg)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	$1/q_e$ (g/mg)	$1/q_e^2$	C_e/q_e (g/L)	ϵ^2
32,69	1×10^{-5} (0,52)	0,35	-1,050	2,8571	-0,4559	0,007	-4,962	142,8570	20408,1630	50,00	1088,1295
28,38	5×10^{-5} (2,60)	1,86	0,622	0,5371	0,2699	0,031	-3,474	32,2581	1040,5827	60,06	110,3401
27,60	10×10^{-5} (5,20)	3,77	1,326	0,2656	0,5758	0,060	-2,813	16,6667	277,7780	62,75	33,1302
26,93	15×10^{-5} (7,80)	5,70	1,740	0,1755	0,7558	0,087	-2,442	11,4943	132,1178	65,51	15,6065
25,44	20×10^{-5} (10,40)	7,75	2,048	0,1290	0,8895	0,110	-2,207	9,0909	82,6446	70,48	8,7882
26,19	30×10^{-5} (15,60)	11,51	2,444	0,0868	1,0612	0,170	-1,772	5,8823	34,6020	67,73	4,1418

Langmuir İzotermi

Şekil 5.22’de 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izotermi verilirken, Çizelge 5.18’de ise bu izoterme ait sabitler gösterilmiştir. Langmuir Tip1 Denklem 3.4’te, Langmuir Tip2 Denklem 3.5’te ve R_L ise Denklem 3.3’te verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır. Langmuir Tip1 izoterminde $1/b \cdot q_m$ ifadesi kesme noktasına, $1/q_m$ değeri ise eğime eşittir. Langmuir Tip2 izoterminde verilen grafikte $1/b \cdot q_m$ ifadesi eğime, $1/q_m$ ifadesi kesme noktasına eşittir. 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitleri Çizelge 5.18’de verilmiştir.



6c hidrojelinin Langmuir Tip1 izotermi



6c hidrojelinin Langmuir Tip2 izotermi

Şekil 5.22. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Tip 2 izotermi

Çizelge 5.18. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 ve Tip2 izoterm sabitleri

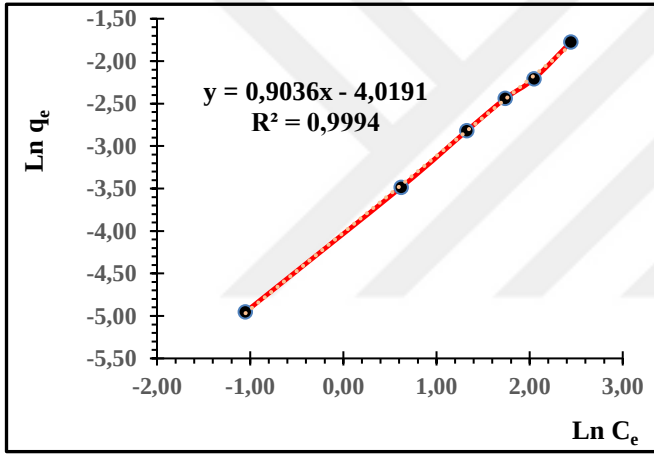
6c Hidrojeli Langmuir Tip1		Diğer Sabitler	6c Hidrojeli Langmuir Tip2	Diğer Sabitler
C_0	R_L	$R^2: 0,6736$	R_L	$R^2: 0,9990$
0,52	0,986	$b: 0,0268 \text{ (L/mg)}$	0,964	$b: 0,0719 \text{ (L/mg)}$
2,60	0,935		0,843	
5,20	0,877	$q_m: 0,676 \text{ (mg/g)}$	0,728	$q_m: 0,287 \text{ (mg/g)}$
7,80	0,827		0,641	

10,40	0,782	$Q_{deneysel}: 0,170$ (mg/g)	0,572	$Q_{deneysel}: 0,170$ (mg/g)
-------	-------	---------------------------------	-------	---------------------------------

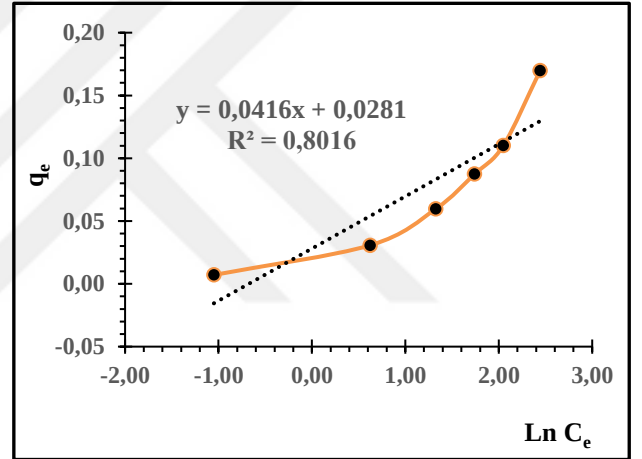
Freundlich ve Temkin İzotermeleri

Şekil 5.23'te 6c hidrojel ile Cr(VI) Freundlich izoterm grafiği ile bu izoterme ait veriler Çizelge 5.19'da verilmiştir. Freundlich izoterm grafiğinde $1/n$ değeri eğime, $\ln K_F$ değeri ise kesme noktasına eşittir.

Şekil 5.23'te 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izoterm grafiği ve Çizelge 5.19'da bu grafiğe ait veriler verilmiştir. q_e karşı $\ln (C_e)$ grafiği çizilir ve elde edilen grafikte B değeri eğime, $B \cdot \ln A$ değeri kayma değerine eşittir.



6c hidrojelinin Freundlich izotermi



6c hidrojelinin Temkin izotermi

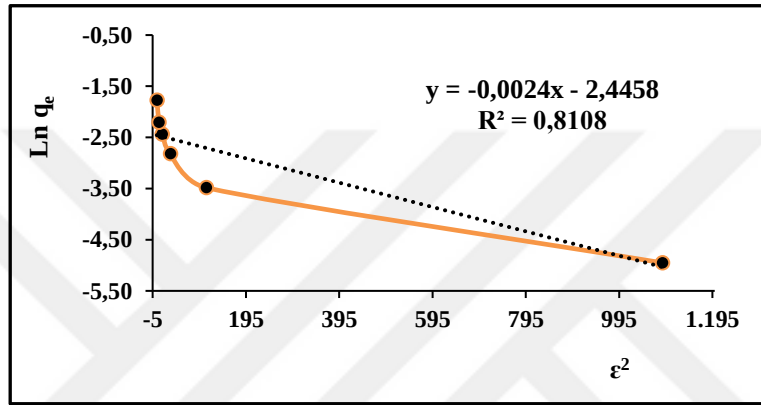
Şekil 5.23. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich ve Temkin izotermi

Çizelge 5.19. (6c) hidrojelinin Cr (VI) adsorpsiyonunun Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

6c hidrojelinin Freundlich izoterm sabitleri				6c hidrojelinin Temkin izoterm sabitleri			
n	1/n	K_F	R^2	A	B	b_T	R^2
1,106	0,9036	0,0179	0,9994	1,964	0,0416	587,403	0,8016

Dubinini-Radushkevich (D-R) İzotermi

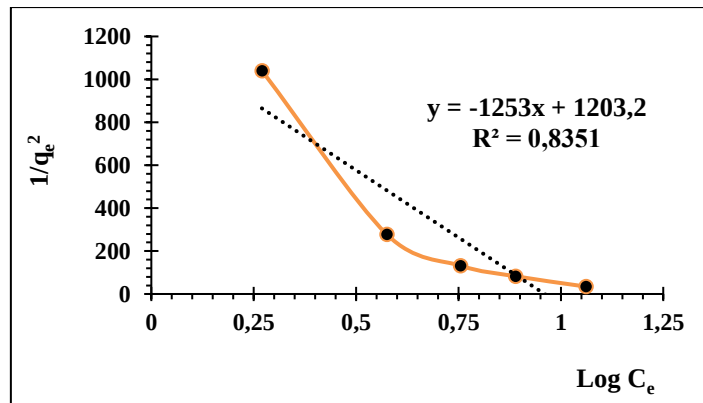
Şekil 5.24’de 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izoterm grafiği ve Çizelge 5.20’de ise bu grafiğe ait veriler verilmiştir. Bu izoterm modeline ait genel denkleme ait eşitlik 3.9’da verilmiştir. ϵ değeri ve E değerleri sırasıyla denklem 3.10 ve 3.11’de verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. $\ln q_e - \epsilon^2$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğim noktasından β değeri ve kesim noktasından $\ln(q_m)$ değeri hesaplanmıştır. D-R izoterminin eğiminden hesaplanan $\beta=0,0024$, kesme noktasından hesaplanan $q_m=0,086$ mg/g, olarak hesaplanmıştır. Denklem 3.11’de verilen eşitlik kullanılarak $E=14,450$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.24. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izotermi

Harkins-Jura İzotermi

Şekil 5.25’te 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm grafiği verilirken, bu çalışmanın verileri Çizelge 5.20’de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğim noktası $-1/A$ değerine, kesme noktası ise B/A değerine eşittir. $\log C_e$ 0,4559 ve $1/q_e^2$ 20408,1633 olan değer Harkis-Jura izotermi çizerken sapma gösterdiğinden bu değer grafik çizimine alınmamıştır.



Şekil 5.25. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi

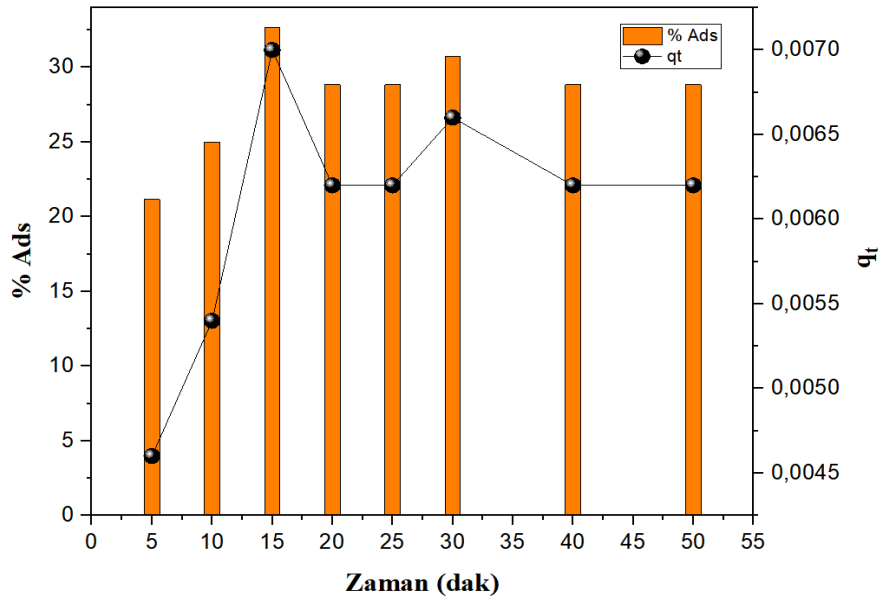
Çizelge 5.20. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R ve Harkins-Jura izoterm sabitleri

6c hidrojelinin D-R izoterm sabitleri				6c hidrojelinin Harkins-Jura izoterm sabitleri		
β	q_m	E	R^2	A	B	R^2
0,0024	0,0866	14,450	0,8108	0,000798	0,960	0,8351

5.3.3.2. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Sonuçları

6c Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyonunun Temas Süresi Etkisi

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresi etkisinin belirlenmesi için 1,2022 g tablet adsorbandan alınmış ve 25 °C; pH=6; 1×10^{-5} M (0,52 mg/L); 50 mL Cr(VI) çözeltisinde 50 dakika bekletilmiştir. Farklı zamanlarda çözeltide kalan Cr(VI) konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre cihazıyla ölçülmüştür. Şekil 5.26’da 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun zamana karşı %Ads ve q_t değerleri verilmiştir. Çizelge 5.21’de 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi verileri gösterilmiştir.



Şekil 5.26. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresi etkisi

5.3.3.3. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Modelleri Sonuçları

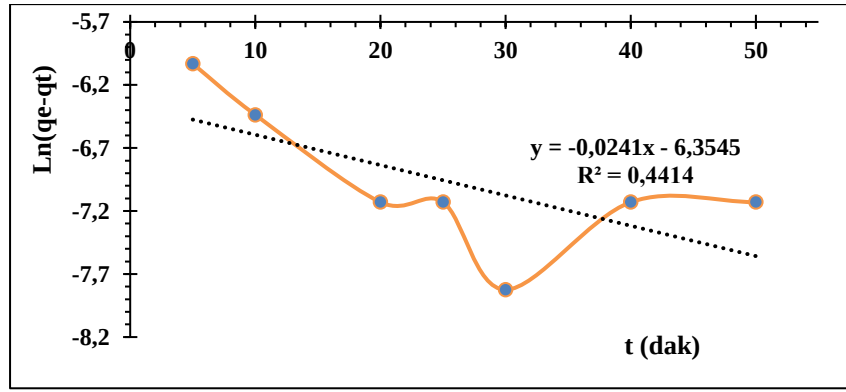
Deneyisel çalışma sonucu elde edilen veriler, Pseudo-first order kinetik modeli, Pseudo-second order kinetik modeli, Elovich kinetik modeli ve Partikül içi difüzyon modeline göre değerlendirilmiştir. Çizelge 5.21’de 6c hidrojelinin adsorpsiyon kinetik verileri sunulmuştur.

Çizelge 5.21. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon kinetik sonuçları

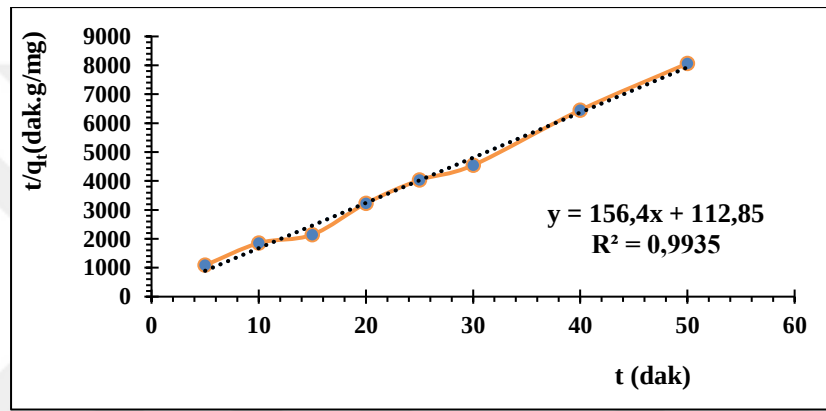
Zaman	C_0 (M) veya (mg/L)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	%Ads	$\ln(q_e - q_t)$	t/q_t	$\ln t$	$t^{1/2}$
5,00	1×10^{-5} (0,52)	0,409	0,0046	21,153	-6,032	1086,956	1,609	2,236
10,00	1×10^{-5} (0,52)	0,389	0,0054	25,000	-6,437	1851,851	2,302	3,162
15,00	1×10^{-5} (0,52)	0,349	0,0070	32,692	tanımsız	2142,857	2,708	3,873
20,00	1×10^{-5} (0,52)	0,369	0,0062	28,846	-7,130	3225,806	2,995	4,472
25,00	1×10^{-5} (0,52)	0,369	0,0062	28,846	-7,130	4032,258	3,218	5,000
30,00	1×10^{-5} (0,52)	0,359	0,0066	30,769	-7,824	4545,454	3,401	5,477
40,00	1×10^{-5} (0,52)	0,369	0,0062	28,846	-7,130	6451,612	3,688	6,324
50,00	1×10^{-5} (0,52)	0,369	0,0062	28,846	-7,130	8064,516	3,912	7,071

Pseudo-First Order ve Pseudo-Second Order Kinetik Modelleri

6c hidrojeli ile Cr(VI) adsorpsiyonunda temas süresi deneysel verileri Pseudo-first order kinetik modeli ve Pseudo-second order kinetik modeline göre değerlendirilirken bu modellere ait veriler Çizelge 5.22’de verilmiştir. Pseudo-first order kinetik modeli için Denklem 3.13’te verilen eşitlik kullanılırken, Pseudo-second order kinetik modeli için Denklem 3.14’te verilen eşitlik kullanılmıştır. Pseudo-first order kinetik modeli için t ’ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilmiş (Şekil 5.27) ve bu grafikten elde edilen denklemde eğim k_1 değerini verirken, kesim noktası ise $\ln q_e$ değerini verir. Pseudo-second order kinetik modeli için t ’ye karşı t/q_t grafiği çizilmiş (Şekil 5.28) ve bu grafikten elde edilen denklemde eğim $1/q_e$ değerini verirken, kesme noktası $1/k_2(q_e)^2$ değerine eşittir.



Şekil 5.27. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-first order kinetik modeli



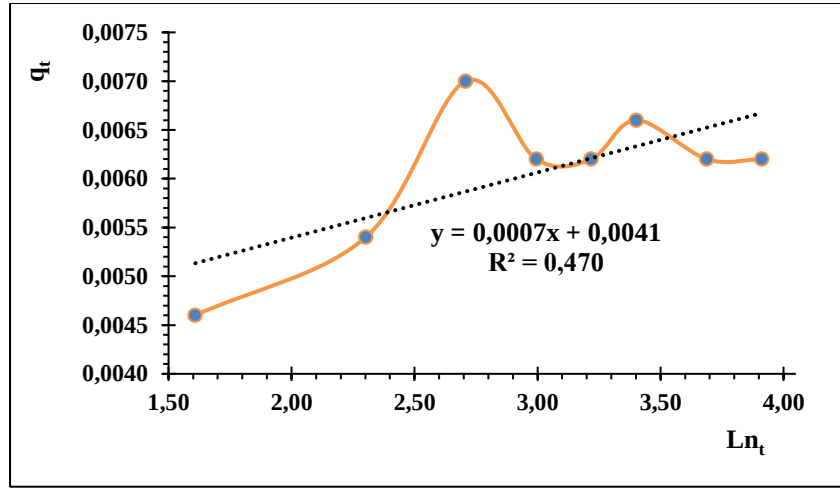
Şekil 5.28. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-second order kinetik modeli

Çizelge 5.22. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Pseudo-first order ve Pseudo-second order kinetik modelleri sabitleri

Pseudo-first order kinetik modeli			Pseudo-second order kinetik modeli		
q_e	k_1 (1/dak)	R^2	q_e	k_2 g/mg.dak	R^2
0,00173	0,0241	0,4414	0,00639	217,391	0,9935

Elovich Kinetik Modeli

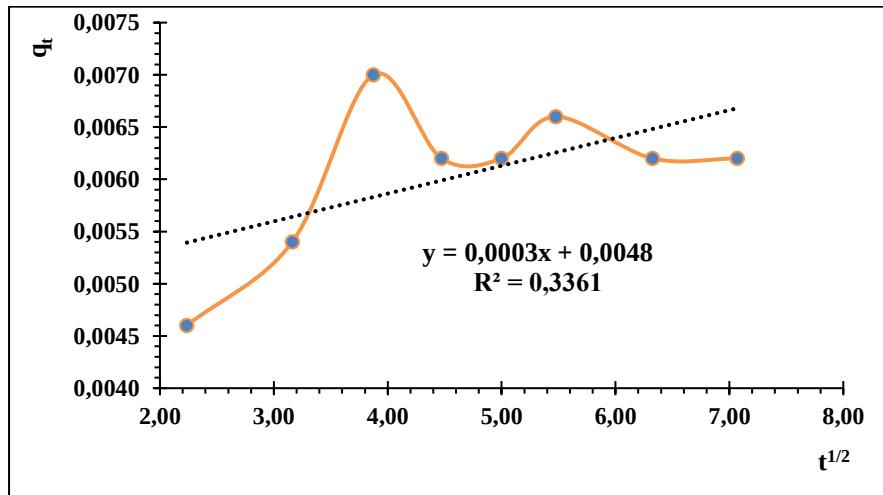
6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunda temas süresi deneysel verileri Elovich kinetik modeline göre değerlendirilmiş ve bu kinetik modelde Denklem 3.15'te verilen eşitlik kullanılmıştır. $\ln t$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.29). Elovich kinetik modeline ait deneysel veriler Çizelge 5.23'te verilmiştir. Grafiğin eğiminden desorpsiyon sabiti β , kesim noktasından başlangıç adsorpsiyon hızı α değerleri hesaplanmıştır (Onursal ve ark., 2020; Baytar ve ark., 2018). Buna göre adsorpsiyon sabiti $\alpha=0,245$ mg/g.dak, desorpsiyon sabiti $\beta=1428,57$ g/mg olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.29. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Elovich kinetik modeli

Parçacık İçi Difüzyon Modeli

6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunda temas süresi deneysel verileri Parçacık içi difüzyon modeline göre değerlendirilmiş ve bu kinetik modelde Denklem 3.16’da verilen eşitlik kullanılmıştır. $t^{1/2}$ ’ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 5.30) ve partikül içi difüzyon hız sabiti K_p ve sınır tabaka kalınlığını gösteren C sabiti hesaplanmıştır (Onursal ve ark., 2020; Baytar ve ark., 2018). Parçacık içi difüzyon modeline ait deneysel veriler Çizelge 5.23’te verilmiştir. Grafiğin eğiminden K_p 0,0003 mg/g. dak^{1/2}, kesim noktasından ise C sabiti 0,0048 olarak hesaplanmıştır.



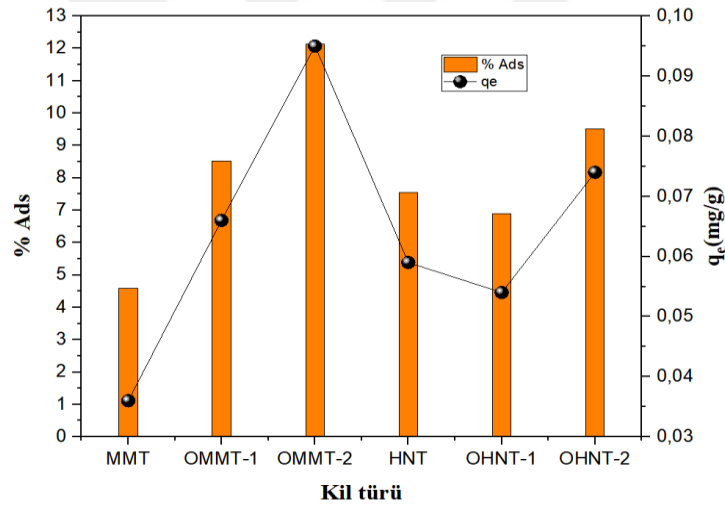
Şekil 5.30. (6c) hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Parçacık içi difüzyon modeli

Çizelge 5.23. 6c hidrojel ile Cr(VI) adsorpsiyonunun Elovich ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri sabitleri

Elovich modeli			Partikül içi difüzyon modeli		
α	β	R^2	K_p	C	R^2
0,245	1428,57	0,470	0,0003	0,0048	0,3361

5.3.4. Killerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları

MMT, OMMT-1, OMMT-2, HNT, OHNT-1, OHNT-2 killerinden 0,1 g alınıp üzerine pH=4,5; 1×10^{-4} M (5,2 mg/L); 15 mL Cr(VI) çözeltilerinden ilave edilerek 24 saat bekletilmiştir. Şekil 5.31’de bu çalışmaya ait grafik gösterilirken, bu çalışmanın %Ads ve q_e değerleri Çizelge 5.24’te gösterilmiştir.



Şekil 5.31. Kıl türlerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e grafiği

Çizelge 5.24. Farklı kıl türleri ile Cr(VI) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e verileri

Kıl Türü	%Ads	q_e (mg/g)
MMT	4,59	0,036
OMMT-1	8,52	0,066
OMMT-2	12,13	0,095
HNT	7,54	0,059
OHNT-1	6,89	0,054
OHNT-2	9,51	0,074

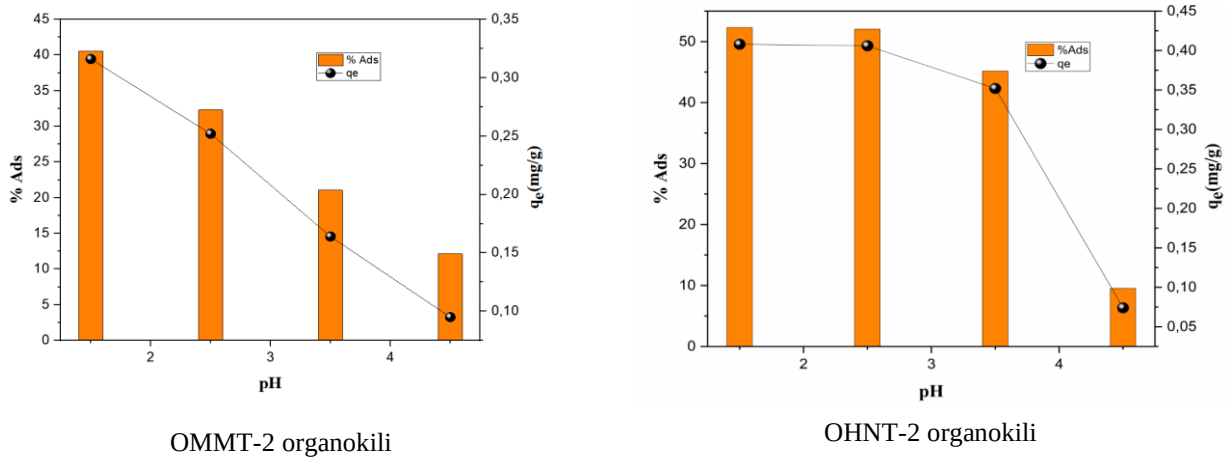
5.3.4.1. OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları

TEABr ile modifiye edilen MMT kilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda, adsorban miktarı, pH etkisi ve başlangıç metal konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Cr(VI) çözeltileri için pH=1,5 ayarlanmış ve adsorban miktarı 0,1g olarak seçilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda pH=1,5 olarak hazırlanan çözeltiler 25°C’de 24 saat bekletilmiştir. OMMT-2 killerin farklı konsantrasyonlardaki Cr(VI) gideriminden elde edilen sonuçlar Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R ve Harkins-Jura izotermlerine göre değerlendirilmiş ve Langmuir Tip2 ve Freundlich izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra 156 mg/L Cr(VI) iyonu içeren çözeltilerle 0,1-0,5 g arası adsorban miktarı etkisi araştırılmıştır.

OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

OMMT-2 ile Cr(VI) adsorpsiyonuna pH’ın etkisini belirlemek için 5,20 mg/L Cr(VI) çözeltilerinin pH’ı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile 1,5; 2,5; 3,5; 4,5’a ayarlanmıştır. Bu çözeltilere 0,1g adsorban ilave edilerek 25 °C’de 24 saat bekletilmiştir.

Şekil 5.32’de OMMT-2 kilinin pH değerlerine karşı %Ads ve q_e grafiği verilirken, bu çalışmanın verileri Çizelge 5.25’te gösterilmiştir.



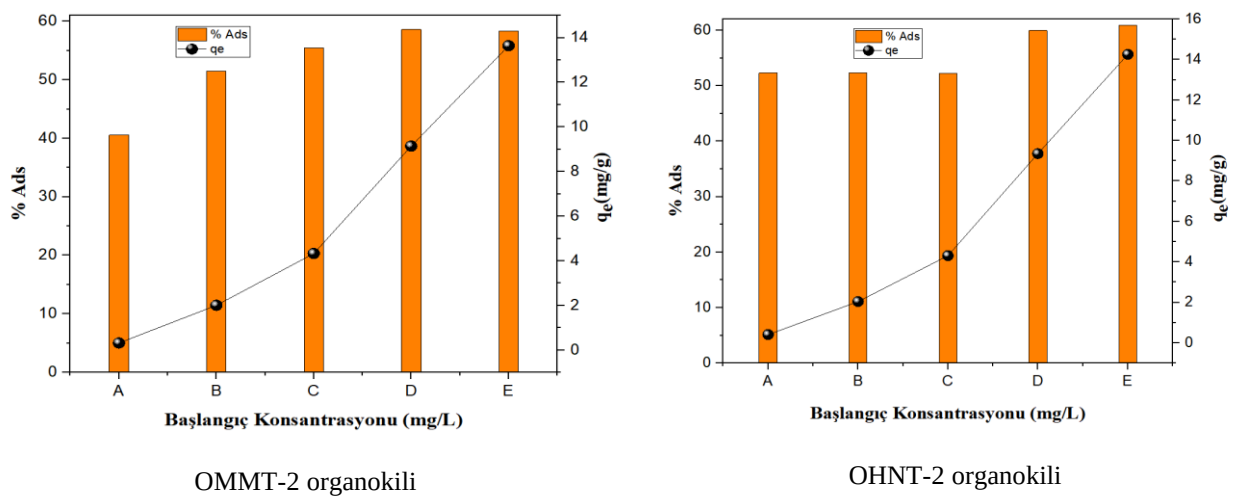
Şekil 5.32. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun pH etkisinin grafikleri

Çizelge 5.25. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi verileri

OMMT-2 organokili			OHNT-2 organokili		
pH	%Ads	q _e	pH	%Ads	q _e
1,5	40,57	0,316	1,5	52,31	0,408
2,5	32,31	0,252	2,5	52,04	0,406
3,5	21,07	0,164	3,5	45,15	0,352
4,5	12,13	0,095	4,5	9,51	0,074

OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

K₂Cr₂O₇ katısının stok çözeltisinden 25 °C; pH=1,5; başlangıç konsantrasyonu 5,2; 26,0; 52,0; 104,0; 156,0 mg/L (1x10⁻⁴; 5x10⁻⁴; 10x10⁻⁴; 20x10⁻⁴; 30x10⁻⁴ M) olan çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilere 0,1'er g OMMT-2 ve OHNT-2 killerinden ilave edilerek 24 saat bekletilmiş ve Cr(VI) adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.33'te OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun farklı konsantrasyonlardaki %Ads ve q_e grafikleri verilirken, Çizelge 5.26 ve Çizelge 5.27'de bu çalışmaların verileri sunulmuştur.



Şekil 5.33. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu etkileri (A:5,2; B:26; C:52; D:104; E:156 mg/L)

Çizelge 5.26. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm verileri

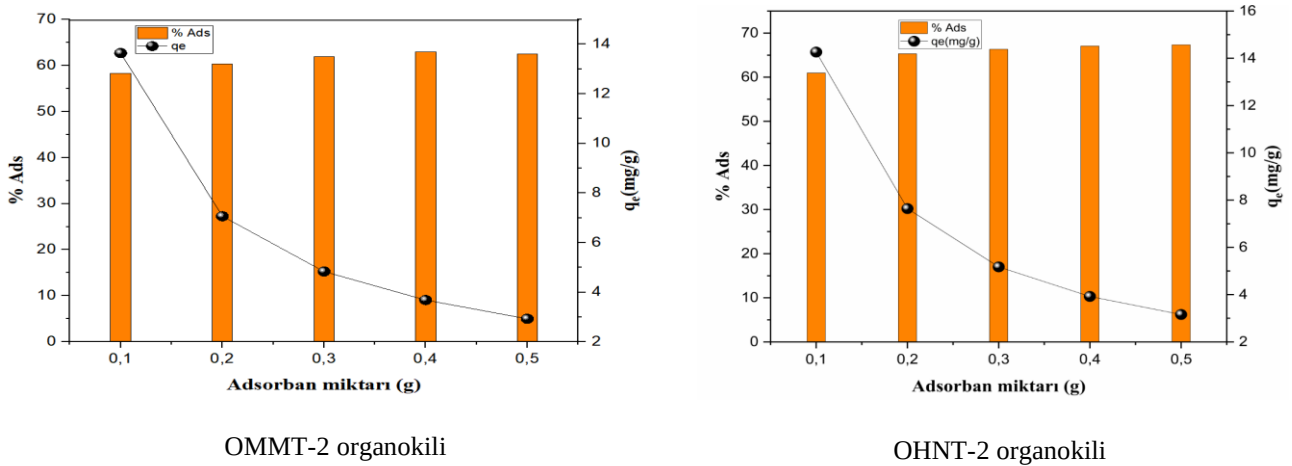
%Ads	C_0 M (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	$1/C_e$ (L/mg)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	$1/q_e$ (g/mg)	$1/q_e^2$	C_e/q_e (g/L)	ϵ^2
40,57	1×10^{-4} (5,2)	3,09	1,128	0,3240	0,4899	0,316	-1,152	3,1646	10,0144	9,78	46,9392
51,46	5×10^{-4} (26,0)	12,62	2,535	0,0792	1,1011	2,007	0,697	0,4983	0,2483	6,29	3,4723
55,48	10×10^{-4} (52,0)	23,15	3,142	0,0432	1,3646	4,327	1,465	0,2311	0,0534	5,35	1,0678
58,59	20×10^{-4} (104,0)	43,06	3,763	0,0232	1,6341	9,141	2,213	0,1094	0,0119	4,71	0,3147
58,31	30×10^{-4} (156,0)	65,04	4,175	0,0154	1,8132	13,644	2,613	0,0733	0,0054	4,77	0,1390

Çizelge 5.27. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm verileri

%Ads	C_0 M (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	$1/C_e$ (L/mg)	$\log C_e$	q_e (mg/g)	$\ln q_e$	$1/q_e$ (g/mg)	$1/q_e^2$	C_e/q_e (g/L)	ϵ^2
52,31	1×10^{-4} (5,2)	2,48	0,908	0,4032	0,3945	0,408	-0,897	2,4510	6,0073	6,0784	68,5298
52,34	5×10^{-4} (26,0)	12,39	2,517	0,0807	1,0931	2,041	0,713	0,4900	0,2401	6,0706	3,5974
52,24	10×10^{-4} (52,0)	23,28	3,148	0,0429	1,3669	4,309	1,461	0,2321	0,0539	5,4026	1,0562
59,96	20×10^{-4} (104,0)	41,64	3,729	0,0240	1,6195	9,354	2,236	0,1069	0,0114	4,4516	0,3363
60,93	30×10^{-4} (156,0)	60,94	4,109	0,0164	1,7849	14,258	2,657	0,0701	0,0049	4,2741	0,1582

Adsorban Miktarının Etkisi

0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 g OMMT-2 ve OHNT-2 killerinden alınıp üzerine pH=1,5; 30×10^{-4} M (156 mg/L) konsantrasyonuna sahip Cr(VI) çözeltisinden 15 mL eklenerek 24 saat bekletilmiştir. Şekil 5.34'te OMMT-2 miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisini gösteren %Ads ve q_e grafikleri verilirken, Çizelge 5.28'de ise bu çalışmanın verileri sunulmuştur.



Şekil 5.34. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkileri

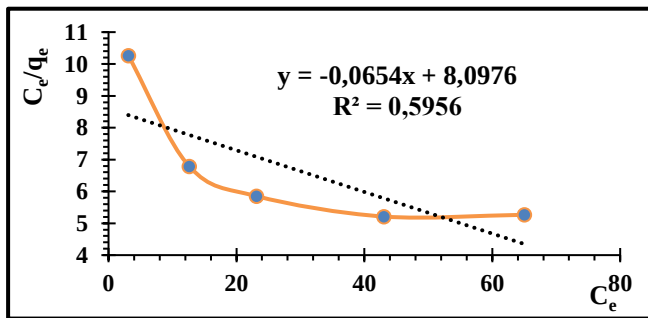
Çizelge 5.28. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisinin verileri

OMMT-2 organokili			OHNT-2 organokili		
Adsorban miktarı (g)	%Ads	q_e (mg/g)	Adsorban miktarı (g)	%Ads	q_e (mg/g)
0,1	58,31	13,644	0,1	60,95	14,262
0,2	60,35	7,061	0,2	65,31	7,641
0,3	61,95	4,832	0,3	66,33	5,174
0,4	62,97	3,684	0,4	67,06	3,923
0,5	62,54	2,927	0,5	67,35	3,159

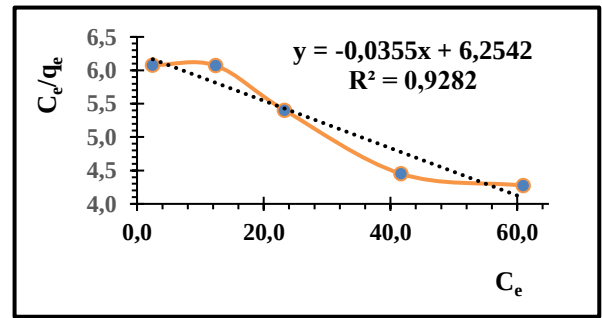
5.3.4.2. OMMT-2 ve OHNT-2 Organokillerinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları

Langmuir İzotermi

Şekil 5.35 ve Şekil 5.36’da OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi verilirken, Çizelge 5.29’da bu organokillerin Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitleri verilmiştir. Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izoterm sabitlerinin hesaplanmasında, Denklem 3.3 , Denklem 3.4 ve Denklem 3.5’te verilen eşitlikler kullanılmıştır. Şekil 5.35’te verilen Langmuir Tip1 grafiklerinde, $1/q_m$ değeri ise eğime, $1/b.q_m$ ifadesi kesme noktasına eşittir. Şekil 5.36’da verilen Langmuir Tip2 grafiklerinde $1/b.q_m$ ifadesi eğime, $1/q_m$ ifadesi kesme noktasına eşittir.

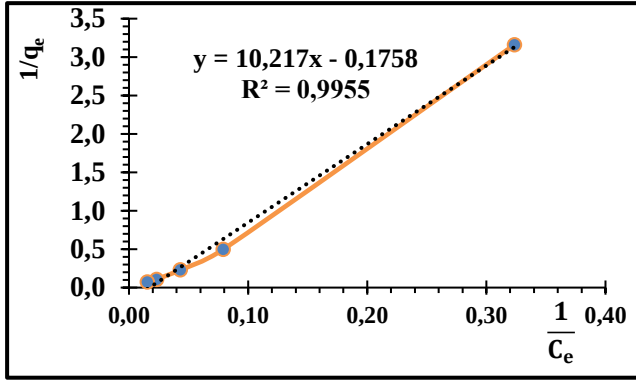


OMMT-2 organokili

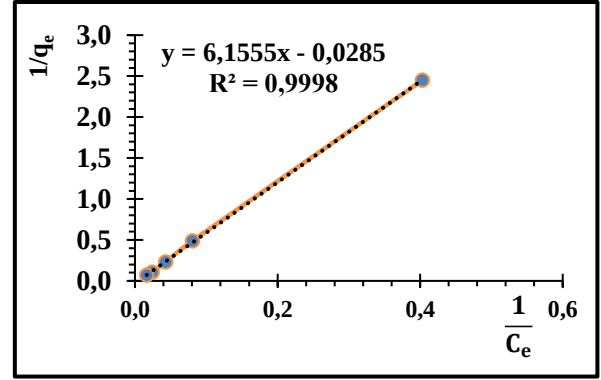


OHNT-2 organokili

Şekil 5.35. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermi



OMMT-2 organokili



OHNT-2 organokili

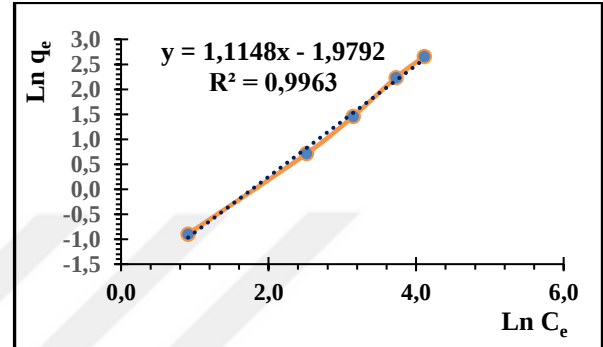
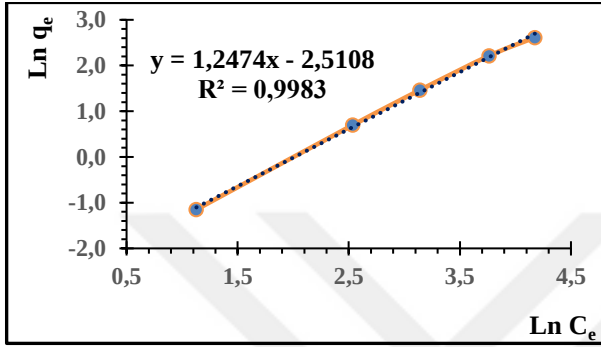
Şekil 5.36. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izotermmleri

Çizelge 5.29. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm sabitleri

OMMT-2 Organokili Langmuir Tip1		Diğer Sabitler	OHNT-2 Organokili Langmuir Tip1	Diğer Sabitler	OMMT-2 Organokili Langmuir Tip2	Diğer Sabitler	OHNT-2 Organokili Langmuir Tip2	Diğer Sabitler
C ₀	R _L	R ² : 0,5956	R _L	R ² : 0,9282	R _L	R ² : 0,9955	R _L	R ² : 0,9998
5,2	0,959	b:0,0081 (L/mg)	0,972	b: 0,0056 (L/mg)	0,918	b:0,0172 (L/mg)	0,976	b: 0,00463 (L/mg)
26	0,826		0,873		0,691		0,893	
52	0,704	q _m :15,290 (mg/g)	0,774	q _m :28,169 (mg/g)	0,528	q _m : 5,688 (mg/g)	0,806	q _m : 35,0877 (mg/g)
104	0,542		0,632		0,358		0,675	
156	0,442	q _{deneysel} :13,644 (mg/g)	0,534	q _{deneysel} : 14,258 (mg/g)	0,272	q _{deneysel} :13,644 (mg/g)	0,580	q _{deneysel} :14,258 (mg/g)

Freundlich İzotermi

Şekil 5.37’de OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri verilirken, Çizelge 5.30’da bu organokillerin Freundlich izoterm sabitleri verilmiştir. Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanmasında Denklem 3.6’da verilen eşitlik kullanılmıştır. Şekil 5.37’de verilen grafiklerden elde edilen denklemlerde, eğim $1/n$ değerini verirken, kesim $\ln(K_F)$ değerine eşittir.



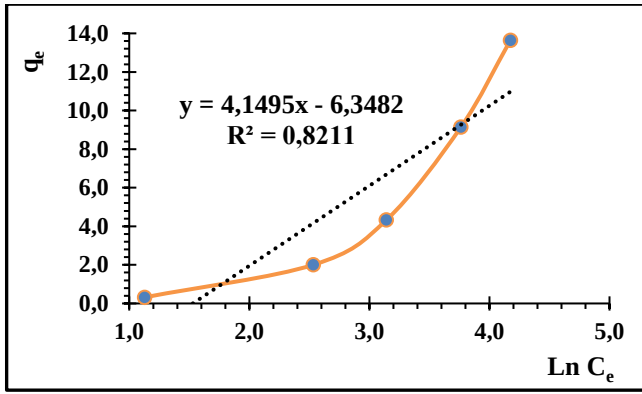
Şekil 5.37. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

Çizelge 5.30. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri

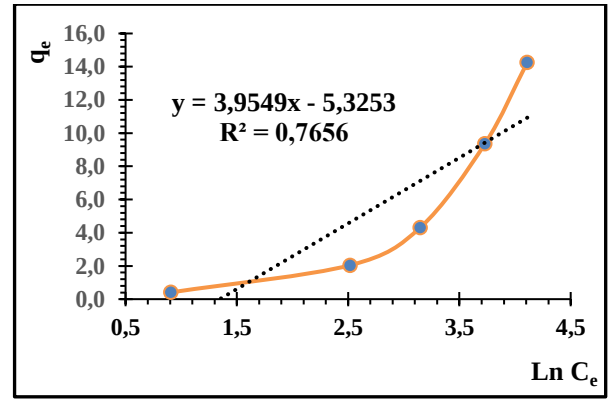
OMMT-2 Organokili				OHNT-2 Organokili			
n	1/n	K_F	R^2	n	1/n	K_F	R^2
0,802	1,2474	0,0812	0,9983	0,897	1,1148	0,138	0,9963

Temkin İzotermi

Şekil 5.38’de OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izoterm grafiği verilirken, Çizelge 5.31’de bu organokillerin Temkin izoterm sabitleri verilmiştir. Temkin izoterm sabitlerinin hesaplanmasında Denklem 3.7’de verilen eşitlik kullanılmıştır. Şekil 5.38’de Temkin izotermi grafiklerinde B değeri eğime, $B \cdot \ln A$ değeri kesme noktasına eşittir.



OMMT-2 organokili



OHNT-2 organokili

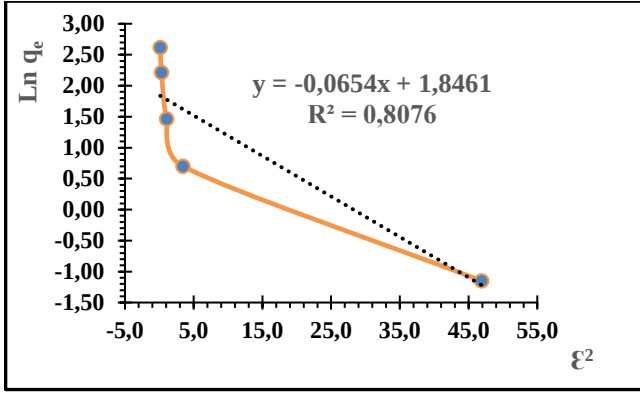
Şekil 5.38. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Çizelge 5.31. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri

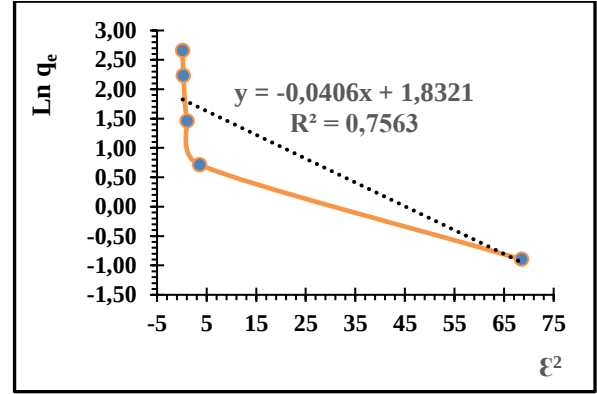
OMMT-2 organokili				OHNT-2 organokili			
B	A	b _T	R ²	B	A	b _T	R ²
4,1495	0,217	5,88	0,8211	3,9549	0,260	6,178	0,7656

Dubinini-Radushkevich (D-R) İzotermi

Şekil 5.39’de OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izoterm grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen denklemlerde eğim $-\beta$ değerini, kesme noktası $\ln q_m$ değerini vermektedir. Çizelge 5.32’de bu organokillerin D-R izoterm sabitleri verilmiş olup Denklem 3.9’da verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 3.11’de verilen eşitlik kullanılarak adsorpsiyon enerjisi (E) hesaplanmıştır.



OMMT-2 organokili



OHNT-2 organokili

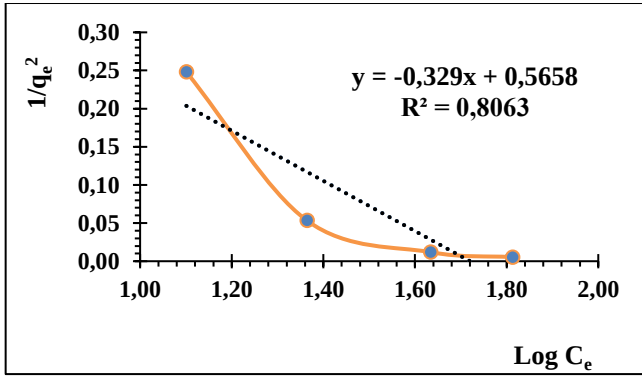
Şekil 5.39. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izotermi

Çizelge 5.32. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izoterm sabitleri

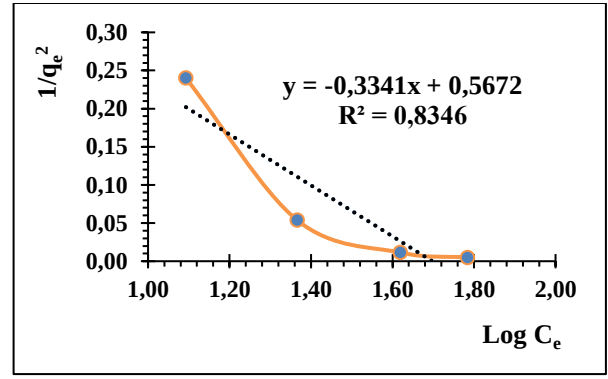
OMMT-2 organokili				OHNT-2 organokili			
q_m	β	E	R^2	q_m	β	E	R^2
6,335	0,0654	0,362	0,8076	6,247	0,0406	3,521	0,7563

Harkins-Jura İzotermi

OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda $\log C_e$ değeri 0,489 ve $1/q_e^2$ değeri 10,0144 olan değer grafikte sapan değer olarak belirlendiği için grafik çizimine alınmamıştır. OHNT-2 organokilinin $\log C_e$ değeri 0,3944 ve $1/q_e^2$ değeri 6,0073 olan değer grafikte sapan değer olarak belirlendiği için grafik çizimine alınmamıştır. Şekil 5.40'ta OMMT-2 ve OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi gösterilirken, bu çalışmaya ait izoterm sabitleri Çizelge 5.33'te sunulmuştur. Denklem 3.12'de verilen eşitlik kullanılarak A ve B sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 5.59'da verilen grafiklerden elde edilen denklemlerde eğim $-1/A$ değerine eşitken, kesme noktası B/A değerine eşittir.



OMMT-2 organokili



OHNT-2 organokili

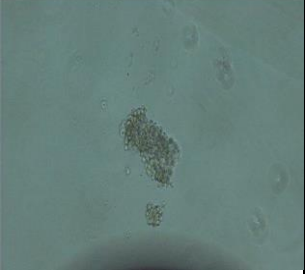
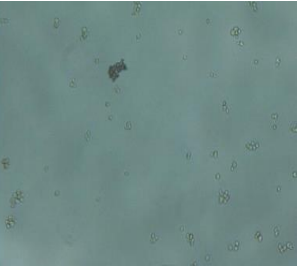
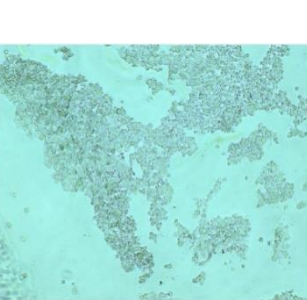
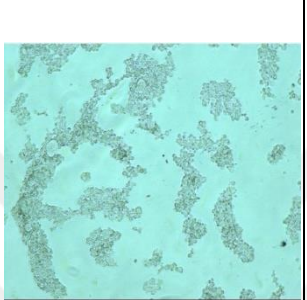
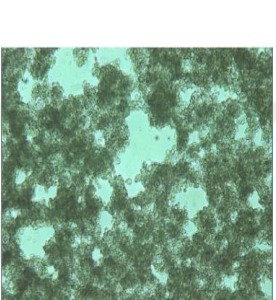
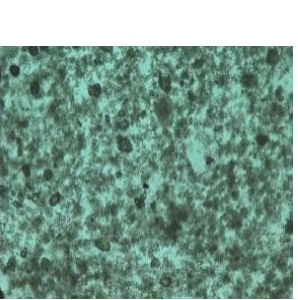
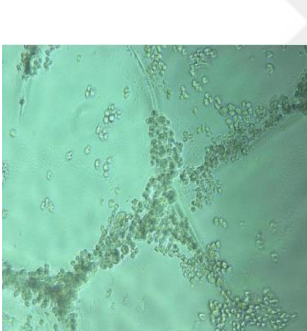
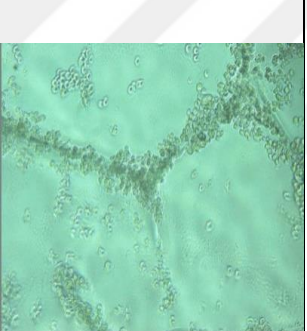
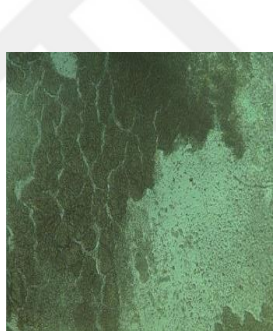
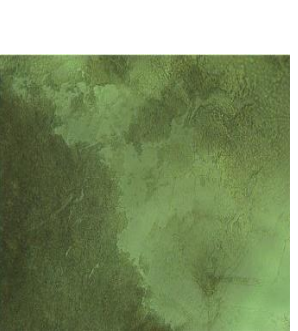
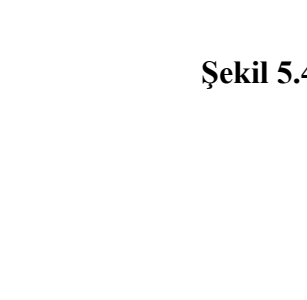
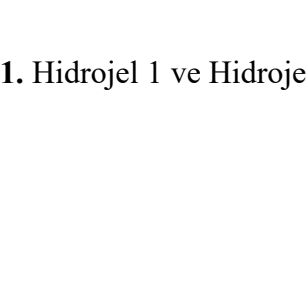
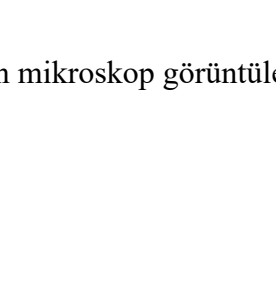
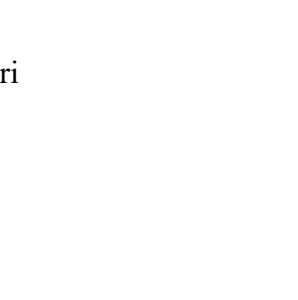
Şekil 5.40. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izotermi

Çizelge 5.33. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Harkins-Jura izoterm sabitleri

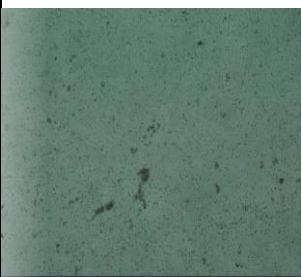
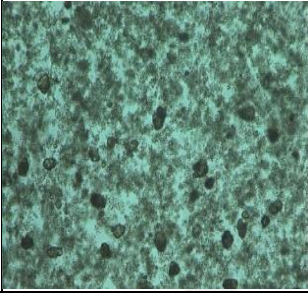
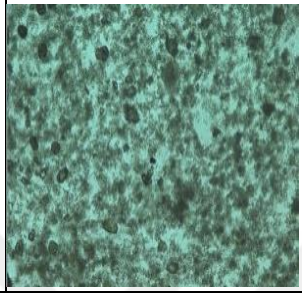
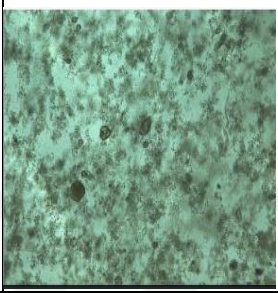
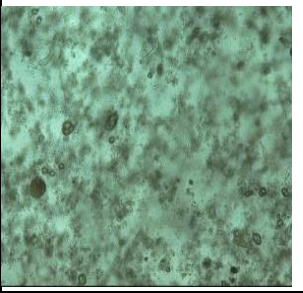
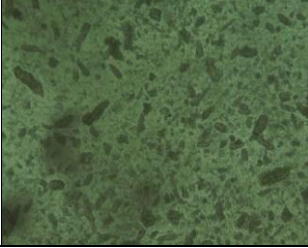
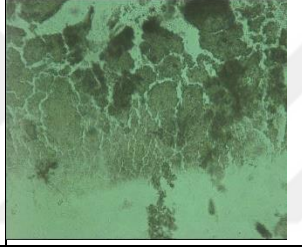
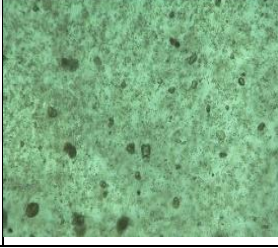
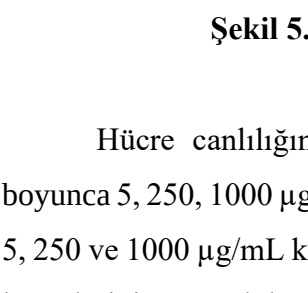
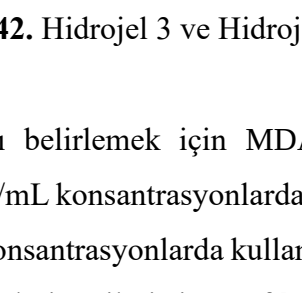
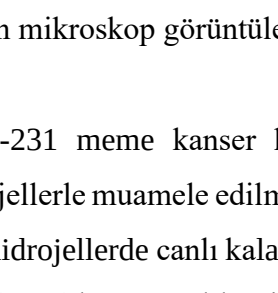
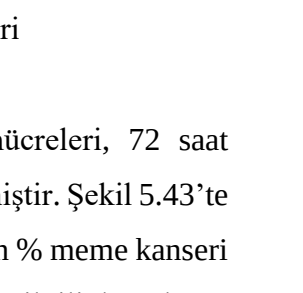
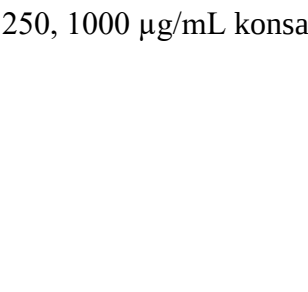
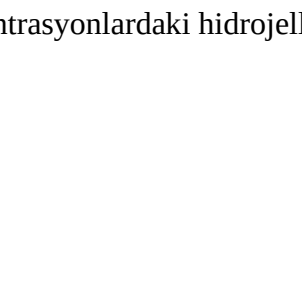
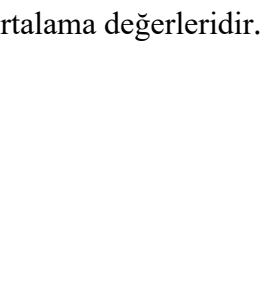
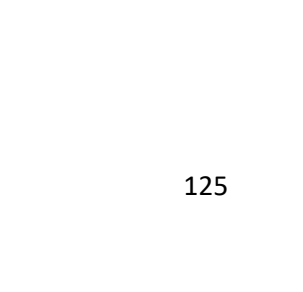
OMMT-2 organokili			OHNT-2 organokili		
A	B	R ²	A	B	R ²
3,039	1,719	0,8063	2,993	1,697	0,8346

5.4. Hidrojellerin MDA-MB-231 Meme Kanseri Çalışması Sonuçları

Şekil 5.41’de farklı açılardan çekilen 0, 60, 300 mg AMPS içeren 1a, 1b, 1f hidrojelleri (Hidrojel 1) ile 2a, 2b ve 2f hidrojellerinin (Hidrojel 2) MDA-MB-231 meme kanseri hücrelerine olan etkisinin (antiproliferatif etki) mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.42’de farklı açılardan çekilen HNT kili içeren 3a, 3b, 3f hidrojeller (Hidrojel 3) ile hem CMC hem de HNT kilini içeren 4a, 4b ve 4f hidrojellerinin (Hidrojel 4) mikroskop görüntüleri verilmiştir.

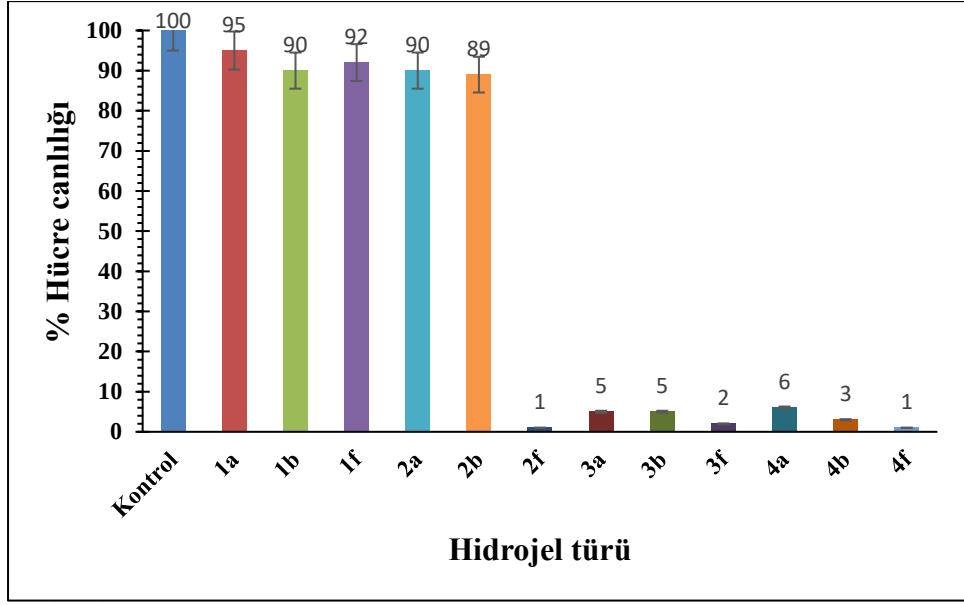
Hidrojel 1'in mikroskop görüntüleri			Hidrojel 2'nin mikroskop görüntüleri		
1a			2a		
					
1b			2b		
					

Şekil 5.41. Hidrojel 1 ve Hidrojel 2'nin mikroskop görüntüleri

Hidrojel 3'ün mikroskop görüntüleri			Hidrojel 4'ün mikroskop görüntüleri		
3a			4a		
					
3b			4b		
					
3f			4f		
					

Şekil 5.42. Hidrojel 3 ve Hidrojel 4'ün mikroskop görüntüleri

Hücre canlılığını belirlemek için MDA-MB-231 meme kanser hücreleri, 72 saat boyunca 5, 250, 1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonlarda hidrojellerle muamele edilmiştir. Şekil 5.43'te 5, 250 ve 1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonlarda kullanılan hidrojellerde canlı kalan % meme kanseri hücrelerinin sayısal değerleri verilmiştir. Grafikte verilen % hücre canlılığı ile ilgili değerler 5, 250, 1000 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonlardaki hidrojellerin ortalama değerleridir.



Şekil 5.43. MDA-MB-231 hücrelerinde hidrojellerin sitotoksosite analizleri

6. TARTIŞMA

Bu çalışmada hidrojellerin ve organokillerin (OMMT-1, OMMT-2, OHNT-1, OHNT-2) sentezi yapılmış ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından hidrojellerin ve sentezi gerçekleştirilen organokillerin metal adsorpsiyon çalışmaları (Cu(II) ve Cr(VI)) yapılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bazı hidrojellerin MDA-MB-231 meme kanseri hücre hattındaki sitotoksik aktiviteleri araştırılmıştır.

Hidrojellerin sentezinde AM monomeri, AMPS monomeri, CMC biyopolimeri, farklı kil ve organokil türleri ve PEGDA çapraz bağlayıcısı kullanılmıştır. HNT, MMT ve ticari organo-MMT (Cloisite ve N28E) killerini içeren hidrojellerin sentezinde in-situ polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde hidrojinin yapısında bulunan polimerler serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile kil tabakaları arasında gerçekleştirilmektedir. Serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen hidrojellerde kullanılan monomerin hidrofil özellik göstermesi; çapraz bağlayıcının türü, miktarı ve başlatıcının özelliği hidrojel sentezinde önemli rol oynamaktadır.

AMPS içeren ve içermeyen hidrojellerin kimyasal yapıları, hidrojinin yapısındaki fonksiyonel grupların sentez öncesi verdiği pikler ve hidrojel sentezinden sonra piklerde gözlemlenen değişimler ve karakteristik pikler FTIR spektroskopisiyle incelenmiş olup, 6c hidrojinin XRD analizi yapılmıştır.

HNT ve organo-HNT killerinin karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi, TGA ve XRD analiz yöntemleri kullanılmıştır.

6.1. Hidrojellerin Karakterizasyon Tartışması

6.1.1. Hidrojellerin FTIR Karakterizasyonu Tartışması

Bu çalışmada Hidrojel 1'in 60 ve 240 mg AMPS içeren karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 4.2'de verilirken, 240 mg AMPS içeren 2e, 3e, 4e hidrojellerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.2'de verilen 1b ve 1e hidrojellerinde AMPS miktarının artmasıyla S=O pikinin şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. AM ve AMPS monomerine ait olan keskin ve dar C=O piklerinin, sentezlenen hidrojellerde şiddetini

kaybederek omuz şeklinde pik vermesi hidrojenlerin sentezlenebildiğini gösteren ilk kanıttır (Nalbantoğlu, 2012).

AMPS içeren hidrojenlerin FTIR spektrumlarında belirgin farklar gözlemlenmemesine rağmen karakteristik yapının aydınlatılmasında bazı piklerden yararlanılmış olup bu pikler; S=O, C=O ve N-H pikleridir (Kundakcı, 2008; Kundakci ve ark., 2008). Hidrojel sentezinde kullanılan maddelerin miktarı az olduğunda (CMC, HNT, MMT gibi) FTIR spektrumunda hidrojel içindeki piklerin yeri tam olarak gözlemlenemezken, S=O, C=O ve N-H gibi karakteristik piklerin varlığı hidrojel sentezinin gerçekleştiğine kanıt olarak gösterilebilir (Sungur, 2011; Feng ve ark., 2019). Ayrıca 1680-1620 cm^{-1} 'de gözlenen monomerlere ait C=C gerilme titreşiminin hiçbir polimerik hidrojelde görülmemesi polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Sapan, 2018; Çankaya, 2020). 3000-3500 cm^{-1} arasında görülen geniş bant AM ve AMPS'nin (N-H) gerilimlerine (Daşbaşı ve ark., 2016), amid karbonil bağı (-HN-C=O) gerilme titreşimleri $\sim 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de (Daşbaşı ve ark., 2016; Nakhjiri ve ark., 2018), AMPS monomerindeki S=O pikinin 1040 cm^{-1} 'de (Kodoth ve Badalamoole, 2019) pik verdiğini rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada genel olarak Şekil 4.2 ve Şekil 5.1'de verilen hidrojenlerin karşılaştırmalı FTIR spektrumlarında, AMPS ve akrilamitten kaynaklı NH-C=O amit karbonil gerilim pikleri 1651-1654 cm^{-1} de, alifatik C-N gerilme pikleri 1180-1183 cm^{-1} 'de, N-H grubuna ait pikler yayvan olarak 3341-3189 cm^{-1} 'de ve C-H gerilme pikleri ise $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlemlenmiştir. (Kundakci ve ark., 2008; Sökmen ve Çankaya, 2023).

MMT kilin FTIR spektrumunda O-H gerilme titreşiminin 3624 cm^{-1} ve O-H eğilme titreşiminin 1450 cm^{-1} , Si-O gerilme titreşiminin 1010 cm^{-1} ve eğilme titreşiminin 514 cm^{-1} , Al-OH titreşiminin 913 cm^{-1} , Mg-O titreşiminin 475 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür (Şahin, 2017). Bortolin ve ark. (2013), poliakrilamit/metilselüloz/MMT hidrojelini sentezlemişler ve N-H gerilme titreşimini 3300-3450 cm^{-1} , C=O deformasyonu 1667, 1466 cm^{-1} 'de olduğunu tespit etmişlerdir. MMT kilinde bulunan O-H pikinin 3620-3630 cm^{-1} 'de; 1010-1110 cm^{-1} 'de Si-O ya ait simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğunu rapor etmişlerdir. Gao ve ark. (2015), poliakrilamit/MMT hidrojelinde 3336-3187 cm^{-1} 'deki titreşimler killerde bulunan -OH grupları ile AM yapısında bulunan N-H gerilimlerinin üst üste çakışmasından kaynaklandığını, 1636 cm^{-1} civarında görülen pik AM hidrojeline ait -C=O grubuna, 1400-1450 cm^{-1} arası titreşimler CH_2 gerilme titreşimlerine, 1000-1200 cm^{-1} 'deki gerilimler alifatik C-N gerilme titreşimlerine ait olduğunu belirtmişlerdir. Ferfera-Harrar ve ark. (2014), poliakrilamitin FTIR spektrumunda asimetrik ve simetrik N-H gerilme titreşimlerinden dolayı 3339 ve 3189 cm^{-1} civarında geniş

bantlar gösterirken, amid karbonili 1636 cm^{-1} de pik verdiğini ifade etmişlerdir. Akalın (2023), jelatin/akrilamit hidrojelindeki C-H alifatik 2924 cm^{-1} 'de, C=O pikinin 1626 cm^{-1} 'de ve birincil amin N-H pikinin 1550 cm^{-1} 'de karakteristik pikler verdiğini rapor etmiştir. Başka bir çalışmada ise, alifatik C-H piki 2930 cm^{-1} 'de, C=O 1617 cm^{-1} 'de, C=O amide ester pikinin 1655 cm^{-1} 'de, N-H eğilme piki 1617 cm^{-1} 'de ve N-H gerilme piki 3298 cm^{-1} 'de pik verdiği belirtilmiştir (Çankaya ve ark., 2021b).

Bu çalışmada AMPS içermeyen hidrojellerin FTIR spektrumu Şekil 5.2'de karşılaştırmalı olarak sunulmuş ve AMPS monomerine ait S=O piki hiçbir hidrojelde gözlemlenmemiştir ($1036\text{-}1041\text{ cm}^{-1}$). Akrilamitten kaynaklı N-H gerilme titreşimleri $3339\text{-}3187\text{ cm}^{-1}$; amit karbonili NH-C=O $1648\text{-}1651\text{ cm}^{-1}$ 'de ve C-N piki $1113\text{-}1122\text{ cm}^{-1}$ 'de pik verdiği tespit edilmiştir.

6.1.2. (6c) Hidrojinin XRD Karakterizasyonu Tartışması

6c hidrojel $\%4$ oranında MMT kili içermektedir. Hidrojel kompozitin sentezinde destek malzemesi olarak MMT kiline ait karakteristik pikler $2\theta=6,5^\circ$; 20° ; 22° olarak rapor edilmiştir (Çankaya ve Sahin, 2019). Şekil 4.19'da 6c hidrojinin XRD spektrumu incelendiğinde MMT kilinin spektrumundaki $2\theta=6,5^\circ$ pikin kaybolması ve $2\theta=20^\circ$ ve 22° 'deki keskin piklerin şiddetini kaybetmesi AM monomerinin serbest radikal polimerizasyonunun MMT kilinin tabakaları arasında gerçekleştiğini ve oluşan polimer zincirlerinin kil tabakalarının arasını açarak eksfoliasyon yapıda hidrojel kompozit sentezlendiğini göstermiştir (Çankaya ve Sahin, 2019).

6.2. Killerin Karakterizasyon Tartışması

Bu çalışmada ham HNT ve MMT killeri BMIM-Br iyonik sıvısı ve TEABr kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilerek OHNT-1, OHNT-2, OMMT-1 ve OMMT-2 organokilleri sentezlenmiştir. HNT, OHNT-1, OHNT-2 killerin spektroskopik karakterizasyonu FTIR, XRD ve TGA ile yapılmıştır.

6.2.1. Killerin FTIR Karakterizasyonu Tartışması

Şekil 5.3'te ham HNT ve organo-HNT killerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumu verilmiştir. HNT kilinin FTIR spektrumunda 3695 ve 3623 cm^{-1} 'deki pikler O-H titreşimine, 1003 cm^{-1} 'deki pik Si-O gerilme titreşimine, 522 cm^{-1} 'deki pik Si-O eğilme titreşimine, 907 ve 795 cm^{-1} 'deki pik Al-O titreşimine, 685 cm^{-1} Si-O-Si ve Si-O-Al bükülme titreşimlerine ait olduğu gözlemlenmiştir (Çankaya ve ark., 2021; Dong ve ark., 2015). OHNT-1 organokilinin FTIR spektrumunda O-H titreşimi 3698 ve 3628 cm^{-1} , Si-O titreşimi 1004 ve 522 cm^{-1} , Al-O titreşimi 910 ve 798 cm^{-1} olduğu görülmüş olup, modifikatörün yapısında bulunan imidazolyum halkasındaki C-N ve C-H titreşimleri $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 'de pik verdiği, 750 cm^{-1} bütıl gruplarındaki C-H titreşimine ait olduğu gözlemlenmiştir. OHNT-2 organokilinin FTIR spektrumunda O-H titreşimi 3695 ve 3626 cm^{-1} , Si-O 1004 ve 522 cm^{-1} , Al-O titreşimi 910 ve 795 cm^{-1} olduğu görülmüş olup, modifikatörün yapısında bulunan C-N titreşiminin $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 'de pik verdiği 750 cm^{-1} 'deki titreşimin modifikatörün yapısında bulunan etil gruplarına ait olduğu, gözlemlenmiştir.

Gua ve ark. (2010), HNT kili ile iyonik sıvının fonksiyonel gruplarının FTIR spektrumunda aynı bölgelerde ($600\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) pik vermesini gözlemlemiş ve HNT organokil haline dönüştükten sonra bu bölgelerdeki piklerdeki kaymanın, HNT kili ile iyonik sıvı arasında bir elektrostatik etkileşim olduğunu ifade etmişlerdir. Literatürde tetraetilamonyumun yapısında bulunan C-C fonksiyonel grubunun 1078 cm^{-1} ve C-N bağının 1033 cm^{-1} 'de CH_2 gruplarının ise 789 cm^{-1} 'de pik verdiği bildirilmiştir (Dhanabal ve ark., 2013). İyonik sıvıların FTIR spektrumunda imidazolyum halkasına bağlı C-H titreşimi 3000-3200 cm^{-1} 'de, alifatik C-H titreşimi 2800-3000 cm^{-1} 'de gözlemlenirken (Burba ve ark., 2023), katyonik imidazolyum halkasındaki piklerin 1000-1643 cm^{-1} 'de pik verdiği tespit edilmiştir (Kim ve ark., 2006). Jinhua ve ark. (2010), HNT kilini hegzadesilamonyum bromür ile modifiye etmişler ve ardından incelenen FTIR spektrumunda HNT kiline ait karakteristik piklerin yerlerinde küçük değişiklikler olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmada Şekil 5.3'te verilen karşılaştırmalı FTIR spektrumunda, hem BMIM-Br iyonik sıvısı hem de TEABr kuaterneramonyum tuzu HNT ile aynı bölgelerde pik verdiğiinden modifikatörlere ait karakteristik pikler tam olarak gözlemlenemezken OHNT-1 ve OHNT-2 killerinin FTIR spektrumlarında, organokil sentezinden sonra HNT'ye ait O-H, Al-O ve Si-O piklerinde kayma olması organo-HNT killerinin sentezlendiğinin kanıtı olarak gösterilebilir. Organo-HNT killerinin FTIR spektrumlarında istenen piklerin gözlemlenmemiş olması HNT

kil matrisinin morfolojik yapısında da kaynaklanmış olabilir (Agafonov ve ark., 2020).

6.2.2. Killerin XRD Karakterizasyonu Tartışması

Şekil 5.4'te ham HNT ve organo-HNT killerinin karşılaştırmalı XRD analizi verilmiştir. HNT kilinin XRD eğrisinde; $2\theta=11,18^\circ$ ($d=7,94 \text{ \AA}$) HNT kilinin karakteristik piki olup $2\theta=19,92^\circ$ ($d=4,53 \text{ \AA}$) pik meta halloysite ait piktir. HNT kilinin içinde Gibst, Kuvartz ve Feldispat gibi mineraller bulunur ve HNT kilinin XRD spektrumunda sırasıyla $2\theta=24,79^\circ$; $26,60^\circ$; $29,90^\circ$ da pik vermiştir. HNT kilinin iyonik sıvı ile modifikasyonu ile elde edilen OHNT-1 organokilinin XRD spektrumunda $2\theta=12,00^\circ$ ($d=7,41 \text{ \AA}$); $2\theta=20,00^\circ$ ($d=4,51 \text{ \AA}$) olarak hesaplanmıştır. $2\theta=20,00^\circ$ verilen pikin şiddeti oldukça artmış olup, kil tabakaları arasındaki uzaklıklarda değişiklik olması ham HNT kilinden OHNT-1 kilinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. OHNT-2 organokilinin XRD spektrumunda $2\theta=12,09^\circ$ ($d=7,38 \text{ \AA}$); $2\theta=20,01^\circ$ ($d=4,50 \text{ \AA}$) olarak hesaplanmıştır. OHNT-2 organokilinin kuaterner amonyum tuzu ile modifikasyonu ile $2\theta=37,50^\circ$ de şiddetli ve $2\theta=50,50^\circ$ de şiddeti küçük pikler gözlemlenmiştir. OHNT-2 kilinde tabakalar arası uzaklığın ham HNT kiline göre azalmış olması, kuaterner amonyum tuzunun HNT kili ile başarılı şekilde modifiye edildiğini kanıtlamaktadır. Yapılan modifikasyonun her iki modifikatör için HNT kil tabakalarının arasını açmadığını, bu yüzden modifikasyonunun HNT kilinin yüzeyinde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Mutlu (2010), HNT kilini N-setil,N,N,N-trimetilamonyumbromür (CTAB) ile modifiye etmiş ve çektiği XRD eğrisinden $2\theta=12,10^\circ$ ($d=7,30 \text{ \AA}$) iken HNT'ye ait karakteristik pikin $2\theta=11,88^\circ$ ($d=7,44 \text{ \AA}$) olduğunu rapor etmiştir. Bu durumda kullanılan yüzey aktif maddesinin kil tabakaları arasını açmadığı için yüzey modifikasyonunun kil yüzeyinde olduğunu bildirmiştir. Erpek ve ark. (2016), HNT kilinin Gibst, Kuvartz ve Feldispat minerallerini içerdiğini ve bu piklerin sırasıyla XRD spektrumunda $2\theta=18,42^\circ$ 'de Gibst°, $2\theta=26,68^\circ$ 'de Kuvartz, $2\theta=30^\circ$ 'da Feldispat minerallerinin bulunduğunu bildirmişlerdir. Ham HNT kilinin XRD spektrumundan $2\theta=12,16^\circ$ ($d=7,27 \text{ \AA}$) pikinin metahalloysit, $2\theta=20,12^\circ$ ($d=4,41 \text{ \AA}$) ve, $2\theta=35,14^\circ$ ($d=2,55 \text{ \AA}$) pikinin HNT kiline ait pikler olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca ham HNT kilinde bulunan mineraller, kilin katyon değiştirme kapasitesini azalttığını, bildirmişlerdir.

Bizim bulgularımıza benzer olarak Agafonov ve ark. (2020), 1-bütül-3-metilimidazolyum bromür iyonik sıvısının farklı türevleri olan disiyanamid (DCA), bis(bis(triflorometilsülfonil)imid (TFSI) ve triflorometansülfonat (OTF) türevleri ile HNT kilini modifiye etmişlerdir. HNT kili için tabakalar arası uzaklık $d=7,55 \text{ Å}$ iken; organo-HNT'ler için tabakalar arası uzaklık sırasıyla HNT-OTF için $d=7,42 \text{ Å}$; HNT-TFSI için $d=7,47 \text{ Å}$; HNT-DCA ise $d=7,41 \text{ Å}$ olarak bulmuşlar ve modifikasyonun kil tabakalarını açmadığını tespit etmişlerdir. Palantöken ve ark. (2016), tabakalar arası uzaklığı gösteren d birimlerinin sayısal değerinin azalmasını, HNT kilindeki tüp şeklindeki yapının düzeninin bozulmasından ve HNT kilindeki kristalliğin azalıp amorf yapıya dönüşmesinden dolayı olabileceğini açıklamışlardır.

Bu tez çalışmasında hidrojel sentezinde kullanılan MMT kili ile Esan firması tarafından temin edilen Cloisite organokillerinin XRD analizleri literatürde sırasıyla şu şekilde bulunmuştur. Na-MMT kilinin Şekil 4.18'de verilen XRD eğrisi incelendiğinde pikler $2\theta=6,5^\circ$ ($d=1,36 \text{ nm}$); 20° ($d=0,45 \text{ nm}$); 22° ($d=0,41 \text{ nm}$) olarak belirlenmiştir (Çankaya ve Sahin, 2019). C10A kilinin Şekil 4.20'de verilen XRD eğrisi incelendiğinde $2\theta=5,4^\circ$ ($d=1,64 \text{ nm}$); 20° ($d=0,45 \text{ nm}$); 22° ($d=0,41 \text{ nm}$) olarak belirlenmiştir (Çankaya, 2021a). C15A kilinin Şekil 4.21'de verilen XRD eğrisi incelendiğinde karakteristik piki $2\theta=3^\circ$ ($d=2,97 \text{ nm}$); $2\theta=4,8^\circ$ ($d=1,84 \text{ nm}$); 20° ($d=0,45 \text{ nm}$); 22° ($d=0,41 \text{ nm}$) olarak hesaplanmıştır (Çankaya, 2021b).

Bu çalışmada MMT kilinin iyonik sıvı ve kuaterner amonyum tuzlarıyla modifiye edilmesiyle elde edilen organo-MMT killerin XRD analizi literatürde yapıldığından, OMMT-1 ve OMMT-2 organokilleri için yeniden XRD analizi yapılmamıştır. Tagac ve Bozacı (2024), MMT kilini 1-bütül-3-metil imidazolyum klorür iyonik sıvısı ile modifiye etmişler ve organo-MMT kilinde tabakalar arası uzaklığın açıldığını tespit etmişlerdir. Bhattacharyya ve Gupta (2006), MMT kilini tetrabütülamonyumbromür ile modifiye etmiş ve XRD analizinden kil tabakaları arasındaki mesafenin açılarak $9,54 \text{ Å}$ 'dan $9,62 \text{ Å}$ 'a çıktığını rapor etmişlerdir. Arora ve ark. (2011) MMT kilini TEABr ile modifiye etmişler ve tabakalar arası mesafenin modifikasyondan sonra arttığını belirlemişlerdir. Literatürde MMT kilinin hem iyonik sıvı hem de kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edildiğinde kil tabakaları arasındaki mesafenin artmış olduğu XRD analizi ile belirlenmiştir (Tagac ve Bozacı, 2024; Bhattacharyya ve Gupta, 2006).

6.2.3. Killerin Termal Karakterizasyonu Tartışması

OHNT-1 ve OHNT-2’de gözlemlenen %10 ve %15’lik kütle kayıplarındaki sıcaklıklar artarken, 300, 350, 400, 450 °C’deki kütle kayıpları azalmış olup bu çalışmaya ait sonuçlar Şekil 5.5’te ve Çizelge 5.1’de kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.1’de organokillerde termal kararlılığın artması ve daha az kütle kaybının gözlemlenmesi, killer ile yüzey aktif maddeler arasında modifikasyonun gerçekleştiğini ve kil tabakalarının hidrofobik özellik kazandığını göstermiştir (Kurt ve Koca, 2015; Luo ve ark., 2011). Termal bulgulara göre, organokillerin ham HNT kiline göre termal olarak daha kararlı olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde iyonik sıvıların 200-350 °C arasında (Haddad ve ark., 2016), kuaterner amonyum tuzlarının da 210-400 °C’de (Jinhua ve ark., 2010) dekompoze olduğu bildirilmiştir. Organik maddelerle modifiye edilen killerin TGA termogramları ham killerle kıyaslandığında daha düşük kütle kaybı, daha iyi termal kararlılık gösterdiği literatür de bildirilmektedir (Yalçinkaya ve ark., 2010). Atagür (2016), HNT kilinin TGA sonuçlarında 2 kademeli bozunma olduğu ve başlangıç bozunma sıcaklığının kil tabakaları arasına yerleşen suyun çıkmasından kaynaklandığı rapor etmiştir.

Bu tez çalışmada hidrojel sentezinde kullanılan Esan firmasından temin edilen MMT kili ile C10A ve C15A killerine ait termal sonuçlar literatürde bildirilmektedir (Şahin, 2017). Buna göre killere ait termal sonuçlar sırasıyla; MMT kili için 135 °C; C10A organakili için 209, 288 ve 386 °C; C15A organakili için 250 ve 428 °C olarak bulunmuştur. Ham MMT kilinin organokile dönüştürülmesiyle termal kararlılığının arttığı belirlenmiştir (Şahin, 2017) .

Bu çalışmaya benzer olarak Tagac ve Bozacı (2024), MMT kilini 1-bütıl-3-metil imidazolyum klorür iyonik sıvısı ile modifiye etmiş ve yapılan termal analiz sonucunda organo-MMT kilinin ham HNT kiline göre termal kararlılık kazandığını rapor etmişlerdir. Kurt ve Yılmaz (2016), vinil benzil dimetil heksadesil amonyum klorür (VHAC) modifikatörünü MMT kili ile modifiye etmişler ve organo-MMT kilinin termal kararlılığının modifikasyondan sonra arttığını ve sıcaklık artışının % kütle kayıplarında azalmaya neden olduğunu tespit etmişlerdir.

6.3. Hidrojellerin Cu(II) Adsorpsiyon Sonuçları Tartışması

Bu çalışmada, AM monomerine CMC biyopolimeri, HNT ya da MMT killeri eklenerek PEGDA çapraz bağlayıcısı kullanılarak 6 farklı türde hidrojeller (1a, 2a, 3a, 4a, 5a ve 6b) sentezlenmiştir. Cu(II) adsorpsiyonunda çalışılacak hidrojel türünün belirlenmesi için $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerinin kalibrasyon grafiğine bakılarak konsantrasyonu yüksek olan 0,08M (5083,2 mg/L) başlangıç konsantrasyonu olarak tercih edilmiştir. Bu hidrojeller, pH=4,5; 50 mL; 0,08M (5083,2 mg/L) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde 24 saat, 25 °C’de bekletilmiştir. Aynı yöntemle Cu(II) adsorpsiyonu için çalışılacak hidrojel türünün belirlenmesi için ve pH=1; 50 mL; 0,0016M (300 mg/L) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 24 saat, 25 °C’de bekletilmiştir. Çözeltide adsorplanmayan Cu(II) iyonları UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüş ve bu ölçümlerden her bir hidrojel türü için %Ads ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.2’de sunulmuştur.

Hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyon çalışmalarında hidrojel türünü belirlemek için yapılan çalışmalarda Çizelge 5.2’ye bakıldığında hem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, hem de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve her iki adsorpsiyon çalışmasında da 1a hidrojelinin %Ads ve q_e değerleri en yüksek çıkmıştır. 1a hidrojelinin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde, pH=4,5’da q_e değeri 14,241 mg/g olarak hesaplanmıştır. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde pH=1’de q_e değerinin 2,613 mg/g olup bu değer beklenenden düşük çıkmış bu durumun her iki çözeltinin pH değerlerinin farklı olmasından kaynaklanabileceği sonucu çıkarılmıştır. Yüksek pH’da (4,5) AM esaslı hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonunun arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH 5’in üzerine çıktığında Cu(II) iyonlarında çökme gözlemlendiğinden, hem hidrojellerin hem de organokillerin Cu(II) adsorpsiyonunda çözelti pH=4,5 olarak seçilmiştir. AM esaslı hidrojellere eklenen CMC biyopolimeri, HNT ve MMT killerin Cu(II) adsorpsiyonuna belirgin bir katkısı olmadığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmaya benzer olarak Kip (2017), bakır adsorpsiyonunda pH’ın adsorpsiyon verimliliği üzerinde önemli olduğunu, adsorbanın yüzey özelliklerini etkilediğini bildirmiştir. Düşük pH’da Cu(II) çözeltisinde H^+ konsantrasyonu yüksek olup adsorbanın yüzeyindeki aktif bölgeleri bloke ederek bakır adsorpsiyon verimini düşürebileceğini ifade etmiştir. Ma ve ark. (2016), düşük pH’ta adsorban tarafından adsorplanan Cu(II) iyonlarının az olmasının nedenini H^+ ve Cu(II) iyonları arasındaki adsorpsiyon yarışıyla açıklanabileceğini ifade etmişlerdir. Çözelti pH’ı arttırıldığında ise H^+ ve Cu(II) iyonları arasındaki yarış azalacağından adsorban

üzerindeki negatif yüklü bölgelerin sayısının artacağını ve bu durumun Cu(II) adsorpsiyon verimini arttıracığını rapor etmişlerdir. Akar ve ark., 2009; Maity ve Ray, 2017; Zhao ve ark., 2019, pH=6'nın üstünde Cu metalinin Cu(OH)₂ formunda çökme gösterdiğini bildirmişlerdir. Hongjie ve ark. (2009), APMS-silica jel adsorbanını sentezlemişler ve çözelti pH'ı arttırıldığında (pH=2-6), Cu(II) adsorpsiyon kapasitesinin arttığını, düşük pH'lı Cu(II) çözeltisinde adsorban yüzeyi pozitif yüklendiğinden Cu(II) adsorpsiyonunun düştüğünü rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada AM monomerine, hidrofil özelliklere sahip farklı miktarlarda AMPS monomeri eklenerek 1a-1e hidrojelleri sentezlenmiş ve artan oranlarda AMPS eklenmesinin Cu(II) adsorpsiyonuna olan etkisi araştırılmıştır. Bu hidrojeller pH=1; 50 mL; 0,0016M (300 mg/L) Cu(NO₃)₂ çözeltilerinde 24 saat; 25 °C bekletilmiş ve UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüm alınmış ve elde edilen sonuçlardan her bir hidrojel türü için %Ads ve q_e değerleri hesaplanmış ve bu veriler Çizelge 5.3'te verilmiştir. 60 mg AMPS içeren 1b hidrojelinin q_e değeri 2,075 mg/g iken; 240 mg AMPS içeren 1e hidrojelinin q_e değeri 1,549 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hidrojel 1'in Cu(NO₃)₂ kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında, AMPS miktarının artması hem %Ads hem de q_e değerlerini düşürdüğü tespit edildiğinden bu hidrojel türü için ileri bir çalışma yapılmamıştır. Cu(NO₃)₂ adsorpsiyon çalışmasında AMPS içeren hidrojellerde AMPS miktarı arttıkça %Ads düşmüş olup, kil (HNT/MMT) ya da biyopolimer (CMC) ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kil ya da biyopolimer içeren hidrojeller arasında da anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. Hidrojel 1'in yapısında bulunan AMPS monomerinin miktarının artması hidrojellerin (1b, 1c, 1d, 1e) pozitif yüklenmelerine yol açmış ve bu durum, pozitif yüklü adsorbanlarla sulu çözeltideki Cu(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimi azaltarak, Cu(II) adsorpsiyonunun %Ads ve q_e değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. pH=1'de farklı miktarda AMPS içeren hidrojellerin Cu(II) çözeltilerinde bekletildiğinde şişme derecesinin düşük olması ve 1b-1e hidrojellerinin gözeneklerinin tam olarak açılmamasından da Cu(II) adsorpsiyonu düşük çıkmış olabilir.

Bu çalışmaya benzer olarak Karadağ ve arkadaşları benzer hidrojeller sentezlemişler ve bu hidrojellerin uranil katyonu tutma kapasitesini araştırmışlardır. Hidrojeldeki AMPS miktarının artması uranil katyonu adsorpsiyonunda artışa sebep olduğunu bildirmişlerdir (Karadağ ve ark., 2018; Kundakcı ve ark., 2009). Başka bir çalışmada Atta ve ark. (2012), farklı oranlarda AM/AMPS hidrojellerini sentezlemişler ve hidrojellerdeki AMPS miktarı arttıkça (%10, 30, 50, 70, 90 mol) Cu(II) adsorpsiyonunda artma olduğunu tespit etmişlerdir. Chauhan

ve Garg, (2009) pH=1’de AMPS-EGDMA hidrojelinin şişme derecesinin en az olduğunu, pH=4’te bu hidrojin şişme derecesinin maksimum olduğunu ve yüksek pH’larda metal adsorpsiyonunda artma olduğunu rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada hidrojel 1, 2, 3 ve 4 türü için 0, 60, 120, 180, 240 mg AMPS eklenmiş ve 20 tane hidrojel sentezlenmiştir. Bu hidrojeller pH=4,5; 50 mL; 0,025M (1588 mg/L) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde 1 saat 25 °C bekletilmiş, UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçüm alınmış ve elde edilen sonuçlardan her bir hidrojel türü için %Ads ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.4’te sunulmuştur. Çizelge 5.4’te verilen hidrojel 1 türünün Cu(II) adsorpsiyonunda, 1a hidrojelinde %Ads=7,11; q_e =5,014 mg/g iken 1e hidrojelinde %Ads=18,77, q_e =12,755 mg/g olarak hesaplanmıştır. AM/AMPS (Hidrojel 1) hidrojellerinde AMPS miktarının artması Cu(II) adsorpsiyonunu arttırmıştır.

Çizelge 5.4’te verilen hidrojel 2 türünün Cu(II) adsorpsiyonunda 2a hidrojelinde %Ads=6,214; q_e =2,138 mg/g iken; 2e hidrojelinde %Ads=17,79; q_e =9,736 mg/g olarak bulunmuştur. Bu hidrojel türlerinde AMPS miktarının artması Cu(II) adsorpsiyonunu arttırmıştır. Fakat hidrojel 1 türüne (AM/AMPS) farklı miktarlarda AMPS eklenirken, CMC biyopolimerinin eklenmesi Cu(II) adsorpsiyonunu düşürmüştür. Bu sonucun CMC biyopolimerinin hidrojelde tam etkileşmemesinden dolayı oluştuğunu bize gösterebilir. Bizim çalışmamıza benzer olarak Baiya ve ark. (2019), AMPS monomeri içermeyen akrilik asit/CMC hidrojelinin Cu(II) iyonlarını adsorplama kapasitesini 2,3 mg/g olarak hesaplamışlardır. Baiya ve ark. (2019) yaptıkları çalışma bizim çalışmamızla kıyaslandığında hidrojel 2’ye AMPS monomerinin katılmış olması Cu(II) adsorpsiyonunu arttırmıştır.

Çizelge 5.4’te verilen hidrojel 3 türünün Cu(II) adsorpsiyonunda, 3a hidrojelinde %Ads=7,44; q_e =5,116 mg/g iken, 3e hidrojelinde %Ads=13,59; q_e =7,454 mg/g olarak bulunmuştur. Hidrojel 3’e 60, 120, 180, 240 mg AMPS eklenerek sentezlenen hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonunda sabit bir artışın olmaması hidrojel içerisindeki HNT kilinin topaklanmasından kaynaklandığını ve bu durumun hidrojel adsorban yüzey alanının ve fiziksel özelliklerinin değişmesine sebep olabileceğini bize düşündürülebilir.

Bu tez çalışmasına benzer olarak Feng ve ark. (2019), AM/HNT hidrojel kompozitini sentezlemişler ve hidrojel sentezinde kullanılan HNT kilinin tabakalarının arası açılmadığından, serbest radikal polimerizasyonunun HNT kilinin yüzeyinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca kompozit içerisindeki HNT kil miktarının artması, HNT kilinin topaklanma özelliğinden dolayı matris içerisinde homojen bir dağılım sağlamayı zorlaştırdığını

ifade etmişlerdir (Choo ve ark., 2016; Bulucu ve Mashkoor, 2022). Başka bir çalışmada Özkoç ve ark. (2013), polilaktik asit/HNT nanokompozitlerini sentezlemişler HNT kilinin polimer matrisiyle düşük etkileşimine bağlı olarak parçacıkların homojen dağılamadığını ve matris içerisinde HNT kilinin kümeleşen yapıların olduğunu ifade etmişlerdir. Bununla birlikte Nguyen ve ark. (2019), kitin/HNT hidrojelini sentezlemişler ve bu hidrojin Cu(II) adsorpsiyonunu 4,2 gibi düşük bir sonuçla tespit etmişlerdir.

Çizelge 5.4'te verilen hidrojel 4 türünün Cu(II) adsorpsiyonunda, 4a hidrojelinde %Ads=1,29; $q_e=0,869$ mg/g iken 4e hidrojelinde %Ads=1,62; $q_e=0,910$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada AM, CMC monomerleri ile HNT kilinin hidrojelde birarada kullanılmasının Cu(II) adsorpsiyonu için uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu durumun HNT'nin topaklanma (kümeleşme) sorunundan ve hibrit hidrojel içerisindeki yapıların birbiriyle uyumlu olmamasından kaynaklandığını bize düşündürmektedir.

Bizim çalışmamıza benzer olarak Cao ve ark. (2017), AMPS monomeri, kitosan biyopolimeri ve laponit kilini kullanarak kitosan/laponit/akrilik asit/AMPS hidrojelini sentezlemişler ve bu adsorbanın sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyonunda kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Nanokompozit içerisindeki AMPS oranını %0,5; %1; %1,5; %2; %2,5 olarak artırmışlar ve %2,5 AMPS içeren hibrit hidrojin 50 dakikada; pH=5,3'te Cu(II) adsorpsiyonunu 1,28 mmol/g olarak hesaplamışlardır. Başka bir çalışmada Karadağ ve ark. (2014b), AM/AMPS hidrojellerine MMT kili ya da CMC biyopolimerinin ilavesiyle sentezlenen hidrojellerin boya adsorpsiyonunu düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Matusik (2016), boya adsorpsiyon çalışmasında, HNT parçacıklarının topaklanmaya yol açtığını ifade etmişlerdir.

300 mg AMPS içeren hidrojeller Cu(II) çözeltisinde bekletildiğinde bünyesine hızlı şekilde çözeltiyi alarak maksimum oranda şişip 24 saat içinde parçalandığından hidrojellerdeki maksimum AMPS miktarı 240 mg olarak belirlenmiştir (Sökmen ve Çankaya, 2023). Literatürde çalışmamıza benzer olarak AM/AMPS ve CMC/(AM/AMPS) hidrojelleri sentezlenmiş ve bu hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonu araştırılmıştır. Ancak deneysel çalışmalarda farklı çapraz bağlayıcı ve farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılmış olması, kullanılan başlatıcı ve hızlandırıcının miktarlarının farklı olması hidrojel adsorbanların Cu(II) adsorpsiyon davranışını etkilemiştir (Atta ve ark., 2012; Li ve ark., 2023).

6.4. Organokillerin Cu(II) Adsorpsiyon Sonuçları Tartışması

Bu çalışmada OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyon çalışmalarına adsorban miktarı etkisi ve başlangıç konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla Çizelge 5.5'te OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla organokillerden 0,1-0,5 g alınmış ve 15 mL; pH=4,5; 0,08M (5083,2 mg/L) Cu(II) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. OMMT-1 organokilinin Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda 0,1g adsorban kullanıldığında, %Ads=4,975; $q_e=38,124$ mg/g, 0,5 g adsorban kullanıldığında %Ads=9,949, $q_e=15,249$ mg/g olduğu tespit edilmiştir. OMMT-2 organokilinin Cu(II) iyonları adsorpsiyonunda 0,1 g adsorban kullanıldığında, %Ads=8,730, $q_e=66,717$ mg/g olduğu, 0,5 g adsorban kullanıldığında %Ads=7,40, $q_e=11,246$ mg/g olduğu tespit edilmiştir. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinde adsorban miktarının artmasıyla q_e değerlerinde azalma olduğu, her iki organokil için 24 saat sonunda %Ads değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı ve dengeye geldiği gözlemlenmiştir.

OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinde Cu(II) adsorpsiyonunun adsorban miktarı etkisinde %Ads değerinin düşük olması, adsorban yüzeyiyle Cu(II) iyonları arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu, q_e değerinin OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinde büyük çıkması adsorban yüzeyinde aktif bölgelerin bulunduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması ortamdaki adsorplanan Cu(II) iyonlarının çok olmasına ve adsorban yüzeyine tutunmak için birbirleriyle yarış halinde olan bu iyonlar yüzde adsorpsiyonun düşük çıkmasına yol açmış olabilir.

Bhattacharyya ve Gupta (2006), MMT kilini tetrabütülamonyum türevli yüzey aktif maddeleriyle modifikasyonunu gerçekleştirdiklerinde Cu(II) adsorpsiyonunun düşük çıkmasına kuaterner amonyum tuzunun MMT kil yüzeyinde bulunan negatif yüklü bölgeleri bloke etmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Ekinci ve İlter, (2021); Baysal ve ark. (2009), metal adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanın miktarının artırılmasının adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olabileceğine, ve bu durumun adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin tam olarak doymamasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir. Mellouk ve ark. (2011), HNT kilini sodyumasetatla muamele ederek organo-HNT kilini sentezlemişler ve bu organokilin $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisindeki adsorpsiyonunu araştırmışlardır. 1; 2,5; 5; 10 g organokillerle çalışılmış fazla miktarda adsorban kullanımının Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda değiştirmediği için diğer çalışmalarda 2,5 g organokilini kullanmışlardır.

Bu çalışmada OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunda 0,1-0,5 g adsorban miktarları ile çalışılmış ve Cu(II) %adsorpsiyonunda önemli değişiklik olmadığından konsantrasyon çalışmasında 0,1 g kil kullanılmıştır. OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerinin Cu(II) adsorpsiyonunda pH=4,5; başlangıç konsantrasyonu 0,01-0,08 M (635,4-5083,2) olan 15 mL Cu(II) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Çizelge 5.6'da OMMT-1 organokilinin 0,01M Cu(II) çözeltisindeki %Ads=20,31 $q_e=20,015$ mg/g iken; 0,08M Cu(II) çözeltisindeki %Ads=4,87 $q_e=37,171$ mg/g olarak bulunmuştur. Çizelge 5.7'de OMMT-2 organokilinin 0,01M Cu(II) çözeltisindeki %Ads=10,94 $q_e=10,425$ mg/g iken; 0,08M Cu(II) çözeltisindeki %Ads=8,83 $q_e=67,346$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki organokilin Cu(II) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu etkisi yönünden incelendiğinde, Cu(II) konsantrasyonunun artması %Ads değerini düşürürken, adsorpsiyon kapasitesinin de artmasına neden olmuştur. MMT organokillerin Cu(II) adsorpsiyon sonuçları düşük çıkınca, HNT organokillerin Cu(II) adsorpsiyon çalışması yapılmamıştır.

İyonik sıvı ile modifiye edilen OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonu düşük pH'da Cu(II) adsorplamadığı tespit edilmiştir. Çünkü düşük pH'ta çözelti içerisinde bulunan büyük miktarda hidronyum iyonu (H_3O^+), adsorban yüzeyindeki fonksiyonel grupların daha fazla protonlanmasına neden olmaktadır (Jiang ve ark., 2015). OMMT-1 ve OMMT-2 organokillerin Cu(II) adsorpsiyonunda pH 1-3 arasında adsorpsiyon çalışmaları yapılmış fakat adsorban olarak kullanılan organo-MMT'lerin Cu(II) iyonunu adsorplamadığı gözlemlenmiştir. Bu durumun düşük pH'da adsorban yüzeyinin pozitif yüklenmesinden kaynaklı olarak elektrostatik etkileşimin azaldığı ya da düşük pH'ta adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin bloke olmasından kaynaklandığını bize düşündürebilir.

6.4.1. OMMT-1 Organokilinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması

Langmuir izoterm modeli genellikle kimyasal adsorpsiyonu açıklarken bazı durumlarda tek tabakalı olarak yüzeye tutunmuş fiziksel adsorpsiyonu da açıklar. Bu durum Langmuir sabiti b değerinin küçük olmasından kaynaklanmaktadır (Baiya ve ark., 2019). Langmuir sabitinde, b değerinin büyüklüğü adsorbanla adsorplanan moleküller arasında kompleks oluşturma eğiliminin yüksek olduğunu açıklamaktadır (Neto ve ark., 2012). Langmuir sabitinde R_L değerinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azalması yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin tersinmez olmaya yaklaştığını ifade etmektedir (Eynur, 2016).

OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, ve Harkins-Jura izotermine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.1’de OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tamamı verilmiştir. Langmuir sabiti b OMMT-1 ile Cu(II) adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerini yansıtan bir sabit olup birimi kullanılan konsantrasyona göre değişmektedir. Langmuir Tip1’de $b=0,0157$; Langmuir Tip2’de $b=0,00226$ olması Cu(II) iyonlarının adsorban yüzeyine bağlanması için düşük enerji gerektiğini ifade ederken, OMMT-1 ile Cu(II) iyonları arasında zayıf etkileşimin olduğu anlaşılmaktadır. R_L ayrılma faktörü adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyup uymadığını açıklamakta kullanılır, Langmuir Tip1 ve Langmuir Tip2 izotermine ayrılma faktörü R_L değerlerinin $0 < R_L < 1$ olması hesaplanan q_e ile deneysel q_e sonuçlarının birbirine yakın çıkması OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile açıklanabileceğini göstermiştir. Langmuir Tip1 izotermine R^2 değeri 0,9491 iken, Langmuir Tip2 izotermine R^2 değeri 0,7600 bulunmuştur. R^2 değerinin yüksek olması ve diğer parametrelerde uyduğu için OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir Tip1 izotermine uyduğunu, Cu(II) iyonlarının adsorban yüzeyine tek tabaka halinde tutunduğunu ve adsorpsiyonun tamamının aynı enerjiyle gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bhattacharyya ve Gupta (2006), tetrabutylamonyum ile MMT kilini modifiye etmişler ve organo-MMT kilinin Cu(II) adsorpsiyonunu Langmuir izotermine uyduğunu ve Langmuir sabiti $b=5,8$ L/g iken, $q_m=27,3$ mg/g olarak hesaplamışlardır. Li ve ark. (2010), MMT kilini anyonik yüzey aktif maddesi sodyumdodesil sülfatla modifiye etmişler ve Cu(II) adsorpsiyonunun R^2 değerinin yüksek olmasından dolayı bu organokilin Cu(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu ve bu modele göre $q_m=20,56$ mg/g olarak bulmuşlardır.

Freundlich izoterm modeli adsorbanların heterojen yüzeylerinde çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlamak ve adsorbanların kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılır. $n < 1$ olması halinde kimyasal adsorpsiyon; $n > 1$ olduğu durumda ise fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğu bildirilmiştir (Varlıkliöz, H., 2018; Varlıkliöz ve ark., 2018). Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygun olması için adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade eden n değerinin $1 < n < 10$ arasında olması adsorpsiyon işleminin Freundlich izotermine uyduğunu ifade eder (Altınay ve Levent, 2023).

Çizelge 6.1’de OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunda Freundlich izotermi $n=4,826$ olması fiziksel adsorpsiyonu açıklarken, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti $K_F=6,119$, $R^2=0,6408$ olarak bulunmuştur.

Temkin izoterminde B parametresi, adsorpsiyonun sıcaklıkla nasıl değiştiğini ve adsorbanın yüzeyine ne kadar enerji transferi gerçekleştiğini ifade ederken, b_T sabiti adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimlerin gücünü ve yüzeydeki enerji dağılımını gösteren, aynı zamanda adsorpsiyon ısını temsil eden bir sabittir. A maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitini ifade etmektedir (Erdoğdular ve Apar, 2021; Canpolat ve Altunkaynak, 2022).

Çizelge 6.1’de verilen Temkin sabitleri sırasıyla $A=0,107$, $B=5,622$, $b_T=4,346$, $R^2=0,6277$ olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında OMMT-1 ile Cu(II) iyonları arasında fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğini ve adsorbanla adsorplanan moleküller arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğunu ve yüzeyin daha homojen ve kararlı adsorpsiyon sürecinin olduğu söylenebilir. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunda Temkin izoterminde b_T adsorpsiyonun yüzey enerjisi doygunluğa ulaştığında azalacağını açıklarken, sistemin sıcaklığa bağlı olarak değişmeyeceği sonucuna ulaşılmıştır.

D-R izoterm sabiti adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde ve ortalama adsorpsiyon serbest enerjisinin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. $E<8$ olduğunda adsorpsiyon türü fizikseldir, β , adsorplanan maddenin 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisiyle ilgili sabittir. Bu model adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılar için kullanılırken, ayrıca yüzeyin heterojen olduğu yani gözeneklerdeki enerjilerin farklı büyüklükte olduğu adsorpsiyon sistemlerini açıklayan geniş bir modeldir (Periyasamy ve ark., 2019; Yıldırım, 2018).

Çizelge 6.1’de verilen D-R izoterm sabitleri sırasıyla $E=0,0491$; $q_e=33,09$; $\beta=206,35$ $R^2=0,7381$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisi $E=0,0491$ olması OMMT-1 kili ile Cu(II) iyonları arasında fiziksel etkileşim olduğunu kanıtlamaktadır. Bu çalışmada hesaplanan $q_e=33,09$ mg/g bulunmuş olup deneysel $q_e=37,171$ mg/g değerleri birbirine yakın olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.1’de Harkins-Jura izotermi adsorpsiyonu genellikle bir gazın düşük basınçlarda gerçekleşen adsorpsiyon çalışmalarında adsorbanın yüzey alanının hesaplanması için kullanılan bir model olup, aynı zamanda çok tabakalı adsorpsiyonu heterojen gözenek

sayısıyla açıklayan bir modeldir. B ve A sabitleri ise adsorpsiyonun özelliklerini belirleyen sabitlerdendir. B ve A Harkins-Jura izoterm sabitleri olup B sabitinin büyük olması adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu göstermektedir (Seyitoğlu, 2011; Onursal ve Dal, 2024). Küçük bir B değeri yüzeyin heterojenliğini ve zayıf etkileşimleri gösterirken, yüksek bir A değeri OMMT-1 kilinin yüzey alanının büyük olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin büyük olması anlamına gelmektedir. Bu çalışmada $A=714,28$, $B=4,286$, $R^2=0,6505$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.1’de verilen bütün adsorpsiyon izoterm sabitlerine bakıldığında OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonuna en iyi uyan modelin Langmuir Tip1 olduğuna karar verilmiş ancak OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izotermi ile de açıklanabilmektedir. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon verimi değerlendirildiğinde, en uygun izoterm modeli sıralamasının Langmuir Tip 1 > Langmuir Tip 2 > D-R > Freundlich > Harkins-Jura > Temkin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitleri

	b (L/mg)	R_L	R²	q_e (deneysel)= 37,171 (mg/g)
Langmuir Tip1	0,00184	(0,461-0,096)	0,9595	q_m (hesaplanan) =39,910 (mg/g)
Langmuir Tip2	0,00256	(0,380-0,071)	0,7442	q_m (hesaplanan)= 37,037 (mg/g)
Freundlich	K_F	n	1/n	R²
	6,119	4,826	0,2072	0,6408
Temkin	A	B	b_T	R²
	0,107	5,622	4,346	0,6277
D-R	E	β	R²	q_m (hesaplanan)
	0,0491	206,35	0,7381	33,09 (mg/g)
Harkins-Jura	A	B	R²	
	714,28	4,286	0,6505	

6.4.2. OMMT-2 Organokilinin Cu(II) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması

OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, ve Harkins-Jura izotermlerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.2’de OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tamamı verilmiştir.

Çizelge 6.2’de OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunda Langmuir Tip1 izotermine $b=0,000058$ iken Langmuir Tip2 izotermine $b=0,00012$ olarak hesaplanmıştır. Langmuir sabiti b değerinin çok küçük olması adsorpsiyon veriminin düşük olduğunu göstermektedir. OMMT-2 organokilinin yüzeyi ile Cu(II) iyonları arasındaki etkileşimin de sınırlı olduğunu göstermektedir. Langmuir Tip1 için $R_L=(0,964-0,972)$ ve Langmuir Tip2 için $R_L=(0,929-0,772)$ adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uyduğunu gösterirken, bu modele uygunluğu belirleyen korelasyon katsayısı R^2 Langmuir Tip1 izotermine $0,8479$ iken, Langmuir Tip2 izotermine $R^2=0,9970$ olduğu deneysel verilerden elde edilen denklemlerden çıkarılmıştır. Langmuir Tip1 izotermine hesaplanan $q_m=0,312$ mg/g, Langmuir Tip2 izotermine ise hesaplanan $q_m=166,67$ mg/g olarak hesaplanmıştır OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunda deneysel $q_e=67,346$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Hem Langmuir Tip1, hem de Langmuir Tip2 izotermine hesaplanan q_e ile deneysel q_e sonuçlarının birbirine yakın çıkmamıştır. Bu durumun OMMT-2 adsorbanının yüzeyinin heterojen olduğundan veya farklı adsorpsiyon noktalarının etkisinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitesini ifade eden $K_F=0,036$ olması adsorpsiyon veriminin düşük olmasına, çözüldüden çok az sayıda Cu(II) iyonunun OMMT-2 adsorbanına tutunduğunu göstermiştir. $R^2=0,9995$ olması, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini açıklayan $n>1$ ($n=1,124$) olmasından dolayı OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle açıklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Temkin izotermine B parametresi adsorpsiyon ısısını ifade eden bir değer olduğundan bu değer büyüklüğü sistemin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için sıcaklığın artırılması gerektiğini açıklamaktadır (Hua ve ark., 2017). Çizelge 6.2’de verilen bu çalışmada $A=0,00214$; $B=26,355$ ve $b_T=0,927$ olarak hesaplanmıştır. b_T değerinin küçük olması OMMT-2 organokili ile Cu(II) iyonları arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden A değerinin küçük olması ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren B değerinin daha büyük çıkması sistemin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için sıcaklığın

yükseltilmesi gerektiğini ifade etmektedir. R^2 değerinin 0,927 olarak hesaplanması OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun Temkin izoterminde uyduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi veren D-R izoterminde $E=0,0241$ olarak hesaplanmış olup, bu değer OMMT-2 organokil adsorbanına Cu(II) iyonlarının fiziksel olarak tutunduğunu göstermiştir. $R^2=0,792$, hesaplanan $q_e=67,346$ ile deneysel $q_e=46,021$ değerlerinin birbirine çok yakın olmasada OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun D-R izotermi ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Harkins-Jura izoterminde kullanılan B sabiti OMMT-2 adsorbanın yüzey enerjisi ve yüzey yapısı ile ilgili açıklama yapmaktadır. Çizelge 6.2’de $B=3,563$ $A=106,382$ $R^2=0,8491$ olarak verilmiştir. Bu değerlerden B sabitinin küçük olması Cu(II) iyonlarının yüzeye küçük bir enerji ile bağlandığını, A sabitinin büyük bir değere sahip olması OMMT-2 organokilinin yüzey alanının büyüklüğünü ifade ettiğini düşündürmekte olup OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.2. OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon izoterm sabitleri

	b (L/mg)	R_L	R^2	q_e (deneysel)= 67,346 (mg/g)
Langmuir Tip1	0,000058	(0,964 -0,972)	0,8479	q_m (hesaplanan) =312,5 (mg/g)
Langmuir Tip2	0,00012	(0,929 -0,622)	0,9970	q_m (hesaplanan)= 166,67 (mg/g)
Freundlich	K_F	n	1/n	R^2
	0,036	1,124	0,8898	0,9995
Temkin	A	B	b_T	R^2
	0,00214	26,355	0,927	0,9328
D-R	E	β	R^2	q_m (hesaplanan)
	0,0241	864,32	0,7920	46,021 (mg/g)
Harkins-Jura	A	B	R^2	
	106,382	3,563	0,8491	

Çizelge 6.2’de verilen bütün adsorpsiyon izoterm sabitlerine bakıldığında OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonuna en iyi uyan modelin Freundlich izotermi olduğuna karar verilmiş ancak OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonunun diğer izoterm modelleriyle de açıklanabileceği düşünülmektedir. OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyon verimi değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Freundlich > Langmuir Tip2 > Temkin > Harkins-Jura > Langmuir Tip1 > D-R olarak tespit edilmiştir.

6.5. Hidrojellerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları Tartışması

Bu çalışmada, hidrojenlerin Cr(VI) adsorpsiyonunda hidrojel türünün belirlenmesi için 1a, 2a, 3a, 4a, 5a ve 6b hidrojenleri 3×10^{-4} M (15,60 mg/L) Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Sentezlenen hidrojenlerin Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen %Ads verileri ve q_e verileri sırasıyla 1a=%16,82, $q_e=0,108$ mg/g; 2a=%11,15, $q_e=0,070$ mg/g; 3a=%13,99, $q_e=0,089$ mg/g; 4a=8,31, $q_e=0,052$ mg/g; 5a=%17,71, $q_e=0,112$ mg/g; 6b=%19,66, $q_e=0,126$ mg/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.13). 1a hidrojeline CMC biyopolimeri ve HNT kilinin ayrı ayrı eklenerek veya her ikisinin birlikte eklenmesiyle elde edilen 2a, 3a, 4a hidrojenlerinin Cr(VI) adsorpsiyonu, yalnızca AM monomeri içeren 1a hidrojinin Cr(VI) adsorpsiyon değerlerinden daha düşük bulunmuştur. 1a hidrojeline MMT kili eklenmesi veya hem CMC hem de MMT killerinin birlikte eklenerek elde edilen 6b ve 5a hidrojenlerinin Cr(VI) adsorpsiyonunun arttığı tespit edilmiştir. En büyük %Ads değeri 6b hidrojelinde olduğu için ileri çalışmalarda hidrojenlerin Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum koşulların belirlenmesi için 6b hidrojeli kullanılmıştır.

Çalışmamıza benzer olarak Alexa ve ark. (2021), aljinat içeren biyopolimerlere nanokil ilave ettiklerinde aljinatın hidrofikliği değişerek şişme derecesinin düştüğünü bildirmişlerdir. Bu aljinat-kil arasındaki hidrojen bağı veya elektrostatik etkileşimlere, hidrojel içerisindeki kilin topaklaşma eğiliminde olmasından kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir. Buna ilaveten kil organomodifikatörlerin yapısı, kullanılan kuaterner amonyum tuzlarındaki zincirin yapısı ve boyutları nanokompozit malzemelerin suya duyarlılığını azaltarak malzemenin hidrofikliğini ve şişme davranışını etkilemektedir. Gandhi ve Meenakshi (2012), silika jel kitosan kompozitin Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini 3,50 mg/g olarak hesaplanmışlardır. Sentezlenen adsorban malzemelerin yapısındaki kimyasal maddenin türü, kullanılan sentez yöntemi, Cr(VI) metalinin adsorbana olan ilgisi Cr(VI) adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Bu yüzden bu tez

çalışmasında hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunda optimum şartların belirlenmesinde %Ads değerleri en yüksek olan hidrojeller kullanılmıştır.

Bu çalışmada, hidrojellerin Cr(VI) adsorpsiyonunda MMT kili ve MMT kilinin farklı yüzey aktif maddeleriyle modifiye edilerek sentezlenen C10A ve C15A, C30B, N28E ticari organokillerini içeren 7a, 8a, 9a 10a hidrojelleri sentezlenmiş ve bu hidrojeller pH=5,5; 15,60 mg/L; 50 mL Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Çizelge 5.14'te ham MMT kilini içeren 6b hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunda büyükten küçüğe sırasıyla %Ads=19,66 $q_e=0,126$ mg/g; C10A organokilini içeren 7a hidrojelinde %Ads=14,77 $q_e=0,095$ mg/g; C15A kilini içeren 8a hidrojelinde %Ads=15,75 $q_e=0,101$ mg/g; C30B kilini içeren 9a hidrojelinde %Ads=16,92 $q_e=0,108$ mg/g; N28E kilini içeren 10a hidrojelinde %Ads=18,29 $q_e=0,117$ mg/g olarak hesaplanmıştır. MMT kilinin modifikasyonu ile elde edilen 7a, 8a, 9a ve 10a hidrojellerinin Cr(VI) adsorpsiyonu 6b hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonundan düşük çıktığı için; bu çalışma 6b hidrojelindeki MMT kilinin % miktarları değiştirilerek devam edilmesine karar verilmiştir. 7a, 8a, 9a ve 10a hidrojellerinin 6b hidrojelinden daha düşük çıkmasının sebebi modifikatörün kimyasal yapısı ve kullanılan modifikatörün alkil zincir uzunluğundan olabileceği düşünülmektedir.

Hidrojel 6'nın yapısında bulunan MMT kilinden farklı yüzdelerde alınarak 6a-6f hidrojelleri sentezlenmiştir. Çizelge 5.15'te 6a hidrojelindeki kil miktarı %1 olup Cr(VI) adsorpsiyonunda sırasıyla %Ads=13,89, $q_e=0,089$ mg/g; 6b hidrojelindeki kil miktarı %2, %Ads=19,66, $q_e=0,126$ mg/g; 6c hidrojelindeki kil miktarı %4, %Ads=20,84, $q_e=0,131$ mg/g; 6d hidrojelindeki kil miktarı %6, %Ads=19,56 $q_e=0,121$ mg/g; 6e hidrojelindeki kil miktarı %8, %Ads=19,27, $q_e=0,118$ mg/g; 6f hidrojelindeki kil miktarı %10, %Ads=19,86, $q_e=0,120$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada hidrojel içindeki kil miktarı maksimum %4 olduğunda (6c hidrojeli) Cr(VI) adsorpsiyonu maksimum bulunduğundan, optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesinde (pH, başlangıç konsantrasyonu, zaman) 6c hidrojeli kullanılmıştır.

Bizim bu sonuçlarımıza benzer olarak Kaşgöz ve ark. (2008), yaptığı hidrojel kompozit çalışmasında kil miktarının artmasıyla % Cu(II) adsorpsiyonunun düştüğünü tespit etmişlerdir. Wang ve ark. (2012) metilselüloz/sodyumakrilat/attapulgit kompozitlerindeki kil miktarları %5, %20, %35 oranında sentezlemişler, hidrojel içindeki kil miktarı %5'in üstüne çıktığında hidrojelin şişme derecesinin düşerek Cu(II) metal adsorpsiyonunun azaldığını rapor etmişlerdir.

En iyi Cr(VI) tutan 6c hidrojeli olduğu tespit edildikten sonra pH çalışmasına geçilmiştir. Bunun için 15,60 mg/L Cr(VI) çözeltisinin pH'ı 1,5; 2,5; 3,5; 4,0; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0;

8,0 ;9,0'a ayarlanmıştır. 6c hidrojelinin farklı pH'lardaki Cr(VI) adsorpsiyon verileri Çizelge 5.16'da verilmiştir. pH=1,5, %Ads=6,112, $q_e=0,039$ mg/g; pH=6, %Ads=%26,19, $q_e=0,170$ mg/g; pH=7, %Ads= %30,758, $q_e=0,195$ mg/g olarak hesaplanmıştır. pH=7'de, 6c hidrojelinin adsorpladığı Cr(VI) miktarı artarken pH=8 ve pH=9'da 6c hidrojelinin adsorpladığı Cr(VI) miktarı azalmıştır. pH=7'de Cr(VI) iyonları form değiştirerek kromat iyonuna dönüşmektedir (Jinhua ve ark., 2010). Buyüzden 6c hidrojeline başlangıç konsantrasyonu etkisinin belirlenmesinde pH=7'de %Ads yüksek çıksada pH =6 formuna çalışılmasının uygun olduğu öngörülmüştür. Bu çalışmada 6c hidrojelinde düşük pH'larda (1,5-4) Cr(VI) adsorpsiyonunun düşük çıkması Cr(VI) ve hidronyum iyonları arasındaki rekabetten kaynaklandığı ifade edilebilir. Çözeltinin pH'ı arttıkça hidronyum (H_3O^+) iyonlarının konsantrasyonu azalır. Bu durum adsorban üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasına neden olur ve böylece Cr(VI) adsorpsiyonu artar. Yüksek pH'larda (düşük pOH) Cr(VI) adsorpsiyonunda azalma olması, çözelti ortamında OH^- iyonlarının varlığı ve Cr(VI) iyonlarının kromat formuna dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum adsorbanla adsorplanan moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimin azalması ve çözeltide bulunan kromat iyonları ile OH^- iyonları arasındaki rekabetten kaynaklandığı ifade edilebilir.

Bu pH sonuçlarına benzer olarak literatürde; Jinhua ve ark. (2010), krom(VI) iyonlarının çözelti pH'na bağlı olarak H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ formlarında bulunabileceğini, pH=2-6 arasında $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{2-}$ iyonlarının denge halinde birlikte bulunup baskın tür, $HCrO_4^-$ formu olduğunu, pH arttıkça bu formun CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ formlarına dönüştüğünü rapor etmişlerdir. Ayrıca pH>7 olduğunda çözelti ortamında OH^- ile CrO_4^{2-} anyonları arasında yarış olduğundan Cr(VI) adsorpsiyonunda azalma görüleceğini bildirmişlerdir. Karakaş (2019), çözeltideki krom konsantrasyonun da oluşabilecek krom türlerini etkileyebileceğini; pH=1-6 aralığında sulu çözeltideki Cr(VI) iyonları konsantrasyonunun 0,01 M'dan düşük olduğunda $HCrO_4^-$ iyonları, 0,01 M'dan yüksek olduğunda $Cr_2O_7^{2-}$ iyonlarının baskın olduğunu bildirmiştir. Rajeshwari ve ark., (2018) nanokitosan parçacıkların Cr(VI) giderimini maksimum pH=5,5'ta gerçekleştirdiğini bildirmişlerdir. Çözelti pH'nın bazik olduğu durumlarda Cr(VI) iyonları dikromat formundan kromat formuna dönüşmektedir. Adsorban yüzeyinde hidroksil gruplarının fazlalığı ve Cr(VI) iyonlarının form değiştirmesinden dolayı bazik çözelti ortamında adsorban tarafından adsorplanan Cr(VI) miktarı azalmıştır. Moussout ve ark. (2018), kitosan/bentonit nanokompozitini sentezlemişler ve Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. kitosan/bentonit (%5) nanokompozitinin Cr(VI) adsorpsiyonunun pH=5'te maksimum olduğu

tespit edilmiştir. Akalın (2022), karragenan/MMT kompozit hidrojelini sentezlemiş ve bu hidrojin Cr(VI) adsorpsiyonunun pH=6’da maksimum olduğunu keşfetmişlerdir.

6c hidrojeline Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek için en uygun pH=6 olduğu tespit edildikten sonra konsantrasyon çalışmasına geçilmiştir. Bunun için 0,52; 2,60; 5,20; 7,80; 10,40; 15,60 mg/L olan Cr(VI) çözeltileri hazırlanmış ve 6c hidrojeli bu çözeltilerde 24 saat bekletilmiştir. Bu çalışmaya ait en büyük ve en küçük %Ads ve q_e verileri sırasıyla Çizelge 5.17’de verilmiş olup 0,52 mg/L Cr(VI) çözeltisinde %Ads=32,69, q_e =0,007 mg/g; 15,60 mg/L Cr(VI) çözeltisinde, %Ads=%26,19, q_e =0,170 mg/g olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.21’de verilen grafik incelendiğinde başlangıç konsantrasyonunun artması Cr(VI) %Ads değerini düşürürken, q_e değerini de arttırmıştır.

Cr(VI) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında, 6c hidrojelinin Cr(VI) %Ads değerleri azalırken, Cr(VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi artmıştır. Ekinci ve İltter, (2021), başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun artması ile çözelti ortamında daha fazla Cr(VI) iyonu bulunduğundan adsorpsiyon kapasitesinin artacağını %Ads değerinin düşmesini de aktif adsorpsiyon bölgelerinin azalmasından kaynaklandığını rapor etmişlerdir.

Konsantrasyon sonuçlarına benzer olarak Abdel-Halim ve Al-Deyab (2011), poliakrilamit/guargum hidrojeli ile Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişler ve başlangıç metal konsantrasyonunun 250 mg/L’den 650 mg/L’ye çıkmasının hidrojin Cr(VI) adsorpsiyonunu düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Bu çalışmada farklı oranlarda AMPS içeren hidrojel 1 türleri ile de pH=5,5; 3×10^{-4} M (15,60 mg/L) Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiş ve yapılan adsorpsiyon ölçümlerinde hidrojel 1 türlerinin Cr(VI) iyonlarını adsorplamadığı tespit edilmiştir. Literatürde AMPS içeren hidrojellerin anyonik karakterli olduğu bildirilmiştir (Nalbantoğlu, 2012). Bizim çalışmamızda AM/AMPS (Hidrojel 1) türlerinin Cr(VI) iyonlarını asorplamamasının sebebinin elektrostatik etkileşim olmamasından kaynaklanmış olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

6.5.1. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, ve Harkins-Jura izotermlerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.3’te 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tamamı verilmiştir.

Langmuir Tip1 izoterminde Langmuir sabiti $b=0,0268$, Langmuir Tip2 izotermine ise $b=0,0719$ olarak hesaplanmış ve bu değer çok küçük olması 6c hidrojeli ile Cr(VI) iyonları

arasındaki etkileşimin zayıf olduğunu göstermiştir. Langmuir Tip1 izoterminde hesaplanan $q_m=0,676$ mg/g; Langmuir Tip2 izoterminde hesaplanan $q_m=0,287$ mg/g; deneysel $q_e=0,170$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir uygunluğu ifade eden R_L değeri Langmuir Tip1 izoterminde 0,986-0,782; Langmuir Tip2 izoterminde 0,964-0,572 olarak hesaplanmıştır. Langmuir Tip1 izoterminde $R^2=0,6736$ iken, Langmuir Tip2 izoterminde $R^2=0,9970$ olarak hesaplanmıştır. Hem Tip1 hem de Tip2 için bu veriler değerlendirildiğinde R^2 değerinin 1'e yakın olması ve hesaplanan q_m ile deneysel q_e değerlerinin birbirine yakın olmasından dolayı 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izotermine uygun olduğuna karar verilmiştir.

Yang ve ark. (2018), mısır koçanı biyokömürünü polipirol polimeri ile birleştirerek hibrit kompozit sentezlemişler ve bu kompozitin Cr(VI) adsorpsiyonunu 20 °C'de q_m değerini 19,23 mg/g olarak hesaplamışlardır. Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirildiğinde en iyi modelin Langmuir modeli olduğunu bildirmişlerdir. Freundlich izotermine R^2 değeri 0,8459 iken, $1/n$ değeri 0,0254 olarak hesaplanmıştır. Langmuir modeli için değerlendirildiğinde R^2 değeri 0,9999 ve R_L değeri 0,0254 olarak hesaplanmıştır. En iyi modelin Langmuir modeli olması R^2 değerinin Freundlich modelinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Langmuir modelinde R_L değerinin 0-1 arasında olması sentezlenen kompozitin Cr(VI) adsorpsiyonunda Langmuir modeline uyduğunu göstermiştir. Freundlich modeli ise $1/n$ değerinin 0'dan küçük olup bu izoterm için uygun olmasına rağmen, R^2 değerinin diğer modele göre küçük olmasından dolayı uyan en iyi modelin Langmuir modeli olduğuna karar vermişlerdir.

Çizelge 6.3'te Freundlich izotermine $1/n$ değeri adsorpsiyon yüzeyinin heterojenliği hakkında bilgi vermektedir. $1/n=0,9036$ olması 6c hidrojelinin yüzeyinin heterojen olduğunu $n=1,106$ olması ve $R^2=0,9994$ olması 6c hidrojelinin Freundlich izoterm modeline uyduğunu $1/n$ değerinin 1'e yakın olması adsorban yüzeyinin bazı noktalarda homojen olduğunu göstermiştir (Eynur, 2016). $K_F=0,0179$ olması 6c hidrojelinin Cr(VI) iyonlarını tutma kapasitesini göstermektedir, bu değerin küçük olması adsorpsiyon veriminin düşük olduğu durumu ifade etmektedir.

Temkin izotermine b_T sabitinin çok büyük çıkması adsorbanla adsorplanan moleküller arasında fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir (Rona, 2019).

Çizelge 6.3'te Temkin izotermine $A=1,964$; $B=0,0416$; $b_T=587,403$ olarak hesaplanmıştır. 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunu termodinamik kurallara göre açıklayan

bu modelde B'nin küçük b_T 'nin büyük olması sıcaklık değişimlerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde çok fazla etkisi olmadığı durumu ifade etmektedir. $R^2=0,8016$ olması 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

D-R izoterminde adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi edinilir. Bir molekül bir yüzeye tutunduğunda bir enerji açığa çıkar, bu enerjinin büyüklüğü adsorban üzerindeki tutunmanın nasıl gerçekleştiğini açıklamaktadır. Bu değer $8 < E < 18$ olması 6c hidrojelinde Cr(VI) adsorpsiyonunun iyon değişim yöntemi ile gerçekleştiğini göstermiştir (Periyasamy ve ark., 2019). Adsorpsiyon enerjisini ifade eden $E=14,450$ kJ/mol olup adsorpsiyon türünün iyon değişim adsorpsiyonu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Hidrojel üzerine tutunan Cr(VI) iyonlarının miktarını ifade eden $q_e=0,0866$ mg/g olarak hesaplanmıştır. $\beta=0,0024$ olması adsorpsiyonun daha zayıf enerjili ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini göstermiştir. $R^2=0,8108$ olması 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun D-R izotermi ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.3'te Harkins-Jura izoterminde $A=0,000798$ değeri çok küçük bir değer olup bu değer 6c hidrojelinin adsorplanan Cr(VI) iyonlarının miktarının çözelti konsantrasyonunun artmasıyla doğrusal olarak artacağını ifade etmektedir. Bu durum çok düşük konsantrasyonlarda bile adsorpsiyon için çok az enerji gerektiği anlamına gelmektedir. $B=0,960$ olması oldukça küçük bir değer olup 6c hidrojelinin yüzeyinin heterojen olduğunu bu durumun hidrojel yüzeyindeki aktif bölgelerin Cr(VI) iyonlarını adsorplama miktarlarının farklı olabileceğini ifade etmektedir. $R^2=0,8351$ olduğundan 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceğine karar verilmiştir.

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon verimi değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Freundlich=Langmuir Tip2 > Harkins-Jura > D-R > Temkin > Langmuir Tip1 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.3. (6c) hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri

	b (L/mg)	R_L	R²	q_e (deneysel)= 0,170 (mg/g)
Langmuir Tip1	0,0268	(0,986-0,782)	0,6736	q_m (hesaplanan) =0,676 (mg/g)
Langmuir Tip2	0,0719	(0,964 -0,572)	0,9990	q_m (hesaplanan)= 0,287 (mg/g)
Freundlich	K_F	n	1/n	R²
	0,079	1,106	0,9036	0,9994
Temkin	A	B	b_T	R²
	1,964	0,0416	587,403	0,8016
D-R	E	β	R²	q_e (hesaplanan)
	14,450	0,0024	0,8108	0,0866 (mg/g)
Harkins-Jura	A	B	R²	
	0,000798	0,960	0,8351	

6.5.2. (6c) Hidrojelinin Cr(VI) Adsorpsiyon Kinetik Sonuçları Tartışması

Adsorpsiyon kinetik çalışması, adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için çok önemlidir (Abdi, 2022). Ölçülen değerlerin modellere uygunluğunda etkili olan parametre korelasyon katsayısıdır R²'dir (Buldag ve Yavuz, 2023). Pseudo-second order kinetik modeli düşük derişimli iyon ya da moleküllerin adsorpsiyon davranışını açıklamak için kullanılmaktadır (Öter, 2021). Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon süreçlerinin kontrol mekanizmasını incelemek, deneysel verileri test etmek için Pseudo-first order ve Pseudo-second order kinetik denklemleri kullanılmıştır (Chen ve Wang, 2009). Adsorpsiyon kinetiği genellikle film difüzyonu ve parçacık içi dfüzyon mekanizmalarıyla kontrol edilir. Adsorpsiyon kinetik modellerinden Pseudo-first order ve Pseudo-second order kinetik modelleri bu difüzyon mekanizmalarını açıklayamaz (Chen ve Wang, 2009). Elovich kinetik modeli kesin bir mekanizma öngörmemektedir ancak heterojen adsorbanlar üzerindeki kimyasal adsorpsiyonu tanımlamada

yararlı bulunmuştur. β sabitinin çok küçük olması kimyasal adsorpsiyon hızının tüm adsorpsiyon süresince hızlı olduğunu açıklar (Chen ve Wang, 2009).

Bu çalışmada, 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonu Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich ve Partikül içi difüzyon modeli adsorpsiyon kinetik modellerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.4'te adsorpsiyon kinetik modellerine ait sabitler verilmiştir.

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunda Pseudo-first order kinetik modelinde sabitler; $k_1=0,024$; $q_e=0,00173$ mg/g; deneysel $q_e=0,0070$; $R^2=0,4414$ olarak hesaplanmıştır.

Pseudo-second order kinetik modelinin k_2 hız sabiti ve hesaplanan q_e değeri ve karşılık gelen doğrusal grafikten korelasyon katsayısı R^2 Çizelge 6.4'de verilmiş olup yüksek bir korelasyon katsayısı ($R^2=0,9998$) elde edilmiştir. Hesaplanan $q_e=0,00639$ mg/g; deneysel $q_e=0,0070$ mg/g olarak hesaplanmış ve hesaplanan q_e ile deneysel verilerle hesaplanan q_e değerlerinin birbirine daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu modelde k_2 'nin büyüklüğü adsorplama hızının büyüklüğünü açıklamaktadır. $k_2=217,39$ g/mg.dak olması adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca 6c hidrojelinin mikro gözenekli yüzey alanına sahip olması yüzey alanının veya kapasitenin sınırlı olmasına yol açmakta ve bu durumda 6c hidrojelinin yüzeyinin kısa sürede doymuş hale gelmesine ve k_2 hız sabitinin değerinin büyük olmasına sebep olmaktadır. 6c hidrojelinin Cr(VI) analizi kinetik modellere göre yapıldığında Pseudo-second order kinetik modeline uyduğu ve adsorpsiyonun 15 dakika gibi kısa bir zamanda gerçekleştiği deneysel sonuçlardan hesaplanmıştır.

Yang ve ark. (2018), sentezledikleri kompoziti adsorpsiyon kinetik modellerinden Pseudo-first order kinetik modeline göre değerlendirdiklerinde R^2 değeri 0,9901; deneysel q_e 9,86 mg/g; hesaplanan q_e 3,77 mg/g; k_1 değeri 0,0241 1/sa olarak hesaplamışlardır. Pseudo-second order kinetik modeline göre değerlendirildiğinde R^2 değeri 0,9998; hesaplanan q_e 9,94 mg/g; k_2 0,243 g/mg.sa olarak bulmuşlardır. R^2 değerinin yüksek olması ve hesaplanan q_e ile deneysel q_e değerlerinin birbirine yakın olması bu çalışmanın Pseudo-second order kinetik modeli ile açıklanabileceğini göstermiştir. Hız sabiti k_2 , Cr(VI) başlangıç konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte artmıştır, bu durum mısır koçanı biyokömür/polipirrol kompozitinin düşük Cr(VI) konsantrasyonuna sahip atık suyun arıtımı için daha uygun olduğunu göstermiştir.

6c hidrojelinin Elovich kinetik modelinde elde edilen sabitler sırasıyla $\alpha=0,245$; $\beta=1428,57$; $R^2=0,3361$ olarak hesaplanmıştır. α adsorpsiyon hızını ifade etmekte olup bu hızın çok küçük olduğunu ifade etmektedir. β desorpsiyon sabitini ifade etmekte olup bu değerin çok

büyük olması 6c hidrojelini tarafından adsorplanan Cr(VI) iyonlarının madde yüzeyinde uzun süre tutunmadığını ve Cr(VI) iyonlarının çabucak serbest hale geçtiği, adsorbanın düşük adsorpsiyon süresi olduğu sonucu çıkarılmıştır.

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunda adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi için Partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Partikül içi difüzyon modelinden elde edilen sabitler sırasıyla; partikül içi difüzyon hız sabiti $K_p=0,0003$; tabaka kalınlığını ifade eden $C=0,0048$; $R^2=0,470$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sabitlerden K_p değerinin çok küçük olması 6c hidrojelindeki gözeneklerin küçük olduğunu ve Cr(VI) iyonlarının bu küçük boşluklarda hareket etmekte zorlandığını ve difüzyonun gerçekleşmediği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 6.4. 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonunun kinetik modelleri sabitleri

	k_1 (1/dak)	q_e (hesaplanan)	q_e (deneysel)	R^2
Pseudo-first order	0,0241	0,00173 (mg/g)	0,0070 (mg/g)	0,4414
	k_2 (g/mg.dak ^{1/2})	q_e (hesaplanan)		R^2
Pseudo-second order	217,391	0,00639 (mg/g)		0,9935
Elovich modeli	α (mg/g.dak)		β	R^2
	0,245		1428,57 (g/mg)	0,3361
Partikül içi difüzyon modeli	K_p (mg/g.dak ^{1/2})		C	R^2
	0,0003		0,0048	0,4700

6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonu kinetik verilere göre değerlendirildiğinde en uygun kinetik model sıralaması Pseudo-second order > Pseudo-first order > Partikül içi difüzyon > Elovich kinetik modeli olarak tespit edilmiştir.

6.6. Organokillerin Cr(VI) Adsorpsiyon Sonuçları Tatışması

Bu tez çalışmasında 0,1 g MMT, OMMT-1, OMMT-2, HNT, OHNT-1 ve OHNT-2 organokilleri 5,2 mg/L; pH 4,5; 15mL Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.24'te gösterilmiştir. Bu adsorpsiyon koşullarında MMT kilinin Cr(VI)

adsorpsiyonunda %Ads=4,59 $q_e=0,036$ mg/g; OMMT-1 organokili için %Ads=8,52 $q_e=0,066$ mg/g; OMMT-2 organokili için %Ads=12,13 $q_e=0,095$ mg/g olarak hesaplanmıştır. MMT kili organo-MMT killere dönüştürüldüğünde Cr(VI) adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun OMMT-1 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonundan yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aynı adsorpsiyon koşullarında HNT ve organo-HNT killerin Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads ve q_e değerleri sırasıyla Çizelge 5.24'te şöyle verilmiştir. HNT kili %Ads=7,54 $q_e=0,059$ mg/g; OHNT-1 %Ads=6,89 $q_e=0,054$ mg/g; OHNT-2 %Ads=9,51 $q_e=0,074$ mg/g olarak hesaplanmıştır. HNT kili organo-HNT killere dönüştürüldüğünde OHNT-1 organokilinde Cr(VI) adsorpsiyonu düşerken, OHNT-2 kilinde Cr(VI) adsorpsiyonunun arttığı tespit edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu en çok olan OMMT-2 ve OHNT-2 organokilleri olduğu belirlenmiştir. Bu organokillerin Cr(VI) adsorpsiyonuna pH etkisi, adsorban miktarı etkisi ve başlangıç konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır.

Luo ve ark. (2011), MMT kilinin maksimum Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin 20,16 mg/g olduğunu, kaolinit kilinin ise 8 mg/g olduğu rapor etmişlerdir. Kaolinit kili HNT kili gibi şişmeyen bir kil türü olduğu için Cr(VI) adsorpsiyonu MMT kiline nazaran düşük olduğu gözlemlenmiştir. HNT kilini silanla modifiye ederek Cr(VI) adsorpsiyonu incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin 37,25 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni HNT kilinin silanla modifiye edildiğinde kil tabakalarının daha fazla açılmasından kaynaklanmaktadır. Yukarıdaki çalışmaya bakıldığında kullanılan modifikatörün kimyasal yapısı, kilin yapısıyla uyumlu olduğundan tabakalar arasının daha çok açıldığını söyleyebiliriz. HNT kilinin yüzeyinin modifikasyonunda organik silan bileşikler daha çok tercih edilmektedir. Çünkü genel olarak HNT kiline ait hidroksil grupları, silan bağlanma ajanıyla reaksiyona girerek kil tabakalarının açılmasını sağlar (Mutlu, 2010). Bu çalışma, bizim çalışmamızla kıyaslandığında, tetraetilamonyum bromür ile modifiye edilen OHNT-2 organokilinin, silanla modifiye edilen organo-HNT kiline göre daha düşük Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının nedeni, sentezlediğimiz OHNT-2 kilinin tabakalarının arasının açılmamasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Cr(VI) adsorpsiyonu en yüksek olan OMMT-2 ile OHNT-2 killeri için pH çalışması yapılmıştır. Bu amaçla OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerin Cr(VI) adsorpsiyonunda 5,2 mg/L; 15 mL Cr(VI) çözeltisinin pH'ı 1,5; 2,5; 3,5 ve 4,5'a ayarlanmıştır. 0,1 g OMMT-2 ve OHNT-2 organokilleri farklı pH'lardaki Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.25'te gösterilmiştir. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonuna ait en yüksek ve en küçük %Ads ve q_e değerleri sırasıyla şöyledir: pH=1,5

%Ads=40,57 $q_e=0,316$ mg/g; pH=4,5 %Ads=12,13 $q_e=0,095$ mg/g olarak hesaplanmıştır. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonu pH=1,5 %Ads=52,31, $q_e=0,408$ mg/g; pH=4,5 %Ads=9,5; $q_e=0,074$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) çözeltisinde pH=1,5'dan pH=4,5'a çıkarılması hem OMMT-2, hem de OHNT-2 organokillerinin %Ads ve q_e değerlerini düşürmüştür.

Jinhua ve ark. (2010), düşük pH'ta adsorban yüzeyinin pozitif olduğunu ve HNT kilinde bulunan iç tüpte kuaterner amonyum katyonları ile negatif yüklü HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonları arasında elektrostatik etkileşimin meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca Cr(VI) çözeltisi pH=2'den küçük olduğunda HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formları $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ formunda bulunacağını bildirmişlerdir. Jinhua ve ark. (2010), yaptıkları çalışma bizim çalışmamızla karşılaştırıldığında pH=1,5'ta hem OMMT-2 hem de OHNT-2 organokillerinin pozitif yüklenerek, negatif yüklü HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonlarını elektrostatik olarak çektiği sonucuna ulaşılmıştır. Rathnayake ve ark. (2017), artan çözelti pH'nın organokillerin Cr(VI) adsorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmasının sebebinin organokil adsorban yüzeyinin pozitiften negatife dönüşmesinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bu durumun organokil adsorban yüzeyinin ve anyonik Cr türleri arasında elektrostatik itmelere yol açacağını düşünmüşlerdir. Ayrıca çözelti pH'nın sadece adsorbanın yüzey yükünü etkilemeyeceğini, aynı zamanda adsorplanan moleküllerin iyonizasyon derecesini de etkilediğini ifade etmişlerdir. Jinhua ve ark. (2010), HNT kilini heksadesiltrimetilamonyumbromür ile modifiye ederek, bu organokilin sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorban miktarı, pH, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu gibi parametreler değiştirilerek organo-HNT kilinin Cr(VI) giderimindeki etkisini araştırmışlardır. 0,2 g organokili; 25 °C; pH=3; 50 mg/L Cr(VI) çözeltisinde 1 saat bekletmişlerdir. 5 dakikada Cr(VI) adsorpsiyonunu %90 olarak rapor etmişlerdir. Alyüz ve Veli (2005), bentonit kilinin Cr^{+6} adsorpsiyonunda en yüksek Cr(VI) gideriminin pH=2 olduğunu belirlemişlerdir.

OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunda en yüksek Cr(VI) adsorpsiyonu pH=1,5' da olduğu tespit edilmiştir. Ayarlanan farklı konsantrasyonlardaki (5,2; 26; 52; 104; 156 mg/L) Cr(VI) çözeltilerinin pH=1,5'a ayarlanarak OMMT-2 ve OHNT-2 organokilleri bu çözeltilerde 24 saat bekletilmiştir. Çizelge 5.26'da OMMT-2 organokilinin en büyük ve en küçük %Ads ve q_e değerleri sırasıyla 5,2 mg/L Cr(VI) çözeltisinde %Ads=40,57 $q_e=0,316$ mg/g; 156 mg/L Cr(VI) çözeltisinde %Ads=58,3 $q_e=13,644$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Çizelge 5.27'de OHNT-2 organokilinin en büyük ve en küçük %Ads ve q_e değerleri sırasıyla 5,2 mg/L Cr(VI) çözeltisinde %Ads=52,31 $q_e=0,408$ mg/g; 156 mg/L Cr(VI)

çözeltilisinde %Ads=60,93 $q_e=14,258$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Hem OMMT-2 hem de OHNT-2 organokillerin Cr(VI) adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun artırılması %Ads ve q_e değerlerinin artmasına yol açmıştır.

Cr(VI) adsorpsiyonuna OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerin adsorban miktarı etkisinin belirlenmesi için bu organokillerden 0,1-0,5 g alınıp pH=1,5; 156 mg/L Cr(VI) çözeltilerinde 24 saat bekletilmiştir. Bu çalışmaya ait veriler Çizelge 5.28’de gösterilmiştir. 0,1g OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads=58,31 $q_e=13,644$ mg/g iken; 0,5g OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads=62,54 $q_e=2,927$ mg/g olarak hesaplanmıştır. 0,1g OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads=60,95 $q_e=14,262$ mg/g iken; 0,5g OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda %Ads=67,35 $q_e=3,159$ mg/g olarak hesaplanmıştır. Hem OMMT-2 hem de OHNT-2 organokillerinde adsorban miktarının artırılması %Ads değerini artırırken, q_e değerinin de düşmesine sebep olmuştur.

Jinhua ve ark., HNT kilinin Cr(VI) adsorpsiyon çalışmasında madde miktarı olarak organo-HNT kilinden 0,05-1,0 g aralığında çalışmışlar ve 0,2 g adsorban dozundan sonra, %Ads değerinin sabitlendiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada da, organokil miktarının artması adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda artırmadığından ve ekonomik olması için, en az madde miktarı olan 0,1 g organokil ile çalışılmıştır.

6.6.1. OMMT-2 Organokilinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması

OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, ve Harkins-Jura izotermlerine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.5’te OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tamamı verilmiştir.

OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda Langmuir Tip1 izoterminde $b=0,0081$; $R_L=0,959-0,442$; $q_m=15,290$ mg/g olarak hesaplanmıştır. $R^2=0,5956$ olması düşük bir değer olduğundan OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanamayacağını göstermiştir. Langmuir Tip2 izoterminde $b=0,0172$; $R_L=0,918-0,272$; $q_m=5,688$ mg/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6.5). Deneysel olarak hesaplanan $q_e=13,644$ mg/g; $R^2=0,9955$ olduğundan OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir Tip2 izotermine uyduğuna karar verilmiş ve OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun çok katmanlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Hua ve ark. (2017), sentezledikleri kitosan mikroküreleri Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Adsorpsiyonu Temkin izotermine göre değerlendirdiklerinde R^2 değerini 0,955; $A=26,25$ ve $B=5,71$ olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada en uygun adsorpsiyon izotermi bulabilmek için R^2 değerinden yararlanılmıştır. Kitosan mikrokürelerin Cr(VI) gideriminde adsorpsiyon izotermelerinden R^2 değerinin daha yüksek ve R_L değerinde $0 < R_L < 1$ arasında olmasından dolayı Temkin izotermine değil de Langmuir izotermine daha uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Freundlich izotermi, heterojen yüzey enerji sistemlerinin ideal olmayan adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılır. K_F adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verirken, $1/n$ değeri ise adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygunluğunu belirlemek için kullanılır. Buna göre $1/n=0$ ise geri döndürülemez, $0 < 1/n < 1$ ise olumlu, $1/n > 1$ olumsuz olarak bildirilmiştir (Habiba ve ark., 2017). Çizelge 6.5'te Freundlich izotermine adsorpsiyon kapasitesini ifade eden $K_F=0,0812$; $R^2=0,9983$ olmasına rağmen $n=0,802$; $1/n=1,2474$ olarak hesaplanmıştır. Yüksek R^2 değeri, modelin veriye yüksek uyum sağladığını ve verilen verilerin Freundlich izotermine uygun olduğunu ve adsorpsiyonun heterojen yüzeyde yüksek enerjiyle gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 6.5'te Temkin izotermine $A=0,217$; $B=4,1495$; $b_T=5,88$, $R^2=0,8211$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren bu modelde OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunda Temkin sabitlerinin küçük olması sıcaklığın arttırılmasının OMMT-2 organokilinin yüzeyine tutunan Cr(VI) adsorpsiyonunu değiştiremeyeceği sonucuna ulaşılmıştır. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.5'te D-R izotermine sabitler $E=0,362$; $q_e=6,355$; $\beta=0,0654$; $R^2=0,8076$ olarak hesaplanmıştır. $E=0,362 < 8$ olduğundan OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon türünün fiziksel olduğu sonucuna ulaşılmıştır OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.5'te Harkins-Jura izotermine $A=3,039$; $B=1,719$ ve $R^2=0,8063$ olarak hesaplanmıştır. OMMT-2 organokilinin adsorbanın yüzey alanı dolaylı olarak sabitlerden elde edilen verilerden yorumlanabilir. $A > B$ olduğundan adsorban yüzeyinde çok katmanlı adsorpsiyon olduğunu ve OMMT-2 organokilinin yüzeyinde zayıf adsorpsiyon enerjisine ait alanların daha fazla olduğunu göstermiştir. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, Harkins-Jura izotermi ile açıklanabilmekte ancak en iyi açıklayan modelin Langmuir Tip2 izotermi olduğu Çizelge 6.5'te görülmektedir. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon verimi değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Langmuir Tip2 > Freundlich > Temkin > D-R > Harkins-Jura > Langmuir Tip1 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.5. OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri

	b	R_L	R²	q_e (deneysel)= 13,644 (mg/g)
Langmuir Tip1	0,0081	(0,959-0,442)	0,5956	q_m (hesaplanan) =15,290 (mg/g)
Langmuir Tip2	0,0172	(0,918 -0,272)	0,9955	q_m (hesaplanan)= 5,688 (mg/g)
Freundlich	K_F	n	1/n	R²
	0,0812	0,802	1,2474	0,9983
Temkin	A	B	b_T	R²
	0,217	4,1495	5,88	0,8211
D-R	E	β	R²	q_e (hesaplanan)
	0,362	0,0654	0,8076	6,335 (mg/g)
Harkins-Jura	A	B	R²	
	3,039	1,719	0,8063	

6.6.2. OHNT-2 Organokilinin Cr(VI) Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları Tartışması

OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir Tip1, Langmuir Tip2, Freundlich, Temkin, D-R, ve Harkins-Jura izotermine göre değerlendirilmiştir. Çizelge 6.6'da OMMT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitlerinin tamamı verilmiştir.

Çizelge 6.6'da OHNT-2 organokilinin Langmuir Tip1 izoterm sabitleri b=0,0056; R_L=0,972-0,534; R²=0,9282; q_m=28,169 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir Tip2 izoterm

sabitleri $b=0,0172$; $R_L=0,976-0,580$; $R^2=0,9998$; $q_m=35,0877$ mg/g olarak hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1'e yakın olmasından OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun Langmuir Tip2 izoterminde uyduğuna karar verilmiştir. Bu modelde OHNT-2 kilinin adsorban yüzeyinin homojen olduğunu, adsorbanla adsorplanan moleküller arasındaki adsorpsiyon sürecinin çok katmanlı olduğu anlaşılmıştır. Düşük K_L değerleri yüksek afiniteyi, yüksek q_m değerleri ise afiniteye göre yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterirken, yüksek R^2 değerleri deneysel verilerin doğrusal denkleme uyumunun bir ölçüsüdür. Sonuç olarak, Langmuir Tip2 izoterminin deneysel verilerin teoriyle yüksek oranda uyumlu olduğu belirlenmiştir (Dal, 2024).

Çizelge 6.6'da Freundlich izoterm sabitleri $K_F=0,138$; $n=0,897$; $1/n=1,1148$; $R^2=0,9963$ olarak hesaplanmıştır. n değerinin 1'e yaklaşması organokil yüzeyinin homojene yakın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.6'da Temkin izoterm sabitleri $A=0,260$; $B=3,9549$; $b_T=6,178$; $R^2=0,7656$ olarak hesaplanmıştır. Temkin izoterm sabitlerinin küçük olması adsorpsiyon ısısının düşük olduğunu, sıcaklığı arttırmanın OHNT-2 organokiline tutunan Cr(VI) iyonların miktarının değiştirmeyeceğini göstermiştir.

Çizelge 6.6'da D-R izoterminde sabitler; $E=3,521$; $q_e=6,247$ mg/g; $\beta=0,0406$; $R^2=0,7563$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisinin ve β değerlerinin çok küçük olması OHNT-2 organokiline Cr(VI) iyonlarının tutunmasının fiziksel adsorpsiyon aracılığı ile gerçekleştiğini göstermiştir. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.6'da Harkins-Jura izoterminde sabitler $A=2,993$; $B=1,697$ ve $R^2=0,8346$ olarak hesaplanmıştır. A sabiti aynı zamanda farklı enerji bölgelere sahip adsorpsiyon bölgelerini yani heterojen gözenek sayısı hakkında da bilgi edinilir. A değerinin düşük olması yüzeydeki enerji farklılıklarının olmadığını ve yüzeyin homojen olduğunu kanıtlamaktadır. Düşük B değeri adsorpsiyon kapasitesini ifade ettiği gibi adsorpsiyonun kısa sürede doygunluğa ulaştığını da ifade edebilir. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonunun bu modelle açıklanabileceği düşünülmektedir.

OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyonu Langmuir tip1, Freundlich, Temkin ve D-R izotermi ile açıklanabilmektedir. Fakat OHNT-2 organokili için en uygun modelin Langmuir Tip2 izotermi olduğu Çizelge 6.6'da görülmektedir. OHNT-2 organokilinin Cr(VI)

adsorpsiyon verimi değerlendirildiğinde en uygun izoterm modeli sıralaması Langmuir Tip2 > Freundlich > Langmuir Tip1 > Harkins-Jura > Temkin > D-R olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.6. OHNT-2 organokilinin Cr(VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri

	b (L/mg)	R_L	R²	q_e (deneysel)= 14,258 (mg/g)
Langmuir Tip1	0,0056	(0,972-0,534)	0,9282	q_m (hesaplanan) =28,169 (mg/g)
Langmuir Tip2	0,0172	(0,976 -0,580)	0,9998	q_m (hesaplanan)= 35,0877 (mg/g)
Freundlich	K_F	n	1/n	R²
	0,138	0,897	1,1148	0,9963
Temkin	A	B	b_T	R²
	0,260	3,9549	6,178	0,7656
D-R	E	β	R²	q_e (hesaplanan)
	3,521	0,0406	0,7563	6,247 (mg/g)
Harkins-Jura	A	B	R²	
	2,993	1,697	0,8346	

6.7. Hidrojellerin MDA-MB-231 Meme Kanseri Çalışma Sonuçları Tartışması

Polimerlerin, hidrojellerin ve kompozit malzemelerin çeşitli kanser hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri çeşitli yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Farklı kanser tiplerine yönelik izole edilen hücre hatları in vitro çalışmalarda kullanılmıştır (Çankaya ve ark., 2021c). Hiçbir toksik etkisi olmadığı anlaşılan hidrojeller ve nanokompozit malzemeler tarım, kozmetik, biyomedikal uygulamalar, ilaç ve mühendislik malzemeleri gibi alanlarda kullanılabileceği bildirilmiştir (Çankaya ve ark., 2021a).

Şekil 5.41’de verilen mikroskop görüntülerinden hücre canlılığına AMPS miktarının önemli bir etkisi olmadığını ve AMPS içeren hidrojellerde meme kanseri hücrelerinin yaşamaya devam ettiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bütün hidrojellerde AM, CMC ve HNT

miktarları sabit olup HNT içeren tüm hidrojellerde meme kanseri hücrelerinin yaşamadığı Şekil 5.42’de verilen mikroskop görüntülerinden anlaşılmıştır.

1a, 1b, 1f, 2a, 2b hidrojellerinin sitotoksik aktivite göstermediği ve bu hidrojellerde bulunan hücrelerin canlılığının %80’nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. HNT kili içeren hidrojeller ile (3a, 3b 3f, 4a, 4b, 4f)) 300 mg AMPS içeren 2f hidrojelinde MDA-MB-231 kanser hücreleri yaşamamıştır (Şekil 5.43). Bu hidrojellerde bulunan CMC ve HNT kilinin sitotoksik özelliği hücrelerin büyümesini ve çoğalmasını engellediği için MDA-MB-231 kanser hücrelerine karşı sitotoksik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. 2f hidrojelinde ise, AM veya CMC'nin varlığına veya miktarına bağlı olarak MDA-MB-231 kanser hücrelerine karşı sitotoksik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, farklı hidrojel türlerinin (1, 2, 3, 4) sentezinde artan oranlarda AMPS kullanılması ile elde edilen adsorbanların pH=4,50'de Cu(II) adsorpsiyonunun, genel olarak %Ads ve q_e değerlerinde bir artışa yol açtığı tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 1e hidrojelinin Cu(II) iyonlarını en yüksek oranda tutan hidrojel türü olduğu tespit edilmiştir. 1e hidrojeli yüksek konsantrasyona sahip Cu(II) çözeltilerinde adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Sentezlenen hidrojel (2, 3 ve 4) türleri için Cu(II) adsorpsiyonun artırılması için fonksiyonel grupları farklı çapraz bağlayıcıların kullanımı ile sentezlenecek hidrojellerin Cu(II) adsorpsiyonu arttırılabileceği düşünülmektedir. Hidrojel 3 ve 4'te kullanılan HNT kili yerine başka kil türü veya organokil türleri kullanılarak Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları yapılabilir.

Killerin Cu(II) adsorpsiyon çalışmaları için OMMT-1, OMMT-2 killeri kullanılmıştır. Bu killer içerisinde Cu(II)'yi en iyi adsorplayan adsorbanın OMMT-1 kili olduğu tespit edilmiştir. OMMT-1 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelinin Langmuir Tip1 izotermi olduğu, OMMT-2 organokilinin Cu(II) adsorpsiyonu için en uygun modelin Freundlich izotermi olduğu belirlenmiştir. Killerin Cu(II) adsorpsiyon çalışması için daha düşük Cu(II) konsantrasyonu, karıştırma ve sıcaklık değişimi gibi farklı parametreler gelecekte denenebilir.

Krom hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan ve her türlü yolla insan vücuduna geçebilen bir metaldir. Cr(VI) çocukların beyin gelişimini etkileyerek insanlarda kansere neden olmaktadır. Bu çalışmada Cr(VI) metalinin atık sulardan uzaklaştırılması amacıyla çevre dostu bir adsorban olan 6c hidrojeli sentezlenmiş ve Cr(VI) adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra bu hidrojel türü için optimum koşullarda adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetikleri çalışılmıştır. 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyonu için en uygun izoterm modellerinin Langmuir Tip2 ve Freundlich izoterm modelleri olduğu belirlenmiştir. 6c hidrojelini açıklayan en iyi kinetik modelin Pseudo-second order kinetik modeli olduğu tespit edilmiştir. Bu hidrojelin, düşük konsantrasyona sahip Cr(VI) çözeltilerinde hızla adsorpsiyon gerçekleştirebileceği belirlenmiştir. 6c hidrojelinin Cr(VI) adsorpsiyon veriminin arttırılması için hidrojelde başka kil türleri denenebilir.

Killerin Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları için OMMT-1, OMMT-2, OHNT-1 ve OHNT-2 killeri kullanılmıştır. Bu killer içerisinde Cr(VI)'yı en iyi adsorplayan adsorbanın

OMMT-2 ve OHNT-2 killeri olduğu tespit edilmiştir. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerinin Cr(VI) adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm modelinin Langmuir Tip2 olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen hidrojel sistemlerde kullanılan AM ve AMPS miktarları değiştirilerek ya da farklı biyopolimerler ilave edilerek kombine sistemler geliştirilebilir. Bu hidrojellere farklı miktarlarda ya da farklı türde kil/organokil eklenerek yeni hibrit hidrojeller de sentezlenebilir. Bu yeni sentez hidrojeller ağır metal, boya, atık su ve sudan ilaç giderimi çalışmalarında adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca, farklı fonksiyonel gruplara sahip monomer türlerinin kullanılması ya da kombine sistemlerin çalışılması sonuçları tamamen değiştirecektir.

0/60/300 mg AMPS içeren 1a, 1b, 1f, 2a, 2b, 2f, 3a, 3b, 3f, 4a, 4b, 4f hidrojellerinin MDA-MB-231 meme kanseri hücreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. bu çalışmada, HNT kili içeren hidrojellerin tamamı ile (3a, 3b, 3f, 4a, 4b, 4f) ile 300 mg AMPS içeren 2f hidrojellerinin antiproliferatif etki gösterdiği tespit edilmiştir. Hem CMC hem de HNT kilinin sitotoksik özelliğinden dolayı, HNT kili içeren hidrojellerin hiçbirinde meme kanseri hücreleri yaşamamıştır. Literatürde HNT kili ve HNT kili içeren kompozitlerin antibakteriyel ve sitotoksik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada HNT kili içeren hidrojeller, meme kanseri hücrelerinin hayatta kalmasını engellemiştir. Sitotoksik özellik göstermeyen hidrojellerin ilaç etken maddeleriyle birlikte ya da ilaç salınım çalışmalarında kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada sitotoksik özellik göstermeyen hidrojellerin (1a, 1b, 1f, 2a, 2b) ilaç aktif maddeleri ile birlikte kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada hidrojellerdeki hücre yaşamasını etkileyen sıcaklık, nem, manyetik alan gibi faktörler kullanılarak başka deneyler yapılabilir ve bu faktörlerin jellere ve diğer kanser hücrelerine olan etkisi araştırılabilir. Ayrıca bu sonuçlar in-vivo çalışmalarla desteklenirse daha iyi bir sonuç alınabilir.

Adsorpsiyon dahil olmak üzere killerin, hidrojellerin mekanik, esneklik ve dayanıklılık özelliklerini artırdığı bilinmektedir. OMMT-2 ve OHNT-2 organokillerini içeren yeni hidrojeller sentezlenerek bu hidrojellerin farklı özellikleri incelenebilir. Bu hidrojellerdeki mekanik özelliğin artırılması hidrojellerin biyomühendislik, tıbbi uygulamalar, kontrollü ilaç salınımı gibi birçok alanda kullanımına olanak sağlayacaktır.

AMPS içeren hidrojeller bünyelerine çok fazla miktarda suyu alarak şiştiği için bu hidrojeller ziraat alanında da kullanılabilir. Bu hidrojellerin ziratte kullanımı sulama verimliliğini arttırabilir. Bu durum modern tarımın yaygınlaşmasına, su kıtlığının olduğu günümüzde tarımda su kaynaklarının daha dikkatli ve planlı bir şekilde kullanımına olanak

sağlayabilir. Hidrojellerin zirai alanda kullanımı, toprak yönetimini iyileştirir, su verimliliğini artırır ve bitki sağlığını destekler. Su kaynaklarının kısıtlı olduğu bölgelerde, bu malzemeler tarımın sürdürülebilirliğini sağlayarak, daha verimli ve çevre dostu üretim yapılmasına olanak tanıyacaktır.



KAYNAKLAR

- Abdi, F. O. (2022). Cr(VI) iyonlarının atık sulardan sodyum aljinat esaslı polimerler vasıtasıyla uzaklaştırılması, Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 63s, Çankırı.
- Abdel-Halim, E. S. ve Al-Deyab S.S. (2011). Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion, *Carbohydrate Polymers* 86, 1306- 1312.
- Abdel-Raouf, M. E., Kamal, R. S., Hegazy, D. E. Sayed, A. (2023). Gamma irradiation synthesis of carboxymethyl chitosan-nanoclay hydrogel for the removal of Cr(VI) and Pb(II) from aqueous media, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33, 895- 913.
- Abukhadra, M. R., Adlii A., Bakry, B. M. (2019). Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water, *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 402- 413.
- Acar, B. Ç. (2018). Endüstriyel atık sulardan biyoremediasyon ile kromun detoksifikasyonu, doğal ve kimyasal/biyolojik yöntemlerle modifiye edilmiş kil üzerine krom adsorpsiyonunun merkezi kompozit tasarım yöntemi kullanılarak incelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 187s, Ankara.
- Açıkgöz, Ş. (2014). Su örneklerinde organik reaktifler ve UV-VIS spektrofotometre kullanarak metal tayini için bir dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirme, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Yozgat.
- Adeeyo, R. O, Bello, O. S (2014). Use of composite sorbents for the removal of copper (II) ions from aqueous solution, *Pak J Anal Environ Chem.*, 15(2), 1- 12.
- Advani, S. G.(2007). Processing and properties of nanocomposites, World Scientific Co.Pte.Ltd, 450s, Singapore.

- Agafonov, A. V., Kudryakova, N. O., Ramenskaya, L. M., Grishina, E. P. (2020). The confinement and anion type effect on the physicochemical properties of ionic liquid/halloysite nanoclay ionogels, *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 9090- 9104.
- Aguzzi, C., Sandri, G., Cerezo, P., Ferrari, F., Rossi, S., Bonferoni, C., Caramella, C., Viseras, C. (2014). A novel bioadhesive semisolid formulation containing chitosan and tetracycline/layered clay complexes for local delivery into periodontal pocket, *Materials Technology: Advanced Biomaterials*, 29 (B2), B108- B113.
- Ahmad, R., Kumar, R., Haseeb, S.(2012). Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity, *Arab. J. Chem.*, 5(3), 353- 359.
- Akar, S. T., Akar, T., Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T. A., Gedikbey, T. (2009). Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97(1-2), 98- 104.
- Akdemir, A. ve Kılıç, F.C. (2024). Adsorbent olarak grafen oksit kullanılarak metal kaplama atıksuyunda Nikel (II) giderimi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 115- 124.
- Akalın, G. O. (2022). The preparation of montmorillonite/carrageenan-composite hydrogel for chromium (VI) removal from aqueous solution, international conference on basic sciences, engineering and technology (ICBASSET), 25-28August 2022, Istanbul/Turkey.
- Akalın, G. O. (2023). An assessment of chromium (VI) removal from aqueous solution using gelatin/paam-based ıpn hydrogels, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11, 57- 77.
- Akovalı, G., Pulat, E., Alyürük, K., Aras, L., Bayramlı, E., Fırat, Y., Güven, O., Kısakürek, O., Küçükyavuz, S., Küçükyavuz, Z., Orbey N., Şanlı, O., Tinçer, T., Toppare, L., Usanmaz, A., Ataman, M. (1984). Temel ve Uygulamalı Polimer, Tımka, Ankara.
- Akar, S .T, Akar, T, Kaynak, Z., Anilan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., Demir, T. A. , Gedikbey, T. (2009). Removal of copper(II) ions from synthetic solution and real wastewater by

the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite, *Hydrometallurgy*, 97, 98- 104.

Akçay, D. (2011). Kitosan/kil kompozitin hazırlanması ve sulu çözeltilerden pestisit adsorpsiyonu için kullanılması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 163s, İstanbul.

Aladağ, E. (2023). Doğrusal olmayan adsorpsiyon izoterm modellerinin hata analizi ile optimizasyonu, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 200- 212.

Alarifi, S., Ali, D., Alkahtani, S., Alhader, M. S. (2014). Iron oxide nanoparticles induce oxidative stress, DNA damage, and caspase activation in the human breast cancer cell line, *Biological Trace Element Research*, 159(1-3), 416- 424.

Alexa, R. L., Ianchis, R., Savu, D., Temelie, M., Trica, B., Serafim, A., Vlasceanu, G. M., Alexandrescu, E., Preda, S., Iovu, H. (2021). 3D printing of alginate-natural clay hydrogel-based nanocomposites, *Gels*, 7(4), 211- 233.

Altınay, G., Levent, M. (2023). Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Ni(II) Giderimi ve Seçilen Adsorbanların Karakterizasyonu, *Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(1), 1- 13.

Alyüz, B., Veli, S.(2005). Ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 94- 105.

Alosaimi, A. M., Hussein, M. A., Abdelaal, M. Y., Elfaky, M. A., Sobahi, T. R., Abdel-Daiem, A.M. (2017). Polysulfone-based modified organoclay nanocomposites as a promising breast anticancer agent, *Cogent Chemistry*, 3, 1417672.

Altun, B.U. (2013). İyonik olmayan çift-ağyapılı poliakrilamid hidrojellerinin sentezi ve mekanik özellikleri, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul 113s.

Antic, K. M., Babi'c, M. M., Vukovi'c, J. J. J., Radovi'c., D. G. V., Onjia, A. E., Filipovi'c, J. M., Tomi'c, S. Lj. (2015). Preparation and characterization of novel P(HEA/IA) hydrogels for Cd²⁺ ion removal from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 338, 178- 189.

- Anirudhan, T. S., Nima, J., Divya, P. L. (2013). Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups, *Applied Surface Science*, 279, 441- 449.
- Ao, L. , Xia, F., Ren Y., Xu, J., Shi, D., Zhang, S., Gu, L., He, Q., (2019). Enhanced nitrate removal by micro-electrolysis using Fe^0 and surfactant modified activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, (357), 180- 187.
- Aouada, F.A., Pan, Z., Orts, W.J., Mattoso, L.H. C. (2009). Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2139- 2148.
- Atagür, M. (2016). Farklı yapıya sahip kil mineralleri ile TPU (termoplastik poliüretan) kullanılarak polimer matrisli kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 74s.
- Atta, A. M., Ismail, H. S., Elsaad, A. M. (2012). Application of anionic acrylamide-based hydrogels in the removal of heavy metals from waste water, *J. Appl. Polym. Sci.*, 123, 2500- 2510.
- Atta, A. M., Al-Lohedan, H. A, Al-Othman Z. A. , Abdel-Khalek A. A., Tawfeek A. M. (2015). Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 374- 384.
- Arora, A., Choudhary, V., Sharma, D., (2011). Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 18(4), 843- 857.
- Aydın Temel, F. (2024). Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıda Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 14(1), 194- 210.
- Aydınoglu, D., Akgül, Ö., Bayram, V., Şen, S. (2014). Polymer nanocomposite hydrogels with improved metal adsorption capacity and swelling behavior: influence of spirulina immobilization onto montmorillonite clay, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(16), 1706- 1722.

- Baiya, C., Nannuan, L., Tassanapukdee, Y., Chailapakul, O., Songsrirote, K. (2019). The synthesis of carboxymethyl cellulose-based hydrogel from sugarcane bagasse using microwave-assisted irradiation for selective adsorption of copper(II) ions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(s1), 157- 165.
- Basan S. (2013). Polimer Kimyası, İlksan Matbaacılık, 759s, Ankara.
- Baysal, Z., Çinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., Dogru, M. (2009). Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto Candida albicans biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 62- 67.
- Baytar, O., Ceyhan, A. A, Şahin, Ö. (2018). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon; kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonun incelenmesi: izoterm ve kinetik, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(2), 256- 267.
- Bandarage, U. S. K. M., Madihally, S. V. (2020). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications, *J Appl Polym Sci.*, 138(19), 50376.
- Beisebekov, M. M., Serikpayeva, S. B., Zhumagalieva, S. N., Beisebekov, M. K., Abilov Z. A., & Kosmella, S., Koetz, J. (2015). Interactions of bentonite clay in composite gels of non-ionic polymers with cationic surfactants and heavy metal ions, *Colloid.Polym. Sci.*, 293, 633- 639.
- Bıykoğlu, M. (2011). Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın fonksiyonlandırılması ve fonksiyonlandırmaların metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkilerinin incelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 154s, Kırıkkale.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S. (2006). Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 50, 388- 397.
- Bhuyan, M. M., Adala, O. B., Okabe, H., Hidaka, Y., Hara, K. (2019). Selective adsorption of trivalent metal ions from multielement solution by using gamma radiation-induced pectin-acrylamide-(2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102844.

- Borisover, M., Bukhanovsky, N., Lapides, I., Yariv, S. (2010). Mild pre-heating of organic cation-exchanged clays enhances their interactions with nitrobenzene in aqueous environment, *Adsorption*, 16, 223- 232.
- Bortolin, A., Aouada, F. A., Mattoso, L. H. C., Ribeiro, C. (2013). Nanocomposite PAAm/methyl cellulose/montmorillonite hydrogel:evidence of synergistic effects for the slow release of fertilizers , *J. Agric. Food Chem.*, 61, 7431- 7439.
- Bozkurt, S., Kocabas, E., Durmaz, M., Yilmaz, M., Sirit, A. (2009). Synthesis and dichromate anion sorption of silica gel-immobilized calix[4]arenes, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 974- 979.
- Böck, F. C., Helfer, G. A., Costa, A. B., Dessuy, M. B., Ferrao, M. F. (2022). Low cost method for copper determination in sugarcane spirits using Photometrix UVC® embedded in smartphone, *Food Chem.*, 367, 130669.
- Bucak, S., (2020). Sodyum dodesil sülfat ile modifiye edilmiş montmorillonit kili kullanılarak sulu çözeltilerden BR13, boyar maddesinin gideriminin incelenmesi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Van.
- Buffa, S. D. Grifoni, E., Ridi, F., Baglioni, P. (2015). The effect of charge on the release kinetics from polysaccharide–nanoclay composites, *J. Nanopart Res.*, 17, 146.
- Bulucu, E. D., Mashkoor, S. A.(2022). Characterization of halloysite nanotube (HNT) reinforced polypropylene (PP) nanocomposites, *JIST*, 38(3), 642-656.
- Buldag, E., Yavuz, Ö. (2023). Adsorption Kinetics of Cu(II) and Ni(II) Ions Using Clay in Kulp District of Diyarbakır Province, *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 10(1), 78- 88.
- Burba, C. M., Singh, D. K., Chiou, Y.W., Wang, T. H., Chang, H. C. (2023). Pressure-dependent cationic associations of ionic liquids with bentonite nanoclay, *Journal of Ionic Liquids*, 3, 100067.
- Cankaya, N., Sahin, R. (2019). Chitosan/clay bionanocomposites: structural, antibacterial, thermal and swelling properties, *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(5-6), 537-549.

- Camcı, S., Akbal, F., Yağan, M. Bakır iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyonu, 14. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 590-594s. 1-3 Ekim 2009, KTÜ, Trabzon, Türkiye.
- Canpolat, M., Altunkaynak, Y. (2022). Sulu çözeltilerden nikel(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında portakal kabuğu atığının kullanılması: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar, *Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*, 8(2), 322- 339.
- Cao, Y., Qian, X., Zhang, Y., Qu, G., Xia, T., Guo, X., Jia, H., Wang, T. (2019). Decomplexation of EDTA-chelated copper and removal of copper ions by non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation, *Chem. Eng. J.*, 362, 487- 496.
- Cao, J., Cao, H., Zhu, Y., Wang, S., Qian, D., Chen, G., Sun M., Huang, W. (2017). Rapid and effective removal of Cu^{2+} from aqueous solution using novel chitosan and laponite-based nanocomposite as adsorbent, *Polymers*, 9(5), 1-14.
- Chagas, P. M. B., Carvalho, L. B., Caetano, A. A., Nogueira, F. G. E., Corrêa, A. D., Guimarães I. R.(2018). Nanostructured oxide stabilized by chitosan: hybrid composite as an adsorbent for the removal of chromium (VI), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1008- 1019.
- Chang, C., Duan, B., Cai, J., Zhang, L. (2010). Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery, *European Polymer Journal*, 46, 92- 100.
- Chauhan, G.S., Garg, G. (2009). Study in sorption of Cr^{6+} and NO_3^- on poly (2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid) hydrogels, *Desalination*, 239(1-3), 1- 9.
- Chauhan, G. S., Guleria, L. K., Mahajan, S., (2001). A study in sorption of some metal ions on novel hydrogels based on modified cellulosic and 2-acrylamido-2-methyl propane sulphonic acid, *Desalination*, 141, 325- 329.
- Choo, C. K., Kong, X. Y., Goh, T. L., Ngoh, G. C., Horri B. A., Salamatina, B. (2016). Chitosan/halloysite beads fabricated by ultrasonic-assisted extrusion-dripping and a case study application for copper ion removal, *Carbohydrate Polymers*, 138, 16-26.

- Chen, H., Wang, A. (2009). Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly(acrylamide)/attapulgit composite, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 223- 231.
- Coşkun, M., Demirelli, K. (2008). Polimer Kimyası Ders Notları, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 75s, Elazığ.
- Çankaya, N., Turan, N., Sökmen, Ö. (2016). Schiff Bazı Biyopolimerleri, *International Science Symposium, ISS2016*, 1-4 Eylül 2016, İstanbul.
- Çankaya, N., Sökmen, Ö. (2016a). Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri, *Politeknik Dergisi*, 19 (3), 283- 295.
- Çankaya, N., Sökmen, Ö. (2016b). Kitosan Cloisite Kili Biyonanokompozitleri, *International Science Symposium*, 1-4 Eylül 2016, 133- 142s, İstanbul.
- Çankaya, N., Sökmen, Ö. (2021). Polimer kil nanokompozitlerinde kullanılan bazı yüzey analiz yöntemleri, 11(1), *Teknik Bilimler Dergisi*, 20- 32.
- Çankaya, N., 2020. Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of new oxo methacrylate-containing polymers, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 38(3), 1133- 114.
- Çankaya, N., Ünal, A., Korcan, S. E. (2024). Comparison of the antimicrobial and antioxidant properties of halloysite nanotubes and organoclays as green source materials, *Clay Minerals*, 59, 1- 10.
- Çankaya, N. (2011). Selüloz üzerinde aşılama çalışmaları, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 132s, Elazığ.
- Çankaya, N. (2021a). Synthesis, characterization and thermal properties of oxo methacrylate-containing polymer/clay nanocomposites, *Journal of Polytechnic*, 24 (3), 1017-1022.
- Çankaya, N. (2021b). Synthesis and structural properties of chitin/clay bio-nanocomposites, *Cellulose Chem. Technol.*, 55 (5-6), 659-665.

- Çankaya N., Yalçın S., Özek, N. T. (2021a). Preparation of poly(MPAEMA)/halloysite nanocomposites and investigation of antiproliferative activity. *J Mex Chem Soc* 65(2), 189- 201.
- Çankaya, N., Taniş, E., Sapan, P. G. (2021b). New Syntheses of 4NPMA Homopolymer and Its Copolymer with Limonene:Experimental Analysis and Density Functional Theory Study, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 95(1), 139- 153.
- Çankaya, N., Vurgun, B., Yalçın, S. (2021c) Antiproliferative effect of organoclay, poly(NCA) and their nanocomposites on HeLa cell line, *Polymer Bulletin*, 78, 7325- 7335.
- Çankaya, N., İzdal, M., Azarkan, S.Y. (2021d). Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking studies of new oxoacrylate and acetamide on hela cancer cell lines, *Current Computer-Aided Drug Design*, 17, 838- 848.
- Çavuş, S., 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, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2652- 2658.
- Çelik, T. (2015). Bir nano adsorbent ile atıksulardan kurşun giderimi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 115s, Erzurum.
- Çiftçi, H. (2015). Manyetit/modifiye manyetit nano-taneciklerin sentezi ve sulu ortamlardan Cr(VI) giderimi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Afyon.
- Daşbaşı, T., Saçmacı, Ş., Çankaya, N., Soykan, C. (2016). Synthesis, characterization and application of a new chelating resin for solid phase extraction, preconcentration and determination of trace metals in some dairy samples by flame atomic absorption spectrometry, *Food Chem*, 211, 68- 73.
- Dayanidhi, K., Vadivel, P., Jothi, S., Eusuff, N. S. (2020). Facile synthesis of Silver@Eggshell nanocomposite: A heterogeneous catalyst for the removal of heavy metal ions, toxic dyes and microbial contaminants from water, *Journal of Environmental Management*, 271, 110962.

- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70- 79.
- Demirci, S., Ayhan, F. (2022). PEG-DA/Concanavalin a biyokompozit hidrojel sentezi ve kanser tedavisi için araştırılması, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 38, 406- 414.
- Demiral, Y. F. (2012). Doğal ve modifiye edilmiş şeker pancarı küspesi ve pülpü kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 115s, Eskişehir.
- Demircan, G., Mater, Y. (2019). İki farklı meme kanseri hücre hattında floresan işaretli maackia amurensis-lektin-1 ve wheat germ agglutin'in hücre yüzey glikan profillerindeki farklı etkileri, İstanbul Tıp Fakültesi Dergisi, 82(2), 89- 95.
- Depan, D., Kumar, A. P., Singh, R. P. (2009). Cell proliferation and controlled drug release studies of nanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, Acta Biomaterialia, 5, 93- 100.
- Dewangan, T., Tiwari, A., Bajpai, A. K. (2011). Removal of chromium(VI) ions by adsorption onto binary biopolymeric beads of sodium alginate and carboxymethyl cellulose, Journal of Dispersion Science and Technology, 32, 1075- 1082.
- Dhanabal, T., Amirthaganesan, G., Dhandapani, M. (2013). Spectral, thermal, optical and dielectric characterization tris(tetraethylammonium) pentabromozincate(II) monohydrate crystals, Optik, 124, 3886- 3890.
- Dini, M. (2013). Improvement of barrier of poly(ethyleneterephthalate/organoclay nanocomposites, Doktora Tezi, Université de Montréal, 188s, Fransa.
- Dong, Y., Marshall, J., Haroosh, H. J. , Mohammadzadehmoghadam, S., Liu, D., Qi, X., Lau, K. T. (2015). Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 76, 28- 36.
- Dönmez, A. T. (2017). Nanokompozit yapısındaki biyopolimerlerin sentezi ve uygulamaları, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 146s, İstanbul.

- Dudu, T. E., Sahiner, M., Alpaslan, D., Demirci, S., Aktas, N. (2015). Removal of As(V), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous environments by poly(acrylonitril-co-acrylamidopropyl-trimethyl ammonium chloride)-based hydrogels, *Journal of Environmental Management*, 161, 243- 251.
- Duran, C., Özdeş, D., Şentürk, H. B, Alp, İ. (2009). Metilen mavisinin doğal tirebolu bentoniti üzerine adsorpsiyon karakteristiklerinin incelenmesi, 14. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 617- 627 s. 1- 3 Ekim 2009, Trabzon.
- Durmuş, G. (2016). Montmorillant mineral kayacı kullanılarak atıksulardan krom (III) iyonlarının giderimi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 80s, Erzurum.
- Edebali, S., Pehlivan, E. (2016). Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions, *Powder Technology*, 301, 520- 525.
- Ekici S., Erkol M. Ç. (2017). Farklı çapraz bağlayıcılar ile hazırlanmış poliakrilamid hidrojellerinin değerlendirilmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*; 19(2), 177- 191.
- Ekinci, S., İlter, Z. (2021). Investigation of the adsorption of Cr (III) ions by MNPs-G1-Mu adsorbent prepared with iron oxide nanoparticles modified with polyamidoamine dendrimer, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 10 (2), 111- 123.
- El-Kassas, Y. H., El-Sheekh, M. M. (2014). Cytotoxicity of biosynthesized gold nanoparticles with an extract of the corallina officinalis in MCF-7 cells, *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, 15(10), 4311- 4317.
- El-Saied H. A., Motawea E. A. (2020). Optimization and adsorption behavior of nanostructured NiFe₂O₄/Poly AMPS grafted biopolymer. *Journal of Polymers and the Environment* 28(9), 2335- 2351.
- Eser, N. (2010). Bazı haloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Ankara.

- Erdoğdular, A.O., Apar, D. K. (2021). Remazol ultra kırmızı RGB reaktif boyar maddesinin metabolik olarak aktif kefir biyokütlesi ile biyosorpsiyonu, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* , 36(2), 1055- 1073.
- Erkekoğlu, P., Baydar, T. (2021). Güncel in vitro sitotoksisite testleri, *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*, 41(1), 145- 163.
- Eren, E. (2007). Ham ve ön-işlem görmüş kil numunelerinin boyarmadde, ağır-metal, proton, ; piridin ve formik asit moleküllerini alıkoyma davranışlarının XRD, FTIR, termik analiz (DTA, TG-DTG), Atomik Absorbsiyon, UV-gör. Spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm teknikleriyle incelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 172s, Samsun.
- Erpek, C. E. Y., Ozkoc, G., Yilmazer, U. (2016). Effects of halloysite nanotubes on the performance of plasticized poly(lactic acid)-based composites, polymer composites, 37(11), 3134- 3148.
- Eynur, S. Y. (2016). XAD-7 reçinesi üzerindeki kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermlerinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, İstanbul.
- Fan, L., Zhang, J., Wang, A. (2013). In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite/halloysite nanotubes nanocomposite hydrogel beads as drug-controlled release matrices, *J. Mater. Chem.*, B1, 45, 6261- 6270.
- Ferfera-Harrar, H., Aiouaz, N., Dairi, N., Hadj-Hamou, A. S. (2014). Preparation of chitosan-g-poly(acrylamide)/montmorillonite superabsorbent polymer composites: studies on swelling, thermal, and antibacterial properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 39747.
- Feng, K., Hung, G. Y., Yang, X., Liu, M. (2019). High-strength and physical cross-linked nanocomposite hydrogel with clay nanotubes for strain sensor and dye adsorption application, *Composites Science and Technology*, 181, 107701.
- Feng, Y., Wang, Y., Wang, Y., Liu, S., Jiang, J., Cao ,C., Yao, J. (2017). Simple fabrication of easy handling millimeter-sized porous attapulgite/polymer beads for heavy metal removal, *Journal of Colloid and Interface Science*, 502, 52- 58.

- Fu, H., Wang, Y., Li, X., Chen, W. (2016). Synthesis of vegetable oil-based waterborne polyurethane/silverhalloysite antibacterial nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 126, 86- 93.
- Gandhi, M. R., Meenakshi, S. (2012). Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies, *J. Hazard. Mater.*, 203- 204, 29- 37.
- Gao, G., Du, G., Sun, Y., Fu, J. (2015). Self-healable, tough, and ultrastretchable nanocomposite hydrogels based on reversible polyacrylamide/montmorillonite adsorption, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 5029- 5037.
- Grimes, W. R, Luo, Y., Farland, A. W. M., Mills, D. K. (2018). Bi-functionalized clay nanotubes for anticancer, *Appl. Sci.* 8(2), 281-293.
- Giannakas, A., Grigoriadi, K., Leontiou, A., Barkoula, N. M, Ladavos, A. (2014). Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 108, 103- 111.
- Gözeten, İ., Savran, A. (2021). Alizarin Red S'in silika jel üzerindeki çözeltiden adsorpsiyonu: denge izotermi ve kinetik incelemeler, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 10(2), 223- 232.
- Gindl, W.(2009). Cellulose Fibril–and Whisker–Reinforced Polymer Nanocomposites, Chapter 8, CRS press, 16s., London.
- Grabka, D., Raczyńska-Żak, M., Czech, K., Słomkiewicz, P. M., Józwiak, M. A. (2015). Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 114, 321- 329.
- Gogoi, P., Thakur, A. J., Devi, R. R., Das, B., Maji, T. K. (2016). A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4248- 4257.
- Gökmen, F. Ö., Rzayev, Z. M. O., Salimi, K., Bunyatova, U., Acar, S., Salamov, B., Türk, M. (2015). Novel multifunctional colloidal carbohydrate nanofiber electrolytes with

- excellent conductivity and responses to bone cancer cells, *Carbohydrate Polymers*, 133, 624- 636.
- Guo, B., Liu, X., Zhou, W. Y., Lei, Y., Jia, D. (2010). Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: mechanism and reinforcement of the modified clay to rubber, *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics*, 49(5), 1029- 1043.
- Guo, Z., Shams, M., Zhu, C., Shi, Q., Tian, Y., Engelhard, M.H., Du, D., Chowdhury, I., Lin, Y. (2019). Electrically switched ion exchange based on carbon-polypyrrole composite smart materials for the removal of ReO_4^- from aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 2612- 2617.
- Gül, G., Demir, D., Bölgen, N. (2023). Optimization studies of cryogel scaffolds prepared using different chitosan and polyvinyl alcohol ratios, *OKU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (2), 1110- 1121.
- Gür, A., Yıldız, A., Alkan, E., Gür, T. (2008). Sulu çözeltiden adsorpsiyonla ağır metal uzaklaştırılması, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 98- 103.
- Gülcan M. (2012). Anorganik Kimyada Spektroskopik Yöntemler Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 96s., Van.
- Güçlü, G., Al, E., Emik ,S., İyim, T. B. , Özgümüş, S., Özyürek, M. (2010). Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels, *Polym. Bull.*, 65, 333- 346.
- Gündüz, T. (1997). Yarı-Mikro Kalitatif Analiz, 6. Baskı, 243s, Zirve Ofset, Ankara.
- Haddad, B., Villemin, D., Dahamni, K., Belarbi, H., Moumene T., Bresson, S., Haouzi, A., Rahmouni, M. (2016). Preparation and thermal properties of organically modified bentonite with ionic liquids, *ChemXpress*, 9(4), 295-302.
- Haraguchi, K.(2007). Nanocomposite hydrogels, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 47- 54.
- Habiba, U., Siddique, T. A., Joo, T. C., Salleh, A., Ang, B. C., Afifi, A. M. (2017). Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo

- red and chromium(VI) by flocculation/adsorption, *Carbohydrate Polymers*, 157, 1568-1576.
- Hongjie, W., Jin, K., Huijuan, L., Jiuhui, Q. (2009). Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1473- 1479.
- Hua, C., Zhang, R., Bai, F., Lu, P., Liang, X. (2017). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 153- 158.
- Ihlamur, M., Akgül, B., Abamor, E. Ş. (2022). Farklı hücre hatlarında besiyeri ve fbs'in hücre proliferasyonu üzerindeki etkilerinin incelenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17(1), 55- 64.
- Ilgin, P., Durak, H., Gür, A. (2015). A novel pH-responsive p(AAm-co-METAC)/MMT composite hydrogel: synthesis, characterization and its absorption performance on heavy metal ions, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 603- 615.
- Irani, M., Ismail, H., Ahmad, Z., Fan, M. (2015). Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly (acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions, *Journal of Environmental Sciences*, 27, 9- 20.
- Jasim, A. Q., Ajjam, S. K. (2024). Removal of heavy metal ions from wastewater using ion exchange resin in a batch process with kinetic isotherm, *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 43- 54.
- Jalali M.A., Koohi A.D., Sheykhan M. (2016). Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: Kinetic and equilibrium study. *Carbohydrate Polymers*, 142, 124- 132.
- Jiang, Y., Li, F., Ding, G., Chen, Y., Liu, Y., Hong, Y., Liu, P., Qi, X., Ni, L. (2015). Synthesis of a novel ionic liquid modified copolymer hydrogel and its rapid removal of Cr (VI) from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 455, 125- 133.

- Jinhua, W., Xiang , Z., Bing, Z., Yafei, Z., Rui, Z., Jindun, L., Rongfeng, C. (2010). Rapid adsorption of Cr (VI) on modified halloysite nanotubes, *Desalination*, 259, 22- 28.
- Kahraman, H. T., Edebalı, S. (2016). Organo-modifiye nanokilin alternatif bir adsorban olarak atıksulardan Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanımı, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4(3), 173- 181.
- Kar, F., Yılgin, M., Duranay, N. (2019). Aktifleştirilmiş zeolit ve polivinilprolidon kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisinin giderilmesinde adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7, 1- 14.
- Karmakar, M., Mondal, H., Ghosh, T., Chattopadhyay, P.K., Maiti D.K., Singha N. R. (2019). Chitosan-grafted tetrapolymer using two monomers: pH-responsive high-performance removals of Cu(II), Cd(II), Pb(II), dichromate, and biphosphate and analyses of adsorbed microstructures, *Environmental Research*, 179, 108839.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O. (2001). Radiation induced superabsorbent hydrogels. acrylamide/itaconic acid copolymers, *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 34- 42.
- Karadağ, E., Topaç, F., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö.B. (2014a). Novel composite sorbent AAm/MA hydrogels containing starch and kaolin for water sorption and dye uptake, *Bull. Mater. Sci.*, 37(7), 1637- 1646.
- Karadağ, E., Nalbantoğlu, A., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö. B. (2014b). Highly swollen polymer/clay composite sorbent-based AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs composed of carboxymethyl cellulose and montmorillonite and cross-linked by PEGDA, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(1), 54- 64.
- Karadağ, E., Nalbantoğlu, A., Kundakcı, S., Üzümlü, Ö. B. (2018). Uranyl ion sorption characteristics of novel polymer/montmorillonite/carboxymethyl cellulose-composite biosorbent-based AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs, *Adv. Polym. Technol.*, 37(2), 21698 (1- 11).
- Kalkan, N. A. (2010). Kitosan kaplı manyetik nanoparçacıkların lakkaz immobilizasyonunda ve reaktif boyarmadde adsorpsiyonunda kullanılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 228s, Ankara.

- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad S., Panda, B. K. (2012). Halloysite nanotubes and applications: a review, *J Adv Scient Res*, 3(2), 25- 29.
- Kampeerapappun, P., Aht-Ong, D., Pentrakoon, D., Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155-163.
- Karakaş, M. (2019). Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) giderimi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Sakarya.
- Karewicz, A., Machowska, A., Kasprzyk, M., Ledwójcik, G. (2021). Application of halloysite nanotubes in cancer therapy-a review, *Materials*, 14(11), 2943.
- Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M. (2001). Preparation of modified polyacrylamide hydrogels and application in removal of Cu(II) ion, *Polymer*, 42, 7497- 7502.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A., Kaşgöz, A. (2008). Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 213- 220.
- Kaşgöz, H., Durmuş, A. (2008). Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties, *Polym. Adv. Technol.* 19(7), 838- 845.
- Keihan, R. E., Sadat, Z., Aliabadi, H. A. M., Ganjali, F., Kashtiaray, A., Bani, M. S., Komijani, S., Ahadian, M. M., Salehpour, N., Cohan, R. A., Maleki, A. (2022). Fabrication of a magnetic alginate-silk fibroin hydrogel containing halloysite nanotubes as a novel nanocomposite for biological and hyperthermia applications, *Sci. Rep.*, 12 (1), 15431-15444.
- Khalifa, E. B., Rzig, B., Chakroun, R., Nouagui, H., Hamrouni, B. (2019). Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 189, 18- 26.
- Kılıç M., Çepelioğullar, Ö., Özsin, G., Uzun, B., Pütün, A. E. (2014). Nohut samanı tarla atığının sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde düşük maliyetli biyosorbent olarak değerlendirilmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 29 (4), 717- 726.
- Kim, N. H., Malhotra, S. V., Xanthos, M., (2006). Modification of cationic nanoclays with ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 29-35.

- King, J. F., Szczuka, A., Zhang, Z., Mitch, W. A. (2020). Efficacy of ozone for removal of pesticides, metals and indicator virus from reverse osmosis concentrates generated during potable reuse of municipal wastewaters, *Water Research*, 176, 115744.
- Kip, F. (2017). Polimerler ve mikroorganizmalarla adsorban özellikli biyomalzeme geliştirilmesi ve ilaç, boya ve ağır metallerin gideriminde kullanılması, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 216s, Sivas.
- Kıvanç, B. (2011). Adsorpsiyon ve iyon değişim yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 147s, Eskişehir.
- Kodoth, A. K., Badalamoole, V. (2019). Pectin based graft copolymer-ZnO hybrid nanocomposite for the adsorptive removal of crystal violet, *Journal of Polymers and the Environment*, 27(9), 2040- 2053.
- Korkmaz, Ö. (2014). Merkaptosüksinik asit-Ce başlatıcılı sentezlenen iyonik hidrojeller ile sulu çözeltiden Cu(II) uzaklaştırılması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111s, İstanbul.
- Kodoth, A. K., Badalamoole, V. (2020). Silver nanoparticle-embedded pectin-based hydrogel for adsorptive removal of dyes and metal ions, *Polymer Bulletin*, 77(2), 541- 564.
- Koohi, A. D., Nasimi, F. (2017). Influence of salt and surfactant on copper removal by xanthan gum-g-itaconic acid/bentonite hydrogel composite from water using fractional factorial design, *Chemical Engineering Communications*, 204, 791- 802.
- Krishna, B. S., Murty D. S. R., Jai P. B. S. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20(1- 2), 65-71.
- Kurt, A., Koca, M. (2015). Optical properties of poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate)/organoclay nanocomposites, *Arab. J .Sci. Eng.*, 40, 2975- 2984.
- Kurt, A., Yilmaz, P. (2016). Thermal decomposition kinetics of benzofuran derived polymer/organosilicate nanocomposites, *Kuwait J. Sci.*, 43(2), 172- 184.

- Kumar, A. S. K., Kalidhasan, S. ., Rajesh, V., Rajesh, N. (2012). Application of cellulose-clay composite biosorbent toward the effective adsorption and removal of chromium from industrial wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 58- 69.
- Kundakcı, S., Üzüm, Ö.B., Karadağ, E. (2009). Behaviors of chemically crosslinked CAAMPS hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 48, 69- 74.
- Kundakci, S., Üzüm,Ö., Karadağ, E. (2008). Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels , *Reactive & Functional Polymers*, 68, 458- 473.
- Kundakcı, S. (2008). Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 114s, Aydın.
- Laçın, D., Yenyol, M. (2006). Andezitik piroklastikler ile ilişkili oluşmuş halloysit yataklarına bir örnek: soğucak halloysit yatağı (yenice-çanakkale), *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, 19 (1), 27- 41.
- Laftah, W. A., Hashim, S., Ibrahim, A. N. (2011). Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50, 1475- 1486.
- Lertsutthiwong, P., Noomun, K., Khunthon, S., Limpanart, S. (2012). Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(5), 502- 508.
- Li, H., Gao, Y., Zheng, Y. (2023). Study on adsorption properties of cellulose based hydrogels, *3rd International Conference on Fluid and Chemical Engineering Journal of Physics: Conference Series* 2610, 012062.
- Li, A., Zhang, J., Wang, A. (2007). Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite, *Bioresource Technology*, 98(2), 327- 332.
- Li, S. Z., Wu, P. X. (2010). Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu(II) and Co(II), *Journal of Hazardous Materials*, 173, 62- 70.

- Li, Z., Jiang, W.T., Chang, P. H., Lv, G., Xu, S. (2014). Modification of a Ca-montmorillonite with ionic liquids and its application for chromate removal, *Journal of Hazardous Materials*, 270, 169- 175.
- Li, X., Li, Q., Su, Y., Yue, Q., Gao, B., Su, Y. (2015). A novel wheat straw cellulose-based semi IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 170- 179.
- Li, X., Yang, Q., Ouyang, J., Yang, H., Chang, S. (2016). Chitosan modified halloysite nanotubes as emerging porous microspheres for drug carrier, *Applied Clay Science*, 126, 306-312.
- Lin, Y. C., Wang, S. L. (2012). Chromium(VI) reactions of polysaccharide biopolymers, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 , 479- 485.
- Lin, C., Luo, W., Luo, T., Zhou, Q., Li, H., Jing, L. (2018). A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism, *Journal of Cleaner Production*, 196, 626- 634.
- Lin, Y., Cao, Y., Song, Q., Gao, J., Jia, P., Alsulami, H. , Kutbi, M. A.(2019). Synthesis of poly(acrylic acid)-grafted carboxymethyl cellulose for efficient removal of copper ions, *Journal of Renewable Materials*, 7(11), 1403- 1414.
- Liu, P., Jiang, L., Zhu, L., Wang, A. (2014). Novel covalently cross-linked attapulgite/poly(acrylic acid-coacrylamide) hybrid hydrogels by inverse suspension polymerization: synthesis optimization and evaluation as adsorbents for toxic heavy metals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 4277- 4285.
- Liu, Y, Xie, J.J., Zhang, X. Y. (2003). Synthesis and properties of the copolymer of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(13), 3481- 3487.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D., Zhou C. (2014) . Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*, 39, 1498- 1525.

- Liu, C., Jin, R. N., Ouyang, X. K., Wang, Y. G. (2017). Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal-polyethyleneimine composite for removal of Cr(VI) ions, *Applied Surface Science*, 408, 77- 87.
- Luo, P., Zhang, J.-S., Zhang, B., Wang, J.-H., Zhao, Y.-F, Liu, J.-D. (2011). Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 10246- 10252.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y., Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44(5), 1489-1497.
- Lvov, Y., Aerov, A., Fakhrullin, R. (2014). Clay nanotube encapsulation for functional biocomposites, *Advances in Colloid and Interface Science*, 207, 189-198.
- Ma, L., Chen, Q., Zhu, J., Xi, Y., He, Hongping, Zhu, R., Tao, Q., Ayoko, G. A. (2016). Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems, *Chemical Engineering Journal*, 283, 880-888.
- Mahmoud, G. A. (2013). Adsorption of copper(II), lead(II), and cadmium(II) ions from aqueous solution by using hydrogel with magnetic properties, *Chemical Monthly*, 144(8), 1097-1106.
- Massaro, M., Noto, R., Riela, S. (2020). Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals, *Molecules*, 25, 4863.
- Maity, J., Ray, S. K. (2016). Enhanced adsorption of Cr(VI) from water by guar gum based composite hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 246-255.
- Maity, J., Ray, S. K. (2017). Removal of Cu (II) ion from water using sugar cane bagasse cellulose and gelatin based composite hydrogels, *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 238- 248.

- Maity, J., Ray, S. K. (2014). Enhanced adsorption of methyl violet and congo red by using semi and full IPN of polymethacrylic acid and chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 104, 8- 16.
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Akili, C. E. (2018). Performances of local chitosan and its nanocomposite 5%bentonite/chitosan in the removal of chromium ions (Cr(VI)) fromwastewater, *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 1063-1073.
- Matusik, J.(2016). Halloysite for adsorption and pollution remediation, *Developments in Clay Science*, 7, 606- 627.
- Mellouk, S., Belhakem, A., Khelifa, K. M., Schott, J., Khelifa, A. (2011). Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 360, 716- 724.
- Mthombeni, N. H., Onyango, M. S., Aoyi, O. (2015). Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 50, 242-251.
- Mutlutürk, E., Öz, S. (2020). Aletli Analiz Labaratuarı, İksad publishing house, Ankara, 122s.
- Mutlu, S. (2010). Hallosit/poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blok-poli(etilen glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Balıkesir.
- Nalbantoğlu, A.(2012). Kimyasal çapraz bağlı 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit, sodyum karboksimetil selüloz ve montmorillonit içeren akrilamid esaslı polimerik kompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve yüzeye soğurum çalışmalarının değerlendirilmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 132s, Aydın.
- Nakhjiri, M. T , Marandi G. B., Kurdtabar, M. (2018). Effect of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as a crosslinker on poly(AAm-co-AMPS)/Na-MMT hydrogel nanocomposite as potential adsorbent for dyes: kinetic, isotherm and thermodynamic study, *Journal of Polymer Research*, 25 (11), 244- 263.

- Natkanski, P., Kustrowski, P., Bialas, A., Rokicinska, M. K., Dobrzynska, L. L. (2016). Hydrogel template-assisted synthesis of nanometric Fe_2O_3 supported on exfoliated clay. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 212- 219.
- Neto, A. F. A., Vieira, M. G. A., Silva, M. G. C. (2012). Cu(II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems, *Materials Research*, 15(1), 114- 124.
- Nguyen, K. D., Trang, T. T. C., Kobayashi, T. (2019). Chitin-halloysite nanoclay hydrogel composite adsorbent to aqueous heavy metal ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47207, 1- 14.
- Omondi, B. A., Nguele, R., Okabe, H., Hidaka, Y., Hara, K. (2016). Multicomponent adsorption of benzene and selected borderline heavy metals by poly (butadiene-co-acrylic acid) hydrogel, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3385-3392.
- Onursal, N., Dal, M. C. (2024). Investigation of isotherm and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions in aqueous solution with natural mixed type Siirt clay (NMTSC-2) and new (second) linear equation derived from Harkins–Jura isotherm, *Chemical Papers*, 78, 749- 760.
- Onursal, N., Dal, M. C., Kul, A. R., Yavuz, Ö. (2020). Cu(II) iyonlarının doğal karışık tipteki kil ile sulu ortamdan uzaklaştırılması, izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin incelenmesi, *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences International Indexed & Refereed*, 7(9), 85- 103.
- Onursal, N. (2023a). Ni (II)’nin Atık Badem Kabuğundan Üretilen Biyonanokompozit ile Sulu Çözeltilerden Giderimi, *Mas japs*, 8(2), 391- 402.
- Onursal, N. (2023b). Cu (II) İyonunun Siirt Akdoğan Kili (SAK) ile Adsorpsiyonunda Langmuir İzoterm Modeline Ait 6 Lineer Denklemin Karşılaştırılmalı Analizi, *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences International Indexed and Refereed*, 10(27), 1-11.
- Ortaboy, S., Acar, E. T., Atun, G., Emik, S., İyim, T. B., Güçlü, G., Özgümüş, S. (2013). Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Research and Design*, 91(4), 670- 680.

- Okay, O. (2020). Self-Healing and Shape-Memory Hydrogels, *Hacettepe J. Biol.*, 48(5), 507-525.
- Öter, Ç. (2021). Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9, 480- 492.
- Özkoç, G., Yilmazer, Ü., Erpek, C. E. Y. (2013). Modifiye edilmiş yerli halloysit nanotüpler ile takviye edilmiş poli(laktik asit) nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, Proje No:111M822, 83s.
- Özek, S. (2015). Nanolif kullanılarak sulu çözeltilerden krom uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, Isparta.
- Palantöken, S., Tekay, E., Şen, S., Nugay, T., Nugay, N. (2016). A novel nonchemical approach to the expansion of halloysite nanotubes and their uses in chitosan composite hydrogels for broad-spectrum dye adsorption capacity, *Polymer Composites*, 37(9), 2770- 2781.
- Pandey, S., Mishra, S. B. (2011). Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 509- 520.
- Parlayıcı, Ş., Altun, T. (2018). Kitosan kaplı kaolin boncukların sulu çözeltilerden krom (VI) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanımı, *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 6(1), 140- 151.
- Patel, S., Jammaladaka, U., Sun, L., Tappa, K., Mills, D.K (2016). Sustained release of antibacterial agents from doped halloysite nanotubes, *Bioeng*, 3(1), 1- 14.
- Periyasamy, S., Manivasakan, P., Jeyaprabha, C., Meenakshi, S., Viswanathan, N.(2019). Fabrication of nano-graphene oxide assisted hydrotalcite/chitosan biocomposite: An efficient adsorbent for chromium removal from water, *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 68- 1078.
- Prakash, B. S. J., Bhat, Y. S., Reddy, C. R., (2009). Exfoliation through esterification for clay polymer nanocomposites, *In:Polymer Nanocomposites:Advances in Filler Surface*, 2241- 2250.

- Pillai, S. K., Ray, S. S. (2012). Chitosan-based Nanocomposites, Natural polymers 2, Royal Society of Chemistry , 254s., Cambridge UK.
- Pielichowski K., Njuguna J. (2005). Thermal degradation polymeric materials, Rapra Technology, 306s, Crewe, UK.
- Pishnamazi M., Ghasemi S., Khosravi A., ZabihiSahebi A., Hasan-Zadeh A., Borghei SM. (2021). Removal of Cu (II) from industrial wastewater using poly (acrylamide-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)/graphene oxide/sodium alginate hydrogel: isotherm, kinetics, and optimization study, *Journal of Water Process Engineering*, 42(7), 102144.
- Qunyi, T., Ganwei, Z. (2005). Rapid sythesis of a superabsorbent from a saponified starch and acrylonitrile/AMPS graft copolymers, *Carbohydr Polym.*, 62(1), 74- 79.
- Qarluq, A. W., Polat, R., Karagöl, F. (2020). Halloysit nano-kil, nano-SiO₂ ve nano-cao'ın tekli ve ikili kullanımının çimento esaslı harçların özelliklerine etkileri, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 20, 815- 826.
- Rajeshwari, K., Latha S., Gomathi, T., Sangeetha, K., Sudha, P. N. (2018), Adsorption of heavy metal Cr (VI) by a ternary biopolymer blend, *Materials Today: Proceedings*, 5, 14628-14638.
- Ramar, M., Manikandan, B., Marimuthu, N. P., Raman, T., Mahalingam, A., Subramanian, P., Karthic, S., Munusamy, A. (2015). Synthesis of silver nanoparticles using Solanum trilobatum fruits extract and its antibacterial, cytotoxic activity against human breast cancer cell line MCF 7, *Spectrochim Acta A Mol*, 140, 223- 228.
- Rathnayake, S. I., Martens, W. N., Xi, Y., Frost, R. L., Ayoko, G. A. (2017). Remediation of Cr (VI) by inorganic-organic clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 163-173.
- Rawtani, D., Agrawal Y. K. (2012). Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review, *Rev.Adv.Mater. Sci.*, 30, 282- 295.
- Rona, E. B. (2019). Endüstriyel atıksulardaki ağır metallerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 90s.

- Sabzini, M., Pourmadadi, M., Yazdian, F., Parsi, P. K., Rashedi, H. (2023). Development of chitosan/halloysite/graphitic-carbon nitride nanovehicle for targeted delivery of quercetin to enhance its limitation in cancer therapy: An in vitro cytotoxicity against MCF-7 cells, *Int. J. Biol. Macromol.*, 226, 159- 171.
- Saçak, M., (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 1. Baskı, Fersa matbaacılık, 525s, İstanbul.
- Sapan, P. (2018). Yeni metakrilamit içerikli monomer ve polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve moleküler modellenmesi, Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 103s, Uşak.
- Sarakinou, K. M., Banti, C. N., Hatzidimitriou, A. G., Hadjikakou, S. K. (2020). Utilization of metal complexes formed by copper(II) acetate or nitrate, for the urea assay. *Inorganica Chim Acta*, 517, 120203.
- Saraydın, D., Yıldırım, E. Ş., Karadağ, E., Güven, O. (2018). Radiation-synthesized acrylamide/crotonic acid hydrogels for selective mercury (II) ion adsorption, *Advances in Polymer Technology*, 37 (3), 21725 (1- 8).
- Sarıkaya, Y. (2000), Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 1151s, Ankara.
- Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Uğur, F. (2002). Genel Kimya, 832s. Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova/İzmir.
- Say, R., Ersöz, A., Diltemiz, S.E, Özcan, A.A.(2007). Fenolik ve ağır metallerin sulu ortamlardan organokil/polimer nanokompozitlerle giderilmesi, ÇAYDAG, Proje No: 104Y313, 100s.
- Sezen, G. (2016). IPN yapıdaki polimerler ile atık sulardan ağır metal giderimi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 141s, İstanbul.
- Sekizkardeş, B. (2023). AMPS-based H-bonded superabsorbent hydrogels, İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 97s, İstanbul.
- Sethy, T. R., Sahoo, P. K. (2019). Highly toxic Cr (VI) adsorption by (chitosan-g-PMMA)/silica bionanocomposite prepared via emulsifier-free emulsion polymerisation, *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 1184- 1190.

- , H., Creton, N., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., Krawczak, P.(2015). Melt-blended halloysite nanotubes/wheat starch nanocomposites as drug delivery system, *Polymer Engineering and Science*, 55(3), 573- 580.
- Sharifzadeh, G., Wahit, M. U., Soheilmoghaddam, M., Whye, W. T., Pasbakhsh, P. (2016). Kappa-carrageenan/halloysite nanocomposite hydrogels as potential drug delivery systems, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 426- 434.
- Shibata, T. (2011). Cellulose and its derivatives in medical use, 48-87s, RSC publishing, Chapter 3, Cambridge, U.K.
- Seyitoğlu, M.S. (2011). Sulu çözümlerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 88s, Diyarbakır.
- Sökmen, Ö., Çankaya, N. (2024). 2-Akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) içerikli hidrojellerin metal tutma davranışlarının incelenmesi, *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*; 7(3), 1374- 1398.
- Sökmen, O., Çankaya, N.(2023). Remediation of toxic Cu(II) with acrylamide-based hydrogels. *Advances in Clinical Toxicology*, 8(3), 000278.
- Sökmen, O., Çankaya, N., Azarkan, Y. S.(2023). Synthesis of hydrogels containing halloysite and investigation of antiproliferative activity, *Advances in Clinical Toxicology*, 8(3), 000274.
- Sungur, Ö. (2011). Ünye-bentonit /poliakrilamid (PAAM) hidrojel kompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Rize.
- Steinmetz, D. R. (2007). Texture Evolution in Processing of Polystyrene-Clay Nanocomposites, Materials Science and Engineering, Drexel University, USA, Philadelphia.
- Sun, S., Wang, A. (2006). Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N,O-carboxymethyl-chitosan, *J. Hazard. Mater.*, 131(1-3), 103- 111.

- Şahin, R. (2017). Kitosan/organokil biyonanokompozitlerinin sentez ve karakterizasyonu, Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, Uşak.
- Şentürk İ., (2024). Sentezlenen metal oksit nanokompozit yardımıyla sucul çözeltilerden reaktif azo boya giderimi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(2), 523- 538.
- Şenol, H. (2015). Boyarmadde ve ağır metallerin bentonit ile adsorpsiyonunun incelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 84s, Sivas
- Şenyuva, E. A. (2013). Nanogözenekli kompozitler ile sudan krom (VI) iyonunun uzaklaştırılması TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Ankara.
- Tagac, A. A., Bozacı, E. (2024). Application of ionic liquid-clay nanocomposites on cotton fabric and determination of multi-functional properties 31(16), 9979- 10006.
- Tekin, V. O.(2007). Eş-anlı polimerizasyon ile kil modifikasyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, İstanbul.
- Titiz, A. (2013). Borojips ile sulu çözeltilerden Cr(VI) ve Fe(III) iyonlarının uzaklaştırılması şartlarının araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119 s, Kütahya.
- Tirtom, V. N., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A. (2012). Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 197, 379- 386.
- Tokur, O., Aksoy, A. (2017). In vitro sitotoksikite testleri, *Harran Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 6(1), 112- 118.
- Topsoy, O. K., (2017), Kumarin halkalı polimer-montmorillonit esaslı nanokompozitlerin hazırlanması, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s, Adıyaman.
- Tran, V. V., Park, D., Lee, Y. C. (2018). Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 24569- 24599.

- Tunalı, N. K., Özkar, S., (1999), Anorganik Kimya, 4. Baskı, 579s, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Varaprasad, K., Vimala, K., Ravindra, S., Narayana, R. N., Raju, K. M. (2011). Development of sodium carboxymethyl cellulose-based poly(acrylamide-co-2acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) hydrogels for in vitro drug release studies of ranitidine hydrochloride an anti-ulcer drug, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50, 1199- 1207.
- Varlıklöz, H. (2018). Adsorpsiyon denge ve kinetik çalışmalarında adsorbent olarak kayısı çekirdeğinin kullanılabilirliği, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, Malatya.
- Varliklioz, H., Ozdemir, C. S., Yapici, S. (2018). Investigation of the availability of apricot shell in adsorption equilibrium studies, *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 1(1), 18- 24.
- Vatansever, A. (2009). Reşadiye bentonitinden organofilik bentonit sentezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 139s, İstanbul.
- Velepini, T. Pillay, K. Mbianda, X. Y. Arotiba, O. A. (2017). Epichlorohydrin crosslinked carboxymethylcellulose-ethylenediamine imprinted polymer for the selectiveuptake of Cr(VI), *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 837- 844.
- Veli, S., Pekey, B., (2004). Removal of copper from aqueous solution by ion exchange resins, *Fresenius Environmental Bulletin*, (13), 244- 250.
- Xu, R., Zhou, G., Tang, Y., Chu, L., Liu, C., Zeng, Z., Luo, S. (2015). New double network hydrogel adsorbent: Highly efficient removal of Cd(II) and Mn(II) ions in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 275, 179- 188.
- Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M. (2005). Polymer-Clay Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, 179, 135- 195.
- Utracki L. A. (2004). Clay-containing polymeric nanocomposites, Volume 2, Rapra Technology Limited, Crewe, 350s, UK.
- Ünlü, C. H. (2009). Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 147s, İstanbul.

- Üzüm Ö. B., Kundakcı, S., Karadağ, E. (2006). Polymeric absorbent for water sorption based on chemically crosslinked poly (acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt) hydrogels, *Polymer Bulletin*, 57 (5), 703- 712.
- Wang, Z., Wu, L., Zhou, D., Ji, P., Zhou, X., Zhang, Y., Hea, P. (2020). Synthesis and water absorbing properties of KGM-g-P(AA-AM-(DMAEA-EB)) via grafting polymerization method, *Polymer Science Series B*, 62(3), 1- 7.
- Wang, X., Zheng, Y., Wang, A. (2009). Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgitic composites, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 970- 977.
- Wang, W., Wang, J., Wang, A. (2012). pH-Responsive nanocomposites from methylcellulose and attapulgitic nanorods: synthesis, swelling and absorption performance on heavy metal ions, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49, 306- 315.
- Wang, X., Wang, A. (2010). Adsorption characteristics of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgitic hydrogel composite for Hg(II) ions from aqueous solution, *Separation Science and Technology*, 45, 2086- 2094.
- Wang, X., Chen, Y., Zhang, W., He, W., Wang, J., Chen, B. (2016). Rapid adsorption of cobalt (II) by 3-aminopropyltriethoxysilane modified halloysite nanotubes, *Korean J. Chem. Eng.*, 33(12), 3504- 3510.
- Wang, F., Pan, Y., Cai, P., Guo, T., Xiao, H. (2017). Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent, *Bioresource Technology*, 241, 482- 490.
- Wang, C., Jiang, Y., Li, X., Hu, L. (2015). Thioglucose-bound gold nanoparticles increase the radiosensitivity of a triple-negative breast cancer cell line (MDA-MB-231), *Breast Cancer*, 22(4), 413- 420.
- Wei, W., Abdullayev, E., Hollister, A., Mills, D.K, Lvov, Y.M. (2012). Clay nanotube/poly(methylmethacrylate) bone cement composites with sustained antibiotic release, *Macromol Mater. Eng.*, 97, 645-653.

- Veli, S., Pekey, B. (2004). Removal of copper from aqueous solution by ion exchange resins. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 244- 250.
- Yalçinkaya, S. E., Yıldız, N., Saçak, M., Çalimli, A. (2010). Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites: optimization by response surface methodology (RSM), *Turk. J. Chem.*, 34, 581- 592.
- Yan, H. Zhang, W. Kan, X. Dong, L., Jiang, Z. Li, H. Yang, H. Cheng, R. (2011). Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 380, 143- 151.
- Yang, Y., Chen, N., Feng, C., Li, M., Gao, Y. (2018). Chromium removal using a magnetic corncob biochar/polypyrrole composite by adsorption combined with reduction: Reaction pathway and contribution degree, *Colloids and Surfaces A*, 556, 201- 209.
- Yıldırım, M. (2023). Sisplatin dirençli ve duyarlı MDA-MB-231 hücre hatlarında etoposid ve vinkristin'in etkisinin araştırılması, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 114s. Kırşehir.
- Yıldırım, İ. (2018). Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında doğal ve H₂SO₄ ile modifiye edilmiş meşe talaşının kullanılabilirliğinin araştırılması, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Gümüşhane.
- Yoon, K. B., Sung, H. D., Hwang, Y. Y., Noh, S. K., Lee, D. H. (2007). Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation, *Applied Clay Science*, 38, 1- 8.
- You, Z., Zhuang, C., Sun, Y., Zhang, S., Zheng, H. (2019). Efficient removal of TiO₂ nanoparticles by enhanced flocculation-coagulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 14528- 14537.
- Yu, J., Zheng, J., Lu, Q., Yang, S., Wang, X., Zhang, X., Yang, W. (2016). Reusability and selective adsorption of Pb²⁺ on chitosan/P(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-acrylic acid) hydrogel, *Iranian Polymer Journal*, 25, 1009- 1019.

- Yu, L., Li, L., Wei'an, Z., Yue'e, F. (2004). A new hubrid nanocomposite prepared by graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in the presence of organophilic montmorillonite, *Radiation Physics and Chemistry*, 69 (6), 467- 471.
- Zango, Z. U., Garba, Z. N., Abu Bakar, N. H. H., Tan, W. L., Abu Bakar, M. (2016). Adsorption studies of Cu^{2+} -Hal nanocomposites for the removal of 2,4,6-trichlorophenol, *Applied Clay Science*, 132- 133, 68- 78.
- Zeng, G., He, Y., Zhan, Y., Zhang, L., Pan, Y., Zhang, C., Yu, Z. (2016). Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal, *Journal of Hazardous Materials*, 317, 60-72.
- Zhang, Y., Lin, S., Qiao, J., Kołodyńska, D., Ju, Y., Zhang, M., Cai, M., Deng, D., Dionysiou, D. D. (2018). Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr (VI) and Cu(II) from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 353, 225-236.
- Zhang, J., Wang, A. (2007). Study on superabsorbent composites. IX: sythesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays, *React. Funct. Polym.*, 67(8), 737- 745.
- Zhang, J., Wang, Q., Wang, A. (2007). Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites, *Carbohydr. Polym.*, 68(2), 367- 374.
- Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., Zhang, A. (2019). Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 224, 115022.
- Zhao, Y., Su, H., Fang, L., Tan, T. (2005). Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-,temperature- and pH-responsiveness properties, *Polymer*, 46, 5368- 5376.
- Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X. (2010). Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite polyacrylamide composites, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 661- 668.

- Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., Zhang, A. (2019). Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 224, 115022.
- Zheng, L., Jiao, Y., Zhong, H., Zhang, C., Wang, J., Wei, Y. (2020). Insight into the magnetic lime coagulation-membrane distillation process for desulfurization wastewater treatment: from pollutant removal feature to membrane fouling, *J. Hazard. Mater.*, 391, 122.
- Zhu, L., Zhang, L., Tang, Y., Kou, X. (2014). Synthesis of sodium alginate graft poly (acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)/attapulgitite hydrogel composite and the study of its adsorption, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(1), 74-79.
- Zoratto, N., Matricardi, P. (2018). Semi-IPN- and IPN-Based Hydrogels, *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1059, 155- 188.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Özlem SÖKMEN

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümü	2007
Lisans	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Bölümü	2004
Lise	Gaziantep Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Doktora Tezinden Çıkan Yayınlar

- Sökmen Ö., Çankaya N., Azarkan Y.S., Synthesis of Hydrogels Containing Halloysite and Investigation of Antiproliferative Activity, *Advances in Clinical Toxicology*, cilt.8, sa.3, ss.275, 2023.
- Sökmen Ö., Çankaya N., Remediation of Toxic Cu(II) with Acrylamide-Based Hydrogels, *Advances in Clinical Toxicology*, cilt.8, sa.3, 2023.
- Sökmen Ö., Çankaya N., 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit (AMPS) İçerikli Hidrojellerin Metal Tutma Davranışlarının İncelenmesi, *OKU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(3): 1374-1398, 2024

Diğer Yayınlar

- Çankaya N., Sökmen Ö., Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri, *Politeknik Dergisi*, cilt 19, sa.3, ss. 283-295, 2016.

- Çankaya N., **Sökmen Ö.**, Biyopolimerler ve Montmorillonit Kil Nanokompozitleri, *Politeknik Dergisi*, Cilt.20, sa.3, 663-673, 2017.
- Çankaya N., **Sökmen Ö.**, Polimerler-Kil Nanokompozitlerinde Kullanılan Bazı Yüzey Analiz Yöntemleri, *Teknik Bilimler Dergisi*, cilt. 11, sa.1, ss.20-32, 2021.

Bildiriler

- Çankaya N., **Sökmen Ö.**, 01.09.2016, Uluslararası, International Science Symposium-ISS2016, “Kitosan Cloisite Kili Biyonanokompozitleri”, Tam metin bildiri
- Çankaya N., Turan N., **Sökmen Ö.**, “Schiff Bazı Biyopolimerleri”, 01.09.2016, Uluslararası, International Science Symposium, ISS2016, Tam metin bildiri
- Çankaya N., **Sökmen Ö.**, “Selüloz Cloisite Kili İçeren Biyonanokompozitler”, Uluslararası, I. International Academic Research Congress–INES–2016,3-5 Kasım 2016, Antalya/Side (Tam metin bildiri)
- **Sökmen Ö.**, İrişli S. “PSP Tipi Kısaç Ligand İçeren Palladyum ve Platin Kompleksleri” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 30 Mayıs-2 Haziran 2013, Tokat (Poster)
- **Sökmen Ö.**, İrişli S., “[Propan- 1,3-diyilbis[difenil(fosfinotiyoat)]-Platin Grubu Metal Kompleksleri; Sentezi, Karakterizasyonu ve Özellikleri”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Ekim 2012, Muğla (Poster)
- **Yılmaz Ö.**, Şahin E., Tümer M., Aslantas M., “Synthesis, Structural Characterization, Electrochemical, Catalytic, Antimicrobial and Thermal Properties of the Polymeric Metal Complexes”, 24th European Crystallographic Meeting, ECM24, 2007 Marrakech, Morocco. *Acta Cryst.* (2007). **A63**, s171

Projeler

- Organokillerin ve Kil İçerikli Hidrojellerin Sentezi ve Metal Tutma Davranışlarının İncelenmesi (BAP projesi) Proje No: 2017/TP018 (Araştırmacı)
- Düz Zincirli ve Halkalı Yapıdaki Doymuş Hidrokarbonlardan Türeyen Kısaç Ligand-Metal Kompleksleri ve Uygulamaları (Tübitak projesi), 2011-2013 (Bursiyer)
- Tiofen Grubu İçeren Tri ve Tetraaza Makrosiklik Ligandlar ile Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Elektrokimyasal ve Kimyasal Polimerizasyonu ile Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması (Tübitak projesi) (2005-2007) (Bursiyer)