

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ POLİMER JELLERİN GÖZENEKLİ YAPISINA ÇEŞİTLİ  
AJANLARIN ETKİSİ**

**ÖZLEM GÖKÇE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. OSMAN İSMAİL**

**İSTANBUL, 2012**

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ POLİMER JELLERİN GÖZENEKLİ YAPISINA ÇEŞİTLİ  
AJANLARIN ETKİSİ**

**ÖZLEM GÖKÇE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. OSMAN İSMAİL**

**İSTANBUL, 2012**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ POLİMER JELLERİN GÖZENEKLİ YAPISINA ÇEŞİTLİ AJANLARIN  
ETKİSİ**

Özlem GÖKÇE tarafından hazırlanan tez çalışması 24/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEKLİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Osman İSMAİL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Osman İSMAİL  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

## ÖNSÖZ

---

Bu çalışmayı hazırlarken desteğiyle ve ilgisiyle yanımda olan, bilgi birikimini sunarak mesleğimi hakkıyla yapabilme sürecinde bana yeni bakış açıları kazandıran tez danışmanım ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Osman İSMAİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bundan sonraki çalışmalarında ve uzun soluklu olmasını düşündüğüm bu yolda desteklerini bekler, sabrını esirgememesini dilerim.

Tez çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e ve Gazi Üniversitesi'nde Bitirme Tezi deneyimi ile başlayan akademik hayatımda, fikir ve yorumları ile yolumu açan Doç. Dr. Göksel ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için ihtiyaç duyduğum imkanları bana sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

Bu süreçte hayatımın her anında olduğu gibi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem Ayten GÖKÇE'ye, babam Selami GÖKÇE'ye, kardeşlerim Züleyha GÖKÇE ve Berna GÖKÇE'ye çok teşekkür ederim. İyi ki ailemsiniz.

Yüksek Lisansın en zor zamanlarında yanımda olan ve tüm stresimi, sıkıntımı paylaşan düşünceleri ve yardımları ile bu yüksek lisansın oluşmasında büyük katkısı olan hayatımdaki her şeye anlam katan canım eşim Serkan KOCABAY'a çok teşekkür ederim. İyi ki varsın.

İhtiyacım olan her konuda bana içtenlikle destek ve yardımcı olan arkadaşım Şeyhmus KAYMAZ'a sonsuz teşekkürler. Yüksek lisans yıllarında çalışmalarına yardımlarından dolayı arkadaşım Eda ATALAY'a çok teşekkür ederim.

Ocak, 2012

Özlem GÖKÇE

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                   | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ.....                                                                | viii  |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                                            | x     |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                | xi    |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                              | xiv   |
| ÖZET.....                                                                         | xv    |
| ABSTRACT .....                                                                    | xvii  |
| BÖLÜM 1                                                                           |       |
| GİRİŞ.....                                                                        | 1     |
| 1.1    Literatür Özeti .....                                                      | 1     |
| 1.2    Tezin Amacı.....                                                           | 2     |
| 1.3    Bulgular.....                                                              | 2     |
| BÖLÜM 2                                                                           |       |
| POLİMERLER .....                                                                  | 3     |
| 2.1    Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....                                   | 3     |
| 2.1.1    Polimerlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması .....             | 4     |
| 2.1.1.1    Oligomerler .....                                                      | 4     |
| 2.1.1.2    Düşük Molekül Ağırlıklı Polimerler .....                               | 4     |
| 2.1.1.3    Orta Molekül Ağırlıklı Polimerler .....                                | 4     |
| 2.1.1.4    Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler .....                              | 4     |
| 2.1.2    Polimerlerin Doğada Bulunup Bulunmamalarına Göre Sınıflandırılması ..... | 4     |
| 2.1.2.1    Doğal Polimerler .....                                                 | 4     |
| 2.1.2.2    Yapay (Sentetik) Polimerler .....                                      | 4     |
| 2.1.3    Polimerlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....                      | 5     |
| 2.1.3.1    Organik Polimerler.....                                                | 5     |
| 2.1.3.2    İnorganik Polimerler .....                                             | 5     |
| 2.1.4    Polimerlerin Zincir Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....               | 5     |
| 2.1.4.1    Homopolimer.....                                                       | 5     |

|         |                                                                               |    |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.4.2 | Kopolimer .....                                                               | 5  |
| 2.1.5   | Polimer Zincirinin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması ..... | 6  |
| 2.1.5.1 | Lineer (Doğrusal) Polimerler .....                                            | 6  |
| 2.1.5.2 | Dallanmış Polimerler .....                                                    | 6  |
| 2.1.5.3 | Çapraz Bağlı Polimer .....                                                    | 7  |
| 2.1.6   | Polimerlerin Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırılması .....    | 7  |
| 2.1.6.1 | Termoplastik .....                                                            | 7  |
| 2.1.6.2 | Termoset .....                                                                | 7  |
| 2.2     | Polimer Sentez Yöntemleri .....                                               | 7  |
| 2.2.1   | Katılma (Zincir) Polimerizasyonu .....                                        | 7  |
| 2.2.1.1 | Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu .....                                 | 8  |
| 2.2.1.2 | İyonik Polimerizasyon .....                                                   | 10 |
| 2.2.1.3 | Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu .....                                   | 10 |
| 2.2.2   | Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu .....                                     | 10 |
| 2.3     | Kopolimerizasyon .....                                                        | 11 |
| 2.4     | Polimerizasyon Sistemleri .....                                               | 12 |
| 2.4.1   | Kütle Polimerizasyonu .....                                                   | 12 |
| 2.4.2   | Çözelti Polimerizasyonu .....                                                 | 12 |
| 2.4.3   | Emülsiyon Polimerizasyonu .....                                               | 13 |
| 2.4.4   | Süspansiyon Polimerizasyonu .....                                             | 13 |

### BÖLÜM 3

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| HİDROJELLER .....                                                                  | 14 |
| 3.1 Hidrojeller Hakkında Genel Bilgi.....                                          | 14 |
| 3.2 Hidrojellerin Sınıflandırılması .....                                          | 15 |
| 3.2.1 Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller .....                                   | 15 |
| 3.2.1.1 Homopolimerik Hidrojeller .....                                            | 15 |
| 3.2.1.2 Kopolimerik Hidrojeller .....                                              | 15 |
| 3.2.1.3 Çoklu Polimerik Hidrojeller .....                                          | 15 |
| 3.2.1.4 İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler (IPN) .....                              | 15 |
| 3.2.2 İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller .....                              | 15 |
| 3.2.2.1 Nötral (İyonik Olmayan) Hidrojeller .....                                  | 15 |
| 3.2.2.2 İyonik Hidrojeller .....                                                   | 16 |
| 3.2.2.3 Anyonik (Negatif Yüklü) Hidrojeller .....                                  | 16 |
| 3.2.2.4 Katyonik (Pozitif Yüklü) Hidrojeller .....                                 | 16 |
| 3.2.2.5 Poliamfolitik Hidrojeller .....                                            | 16 |
| 3.2.3 Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller .....                                   | 17 |
| 3.2.4 Kaynaklarına Göre Hidrojeller .....                                          | 17 |
| 3.2.5 Su İçeriklerine Göre Hidrojeller .....                                       | 17 |
| 3.2.6 Kimyasal Kararlılıklarına Göre Hidrojeller.....                              | 17 |
| 3.3 Hidrojellerin Sentezi .....                                                    | 18 |
| 3.3.1 Kimyasal Başlatıcılı Serbest Radikal Polimerleşmesi.....                     | 18 |
| 3.3.2 Yüksek Enerjili Işımlar ile Başlatılan Radikal Zincir<br>Polimerleşmesi..... | 19 |
| 3.4 Hidrojellerde Suyun Konumu.....                                                | 20 |
| 3.5 Hidrojellerin Şişmesi .....                                                    | 21 |
| 3.6 Jellerde Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler .....                             | 23 |

|         |                                                                                                                   |    |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.7     | Hidrojellerin Duyarlılığı .....                                                                                   | 23 |
| 3.7.1   | Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu .....                                                                        | 24 |
| 3.7.1.1 | Dinamik Şişme Çalışmaları .....                                                                                   | 24 |
| 3.7.1.2 | Şişme Kinetiği .....                                                                                              | 25 |
| 3.7.1.3 | Suyun Difüzyonu .....                                                                                             | 25 |
| 3.7.2   | Hidrojen Bağ Etkisi .....                                                                                         | 27 |
| 3.7.3   | Çözücülerin Şişme Olayına Etkisi .....                                                                            | 27 |
| 3.8     | Hidrojellerin Kullanım Alanları .....                                                                             | 28 |
| 3.8.1   | Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı .....                                                                     | 29 |
| 3.9     | Gözenekli Hidrojeller .....                                                                                       | 29 |
| 3.9.1   | Gözenekli Hidrojel Hazırlama Teknikleri .....                                                                     | 30 |
| 3.9.1.1 | Süper Gözenekli Hidrojeller .....                                                                                 | 34 |
| 3.9.1.2 | Makrogözenekli Polimerler .....                                                                                   | 35 |
| 3.10    | Akrilamid Polimerlerinin Çözeltideki Serbest Radikal<br>Polimerizasyonu .....                                     | 36 |
| 3.10.1  | Akrilamid Polimerlerinin Özellikleri .....                                                                        | 38 |
| 3.11    | Literatürde Gözenekli Jellerin Gözenekli Yapısına Çeşitli<br>Ajanların Etkisi ile İlgili Yapılan Çalışmalar ..... | 39 |

## BÖLÜM 4

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| ADSORPSİYON .....                                                           | 43 |
| 4.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi .....                                  | 43 |
| 4.2 Adsorpsiyon Türleri .....                                               | 44 |
| 4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....                                            | 44 |
| 4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....                                             | 45 |
| 4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu .....                                            | 46 |
| 4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....                                  | 46 |
| 4.4 Adsorpsiyon Dengesi .....                                               | 48 |
| 4.5 Adsorpsiyon İzotermi .....                                              | 48 |
| 4.5.1 Langmuir İzotermi .....                                               | 51 |
| 4.5.2 Freundlich İzotermi .....                                             | 53 |
| 4.6 Adsorpsiyon Kinetiği .....                                              | 53 |
| 4.6.1 Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği .....                          | 54 |
| 4.6.2 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği.....                    | 54 |
| 4.6.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetiği .....                                  | 55 |
| 4.7 Literatürde Boyar Madde Giderimi ile İlgili Yapılan<br>Çalışmalar ..... | 55 |

## BÖLÜM 5

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                           | 59 |
| 5.1 DeneySEL Olarak Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm)<br>Hidrojellerinin Üretimi ..... | 60 |
| 5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                                            | 60 |
| 5.1.2 Kullanılan Cihazlar .....                                                     | 60 |
| 5.1.3 Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretimi .....                   | 61 |
| 5.2 Numunelerin Karakterizasyonu .....                                              | 62 |
| 5.2.1 FT-IR Analizi .....                                                           | 62 |
| 5.2.2 SEM Analizi .....                                                             | 62 |
| 5.2.3 Kütlece Şişme Deneyleri .....                                                 | 62 |

|                |                                                                                                             |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3            | Adsorpsiyon Deneyleri .....                                                                                 | 63         |
| 5.3.1          | Kullanılan Kimyasallar .....                                                                                | 63         |
| 5.3.2          | Kullanılan Cihazlar .....                                                                                   | 63         |
| 5.3.3          | Adsorpsiyon Deneyleri için Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması.....                                         | 63         |
| 5.3.4          | Çözeltilerin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi.....                               | 64         |
| 5.3.5          | Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi .....                                                                   | 65         |
| 5.3.6          | İzoterm Çalışmaları .....                                                                                   | 65         |
| 5.3.7          | Kinetik Çalışmalar .....                                                                                    | 65         |
| <b>BÖLÜM 6</b> |                                                                                                             |            |
|                | <b>DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ .....</b>                                                        | <b>66</b>  |
| 6.1            | Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretimi .....                                                 | 66         |
| 6.1.1          | Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretiminde Olası Polimerizasyon Reaksiyon Mekanizmaları ..... | 66         |
| 6.2            | Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları .....                                                                 | 69         |
| 6.2.1          | FT-IR Analizi .....                                                                                         | 69         |
| 6.2.2          | SEM Analizi.....                                                                                            | 70         |
| 6.2.3          | Şişme Karakterizasyonu .....                                                                                | 72         |
| 6.2.3.1        | Dinamik Şişme Deneyleri Karakterizasyonu .....                                                              | 72         |
| 6.2.3.2        | Dengede Su İçeriği .....                                                                                    | 77         |
| 6.2.3.3        | Şişme Kinetiği .....                                                                                        | 78         |
| 6.2.3.4        | Suyun Difüzyonu .....                                                                                       | 83         |
| 6.3            | Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları .....                                                                          | 88         |
| 6.3.1          | Çözeltilerin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi.....                               | 88         |
| 6.3.2          | Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi .....                                                                   | 92         |
| 6.3.3          | İzoterm Çalışmaları .....                                                                                   | 93         |
| 6.3.4          | Kinetik Çalışmalar .....                                                                                    | 102        |
| <b>BÖLÜM 7</b> |                                                                                                             |            |
|                | <b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>                                                                              | <b>107</b> |
|                | <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                      | <b>111</b> |
|                | <b>EK-A .....</b>                                                                                           | <b>118</b> |
|                | <b>KALİBRASYON EĞRİSİ .....</b>                                                                             | <b>118</b> |
|                | <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                       | <b>119</b> |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                  |                                               |
|------------------|-----------------------------------------------|
| A                | Absorbans                                     |
| %Ads             | Adsorpsiyon yüzdesi                           |
| Å                | Angstrom                                      |
| C                | Konsantrasyon                                 |
| C <sub>0</sub>   | Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu           |
| C <sub>b</sub>   | Hidrojel tarafından adsorplanan madde miktarı |
| C <sub>e</sub>   | Çözeltinin denge konsantrasyonu               |
| cm               | Santimetre                                    |
| c <sup>0</sup>   | Doygun çözelti konsantrasyonu                 |
| c/c <sup>0</sup> | Bağıl denge konsantrasyonu                    |
| D                | Difüzyon katsayısı                            |
| dk               | Dakika                                        |
| dS/dt            | Şişme hızı                                    |
| eV               | Elektronvolt                                  |
| F                | Şişme kesri                                   |
| f                | Başlatıcı etkinliği                           |
| g                | Gram                                          |
| k                | Difüzyon sabiti                               |
| k <sub>d</sub>   | Başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabiti    |
| K <sub>F</sub>   | Adsorpsiyon kapasitesi                        |
| kg               | Kilogram                                      |
| k <sub>i</sub>   | Başlama basamağı hız sabiti                   |
| k <sub>id</sub>  | Partikül içi difüzyon sabiti                  |
| kJ               | Kilojul                                       |
| K <sub>L</sub>   | Entalpi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti    |
| k <sub>p</sub>   | Büyüme reaksiyonu hız sabiti                  |
| ks               | Şişme hız sabiti                              |
| k <sub>t</sub>   | Sonlanma basamağı hız sabiti                  |
| k <sub>1</sub>   | Birinci dereceden hız sabiti                  |
| k <sub>2</sub>   | Yalancı ikinci dereceden hız sabiti           |
| m                | Hidrojel kütlesi                              |
| M <sub>d</sub>   | Dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi       |
| mg               | Miligram                                      |
| ml               | Mililitre                                     |
| Mt               | t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi        |
| µl               | Mikrolitre                                    |
| µm               | Mikrometre                                    |

|                  |                                                 |
|------------------|-------------------------------------------------|
| $\mu\text{mol}$  | Mikromol                                        |
| $n$              | Difüzyon üsteli                                 |
| $\text{nm}$      | Nanometre                                       |
| $p^0$            | Doygun buhar basıncı                            |
| $p/p^0$          | Bağıl denge basıncı                             |
| $q$              | Hidrojel tarafından soğurulan madde miktarı     |
| $q_e$            | Adsorbant üzerinde tutulan madde konsantrasyonu |
| $q_{\text{max}}$ | Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi      |
| $q_t$            | Farklı $t$ zamanlarda adsorplanan madde miktarı |
| $r$              | Şişmiş jelin yarı çapı                          |
| $R^2$            | Regresyon sabiti                                |
| $R_L$            | Dağılma sabiti                                  |
| $r_0$            | Başlangıç şişme hızı                            |
| $S$              | Şişme                                           |
| $S_{\text{mak}}$ | Jelin denge anındaki şişme değeri               |
| $\%S$            | Yüzde şişme                                     |
| $\%S_d$          | Denge yüzde şişme                               |
| $t$              | Saat                                            |
| $V$              | Hacim                                           |
| $W_d$            | Dengedeki (şişmiş) polimer kütlesi              |
| $W_t$            | $t$ süre sonra şişmiş polimer kütlesi           |
| $W_0$            | Kuru polimer kütlesi                            |
| $\lambda$        | Maksimum dalga boyu                             |
| $\Pi$            | pi sayısı (3,141592654)                         |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|       |                                 |
|-------|---------------------------------|
| DRK   | Dubinin-Radushkevich-Kagener    |
| BL    | De Boer-Lippens                 |
| HJ    | Harkins-Jura                    |
| BET   | Brunauer-Emmett-Teller          |
| PVA   | Polivinilalkol                  |
| PVC   | Polivinilklorür                 |
| PE    | Polietilen                      |
| IPN   | İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Polimer |
| DSİ   | Dengede su içeriği              |
| FT-IR | Fourier Transform Infra Red     |
| SEM   | Scanning Electron Spectroscopy  |
| APS   | Amonyum persülfat               |
| UV    | Ultraviyole                     |
| MM    | Metilen mavi                    |
| CV    | Kristal violet                  |

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

|            |                                                                                                           |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi .....                                        | 3  |
| Şekil 3.1  | Jel ve kserojelin şematik gösterimi .....                                                                 | 14 |
| Şekil 3.2  | Hidrojellerde suyun konumu .....                                                                          | 20 |
| Şekil 3.3  | Kauçuk-elastiklik kuvvetleri .....                                                                        | 22 |
| Şekil 3.4  | Polimer jeli üzerinde etkili olan polimer-polimer ilgisi kuvvetleri .....                                 | 22 |
| Şekil 3.5  | Kopolimerleşme süresince gerçekleşen faz ayrımının şematik<br>Gösterimi .....                             | 33 |
| Şekil 4.1  | Fiziksel adsorpsiyon .....                                                                                | 44 |
| Şekil 4.2  | Kimyasal adsorpsiyon .....                                                                                | 45 |
| Şekil 4.3  | Adsorpsiyon izotermi .....                                                                                | 49 |
| Şekil 5.1  | Metilen mavisinin absorpsiyonunun UV spektrumu .....                                                      | 64 |
| Şekil 6.1  | Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin olası polimerizasyon<br>reaksiyon mekanizması .....                        | 66 |
| Şekil 6.2  | PEG ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojellerinin olası<br>reaksiyon mekanizması .....                 | 67 |
| Şekil 6.3  | NaHCO <sub>3</sub> ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojellerinin olası<br>reaksiyon mekanizması .....  | 68 |
| Şekil 6.4  | PEG ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ve akrilamide<br>ait FT-IR spektrumu .....                         | 69 |
| Şekil 6.5  | Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin belli oranlarda<br>büyütülmüş SEM görüntüleri .....                        | 70 |
| Şekil 6.6  | PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) numunesinin belli oranlarda<br>büyütülmüş SEM görüntüleri .....          | 71 |
| Şekil 6.7  | NaHCO <sub>3</sub> ile sentezlenen P(AAm) numunesinin belli oranlarda<br>büyütülmüş SEM görüntüleri ..... | 71 |
| Şekil 6.8  | P(AAm) hidrojellerinin NaHCO <sub>3</sub> miktarına bağlı şişme oranının<br>zamanla değişimi .....        | 72 |
| Şekil 6.9  | P(AAm) hidrojellerinin PEG(400) miktarına bağlı şişme oranının<br>zamanla değişimi .....                  | 73 |
| Şekil 6.10 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(1000) miktarına bağlı şişme oranının<br>zamanla değişimi .....                 | 73 |
| Şekil 6.11 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(3400) miktarına bağlı şişme oranının<br>zamanla değişimi .....                 | 74 |
| Şekil 6.12 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(6000) miktarına bağlı şişme oranının<br>zamanla değişimi .....                 | 74 |
| Şekil 6.13 | NaHCO <sub>3</sub> ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri ...                     | 79 |

|            |                                                                                                                                            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Şekil 6.14 | PEG(400) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri ..79                                                               |
| Şekil 6.15 | PEG(1000) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri .....80                                                           |
| Şekil 6.16 | PEG(3400) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri .....80                                                           |
| Şekil 6.17 | PEG(6000) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri .....81                                                           |
| Şekil 6.18 | P(AAm) hidrojellerinin $\text{NaHCO}_3$ miktarına bağlı $\ln F$ değerinin $\ln t$ ile değişimi .....83                                     |
| Şekil 6.19 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(400) miktarına bağlı $\ln F$ değerinin $\ln t$ ile değişimi .....84                                             |
| Şekil 6.20 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(1000) miktarına bağlı $\ln F$ değerinin $\ln t$ ile değişimi .....84                                            |
| Şekil 6.21 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(3400) miktarına bağlı $\ln F$ değerinin $\ln t$ ile değişimi .....85                                            |
| Şekil 6.22 | P(AAm) hidrojellerinin PEG(6000) miktarına bağlı $\ln F$ değerinin $\ln t$ ile değişimi .....85                                            |
| Şekil 6.23 | Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin gözeneksiz P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu .....89                |
| Şekil 6.24 | Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu .....89  |
| Şekil 6.25 | Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu .....90 |
| Şekil 6.26 | Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu .....90 |
| Şekil 6.27 | Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu .....91 |
| Şekil 6.28 | Metilen mavisinin gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinden gideriminin temas süresine göre grafiği .....92                          |
| Şekil 6.29 | Gözeneksiz P(AAm) hidrojeline metilen mavisi grafiği adsorpsiyonunda $(q_e)-(C_e)$ .....93                                                 |
| Şekil 6.30 | PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda $(q_e)-(C_e)$ grafiği.....93                                    |
| Şekil 6.31 | PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda $(q_e)-(C_e)$ grafiği .....94                                  |
| Şekil 6.32 | PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda $(q_e)-(C_e)$ grafiği .....94                                  |
| Şekil 6.33 | PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda $(q_e)-(C_e)$ grafiği .....95                                  |
| Şekil 6.34 | Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermini .....95                                                    |
| Şekil 6.35 | Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermini .....96                                                  |
| Şekil 6.36 | PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermini.....96                                       |

|            |                                                                                                     |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.37 | PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi .....  | 97  |
| Şekil 6.38 | PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi .....   | 97  |
| Şekil 6.39 | PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi ..... | 98  |
| Şekil 6.40 | PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi .....   | 98  |
| Şekil 6.41 | PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi ..... | 99  |
| Şekil 6.42 | PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi .....   | 99  |
| Şekil 6.43 | PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi ..... | 100 |
| Şekil 6.44 | Gözeneksiz P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği .....                   | 104 |
| Şekil 6.45 | PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği .....     | 104 |
| Şekil 6.46 | PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği .....    | 105 |
| Şekil 6.47 | PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği .....    | 105 |
| Şekil 6.48 | PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği .....    | 106 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                                                      | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....                                                                 | 45    |
| Çizelge 4.2 $R_L$ (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri .....                                                                       | 53    |
| Çizelge 5.1 Polimer sentezi deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....                                           | 60    |
| Çizelge 5.2 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddenin özellikleri .....                                                     | 63    |
| Çizelge 6.1 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin denge yüzde şişme (%Sd) değerleri .....                                   | 75    |
| Çizelge 6.2 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin dengede su içeriği (DSİ) değerleri .....                                  | 78    |
| Çizelge 6.3 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin başlangıç şişme hızı, $r_o(dS/dt)_o$ ; $g_{su}/g_{jel}$ dk değerleri..... | 81    |
| Çizelge 6.4 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin şişme hız sabiti, $k_s \times 10^2$ , $g_{jel}/g_{su}$ dk değerleri.....  | 82    |
| Çizelge 6.5 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin teorik denge yüzde şişme, $S_{mak}$ , $g_{su}/g_{jel}$ değerleri.....     | 82    |
| Çizelge 6.6 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon üsteli (n) değerleri .....                                       | 86    |
| Çizelge 6.7 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon sabiti, $k \times 10^2$ değerleri .....                          | 86    |
| Çizelge 6.8 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$ değerleri .....                       | 87    |
| Çizelge 6.9 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin Langmuir ve Freundlich İzotermi sabitleri .....                           | 100   |
| Çizelge 6.10 Literatürde bulunan bazı adsorbentlerin metilen mavisi giderim kapasiteleri .....                                       | 101   |
| Çizelge 6.11 Lagergren yalancı 1. dereceden denklemin kinetik sabitleri .....                                                        | 102   |
| Çizelge 6.12 Ho yalancı 2. dereceden denklemin kinetik sabitleri.....                                                                | 103   |
| Çizelge 6.13 Partikül içi difüzyon denkleminin kinetik sabitleri .....                                                               | 103   |

# GÖZENEKLİ POLİMER JELLERİN GÖZENEKLİ YAPISINA ÇEŞİTLİ AJANLARIN ETKİSİ

Özlem GÖKÇE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Osman İSMAİL

Bu çalışmada, monomer olarak akrilamit (AAm), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bisakrilamit (BAAm), başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS), hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED), gözenek oluşturuçu ajan olarak farklı moleköl ağırlıklarında ve kütle kesirlerinde PEG'ler ile farklı kütle kesirlerinde NaHCO<sub>3</sub> kullanılarak sulu çözeltide serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu ile çapraz bağı Poli(akrilamit) [P(AAm)] hidrojelleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen çapraz bağı [P(AAm)] hidrojellerinin FTIR ve SEM görüntüleri çekilmiş ve karakterize edilmiştir.

Çapraz bağı [P(AAm)] hidrojellerinin şişme özelliklerini araştırmak amacıyla 25<sup>0</sup>C'de dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmış ve sonuçta gözenekli hidrojellerin oluştuğı gözlenmiştir.

Tüm bu deneyler en yüksek şişme oranına, en geniş gözenek hacmine sahip hidrojellerin NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturuçu ajan ile sentezlenen süper gözenekli P(AAm) hidrojelleri olduğunu göstermiştir. Sentezlenen hidrojellerin su absorplama kapasitelerinin sentezde kullanılan gözenek oluşturuçu ajan türüne göre şişme eğrilerinden; NaHCO<sub>3</sub>>PEG(6000)>PEG(3400)>PEG(1000)>PEG(400)>P(AAm) şeklinde olduğu görölmektedir. Bu değerlerde de gözenek oluşturuçu ajan türünün en büyük kütle kesri en yüksek şişme oranını vermiştir.

25<sup>0</sup>C’de, kesikli sistem ile metilen mavisi boyar maddesi gideriminde temas süresinin ve metilen mavisi boyar maddesi başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, farklı temas süreleri için elde edilen kinetik veriler ile kinetik parametreler hesaplanmıştır.

NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturuıcı ajan varlığında sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin metilen mavisi boyar maddesini absorplamadığı görülmüştür. PEG(6000), PEG(3400), PEG(1000), PEG(400), P(AAm) hidrojellerinin metilen mavisi boyar maddesini maksimum adsorplama kapasiteleri ise sırasıyla; 3,5224, 3,2202, 2,1200, 1,5200 ve 1,4200 mg/g olarak hesaplanmıştır. Buradan, PEG(6000) gözenek oluşturuıcı ajan ile sentezlenen P(AAm) jelinin diğer hidrojellere göre daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çapraz bağlanma, makro gözenekli jel, şişme kinetiğı, adsorpsiyon

## ABSTRACT

---

### THE EFFECTS OF VARIOUS AGENTS ON POROUS CONFORMATION OF POROUS POLYMER GELS

Özlem GÖKÇE

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Osman İSMAİL

In this study, crosslinked Poly(acrylamide) [P(AAm)] hydrogels were synthesized in water by free-radical polymerization, using acrylamide (AAm) as the monomer, N,N'-methylenebis(acrylamide) (BAAm) as the crosslinker, ammonium persulfate (APS) as the initiator, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as the activator, poly(ethyleneglycol) (PEG) which has different molecular weights and different mass fractions and NaHCO<sub>3</sub> which has different mass fractions as pore forming agent.

Synthesized crosslinked [P(AAm)] hydrogels' FTIR and SEM images were taken and characterized.

Dynamic swelling tests were applied at 25 °C to investigate the swelling properties of crosslinked P(AAm) hydrogels. The swelling characterizations were done by calculating a great deal of parameters concerning swelling and diffusion of water and formation of porous gels were observed as a result.

All of these experiments showed that superporous P(AAm) hydrogels which are synthesized by NaHCO<sub>3</sub> pore forming agent, have the highest swelling ratio, the largest pore volume. Water absorption capacities of synthesized hydrogels are seen as NaHCO<sub>3</sub>>PEG(6000)>PEG(3400)>PEG(1000)>PEG(400)>P(AAm) from the swelling curves according to the species of pore forming agent used in the synthesis. The biggest mass fraction of pore forming agent species gave the highest swelling ratio at these values.

The effects of contact time and initial concentration of methylene blue dyestuff on adsorption was researched at 25<sup>0</sup>C to remove methylene blue dyestuff by batch system. Suitability of equilibrium adsorption data for Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model was researched, kinetic parameters were calculated by the kinetic data which is for different contact times.

It was seen that methylene blue dyestuff wasn't absorbed by P(AAm) hydrogels which are synthesized by NaHCO<sub>3</sub> pore forming agent. The maximum adsorption capacity of PEG(6000), PEG(3400), PEG(1000), PEG(400), P(AAm) hydrogels for methylene blue dyestuff was calculated as 3,5224, 3,2202, 2,1200, 1,5200 and 1,4200 mg/g respectively. It has determined that the P(AAm) gel which is synthesized by PEG(6000) pore forming agent has a better performance than other hydrogels.

**Key words:** Cross-linking, macroporous gel, swelling kinetic, adsorption

### GİRİŞ

#### 1.1 Literatür Özeti

Çapraz bağlı, hidrofilik karakterde olan hidrojeller, bünyelerinde yüksek su tutma kapasiteleri olması nedeniyle, adsorpsiyon ve denetimli salınım sistemleri için oldukça uygun polimerlerdir. Bu sebeple; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atıklardan suyun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda hidrojellerden yararlanılır. Suda kirliliğe neden olan boyar maddelerin giderilmesinde adsorpsiyon önemli bir yöntemdir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir.

Sıvılar ve katılar arasında bir madde hali olan jeller üzerine ilgiler artmış ve jeller hakkında pek çok araştırma yapılmıştır. Araştırmaların yoğun olması ve ilgilerin jeller üzerine yönelmesinin başlıca nedenleri; lineer zincir boyutlarında gözle görülür değişimlerin olması ve gelişen teknolojiye paralel jellerin kaliteli ve iyi ürün sunumuna yönelik özellikleridir. Çevresel etkilere duyarlı jellerin çoğunlukla akrilat kökenli monomerlerden sentezlendiği dikkati çekmektedir. Özellikle poli(akrilamit) P(AAm) çözücü bileşimine duyarlı bir polimerdir. Birkaç alanda genişçe kullanılan ve hızlı tepki verme özelliğine sahip olan P(AAm) jeller için pratik uygulamalar vardır. Bu yüzden, P(AAm)'in fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha da iyi hale getirmek için modifiye edilmesi son yıllarda araştırmacılar tarafından çalışma konusu olmaya başlamıştır.

P(AAm)'in çeşitli boyar maddeleri adsorplaması konusunda yapılan detaylı çalışmalar literatürde mevcuttur fakat PEG(400), PEG(1000), PEG(3400) ve  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuvcu ajanlar vasıtasıyla modifiye edilmesi, oluşan adsorbanla boyar madde giderimi için optimum koşulların bulunması ve adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi gibi konular hakkında yapılan çalışmalar kısıtlıdır.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı; çözelti polimerizasyonu yöntemiyle gözeneksiz ve farklı molekül ağırlığında poli(etilenglikol) (PEG); [PEG(400), PEG(1000), PEG(3400), PEG (6000)] ile sodyum bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) gözenek oluşturunca ajanlar varlığında kimyasal çapraz bağlı gözenekli poli(akrilamid) P(AAm) hidrojenlerin üretilmesidir. Üretilen bu hidrojenlerin, sulu çözeltilerden katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin giderilmesi işlemlerinde uygulanmasıdır. Bu amaçla; literatür incelemesi doğrultusunda seçilen oranlarda kimyasal maddeler kullanarak hidrojenlerin üretilmesi ve karakterize edilmesi, su teknolojisinde bir kirlenici olan metilen mavisinin giderilmesi amacıyla üretilen adsorbanların optimum deney koşullarının belirlenmesi ve kesikli çalışma yönteminin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için ilgili izoterm modellerinin incelenerek, uygun olan izoterm modelinin istatistiksel yöntemlerle belirlenmesi, izoterm modeli önerilmesi ve adsorpsiyon kinetiği çalışmalarını kapsayacaktır.

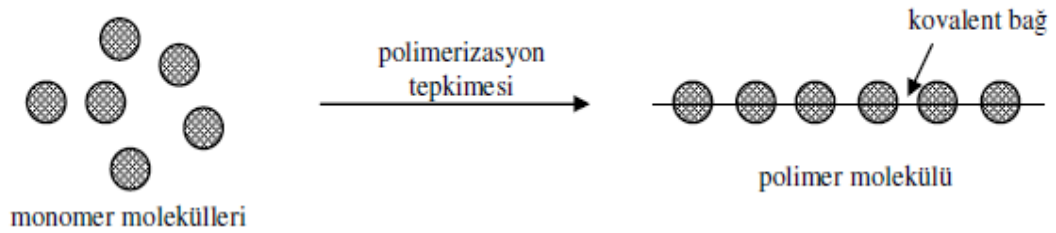
## 1.3 Bulgular

Bu çalışmada, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm)'in sentezlenmesi ve oluşan adsorbanın su tutma kapasitesinin ve sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderimi yeteneğinin artırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Üretilen hidrojenler; FT-IR ve SEM analizleri ile test edilmiş ve hidrojenlere dinamik şişme testleri uygulanmış, şişme ve su difüzyonu ile ilgili çok sayıda parametre hesaplanarak şişme karakterizasyonları yapılmaya çalışılmış ve sonuçta gözenekli hidrojenlerin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan hidrojenler, sulu çözeltilerden katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. Çözelti derişimlerinin, temas süresinin, gözenek oluşturunca ajan türünün ve miktarındaki değişimin soğurumu nasıl etkilediği incelenmiştir. Oda sıcaklığında ve kesikli sistem ile metilen mavisi için yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda, gözeneksiz P(AAm) ve PEG gözenek oluşturunca ajan kullanılarak sentezlenen gözenekli adsorbanın metilen mavisi boyar maddesini adsorpladığı,  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturunca ajan ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojeninin ise metilen mavisi boyar maddesini adsorplamadığı UV-spektrofotometre ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin, adsorpsiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir.

### POLİMERLER

#### 2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere monomer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere ise polimer adı verilmektedir [1], [2]. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir. Polimeri oluşturan zincirler genellikle karbon-karbon bağı şeklindedir [3]. Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Monomer moleküllerinden polimer molekülünün oluşma tepkimesi [1]

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için geniş bir şekilde sınıflandırılmaları yapılmaktadır.

## **2.1.1 Polimerlerin Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırılması**

### **2.1.1.1 Oligomerler**

Polimer moleküllerinde yer alan monomer sayısı, iki ile sonsuz arasında değişebilmektedir. Bu sayının az olduğu çok küçük molekül ağırlıklı polimerlere “oligomerler” denir ve molekül ağırlığı 1500’den düşük olan, zincir uzunlukları 50 Å’den küçük; dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer.

### **2.1.1.2 Düşük Molekül Ağırlıklı Polimerler**

Molekül ağırlıkları 1500-5000 arası ve zincir uzunlukları 50-500 Å arasında olan polimerlerdir.

### **2.1.1.3 Orta Molekül Ağırlıklı Polimerler**

Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasında, zincir uzunlukları 500-2500 Å arasında olan polimerlerdir.

### **2.1.1.4 Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler**

Molekül ağırlıkları 10000’in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å’den büyük olan moleküllerdir.

## **2.1.2 Polimerlerin Doğada Bulunup Bulunmamlarına Göre Sınıflandırılması**

### **2.1.2.1 Doğal Polimerler**

Doğadaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşmuş ürünlerdir. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, yün, pamuk gibi polimerlerdir.

### **2.1.2.2 Yapay (Sentetik) Polimerler**

Monomerlerden sentezlenen polimerlerdir. Polivinilalkol (PVA), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE) gibi polimerlerdir.

### 2.1.3 Polimerlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması

#### 2.1.3.1 Organik Polimerler

Ana zincirde; karbon, hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerlerdir.

#### 2.1.3.2 İnorganik Polimerler

Ana zincirde inorganik elementlerin (Si, P, O, S, Se gibi IIIA–IVA grubu elementleri) yer aldığı polimerlerdir.

### 2.1.4 Polimerlerin Zincir Yapılarına Göre Sınıflandırılması

#### 2.1.4.1 Homopolimer

Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere denir.

-A-A-A-A-

#### 2.1.4.2 Kopolimer

İki tür monomerden oluşan polimerlerdir. Bu tür polimerler; tekrarlanan birimlerin diziliş tarzına göre dörde ayrılır [4].

**Rastgele Kopolimer:** Bu tip kopolimerlerde; A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Gelişigüzel dizilmişlerdir.

-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-B-

**Ardışık Kopolimer:** Ardışık kopolimerde; A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

**Blok (Bölge) Kopolimer:** Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır.

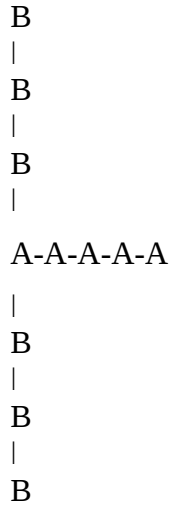
-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-

Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir.

-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-

Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.

**Aşı Kopolimer:** Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Aşılama noktalarının sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerinin özellikleri, genelde homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer.



## 2.1.5 Polimer Zincirinin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

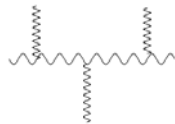
### 2.1.5.1 Lineer (Doğrusal) Polimerler

Polimer zincirleri doğrusal yapıda olan polimerlerdir.



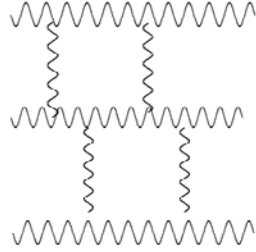
### 2.1.5.2 Dallanmış Polimerler

Polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu başka polimer zincirine bağlanmış ise ‘dallanmış polimer’ olarak adlandırılır.



### 2.1.5.3 Çapraz Bağlı Polimer

Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları, molekül ağırlığı sonsuz olan moleküllerdir.



### 2.1.6 Polimerlerin Isıya Karşı Gösterdiği Davranışa Göre Sınıflandırılması

#### 2.1.6.1 Termoplastik

Isı ve basınç altında yumuşayan, akabilen ve tekrar tekrar eritilip çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerlerdir.

#### 2.1.6.2 Termoset

Çapraz bağlı, çözünmeyen ve erimeyen polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözünme ve eritme ile şekillendirilemezler.

### 2.2 Polimer Sentez Yöntemleri

Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre; katılma ve kondenzasyon adım polimerizasyonu olmak üzere iki grupta incelenebilir.

#### 2.2.1 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makromerler zincir yapısını oluşturur. Bu polimerizasyona örnek olarak; doymamış bağlar içeren etilen, stiren ve vinilklorür gibi monomerlerin polimerizasyonu verilebilir.

Zincir polimerizasyonu; serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden gerçekleşebilir [5].

### 2.2.1.1 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

#### *Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu Basamakları*

- Başlama Basamağı

Serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak genellikle peroksit ve diazo bileşikleri kullanılır. Başlatıcı olarak kullanılan madde; ısı, ışık gibi etkenler ile bozunarak bir çift radikal oluşturur. Daha sonra bu serbest radikaller, vinil grubu içeren monomerlerle reaksiyona girerek yeni bir radikal oluşturur. Bu tepkime (2.1) eşitliğinde verilmiştir:



Eşitlik 2.1'deki tepkimede;  $k_d$ , başlatıcının bozunma reaksiyonu hız sabitini ifade eder. Başlatıcının homolitik ayrışması ile bir çift radikal meydana gelir ve başlama reaksiyonu,  $R^*$  radikaline ilk monomer molekülünün katılması ile zincir başlatıcı  $RM^*$  radikalinin oluşumunu sağlar. Başlama basamağı hız sabiti,  $k_i$  ile gösterilir. İfade edilen tepkime Eşitlik (2.2)'de verilmiştir:



- Büyüme Basamağı

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Büyüme reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimer oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler. Büyüme reaksiyonu hız sabiti  $k_p$  ile gösterilir. Büyüme reaksiyonu Eşitlik (2.3)'te verilmiştir:



- Sonlanma Basamağı

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin, birbirleri ile reaksiyon vererek bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilimleri vardır. Sonlanma, büyüyen aktif zincir ucunun aktivitesinin sona ermesi ile tamamlanır ve birleşme ile sonlanma ya da orantısız sonlanma olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir. Birleşme ile sonlanmada

iki aktif zincir birbirine katılırken, orantısız sonlanmada aktif bir zincirden diğerine genellikle hidrojen atomu aktarılarak sonlanma meydana gelir. Sonlanma basamağı hız sabiti  $k_t$  ile gösterilir. Sonlanma tepkimesi (2.4) eşitliğinde verilmiştir:



### ***Serbest Radikal Polimerizasyonu İçin Kinetik Hız İfadeleri***

#### ▪ Başlama Adımı

Başlama adımı hız ifadesi Eşitlik (2.5)'te verilmiştir:

$$R_i = -2 \frac{d[I]}{dt} = 2f k_d [I] \quad (2.5)$$

Eşitlik (2.5)'te;  $f$ , başlatıcı etkinliğini ifade etmektedir.

#### ▪ Büyüme ve İlerleme Adımı

Büyüme ve ilerleme adımı hız ifadesi Eşitlik (2.6)'da verilmiştir:

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*] \quad (2.6)$$

#### ▪ Sonlanma Adımı

Serbest radikaller çok yüksek reaktiviteye sahip olup, oluşur oluşmaz tükenmeye eğilimlidirler. Bu nedenle radikallerin konsantrasyonları genellikle çabuk kararlı hale ulaşmaktadır. Eşitlik 2.2'deki  $RM^*$ 'nin oluşum hızı, eşitlik 2.4'teki yok olma hızına eşittir. Böylece;

$$\frac{d[RM^*]}{dt} = k_i [R^*][M] - 2k_t [M^*]^2 = 0 \quad (2.7)$$

Kararlı halde:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2f k_d [I] - 2k_t [M^*]^2 = 0 \quad (2.8)$$

$$2f k_d [I] = 2k_t [M^*]^2 \quad (2.9)$$

Buradan  $[M^*]$  için yazılırsa;

$$[M^*] = \left( f \frac{k_d}{k_t} [I] \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

$[M^*]$  değeri ilerleme hız ifadesinde yerine koyulursa polimerizasyon hız ifadesi şu hale gelir:

$$R_t = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( f \frac{k_d}{k_t} [I] \right)^{1/2} [M] \quad (2.11)$$

### 2.2.1.2 İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir faz oluşturduğu heterojen sistemleri içerir. Anyonik ve katyonik olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilen iyonik polimerizasyonda çok çeşitli başlatıcılar kullanılır. Katyonik polimerizasyonda asidik bir başlatıcı, monomere katılarak karbonyum iyonuna dönüşür ve bu iyon da diğer monomer molekülleri ile etkileşerek polimerizasyonu sağlar. Anyonik polimerizasyonu başlatmak için ise bazik başlatıcılar kullanılır. Anyonik polimerizasyon katalizörle monomerin reaksiyonu sonucu oluşan karbonyum iyonuyla başlatılır. Mekanizma; başlama, büyüme ve sonlanma basamakları üzerinden yürür [6], [7].

### 2.2.1.3 Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir. Bu tür polimerizasyonla, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile doğrusal zincirler, cis ve trans stereospesifik izomerler gibi üretilmesi kolay olmayan polimerik yapılar üretilmektedir. Bu sistemde ziegler katalizörü kullanılarak bir koordinasyon kompleks yapı oluşturulmakta ve monomerle etkileşerek oluşan kompleks yapı hızla büyüyen monomer zincirine katılarak polimerleşme sağlanmaktadır [8].

### 2.2.2 Kondenzasyon (Adım) Polimerizasyonu

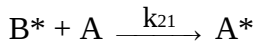
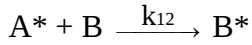
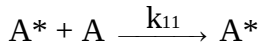
Kondenzasyon polimerizasyonu,  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi en az iki fonksiyonel gruba sahip monomerlerin reaksiyona girmesi ve reaksiyon sonucu  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  gibi küçük moleküllerin ortamdan ayrılmasıyla oluşur. Kondenzasyon polimerizasyonunda,

önce monomerler birleşerek dimerleri, dimerler birleşerek trimerleri oluşturur ve böylece polimer zincirinin boyu adım adım uzar. Zincir polimerizasyonu ile kıyaslandığında her boydaki polimer zinciri aynı olasılıkla boyunu uzatarak büyümeye devam eder. Belli bir reaksiyon süresinden sonra ortamdaki monomerlerin tamamına yakını tükense bile ancak polimerizasyonun sonuna doğru zincirler son boylarına ulaşır [8].

### 2.3 Kopolimerizasyon

Birden fazla ve farklı yapıdaki monomerlerin polimerizasyonu “kopolimerizasyon” olarak adlandırılır ve elde edilen ürüne de “kopolimer” denir.

Kopolimerizasyon reaksiyonlarında büyümekte olan zincirin reaktifliği zincir ucundaki monomere bağlıdır. A ve B monomerleri iki farklı monomer türünü, A\* ve B\* büyümekte olan radikalleri temsil ettiğinde, aşağıda gösterildiği gibi dört farklı şekilde çoğalma reaksiyonu gerçekleşebilir [6], [7].



Bu radikallere yeni monomerlerin katılma hızının, sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilir.

$$-\frac{dA}{dt} = k_{11}[A^*][A] + k_{21}[B^*][A] \quad (2.13)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{12}[A^*][B] + k_{22}[B^*][B] \quad (2.14)$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{k_{11}[A^*] + k_{21}[B^*]}{k_{12}[A^*] + k_{22}[B^*]} \right\} \quad (2.15)$$

Polimerizasyonda kararlı durumda, bir aktif merkezin kaybolma hızı oluşma hızına eşit kabul edilir. A\*'ın oluşma ve kaybolma hızları eşitlenirse;

$$k_{12}[A^*][B] = k_{21}[B^*][A] \quad (2.16)$$

reaktivite oranları;

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ ve } r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (2.17)$$

(2.15) ile (2.16) denklemlerinin düzenlenmesi ile;

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{r_1[A]+[B]}{r_2[B]+[A]} \right\} \quad (2.18)$$

Eşitlik (2.18)'de gösterildiği gibi kopolimerizasyon denklemi elde edilir. Kopolimerizasyon denklemi yardımıyla, sentezlenecek kopolimerin reaktivite oranlarına ve başlangıçta alınan (veya ortamda bulunan) monomer derişimlerine bağı olarak bileşimi hesaplanır.  $r > 1$  ise monomerler homopolimerizasyona,  $0 < r < 1$  ise kopolimerizasyona yatkındır.

## 2.4 Polimerizasyon Sistemleri

### 2.4.1 Kütle Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, uygun bir başlatıcıyla belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu proste oldukça saf ürünler elde edilir ve diğer sistemlerle kıyaslandığında basit ve ekonomik bir prostir. En önemli dezavantajı açığa çıkan ısının ortamdan kolayca uzaklaştırılamamasıdır. Özellikle şiddetli ekzotermik olan radikalik polimerizasyonda yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşmasıyla ortam viskozitesi hızla artış gösterir ve sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Kütle polimerizasyonu polikondenzasyon için daha uygun bir yöntemdir. Bu tür polimerizasyonda zincirlerin boyu yavaş bir şekilde artar, dolayısıyla ortam viskozitesi hemen yükselmez. Reaksiyonlar hafif ekzotermik olduğundan çıkan ısı kolaylıkla uzaklaştırılabilir [6], [7].

### 2.4.2 Çözelti Polimerizasyonu

Polimerizasyon, monomer ve başlatıcının uygun bir çözücü içerisinde dağıtılmasıyla yürütülür. Çözücü etkisi ile ortam viskozitesi düşüktür ve dolayısıyla sıcaklık kontrolü kolaydır. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar hem de

çözücüye zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca son üründen çözücünün uzaklaştırılması için uygulanacak işlemler, proses işletme ve yatırım maliyetlerini arttırır.

Bu tür polimerizasyon, kütle prosesinde ortaya çıkan sıcaklık kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bir prosestir. Polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içinde yürütülür. Polimerizasyon gaz, sıvı veya katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir [6], [7].

#### **2.4.3 Emülsiyon Polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. 0.05 ile 5 µm boyutunda polimer tanecikler elde edilir. Diğer sistemlerle kıyaslandığında yüksek polimerizasyon hızı sayesinde çok daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilir. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı transferi kolaydır. Ancak çok daha fazla katkı maddesi kullanıldığından oluşan ürünlerdeki safsızlıklar fazladır [6], [7].

#### **2.4.4 Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu genellikle karıştırmalı tank reaktörde yapılan önemli bir endüstriyel prosestir. Polivinil klorür ve kopolimerleri, stiren reçineler (ABS, EPS, GPPS, HIPS, SAN), polimetil metakrilat ve kopolimerleri ile polivinil asetat gibi önemli ticari reçinelerin çoğu süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Tipik bir süspansiyon polimerizasyon sisteminde bir ya da daha fazla suda çözünmeyen monomer, güçlü bir karıştırma ve az miktarda süspansiyon edici ajanlarla (stabilizör) birlikte suda (sürekli faz) dağıtılır [9].

### HİDROJELLER

#### 3.1 Hidrojeller Hakkında Genel Bilgi

Hidrojeller, suda şişen hidrofilik polimerden oluşan çoklu bileşenli sistemlerdir [10]. Yapılarına çözücü alma kapasiteleri kendi kütlelerinin en az %20'si olan çapraz bağlı polimerler ise kserojel olarak tanımlanırlar [11], [12]. Polimer jellerinin sentez şartları, yapıları ve özellikleri arasındaki ilişkiler 1940'lı yıllardan beri yoğun araştırmalara konu olmuştur. Polimer jellerinin özelliklerini, örneğin çözücü absorplama kapasitesini ağ yapıları belirler. Son yıllarda kendi kütlesinin bin katı kadar sıvıyı absorplayan hidrojeller sentezlenmiştir [13].

Hidrojeller, üç boyutlu çapraz bağlı hidrofilik özellikte ağ yapılı polimerlerdir [14], [15]. Hidrojeli oluşturan ağ yapı, çapraz bağlarla birbirine bağlanmış polielektrolit zincirlerden oluşur. Bu zincirlerde substitue grup olarak genellikle karboksilli asit grupları bulunur. Polimer zincirleri üzerindeki negatif yükler birbirlerini iterler ve genişlerler. Karboksil grupları ayrıca suyla hidrojen bağları oluşturarak etkileşirler. Çapraz bağların varlığı polimer zincirlerinin çözünmeksizin jel halinde şişmesini sağlar [15], [16]. Şekil 3.1'de jel ve kserojelin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 Jel ve kserojelin şematik gösterimi [17]

### **3.2 Hidrojellerin Sınıflandırılması**

Polimerik hidrojeller; hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına, kaynaklarına, su içeriklerine ve kimyasal kararlılıklarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler [18]. Aşağıda bu sınıflandırma şematik olarak gösterilmekte ve önemli hidrojel türlerinden bazıları alt başlıklar halinde açıklanmaktadır.

#### **3.2.1 Hazırlama Yöntemine Göre Hidrojeller**

##### **3.2.1.1 Homopolimerik Hidrojeller**

Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar [19].

##### **3.2.1.2 Kopolimerik Hidrojeller**

İki komonomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olmalıdır. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent ya da iyonik olarak gerçekleşebilir [19].

##### **3.2.1.3 Çoklu Polimerik Hidrojeller**

İki ya da daha fazla monomerin tepkimesiyle oluşurlar [18].

##### **3.2.1.4 İç İç Geçmiş Ağ Yapılı Polimerler (IPN)**

Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar. Bu yapılardan en az biri diğerinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır.

#### **3.2.2 İçerdikleri Yan Gruplara Göre Hidrojeller**

##### **3.2.2.1 Nötral (İyonik Olmayan) Hidrojeller**

İyonik olmayan hidrojeller, yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Çözücünün osmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişerler. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelir [20].

### **3.2.2.2 İyonik Hidrojeller**

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar. Bu hidrojeller monomer yüklerinin pozitif ya da negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılırlar. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü grupların bulunması uyarılara duyarlılıkları artırır [21]. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içerirler. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olur ve jelde sabit yükler oluşur. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilir ve şişme dereceleri artar.

### **3.2.2.3 Anyonik (Negatif Yüklü) Hidrojeller**

Anyonik hidrojeller, genellikle negatif yüklü asidik veya anyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir anyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşur. Bunlar dış ortam pH'ına bağlı olarak denge şişme davranışlarında ani değişimler gösterirler [19]. Ortam pH'ı iyonlaşacak grubun pKa değerinin üzerinde olduğu zaman, polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artar ve buna bağlı olarak zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri güçlenir. Bu da ağ yapının hidrofilik özelliğini artırarak yüksek değerlere ulaşılmasını sağlar [22]. Anyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlere; akrilik asit, krotonik asit, itakonik asit örnek olarak verilebilir [23].

### **3.2.2.4 Katyonik (Pozitif Yüklü) Hidrojeller**

Katyonik hidrojeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden ya da bir katyonik monomerle bir nötr monomerin kopolimerinden oluşurlar. Katyonik hidrojellerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan monomerlerden bazıları aminoetil metakrilat ve türevleri ile 4-vinil piridindir [18]. Bu hidrojeller, ortam pH'ı iyonlaşacak grubun pKb değerinin altında olduğu zaman iyonlaşırlar ve zincirler arasındaki elektrostatik itme kuvveti artar. Bu da ağ yapının artan hidrofilik özelliğine sahip olmasına ve yüksek şişme değerlerine neden olur [22].

### **3.2.2.5 Poliamfolitik Hidrojeller**

Pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu hidrojellerdir.

### **3.2.3 Fiziksel Yapılarına Göre Hidrojeller**

Fiziksel yapılarına göre hidrojeller; amorf, yarı kristalin ve hidrojen bağ yapılı hidrojeller olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Fiziksel hidrojeller; fiziksel ağ yapılar, birleşmiş ağ yapılar veya psödo jeller olarak da adlandırılırlar. Bu yapılarda çapraz bağlanma kovalent karakterde değildir. Bu tür hidrojellerde zincir-zincir etkileşimleri söz konusudur. Bu etkileşimler; hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereokompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler olabilir [24]. Fiziksel hidrojellerde kovalent çapraz bağlanmalar olmadığından sadece kısa süreler için ağ yapılı biçimde davranırlar.

Kimyasal hidrojeller, kovalent bağlarla çapraz bağlanmış jellerdir. Böylece kovalent bağları birbirinden ayrılmadıkça kimyasal hidrojeller suda veya herhangi bir organik çözücüde çözünmezler. Kimyasal hidrojel oluşturmak için kullanılan en az iki farklı yöntem vardır. Birincisi; iki veya çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde varlığında suda çözünen monomerlerin polimerleştirilmesi yöntemidir. İkincisi ise suda çözünen polimerlerin fonksiyonel grupları üzerinden tipik organik kimyasal tepkimeler aracılığıyla çapraz bağlanmaları yöntemidir [24]. Bu gruplar genellikle –OH, –COOH ve –NH<sub>2</sub>'dir.

### **3.2.4 Kaynaklarına Göre Hidrojeller**

Kaynaklarına göre hidrojeller; doğal ve sentetik hidrojeller olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

### **3.2.5 Su İçeriklerine Göre Hidrojeller**

Su içeriklerine göre hidrojeller; doğal, düşük şişme dereceli (20-50%), orta şişme dereceli (50-90%), yüksek şişme dereceli (90-99,5%) ve süper-absorbant (>99,5%) hidrojeller olarak sınıflandırılmaktadır [25].

### **3.2.6 Kimyasal Kararlılıklarına Göre Hidrojeller**

Kimyasal kararlılıklarına göre hidrojeller; biobozunur ve biobozunmayan hidrojeller olarak sınıflandırılabilir.

### 3.3 Hidrojellerin Sentezi

Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilir [26].

#### 3.3.1 Kimyasal Başlatıcılı Serbest Radikal Polimerleşmesi

En yaygın kullanılan radikal zincir polimerleşmesi; aktif merkezleri, monomer molekülleri ile birleşebilen serbest radikaller olan serbest radikal zincir polimerleşmesidir. Serbest radikallerin ortama verilmesi iki yolla olur. Ya serbest radikaller ortama doğrudan hazır şekilde verilir ya da ortama konulan başlatıcı moleküllerinin parçalanmasıyla polimerleşme ortamında oluşturulur. Elbette, serbest radikaller çok kararsız olduklarından, onların ortama hazır şekilde verilmesi çok zordur. Oysa, ortamda bulunan başlatıcı moleküllerinin parçalanmasıyla serbest radikal oluşturma daha kolaydır. Kolayca parçalanarak polimerleşme ortamında serbest radikaller veren maddelere “başlatıcı” denir.

Süper absorban polimer olarak adlandırılan hidrojeller, su veya diğer biyolojik sıvıların büyük bir miktarını absorplayabilme kabiliyetinde olan üç boyutlu hidrofilik polimer ağlardır. Kimyasal çapraz bağlar ile hidrojellerin hazırlanmasında; monomer, doğrusal veya dallanmış homopolimer veya kopolimer ile birlikte bir miktar çapraz bağlayıcı da kullanılmaktadır [27]. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılabilecek maddeler, iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren maddelerdir. Formaldehid, asetaldehid, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat veya seryum içeren redoks sistemleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Genellikle çapraz bağlayıcı miktarı arttıkça hidrojelin denge şişme oranı azalır. Çünkü hidrojel içindeki çapraz bağlanma noktaları artar ve suyun jel içine difüzlenmesi güçleşir. Hidrojel oluşumunda kullanılan, kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir maddeyle tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar; azobis izobütironitril (AIBN), benzoilperoksit ve kumin peroksit gibi peroksitlerdir [26]. Kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamaktan oluşur. Bu basamaklar başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme veya ayrı ayrı sonlanmadır. Çapraz bağlayıcılar varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturmakta,

monomerlerin bazılarının çapraz bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanması ile jel yapısı oluşmaktadır [27].

### 3.3.2 Yüksek Enerjili Işınlara ile Başlatılan Radikalik Zincir Polimerleşmesi

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde uyarılma  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazlarda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir [28]. İyonlaştırıcı radyasyon, suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromanyetik yayındır. Elektron yayınlı ışınım ile yayınlı ışınım, hidrojenlerin eldesinde kullanılmaktadır [29]. Yapay olarak hızlandırılmış elektronların kullanıldığı birinci tür radyasyon türünde sağlanan enerji aralığı 0.5 ile 20 MeV arasındadır. Elektron hızlandırıcısı olarak Vande Graff hızlandırıcıları kullanılmaktadır. Hızlandırıcının çalışma voltajına göre 10 ile  $2 \cdot 10^5$  rad/s seviyesinde doz hızı elde edilebilir.

$\gamma$  ışınları, radyoaktif izotoplar tarafından yayılırlar ve geniş bir enerji aralığı içerirler.  $^{60}\text{Co}$  ve  $^{137}\text{Cs}$  en yaygın kullanılan  $\gamma$  kaynağıdır. 1.17 ve 1.33 MeV enerjilerine sahip iki ayrı monokromatik ışın  $^{60}\text{Co}$ 'dan sağlanabilmektedir.  $\gamma$  ışınları çok gricidir. Dalga boyu,  $\lambda=10^{-12}$  m'dir. Doz hızı 5 ile 100 rad/s arasındadır.  $^{60}\text{Co}$ 'ın yarılanma süresi 5,3 yıldır. Bundan dolayı doz hızı devamlı ölçülmeli ve yeni hesaplamalarla doz hızı saptanmalıdır.

$$1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kJ/kg} = 10 \text{ kGry} = 6,25 \cdot 10^9 \text{ eV/g}$$

Radyasyon teknikleri hidrojenlerin sentezinde, fonksiyonel polimerlerde, yüzeylerin kimyasal modifikasyonunda, biyoaktif maddelerin sabitleştirilmesinde, mikro ve küre olmayan fonksiyonellerin sentezinde ve biyomateryallerin doğal türevlerinin oluşturulmasında kullanılmaya başlandı [30].

Hidrojenler, radyasyon tekniğinin birkaç yolu ile sentezlenebilir. Saf polimerlerin, monomerlerin, polimer çözeltilerinin veya yığın monomerlerinin çözelti veya emülsiyonlarının ışınlanmasını içerir. Monomer ışınlama tekniği daha çok tercih edilmektedir. Bu teknikte ilk durumdaki polimerleşmeyi, oluşan zincirlerin çapraz bağlanması takip eder.

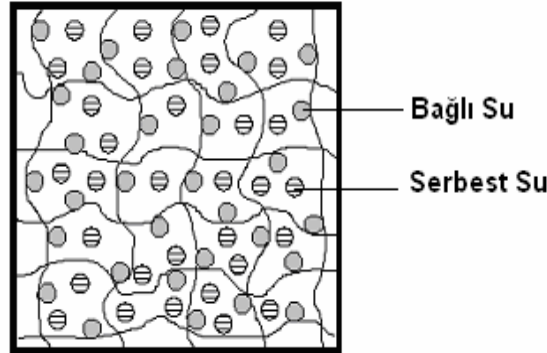
### 3.4 Hidrojellerde Suyun Konumu

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında, -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içermesi gerekir [26]. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururlar. Bağlı duruma geçen suyla çevrilen, su sever gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki su sever grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır [31];

- Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
- Serbest ya da kütle su: Polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerlerle etkileşmez.

Hidrojellerdeki suyun konumunun şematik gösterimi Şekil 3.2’de sunulmuştur.



Şekil 3.2 Hidrojellerde suyun konumu [31]

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

Bu ilkeler;

- Su yapısı ve sistemdeki kimyasal bileşenlerin etkileri gibi çevresel etkilere karşı yanıt vererek hidrojel zincirleri hareketlenir.

- İyonlar, küçük mol kütleli organik bileşikler ve proteinler, jel içinde çözeltide bir derişim gradiyenti oluştururlar.
- Serbest su; polimer zincirine, polimer moleküllerine bağlanır ve buz benzeri bir yapı oluşturur. Su yapısı sistemdeki polimer zincirleri ya da diğerk moleküller etkisiyle değışebilir [31].

### 3.5 Hidrojellerin Şişmesi

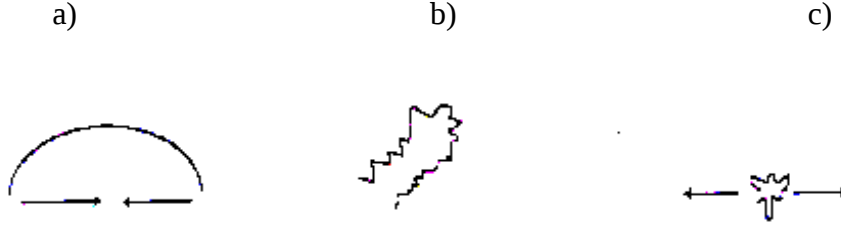
Şişme, polimerik ağı yapılarının karakteristik bir özelliğidir. Çapraz bağlanma miktarına bağlı olarak polimerik ağlar çözünmeden çok yüksek miktarda sıvı absorplayabilirler. Şişme, normal bir polimer çözeltisindeki lineer polimer zincirleri ile çözücü karışımı arasındaki etkileşim ile gerçekleşen bir olgudur.

Bu yüzden, çözücü yardımı ile polimerlerin hacminin artması polimerin entropisinde de bir artışa neden olur [32]. Polimer ağı örgüsünün genişlemesini ya da çökmesini etkileyen kuvvetler kauçuk elastiklik, polimer-polimer ilgisi ve hidrojen-iyon basıncı olmak üzere üç grupta toplanabilir [33].

Jel üzerine etki eden basınç bu üç etkinin sonucu olarak ortaya çıkar. Bu toplam basınca ozmotik basınç denilmektedir. Jelin ozmotik basıncı onun şişmesini veya büzülmesini belirler.

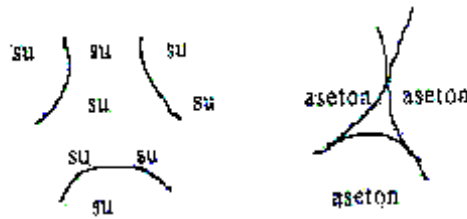
- Kauçuk elastiklik; jelin “kauçuk elastiklik” özelliğı, jeli oluşturan polimer zincirlerinin elastikliğinden ileri gelmektedir. Tek bir polimer zinciri göz önüne alınırsa bu zincir ve bu zinciri oluşturan parçalar (segmentler) ısısal enerji nedeni ile sürekli hareket halindedir. Zincirin iki ucu sabit olarak tutulduğunda ve zincir arası uzaklık çok fazla ise (Şekil 3.3.a) ısısal enerji sonucu oluşan kuvvetler zincir uçlarını birbirine yaklaştırmaya yöneliktir. Buna karşılık zincir uçları birbirine çok yakın olacak şekilde tutulursa segment hareketleri zincir uçları arası uzaklığı açmaya yönelik olacaktır (Şekil 3.3.c). Bu kauçuk elastisite kuvvetleri sonucu polimer zinciri, etkileyen kuvveti sınırlamak için büzülür veya genişler. Zincir denge konumunda iken zincire etki eden kuvvet sıfıra eşit olur (Şekil 3.3.b). Jeli oluşturan polimer zincirleri tek tek ayrı zincirler halinde olmayıp hepsi birbirine çapraz bağlarla bağlıdırlar. Ancak çapraz bağlanma noktalarını zincir ucu olarak varsayarak jeli etkileyen kauçuk elastisite kuvveti şu şekilde çıkarılabilir. Şişmiş durumdaki polimer jeli içindeki polimer zincirleri

gergin halde olduklarından jelin kauçuk elastikliği onu sıkıştırmaya yönelik bir kuvvet uygular. Aksine jel büzölmüş (çökmüş) halde ise kauçuk elastik kuvveti jeli şişirmeye çalışır. Şekil 3.3'te polimere etki eden kauçuk-elastiklik kuvvetleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Kauçuk-elastiklik kuvvetleri a) Gergin durum b) Denge durumu c) Sıkışmış durum [31], [34]

- Polimer-polimer ilgisi; jelin üzerinde rol oynayan ikinci önemli kuvvettir, polimer zincirleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimdir. Bu etkileşimler moleküllerin özelliklerine bağlı olarak çekici ya da itici olabilir. Karşılıklı etkileşimin çekici olduğu yerde polimer kendisinin toplam enerjisini, kendi çevresini çözücü molekülleriyle sararak azaltabilir. Karşılıklı etkileşimin itici olduğu yerde çözücü dışlanır. Poli(akrilamit) P(AAm) jellerini göz önüne aldığımızda, su P(AAm) için iyi bir çözücüdür. Dolayısıyla bir P(AAm) zincirinin suya karşı affinitesi diğer zincirlere göre affinitesinden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak P(AAm) jelini oluşturan zincirler su ile etrafını kaplayarak diğer zincirlerden kaçarlar. Buna karşılık metanol veya aseton gibi kötü çözücüler içinde zincirler arası affinite daha fazla olduğundan P(AAm) jeli çözücüyü dışlayarak hacmini küçültür. Şekil 3.4'te polimer jeli üzerinde etkili olan polimer-polimer ilgisi gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Polimer jeli üzerinde etkili olan polimer-polimer ilgisi kuvvetleri [33], [35]

- Hidrojen-iyon basıncı; jelin ozmotik basıncını belirleyen son kuvvet hidrojen iyonu basıncıdır. Hidrojen-iyon basıncı, polimer ağ örgüsünün iyonizasyonu ile ilgilidir. Ağ yapı içindeki karşı iyonların derişiminin, dışarıdan yüksek olması

sonucu zincir daha da genişler. Polimer jeli içinde hareketli karşı iyonlar gaz molekülleri gibi serbestçe hareket ederek ilave bir basınç yaratırlar. Polimer jeli çözücü içinde termodinamik dengeye ulaştığında tüm bu kuvvetler birbirini dengeler. Yani bu kuvvetlerin toplamı sıfıra eşit olur [36], [37].

### 3.6 Jellerde Faz Geçişleri ve Temel Etkileşimler

Dört temel etkileşim makromoleküllerin spesifik fonksiyonları ve yapılarının belirlenmesinde temel rol oynamaktadır. Bunlar; Van der Waals etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimlerdir. Sıcaklık bağımlılığı, büyüklük ve sulu çevredeki davranış bu dört kuvvetin büyüklüğü ile ilgilidir. Jellerin hacim faz ayrımları, itici kuvvetler arasındaki dengenin bir sonucu olarak ortaya çıkar. En itici kuvvet, polimer zincirlerindeki aynı yüklü polimer zincirleri arasındaki elektrostatik etkileşim kuvvetleridir. Ancak faz ayrımı; Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler, zıt yüklerin iyon-iyon etkileşimi ve hidrojen bağlarının tümünün dahil olduğu bir olaydır. Bunlar arasında Van der Waals etkileşimi spesifik olmayan bir kuvvettir. İki atom arasında 3-4 Å uzaklık olduğunda bu kuvvetler etkin olmaya başlarlar. Van der Waals etkileşimleri, zaman ile bir atomun etrafındaki elektronik yüklerin dağılımının değişimine dayanır. Diğer bir deyişle, her durumda atomlar etrafındaki yüklerin dağılımı kusursuz bir simetriye sahip değildir. Komşu atomlar etrafındaki benzer asimetrik elektron dağılımları birbirlerini etkiler. Sonuç olarak atom çiftleri birbirleri ile etkileşirler ve aralarındaki uzaklığı kapatırlar. Jellerde bu durumda büzülme davranışı olur. Van der Waals etkileşiminin enerjisi hidrojen ve elektrostatik bağlardan daha zayıftır [38].

### 3.7 Hidrojellerin Duyarlılığı

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden birisi sulu ortamda şişebilmesidir. Fakat sadece şişme ve büzülme davranışı, hidrojellerle ilgilenmek için yeterli değildir. Son zamanlarda birçok araştırmacı hidrojellere bazı fonksiyonlu gruplar takarak bir sinyale cevap verebilen (şişen, büzülen, bozulan) yeni hidrojeller hazırlamıştır. Takılan fonksiyonel gruplarla birlikte bu hidrojeller, akıllı jeller olarak adlandırılmaktadır.

Jel sentezinde kullanılan monomerden, yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır. Süper emici hidrojeller bu amaçla yapılmış akıllı birer polimerdirler. Süper emici hidrojeller hidrojel yapısında gözenek

oluşturmak suretiyle hazırlanabileceği gibi jele asılı gruplar takılarak veya jel boyutları düşürülerek de hazırlanabilir.

En iyi bilinen akıllı jeller, çevre koşullarındaki küçük değişikliklere ani tepkiler verebilen jellerdir. Bu sebepten dolayı bu tür jeller çevre duyarlı jeller olarak da bilinmektedir. Çevre duyarlı jellerin eşsiz özelliklerinden birisi de şişme oranlarını, çok keskin bir şekilde çevrelerindeki küçük değişikliklere tepki olarak değiştirmeleridir.

Akıllı yani çevre duyarlı jeller; elektrik ve manyetik duyarlı, pH duyarlı, ışık duyarlı, sıcaklık duyarlı, çözücü duyarlı olmak üzere 5 sınıfa ayrılabilir.

Akıllı polimer jellerin, çevreden gelen uyarılara karşı gösterdikleri tepkiler; şekilsel, mekaniksel, yüzey enerjisi, faz değişimi, elektriksel alan, reaksiyon hızı, çökme hızı, moleküler düzenlenme şeklinde sıralanabilir [15].

### **3.7.1 Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu**

#### **3.7.1.1 Dinamik Şişme Çalışmaları**

Jellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden birisi de şişme davranışının bulunmasıdır. Denge şişme değerleri; şişme kinetiği ile çözücü difüzyonunun bilinmesi, hidrojin karakterizasyonu ve endüstriyel kullanımı için çok önemlidir.

Şişme kinetiğinin incelenmesi ve difüzyon türü ya da difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü olarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışlar zamanla izlenerek oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

%Şişme, (%S); aşağıda verilen (3.1) eşitliği ile hesaplanır.

$$\%S = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada  $W_0$ , başlangıçtaki kuru jel kütlesini,  $W_t$  ise t süre sonra şişmiş jel kütlesini göstermektedir.

Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (dengede su içeriği) (DSİ), Eşitlik (3.2)'de verilmektedir:

$$DSİ = \frac{W_d - W_0}{W_d} \quad (3.2)$$

Eşitlikte  $W_d$ ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini,  $W_0$ ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir [24].

### 3.7.1.2 Şişme Kinetiği

Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{dS}{dt} = k_s(S_{mak} - S)^2 \quad (3.3)$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte  $dS/dt$ ; şişme hızını,  $S_{mak}$ ; jelin denge anındaki ( $t_{den}$ ) şişme değerini,  $S$ ;  $t$  anındaki şişme değerini ve  $k_s$ ; şişme hız sabitini göstermektedir.

Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t=t_{den}$  için  $S=S_{mak}$  sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{S} = A + Bt \quad (3.4)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{mak}^2 k_s)$ ; başlangıç şişme hızının ( $1/r$ ) tersi,  $B(=1/S_{mak})$  ise en büyük şişme değerinin tersidir [24].

### 3.7.1.3 Suyun Difüzyonu

Polimerik yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; aşağıda verilen (3.5) eşitliği ile incelenebilir [24],

$$F = \frac{M_t}{M_d} = kt^n \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte  $M_t$ ; t anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_d$ ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi, n; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, k; jelin ağ yapısına bağlı olarak değişen bir sabiti göstermektedir. F; jelin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır. Difüzyon türünün belirlenebilmesi için n parametresinin bilinmesi gerekir. Difüzyon üsteli n, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ( $F < 0,60$ ) jele girmesi için geçen zaman aralığında  $\ln F - \ln t$  grafiğinden elde edilecek doğrunun eğiminden bulunabilmektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır.

Çözücünün difüzyon hızı ve hidrojel çözücü sisteminin durulma hızı hidrojellerde şişmeyi denetleyen iki önemli parametredir. Difüzyon türü ve mekanizması bu parametrelere bağlı olarak aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılmaktadır.

- Fick tipi difüzyon (durum I): Durulma hızının difüzyon hızından daha büyük olduğu ve denge şişme değerine kısa sürede ulaşıldığı difüzyon türüdür. Bu durumdaki şişme, difüzyon olayı ile denetlenir ve polimerik yapıya giren ya da yapıdan çıkan türün miktarı zamanın karekökü ile orantılı olarak artar ( $n=0,5$ ).
- Süper durum (durum II): Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ( $n=1$ ).
- Fick tipi olmayan ya da anormal tip difüzyon (durum III): Şişme üzerinde difüzyon ve durulmanın aynı anda etkin olduğu difüzyon türüdür ( $0,5 < n < 1$ ).

Şişme kinetiğinin incelenmesinde önemli olan parametrelerden birisi de difüzyon katsayısıdır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D, II. Fick yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen aşağıda verilen (3.6) eşitliği ile bulunabilir.

$$D = \pi r^2 \left( \frac{k}{4} \right)^{1/n} \quad (3.6)$$

Burada r; şişmiş durumdaki jelin yarıçapıdır ve şişme üsteli n ile difüzyon sabiti k, Eşitlik (3.5)'te daha önceden tanımlanmıştır.

### 3.7.2 Hidrojen Bağ Etkisi

Hidrojen bağ etkisi; sudaki hidrojenlerin hacim değişimlerine, başka bir ifadeyle faz geçişlerine, önemli ölçüde etki eder. Hidrofilik polimer zincirleri ile suyun oluşturduğu güçlü hidrojen bağları hidrojellerde hacim değişimlerine neden olur [39]. Bazı hidrojenlerin hacim değişim davranışlarının mekanizmaları; hidrojen bağının yeniden düzenlenmesiyle kısmen kontrol edilir. Hidrojen bağının bozulması, sistem hidrofilikliğini arttırabilir ve böylece şişme derecesi artar. Hidrojeldeki suyun hidrojen bağı; kuvvetli hidrat katyonlarının varlığında kuvvetlenir, kuvvetli hidrat anyonlarının varlığında zayıflar [40]. Hidrojeldeki bilinen hidrofobik gruplar; sudaki hidrojen bağı azaltır [41].

### 3.7.3 Çözücülerin Şişme Olayına Etkisi

Dış etkenlerin çok az bir değişimi ile polimer jellerin ani bir hacim değişimi göstereceği ilk olarak 1978 yılında Tanaka tarafından deneysel olarak gözlenmiştir. Tanaka, iyonik poli(akrilamit) jellerin su-aseton karışımlarında, aseton miktarı %40'ın altında iken, şişmiş durumda bulunduğunu, ancak aseton miktarında çok az bir artışın jelin hacminde yaklaşık yüz misli ani bir azalmaya yol açtığını saptamıştır. Çözücü bileşiminde çok az bir değişim ile jelin şişmiş halden içindeki çözücüyü atarak çökmüş hale geçmesinin, gazın sıvılaşması gibi birinci dereceden bir faz geçişi olduğu teorik olarak da gösterilmiştir.

Tanaka jeli olarak da adlandırılan iyonik poli(akrilamit) jelleri bir çözücü içinde bekletildiğinde jelin hacminde önce değişim olur. İyi çözücülerde jel şişerek jelin hacmi artarken, kötü çözücülerde jel büzülerek hacmi küçülür. Jel çözücü içinde yeterli bir süre, örneğin 1-2 hafta bekletildiğinde jel hacminde artık bir değişim gözlenmez. Bu durumda şişmiş veya çökmüş durumdaki jelin, dışındaki çözücü ile termodinamik olarak denge konumuna ulaştığı varsayılır.

Şişmiş durumda bulunan bir jel kötü bir çözücüye bırakıldığı zaman jel çökmeye başlar. Aseton AAm için kötü bir çözücüdür. Bu nedenle asetona bırakılan jel örneklerinin belli zaman aralıklarında ağırlık ölçümü yapıldığında değerlerin azaldığını gözlenir. Nedeni jelin içerisindeki bağlı suyu hızla dışarı salması olabilir. Daha sonra tekrar suya bırakılan jel örneklerinin hızla şiştiği gözlenir.

Polimer çözeltilerinin en önemli özelliği çözücüler içerisinde şişip büzölmeleridir. Kuru haldeki bir polimer ağ yapı iyi bir çözücü içine koyulduğunda ağ yapıyı oluşturan polimer zincirlerinin çözücüyle arasındaki etkileşimine göre genişler, çözücü bu ağ yapıyı doldurur ve şişme gözlenir. Bu esnada çözücü molekülleri polimer zincirleri arasına girip onları genişletirken, polimer zincirlerini bir arada tutan çapraz bağlar bir yay vazifesi görerek zincirlerin dağılmalarını engeller. Dolayısıyla bir polimer ağ yapının çözücü içinde şişerek jel oluşturmada, polimer zincirleri ile çözücü molekülleri arasında entropik ve entalpik etkileşimler (polimer zincirleri ile çözücü molekülleri arasında karışım serbest enerjisi,  $\Delta G_{\text{karışım}}$ ) ile polimer zincirlerini bir arada tutan çapraz bağların geri çekici elektrik gücü (elastik serbest enerjisi,  $\Delta G_{\text{elastik}}$ ) şeklinde iki zıt yönlü kuvvet etkindir.

### 3.8 Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller bağıl olarak yüksek su içeriklerinden dolayı; biyomedikal, gıda ve çevresel alanlarda geniş bir kullanım alanına sahiptirler [42]. İn vivo uygulamalarda implant olarak kullanılabilirler. Bunun yanı sıra yumuşak doku değişimi, yara bezi, kontakt lens ve katater olarak da kullanılırlar [43], [44].

Özel fonksiyonel gruplar içeren çeşitli monomerlerden oluşan yapı; afinite ayırımı alanında hidrojellerin kullanılmasına yol açmıştır [45]. Hidrojeller proteinlere, enzimlere, biyomoleküllere, pigmentlere, anyonlara, katyonlara veya boyalara duyarlı olacak şekilde tasarlanabilir.

Kontrollü bir salım sisteminde ilaç, pestisit veya diğer bir biyoaktif ajan taşıyıcıya tutturulur. Bu taşıyıcı genellikle polimerik bir malzeme olur. Daha sonra maddenin salım hızı belirlenir. Bu tür sistemlerin hazırlanmasında hidrojeller sıklıkla kullanılır [44], [46].

Robotlarla çalışılan bilim dalında uyarıya duyarlı hidrojeller, yük kaldırma fonksiyonunu yerine getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Uyarıya duyarlı hidrojeller çeşitli sinyallere cevap olarak büzüşür veya şişerken bir kuvvet üretir. Böylece bu hidrojeller, robotu harekete geçirici veya sensör olarak robot teknolojisinde kullanım alanı bulur. Hidrojellerin, iskelet kaslarıyla kıyaslanabilir bir güç ürettikleri gözlenmiştir.

Hidrojellerin, güç üretiminde kullanılması fikri üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojellerin bulunduğu asidik ortamın pH'ı değiştirilerek genleşme veya büzüşme olayı sağlanmış ve böylelikle ilk 'kemo mekanik sistem' geliştirilmiştir ve bu sistemlerle, kimyasal enerjinin doğrudan mekanik işe çevrimi (kemo mekanik sistem) mümkün olmuştur. Bu tür sistemler güç elde etmek için kullanılan konvansiyonel cihazların kullanımının sınırlı veya zor olduğu yerlerde örneğin denizaltında, uzayda veya insan vücudunda kullanılabilir.

Smart jel, oda sıcaklığında yumuşak ve esnek olup, vücut ısısına maruz bırakıldığında katılaştıran bir yapıdır.

Hidrojeller, fotoğraf teknolojisinde kullanılırlar [47].

Hızlı şişme ile birlikte süper gözenekli hidrojellerin süper absorplama özellikleri, bebek bezleri, hijyenik peçeteler, cerrahi tamponlar gibi ürünlerde kullanılır. Bu durumda hidrojinin zehirsiz olması ve basınç altında emdiği suyu bırakmaması gerekir [48]. Ayrıca hidrojeller, jel elektroforezi ve jel kromatografisi gibi moleküler ayırma işlemlerinde “moleküler elek” görevini üstlenirler [19].

### **3.8.1 Hidrojellerin Adsorban Olarak Kullanımı**

Adsorban polimerler, iyon değiştirme uygulamaları, sıvı kromatografi için destek maddesi, metal geri dönüşümü ve kozmetik endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda ticari kullanıma sahiptir [49].

Çoğu yapay ve doğal polimerin bazı monomerlerle uygun koşullarda kopolimerleşme tepkimesi ile suda çözünmeyen çapraz bağlı ürünler elde edilerek ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanıldığı bilinmektedir [50], [51]. Ağ yapılı, çapraz bağlı polimerik sistemler olan hidrojellerin çok iyi su tutucu olmalarının yanı sıra bazı uygulamalarda adsorplayıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Süper su tutucu olan akrilamid esaslı hidrojellerin bazı ağır metal iyonlarını ve bazı boyarmaddeleri, bu maddelerin sulu çözeltilerden soğurumu araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

### **3.9 Gözenekli Hidrojeller**

Uyarıcı duyarlı jeller küçük çevresel değişimlere ani hacim değişimleriyle cevap verirken, geleneksel jeller bu değişimlere çok küçük tepkiler gösterirler. Yani geleneksel jellerin şişme ve büzülme oranları sınırlıdır. İlaç dağıtım sistemlerinde,

biyoteknoloji operasyonlarında, tarımsal ürünlerin işlemlerinde, ayırma proseslerinde, sensörlerde, aktivatörlerde vb. uygulamalarda kullanılacak olan hidrojellerin hızlı cevap yeteneğine sahip olması gerekmektedir. Son yıllarda hidrojellerin şişme ve büzülme oranlarını arttırabilmek için pek çok metot geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı jel üzerinde çeşitli yöntemlerle gözenek oluşturulmasıdır.

Difüzyon prosesine göre jelin hacim değişim hızı, ağ yapı tarafından absorplanan veya desorplanan çözücü miktarına bağlıdır. Bu işlem yavaş bir işlemdir ve kritik nokta yakınlarında iyice yavaşlar. Eğer ağ gözenekli yapıdaysa absorpsiyon veya desorpsiyon gözenekler arası iletim yoluyla gerçekleşir. Bu da çözücü difüzyonunun gözenekli olmayan hidrojellere göre daha kolay olması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, gözenekli hidrojellerde difüzyon prosesi gözeneksiz olanlara göre daha hızlıdır.

Örnek yapısında oluşturulan gözeneklerin kesri, boyutu ve morfolojisi kullanılan çözücünün miktarına, polimerin, monomerlerin ve çözücünün çözünürlük parametresine, polimerin çapraz bağlanma yoğunluğuna ve polimerleşme prosesini etkileyen diğer faktörlere bağlıdır.

Gözenekli hidrojeller; süper emici akıllı polimerler olarak düşünülürler ve genel olarak üç sınıfa ayrılırlar. Bunlar:

- Mikro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 10-100 nm arasında olan hidrojellerdir.
- Makro gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 100 nm'den 10 µm'ye kadar olan hidrojeller bu sınıfa girer.
- Süper gözenekli hidrojeller: Gözenek boyutu 100 µm ve daha üstünde olan hidrojellerdir.

### **3.9.1 Gözenekli Hidrojel Hazırlama Teknikleri**

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilmektedir.

Hidrojeller klasik kimyasal yollarla sentezlenebilirler. Bu çok fonksiyonlu monomerlerin paralel çapraz bağlanması ve polimerleşmesi ile tek basamaklı olarak gerçekleşir.

Kütle polimerleşmesi tekniğiyle, çözücü kullanılmaksızın monomerlerin homojen hidrojel yapmak üzere polimerleşmesiyle camsı, saydam ve sert polimer matriksi (hidrojel) üretilir. Bu suya daldırıldığında, camsı yapıdaki matriks şişer ve yumuşak, bükülebilir bir hal alır. Bu durum su ve bazı düşük molekül ağırlıklı çözeltilerin transferine izin vermesine rağmen böyle bir şişmiş polimer matriksi (hidrojel) gözeneksizmiş gibi düşünülür. Polimer zincirleri arasındaki gözenekler, sadece kütle transferi için uygun olan yerlerde bulunur ve boyutları birkaç nanometre kadardır. Bu nedenle su veya diğer çözücülerin transferi saf difüzyonal mekanizma tarafından gerçekleştirilir. Bu durumda absorpsiyon sınırlıdır. Elde edilen homojen hidrojeller difüzyonal karakteristiklerin sınırlı olması gereken kontrollü ilaç salınım alanlarında kullanılmaktadır.

Hidrojellerin absorpladığı çözücü miktarını arttırabilmek ve buna bağlı olarak kullanım alanlarını yaygınlaştırmak amacıyla hidrojellerin yapısında gözenekler oluşturulmuştur.

Gözenek oluşturmak için kullanılan belli başlı teknikler şunlardır:

- Gözenek tekniği: Suda çözünerek dağılmış gözenek oluşturucuların varlığında hazırlanan hidrojeller gözenekli yapıdadırlar. Bu gözenek oluşturucu birimler, çapraz bağlı ağ yapı oluştuktan sonra suyla yıkanmak suretiyle ortamdan uzaklaştırılırlar. Sonuçta makro gözenekli matris elde edilir.

Monomer çözeltisi, çapraz bağlayıcı, gözenek oluşturucu ve başlatıcı

↓Polimerleşme

Gözenek oluşturucu içeren çapraz bağlı polimer ağı

↓Gözenek oluşturucunun giderilmesi

Makro gözenekli matris

Bu teknikle hazırlanan hidrojellerin gözenek boyutu, gözenek oluşturan birimlerin boyutuna bağlıdır. Gözenek oluşturucunun boyutu 40 nm'nin altında olursa mekanik özellikler üzerindeki negatif etki minimuma indirilmiş olmasına rağmen mekanik güç önemli ölçüde azalır. Daha geniş gözenek yapısının gerekli olduğu pek çok durumda mikropartiküler parçacıklar kullanılabilir. Geniş gözeneklere sahip hidrojeller oldukça zayıf yapıdadırlar [52], [53].

- Dondurma-eritme tekniği: Polimer ağı donmuş halde oluşuyorsa suyun kendisi gözenek oluşturucu olarak kullanılabilir. Monomerler sulu kristaller etrafında

donmuş durumda polimerleştirilebilir. Su, elde edilen makro gözenekli hidrojin eritilmesiyle ortamdan uzaklaştırılır [54].

Monomer çözeltisi, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve sulu çözücü

↓Hızlı soğutma

Dondurma

Buz kristalleri ve katılmış monomerler

↓UV polimerleşmesi ve ortama dönüş

Eritme

Makro gözenekli matris

- Dondurarak kurutma tekniği: Polimer ağı sulu çözelti içerisinde oluşturulduğu zaman buz kristalleri gözenek oluşturucu gibi davranır. Tüm sistem bu buz kristallerinin süblimleşerek gözenekli matrisi terk etmesini sağlamak amacı ile dondurularak kurutulabilir. Dondurarak kurutma tekniği sodyum aljinat gibi suda çözünebilir polimerlerden gözenekli hidrojel hazırlamak için kullanılır. Bu yöntemle gözenekli hidrojel hazırlarken diğer gözenek oluşturucu olarak tuzun kullanılması yöntemin etkinliğini artırır.
- Çift faz tekniği: Su içerisinde yağ emülsiyon sisteminin polimerleşmesinde gözenek oluşturucu olarak susuz çözeltiler kullanılabilir. Bu durumda suda çözünebilir monomerler ve çapraz bağlayıcı su fazı içerisinde yer alır. Yağ fazı ise uçucu organik bir çözücüdür. Sürekli su fazı polimerleştirilir ve ardından yağ fazı buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Sonuçta gözenekli bir yapı elde edilir.
- Faz ayrımı tekniği: Çözelti polimerleşmesinde, monomerler hem monomerler hem de polimerler için iyi olan bir çözücü içinde karıştırılır. Eğer çözücü, oluşan polimer için uygun değilse ağ oluşumu sırasında faz ayrımı gerçekleşir. Bunun sonucunda heterojen yapıda gözenekli hidrojel oluşur [53], [55].

Makro gözenekli bir ağ yapının oluşması için çapraz bağlanma prosesi boyunca bir faz ayrımı olmalıdır. Bu faz ayrımı kullanılan çözücünün nitelikleri değiştirilerek gerçekleştirilebilir. Polimer çözeltisine kötü çözücü eklenerek, ortamdan iyi çözücüyü uzaklaştırılarak veya ortamın sıcaklığı değiştirilerek çözücünün kalitesini düşürülebilir. Pek çok polimer çözeltisi sıcaklığın değiştirilmesiyle tersinir jel formuna dönüşür.

Alt kritik çözünme sıcaklığına sahip polimerler için su uygun bir çözücü değildir. Sıcaklık alt kritik çözünme sıcaklığının üstüne çıkarıldığı zaman faz

ayrımı gerçekleşir. Ayrılan fazlar ilave çapraz bağların oluşumu ile sabitlenir. Sentez parametrelerine bağlı olarak faz ayrımı makro ve mikro ölçekli olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir.

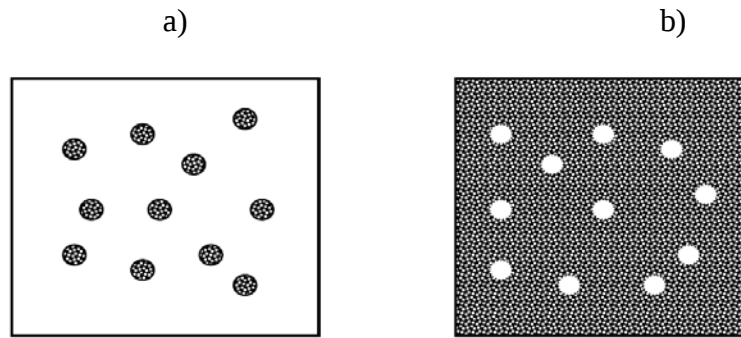
#### 1. Makro ölçekli faz ayrım tekniği

Jel faz ayrımı için kritik olan noktada büzülür (veya çöker) ve mikroküre halini alır. Sıvı faz ise sürekli faz olarak reaksiyon ortamında kalır. Reaksiyon süresince yeni mikroküreler oluşmaya devam eder. Bu oluşum, polimerlerin sıvı fazdan başarılı şekilde ayrılmasının bir sonucudur. Mikrokürelerin yığılması ile iki sürekli faz içeren makro gözenekli ağ yapı meydana gelir.

#### 2. Mikro ölçekli faz ayrım tekniği

Bu yöntemin ilkinden farkı faz ayrımının reaksiyon ortamında dispersiyon oluşumu sonucu gerçekleşmesidir. Sıvı faz jel oluşum prosesi boyunca jel içinde küçük damlacıklara ayrılır ve süresiz fazı oluşturur. Jelin hacmindeki değişiminin oldukça yavaş olması örneğin başlangıçta sabit hacimde kalmasını sağlar. Polimerleşme ve çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu dağılmış damlacıklar jel fazı içinde sabitlenir. Sonuçta heterojen yapıda gözenekli bir ağ oluşur.

Bu iki tür faz ayrımı Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Kopolimerleşme süresince gerçekleşen faz ayrımının şematik gösterimi a) makro ölçekli b) mikro ölçekli (beyaz alan: sıvı faz, taralı alan: jel fazı)

Faz ayrım yöntemiyle hazırlanan hidrojellerin gözenek boyutunun sadece birkaç mikrometre olması, gözenek oluşumunun kontrollü olarak gerçekleştirilememesi ve elde edilen hidrojelin gözenekliliğinin düşük olması bu yöntemin dezavantajlarıdır. Yani gözenekler arasındaki mesafe fazladır, bu durum onların birbirleriyle olan bağlantısının kopuk olmasına sebep olmaktadır. Tekniğin en

önemli dezavantajı ise hazırlanabilecek gözenekli hidrojel tipinin sınırlı olmasıdır.

- Yüzeyde bağlanma tekniği: Tek haldeki hidrojel partikülleri çapraz bağlı makro yapıyı oluşturmak üzere yüzey çapraz bağlanması gerçekleştirebilir. Böylece hidrojel partikülleri arasında gözenekler meydana gelir. Böyle çoklu makro yapılar; çapraz bağlayıcı, su ve hidrofilik organik çözücü içeren bir çözelti ile hidrojel parçacıklarının (birkaç yüz mikrometre boyutlu) karıştırılması sonucu elde edilirler. Gözenekler hidrojel parçacıkları arasındadırlar ve boyutları da hidrojel parçacıklarınıninkinden daha küçüktür. Yöntemin uygulanabilirliği sınırlıdır. Bunun sebebi absorban parçacıkların yüzeylerinde kimyasal olarak aktif fonksiyonel gruplar içermek zorunda olmalarıdır.
- İki basamaklı polimerleşme tekniği: Polimerleşmenin iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirildiği bir yöntemdir. İkinci basamak çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu yöntemle sentezlenen jeller kriojel olarak adlandırılırlar. Kriojellerin yoğunlukları içerdikleri gözenekler sebebiyle geleneksel metotla hazırlanmış jellerden daha düşüktür. Kriojeller için çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda oluşan (donmuş polimerleşme tekniği), gözenekli ve düşük yoğunluklu jellerdir denilmektedir.

### **3.9.1.1 Süper Gözenekli Hidrojeller**

Hidrofilik polimerlerin zayıf çapraz bağlanmasıyla süper absorban polimer hidrojelleri oluşur. Makro gözenekli hidrojeller ve hidrojel köpükler, boyutları sadece birkaç mikrometre olan gözenekler içerirken, süper gözenekli hidrojeller çok daha büyük boyutlarda gözenekler içerir. Ayrıca süper gözenekli hidrojellerin gözenek boyutları ve köpük hacimleri kullanılan köpürtücü madde ve sürfaktant miktarları değiştirilerek kolaylıkla kontrol altına alınabilir. Makro gözenekli yapılarda ise gözenek boyutu kontrol edilemez. Bunlar kendi ağırlıklarından yüzlerce kat fazla miktardaki sulu çözeltiyi absorplama özelliğine sahiptirler. Süper gözenekli hidrojeller, çok büyük gözenek boyutları, yüksek gözenek hacimleri ve geniş spesifik yüzey alanlarıyla karakterize edilirler. Fiziksel ve kimyasal tepkilere karşı ani hacim değişimi gösterirler. Fiziksel uyarılar; sıcaklık, manyetik alan, elektrik alan, çözücü bileşimi, ışık, basınç ve sesi kapsarken kimyasal veya biyokimyasal uyarılar; pH, iyonlar ve moleküler tanınma sonuçlarını içerirler [31].

İlk olarak Amerika’da tarımda su tutucu birimler olarak ortaya çıkan süperabsorban hidrojel­ler daha sonra 1970’lerde Japonya’da kişisel bakım ürünlerinde ve hijyenik ürünlerde (bebek bezi, sağlıkla ilgili peçeteler, cerrahi tamponlar vb.) kullanılmak üzere geliştirilmiştir.

Hızlı şişme gösteren bu tip hidrojel­ler, gastirit önleyici aletlerin dizaynında oldukça yararlıdır [56]. Gastiritin önlenmesi için; bir dahaki kuvvetli gastirit tutulmasına karşı hidrojel­ler şişmek zorundadır [33]. Süper gözenekli hidrojel­ler, ayrıca iyileştirici cerrahlıkta kullanılırlar. Burada süper gözenekli hidrojel­ler boşlukları doldurur ve gözenek yapısında yeni doku gelişimine yol açarlar [57]. Bunların dışında; sağlık ürünlerinde, medikal alanda ve ilaçlarda bu jellerin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [56], [57]. Son yıllarda Park tarafından geliştirilen süper gözenekli bir hidrojel kontrollü ilaç salınımında kullanılmaya başlanmıştır [58]. Daha sonra pek çok araştırmacı diğer ilaç salınım sistemlerinde kullanılmak üzere bu tip hidrojel­ler oluşturmuşlardır [52].

Süper absorban polimer jeller; yüksek şişme kapasitesine sahip olmalı, istenildiğinde absorpladığı suyu geri verebilmeli, oldukça hızlı şişebilmeli, şişmiş halde yüksek mekanik dayanım göstermeli ve zehirsiz bir yapıya sahip olmalıdır.

### **3.9.1.2 Makrogözenekli Polimerler**

Makrogözenekli, çapraz bağlı polimerler pek çok ayırma prosesinde etkili şekilde kullanılan maddelerdir ve iyon değiştirici reçinelerde başlangıç maddesi olarak ve spesifik sorban olarak sıkça kullanılmaktadır.

İyon değiştiricilerin yapısında bulunan aktif iyonlaşabilen fonksiyonel gruplar üzerindeki iyonlar, bir çözeltideki aynı yükteki iyonlarla yer değiştirirler.

Geleneksel, jel tipi ya da homojen jeller olarak bilinen reçineler süspansiyon polimerizasyonu kullanılarak stiren (S) ve divinilbenzenin (DVB) serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. S-DVB kopolimeri ilk defa 1935’te Staudinger ve Huseman tarafından üretilmiştir [57]. S-DVB ile yapılan çalışmalarda mikrogözenekli yapıda polimerler elde edilebilmektedir. Çapraz bağlanma derecesi DVB miktarına bağlıdır ve bu da gözenek­in büyüklüğünü belirlemektedir. Gözenek büyüklüğünü artırmak için çapraz bağlanma derecesi azaltılırsa polimerin fiziksel kararlılığının azaldığı ve bu polimerlerin yüksek basınçlarda dayanıksız olduğu

gözenlenmiştir. Ayrıca gözenek büyüklük dağılımlarının oldukça uniform ve gözenek çapının 30 Å'dan az olduğu belirlenmiştir.

1950'lerin sonlarına doğru, kuru halde gözenekli bir yapıya sahip çapraz bağlı polistirenden oluşan yeni bir polimerizasyon tekniği keşfedilmiştir. Bu teknik, monomer karışımında çözülebilen fakat kopolimer için zayıf bir çözücü olan inert bir madde varlığında (seyreltici) S-DVB monomer karışımının süspansiyon polimerizasyonunu kapsamaktadır. Polimerizasyon sonrasında seyreltici, yüksek çapraz bağlı kopolimer ağ yapıdan uzaklaştırılmakta ve yeterli mekanik dayanıklılığa sahip gözenekli bir yapı oluşmaktadır [55]. Ağ yapıdan seyrelticinin uzaklaştırılmasıyla camsı halde 10 Å-1 µm büyüklüğünde gözenekler elde edilmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, inert seyrelticinin gözenek yapıcı ajan gibi davrandığı ve çapraz bağlı maddenin gözenek yapısının oluşumunda önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. Bu yeni materyaller makrogözenekli ya da makroretiküler polimer ağlar olarak adlandırılmaktadır [55]. Bütün ticari makrogözenekli polimerler DVB ile çapraz bağlı stirenden oluşmakla birlikte akrilat ve metakrilatların makrogözenekli polimerleri de yapılmaktadır. Polimerizasyon sistemlerinde seyreltici olarak, çeşitli çözücüler ya da inert lineer polimerler kullanılabilir.

### **3.10 Akrilamid Polimerlerinin Çözeltideki Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Serbest radikaller varlığında, monomer olarak, akrilamid oldukça hızlı ve yüksek molekül ağırlıklı polimerik ürünler verir. Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak peroksitler, azo bileşikleri, redoks çiftleri, fotokimyasal sistemler ve X-ışınları kullanılır.

Sulu çözeltideki vinil polimerizasyonu, esas olarak serbest radikal polimerizasyonuna çok uygun olduğundan genellikle sulu çözeltideki polimerizasyon tercih edilir. Örneğin, %10'luk monomer konsantrasyonu ve %1'lik peroksit başlatıcı varlığında çözeltideki polimerizasyon 90°C'de 2 saatte tamamlanır. Monomer konsantrasyonu %10'nun üzerinde çıktığında yan ürünler meydana gelebilir. Bu yüzden konsantrasyon bu değerin altında tutulur. Elde edilen polimerler, aseton veya metanol ile çöktürülür. Sıcaklığın 100°C'nin üzerinde tutulduğu reaksiyonlarda çözünmeyen ürünler elde edilebilir. Çökelti halinde ayrılan polimer süzülerek ortamdan uzaklaştırılır; düşük sıcaklıklarda kurutularak muhafaza edilir.

Akrilamid polimerizasyonunda tercih edilmeyen diğer bir yol ise, akrilamidi çözemeyen organik çözücüler varlığında polimerizasyonu gerçekleştirmektir. Bu halde, polimer kısa sürede çöker ve kurutma problemi ortadan kalkar. Elde edilen polimerin molekül ağırlığının çoğunlukla düşük olması sebebiyle tercih edilmez.

Sulu çözeltide gerçekleştirilen polimerizasyonda redoks katalizörleri kullanılabilir. Peroksidisülfat-bisülfite çiftinin ve demir amonyum sülfatın peroksit ile verdiği polimerizasyon reaksiyonları da bilinen, başlıca örneklerdir. İyonlaştırılan kristaller monomer için olduğu gibi sulu çözeltisi içinde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bazı boyaları içeren akrilamid çözeltileri, UV-ışık altında hızla polimerleşir. Gazdan tümüyle arındırılmış çözeltiler ultrasonik ışınların etkisiyle yüksek molekül ağırlıklı polimerler verirler. Akrilamid kolay polimerize olan bir monomer olduğundan tüm radikal kaynakları rahatlıkla kullanılabilir.

Serbest radikal polimerizasyonunun başlama, ilerleme, sonlanma aşamalarıyla gerçekleşen mekanizmasının hız sabitleri 25°C’de aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$k_p = 1,80 \cdot 10^4 \text{ lt.mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \text{ (zincir büyümesi için)}$$

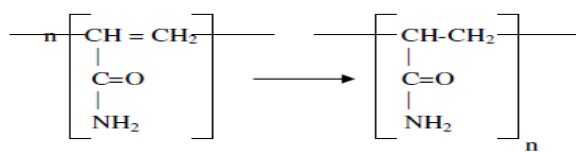
$$k_t = 1,45 \cdot 10^7 \text{ lt.mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \text{ (zincir sonlaması için)}$$

$$k_{tm} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ lt.mol}^{-1} \cdot \text{sn}^{-1} \text{ (monomere transfer için)}$$

$k_p/k_t$  oldukça düşüktür, bu da  $k_p$ ’nin oldukça küçük olduğu anlamına gelir ki, buradan monomer olarak akrilamidin diğer monomerlerden daha az başlatıcı konsantrasyonlarında bile kolaylıkla polimerize olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu oran polimerizasyonun oldukça hızlı, zincirin uzun, dolayısıyla molekül ağırlığının oldukça yüksek olduğunu gösterir.

Molekül ağırlığı ayarı; merkaptanlar, alkoller veya diğer transfer maddeleri ile yapılabilir. Organik tuzlardan bazıları bu konuda oldukça etkilidir.

Akrilamidin önemli özelliklerinden birisi, oldukça yüksek molekül ağırlıklı, çözünebilen polimerler vermeye yatkınlığıdır. En basit şekilde polimerizasyon reaksiyonunun denklemi Eşitlik (3.7) aşağıdaki gibidir.



(3.7)

### 3.10.1 Akrlamid Polimerlerinin Özellikleri

Poli(akrlamid), baş-kuyruk yapısında düz bir polimerdir. N-substitue türevlerin büyük oranda kristallendiği varsayılır.

Poli(akrlamid) sulu çözeltideki kullanımlarının yoğunluğu, katı polimerin mekanik ve elektriksel özellikleri konusunda bilgi edinilmesini zorlaştırmaktadır. Sert cam gibi, 200°C'nin üstünde yumuşayan katılardır. Filmleri, pirollerin veya polietilen oksid türevlerinin birleşmesi ile bir dereceye kadar plastikleşebilir, kopolimerizasyon ile ya da kimyasal iyileştirmelerle daha iyi sonuçlara ulaşılabilir.

Akrlamid; sert ve kırılğan polimerlerden yumuşak ve yapışkan polimerlere kadar uzanan yelpazede polimerler oluşturur. Molekül ağırlıkları düşük olan polimerleri daha düşük sıcaklıkta erir ve daha kolay çözünürler.

Poli(akrlamid) bazı asitler (asetik, akrilik, laktik, klorlanmış asetik asitler), bazı hidroksi bileşikler (etilen, glikol, gliserol), bazı azot bileşikler (formamid) ve erimiş üre hariç hiçbir organik çözücüde çözünmez.

Poli(akrlamid), sulu süspansiyondaki çok ince katı parçacıkları etkin bir biçimde çöktürür. Bu özelliğinden dolayı, hızlı çökelmeye neden olan çok seyreltik çözeltileri kullanılır. Özellikle maden filizleri, metal tanecikleri, kanalizasyon ve endüstriyel atıkların inceleme ve değerlendirilmesinde geniş bir kullanıma sahiptir.

Akrlamid polimerlerinin çoğu zehirli değildir, ancak polimerik üründe reaksiyona girmeden kalan monomer miktarının zehir etkisi gösterebilecek dozda olması, farklı sonuçlara yol açar. %0,2'den daha az akrilamid içeren poliakrlamid, toksik etki gösteremeyeceğinden gıda ambalajlamada kullanılabilir.

Poli(akrlamid); katkı maddesi olarak, deri sanayiide, reçinelerin kaplanması, diş hekimliğinde dolgu maddesi olarak, emülsiyon stabilizasyonu için, atıksuların temizlenmesinde, saç spreylerinde, iyon değiştirici reçine olarak, kağıt yapımında katkı maddesi olarak, fotoğraf filmleri yapımında, poliester film yapımında, matbaacılıkta baskı pastası yapımında, traş kremlerinde, tekstil endüstrisinde, kalınlaştırıcı madde olarak, süspansiyon yapımlarında kullanılmaktadır [59], [60].

### 3.11 Literatürde Gözenekli Jellerin Gözenekli Yapısına Çeşitli Ajanların Etkisi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Çaykara vd. [61], gözenek oluşturuıcı ajan olarak poli(etilen glikol)'ün üç farklı molekül ağırlığında, makrogözenekli poli(akrilamid) hidrojjellerini sentezlemiş, bu polimerlerin şişme ve büzülme hareketlerini incelemiştir. SEM görüntüleri, hidrojjellerin makrogözenekli ağ yapısının, polimerizasyon reaksiyonu boyunca PEG'in farklı molekül ağırlıklarının uygulanmasıyla ayarlanabileceğini göstermiştir. PEG-modifiye hidrojjellerin şişme-büzülme oranlarının PEG miktarındaki hafifçe bir değişimden etkilendiği görülmüştür. Şişme oranı çalışmaları ile SEM görüntüleri PEG-modifiye hidrojjellerin, geleneksel yöntemle hazırlanan polimerlere göre daha çok gözenek yapısına ve daha yüksek şişme oranına sahip olduğunu göstermiştir. Ancak bu polimerlerin mekanik gücünün geleneksel yöntemle sentezlenen polimerlere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. P(AAm)'in, makromoleküler aktif ajanların kontrollü serbest salınımında potansiyel uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve Zhuo [62], poli(N-izopropilakrilamid) p(NIPAAm) hidrojjelini, çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid (BIS) varlığında, gözenekleştirici madde poli(etilen glikol) 400 PEG (400) kullanarak sentezlemiştir. Başlatıcı-hızlandırıcı çifti olarak amonyum persülfat (APS)-tetrametiletildiamin (TEMED), çözücü olarak ise saf su kullanılmıştır. Sentezlenen jellerin sıcaklığa duyarlılığı ve büzülme hızları incelenmiştir. Ayrıca PEG (400) miktarının şişme oranına ve şişme hızına etkisi araştırılmıştır. Çalışmada gözenekleştirici madde miktarının artmasının, hidrojjellerin şişme oranını ve büzülme hızını artırdığı tespit edilmiştir. Deneylerde; 25 °C'de 100 mg (NIPAAm), 0.2 ml PEG kullanıldığında şişme oranı 22, 0.8 ml PEG kullanıldığında ise 82 olarak hesaplanmıştır.

Chen ve Park [63], gözenek oluşturuıcı ajan olarak NaHCO<sub>3</sub> varlığında, gözenek büyüklükleri 100 µm ve daha büyük süper gözenekli hidrojjelleri; N-izopropil-akrilamid (NIPAAm) ve akrilamid (AAm) kullanarak sentezlemiştir. Süpergözenekli hidrojjeller; gaz baloncuklarının çıkışı ve monomerlerin çapraz bağlanma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Gözenekli hidrojjellerin gözeneklerinin her biri, bir diğer gözeneğe açık kapiler kanalları oluşturarak bağlanmıştır ve bu hidrojjellerin çevre sıcaklıklarında değişim olması durumunda hızlı cevap verdikleri gözlenmiştir. Bu hidrojjellerin dıştan gelen uyarılara, geleneksel metotla hazırlanmış hidrojjellere göre binlerce kat hızlı tepki verdiği tespit edilmiştir. Süpergözenekli hidrojjellerin hızlı cevap vermesinin su

moleküllerinin geniş kapiler kanallar boyunca hızlı alımına ya da çıkarılmasına bağlı olduğu belirtilmiştir. Kurumuş süpergözenekli hidrojenlerin denge şişme durumuna birkaç dakika içinde şiştiği gözlenmiştir.

Chern vd. [64], gözenek oluşturuıcı ajan olarak  $\text{NaHCO}_3$  ve karboksimetilselüloz kullanmış; dokuz farklı; iyonik olmayan, katyonik ve anyonik poli(n-izopropilakrilamid) hidrojenleri üretmiştir. Gözenek oluşturuıcı ajan olmadan ve gözenek oluşturuıcı ajan varlığında çalışılmıştır. Sentezlenen hidrojenlerin şişme davranışları incelenmiştir. Sentezlenen hidrojenlerin karakterizasyonu; kuru jel yoğunluk ölçümü, taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve şişme kinetiği ile yapılmıştır. Bütün sonuçlar katyonik hidrojenlerin; anyonik ve iyonik olmayan hidrojenlere göre daha hızlı şişme kinetiğine sahip olduğunu göstermiştir.

Choi vd. [65], ilaç salım sistemi için aljinat boncuklarını hazırlamış, bunun yanı sıra  $\text{CO}_2$  gaz oluşumu ajanlarının etkilerini araştırmıştır. Boncukların hazırlanmasında  $\text{CaCO}_3$  ya da  $\text{NaHCO}_3$  içeren sodyum aljinat çözeltileri kullanılmıştır. Çözelti  $\text{CO}_2$  gaz çıkışı ve jel oluşumu için %10 asetik asit içeren %1'lik  $\text{CaCl}_2$  çözeltisine dökülmüştür. Boncuk büyüklüğü ve yüzme özellikleri üzerinde gaz oluşum ajanlarının etkileri araştırılmıştır. Gaz oluşturuıcı ajanlar arttığında boncuk büyüklüğü ve yüzme özellikleri artmıştır. Boncukların gözenekliliği; ortalama gözenek büyüklüğü, yüzey-kesit yapısı, civa porozimetresi ve taramalı elektron mikroskopu kullanılarak araştırılmıştır.  $\text{NaHCO}_3$ 'ün, gözenekliliği ve gözenek çapını  $\text{CaCO}_3$ 'e göre önemli ölçüde artırdığı belirtilmiştir. Daha sonra, sentezlenen boncuklar ile riboflavinin salıverme özellikleri araştırılmıştır. Riboflavinin tahliye hızı  $\text{NaHCO}_3$  eklemesiyle doğru orantılı artarken,  $\text{CaCO}_3$ 'ün artan ağırlık oranlarının ilaç salınımını hızlandırmadığı belirtilmiştir.

Tamagawa vd. [66], gözeneklerin ve gözenekli jellerin özelliklerini araştırmıştır. Basit bir gözenekli jel sentez metodu önerilmiştir. Geleneksel radikal polimerizasyonu, akrilamid jellerde gözenek oluşumunu artırmıştır. Bunun yanı sıra gözenek büyüklüğü ve sayısını kontrol eden parametreler araştırılmıştır. Gözenek oluşumu; polimerizasyon başlatıcısı (amonyum persülfat) miktarından, polimerizasyon hızlandırıcısı ( $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -tetrametiletilediamin) miktarından ve polimerizasyon sıcaklığından etkilenmiştir. Başlatıcı; gözenek çekirdeği olarak çalışmıştır. Hızlandırıcı ise gözenek büyümesine yardım etmiştir. Geniş gözenek yapısını oluşturmak için sıcaklık kontrolünün en etkin ve en kolay yol olduğu belirtilmiştir. Özellikle jel öncesi çözeltinin  $80^\circ\text{C}$ 'ye ya da  $80^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bir sıcaklığa ısıtılması durumunda gözenek sayısında ve gözenek

büyükliğünde artış olmuştur. Makrogözeneklerin hacim kesrinde artış meydana gelmiştir.

Mahdavinia vd. [67], mikro boyutta kalsiyum karbonat parçacıklarını kullanarak gözenekli poli(akrilamid) hidrojellerini sentezlemiştir. Sentez sonrası kalsiyum karbonatı uzaklaştırmak için asit muamelesi yapılmıştır. Sentezlenen hidrojeller potasyum nitratın tahliyesi için kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan ve redoks başlatıcı olarak sırasıyla metilenbisakrilamid ve amonyum persülfat/sodyum metabisülfid kullanılmıştır. Ürün hidrojellerinin gözenekli yapısı SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Hidrojellerin şişme kinetiği üzerine metilenbisakrilamid konsantrasyonunun ve kalsiyum miktarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar artan metilenbisakrilamid ve kalsiyum karbonat miktarının şişme ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Hidrojeller daha sonra potasyum nitrat yüklemesinde kullanılmıştır. Aktif ajan olarak potasyum nitrat hidrojellere yüklenmiştir ve daha sonra bu aktif ajanın serbest bırakılması araştırılmıştır. Yükleme içeriğinin, metilenbisakrilamid ve kalsiyum karbonat miktarının, hidrojellerden potasyum nitrat serbest bırakılması üzerine etkileri incelenmiştir.

Murali Mohan vd. [68], kimyasal olarak çapraz bağlı poli(akrilamid-ko-maleik asit) hidrojellerinin şişme özelliklerini araştırmıştır. Kimyasal olarak çapraz bağlı poli(akrilamid-ko-maleik asit) [poli(AAm-ko-MA)] hidrojelleri, akrilamid (AAm)'in maleik asit (MA) ile birlikte iki ya da üç fonksiyonel çapraz bağlayıcı ajan kullanarak, amonyum persülfat-N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (APS-TMEDA) redoks-başlatıcı vasıtasıyla eşzamanlı serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Poli(AAm-ko-MA) hidrojellerinin oluşumu IR çalışmaları vasıtasıyla doğrulanmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan N,N'-metilen-bis-akrilamid (MBA)'in ve 2,4,6-trialiloksi-1,3,5-triazin (TATA)'in, şişme/büzülme özellikleri üzerine etkisi detaylı olarak çalışılmıştır. Bununla birlikte poli(akrilamid-ko-maleik asit) hidrojellerinin şişme davranışı üzerine, çapraz bağlayıcının konsantrasyonunun ve başlatıcının etkisi araştırılmıştır. Çeşitli tuzların, şişme kapasitesi üzerine etkisi çalışılmıştır.

Abdel-Azim vd. [69], akrilamid/2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit ve akrilik asit/2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asitten oluşan hidrojeller sentezlemiştir. Bu ürünlerin şişme özellikleri üzerine çapraz bağlayıcının ve mol oranının etkileri incelenmiştir.

Murali Mohan vd. [70], akrilamid-sodyum metakrilat süperabsorban kopolimerlerini sentezlemiştir. Kopolimerlerin karakterizasyonu yapılmış ve şişme özellikleri üzerinde reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Süperabsorban kopolimerler (SAP); akrilamidi (AAM) ve sodyum metakrilatı (NMA) baz alarak, sulu çözelti içinde amonyum persülfat (APS) ve N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TMEDA) kullanarak oda sıcaklığında eşzamanlı serbest radikal polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Akrilamidin ve çapraz bağlayıcı olarak 1,4-bütandiol diakrilat (BDDA)'ın ya da etilenglikol dimetkrilat (EGDMA)'ın sabit konsantrasyonunda NMA değiştirilerek sekiz farklı kopolimer sentezlenmiştir. Akrilamid-sodyum metakrilat (AAM-NMA) SAP oluşumu IR spektroskopisiyle doğrulanmıştır. Bütün SAP'lar için 25 °C'de şişme yüzdesi, şişme ve difüzyon kinetik parametreleri (başlangıç şişme ağ sabiti, şişme hız sabiti, maksimum şişme dengesi, ağ yapı sabiti ve difüzyon türü) araştırılmıştır. Şişme hareketi 10-50 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Şişme kapasitesi üzerinde; çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve aktivatör konsantrasyonları araştırılmıştır. Kopolimer ağ yapısı üzerinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonu değişiminin etkisi SEM analizi ile çalışılmıştır. Kopolimerlerin tuz duyarlılığı farklı tuz konsantrasyonlarında incelenmiştir. AAM-NMA-SAP'lar için pH etkisi ve büzülme hızı optimum reaksiyon şartlarında araştırılmıştır.

Lu vd. [71], belli gözenek yapısındaki poli(akrilamid) hidrojenlerini, köpürtme ajanı olarak NaHCO<sub>3</sub> kullanarak ön polimerizasyon tekniği ile sentezlemiştir. Gözenek özellikleri taramalı elektron mikroskopu ve civa intrusion porozimetresi kullanılarak analiz edilmiştir. Ön hazırlamalı hidrojenlerin hücre çapı ca 2 µm olarak ölçülmüştür. Çözünen köpürtme ajanı molekül seviyede dağılmıştır. Ön polimerizasyonun; adım adım küçük tek biçimli hücre yapısından sorumlu olduğu belirtilmiştir. Köpürtme ajanının 0-18%'ye değişmesi ile gözenek hacminin 0.63'ten 3.65 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>'e ve yığın yoğunluğunun 0.48'den 0.28 gcm<sup>-3</sup>'e değiştiği hesaplanmıştır. Ön polimerizasyon vasıtasıyla sentezlenen hidrojenler, geleneksel kesikli metotla hazırlanan hidrojenlere göre yüksek şişme hızı ve şişme oranı sergilemiştir. En yüksek şişme oranı ve şişme hızı köpürtme ajanı konsantrasyonu %12 monomer temel alınca elde edilmiştir.

Şolpan vd. [72], değişik mol oranlarında akrilamid ve akrilik asit içeren hidrojenler sentezlemiştir. Bu ürünlerin su tutma kapasiteleri belirlenmiştir.

### ADSORPSİYON

#### 4.1 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi

Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban (adsorplayıcı) madde, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat (adsorplanan) adı verilir [73].

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katıları ise; aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz [73].

Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorbanın gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [73].

Adsorbanların yüzey alanları  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  ile  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  arasında olabilir. Adsorbanın yıpranmaya karşı direnç ve dayanıklılık gibi mekanik özellikleri olmalıdır. Bunun yanında adsorplanan molekülleri adsorpsiyon alanına hızlı bir şekilde transfer edecek kinetik özellikleri olmalıdır. Pek çok uygulamada adsorban kullandıktan sonra rejenere edilmektedir. Hammaddelerin ve adsorban üretim yöntemlerinin nihai olarak pahalı olmaması gerekir. Çünkü alternatif ayırma prosesleri ile rekabet edebilmelidir.

Adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksişaretlidir. Çünkü sabit sıcaklık ve sabit basınçta olay kendiliğinden olur. Sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisinde daima eksişaretlidir. Denklem (4.1)'de adsorpsiyon entalpisi verilmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4.1)$$

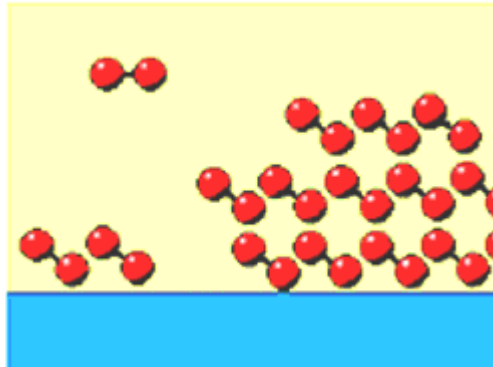
(4.1) eşitliğinde görüldüğü gibi  $\Delta S$  ve  $\Delta G$ 'ye bağlı olan adsorpsiyon entalpisini  $n$  yani adsorpsiyon ısısının da eksişaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksişaretli olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir [73].

## 4.2 Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

### 4.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona Van der Waals adsorpsiyonu da denmektedir [74].



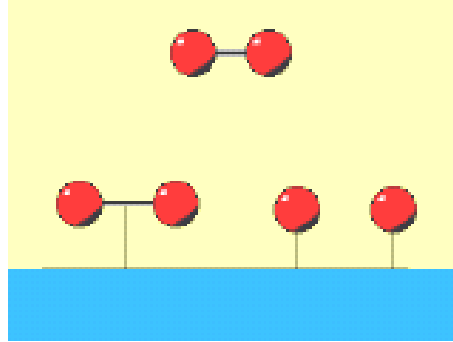
Şekil 4.1 Fiziksel adsorpsiyon [74]

İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır (Şekil 4.1). Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek tabakalar

oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için ortama dışarıdan herhangi bir enerji verilme gereksinimi yoktur.

#### 4.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbant yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbant yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbantın adsorplama kapasitesi bitmiş olur [75].



Şekil 4.2 Kimyasal adsorpsiyon [75]

Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan ilave enerji vermek gerekir. Çizelge 4.1’de ise, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar verilmiştir.

Çizelge 4.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [75]

| Parametre         | Fiziksel Adsorpsiyon                   | Kimyasal Adsorpsiyon                    |
|-------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Adsorban          | Tüm katı maddeler<br>Çözünmüş maddeler | Bazı katı maddeler<br>Çözünmüş maddeler |
| Adsorbat          | Kritik sıcaklık altında bütün gazlar   | Bazı kimyasal reaktif gazlar            |
| Etkin kuvvet      | Van der Waals                          | Kimyasal bağ                            |
| Sıcaklık          | Düşük sıcaklık                         | Yüksek sıcaklık                         |
| Adsorpsiyon ısı   | Düşük                                  | Yüksek                                  |
| Hız               | Çok hızlı                              | Sıcaklığa bağlı olarak değişir          |
| Desorpsiyon       | Yüksek geri dönüşüm                    | Geri dönüşümsüz                         |
| Yüzeyin örtülmesi | Tek ya da çok tabakalı                 | Tek tabakalı                            |

#### 4.2.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimi de iyon değişimidir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

#### 4.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

**Sıcaklık:** Sıcaklık adsorpsiyon prosesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir. Artan sıcaklıklarda adsorbantın por çapı genişlediğinden daha fazla yüzey oluşur ve adsorbatın partiküller arası difüzyon hızı artar [75]. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Bu nedenle sıcaklık azaldıkça, adsorpsiyon artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarının fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı büyüklüğünde olduğu bilinmektedir [74].

**pH:** Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini belirlediğinden adsorbant yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü proton bulunması negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorbant yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır [76]. Çözeltinin pH'ının artmasıyla adsorblanan madde miktarı genel olarak artmakla beraber bazı durumlarda ise azalmaktadır. Bunun nedeni çözeltideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır [77].

**Adsorbanın yapısı:** Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbantın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinde; yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artarken, partikül çapı büyüdükçe verim

azalmaktadır. Adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

**Adsorbatın yapısı:** Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü Lundelius kuralına göre adsorbatı çözeltiden ayırmak zorlaşacaktır [78]. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir, molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır. Dallanmış zincirler düz zincirlerden daha az adsorplanır. Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır [78].

**Çözünmüş Maddelerin Karışımı:** Her türlü atıksuyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atıksudaki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir. Karışım halindeki maddelerden her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır [75].

**Temas Süresi:** Karıştırma adsorbat ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorbatın ve adsorbanın türüne bağlıdır [77]. Adsorbant ile çözeltilinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

#### 4.4 Adsorpsiyon Dengesi

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, sorbantın üzerinde tutulan iyonların konsantrasyonunu bulabilmek için kütle dengesi formülünden faydalanılır [79]. Kütle dengesi formülü Denklem (4.2)'de verilmiştir.

$$q_e m = V * (C_0 - C) \quad (4.2)$$

$q_e$ : adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

$m$ : kullanılan adsorbanın miktarı (g)

$V$ : solüsyonun hacmi (mL)

$C_0$ : solüsyonun ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

$C$ : solüsyonun son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

Çözelti ile dengedeki çapraz bağlı polimer ve çözücü arasında gerçekleşen adsorpsiyon için hesaplanabilecek bir diğer parametre çapraz bağlı polimerin adsorpsiyon yüzdesidir [80]. %Ads aşağıda verilen (4.3) eşitliği ile hesaplanır:

$$\%Ads = (C_b/C) * 100 \quad (4.3)$$

Eşitlikte  $C_b$ ; hidrojel tarafından adsorplanan madde miktarını verir ve  $C_b = C - C_s$  eşitliği ile hesaplanır.

Çözünenlerin, bir sulu faz ve adsorplayıcı arasındaki dağılımları genellikle dağılma katsayısı ile tanımlanabilir [80]. Çözünenin toplam derişimi ve soğurulan türlerin toplam derişimi ile ilişkili olan dağılma katsayısı  $K_d$ , aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

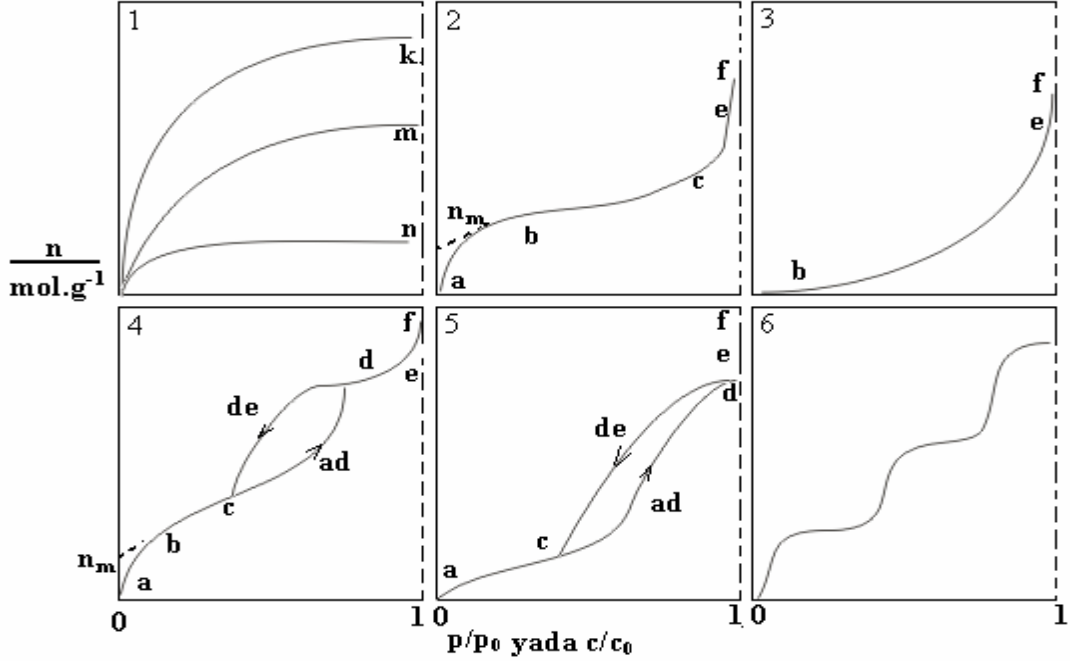
$$K_d = (C_b/C_s) \quad (4.4)$$

Burada  $K_d$ ; dengedeki dağılma katsayısı,  $C_s$ ; çözeltiye ait denge derişimi,  $C_b$ ; çapraz bağlı polimer tarafından adsorplanan çözünenin derişimidir.

#### 4.5 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak,

adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıktaki dengede çözeltide kalan çözünen derişime karşı katı adsorbantın birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir [73].



Şekil 4.3 Adsorpsiyon izotermi [73]

Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.3'te şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $p/p^0$  bağıl denge basıncını,  $c/c^0$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $p^0$  doymuş buhar basıncını,  $c^0$  ise doymuş çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izotermi  $p/p^0$  yerine  $p$  denge basıncı ve  $c/c^0$  yerine de  $c$  denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki  $p/p^0=1$  ya da  $c/c^0=1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izotermi en yaygın rastlanı 1, 2 ve 4 numaralı izotermi 6 karakteristik izoterm tipini sırayla inceleyecek olursak:

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi ise n

eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi  $k$ ,  $n$  ve  $m$  eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin  $b$  noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı  $ef$  boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılır.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin  $ab$  parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon,  $bc$  parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon,  $cd$  parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde de boyunca dolmakta ve  $ef$  boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve makro gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermden de  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [73].

Deneyisel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olabilmektedir. Bu denklemler; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Polonyi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK), De Boer-Lippens (BL), Kiselev, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler, Harkins-Jura (HJ) denklemleridir. Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir [73].

#### **4.5.1 Langmuir İzotermi**

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır [73].

Langmuir izotermi şu kabullere dayalıdır:

- Adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Her aktif merkez ancak bir molekül adsorplar.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim ve rekabet yoktur.
- Adsorpsiyon entalpisi tüm adsorbat molekülleri için eşittir.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur.

Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi Eşitlik (4.5)'te verilmiştir.

$$q_e = \frac{[q_m \cdot K_L \cdot C_e]}{[1 + K_L \cdot C_e]} \quad (4.5)$$

$q_e$ : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_m$ : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g),

$K_L$ : Entalpi ile ilgili Langmuir izoterm sabitini (l/g),

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/l) ifade etmektedir.

Langmuir eşitliğinin lineer formu (4.6) eşitliğinde verilmektedir:

$$C_e/q_e = [1/q_m \cdot K_L] + [C_e/q_m] \quad (4.6)$$

Deneysel olarak elde edilmiş  $C_e$  değerlerine karşılık  $C_e/q_e$  grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi ve eksen kesim noktası Langmuir izoterm sabitlerini verir.  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiğinin; y eksenini kesim noktası  $(1/K_L q_{maks})$  ve eğimi ise  $1/q_{maks}$ 'tır.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

Dağılma sabiti formülü Denklem (4.7)'de verilmiştir:

$$R_L = \frac{1}{[1 + K_L \cdot C_0]} \quad (4.7)$$

$K_L$ : Langmuir sabitini (l/g),

$C_0$ : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimini (mg/l) ifade etmektedir.

$R_L$  değerleri ve izoterm tipleri Çizelge 4.2'de verilmiştir:

Çizelge 4.2  $R_L$  (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri [81]

| $R_L$ değerleri | İzoterm tipi      |
|-----------------|-------------------|
| $R_L > 1$       | Elverişli olmayan |
| $R_L = 1$       | Lineer            |
| $0 < R_L < 1$   | Elverişli         |
| $R_L = 0$       | Tersinmez         |

#### 4.5.2 Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.8)$$

eşitliği verilmiştir. Denklemden:

$q_e$ : Birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/l),

$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesini (l/g),

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

Eşitlik (4.8)'in doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik (4.9) ile verilirse:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.9)$$

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden  $1/n$ , y ekseninin kesim noktasından ise  $\log K_F$  bulunur.  $\log K_F$  ve  $n$  değerlerinin büyük olması; sorbentin, adsorpsiyona eğilimi olduğunu ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

#### 4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, etkin adsorban-adsorplanan temas süresinin bulunmasına imkan vermesinin yanı sıra, adsorpsiyonun hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiğini de açıklar. Adsorpsiyon dört ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta gaz ya da sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına doğru difüzlendir, bu kademe hızlıdır ve hız belirleyici değildir. Fakat adsorbanın bulunduğu fazın hareketsiz olması söz konusu ise, bu basamak en yavaş olur ve adsorpsiyon hızı buna göre belirlenir. İkinci basamakta, film tabakasına ulaşan adsorplanan, burada bulunan durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder, bu hareket ise film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilmektedir. Daha sonraki basamakta, adsorplanan adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler bu da gözenek difüzyonu olarak adlandırılır. Son olarak adsorplanan, adsorbanın gözenek yüzeyinde adsorplanır ve bu basamak adsorpsiyon sürecinin en hızlı aşamasıdır [82]. Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

#### 4.6.1 Birinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Lagergren eşitliği) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4.10)$$

Burada;

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_e$ : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$k_1$ : Adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini ( $dk^{-1}$ ) göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği çizildiğinde, eğimi  $k_1$  ve ordinatı kesim noktası  $\ln q_e$  olan bir doğru elde edilir.

#### 4.6.2 Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (4.11) eşitliğinde gösterildiği gibidir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.11)$$

Burada;

$q_t$ : Farklı  $t$  zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_e$ : Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)'ni ifade etmektedir.

(4.11) eşitliğinde;  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği çizildiğinde, eğimi  $1/q_e$  ve ordinatı kesim noktası  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$  olan bir doğru elde edilir.

#### 4.6.3 Partikül İçi Difüzyon Kinetiği

Partikül içi difüzyon kinetiği (4.12) eşitliğinde gösterildiği gibidir:

$$q_t = k_{id} * t^{(0,5)} \quad (4.12)$$

bu eşitlikte;

$k_{id}$ : Partikül içi difüzyon sabitidir.

$q_t$ 'ye karşılık  $t^{(0,5)}$  grafiğe geçirilirse, doğrunun eğiminden  $k_{id}$  adsorpsiyon sabiti elde edilir.

#### 4.7 Literatürde Boyar Madde Giderimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Şolpan vd. [83], sulu çözeltilerden, poli(akrilamid-ko-akrilik asit) hidrojellerini kullanarak metil violeti gidermiştir. Farklı miktarda akrilik asit içeren akrilamid (AAM)/akrilik asit (AAc) monomer karışımları, hidrojelleri oluşturmak amacıyla  $\gamma$  ışınına maruz bırakılmıştır. 15%, 20%, 30% AAM içeren akrilamid/akrilik asit (AAM/AAc) monomer karışımları 8.0 kGy'ye maruz bırakılmıştır. Şişme difüzyon çalışmaları suda ve metil violet çözeltileri içinde yapılmıştır. Hidrojeller içinde suyun ve metil violetin difüzyonu Fick olmayan karakterde bulunmuştur. Metil violet, adsorpsiyon deneylerinde S-tipi adsorpsiyon özelliği göstermiştir. Poli(AAM-ko-AAc) hidrojel metil violeti adsorplamıştır ancak poli(AAM) hidrojel herhangi bir boyayı adsorplamamıştır.

Şolpan vd. [84], sulu çözeltilerden, poli(akrilamid-ko-akrilik asit) hidrojellerini kullanarak katyonik boyaları uzaklaştırmıştır. Poli(akrilamid-ko-akrilik asit) hidrojelleri

γ radyasyonu ile sentezlenmiştir. Şişme kinetiği çalışmaları, difüzyon çalışmaları ve bazı katyonik boyaların (safranin-O(SO)) ve majenta (M) adsorpsiyonu 8.0 kGy radyasyon altında gerçekleşmiştir. Maksimum şişme oranları su, SO ve M çözeltileri için sırasıyla 2700%, 3500% ve 4000% olarak hesaplanmıştır. Suyun ve katyonik boyaların hidrojeller içindeki difüzyonu Fick olmayan karakterde bulunmuştur. Katyonik boyaların poli(akrilamid-ko-akrilik asit) hidrojellerindeki adsorpsiyonu kesikli adsorpsiyon tekniği ile çalışılmıştır. Adsorpsiyon türü Giles sınıflandırma sistemi içinde Langmuir tipi olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar poli(akrilamid-ko-akrilik asit) hidrojellerinin; su kirleticileri ve katyonik boyalar için adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Wang vd. [85], sulu çözeltilerden poli(akrilik asit-ko-akrilamid)/attapulgitte kompoziti kullanarak metil violet giderimini yapmıştır. Poli(akrilik asit-ko-akrilamid)/attapulgitte çapraz bağlı yapıda sentezlenmiştir. Kompozitin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler örneğin; pH, boya konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi, adsorban miktarı, iyonik güç ve yüzey aktif madde araştırılmıştır. Denge verileri Langmuir izotermine uygun bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1194 mg/g değerine ulaşmıştır. Kinetik çalışmalar sonucu adsorpsiyon işlemi pseudo ikinci derece kinetik modele uymuştur ve desorpsiyon çalışmaları kompozit adsorbanın rejenerasyonunun kolayca yapılabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Üzüm ve Karadağ [86], kimyasal çapraz bağlı polielektrolit AAm/AASS hidrojelleri vasıtasıyla sulu çözeltilerden katyonik tiyazin boya örneği olan Basic Blue 17 giderimini yapmıştır. AAm/AASS; AAm, AASS ve suyun karışımı şeklinde hazırlanmıştır. Sulu çözeltide serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar örneğin; etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA), 1,4 bütandiol dimetakrilat (BDMA) ve trimetiloopropantriakrilat (TMPTA) kullanılmıştır. Basic Blue 17'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu kesikli sorpsiyon tekniğiyle 25<sup>0</sup>C'de çalışılmıştır. Basic Blue 17'nin boya adsorpsiyonu üzerine konsantrasyonunun ve adsorban kütlesinin etkisi araştırılmıştır. Sorpsiyon deneylerinde, Giles sınıflandırma sisteminde C tipi ve L tipi sorpsiyon bulunmuştur. Bir gram AAm/AASS hidrojeli için sorplanan basic blue miktarı 1.96-21.35 µmol olarak hesaplanmıştır.

Armağan vd. [87], üç reaktif azo boyanın (Everzol Black B, Everzol Red 3BS, Everzol Yellow 3RS H/C), iki doğal mineralden adsorpsiyonunun mekanizmasını çalışmıştır.

Parametre olarak; pH, katı konsantrasyonu, karıştırma zamanı ve boya konsantrasyonu kullanılarak azo boyaların sepiyolit ve zeolitten adsorpsiyonu için bir seri kesikli adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Katı konsantrasyonu 0.05 g/ml (5%) alınmıştır. Adsorpsiyonun büyük çoğunluğunun karıştırmanın başlangıcındaki iki saat içinde gerçekleştiği belirtilmiştir. pH ve konsantrasyon gibi uç değişimler hesaba alınarak karıştırma zamanı dört saat olarak belirlenmiştir. Reaktif boyalar için sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi 0.5-1 mg/g olarak hesaplanmıştır. Zeolitin adsorpsiyonu ise negatif adsorpsiyon olarak bulunmuştur.

Turabik [88], sentetik atık suda bulunan basic blue 3'ün, bentonit üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Temas zamanının, başlangıç boya konsantrasyonlarının, adsorban kütlesinin, karıştırma hızının, pH ve adsorpsiyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Bentonitin adsorpsiyon kapasitesi, parçacık büyüklüğünün küçülmesi ve başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Langmuir izotermi gözlenmiştir ve bentonitin adsorpsiyon kapasitesi 75.18 mg/g olarak hesaplanmıştır. Karıştırma hızının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde etkili olmadığı gözlenmiştir. Farklı pH değerleri aynı adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir, pH 12 ise daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

Paulino vd. [89], metilen mavinin (MM) sudan uzaklaştırılmasını; modifiye arap zıncı, poliakrilat ve poliakrilamid ile süperabsorban hidrojel sentezleyerek araştırmıştır. Süperabsorban hidrojel MM adsorpsiyonunda çok iyi adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Süperabsorbanın her gramı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48 mg yani 98% MM uzaklaştırması olarak hesaplanmıştır. Deney parametrelerinden: pH; 8, hidrojel kütlesi; 50 mg, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu; 50 mgL<sup>-1</sup> olarak seçilmiştir. Orange II'nin ayrı olarak hazırlanmış çözeltisinin adsorpsiyonunda ise hidrojel sadece suyu adsorplamıştır. Böylece çözeltideki orange II konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonuna göre 50 kat artmıştır. Diğer bir deneyde orange II ve metilen mavinin sulu karışımı kullanılmıştır. Süperabsorban hidrojel sadece metilen maviyi adsorplamıştır. Metilen mavi, orange II ile karşılaştırıldığında; metilen mavinin süperabsorban hidrojel seçiciliği vasıtasıyla sudan ayrıldığı gözlenmiştir.

Peng vd. [90], nanokil (Laponite(Lap)XLS) içine poli(akrilamid) P(AAm) hidrojel ekleyerek herhangi bir organik çapraz bağlayıcı kullanmadan yerinde polimerizasyon yöntemi ile yeni bir nanokompozit hidrojel sentezlemiştir. P(AAm)/Lap NC hidrojelleri için suyun; şişmeye ve difüzyona ait olan parametreleri hesaplanmıştır. P(AAm)/Lap

NC hidrojenlerinin kristal violet (CV) boyayı adsorplama özellikleri araştırılmıştır. Hidrojelde CV boyasının adsorpsiyonu boya konsantrasyonu arttıkça artmıştır. NC hidrojelindeki kil içeriği arttıkça NC hidrojelinin katyonik boyayı adsorplama kapasitesi artmıştır. CV boyası içeren NC hidrojenleri FT-IR vasıtasıyla karakterize edilmiştir. CV-NC hidrojenleri için sigmoidal bir adsorpsiyon izotermi gözlenmiştir. NC hidrojenlerinin boya adsorpsiyonu üzerine ısı muamelesinin etkileri çalışılmıştır.

Wu vd. [91], gözenekli kserojellerden dört farklı organik boyanın (metil orange, alizarin red S, brilliant blue FCF ve fenol red) adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Kserojellerin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörleri belirlemek için; hidrofobiklik, kserojellerin yapısal özellikleri ve çözelti pH'ı değiştirilmiştir. İki farklı öncü (viniltrioksolan (VTES) ve tetraetoksolan (TEOS)) kalıp ajanı olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile karıştırılarak hidrofobiklik ve yapısal özellikler kontrol edilmiştir. İnorganik ya da kalıplanmamış kserojelin adsorpsiyon kapasitesi, organik/inorganik hibrit kserojel varlığında ya da kalıp hidrojel kullanıldığında tamamen geliştirilmiştir. Çalışılan bütün durumlarda; pH arttıkça, boyalar ve kserojel yüzeyi arasındaki elektrostatik itmeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda artırmak için hem hidrofobik yüzey hem de daha geniş gözenek büyüklüğü/hacmi gerekmiştir.

Jeon vd. [92], alginate/poliaspartat kompozit jel boncukları kullanarak bazı bazik boyaların örneğin metilen mavi, malaşit yeşili ve metil orange adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon 25<sup>0</sup>C'de kesikli sorpsiyon tekniği kullanarak incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine CaCl<sub>2</sub>'nin ve boya konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. S tipi adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. S tipi adsorpsiyon izotermi zayıf çözünenkati etkileşiminin özelliğini belirtmiştir. Bu sistem içindeki katyonik boyaların etkin adsorpsiyonu için boya molekülü ve jel matriksi arasındaki iyonik etkileşimin sorumlu olduğu belirtilmiştir.

Hammed vd. [93], metilen mavisinin bambu ağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemiştir. Derişimleri 100-500 arasında değişen 200 ml boya çözeltileri kullanılmıştır. Boya çözeltilerine 150 µm paçacık boyutunda 0. 2 g aktif karbon eklenmiş ve adsorpsiyon dengeye ulaşana kadar 30°C'de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin sonucunda bambudan elde edilen aktif karbonun geniş bir konsantrasyon aralığında metilen mavisinin gideriminde etkili bir biçimde kullanılabileceği gözlemlenmiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454.2 mg/g

olduğu hesaplanmıştır. Deneysel alışmalar sonucunda denge verileri Langmuir izotermine uygun çıkmıştır.

## BÖLÜM 5

---

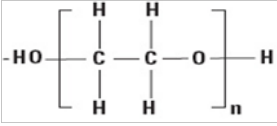
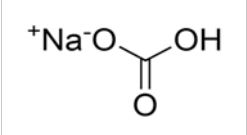
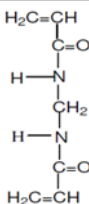
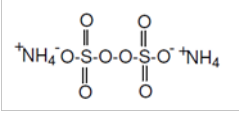
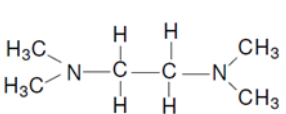
### DENEYSEL ALIşMALAR

Bu çalışmanın amacı; gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojelleri sentezleyerek, şişme kinetiklerinin incelenmesi ve sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesidir. Gözenekli P(AAm) hidrojellerinin sentezlenmesinde beş ayrı kütle yüzdesinde polietilen glikol [PEG(400), PEG(1000), PEG(3400), PEG(6000)] ve beş ayrı kütle yüzdesinde NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturucu ajanlar kullanılmıştır. Bu amaçla çalışma; literatür incelemesi doğrultusunda seçilen oranlarda hazırlanan hidrojellerin üretilmesi, karakterize edilmesi, farklı gözenek oluşturucu ajanların gözenekli yapıya etkisininin araştırılması, su teknolojisindeki katyonik kirleticilerden olan metilen mavisinin giderilmesi amacıyla üretilen adsorbanların deneysel olarak giderme işlemlerinde incelenmesi ve kesikli çalışma yönteminin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları için ilgili izoterm modellerinin incelenerek, uygun izoterm modelinin önerilmesi ve seçilen konsantrasyonlarda adsorpsiyon kinetik çalışmalarıyla reaksiyonun derecesini belirleme aşamalarını kapsayacaktır.

## 5.1 Deneyisel Olarak Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidrojellerinin Üretimi

### 5.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 5.1 Polimer sentezi deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

| Kimyasalın Adı                          | Kimyasalın Formülü                                                                  | Molekül Kütlesi (g/mol) | Firma            |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
| Akrilamit (AAm)                         | $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$                                                | 71.08                   | Merck-Schuchardt |
| Polietilen glikol                       |  | 400,1000,3400,6000      | Merck-Schuchardt |
| $\text{NaHCO}_3$ (sodyum bikarbonat)    |  | 84.006                  | Merck-Schuchardt |
| N,N'-metilen bis akrilamit (BAAm)       |  | 154.2                   | Merck-Schuchardt |
| Amonyumpersülfat (APS)                  |  | 228                     | Riedel-de Haen   |
| N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin TEMED |  | 116.2                   | Sigma            |

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm pipet, beher ve erlenler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

### 5.1.2 Kullanılan Cihazlar

- Terazı (AND)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Etüv (Binder ED115)
- Su banyosu (PolyScience)
- Mikro pipet (Eppendorf)
- FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One)
- SEM (JEOL JSM-5410LV)

### 5.1.3 Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretimi

Gözenekli polimer jeller ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla aynı koşullarda, aynı yardımcı kimyasal maddeler ve çapraz bağlayıcı kullanarak, gözeneksiz çapraz bağlı P(AAm) hidrojeller sentezlenmiştir.

Gözeneksiz poli(akrilamid) P(AAm) jelleri; 0.5 g akrilamid (AAm) monomeri ile AAm'in %10'u oranında (0.05 g) çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bis akrilamid (BAAm)'in, 4 ml sulu çözeltide, AAm'in %0.2'si oranında (0.001 g) başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve hızlandırıcı yani katalizör olarak 13 µl N,N,N',N'-tetrametiletildiamin (TEMED) ile polimerleştirilmesi sonucu üretilmiştir.

Gözenekli jeller ise; AAm, BAAM, APS, TEMED ve su miktarları gözeneksiz polimerde kullanılan miktarlar aynı oranda alınarak, gözenek oluşturuıcı ajan türünün ve miktarının değişimiyle çapraz bağlı hidrojel yapının özelliklerinin nasıl değiştiğini araştırabilmek amacıyla, değişen molekül ağırlıklarında (400, 1000, 3400 ve 6000 g/mol) polietilen glikol (PEG) ve sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) gözenek oluşturuıcı ajanlar ilave edilerek sentezlenmiştir. Gözenek oluşturuıcı ajanlar ile polimer üretiminde, AAm baz alınarak AAm'in %0'ı (0 g), %0.2'si (0.0010 g), %0.5'i (0.0025 g), %1'i (0.005 g), %5'i (0.025 g) ve %10'u (0.05 g) oranlarında olmak üzere gözenek

oluşturucu ajanın beş farklı kütle kesrinde polimerler sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturucu ajan ile hazırlanan jelle ise  $\text{NaHCO}_3$ 'ın çözünmesi ve gaz çıkışının sağlanması amacıyla  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ilave edilmiştir.  $25^\circ\text{C}$  oda sıcaklığında çözeltiler hazırlanmış, elde edilen çözeltiler ayrı ayrı çapı 0.5 cm olan cam deney tüplerine boşaltıldıktan sonra cam deney tüpünün ucu plastik bir tıpa ile kapatılmıştır. Tıpa ya iki tane iğne batırılmış bu iğnelerden birinden 1 dakika boyunca azot gazı girişi sağlanmış, diğer iğneden ise polimerleşme reaksiyonu boyunca  $\text{CO}_2$  gazı ile hava kabarcıklarının çıkışı sağlanarak çözelti su banyosunda oda sıcaklığında bir saat süreyle jelleşmeye bırakılmıştır.

Sentezlenen hidrojeller cam deney tüpleri kırılarak çıkarılmış ve polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaşması için su içerisinde 24 saat bekletilmiştir.  $\text{NaHCO}_3$  ile sentezlenen hidrojeller ise safsızlıklarının tamamen uzaklaştırılması için ek olarak 24 saat de metanol çözeltisinde bekletilmiştir. Belirtilen süreler sonunda su ve su, metanol içerisinden alınan hidrojeller yaklaşık 5-6 mm boyunda kesilmiştir. Bu hidrojeller önce oda sıcaklığında daha sonra  $40^\circ\text{C}$  vakum etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Sentezlenen hidrojeller, hava ile olan etkileşimi önlemek için cam şişelere konulup vakum desikatöründe saklanmıştır.

## **5.2 Numunelerin Karakterizasyonu**

### **5.2.1 FT-IR Analizi**

Sentezlenen numunelerin FT-IR analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR cihazında yapılmıştır.

### **5.2.2 SEM Analizi**

Sentezlenen numunelerin SEM analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan JEOL JSM-5410LV markalı cihazda yapılmıştır.

### **5.2.3 Kütlece Şişme Deneyleri**

Gözenekli ve gözeneksiz çapraz bağlı P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiklerini incelemek amacıyla oda sıcaklığında dinamik şişme testleri uygulanmıştır. Şişme

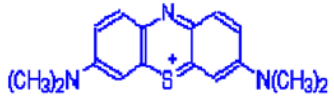
testlerinde gözenekli yapının, gözenek oluşturuju ajan türünün ve miktarının şişme kinetiğı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen veriler yardımıyla şişme kinetiğı ve difüzyon mekanizması ile ilgili parametreler hesaplanmıştır.

Gözenekli ve gözeneksiz çapraz bağılı P(AAm) hidrojellerinin kuru kütleleri  $\pm 0.0001$  duyarlılıkta tartım yapan terazide 0.4 g olarak tartılmıştır. Tartılan hidrojeller, içerisinde 100 ml saf su bulunan beherlere bırakılmıştır. Hidrojellerin konulma zamanı  $t=0$  dakika olarak alınmıştır. Belirli zaman aralıklarında içinde saf su bulunan beherlerden alınan hidrojellerin yüzeyindeki su hafifçe kurulandıktan sonra tartılmış ve kütle artışları izlenmiştir. Şişmesi izlenen jel örneklerinde belli bir süre sonra değişmeyen kütle değerleri görülmüş, denge şişme değerine eriştiğı varsayılarak deney sonlandırılmıştır.

### 5.3 Adsorpsiyon Deneyleri

#### 5.3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 5.2 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddenin özellikleri

| Kimyasalın Adı | Kimyasalın Formülü                                                                  | Molekül Kütlesi (g/mol) | Firma            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
| Metilen Mavi   |  | 373,9                   | Merck-Schuchardt |

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Merck markalı ve analitik saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm pipetler, balon jojeler, beherler ve erlenler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

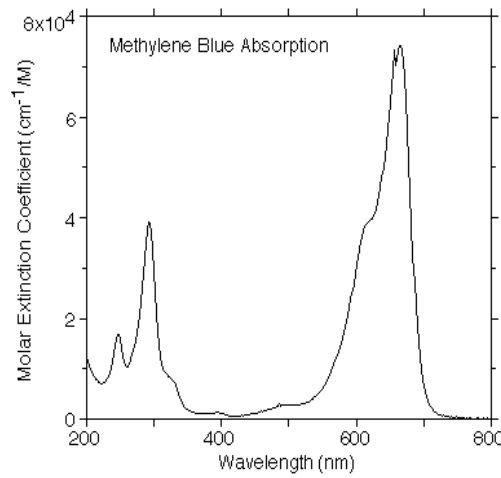
#### 5.3.2 Kullanılan Cihazlar

- Terazi (AND)
- Çalkalayıcı (Yellow Line)
- Destile su cihazı (GFL 2001/2)
- Ultraviyole Spektrofotometresi (UV-Vis) (WTW Photolab)

#### 5.3.3 Adsorpsiyon Deneyleri için Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Metilen mavisi boyar madde numunelerinin kalibrasyon grafiğini oluşturabilmek için UV Spektrofotometre ile çözeltilerin absorbans değerleri okunmuştur.

Numuneler spektrofotometrenin özel cam küvetlerine konulmuştur. Spektrofotometrik yöntem ile ölçülecek numuneye ışık göndererek çözeltinin ışığı absorplama derecesi ölçülmüştür. Ölçüm öncesi metilen mavisinin dalga boyu nm cinsinden cihaza girilmiştir. Metilen mavisinin UV spektrofotometre ile yapılan analizinden maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyu literatüre göre 665 nm olarak belirlenmiştir [94]. Metilen mavisinin absorpsiyonunun UV spektrumu Şekil 5.1’de sunulmuştur.



Şekil 5.1 Metilen mavisinin absorpsiyonunun UV spektrumu [94]

Öncelikle destile su ile cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Sonra numuneler teker teker cam küvetlerin içinde cihazın bölmesine yerleştirilmiş ve ölçüm yapılmıştır. 500 mg/l metilen mavisi stok boya çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (12.5, 25, 50, 75 ve 100 mg/l) boya çözeltileri UV spektrofotometreye okutulmuş ve absorbans-boya konsantrasyonu kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Çizilen kalibrasyon eğrisi Ek A’da verilmiştir. Bu grafik yardımıyla spektrofotometreye okutulan değerler; absorbans değerinden, boya konsantrasyonu değeri olan mg/l cinsine çevrilmiştir. Cihazdan alınan veriler, çözeltide kalan metilen mavisi konsantrasyonunu vermiştir. Metilen mavisinin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu da bilindiği için hidrojel tarafından adsorplanmış metilen mavisi konsantrasyonu da buradan hesaplanmıştır.

#### **5.3.4 Çözeltinin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi**

Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojelleriyle metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderilmesi, adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi, bunların birbirleriyle kıyaslanmaları amacıyla çözeltinin farklı başlangıç boyar madde konsantrasyon değerlerinde çalışılmıştır. Kesikli çalışma metodu uygulanmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonları; 15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l olan metilen mavisi çözeltileri 500 mg/l'lik stok metilen mavisi boya çözeltileri seyreltilerek hazırlanmıştır. Erlenlere 0,1 g hidrojel ve 50 ml metilen mavisi çözeltisi konulmuştur. Ağzıları kapalı olan erlenler, her deney serisi için karıştırıcıya yerleştirilmiş, 25 °C sıcaklıkta ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde 42 saat karıştırılarak adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma anından itibaren belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde analizi yapılmıştır. Numunelerin adsorpsiyon değerleri UV spektrofotometre ile belirlenmiş ve adsorpsiyon deneylerine değişmeyen absorbans değerleri elde edilene kadar devam edilmiştir.

#### **5.3.5 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi**

Metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltilerden gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinden giderim kapasitelerinin karşılaştırılması amacıyla farklı temas sürelerinde çalışılmıştır. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılmasında kesikli çalışma metodu uygulanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 90 mg/l olan metilen mavisi çözeltileri 500 mg/l'lik stok metilen mavisi boya çözeltileri seyreltilerek hazırlanmıştır. Erlenlerin her birinin içine 0,1 g hidrojel ve 50 ml metilen mavisi çözeltisi konulmuştur. Ağzıları kapalı olan erlenler, her deney serisi için karıştırıcıya yerleştirilmiş, 25 °C sıcaklıkta ve karıştırma hızı 250 rpm'de sabit kalacak şekilde 42 saat karıştırılarak adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde analizi yapılmıştır. Numunelerin adsorpsiyon değerleri UV spektrofotometre ile belirlenmiş ve adsorpsiyon deneylerine değişmeyen absorbans değerleri elde edilene kadar devam edilmiştir.

#### **5.3.6 İzoterm Çalışmaları**

İzoterm çalışmaları, Bölüm 5, "5.3.4" kısmında yapılan deney sonucu elde edilen veriler kullanılarak yapılmıştır.

### **5.3.7 Kinetik Çalışmalar**

Kinetik çalışmaları, Bölüm 5, “5.3.5” kısmında yapılan deney sonucu elde edilen veriler kullanılarak yapılmıştır.

## **BÖLÜM 6**

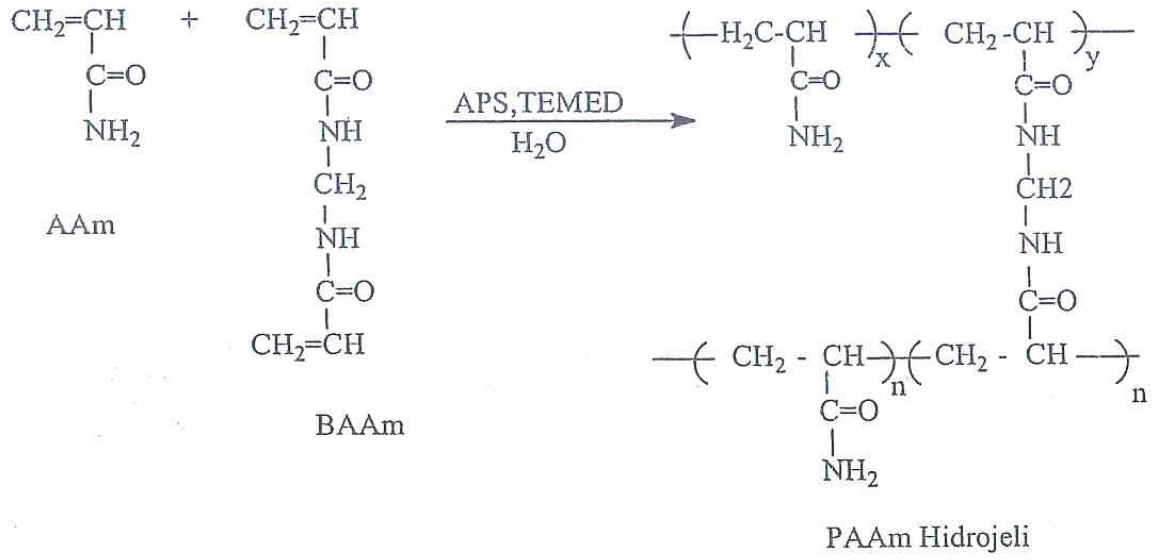
---

### **DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

#### **6.1 Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretimi**

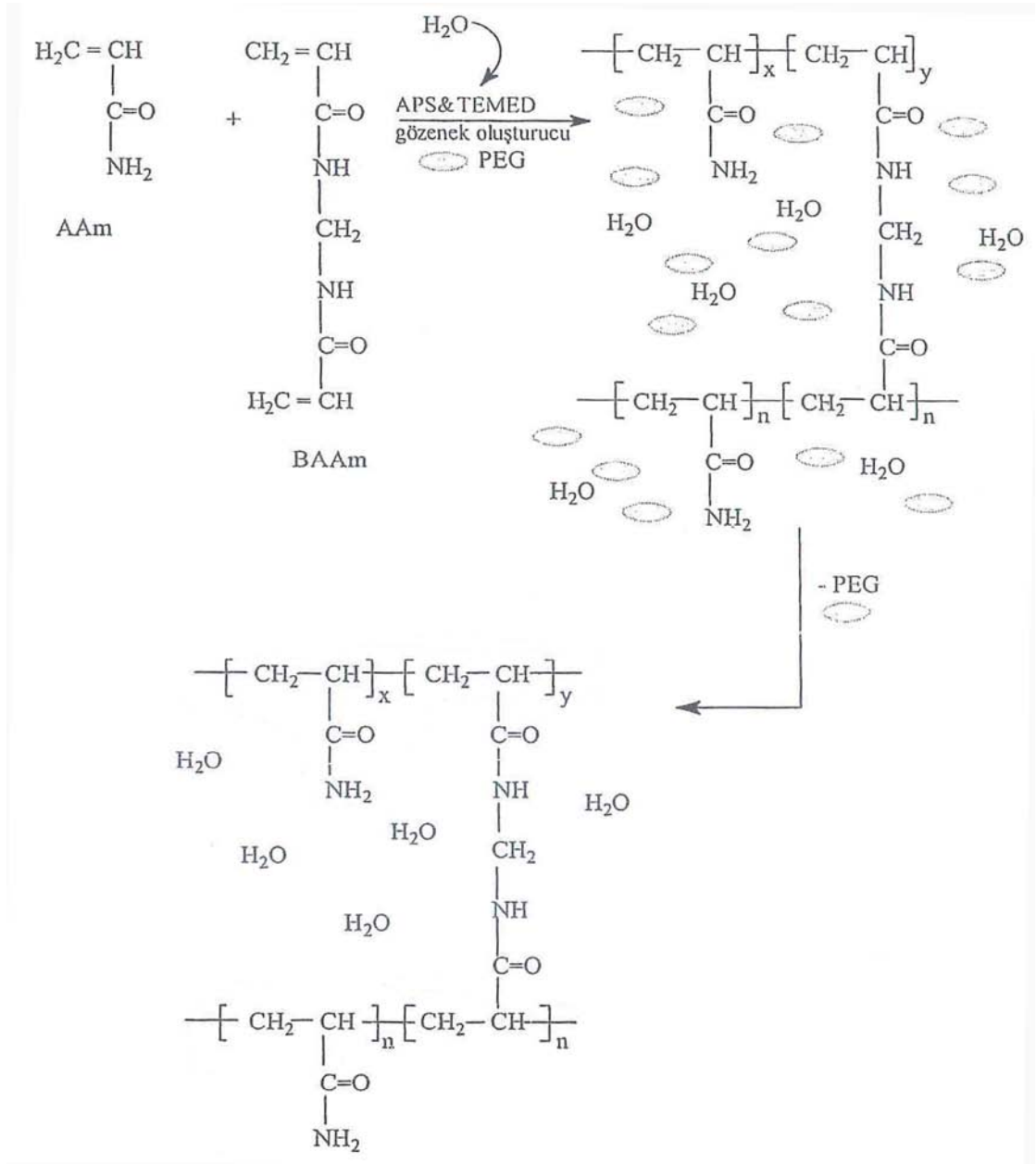
##### **6.1.1 Gözenekli ve Gözeneksiz P(AAm) Hidojellerinin Üretiminde Olası Polimerizasyon Reaksiyon Mekanizmaları**

Şekil 6.1’de, gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin olası polimerizasyon reaksiyon mekanizması verilmiştir.



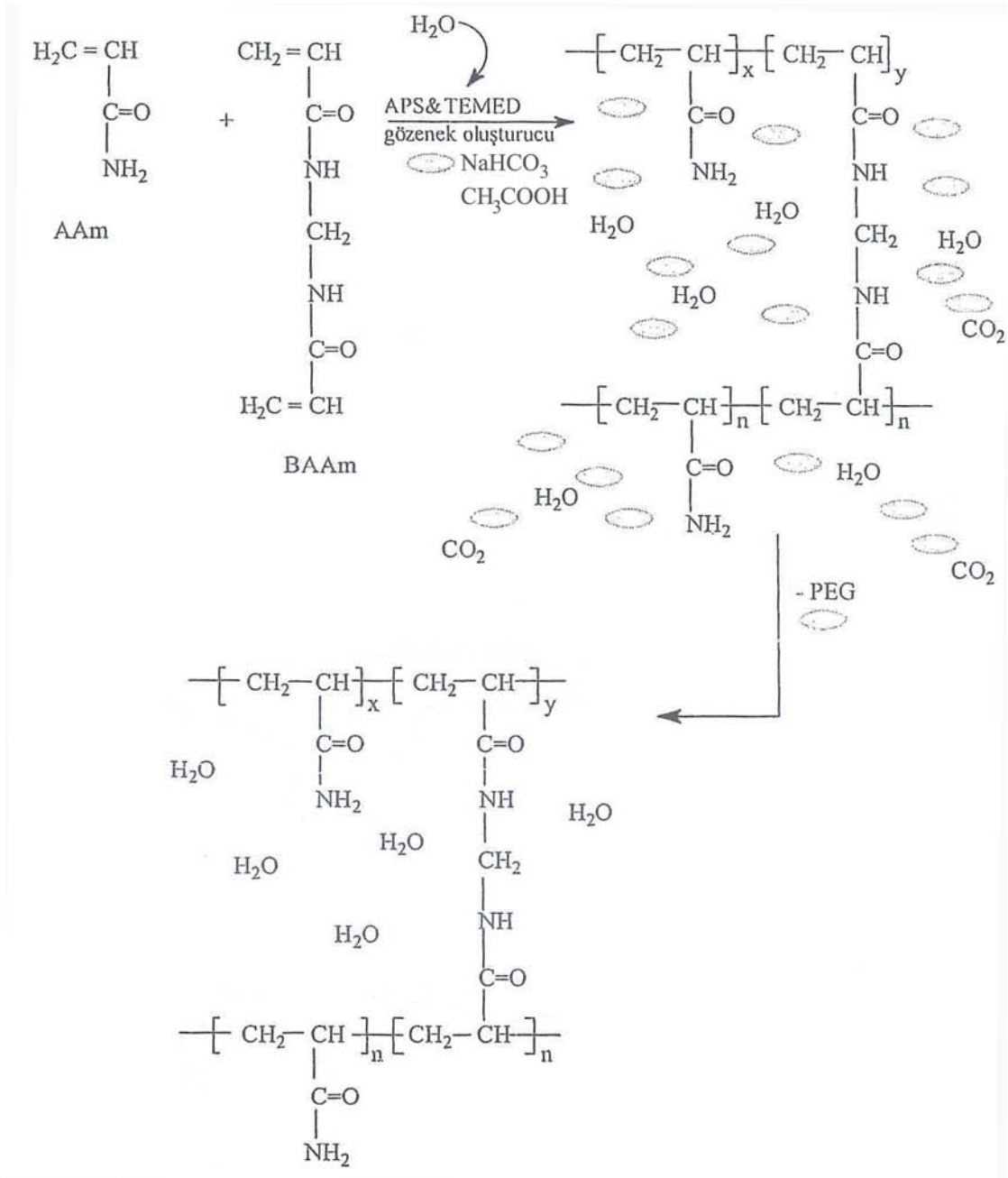
Şekil 6.1 Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin olası polimerizasyon reaksiyon mekanizması

Şekil 6.2’de, PEG ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojellerinin olası reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 6.2 PEG ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojenlerinin olası reaksiyon mekanizması

Şekil 6.3'te,  $\text{NaHCO}_3$  ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojenlerinin olası reaksiyon mekanizması verilmiştir.



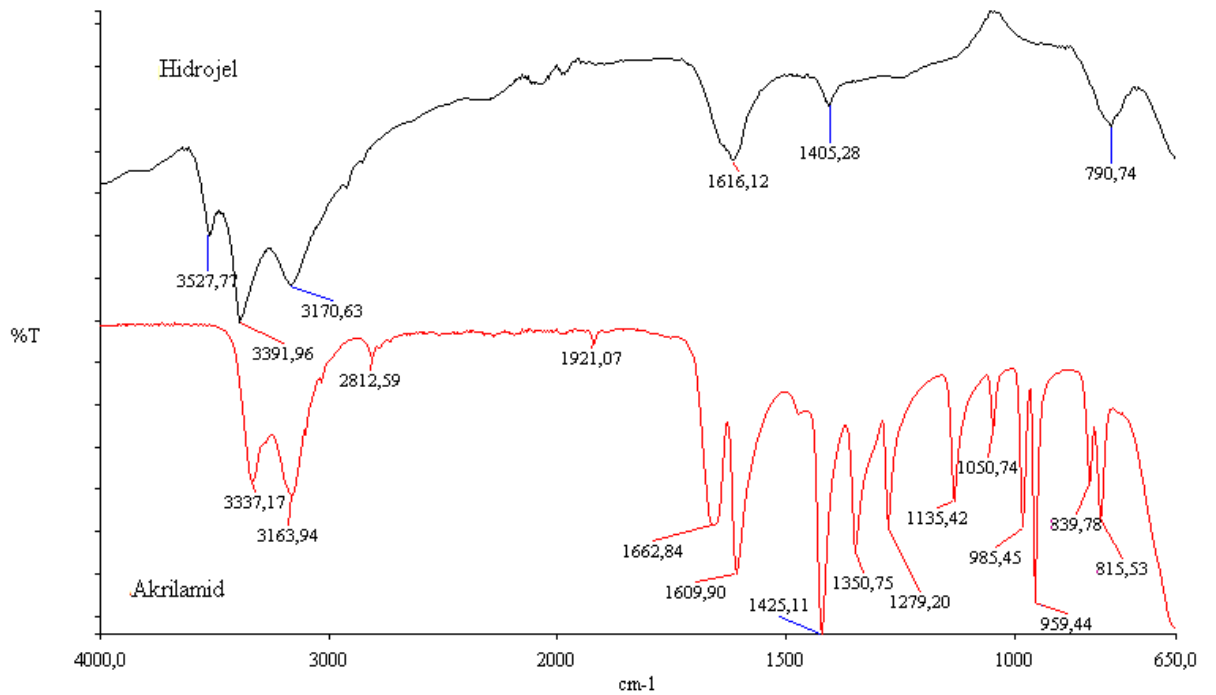
Şekil 6.3  $\text{NaHCO}_3$  ile sentezlenen gözenekli P(AAm) hidrojenlerinin olası reaksiyon mekanizması

## 6.2 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları

### 6.2.1 FT-IR Analizi

Hazırlanan hidrojellerin kimyasal olarak yapısını aydınlatmak için gerekli spektroskopik incelemeler FT-IR analizi ile yapılmıştır. PEG gözenek oluşturucular hidrojele fiziksel olarak etki ettiğinden tek bir hidrojel ile AAm monomerinin FT-IR spektrumu alınıp incelenmiştir.  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturucusu varlığında sentezlenen hidrojellerin aşırı derecede kristal yapıda olmasından dolayı FT-IR analizleri gerçekleştirilememiştir.

PEG gözenek oluşturucu ajan ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ve akrilamid monomerine ait FT-IR spektrumu Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4 PEG ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ve akrilamide ait FT-IR spektrumu

Şekil 6.4 incelendiğinde,  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 'den sonra, akrilamide PEG'in eklenmesi ile derinliği daha da artan bir band gözlenmektedir. Bu pik, eterdeki  $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  arasında görülen karakteristik alifatik eter bağı ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) karakterize eden bağ gerilimidir [95].

$1616 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş band, yapıda hidrojen bağı yapan  $\text{NH}_2$  gruplarının varlığı ile ilgilidir [95].

$1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  arası bandlar  $\text{CH}_2$  gruplarının varlığı ile ilgilidir [95].

$2400\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ise C-H gerilme titreşimleri izlenmektedir [95].

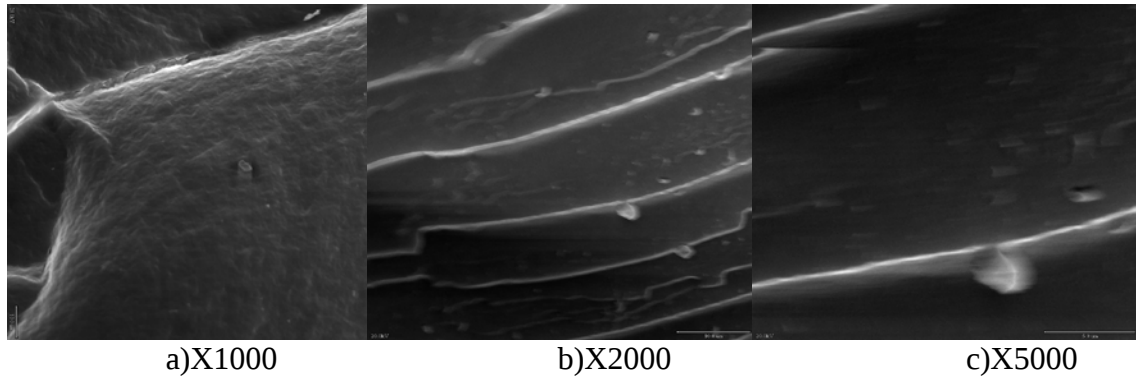
3160-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki geniş bandın,  $\text{NH}_2$  gerilmesine ait titreşim olduğu görülmektedir [95].

1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  arası C-N gerilme titreşimidir. 1300  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde alifatik CH bulunmaktadır ve 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde de C=C gerilmesi görülmektedir [95].

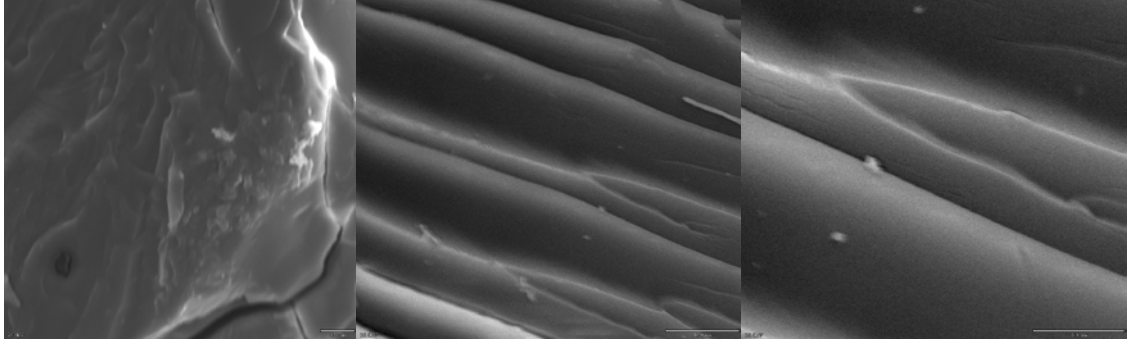
### 6.2.2 SEM Analizi

Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin yüzey gözenekliliklerinin araştırılması ve bunların kendi aralarında kıyaslamalarının yapılabilmesi için; şişme deneylerinde en düşük şişme değerine sahip gözeneksiz P(AAm), en yüksek şişme değerine sahip (AAm'in kütlece %10'u ağırlığında)  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuca ajan ile sentezlenen P(AAm) ile PEG gözenek oluşturuca ajanlardan en büyük şişme değerine sahip olan (AAm'in kütlece %10'u ağırlığında) PEG(6000) gözenek oluşturuca ajan ile sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Farklı büyütme ölçekleri kullanılarak alınan görüntüler Şekil 6.5-6.7'de sunulmuştur.



Şekil 6.5 Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri;  
a) X1000 büyütme, b) X2000 büyütme, c) X5000 büyütme

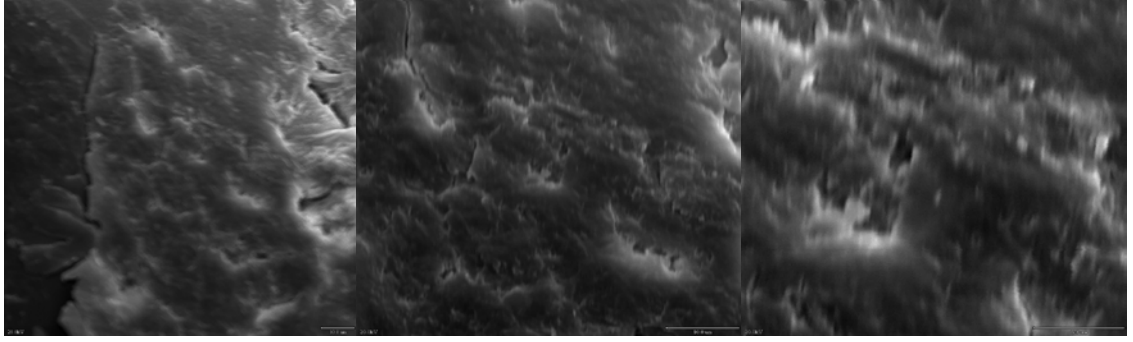


a)X1000

b)X2000

c)X5000

Şekil 6.6 PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) numunesinin belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri; a) X1000 büyütme, b) X2000 büyütme, c) X5000 büyütme



a)X1000

b)X2000

c)X5000

Şekil 6.7 NaHCO<sub>3</sub> ile sentezlenen P(AAm) numunesinin belli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri; a) X1000 büyütme, b) X2000 büyütme, c) X5000 büyütme

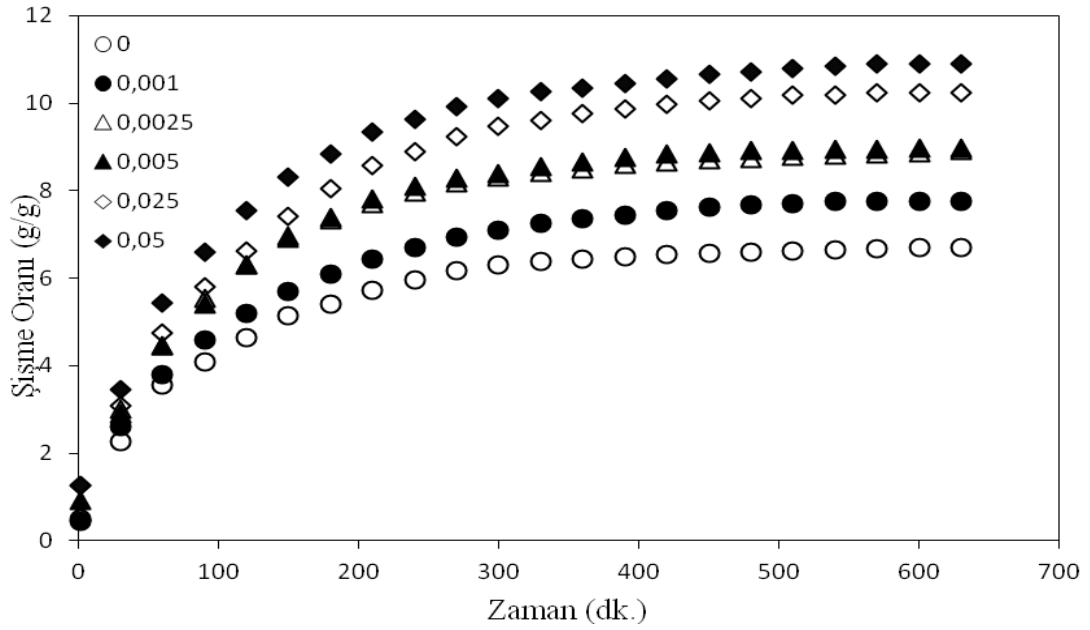
Şekil 6.5-6.7 incelendiğinde, hidrojellerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. Gözenek oluşturuca ajan ile modifikasyon işlemleri sonrası hidrojellerin yüzeyinde değişim gözlenmiştir. Gözenek tekniğinin hidrojellerin morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Bu hidrojeller arasında en az şişen gözeneksiz P(AAm) hidrojelinin diğer hidrojellere göre daha az gözenekli yapıda olduğu fotoğraflardan ortaya çıkmaktadır. Hidrojellerin SEM fotoğrafları incelendiğinde yapıdaki gözeneklerin mikroküreler arasındaki boşluklardan oluştuğu görülmüştür. Hidrojel taneciklerinde gözenekli yapının polimerizasyon evresinde meydana geldiği bilinmektedir. Bu çalışmada sentezlenen polimer taneciklerinin SEM fotoğraflarında NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturuca ajan ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinin gözenek yapısının diğerlerinden daha büyük ve oldukça fazla sayıda olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise gözeneklerin, hidrojel yapısında bulunan NaHCO<sub>3</sub>'ten CO<sub>2</sub>'nin uzaklaşması sonucu oluşmuş olmasıdır. Aynı çapraz bağlayıcı miktarında,

polimerizasyon işlemi sırasında daha fazla gaz çıkışına sahip olan gözenek oluşturuca ajan varlığında sentezlenen hidrojelın gözenekleri daha büyük olmuştur.

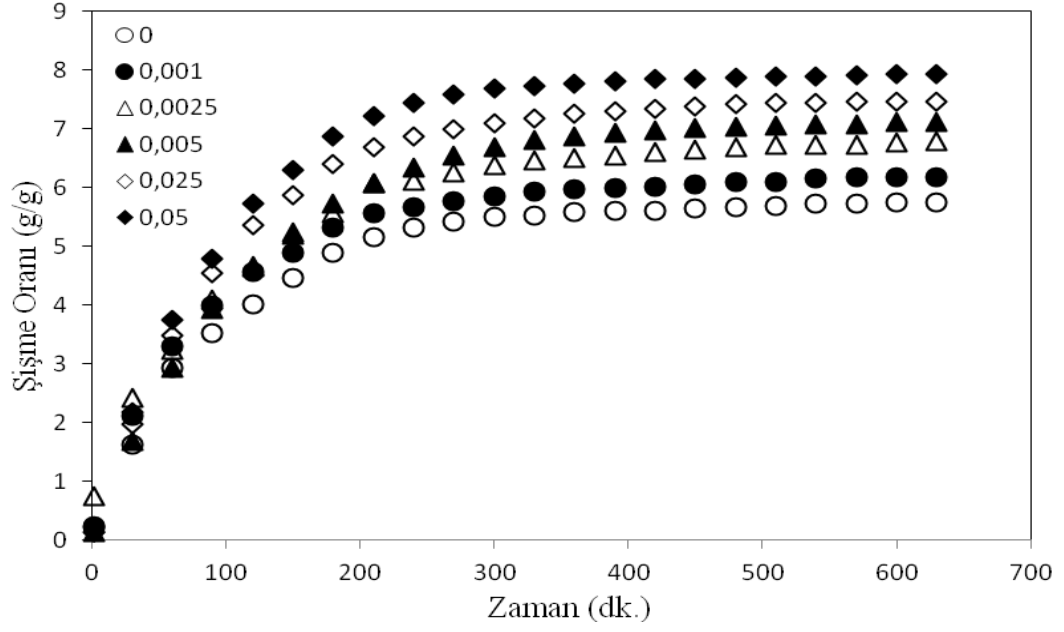
### 6.2.3 Şişme Karakterizasyonu

#### 6.2.3.1 Dinamik Şişme Deneyleri Karakterizasyonu

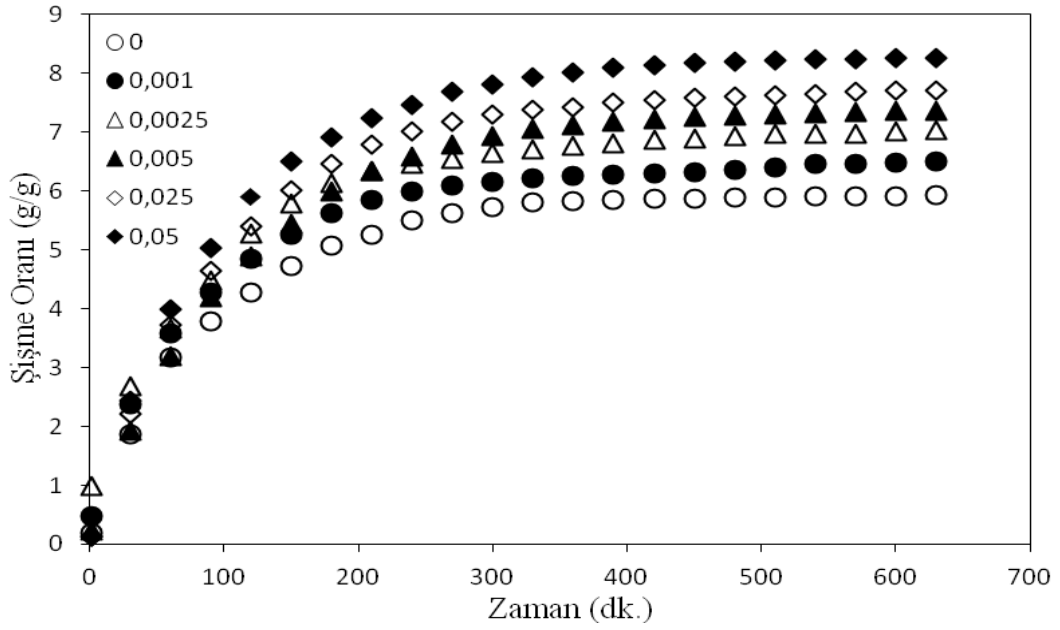
Deneyssel olarak gözenekli ve gözeneksiz olarak sentezlenen çapraz bağı P(AAm) hidrojelleri dengeye gelerek sabit bir şişme (S) değeriine ulaşmışlardır. Bu değeri denge şişme ( $S_d$ ) değeri olarak adlandırılır. Elde edilen veriler yardımıyla %S–t grafikleri çizilerek şişme izotermi oluşturulmuştur. Şişme kinetiğı ve difüzyon türünün incelenmesinde şişme izotermi kullanılmıştır. Oluşturulan kütlece şişme oranı-zaman grafikleri Şekil 6.8-6.12’de verilmiştir.



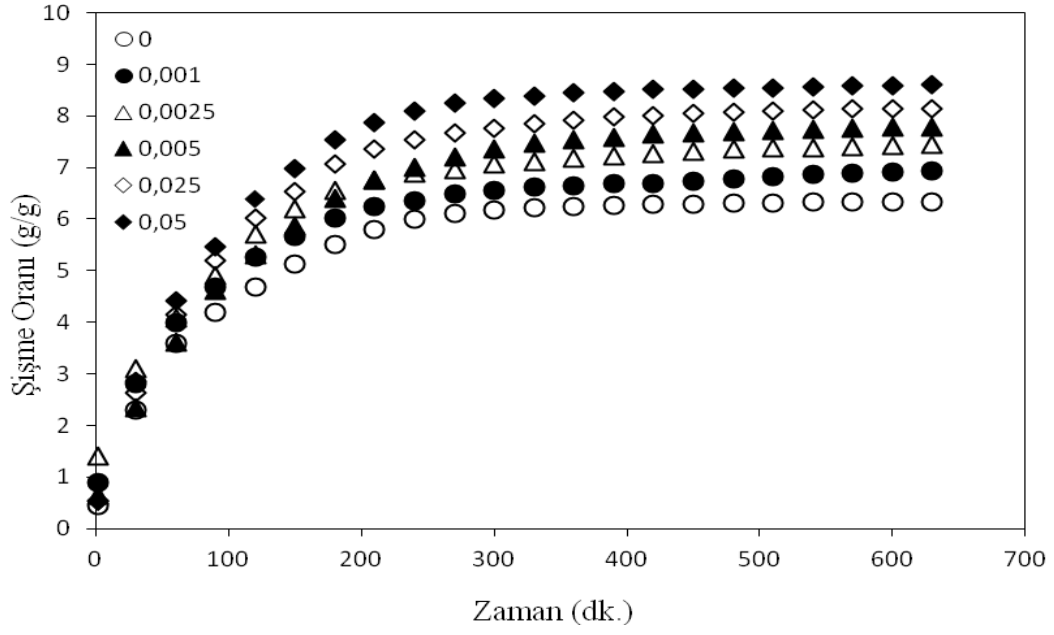
Şekil 6.8 P(AAm) hidrojellerinin  $\text{NaHCO}_3$  miktarına bağı şişme oranının zamanla değışimi



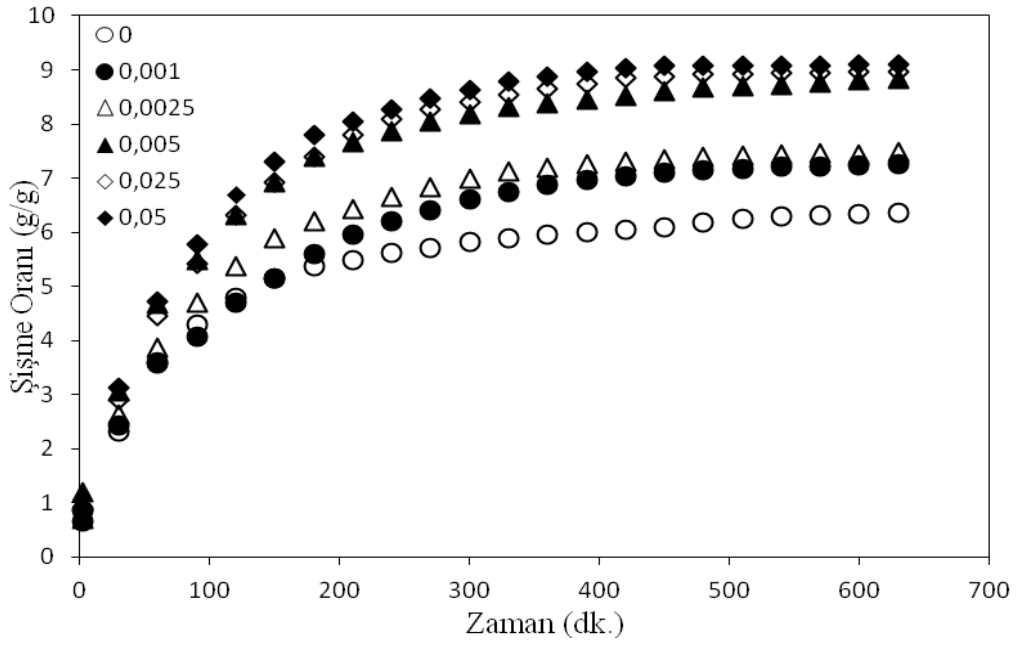
Şekil 6.9 P(AAm) hidrojjellerinin PEG(400) miktarına bağılı şişme oranının zamanla değişimi



Şekil 6.10 P(AAm) hidrojjellerinin PEG(1000) miktarına bağılı şişme oranının zamanla değişimi



Şekil 6.11 P(AAm) hidrojellerinin PEG(3400) miktarına bağlı şişme oranının zamanla değişimi



Şekil 6.12 P(AAm) hidrojellerinin PEG(6000) miktarına bağlı şişme oranının zamanla değişimi

Çizelge 6.1 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin denge yüzde şişme (%S<sub>d</sub>) değerleri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m)               |       |        |       |       |      |
|----------------------------|---------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|------|
|                            | 0                                                       | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,025 | 0,05 |
|                            | Denge yüzde şişme değerleri S <sub>d</sub> (g su/g jel) |       |        |       |       |      |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 574                                                     | 776   | 891    | 897   | 1025  | 1091 |
| PEG(400)                   | 574                                                     | 618   | 679    | 711   | 747   | 793  |
| PEG(1000)                  | 574                                                     | 650   | 703    | 736   | 770   | 825  |
| PEG(3400)                  | 574                                                     | 692   | 746    | 778   | 814   | 860  |
| PEG(6000)                  | 574                                                     | 725   | 748    | 884   | 897   | 910  |

Çaykara ve Dilsiz'in yaptığı çalışmada, PEG-modifiye P(AAm) hidrojenlerinin şişme oranları aynı tür hidrojenin geleneksel metotla sentezlenmesine göre daha yüksek hesaplanmıştır. Bunun bizim çalışmamızla aynı sonucu verdiği görülmektedir [96].

Şekil 6.8-6.12 incelendiğinde gözenekli hidrojenlerin, gözeneksiz olarak sentezlenen P(AAm) hidrojenlerine göre suyu daha hızlı absorpladığı görülmektedir. Bunun nedeni ise makrogözenekli ve süpergözenekli yapıların, hidrojen matris ve dış sulu faz arasındaki su moleküllerinin transferini daha kolay yapmasıdır. Diğer taraftan PEG(400) ve PEG(1000) ile hazırlanan P(AAm) hidrojenlerinin, PEG(6000) ve NaHCO<sub>3</sub> ile hazırlanan hidrojenlere göre daha düşük şişme oranlarına sahip olduğu görülmektedir. Yani gözeneklilikteki artış şişme oranlarını etkilemektedir. Böylece PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojenleri, yüksek gözenekli yapısından dolayı PEG ile hazırlanan diğer makrogözenekli P(AAm) hidrojenlerine göre en yüksek şişme oranına sahiptir. NaHCO<sub>3</sub> ile hazırlanan P(AAm) hidrojenler ise süpergözenekli yapısından dolayı en yüksek şişme değerine sahiptir.

Çizelge 6.1 incelendiğinde, polimerdeki gözenek oluşturucu ajan miktarının artışıyla %S<sub>d</sub> değerlerinde önemli artışlar olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi; PEG(400), PEG(1000), PEG(3400), PEG(6000) ve NaHCO<sub>3</sub> moleküllerinde bulunan hidrofilik grupların AAm monomerine göre artışıdır. P(AAm) hidrojenine oranla, yapıya daha fazla su sever (-OH, -COOH) grupların eklenmiş olması, denge şişme değerlerinin %574 gibi bir değerden %1091 gibi değerlere çıkmasına sebep olmuştur. Suyun olası hidrojen bağı oluşturması ile çapraz bağı yapının daha da geniş bir hacme doğru büyüme ya da yönelme isteği sonucu şişme değerlerinde artış gözlenmiştir.

Şekil 6.8-6.12 incelendiğinde gözenekli P(AAm) hidrojellerinin şişme oranı başlangıçta hızlı bir artış göstermekte, zamanla bu artış azalmakta, yaklaşık 10.5 saatlik sürenin sonunda ise P(AAm) hidrojellerinin şişme oranları hemen hemen sabit kabul edilen şişme değerine ulaşmıştır.

Şekil 6.8-6.12 incelendiğinde gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin şişme oranının, gözenekli olarak sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin şişme oranlarından çok daha küçük olduğu görülmektedir. PEG ve  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuca ajanların değişen kütle kesirlerinde hazırlanan örneklerin denge şişme değerlerinin kendi aralarında düzenli bir değişim gösterdiği şekillerden görülmektedir. Buna göre PEG ve  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuca ajanların polimer yapı içerisindeki yüzdeleri arttıkça gözeneklilik miktarı da artmıştır. Gözenekli P(AAm) hidrojellerinin şişme oranlarının gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin şişme oranlarından daha fazla olması; gözeneksiz P(AAm) hidrojellerine göre gözenekli P(AAm) hidrojellerinin büyük gözenek boyutlarına, yüksek gözenek hacimlerine ve geniş spesifik yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı, gözenekli P(AAm) hidrojellerinde suyun temas alanı gözeneksiz P(AAm) hidrojellerine göre çok daha fazla olmasıyla açıklanmaktadır [69], [97].

Saf su içerisine atılan jel örneklerinin şişme değerlerinde zamanla artma gözlenmesinin nedeni suyun P(AAm) jelleri için iyi bir çözücü olmasıyla açıklanmaktadır. Su molekülleri hızla polimer zincirlerinin arasına girmekte ve polimer zincirleri ile çözücü arasında çekici bir etkileşim oluşmaktadır, bu etkileşim hidrofilik grupların varlığından ileri gelmektedir. Polimer kendisinin toplam enerjisini, çevresini su molekülleriyle sararak azaltmaktadır. Gözeneksiz P(AAm) jellerinin şişmeleri bu şekilde olurken, gözenekli olarak sentezlenen P(AAm) jelleri PEG ve  $\text{NaHCO}_3$ 'ün uzaklaştırılmasıyla yapısında gözeneklere sahip olmuştur. Bu geniş boşluklar nedeniyle su giriş-çıkışı daha kolay olurken, su ve polimer zinciri arasındaki etkileşim daha da artmaktadır. Böylece yapısında geniş boşluklar içeren jel örnekleri daha fazla şişme oranına sahip olmaktadır [28].

Sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin su absorplama kapasiteleri şişme eğrilerinden, sentez türüne göre  $\text{NaHCO}_3 > \text{PEG}(6000) > \text{PEG}(3400) > \text{PEG}(1000) > \text{PEG}(400) > \text{P(AAm)}$  şeklinde sıralanabilir.

Hidrojelin maksimum şişmeye ulaştığı %denge şişme değerleri  $\text{NaHCO}_3$  için 1091, P(AAm) için 574, PEG(400) için 793, PEG(1000) için 825, PEG(3400) için 860 ve

PEG(6000) için 910 olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki çalışmalara göre [28], makrogözenekli jeller gözeneksiz jellere göre hızlı şişme ve büzülme davranışı göstermektedir. Hızlı tepki vermesinin nedeni gözenek oluşturuca ajanlardan dolayı jel içinde geniş boşlukların oluşması ve bu boşluklar vasıtasıyla daha hızlı su giriş-çıkışına izin verilmesi olarak ifade edilmektedir. Makrogözenekli ve süpergözenekli jellerin denge durumuna küçülmesi için gereken zaman şişmesi için gereken zamandan daha hızlıdır. Bunun sebebi şişme ile ilgili olmayıp, büzülme ile bağlantılı olan hidrofobik etkileşimdir.

Şekil 6.8-6.12 incelendiğinde tüm jellerin yaklaşık olarak aynı sürede dengeye ulaştıkları görülmektedir. Kullanılan gözenek oluşturuca ajan miktarının artmasının, jellerin dengeye ulaşma sürelerini önemli ölçüde etkilemediği, zira hemen hemen tüm jellerin 10.5 saat sonunda dengeye ulaştığı gözlenmektedir.

Sonuçta P(AAm) hidrojjellerinin sentezinde gözenek oluşturuca ajan olarak kullanılan  $\text{NaHCO}_3$ , jel yapısında hem fazla sayıda hem de geniş hacimde gözenek oluşturmuştur. Gözenek hacmindeki ve miktarındaki artış suyun yapı içine difüzyonunu hızlandırmış böylece bu hidrojjellerin şişme oranları da artış göstermiştir.

Çaykara ve Küçüktepe'nin gözenek oluşturuca ajan olarak  $\text{NaHCO}_3$  kullanarak elde ettikleri süpergözenekli hidrojjellerin su absorplama kapasitesinin bizim yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz hidrojjelle uyumlu olduğu görülmektedir [98].

Çaykara ve arkadaşları da sentezlemiş oldukları gözenekli hidrojjellerde, PEG'in değişik molekül ağırlıklarını kullanmıştır. Buradan çıkardıkları sonuç ile gözenek oluşturuca ajan molekül ağırlığı artınca hidrojjellerin absorplama kapasitesi ve hızının arttığını ispatlamışlardır. Bizim çalışmamızın da bu çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir [96].

### 6.2.3.2 Dengede Su İçeriği

Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanan dengede su içeriği (DSİ) değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin dengede su içeriği (DSİ) değerleri

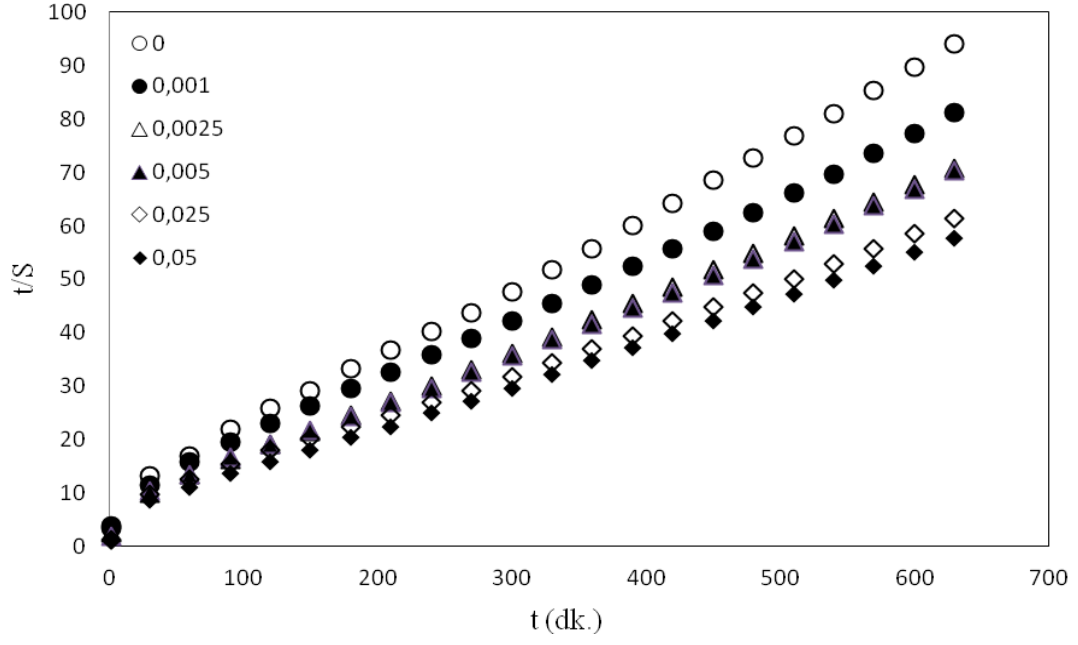
| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m) |        |        |        |        |        |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0                                         | 0,001  | 0,0025 | 0,005  | 0,025  | 0,05   |
|                            | Dengede su içeriği değerleri              |        |        |        |        |        |
| <b>NaHCO<sub>3</sub></b>   | 0,8515                                    | 0,8858 | 0,8991 | 0,8997 | 0,9111 | 0,9160 |
| <b>PEG(400)</b>            | 0,8515                                    | 0,8607 | 0,8716 | 0,8767 | 0,8820 | 0,8879 |
| <b>PEG(1000)</b>           | 0,8515                                    | 0,8667 | 0,8755 | 0,8803 | 0,8851 | 0,8919 |
| <b>PEG(3400)</b>           | 0,8515                                    | 0,8738 | 0,8817 | 0,8861 | 0,8906 | 0,8958 |
| <b>PEG(6000)</b>           | 0,8515                                    | 0,8788 | 0,8820 | 0,8984 | 0,8997 | 0,9009 |

Sentezlenen hidrojeller için DSİ değerlerinin 0.60'dan büyük olması; bu yapıların potansiyel biyouyumluluğunun bir göstergesidir. Karadağ ve Üzüm'ün yaptıkları çalışmada da DSİ değerleri bizim çalışmamızda olduğu gibi 0.60'dan büyük bulunmuştur [80].

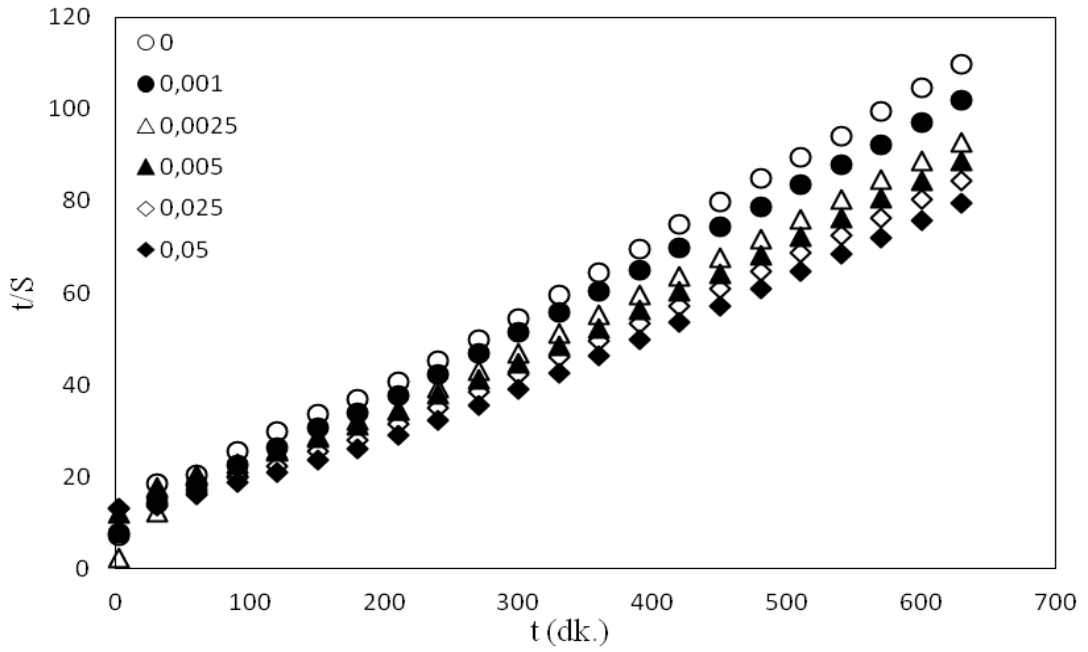
Çizelge 6.2'de, gözenekli hidrojeller ile gözeneksiz hidrojellerin DSİ değerleri karşılaştırıldığında, gözenekli hidrojellerin daha yüksek DSİ değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum %S<sub>d</sub> değerleri için elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir.

### 6.2.3.3 Şişme Kinetiği

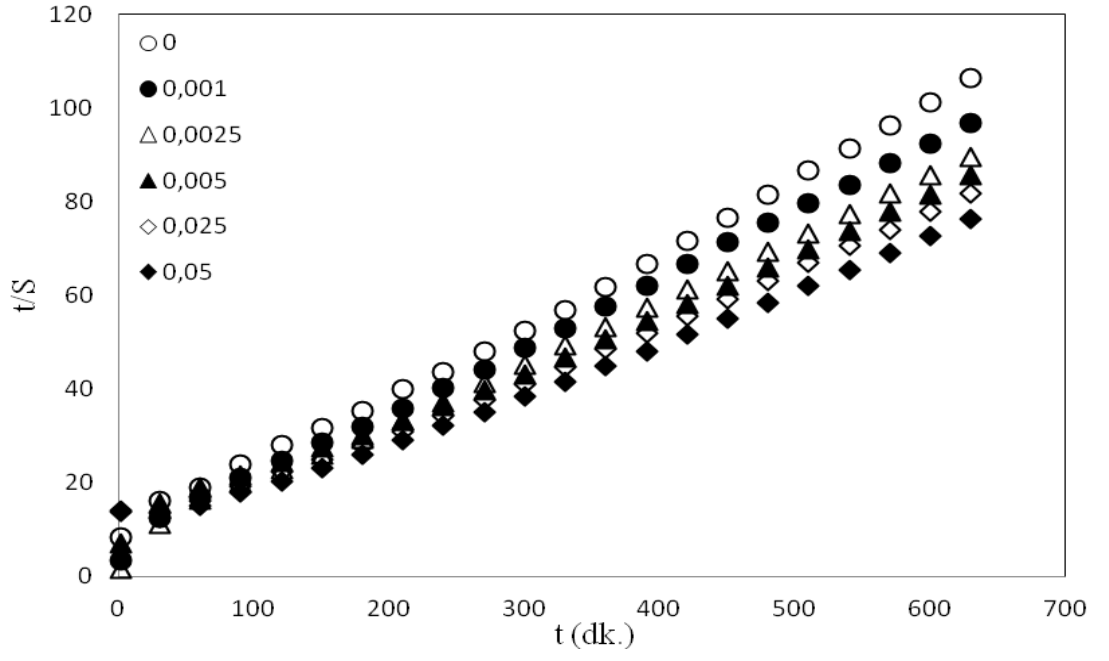
Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılmaktadır. Eşitlik (3.3)'te verilen bağıntı değerlendirilerek elde edilen Eşitlik (3.4) kullanılarak şişme kinetiğinin matematiksel analizi yapılmıştır. Bu bağıntı ile bulunan sonuçlar değerlendirilerek çapraz bağlı polimerler için şişme karakterizasyonunun temelleri daha iyi açıklanmıştır. Hazırlanan çapraz bağlı polimerlerin sudaki şişme hızını belirleyen şişme hız sabiti  $k_s$ , başlangıç şişme hızı  $r$  ve teorik denge şişme değeri  $S_{mak}$  Eşitlik (3.4) yardımıyla hesaplanmıştır. Bu değerlerin hesaplanabilmesi için Şekil 6.13-6.17'de sunulan  $t/S-t$  grafikleri oluşturulmuş elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları kullanılmıştır.



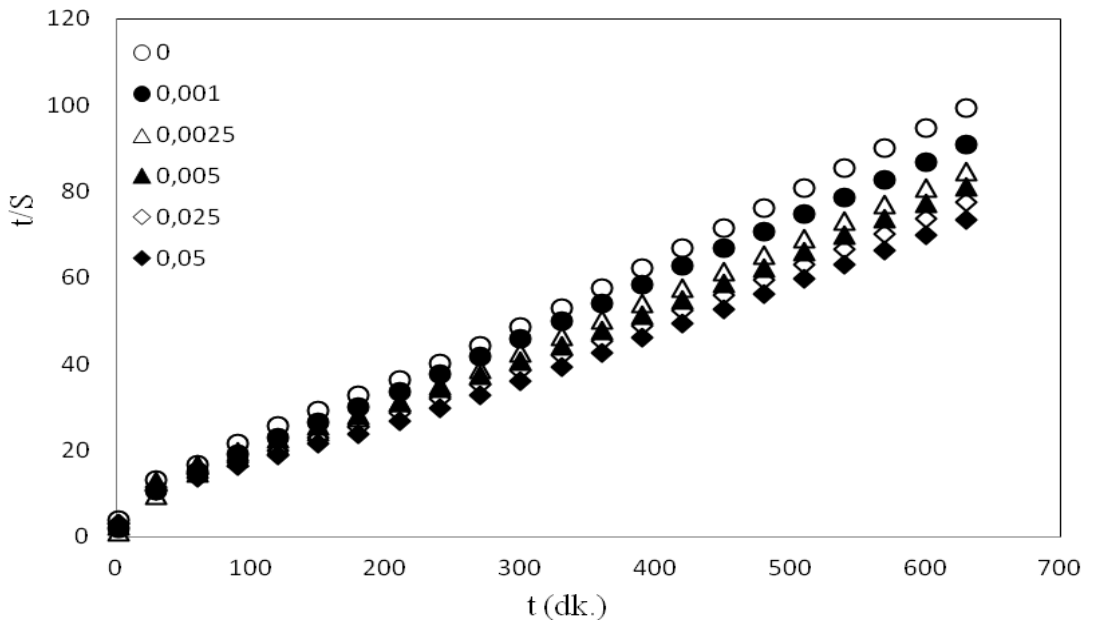
Şekil 6.13  $\text{NaHCO}_3$  ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



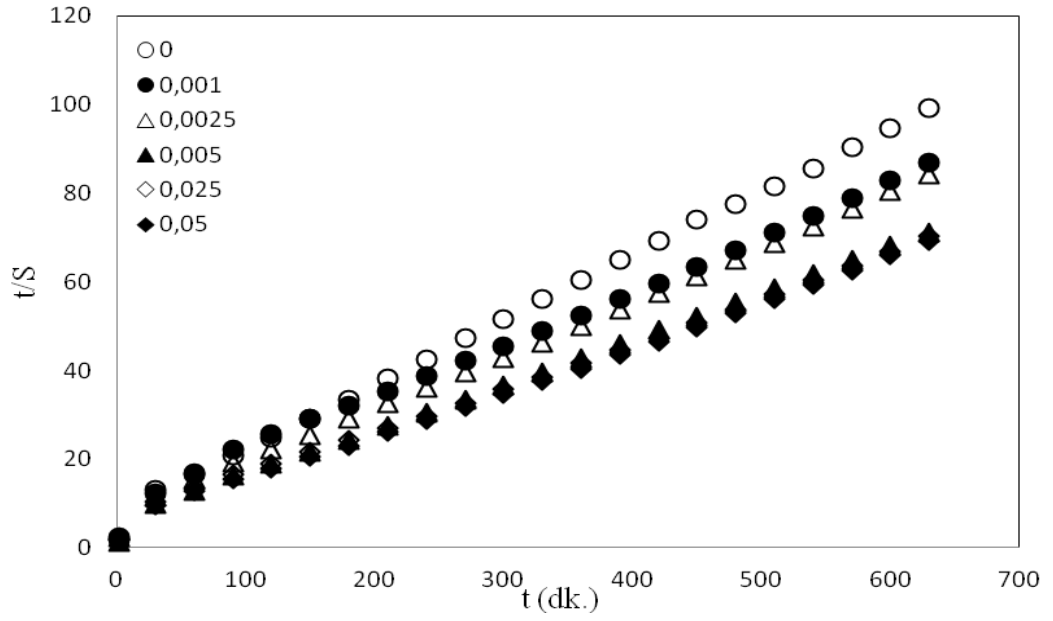
Şekil 6.14 PEG(400) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.15 PEG(1000) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.16 PEG(3400) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojenlerinin şişme kinetiği eğrileri



Şekil 6.17 PEG(6000) ile hazırlanmış P(AAm) hidrojellerinin şişme kinetiği eğrileri

Çizelge 6.3'te, gözenekli ve gözeneksiz olarak sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin başlangıç şişme hızı ( $r_o$ ) değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.3 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin başlangıç şişme hızı,  $r_o(dS/dt)_o$ ;  $g_{su}/g_{jel}$  dk değerleri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturuıcı ajan kütle kesri (m/m)                           |        |        |        |        |        |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0                                                                    | 0,001  | 0,0025 | 0,005  | 0,025  | 0,05   |
|                            | Başlangıç şişme hızı değerleri, $r_o(dS/dt)_o$ ; $g_{su}/g_{jel}$ dk |        |        |        |        |        |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 0,1048                                                               | 0,1270 | 0,1733 | 0,1716 | 0,1642 | 0,1999 |
| PEG(400)                   | 0,1048                                                               | 0,1234 | 0,1334 | 0,0338 | 0,1105 | 0,1221 |
| PEG(1000)                  | 0,1048                                                               | 0,1514 | 0,1687 | 0,1080 | 0,1129 | 0,1196 |
| PEG(3400)                  | 0,1048                                                               | 0,1823 | 0,1987 | 0,1385 | 0,1733 | 0,1921 |
| PEG(6000)                  | 0,1048                                                               | 0,1158 | 0,1516 | 0,1833 | 0,1716 | 0,1977 |

Çizelge 6.4'te, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin şişme hız sabiti,  $k_s \times 10^2$ ,  $g_{jel}/g_{su}$  dk değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojjellerinin şişme hız sabiti,  $k_s \times 10^2$ ,  $g_{jel}/g_{su}$ dk değeri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m)                        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0                                                                | 0,001  | 0,0025 | 0,005  | 0,025  | 0,05   |
|                            | Şişme hız sabiti, $k_s \times 10^2$ , $g_{jel}/g_{su}$ dk değeri |        |        |        |        |        |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 0,2559                                                           | 0,1683 | 0,1824 | 0,1748 | 0,1240 | 0,1384 |
| PEG(400)                   | 0,2559                                                           | 0,2675 | 0,2413 | 0,0196 | 0,1487 | 0,1467 |
| PEG(1000)                  | 0,2559                                                           | 0,3091 | 0,2953 | 0,1514 | 0,1438 | 0,1311 |
| PEG(3400)                  | 0,2559                                                           | 0,3358 | 0,3149 | 0,1841 | 0,2174 | 0,2171 |
| PEG(6000)                  | 0,2559                                                           | 0,1757 | 0,2268 | 0,1998 | 0,1748 | 0,1993 |

Çizelge 6.5'te, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojjellerinin teorik denge yüzde şişme,  $S_{mak}$ ,  $g_{su}/g_{jel}$  değeri verilmiştir.

Çizelge 6.5 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojjellerinin teorik denge yüzde şişme,  $S_{mak}$ ,  $g_{su}/g_{jel}$  değeri

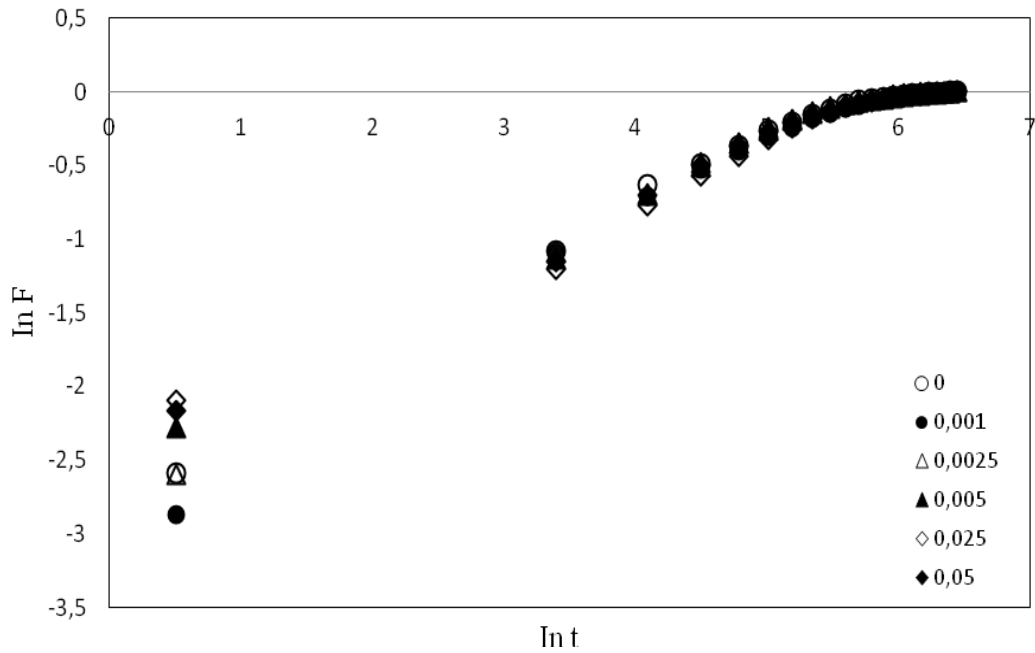
| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m)                     |       |        |       |       |      |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|------|
|                            | 0                                                             | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,025 | 0,05 |
|                            | Teorik denge yüzde şişme, $S_{mak}$ , $g_{su}/g_{jel}$ değeri |       |        |       |       |      |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 640                                                           | 869   | 975    | 991   | 1151  | 1202 |
| PEG(400)                   | 640                                                           | 679   | 743    | 1312  | 862   | 912  |
| PEG(1000)                  | 640                                                           | 700   | 756    | 845   | 887   | 955  |
| PEG(3400)                  | 640                                                           | 737   | 794    | 867   | 893   | 941  |
| PEG(6000)                  | 640                                                           | 812   | 818    | 958   | 991   | 996  |

Çizelge 6.1'de sunulan % $S_d$  değeri ile Çizelge 6.5'te sunulan  $S_{mak}$  değeri karşılaştırıldığında değeri uyum içerisinde oldukları gözlenmektedir. NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturucusu varlığında sentezlenen hidrojjellerinin % $S_d$  değeri %574-1091, kinetik analizden elde edilen  $S_{mak}$  değeri %640-1202, PEG(400) hidrojjelleri için % $S_d$  değeri %574-793, kinetik analizden elde edilen  $S_{mak}$  değeri %640-912, PEG(1000) hidrojjelleri için % $S_d$  değeri %574-825, kinetik analizden elde edilen  $S_{mak}$  değeri %640-955, PEG(3400) hidrojjelleri için % $S_d$  değeri %574-860, kinetik analizden elde edilen  $S_{mak}$  değeri %640-941, PEG(6000) hidrojjelleri için % $S_d$  değeri %574-910, kinetik analizden elde edilen  $S_{mak}$  değeri ise %640-996 olarak hesaplanmıştır.

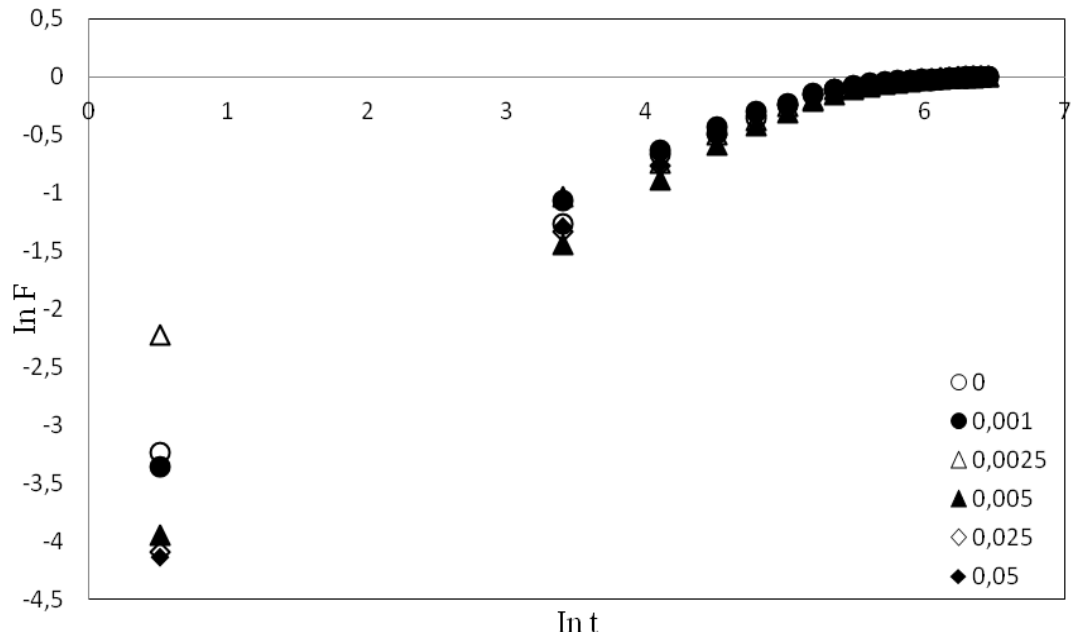
#### 6.2.3.4 Suyun Difüzyonu

Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği; Eşitlik (3.4)'te sunulan temel bağıntı ile incelenmiştir. Bu amaçla gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin yapısındaki çözücü difüzyon türünün bulunması için önce P(AAm) hidrojellerinin şişme eğrilerindeki başlangıç bölgelerindeki ( $F \leq 0,6$ )  $m_t$ ,  $m_t/m_{\max}$  ve  $t$  değerleri bulunmuştur. Daha sonra Eşitlik (3.4)'te verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiştir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğiminden difüzyon üsteli  $n$  ve kesim noktalarından ise difüzyon sabiti  $k$  değerleri hesaplanmış, çizelgelerde sunulmuştur.

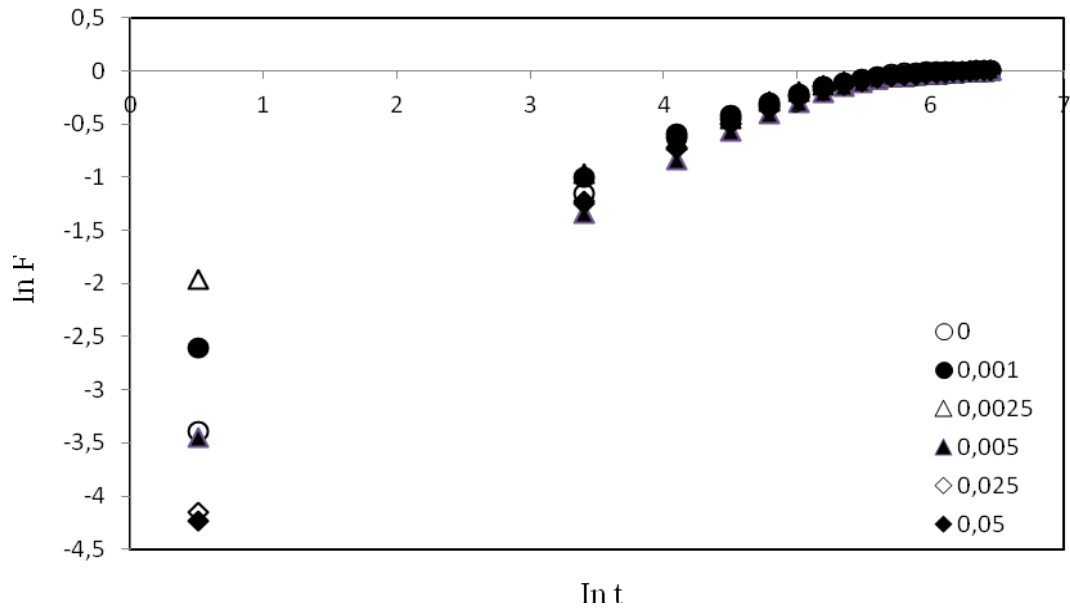
Şekil 6.18-6.22'de gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin  $\ln F - \ln t$  eğrileri verilmiştir.



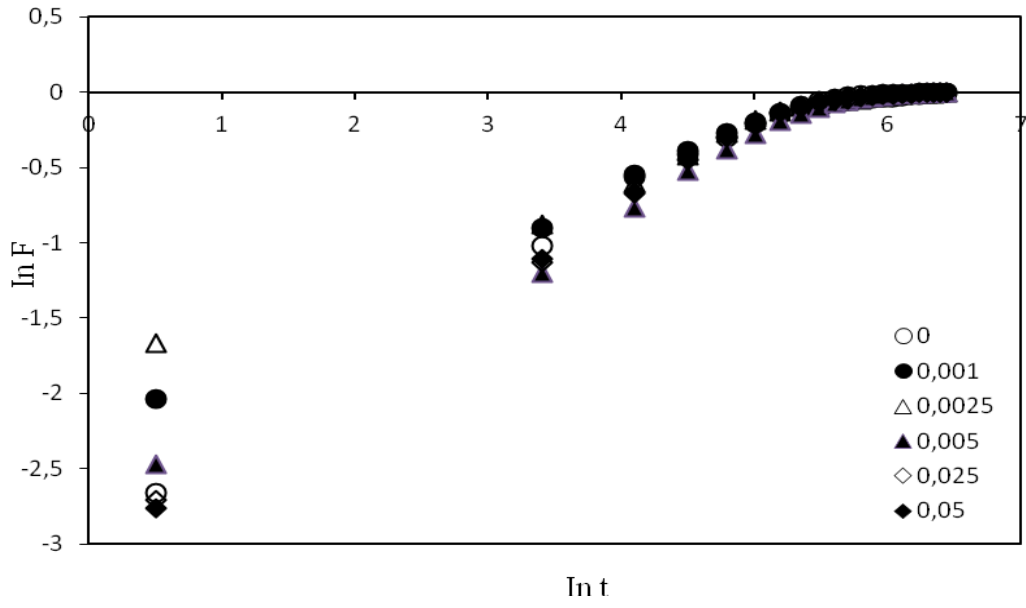
Şekil 6.18 P(AAm) hidrojellerinin  $\text{NaHCO}_3$  miktarına bağlı  $\ln F$  değerinin  $\ln t$  ile değişimi



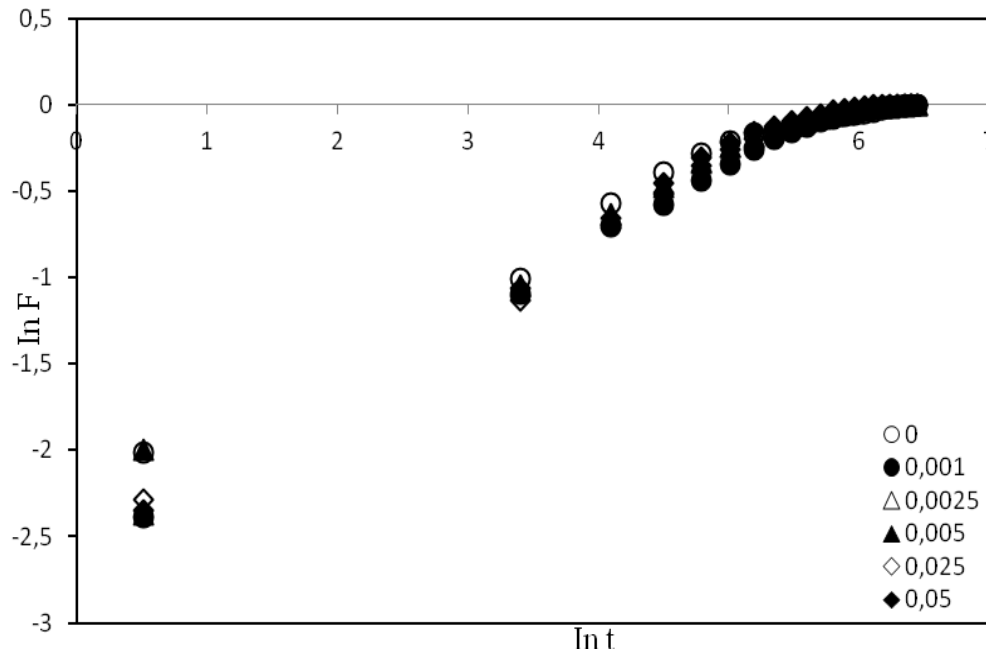
Şekil 6.19 P(AAm) hidrojellerinin PEG(400) miktarına bağlı  $\ln F$  değerinin  $\ln t$  ile değişimi



Şekil 6.20 P(AAm) hidrojellerinin PEG(1000) miktarına bağlı  $\ln F$  değerinin  $\ln t$  ile değişimi



Şekil 6.21 P(AAm) hidrojellerinin PEG(3400) miktarına bağlı  $\ln F$  değerinin  $\ln t$  ile değişimi



Şekil 6.22 P(AAm) hidrojellerinin PEG(6000) miktarına bağlı  $\ln F$  değerinin  $\ln t$  ile değişimi

Çizelge 6.6'da, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin difüzyon üsteli ( $n$ ) değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.6 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon üsteli (n) değerleri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m) |        |        |        |        |        |
|----------------------------|-------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0                                         | 0,001  | 0,0025 | 0,005  | 0,025  | 0,05   |
|                            | Difüzyon üsteli (n) değerleri             |        |        |        |        |        |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 0,7265                                    | 0,6727 | 0,6340 | 0,5995 | 0,5835 | 0,5836 |
| PEG(400)                   | 0,7265                                    | 0,7282 | 0,5869 | 0,9500 | 0,8429 | 0,8464 |
| PEG(1000)                  | 0,7265                                    | 0,6267 | 0,5453 | 0,7663 | 0,8444 | 0,8545 |
| PEG(3400)                  | 0,7265                                    | 0,5459 | 0,5003 | 0,6305 | 0,6509 | 0,6576 |
| PEG(6000)                  | 0,7265                                    | 0,6123 | 0,6031 | 0,5533 | 0,5995 | 0,6019 |

Difüzyon üsteli n, difüzyon türünün belirlenmesi için kullanılan önemli bir parametredir. Çizelge 6.6 incelendiğinde, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin n değerleri 0,5003 ile 0,9500 arasında değişim göstermiştir. Bu değerler  $0,5 < n < 1$  aralığında hesaplanmıştır. Bu durumda, tüm hidrojenlerin su difüzyon türü Fick tipi olmayan (anormal) difüzyon olarak bulunmuştur, çözücü moleküllerinin polimer içerisinde difüzyonu sırasında polimer zincirleri çözücü ile etkileşerek konumlarını değiştirmiştir. Polimer zincirlerinin çözücüyle termodinamik etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan bu durum değiştirme prosesleri durulma (relaksasyon) denilen bir süreçte gerçekleşmiştir. Çözücü difüzyon hızı ve polimer zincirlerinin relaksasyon hızı difüzyon prosesini belirlemiştir. Polimer zincirleri ve çözücü arasındaki etkileşmeler burada etkili olmuştur. Böylece hidrojenlere su difüzyonunda, difüzyon ve durulma eşzamanlı olarak etkin olmuştur. Bu durumda Fick difüzyonu ile polimer yapı gevşemesi mekanizmaları birlikte bulunmaktadır. Çizelge 6.7’de, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon sabiti,  $k \times 10^2$  değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.7 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin difüzyon sabiti,  $k \times 10^2$  değerleri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m)  |       |        |       |       |       |
|----------------------------|--------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                            | 0                                          | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,025 | 0,05  |
|                            | Difüzyon sabiti, $k \times 10^2$ değerleri |       |        |       |       |       |
| NaHCO <sub>3</sub>         | 7,94                                       | 6,26  | 7,91   | 9,65  | 10,32 | 10,45 |
| PEG(400)                   | 4,71                                       | 4,70  | 10,35  | 0,45  | 2,42  | 2,39  |
| PEG(1000)                  | 4,44                                       | 8,39  | 13,35  | 3,67  | 2,39  | 2,27  |
| PEG(3400)                  | 8,06                                       | 13,39 | 17,42  | 8,04  | 7,32  | 7,09  |
| PEG(6000)                  | 13,12                                      | 8,75  | 9,49   | 12,53 | 9,65  | 9,68  |

Difüzyon katsayısı hesaplanırken Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6) birlikte kullanılmıştır.  $\ln F - \ln t$  grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından hesaplanan  $n$  ve  $k$  değerleri Eşitlik (3.6)'da kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Çizelge 6.8'de, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin difüzyon katsayısı,  $D \times 10^6$  değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.8 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin difüzyon katsayısı,  $D \times 10^6$  değerleri

| Gözenek<br>oluşturucu ajan | Gözenek oluşturucu ajan kütle kesri (m/m)     |       |        |       |       |       |
|----------------------------|-----------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                            | 0                                             | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,025 | 0,05  |
|                            | Difüzyon katsayısı, $D \times 10^6$ değerleri |       |        |       |       |       |
| <b>NaHCO<sub>3</sub></b>   | 7,85                                          | 15,20 | 21,80  | 26,30 | 27,50 | 41,50 |
| <b>PEG(400)</b>            | 7,85                                          | 7,90  | 8,30   | 14,80 | 15,40 | 19,30 |
| <b>PEG(1000)</b>           | 7,85                                          | 8,10  | 9,70   | 15,40 | 17,20 | 20,30 |
| <b>PEG(3400)</b>           | 7,85                                          | 8,50  | 11,40  | 21,60 | 22,50 | 25,20 |
| <b>PEG(6000)</b>           | 7,85                                          | 9,80  | 17,50  | 21,90 | 23,70 | 36,60 |

Çizelge 6.8 incelendiğinde, difüzyon katsayıları ile gözenek oluşturucu ajan miktarı arasında hemen hemen düzenli bir uyum olduğu söylenebilir. Genel bir görüş olarak gözenek oluşturucu ajan içeriğinin artması ile difüzyon katsayılarında bir artış olduğu ileri sürülebilir.  $D$  difüzyon katsayıları; NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturucu ajan varlığında hazırlanan P(AAm) hidrojelleri için 7,85-41,50 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, PEG(400) gözenek oluşturucu ajan varlığında hazırlanan P(AAm) hidrojelleri için 7,85-19,30 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, PEG(1000) gözenek oluşturucu ajan varlığında hazırlanan P(AAm) hidrojelleri için 7,85-20,30 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, PEG(3400) gözenek oluşturucu ajan varlığında hazırlanan P(AAm) hidrojelleri için 7,85-25,20 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, PEG(6000) gözenek oluşturucu ajan varlığında hazırlanan P(AAm) hidrojelleri için 7,85-36,60 cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Çizelge 6.8 incelendiğinde,  $D$  difüzyon katsayıları; NaHCO<sub>3</sub> gözenek oluşturucu ajan kullanılarak sentezlenen süper gözenekli hidrojellerde en büyük değere ulaşmıştır. Bu durum hidrojel içerisindeki gözenek oluşturucu miktarı değiştikçe, gözenek hacminin ve gözenek sayısının artmasıyla suyun difüzyonunun kısmen değişeceği şeklinde açıklanmaktadır. Çaykara ve Küçüktepe'nin gözenek oluşturucu ajan olarak NaHCO<sub>3</sub> kullanarak elde ettikleri süpergözenekli hidrojellerin difüzyon katsayıları da gözeneklilik arttıkça artmıştır, yani bizim çalışmamızın bu çalışmayla uyumlu olduğu görülmektedir [98].

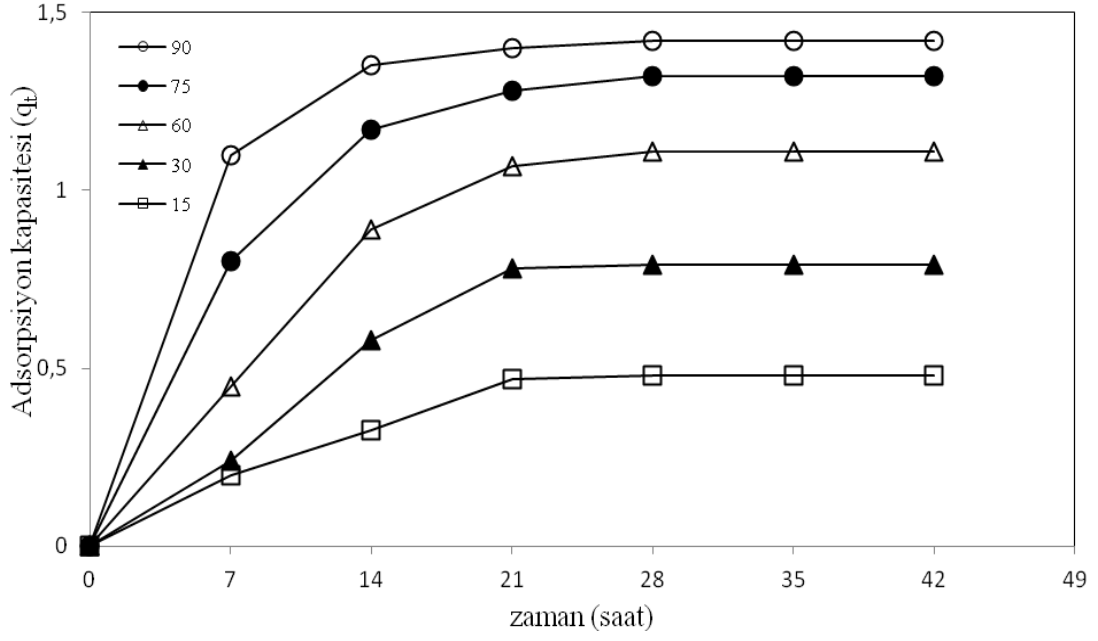
### 6.3 Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

#### 6.3.1 Çözeltinin Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

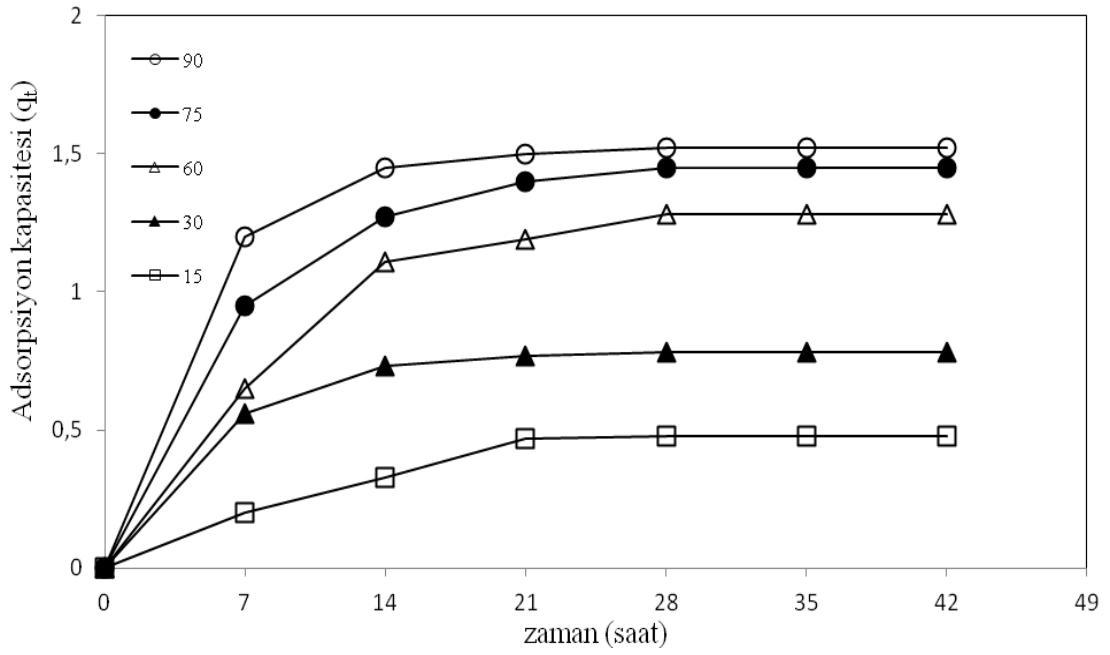
Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin çalışılmasındaki amaç; şişme deneyleri sonucu elde edilen verilerin doğruluğunu araştırmaktır. Yapılan ön denemelerde  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturuca ajan varlığında sentezlenen P(AAm) hidrojellerinin katyonik boyar madde olan metilen mavisi boyar maddesini absorplamadığı görülmüştür. Bu nedenle bu kısımda sadece gözeneksiz ve farklı kütle yüzdellerinde PEG(400), PEG(1000), PEG(3400), PEG(6000) gözenek oluşturuca ajan varlığında sentezlenen P(AAm) hidrojellerinden metilen mavisi giderimine çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi verilmiştir.

Gözeneksiz ve gözenekli P(AAm) hidrojelleri ile metilen mavisi boyar maddesi arasında oluşan etkileşimlerin nedeni olarak; boyarmaddedeki benzen halkaları ile polimerik yapılarıdaki amid grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimler ve boyarmaddede bulunan polarlanabilen aromatik gruplar ile polimerik yapılarıdaki amid grubu arasında dipol-indüklenmiş dipol etkileşimlerin etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca boyarmaddede bulunan H atomu ve amin grupları ile polimerik yapılarıdaki N, O, C=O grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumları ile boyar maddedeki benzen halkası ile polimerik yapılarıdaki H atomları arasındaki olası hidrofobik etkileşimler de sayılabilir.

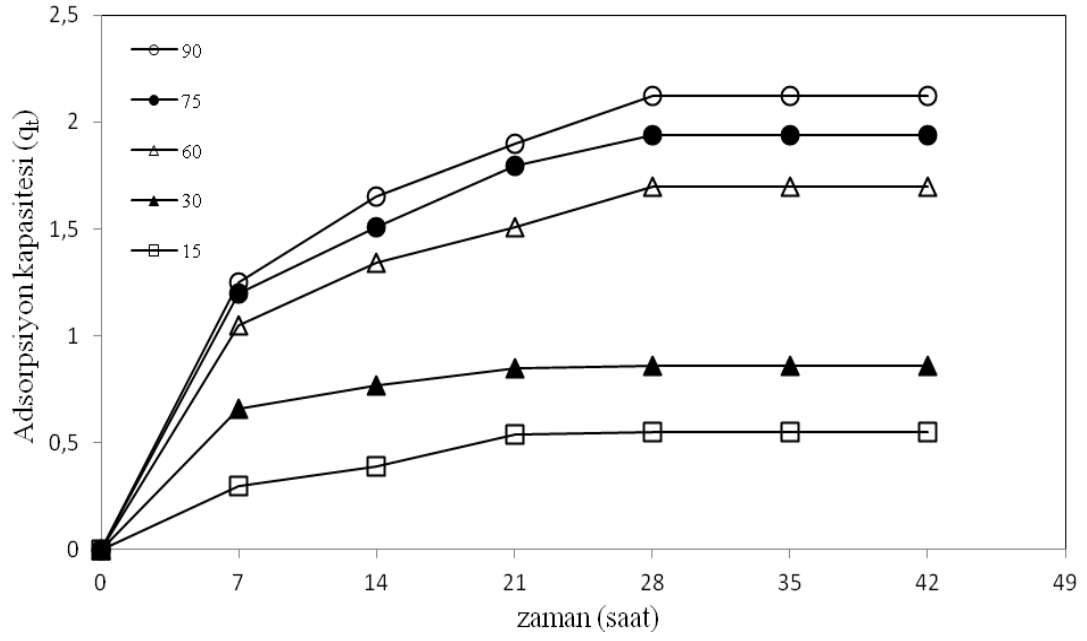
Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde, zamana karşı adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili grafikler Şekil 6.23-6.27’de verilmiştir.



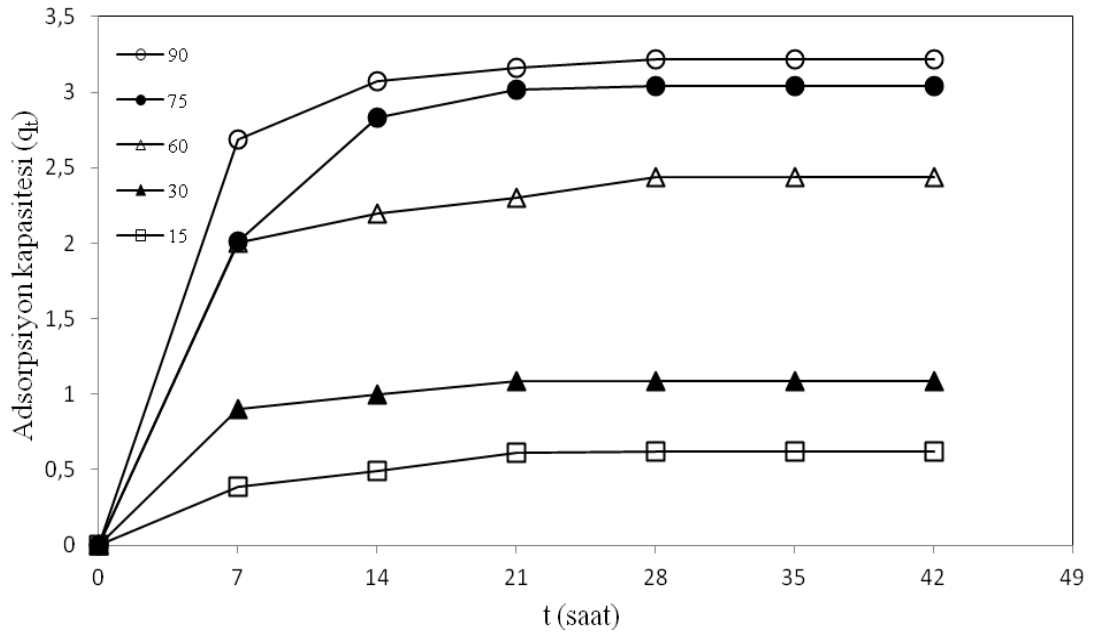
Şekil 6.23 Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin gözeneksiz P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu



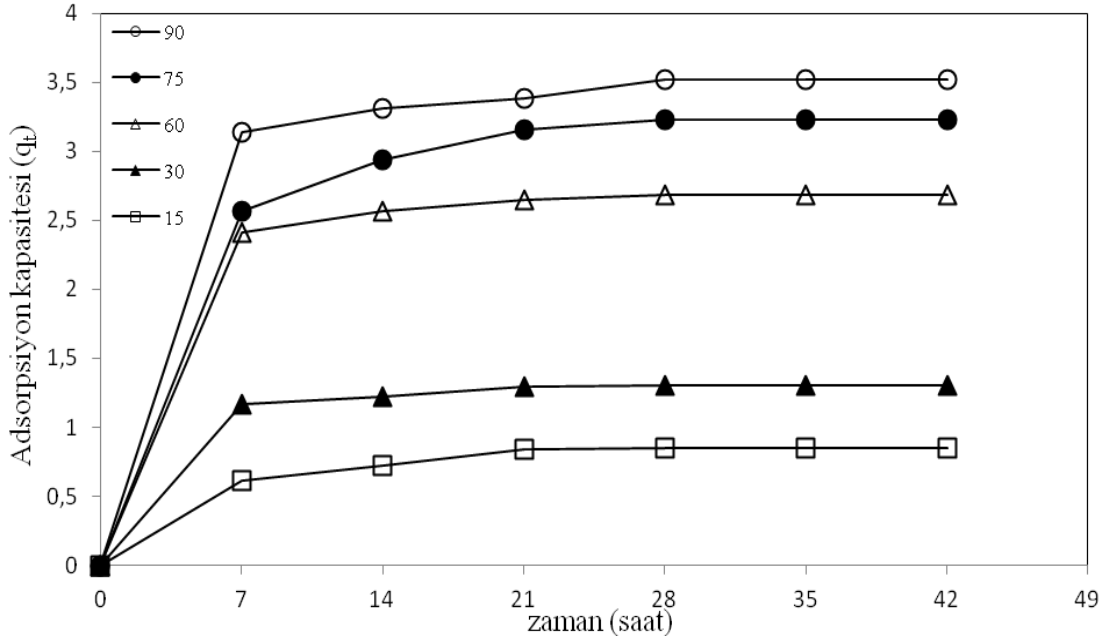
Şekil 6.24 Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu



Şekil 6.25 Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu



Şekil 6.26 Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu



Şekil 6.27 Değişen başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi boyar maddesinin PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline adsorpsiyonu

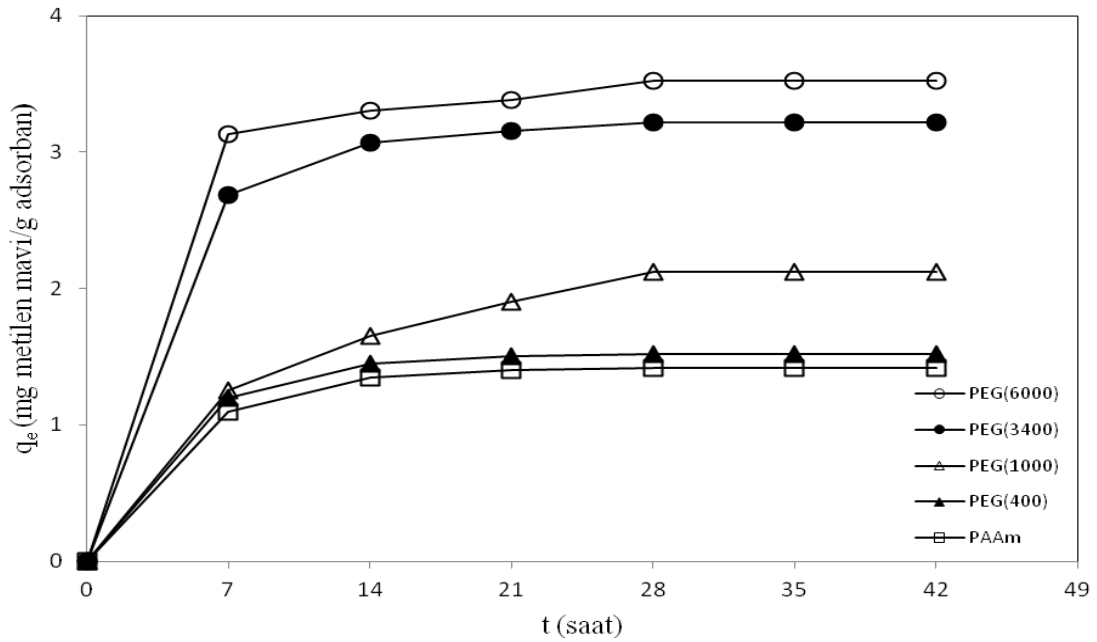
Şekil 6.23-6.27 incelendiğinde; gözeneksiz ve gözenekli P(AAm) hidrojellerinde genel olarak adsorpsiyonun, boyar madde başlangıç konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi boyar madde giderimi yüksek oranda başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 6.23-6.27’den görüldüğü gibi, adsorplama kapasitesi 21. Saate kadar hızla artış göstermiştir. 21.saatten sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 28. saatte dengeye ulaşmıştır. Denge durumunda; PEG(6000) gözenekli jelinin maksimum adsorplama kapasitesi,  $q_{max}$  (mg/g) 90 mg/l’de gözlenmiş olup 3,5224 olarak hesaplanmıştır. PEG(3400), PEG(1000), PEG(400) gözenek oluşturuca ajan ile gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin  $q_{max}$  (mg/g) değerleri ise sırasıyla 3,2202, 2,1200, 1,5200 ve 1,4200 olarak hesaplanmıştır. Buradan, PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) jelinin diğer hidrojellere göre biraz daha iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır.

$q_e$  değerlerinin, başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış ile artması temelde adsorban yüzeyindeki aktif yerleri saran boyar madde iyonlarının miktarı ile alakalıdır. Bulut ve Aydın’a göre boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yerleri daha fazla boyar madde iyonu sarmış olacak ve bu nedenle de boyar madde iyonları adsorban tarafından daha fazla adsorplanacaktır [99]. Benzer sonuçlar daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [99], [100]. Hidrojeller üzerinde tutunma oranının başlangıç

konsantrasyonlarıyla arttığı ancak daha sonraki artışlarla anlamlı bir farklılık oluşmadığı görülmüştür. Bunun nedeni yükselen metilen mavisi miktarları ile birlikte hidrojellerin maksimum kapasiteye yaklaştığı dolayısı ile tutunma oranlarında anlamlı bir farklılık oluşmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 6.23-6.27'den görüldüğü gibi artan metilen mavisi konsantrasyonlarıyla,  $q_e$  değerleri başlangıçta artmakta daha sonra maksimum seviyelere erişerek sabitlenmektedir. Dolayısı ile hidrojellerin adsorpsiyon bölgeleri metilen mavisi için sınırlayıcı olmuş ve belirli konsantrasyonun üzerinde, hidrojellerin kapasitesi doyumluğa ulaşmıştır. Düşük başlangıç boya konsantrasyonlarındaki denge süresi, yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarına göre daha kısadır çünkü artan boya konsantrasyonu ile hidrojelin aktif bölgeleri için rekabet de artmaktadır [101].

### 6.3.2 Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Gözeneksiz ve gözenekli P(AAm) hidrojellerinden metilen mavisi boyar madde gideriminde çözeltinin temas süresinin adsorpsiyona etkisi Şekil 6.28'de verilmiştir.

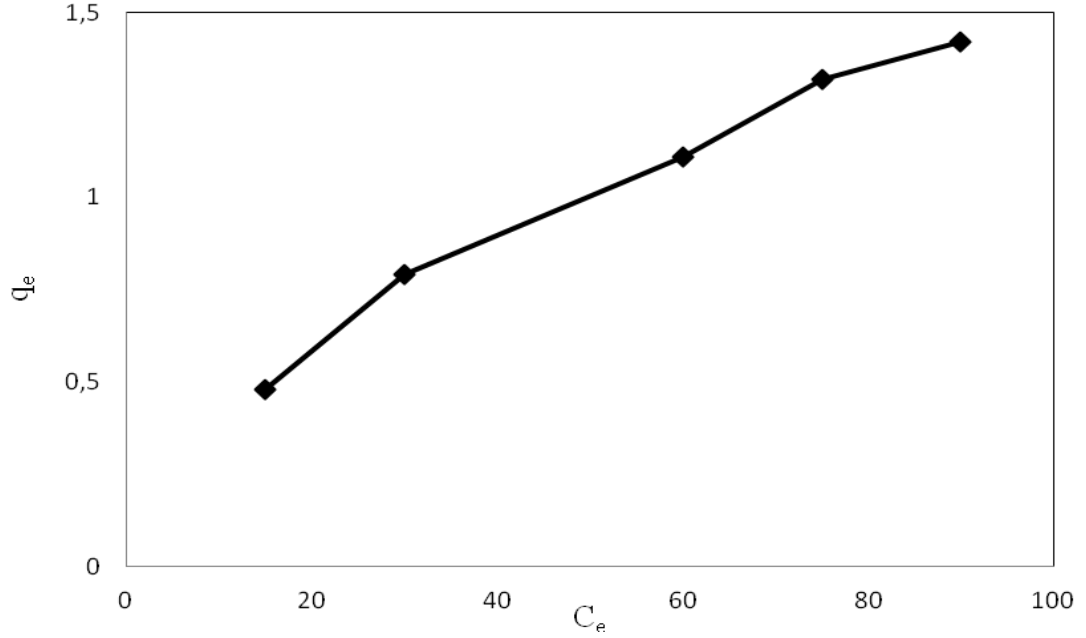


Şekil 6.28 Metilen mavisinin gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinden gideriminin temas süresine göre grafiği

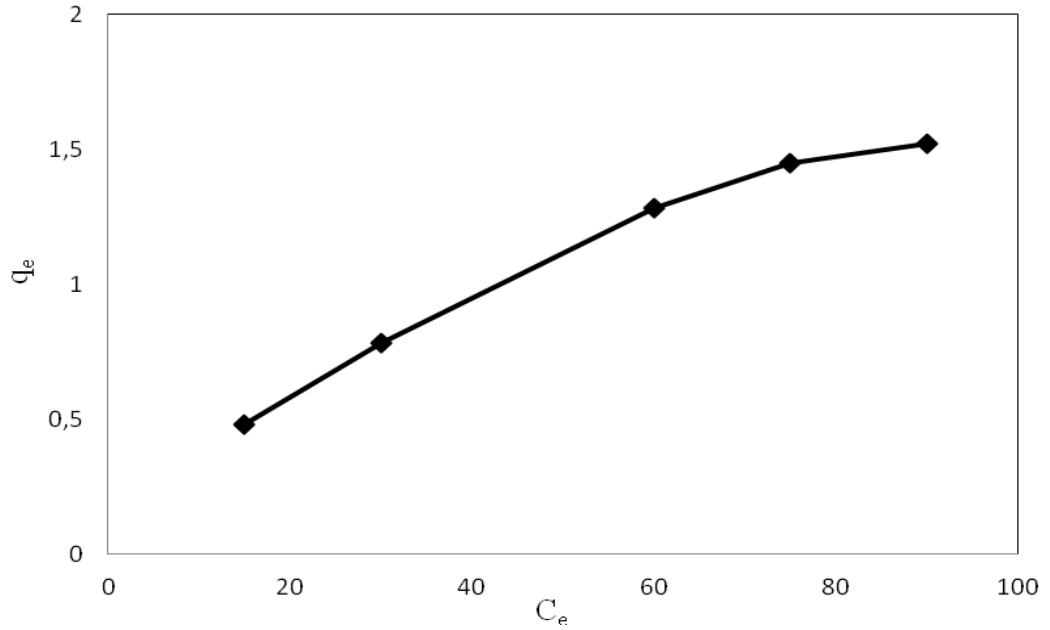
Şekil 6.28 incelendiğinde, hidrojel numunelerinin hepsinde adsorpsiyon değeri zamanla artmıştır. Bütün hidrojeller 28. saatte dengeye gelmiştir. Boyar madde moleküllerinin temas süresi arttıkça yığılmaları, adsorbanın derinlerinde bulunan yüksek enerjili yerlere difüzyonlarını imkansız hale getirmiştir.

### 6.3.3 İzoterm Çalışmaları

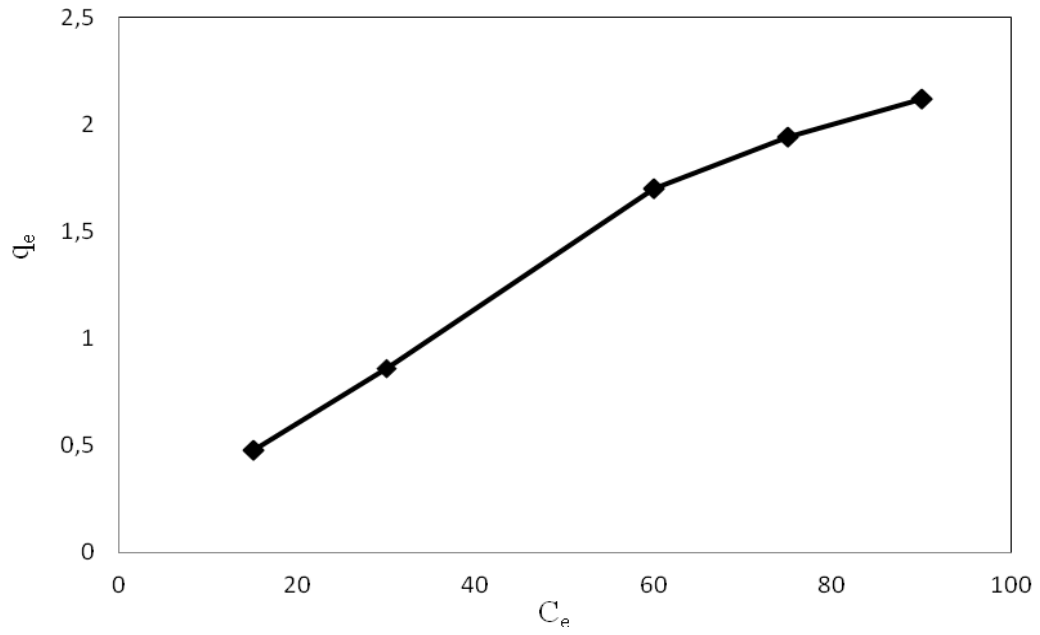
Kesikli sistemde metilen mavisinin; gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinden giderimi için yapılan deneyler sonucunda bulunan denge değerleri ( $q_e$ ), denge konsantrasyonunun ( $C_e$ ) fonksiyonu olarak Şekil 6.29-6.33'te verilmiştir.



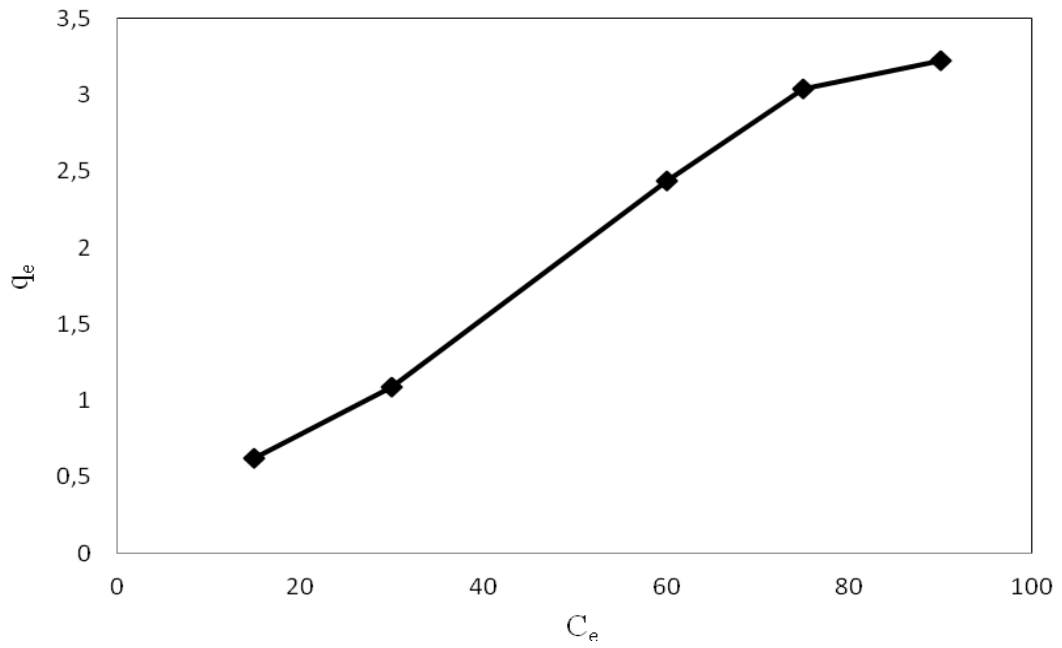
Şekil 6.29 Gözeneksiz P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda ( $q_e$ )-( $C_e$ ) grafiği



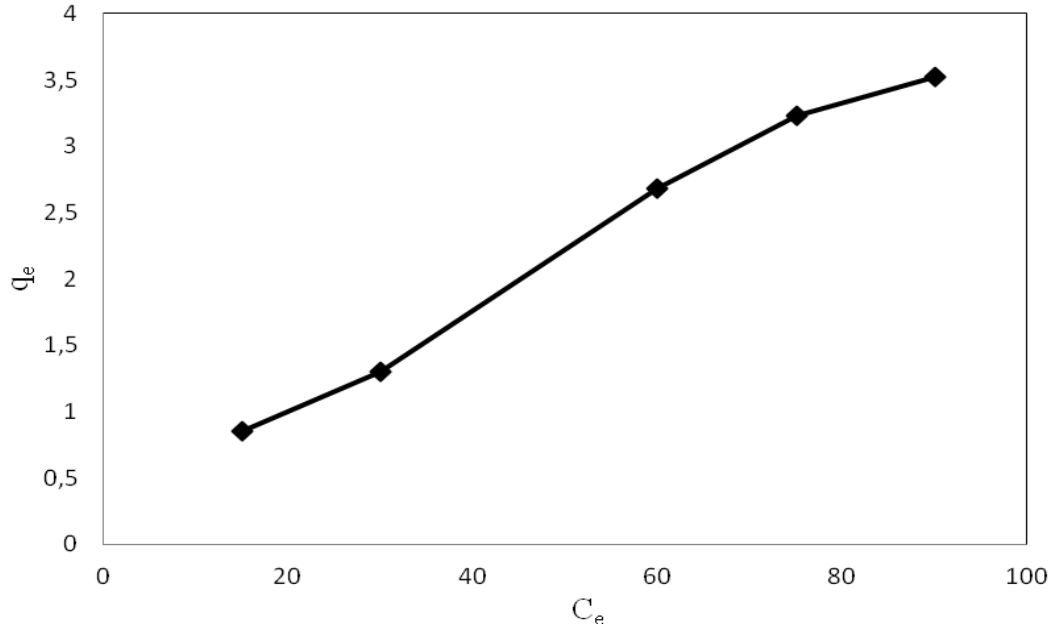
Şekil 6.30 PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda ( $q_e$ )-( $C_e$ ) grafiği



Şekil 6.31 PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda ( $q_e$ )-( $C_e$ ) grafiği

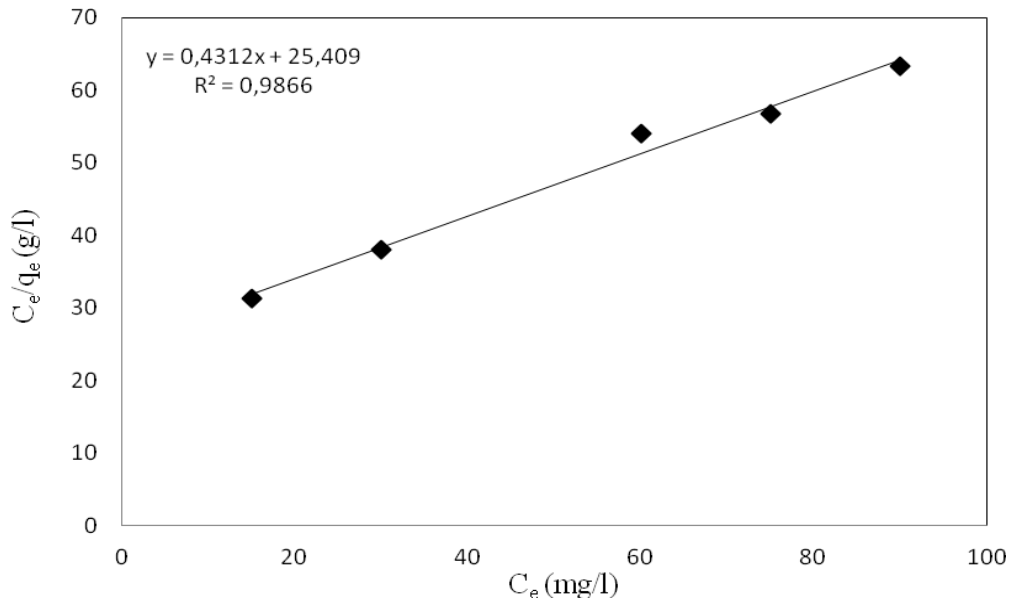


Şekil 6.32 PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda ( $q_e$ )-( $C_e$ ) grafiği

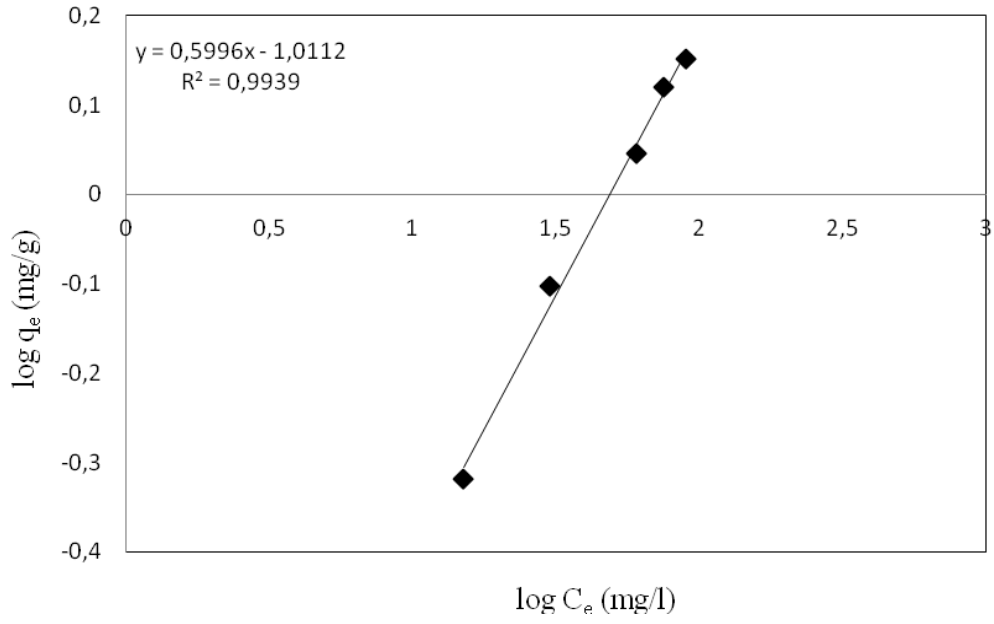


Şekil 6.33 PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline metilen mavisi adsorpsiyonunda ( $q_e$ )-( $C_e$ ) grafiği

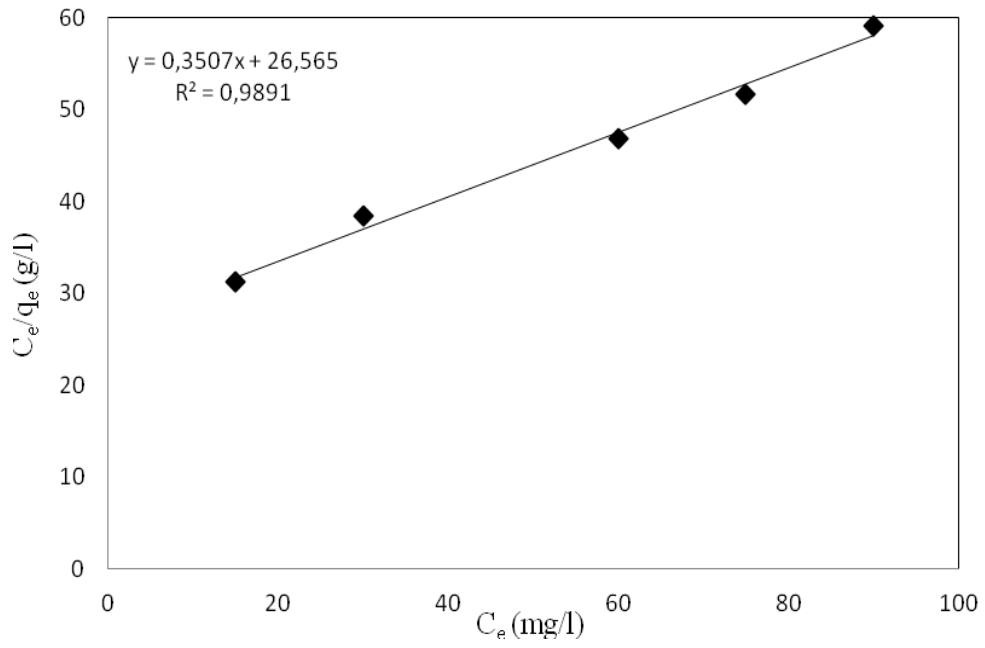
Elde edilen denge değerleri verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanmıştır. Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinden metilen mavisi adsorpsiyonuyla ilgili Langmuir ve Freundlich izotermine ait grafikler sırasıyla; Şekil 6.34-6.43'te verilmiştir.



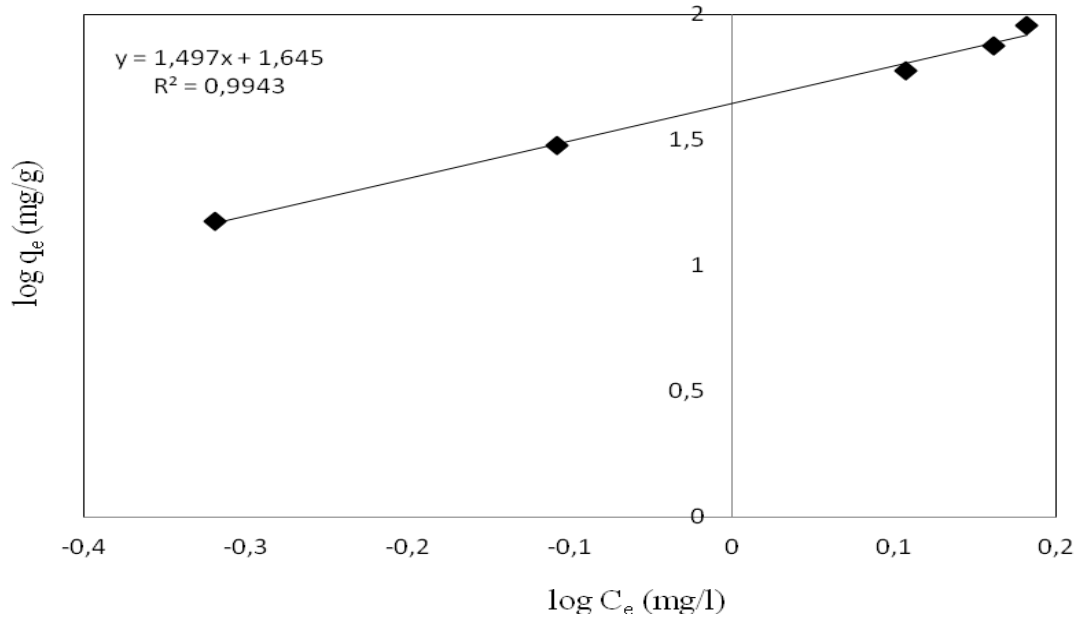
Şekil 6.34 Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinde metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



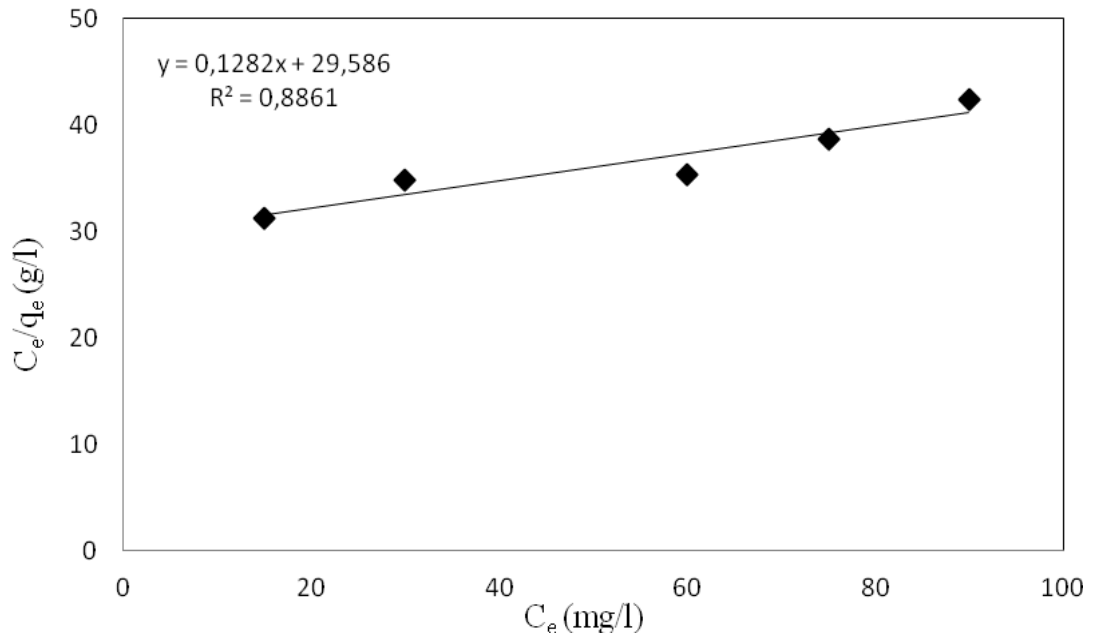
Şekil 6.35 Gözeneksiz P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



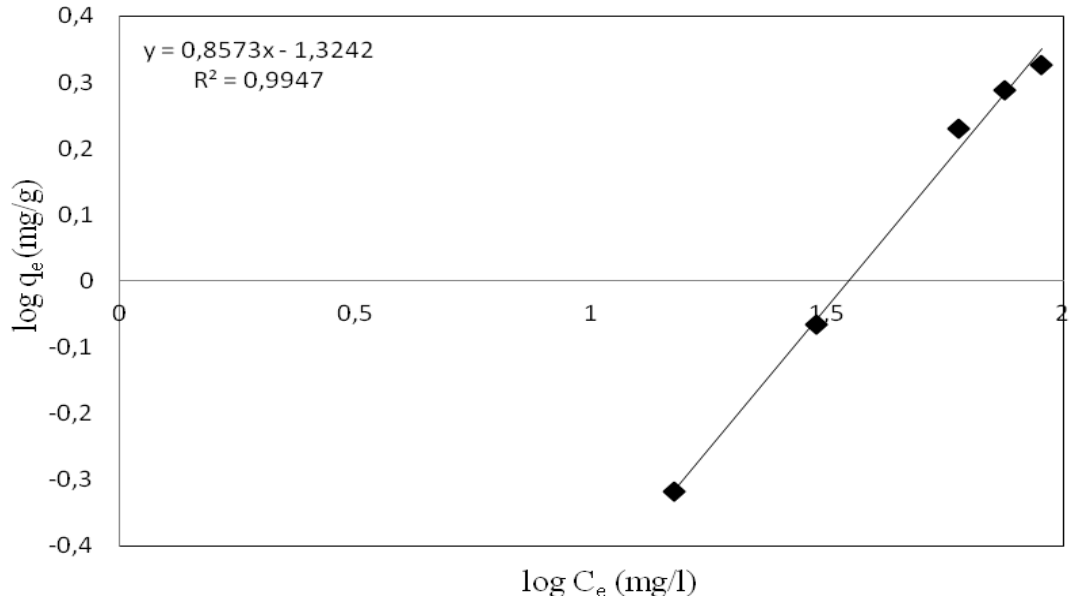
Şekil 6.36 PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



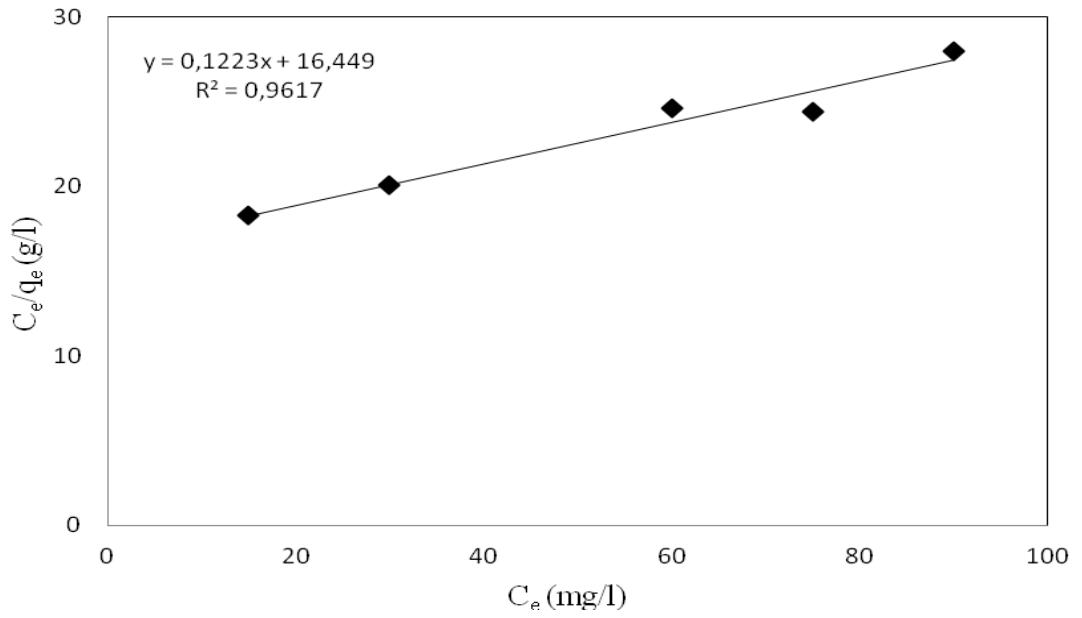
Şekil 6.37 PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



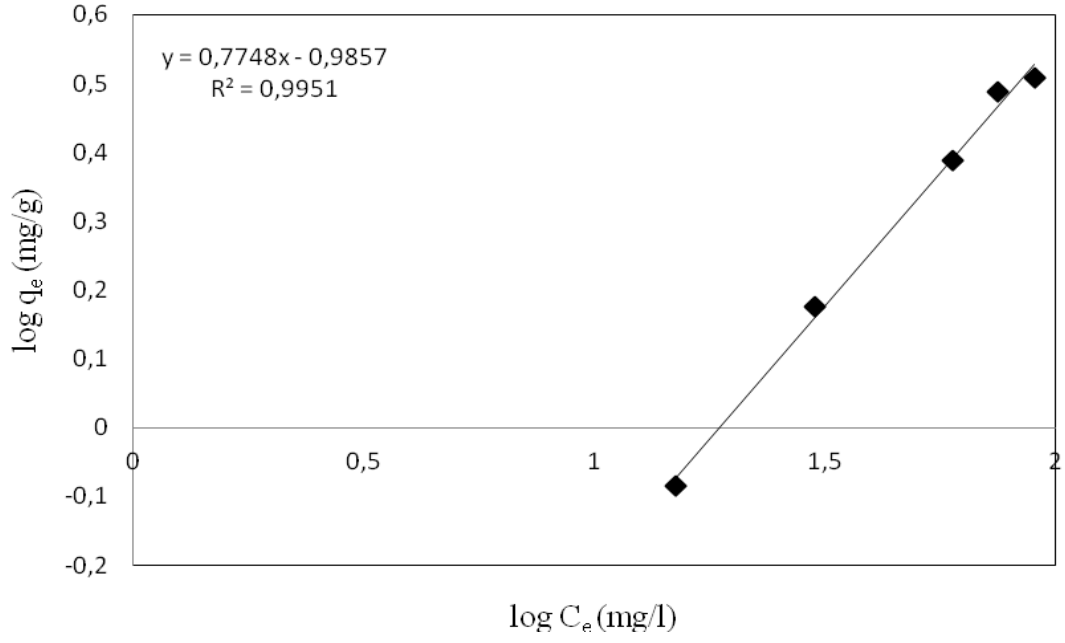
Şekil 6.38 PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



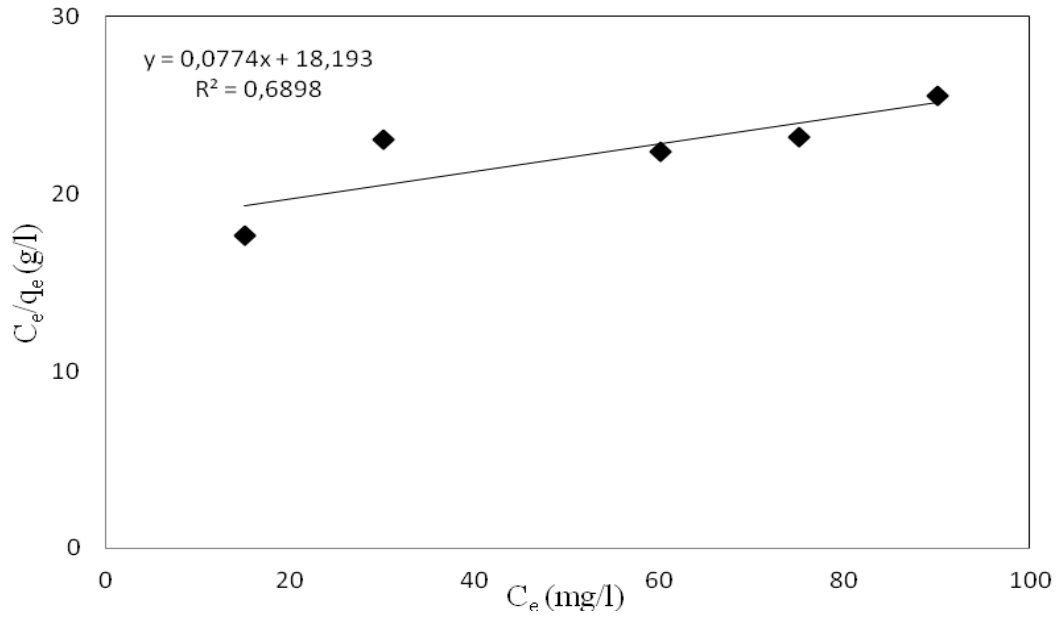
Şekil 6.39 PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



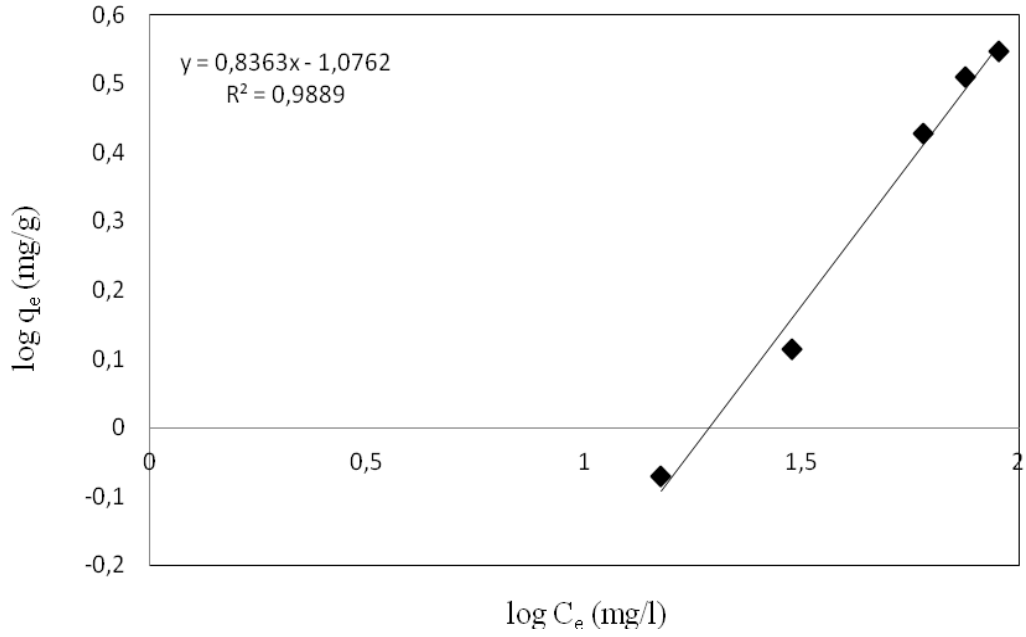
Şekil 6.40 PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6.41 PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi



Şekil 6.42 PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Langmuir izotermi



Şekil 6.43 PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelinden metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermi

İzoterm; en küçük kareler metoduna göre hesaplanmış ve regresyon sabitlerinin ( $R^2$  değerleri) büyüklüklerine göre uygun olan izoterm modeli seçilmiştir. Çizelge 6.9’da, adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri verilmiştir.

Çizelge 6.9 Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojellerinin Langmuir ve Freundlich İzotermi sabitleri

| Hidrojel  | Langmuir İzotermi $R^2$ | Langmuir İzotermi Sabitleri |                  |         | Freundlich İzotermi $R^2$ | Freundlich İzotermi Sabitleri |         |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|------------------|---------|---------------------------|-------------------------------|---------|
|           |                         | b (l/mg)                    | $q_{max}$ (mg/g) | $R_L$   |                           | $K_F$ [mg/g]                  | n       |
| PEG(6000) | 0,6898                  | 0,00425                     | 12,9199          | 0,72312 | 0,9889                    | 0,08391                       | 1,19574 |
| PEG(3400) | 0,9617                  | 0,00735                     | 8,38223          | 0,60173 | 0,9951                    | 0,10335                       | 1,29066 |
| PEG(1000) | 0,8861                  | 0,00433                     | 7,80031          | 0,71943 | 0,9947                    | 0,04740                       | 1,16645 |
| PEG(400)  | 0,9891                  | 0,01320                     | 2,85144          | 0,45701 | 0,9943                    | 44,1570                       | 0,66800 |
| P(AAm)    | 0,9866                  | 0,01697                     | 2,31911          | 0,39567 | 0,9939                    | 0,09745                       | 1,66778 |

Çizelge 6.9'dan da görüldüğü üzere, gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin  $R^2$  değerleri Freundlich izoterm tipi için 0.98 değerinin üzerinde çıktığı için, adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Çizelge 6.9'dan görüldüğü gibi  $q_{max}$  değerleri 2,31911-12,9199 mg/l şeklinde çıkmıştır.

Yine Langmuir izotermi için hesaplanan b değerleri Çizelge 6.9'dan görülmektedir. Çalışmada elde edilen b değerleri düşük değerlerde çıkmıştır. Bu da kullandığımız hidrojenlerin iyi birer adsorban olduklarının net bir kanıtıdır.

$0 < R_L < 1$  olduğu için ise adsorpsiyonun istenilen adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Bununla birlikte Freundlich eşitliğindeki n parametresi; adsorpsiyona uygun yerleri, bu hidrojenin düşük enerjili heterojenliği ile açıklamaktadır.  $1/n$  değeri yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür. Değeri sıfıra yaklaştıkça da yüzey gittikçe heterojenleşiyor demektir [102]. n değeri ise adsorpsiyonun oluşumuyla ilgilidir ve bu değerin 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işarettir. Eğer n değeri daha az ise, adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyondur. Tam tersi durumda fiziksel adsorpsiyon söz konusudur.

Yine adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen Freundlich sabitlerinden  $K_F$  değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarla kıyaslama yapıldığında  $K_F$  değerleri yüksek değerlerde çıkmıştır.  $K_F$ 'nin yüksek değerleri, adsorbanın gözenek boyutunun büyüklüğüne işaret eder ki bu da iyi bir adsorban olmanın önemli bir göstergesidir. Diğer çalışmalarda kullanılan adsorbanların  $K_F$  değerlerinin de yüksek olabileceği literatürde bulunan çalışmalarla da desteklenmektedir [103]. Çizelge 6.10'da, literatürde bulunan bazı adsorbentlerin metilen mavisi giderimleri verilmiştir.

Çizelge 6.10 Literatürde bulunan bazı adsorbentlerin metilen mavisi giderim kapasiteleri

| Adsorbent                  | Q                       | Boyar madde    | Referans                 |
|----------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------|
| Diatomit                   | 19,42 $\text{mgg}^{-1}$ | Metilen mavisi | Khraisheh ve ark., 2005  |
| Kayın ağacı talaşı         | 9,78 $\text{mgg}^{-1}$  | Metilen mavisi | Batzias ve Sidoras, 2004 |
| Uçucu kül                  | 4,5 $\text{mgg}^{-1}$   | Metilen mavisi | Wang, 2005               |
| Uçucu kül                  | 3,074 $\text{mgg}^{-1}$ | Metilen mavisi | Basava ve ark., 2005     |
| Hindistan gül ağacı talaşı | 24,3 $\text{mgg}^{-1}$  | Metilen mavisi | Garg, 2004               |

Çizelge 6.10’da verilen adsorplama kapasitesi değerleri çalışmamızdaki adsorplama kapasiteleri değerleri ile karşılaştırıldığında çalışmamızda sentezlenen hidrojellerin sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması sürecinde iyi birer adsorban oldukları görülmüştür.

#### 6.3.4 Kinetik Çalışmalar

Metilen mavisi boyar maddesinin gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojelleri üzerine adsorpsiyonu; yalancı 1. mertebe, yalancı 2. mertebe kinetik modelleri ve partikül içi difüzyon modeli ile test edilmiştir. En uyumlu model en küçük kareler yöntemi, regresyon katsayısı  $R^2$  değerleri hesaplanarak bulunmuştur. Ayrıca; deneylerde uygulanan değişik parametreler için hız sabitleri,  $k$  ile  $q_e$  değerleri hesaplanarak, hesaplanan  $q_e$ ’ler, deneysel  $q_e$ ’ler ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.11’de Lagergren yalancı 1. dereceden, Çizelge 6.12’de Ho yalancı 2. dereceden, Çizelge 6.13’te partikül içi difüzyon denkleminin kinetik sabitleri verilmiştir.

Çizelge 6.11 Lagergren yalancı 1. dereceden denklemin kinetik sabitleri

|                  | <b>Lagergren Yalancı 1. Dereceden Denklem Sabitleri</b> |                                                 |                                    |
|------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Hidrojel</b>  | <b><math>R^2</math></b>                                 | <b><math>k_1</math><br/>(saat<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>q_e</math><br/>(mg/g)</b> |
| <b>PEG(6000)</b> | 0,8578                                                  | 0,1475                                          | 2,1073                             |
| <b>PEG(3400)</b> | 0,9776                                                  | 0,1885                                          | 2,5528                             |
| <b>PEG(1000)</b> | 0,9953                                                  | 0,1059                                          | 2,0089                             |
| <b>PEG(400)</b>  | 0,9975                                                  | 0,2073                                          | 1,4245                             |
| <b>P(AAm)</b>    | 0,9982                                                  | 0,2044                                          | 1,3583                             |

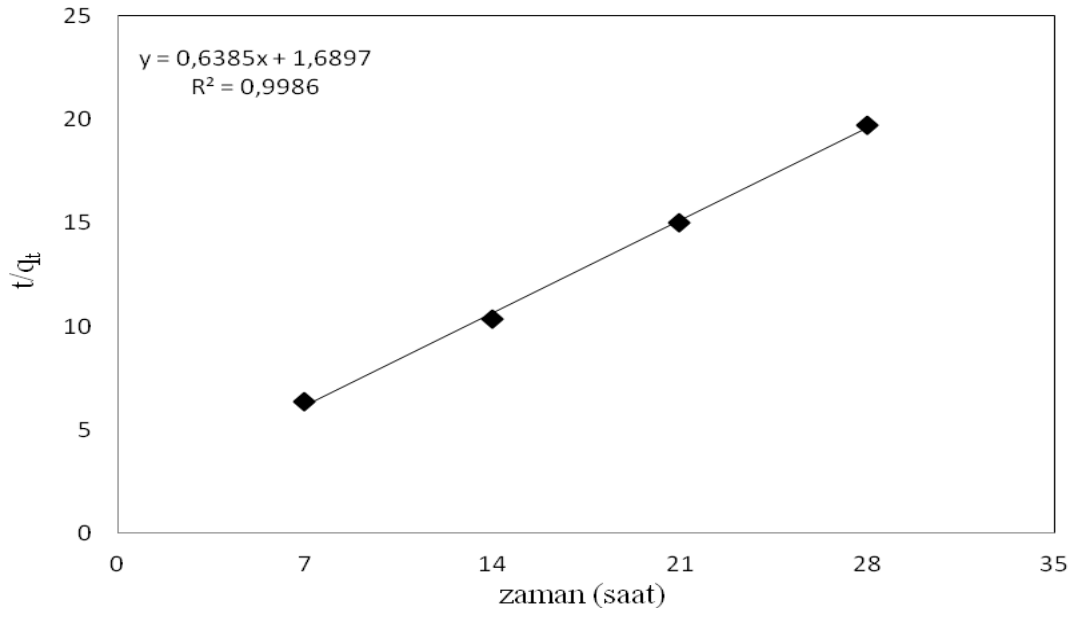
Çizelge 6.12 Ho yalancı 2. dereceden denklemin kinetik sabitleri

|                  | <b>Ho Yalancı 2. Dereceden Denklem Sabitleri</b> |                                              |                                 |
|------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Hidrojel</b>  | <b>R<sup>2</sup></b>                             | <b>k<sub>2</sub><br/>(saat<sup>-1</sup>)</b> | <b>q<sub>e</sub><br/>(mg/g)</b> |
| <b>PEG(6000)</b> | 0,9990                                           | 0,1990                                       | 3,6617                          |
| <b>PEG(3400)</b> | 0,9998                                           | 0,1582                                       | 3,4376                          |
| <b>PEG(1000)</b> | 0,9959                                           | 0,0406                                       | 2,7571                          |
| <b>PEG(400)</b>  | 0,9989                                           | 0,2495                                       | 1,6625                          |
| <b>P(AAm)</b>    | 0,9986                                           | 0,2413                                       | 1,5662                          |

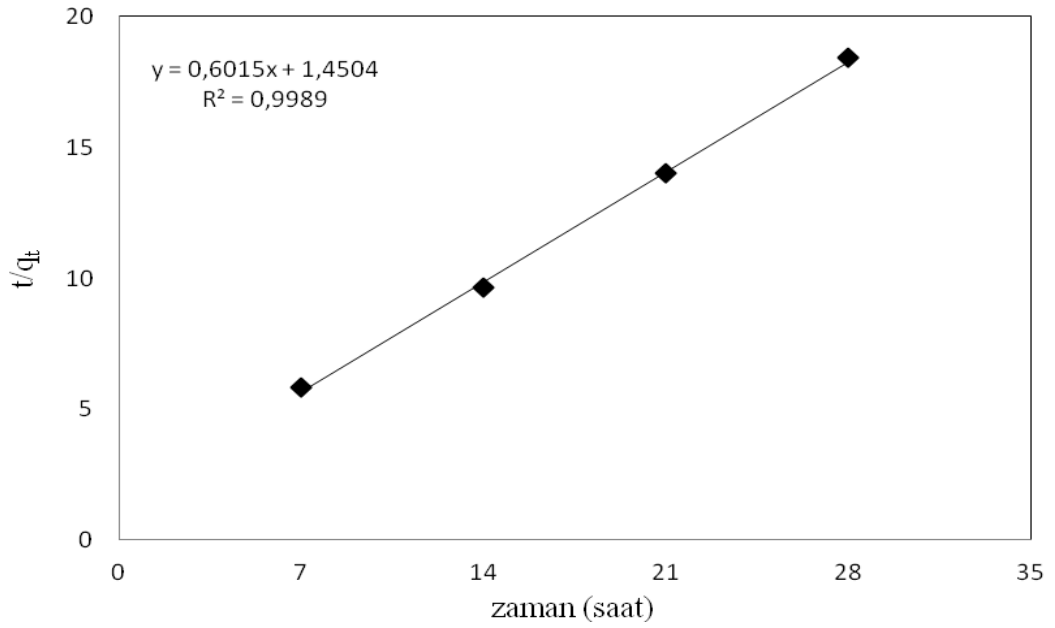
Çizelge 6.13 Partikül içi difüzyon denkleminin kinetik sabitleri

|                  | <b>Partikül İçi Difüzyon Denklemi Sabitleri</b> |                                                |
|------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>Hidrojel</b>  | <b>R<sup>2</sup></b>                            | <b>k<sub>i</sub> (g/mg.saat<sup>0,5</sup>)</b> |
| <b>PEG(6000)</b> | 0,8452                                          | 0,6663                                         |
| <b>PEG(3400)</b> | 0,8776                                          | 0,6218                                         |
| <b>PEG(1000)</b> | 0,9893                                          | 0,4032                                         |
| <b>PEG(400)</b>  | 0,9002                                          | 0,2967                                         |
| <b>P(AAm)</b>    | 0,9072                                          | 0,2777                                         |

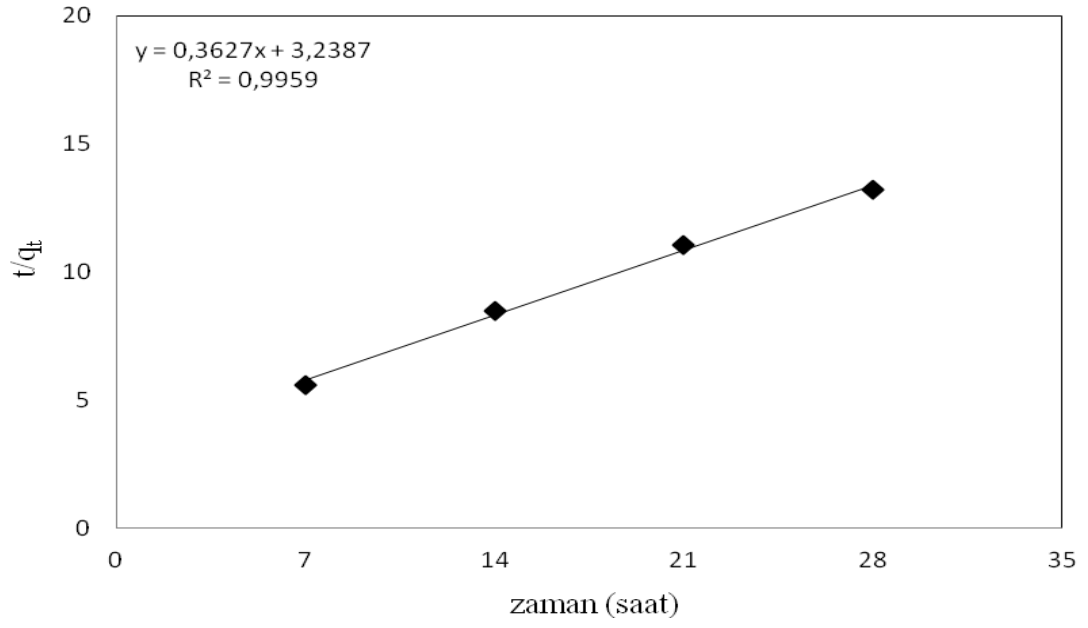
Çizelge 6.11-6.13 incelendiğinde; 1. mertebe ve parçacık içi difüzyon modellerine göre hesaplanan R<sup>2</sup> değerleri, yalancı 2. mertebe modeli değerlerine göre düşük çıkmıştır. Bu durum metilen mavisi boyar maddesinin gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojelleri üzerine adsorpsiyonunun yalancı 1. mertebeden ve partikül içi difüzyon denklemleriyle açıklanamayacağını göstermektedir. Çizelge 6.12’de, 2. mertebeden modelin R<sup>2</sup> sabitlerine bakıldığında ise değerlerin 0.99 üzerinde çıktığı görülmektedir. Bu nedenle bu kısımda hidrojellere ait olarak sadece Ho yalancı 2. mertebeden denkleminde ait t/q<sub>t</sub>-t grafikleri Şekil 6.44-6.48’de verilmiştir.



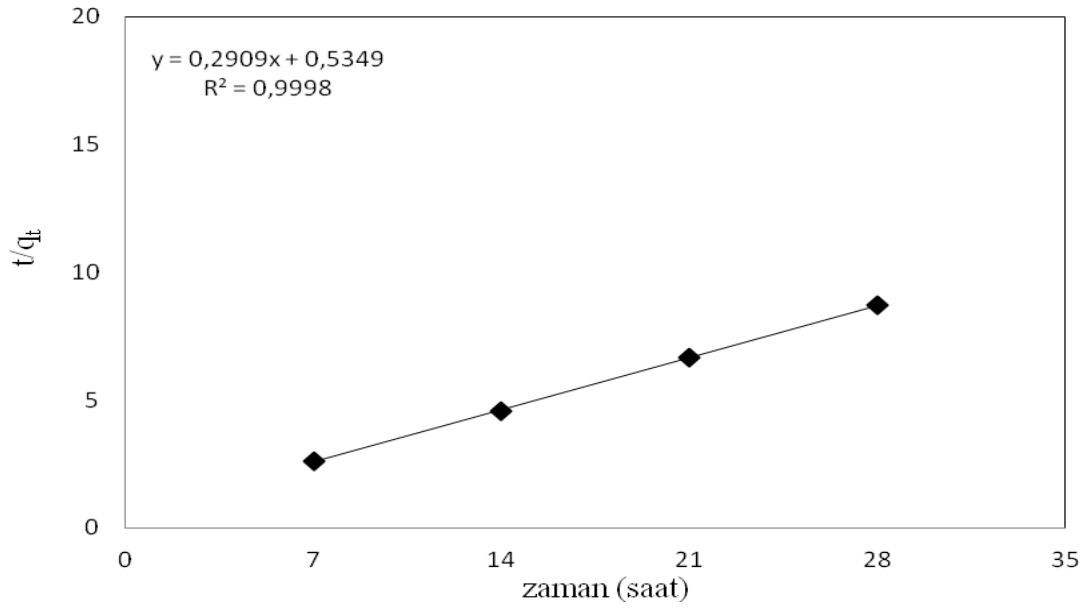
Şekil 6.44 Gözeneksiz P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği



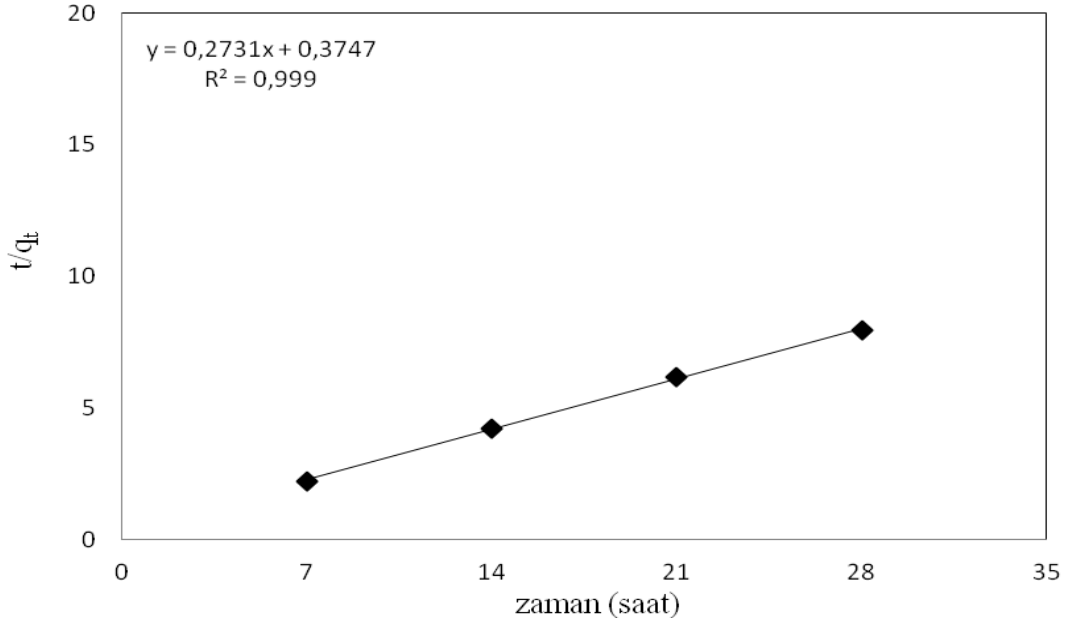
Şekil 6.45 PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği



Şekil 6.46 PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği



Şekil 6.47 PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği



Şekil 6.48 PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojeline ait Ho yalancı 2. dereceden denklemin grafiği

Çizelge 6.11-6.13 incelendiğinde, ikinci derece kinetik modeline göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin deneylerdeki  $q_e$  değerleri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Yani adsorpsiyon sürecinde birden fazla adım yer almamıştır. Yalancı ikinci dereceden denklemin hız belirleyici basamak olması, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olması demektir. Kimyasal adsorpsiyon da boyar madde ile adsorban arasında elektron paylaşımı veya değişimi olmasını ortaya koyar. Çözeltide bulunan boyar madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, Lagergren yalancı 1. mertebeden denklem basamağı olup, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir karıştırma olduğu için ihmal edilir. Daha sonra, film tabakasına gelen boyar madde durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler. Bu da Ho yalancı 2. mertebeden denklemine ait basamaktır. Son basamak ise, parçacık içi difüzyon olayının meydana geldiği basamaktır ve burada adsorplanacak madde, gözenek yüzeyine tutunur. Bu basamak da hızlı olduğundan ihmal edilebilir. Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Çalışmamızda uygulanan karıştırma hızından dolayı yüzey tabakası kalınlığı artmış, adsorpsiyon kolaylaşmıştır. Dolayısıyla 1. basamak hız belirleyici olmaktan çıkmıştır.

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; AAm monomeri, BAAM çapraz bağlayıcısı, APS-TEMED başlatıcı sistemi kullanılarak sulu çözeltide serbest radikal polimerizasyonu ile gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenleri sentezlenmiş, bu hidrojenlerle sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesinin giderimi kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Gözenekli hidrojenlerde polimerizasyon tepkimesi sırasında gaz ve hava kabarcığı çıkışı olduğundan dolayı gözenekli bir yapı oluşmuştur.
- Sentezlenen polimerlerin gözenek yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüler kullanılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde hidrojenlerin gözenekli bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. Gözenek oluşturunca ajan ile modifikasyon işlemleri sonrası hidrojenlerin yüzeyinde değişim gözlenmiştir. Gözenek oluşturunca ajan kullanılması işleminin hidrojenlerin morfolojisini değiştirdiği görülmüştür.  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturunca ajan ile sentezlenen P(AAm) hidrojeninin gözeneklerinin diğerlerinden daha büyük ve oldukça fazla sayıda olduğu görülmüştür.
- Çapraz bağlı polimerlere dinamik şişme testleri uygulanmış, elde edilen veriler sonucu  $\text{NaHCO}_3$  ile sentezlenen süpergözenekli ve PEG(6000) ile sentezlenen makrogözenekli hidrojenlerin en yüksek, gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin ise en düşük su soğurma kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı molekül ağırlıklarında PEG ile  $\text{NaHCO}_3$  gözenek oluşturunca ajanların değişen kütle kesirlerinde hazırlanan örneklerin su soğurma kapasitelerinin kendi aralarında

düzenli bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. Buna göre AAm'in kütlece %10'u miktarında  $\text{NaHCO}_3$  ve PEG(6000) gözenek oluşturuca ajan ile sentezlenen hidrojelcer en yüksek şişme değercine sahiptir.  $\text{NaHCO}_3$  ile sentezlenen P(AAm) hidrojelcerinin % $S_d$  değercleri %574-1091, kinetik analizden elde edilen  $S_{\text{mak}}$  değercleri %640-1202, PEG(400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelceri için % $S_d$  değercleri %574-793,  $S_{\text{mak}}$  değercleri %640-912, PEG(1000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelceri için % $S_d$  değercleri %574-825,  $S_{\text{mak}}$  değercleri %640-955, PEG(3400) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelceri için % $S_d$  değercleri %574-860,  $S_{\text{mak}}$  değercleri %640-941, PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) hidrojelceri için % $S_d$  değercleri %574-910,  $S_{\text{mak}}$  değercleri %640-996 olarak hesaplanmıştır.

- Sentezlenen hidrojelcerin su absorplama kapasitelerinin şişme eğrilerinden,  $\text{NaHCO}_3 > \text{PEG}(6000) > \text{PEG}(3400) > \text{PEG}(1000) > \text{PEG}(400) > \text{P}(\text{AAm})$  şeklinde olduğu görölmektedir.  $\text{NaHCO}_3$ , jel yapısında hem fazla sayıda hem de geniş hacimde gözenek oluşturmıştır. Gözenek hacmindeki ve miktarındaki artış suyun yapı içine difüzyonunu hızlandırmış böylece bu hidrojelcerin şişme oranları da artış göstermiştir. Dinamik şişme testleri sonucu ulaşılan denge yüzde şişme değercleri, teorik denge yüzde şişme değercleri ile uyum göstermiştir. Bu durum, kinetik analizin doğru temeller üzerine oluşturulduğunun iyi bir göstergesidir.
- Difüzyon üsteli (n) değercleri; içerdikleri gözenek oluşturuca ajan türüne göre  $\text{NaHCO}_3$  için 0,5835-0,7265, PEG(400) için 0,5869-0,9500, PEG(1000) için 0,5453-0,8545, PEG(3400) için 0,5003-0,7265, PEG(6000) için 0,5533-0,7265 arasında değişim göstermiştir. Böylece tüm hidrojelcerin n değerclerinin  $0,5 < n < 1$  aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle; çapraz bağı polimerlerde su difüzyonunun, Fick tipi olmayan difüzyon türü olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda, difüzlenme ve durulmanın şişme üzerinde aynı anda etkin olduğu anlaşılmıştır.
- Çapraz bağı polimerik sistemlerde su difüzyonu açısından incelenecek bir diğerc parametre olan difüzyon katsayısının, gözenek oluşturuca ajan miktarı artışı ile arttığı gözlenmiştir.
- Bu çalışmada sentezlenerek karakterizasyonları gerçekleştirilen hidrojelcerin, hidrofilik fonksiyonel grupları ve gözenekli yapıları nedeniyle su tutma

yeteneğine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle, sentezlenen hidrojenlerin istenmeyen ortamlardan suyun uzaklaştırılmasında kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

- Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu 15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l alınarak sentezlenen çapraz bağlı hidrojenlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda, elde edilen denge değerleri ile  $q_e$ - $C_e$  grafikleri oluşturulmuştur. Grafikler incelendiğinde; gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinde genel olarak adsorpsiyon, boyar madde başlangıç konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Metilen mavisi derişimi arttıkça polimer tarafından soğurulan boyar madde miktarı olan  $q$  değerlerinin artış gösterdiği belirlenmiştir.
- Gözenekli ve gözeneksiz P(AAm) hidrojenlerinin boyar madde adsorpsiyon kapasitesi gözenek oluşturuju ajan miktarı artışına paralel olarak artmıştır. Denge durumunda; PEG(6000) ile sentezlenen jelin maksimum adsorplama kapasitesi [ $q_{max}(mg/g)$ ] 90 mg/l derişimde gözlenmiş ve 3,5224 olarak hesaplanmıştır. Buradan, PEG(6000) ile sentezlenen P(AAm) jelinin diğer hidrojenlere göre biraz daha iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır.
- Metilen mavisi boyar maddesi için başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi 15, 30, 60, 75 ve 90 mg/l değerleriyle incelenmiş ve elde edilen verilerden Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilip izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değerleri incelendiğinde, metilen mavisi adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu görölmüştür.
- Metilen mavisi için yapılan adsorpsiyon kinetik deneyleri sonucu hesaplanan regresyon katsayıları incelendiğinde; deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görölmüştür.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Saçak, M., (2004). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [2] Akovalı, G., (1984). Temel ve Uygulamalı Polimer, Ankara.
- [3] Gürü, M., (2006). Malzeme Bilgisi, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [4] Baysal, B., (1994). Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara.
- [5] Zincir Polimerizasyonu, <http://www.scribd.com/doc/51337581/23/Zincir-Katılma-Polimerizasyonu>, 10 Eylül 2011.
- [6] Hazer, B., (1993). Polimer Teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Trabzon.
- [7] Billmeyer, F.W., (1984). Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons.
- [8] Pişkin, E., (1987). Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul.
- [9] Machado, R.A.F., Pinto, J.C., Araújo, P.H.H. and Bozlan, A., (2000). “Mathematical Modelling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization”, Braz. J. Chem. Eng., 17:4-7.
- [10] Şen, M. ve Güven, O., (2000). “Prediction of the Swelling Behaviour of Amphiphilic Hydrogels and the Determination of Average Molecular Weight Between Cross-links”, Computational and Theoretical Polymer Science, 11:475-482.
- [11] Huglin, M.B. and Zakaria, M.B., (1986). “Swelling Properties of Copolymeric Hydrogels Prepared by Gamma Irradiation”, Journal of Applied Polymer Science, 31:457-475.
- [12] Saraydın, D., (1992). Akrilamit-Maleik Asit Hidrojellerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Bazı Su Kirleticilerinin Tutulmasında Kullanımı, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [13] Sarıışık, S.B., (1997). Akrilamit ve (2-akrilamido-2-metil propan sülfanik asit) Anyonik Hidrojellerinin Suda ve Tuz Çözeltilerinde Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [14] Qui, Y. and Park, K., (2001). “Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery”, Advanced Drug Deliver Reviews, 53:321-339.
- [15] Gupta, P., Vermani, K. and Garg, S., (2002). “Hydrogels from Controlled Release to pH Responsive Drug Delivery”, Drug Discovery Today, 7:569-578.

- [16] Jeang, B. and Gutowska, A., (2002). "Lessons from Nature: Stimuli-Responsive Polymers and Their Biomedical Applications", Trends Biotechnology, 20:305-311.
- [17] Cyanogels Project, <http://www.princeton.edu/abbgroup/GelPage.html>, 16 Mayıs 2011.
- [18] Swami, S.N., (2004). Radiation Synthesis of Polymeric Hydrogels for Swelling-Controlled Drug Release Studies, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney New South Wales, Australia.
- [19] Asıl, D., (2006). Kitosan-Poliakrilik Asit-Polisitrakonik Asit İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Flukanozol Salım Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [20] Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N., (2004). "Controlling the Collapse/Swelling Transition in Charged Hydrogels", Biomaterials, 25:4345-4353.
- [21] Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K. and Matsubara, Y., (2002). "Stimulus Responsive Drug Release from Polymer Gel, Controlled Release of Ionic Drug from Polyampholyte Gel", Radiation Physics and Chemistry, 64:331-336.
- [22] Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W. and Ichikawa, H., (2000). "Hydrogels in Pharmaceutical Formulations", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 50:27-46.
- [23] Aras, S., (1998). İyonlaşabilen Gruplar İçeren N-izopropilakrilamid Kopolimer Jellerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [24] Park, K., Shalaby, S.W.W. and Park, H., (1993). "Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery", Technomic Publishing Co. Inc., 2:1-12.
- [25] Peppas, N.A. and Mikos, A.G., (1986). "Preparation Methods and Structure of Hydrogels", Hydrogels in Medicine and Pharmacy, CRC Pres, Florida, 1:1-20.
- [26] Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu, [http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyas/polimerizasyon/radikal\\_zincir\\_polimerizasyon.html](http://tanrisever.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyas/polimerizasyon/radikal_zincir_polimerizasyon.html), 28 Aralık 2010.
- [27] Basan, S., (2001). Polimer Kimyası, Sivas.
- [28] Özgündüz, H.İ., (2006). Akrilik Asit Akrilamid-Poli(vinil alkol) İçeren Yarı IPN Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri ve Lipaz Salım Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [29] Rosiak, J.M. and Ulanski, P., (1999). "Synthesis of Hydrogels by Irradiation of Polymers in Aqueous Solution", Radiation Physics and Chemistry, 55:139-151.
- [30] Wu, S.X., Hoffman, S.A. and Yager, P., (1992). "Synthesis and Characterization of Thermally Reversible Macroporous Poly(N-isopropyl acrylamide) Hydrogels", Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry, 30:2121-2129.
- [31] Ratner, B.D., (1986). "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", Hydrogels Surfaces, CRC Press Florida, 1:85-93.

- [32] Tanaka, T., (1979). "Phase Transition in Polymer Gels and a Single Polymer", *Polymer*, 20:1404-1412.
- [33] Tanaka, T., (1985). "Phase Transition in Polymer Gels", *Scientific American*, 7:110-112.
- [34] Li, Y., Hu, Z. and Chen, Y., (1998). "Shape Memory Gels Made by the Modulated Gel Technology", *Journal of Applied Polymer Science*, 63:1173-1178.
- [35] Oğuz, O. ve Sayıl, Ç., (2001). "Macroporous poly(N-isopropylacrylamide) Networks: Formation Conditions", *Polymer*, 42:7639-7652.
- [36] Flory, P.J. and Rehner, J., (1943). "Swelling Equilibria", *Journal of Chemical Physics, USA*, 11:4521-4526.
- [37] Flory, P.J. and Rehner, J., (1953). "Principles of Polymer Chemistry", *Statistical Thermodynamics of Networks and Network Swelling*, Ithaca, 464-469.
- [38] Akkan, U., (1997). *Polimer Jellerinde Kinetik Olarak Donmuş Yapıların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.*
- [39] Qu, X., Wirsén, A. and Albertsson, A.C., (2000). "Novel pH-Sensitive Chitosan Hydrogels Swelling Behavior and States of Water", *Polymer*, 41:4589-4598.
- [40] Martens, P. and Anseth, S., (2000). "Characterization of Hydrogels Formed from Acrylate Modified poly(vinyl alcohol) Macromers", *Polymer*, 41:7713-7719.
- [41] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B., (2003). "Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions", 2nd Edition, John Wiley and Sons LTD. West Sussex, Sweden.
- [42] Taşdelen, B., Apohan, N., Güven, O. and Baysal, B.M., (2004). "Swelling and Diffusion Studies of poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) Copolymeric Hydrogels in Water and Aqueous Solutions of Drugs", *Journal of Applied Polymer Science*, 91:911-915.
- [43] Kaetsu, I. and Okamura, S., (1993). "Radiation Synthesis of Polymeric Materials for Biomedical and Biochemical Applications", *Advances in Polymer Science*, 105:81-97.
- [44] Rosiak, I.M., Ulanski, L.A., Pajewski, F., Yosii, F. and Makuuchi, K., (1995). "Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Purposes". *Radiation Physics and Chemistry*, 46:161-168.
- [45] Güven, O., Şen, M., Karadağ, E. and Saraydın, D., (1999). "A Review on the Radiation Synthesis of Copolymeric Hydrogels for Adsorption and Separation Purposes", *Radiation Physics and Chemistry*, 56:381-386.
- [46] Vasquéz, B., Gruchaga, M., Goni, I. and Roman, A.S., (1997). "pH-Sensitive Hydrogels Based on Non-Ionic Acrylic Copolymers", *Biomaterials*, 18:521-526.
- [47] Şahiner, N., Saraydın, D., Karadağ, E. and Güven, O., (1998). "Swelling and Dye Adsorption Properties of Radiation Induced N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile Hydrogels", *Polymer Bulletin*, 41:371-378.
- [48] Roseman, T.J. and Cardarelli, N.F., (1980). "Monolithic Polymer Devices", *Controlled Release Technologies*, CRC Press, Florida, 11:46-49.

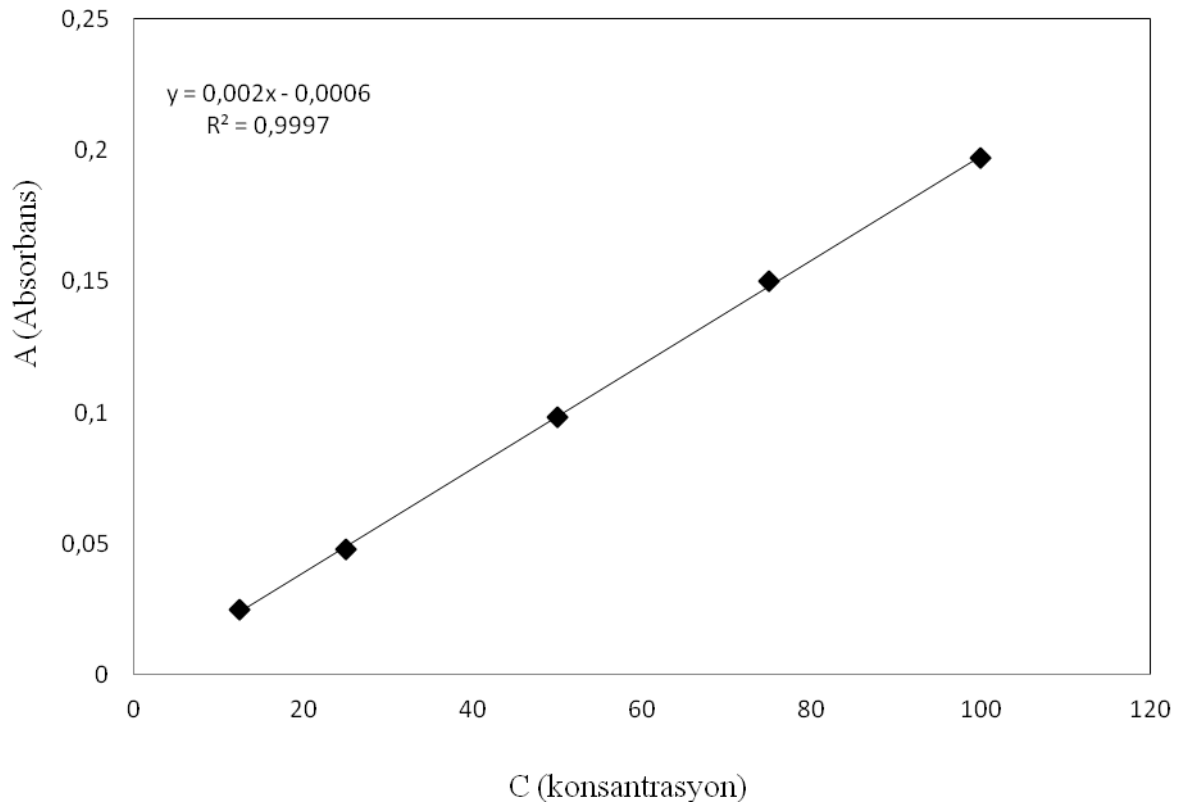
- [49] Benson, J.R., (2003). "Highly Porous Polymers", Sunstorm Research Corporation, USA.
- [50] Karadağ, E., Saraydın, D. and Güven, O., (1996). "Interaction of Some Cationic Dyes with Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 61:2367-2372.
- [51] Karadağ, E., Saraydın, D. and Aydın, F., (1998). "Removal of Watersoluble Cationic Dyes with Trisyl Silicas", *Turkish Journal of Chemistry*, 22:227-236.
- [52] Oxely, H., Corknill, P., Fitton, J. and Tighe, B., (1993). "Macroporous Hydrogels for Biomedical Applications: Methodology and Morphology", *Biomaterials*, 14:1064-1072.
- [53] Badiger, M., Mcneil, M. and Graham, N., (1993). "Porogens in the Preparation of Microporous Hydrogels Based on Poly(ethylene oxides)", *Biomaterials*, 14:1059-1063.
- [54] Oxley, H., Corkhill, P., Fitton, J. and Tighe, B., (1993). "Incorporation and Release of Fluorescein Isothiocyanate Linked Dextrans from a Bead-Formed Macroporous Hydrophilic Matrix with Potential for Sustained Release", *Biomaterials*, 14:16-20.
- [55] Okay, O., (2000). "Macroporous Copolymer Science", *Progress in Polymer Science*, 25:711.
- [56] Shalaby, W.S.W., Blevins, W.E. and Park, K., (1992). "In Vitro and In Viva Studies of Enzyme Digestible Hydrogels for Oral Drug Delivery", *Journal of Controlled Release*, 19:131-144.
- [57] Dauydov, A.B., Ershov, Y.A. and Khramov, G.L., (1992). "Polymeric Hydrogel Compounds and Their Application in Restorative Surgery in Cases of Portal Hypertension", *Medical Progress Through Technology*, 18:1-7.
- [58] Chen, J., Park, K. and Park, H., (1999). "Synthesis of Superporous Hydrogels: Hydrogels with Fast Swelling and Superabsorbent Properties", *Journal of Biomedical Materials Res.*, 44:53.
- [59] Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2007). John Wiley&Sons, New Jersey, IV:840-841.
- [60] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (2004). John Wiley&Sons, New Jersey, 1:41-79.
- [61] Çaykara, T., Bulut, M., Dilsiz, N. and Akyüz, Y., (2006). "Macroporous Poly(Acrylamide) Hydrogels: Swelling and Shrinking Behaviors", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43:889-897.
- [62] Zhang, X.Z. and Zhuo, R.X., (2000). "Novel Synthesis of Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) Hydrogel with Fast Deswelling Rate", *European Polymer Journal*, 36:643-645.
- [63] Chen, J. and Park, K., (1999). "Superporous Hydrogels Fast Responsive Hydrogel Systems", *Pure Apply Chemica*, 36:917-930.
- [64] Chern, J.M., Lee, W.F. and Hsieh, M.Y., (2004). "Preparation and Swelling Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Porous Hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 92:3651-3658.

- [65] Choi, B.Y., Park, H.J., Hwang, S.J. and Park, J.B., (2002). "Preparation of Alginate Beads for Floating Drug Delivery System: Effects of CO<sub>2</sub> Gas-Forming Agents", *International Journal of Pharmaceutics*, 239:81–91.
- [66] Tamagawa, H., Popovic, S. and Taya, M., (2000). "Pores and Diffusion Characteristics of Porous Gels", *Polymer*, 41:7201–7207.
- [67] Mahdavinia, G.R., Mousavi, S.B., Karimi, F., Marandi, G.B., Garabaghi, H. and Shahabvand, S., (2009). "Synthesis of Porous Poly(acrylamide) Hydrogels Using Calcium Carbonate and Its Application for Slow Release of Potassium Nitrate", *eXPRESS Polymer Letters*, 3:279–285.
- [68] Murali Mohan, Y., Sudhakar, K., Keshava Murthy, P.S. and Mohana Raju, K., (2006). "Swelling Properties of Chemically Crosslinked Poly(acrylamide-co-maleic acid) Hydrogels", *International Journal of Polymeric Materials*, 55:513–536.
- [69] Abdel-azim, A.A.A., Medhat, S.F., Aiman, M.A. and Atef, A.A.F., (1998). "Preparation and Properties of Two-Component Hydrogels Based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid", *Polymer for Advanced Technologies*, 9:282-289.
- [70] Murali Mohan, Y., Keshava Murthy, P.S. and Mohana Raju, K., (2005). "Synthesis, Characterization and Effect of Reaction Parameters on Swelling Properties of Acrylamide–Sodium Methacrylate Superabsorbent Copolymers", *Reactive&Functional Polymers*, 63:11–26.
- [71] Lu, G.D., Yan, Q.Z. and Ge, C.C., (2007). "Preparation of Porous Polyacrylamide Hydrogels by Frontal Polymerization", *Polym Int*, 56:1016–1020.
- [72] Şolpan, D., Duran, S., Saraydın, D. and Güven, O., (2002). "Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solution by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels", *Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara*.
- [73] Sarıkaya, Y., (1993). *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, Genişletilmiş 6. Baskı, Ankara.
- [74] Karakaya, G., (2008). *Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [75] Tok, S., (2009). *Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., (2006). "Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto DEDMA-Sepiolite", *Journal of Hazardous Materials*, 129:244-252.
- [77] İmamoğlu, M., (1996). *Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [78] Etcı, Ö., (2008). *Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

- [79] Şeker, A.F., (2007). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyar Maddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- [80] Üzümlü, Ö.B., (2008). Yeni Akrilamid Esaslı Anyonik IPN'lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Şişme/Soğurum/Denetimli Salınım Potansiyellerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [81] Mall, I., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K. and Mishra, I.M., (2005). "Adsorptive Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses", Colloids and Surfaces, 264:17-28.
- [82] Bektaş, N., (2009). Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [83] Şolpan, D., Duran, S., Saraydın, D. and Güven, O., (2003). "Adsorption of Methyl Violet in Aqueous Solutions by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels", Radiation Physics and Chemistry, 66:117-127.
- [84] Şolpan, D., Duran, S. and Torun, M., (2008). "Removal of Cationic Dyes by Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels in Aqueous Solutions", Radiation Physics and Chemistry, 77:447-452.
- [85] Wang, Y., Zeng, L., Ren, X., Song, H. and Wang, A., (2010). "Removal of Methyl Violet from Aqueous Solutions Using Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/attapulgit Composite", Journal of Environmental Sciences, 22(1):7-14.
- [86] Üzümlü, Ö.B. and Karadağ, E., (2006). "Uptake of Basic Blue 17 from Aqueous Solutions by Using Chemically Crosslinked Polyelectrolyte AAm/AASS Hydrogels Adsorption", 12:77-88.
- [87] Armağan, B., Turan, M. and Çelik, M.S., (2003). "Adsorption of Dyestuffs onto Natural Clay Minerals: Effects of Solids Concentration and Mixing Time", V. National Environmental Engineering Congress of UCTEA The Chamber of Environmental Engineers, Ankara.
- [88] Turabik, M., (2003). "The Investigation of Adsorption Mechanism of Basic Blue 3 Dyestuff on Bentonite", V. National Environmental Engineering Congress of UCTEA The Chamber of Environmental Engineers, Ankara.
- [89] Paulino, A.T., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Campese, G.M., Muniz, E.C. and Nozaki, J., (2006). "Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide", Journal of Colloid and Interface Science, 301:55-62.
- [90] Li, P., Kim, N.H., Heo, S.B. and Lee, J.H., (2008). "Novel PAAm/Laponite Clay Nanocomposite Hydrogels with Improved Cationic Dye Adsorption Behavior", Science Direct: Part B, 39:756-763.
- [91] Wu, Z., Ahn, I.S., Lee, C.H., Kim, J.H., Shul, Y.G. and Lee, K., (2004). "Enhancing the Organic Dye Adsorption on Porous Xerogels Colloids and Surfaces", Physicochem. Eng. Aspects, 240:157-164.

- [92] Jeon, Y.S., Lei, J., and Kim, J.H., (2008). "Dye Adsorption Characteristics of Alginate/Polyaspartate Hydrogels", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14:726–731.
- [93] Hameed, B.H., Din, A.T.M. and Ahmad, A.L., (2006). "Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon", *Kinetics and Equilibrium Studies*, Engineering Campus, School of Chemical Engineering, Malaysia.
- [94] Metilen Mavi Spektrumu, <http://omlc.ogi.edu/spectra/mb/index.html>, 12 Şubat 2010.
- [95] Skoog, D.A. and Leary, J.J., (1992). "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, USA.
- [96] Bulut, M., (2005). Makrogözenekli Poli(Akrilamit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve Farklı Ortamlardaki Şişme Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [97] Çakar, F., (2006). Poli(Glisidil Metakrilat-Ko-Etilen Glikol Dimetakrilat) Mikroküre Sentezi ve Değişik Gruplarla Modifiye Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [98] Küçüktepe, S., (2006). İki Basamaklı Polimerizasyon Yöntemiyle Makrogözenekli Hidrojellerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [99] Bulut, Y. and Aydın, H., (2005). "A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells", *Desalination*, 194:259–267.
- [100] Han, R.P., Wang, Y.F., Han, P., Shi, J., Yang, J. and Lu, Y.S., (2006). "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Chaff in Batch Mode", *Journal of Hazardous Materials*, 137:550-557.
- [101] Mane, V.S., Mall, I.D. and Srivastava, V.C., (2007). "Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution", *Dyes and Pigments*, 73:269-278.
- [102] Ho, Y.S. and Chiang, C.C., (2001). "Sorption Studies of Acid Dye by Mixed Sorbents", *Adsorption*, 7:139–147.
- [103] Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S., (2006). "Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu", *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2:21-30.
- [104] Tsai, T., Lai, C.W. and Su, T.Y., (2005). "Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution onto Minerals and Carbon Adsorbents", *Chia Nan University of Pharmacy and Science, Department of Environmental Engineering and Science*, Taiwan, 134(1-3):169-75.

## KALİBRASYON EĞRİSİ



EK-A Şekil 1 Metilen mavisi boyar madde çözeltileri için kullanılan çalışma doğrusu

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Özlem GÖKÇE  
Doğum Tarihi ve Yeri :26/01/1984-Ankara  
Yabancı Dili :İngilizce  
E-posta :ozlemmgokce@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan               | Okul/Üniversite           | Mezuniyet Yılı |
|--------|--------------------|---------------------------|----------------|
| Lisans | Kimya Mühendisliği | Gazi Üniversitesi         | 2008           |
| Lise   | Anadolu Lisesi     | Cumhuriyet Anadolu Lisesi | 2002           |

### İŞ TECRÜBESİ

| Yıl            | Firma/Kurum                | Görevi                            |
|----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 2009-Devam     | Kültür ve Turizm Bakanlığı | Kültür ve Turizm Uzman Yardımcısı |
| 2007 (Ağustos) | MAN Türkiye A.Ş            | Stajyer (Laboratuvar)             |
| 2006 (Ağustos) | TÜPRAŞ                     | Stajyer (İşletme)                 |

## **Tez**

1. Gökçe, Ö., (2008). “Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresinde Elektrolitik Matriks Sentezi ve Karakterizasyonu“, Bitirme Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
2. Gökçe, Ö., (2011-Devam). ”Yazma Eserlerde Kimyasal Bozulmalar ve Kimyasal Bozulmaların Durdurulma Yöntemleri”, Kültür ve Turizm Bakanlığı Uzmanlık Tezi, Kültür ve Turizm Bakanlığı, Ankara.

## **Konferans**

1. Gökçe, Ö., (2010). ”Yazma Eserlerde Koruma ve Süleymaniye Kütüphanesi’nde Yürütülen Çalışmalar”, Müze Teknolojileri Konferansı, İstanbul Üniversitesi, Avrasya Enstitüsü, İstanbul.