



**T.C.
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOMİSYON BİRİMİ
PROJE SONUÇ RAPORU**

**Boyarmadde Giderimi için Akrilamid Esaslı
Amfoterik Hidrojellerin Hazırlanması ve
Karakterizasyonu**

Doç. Dr. Yasemin IŞIKVER

(Proje Yürütücüsü)

Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

(Yardımcı Araştırmacı)

Bu proje Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Tarafından F-592 Numaralı A-Tipi Bireysel Araştırma Projesi Olarak Desteklenmiştir.

SİVAS 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJELLER	4
2.1. GENEL KAVRAMLAR	4
2.2. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	5
2.2.1. Spektroskopik Özellikler	5
2.2.2. Isısal Özellikler	6
2.2.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	6
2.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	7
2.2.3. Yüzey Özellikleri	8
3. ADSORPSİYON	9
3.1. GENEL KAVRAMLAR	9
3.2. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN ETKENLER	10
3.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	11
3.3.1. BET Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması	11
3.3.2. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması	11

3.4. KİRLİ SULARI ARITMADA POLİMERLERİN KULLANILMASI	15
4. DENEYSEL TEKNİKLER	16
4.1. DENEYLERİN YAPILDIĞI YER ve TARİH	16
4.2. KULLANILAN MADDELER	16
4.3. AMFOTERİK HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI	18
4.4. AMFOTERİK HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	18
4.4.1. Spektroskopik Analiz	18
4.4.2. Isısal Analiz	19
4.4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	19
4.4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)	19
4.4.3. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	19
4.4.4. Şişme Deneyleri	19
4.5. AMFOTERİK HİDROJELLERE BOYARMADDE ADSORSİYONU	20
4.5.1. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi	20
4.5.2. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonu Dengesi	20
4.5.2.1. Derişim Etkisi	20
4.5.2.2. Sıcaklık Etkisi	20
4.5.2.3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi	21
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	22
5.1. AMFOTERİK HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI	22
5.2. AMFOTERİK HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU	24
5.2.1. Spektroskopik Analiz	24

5.2.2. Isısal Analiz	25
5.2.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	25
5.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)	26
5.2.3. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)	27
5.2.4. Şişme Deneyleri	27
5.3. AMFOTERİK HİDROJELLERE BOYARMADDE ADSORSİYONU	29
5.3.1. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi	29
5.3.2. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonu Dengesi	31
5.3.2.1. Derişim Etkisi	31
5.3.2.2. Sıcaklık Etkisi	34
5.3.2.3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi	35
6. SONUÇLAR	37
7. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ	40
8. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	41
9. EKLER	45

ÖZET

Endüstriyel atık sularda bulunan boyarmadde kirliliklerinin canlı ve doğa kimyasını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Amin, hidroksil, karboksil ve sülfonil gibi fonksiyonel gruplar içeren ağ yapılı, çapraz bağlı hidrojeller sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, nötral akrilamid, anyonik özellikli akrilik asit ve katyonik özellikli 2- (akriloiloksi)etil trimetilamonyum klorür monomerlerinin sulu çözeltilerinde serbest radikal katılma tepkimesi ile çapraz bağlayıcı varlığında (EGDMA) amfoterik yapıda P(AAm-AA-AETAC) hidrojelleri hazırlanmıştır.

Kirleticilere model katyonik boyarmadde olarak kristal viyole ve metil viyole ile anyonik boyarmadde olarak karminik asit seçilmiş ve hazırlanan bu hidrojellerde bu boyarmaddelerin sulu çözeltilerinden soğurumu araştırılmıştır. Adsorpsiyona derişimin etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı derişimlerde boyarmadde çözeltileri hazırlanmış ve 25 °C’ de 0.1 g hidrojel bu çözeltilerle dengeye gelinceye kadar etkileştirilmiştir. Çözeltilerden adsorplanan boyarmadde miktarı belirlendikten sonra adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırmasına göre, hidrojelde boyarmadde adsorpsiyonunun kristal viyole ve metil viyole için S tipi, karminik asit için L tipi olduğu belirlenmiş ve adsorpsiyona parametreleri hesaplanmıştır. Anyonik karminik asitin katyonik metil viyole ve kristal viyolede daha fazla ve daha kuvvetli bir şekilde P(AAm-AA-AETAC) hidrojeli ile etkileştiği görülmüştür.

Ayrıca hidrojele boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi incelenmiştir. Sıcaklıkla adsorplanan boyarmadde miktarının değişmediği, hazırlanan hidrojin her sıcaklıkta verimli olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Yine hidrojele boyarmadde adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi incelenmiştir. Adsorplayıcı kütlesi artışı ile hazırlanan amfoterik hidrojellere adsorplanan kristal viyole ve metil viyole miktarının arttığı, karminik asit miktarının ise değişmediği görülmüştür.

Sonuç olarak, boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması veya ön deriştirilmesi için ideal bir malzeme hazırlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amfoterik hidrojeller, akrilamid, akrilik asit, 2- (akriloiloksi)etil trimetilamonyum klorür, boyarmadde.

ABSTRACT

Dye pollution present in industrial waste water is known to affect the chemistry of living things and nature negatively. Hydrogels with network structure and crosslinked containing functional groups such as amines, hydroxyl, carboxyl and sulphonyl are used as adsorbents in removing dye from solutions.

In this study, P (AAm-AA-AETAC) hydrogels with an amphoteric structure were prepared in the presence of crosslinker (EGDMA) by free radical addition reaction in aqueous solutions of neutral acrylamide, acrylic acid with anionic properties and cationic 2- (acryloyloxy) ethyl trimethylammonium chloride monomers.

Crystal violet and methyl violet as model cationic dyes for pollutants and carminic acid as anionic dyes were selected and the absorption of these dyes from aqueous solutions was investigated in these hydrogels. In order to examine the effect of concentration on adsorption, dyes solutions in different concentrations were prepared and 0.1 g hydrogel at 25 °C was interacted with these solutions until they reached equilibrium. After determining the amount of dyes adsorbed from the solutions, adsorption isotherms were formed. According to the Giles adsorption isotherms classification, it was determined that the dye adsorption in hydrogel was S-type for crystal violet and methyl violet, and L-type for carminic acid, and the adsorption parameters were calculated. It was observed that anionic carminic acid interacted with P (AAm-AA-AETAC) hydrogel more and more strongly than cationic methyl violet and crystal violet.

In addition, the effect of temperature on dye adsorption to hydrogel was investigated. It was determined that the amount of dyes adsorbed by temperature did not change and the prepared hydrogel could be used efficiently at any temperature.

Again, the effect of adsorbent mass on dye adsorption to hydrogel was investigated. It was observed that the amount of crystal violet and methyl violet adsorbed to the amphoteric hydrogels prepared with the increase of adsorber mass increased, but the amount of carminic acid did not change.

As a result, an ideal material was prepared for the removal or pre-concentration of dyes from waste water.

Keywords: Amphoteric hydrogels, acrylamide, acrylic acid, 2- (acryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride, dye.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerlerde karşılaşılan tipik TG ve DTG eğrileri	6
Şekil 2.2. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi	7
Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi	13
Şekil 5.1. P(AAm-AA-AETAC) polimerlerinin olası polimerleşme Mekanizması	23
Şekil 5.2. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin infrared spektrumu	24
Şekil 5.3. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin TG ve DTG termogramları	25
Şekil 5.4. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin DSC termogramı	26
Şekil 5.5. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin SEM görüntüleri	27
Şekil 5.6. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin damıtık su ve boyarmadde çözeltilerindeki şişme dereceleri	28
Şekil 5.7. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin farklı pH çözeltilerindeki şişme dereceleri	28
Şekil 5.8. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin adsorpsiyon sonrası infrared spektrumları	29
Şekil 5.9. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline olası bağlanma mekanizması	30
Şekil 5.10. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası fotoğrafları	31
Şekil 5.11. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline katyonik boyarmadde adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri	32
Şekil 5.12. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline anyonik boyarmadde adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri	33

Şekil 5.13. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde

adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

35

Şekil 5.14. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde

adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi

36

EK1. Boyarmaddeler için çalışma eğrileri

45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.a. Polimer sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal yapıları	17
Çizelge 4.1.b. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapıları	18
Çizelge 5.1. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin termogravimetrik parametreleri	25
Çizelge 5.2. Katyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait S-tipi adsorpsiyon parametreleri	32
Çizelge 5.3. Anyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait L-tipi adsorpsiyon parametreleri	34

1. GİRİŞ

Polimerler, uygun koşullarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin tepkimesi ile oluşan bileşiklerdir. Polimerler doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı ağ yapıda olabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, ağ yapıda bulundukları için hiçbir çözücünde çözünmezler. Ancak uygun çözücünde bekletildiklerinde şişebilirler. Böyle şişebilen polimerik yapılar jel, suda ve kütlesinin en az %20' si kadar su tutabilen jeller ise hidrojel olarak adlandırılır.

Hidrojeller, biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve tarım gibi birçok alanda yaygın olarak başarıyla uygulanabilmektedir. Yapılarında amin, hidroksil, karboksil ve sülfonil gibi fonksiyonel gruplar içeren ağ yapılı, çapraz bağlı hidrojeller sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır.

Atık sulardaki renklenme, sağlık, tekstil, boya, kağıt ve baskı endüstrilerinde kullanılan renkli organik maddelerden oluşur. Boyaların nötralleşme, yükseltgenme-indirgenme gibi bazı tepkimeleri sonucunda sulardaki oksijen dengesi bozulur, böylece su mikroorganizmalarında ölümlere rastlanır. Kirletilmiş suların arıtılmasında mekanik arıtmadan sonra uygunluğuna göre biyolojik ya da kimyasal arıtma da yapılabilir. Kimyasal arıtmada, yükseltgenme-indirgenme ve nötralleştirme, çöktürme, özütleme, yüzdürme, sterilleştirme ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılır. Bunlar arasında adsorpsiyon yaygın kullanıma sahiptir. Son yıllarda adsorban olarak fonksiyonel grup içeren polimerler özellikle de hidrojeller kullanılmaktadır.

Guoran ve arkadaşları, 2- (akriloiloksi)etil trimetilamonyum ile bentoniti modifiye ederek Bent-PDAC sentezlemişlerdir. Bent-PDAC XRD, FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, Amido black 10B (AB10B) kullanılmış ve adsorpsiyona pH, derişim ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeline uyduğu ve adsorplanan madde miktarının 399. 47 mg/ g olduğu belirlenmiştir [Guoran, 2016].

Rivas ve arkadaşları, 2- (akriloiloksi) etil trimetilamonyum metil sülfat ve 3- (metakrilamino) propil trimetilamonyum klorür monomerleri ile çapraz bağlı bir reçine sentezlemişlerdir. Reçinelerin FTIR analizi yapılmış, reçine üzerine V (V), Mo (VI) ve Re (VII) metal iyonlarının bağlanma kapasiteleri incelenmiştir [Rivas,1999].

Xiong ve arkadaşları, hem katyonik (3-kloro-2-hidroksipropil trimetil amonyum pamuk içine klorür, CTA) hem de anyonik (2-akrilamid-2-metil propan sülfonik asit, AMPS) monomerleri pamuk liflerine aşılayarak CTA/AMPS- pamuk sentezlemişlerdir. FT-IR, XPS ve SEM ile modifiye pamuğun karakterizasyonu yapılmıştır. CTA/AMPS- pamuk, anyonik boya (CR) için 142.8 mg g^{-1} , katyonik boya (MB) için 88.2 mg g^{-1} lık adsorplama kapasitesi göstermiştir [Xiong, 2015].

Mohy Eldin ve arkadaşları, atık sudan metilen mavisi giderimi için amidoksimleştirilmiş pamuklu kumaş geliştirmişler ve MB adsorpsiyonunu, denge, kinetik ve termodinamik çalışmalarla araştırmışlardır. Langmuir modeline göre, kumaşın adsorplama kapasitesinin 22.27 mg g^{-1} ve termodinamik parametrelerden adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu belirtmişlerdir. [Mohy Eldin, 2016].

Bajpai ve arkadaşları, poli(metakrilik asit) hidrojellerini hazırlamış ve FTIR, TG ile karakterize etmişlerdir. Hidrojellere metilen mavisinin denge adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 169.43 mg g^{-1} olarak bulunmuştur [Bajpai, 2012].

Doğan ve arkadaşları, sulu çözeltilerden metil viyole (MV) ve metilen mavisi (MM) giderimi için sepiyoliti adsorban olarak kullanmışlardır. Boyaların giderimi için adsorpsiyon hızı, etkileşim süresi, karıştırma hızı, iyonik şiddet, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. MV ve MB'nin sepiyolit üzerine sorpsiyon kinetiği, psödo-ikinci dereceden kinetik denklemle açıklanmıştır [Doğan, 2007].

Yun-Li ve arkadaşları, farklı içeriğe sahip kitin sorbentleri (PChs) hazırlamış ve FT-IR, XRD ve SEM ile karakterize etmişlerdir. PChs üzerine metilen mavisi'nin adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar % 3.5 kitin içeren PChs' lerin daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir [Yun-Li, 2018].

León ve arkadaşları, farklı oksidize kitosanlar hazırlamış, metilen mavisi ve metil oranj gibi model katyonik ve anyonik boya tutma yeteneklerini incelemişlerdir. Oksidize kitosanların yapısal ve termal analizi yapılmıştır. Sonuçlar, metilen mavisi adsorpsiyonunun psödo-ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermiştir [León, 2018].

Karadağ ve arkadaşları, poli(hidroksamik asit) hidrojelleri metilen mavisi, tiyinin ve toluidin mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Katyonik boyaların adsorpsiyon deneylerinde Giles sınıflandırma sisteminde S-tipi adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur [Karadağ, 2006].

Işıkver, akrilamid veya 2-hidroksietil metakrilat monomerleri ile mesakonik asit veya akonitik asit monomerlerini kullanarak anyonik hidrojeller hazırlamıştır. Safranin, nil mavisi ve metilen mavisinin hidrojellere adsorpsiyonu araştırılmıştır. Hidrojellere boya adsorpsiyonunun Giles izoterm sınıflandırmasına göre L tipi olduğu bulunmuştur [Işıkver, 2017].

Bu çalışmada da, hem anyonik hem de katyonik boyaları tutabilen amfoterik yapıda akrilamid (AAM) esaslı hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonunun yapılması ve boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanımı amaçlanmıştır.

2. HİDROJELLER

2.1. GENEL KAVRAMLAR

Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma sığası kendi kütlesinin en az % 20' si olan üç boyutta çapraz bağlı ağ yapılı polimerler *kserojel*, çözücü olarak su kullanıldığında *hidrojel* olarak adlandırılır.

Hidrojeller farklı şekillerde sınıflandırılabilir:

1. Hazırlanma yöntemlerine göre,

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

2. İçerdikleri yan guruplara göre,

- Nötral hidrojeller
- İyonik hidrojeller
 - ✓ Anyonik hidrojeller
 - ✓ Katyonik hidrojeller
 - ✓ Amfoterik hidrojeller

3. Fiziksel yapılarına göre,

- Amorf hidrojeller
- Yarı-kristalin hidrojeller
- Kristalin hidrojeller

4. Çapraz bağlanma durumlarına göre,

- Fiziksel hidrojeller
- Kimyasal hidrojeller

5. Kaynaklarına göre,

- Doğal hidrojeller
- Sentetik hidrojeller

6. Su içeriklerine göre,

- Düşük şişme dereceli (% 20-50)
- Orta şişme dereceli (% 50-90)
- Yüksek şişme dereceli (% 90-99,5)
- Süper absorbant (% 99,5)

Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karbonil, karboksil, amin, amid ve sülfonil gibi hidrojen bağı oluşturabilme özelliğine sahip susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Jeldeki susever grupların artması ile jelin şişmesi de artar.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır [Peppas, 1986; Roorda, 1986]:

- *Bağlı su*: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- *Ara yüzey suyu*: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan ve sıkıca bağlı olmayan sudur.
- *Serbest (kütle) su*: Bir bağ olmaksızın su molekülleri fiziksel olarak gözenek içinde yer alır.

2.2. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları,

- ✓ spektroskopik özellikleri
- ✓ ısısal özellikleri
- ✓ yüzey analizi özelliklerinin tanımlanmasına yönelik yöntemlerdir.

2.2.1. Spektroskopik Özellikler

Polimer yapılarının aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntemlerden biri de infrared (IR) spektroskopisidir. IR spektroskopisi ile polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılmaktadır. Günümüzde bilgisayar bağlantılı Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometreleri ile daha duyarlı analizler yapılmaktadır.

2.2.2. Isısal Özellikler

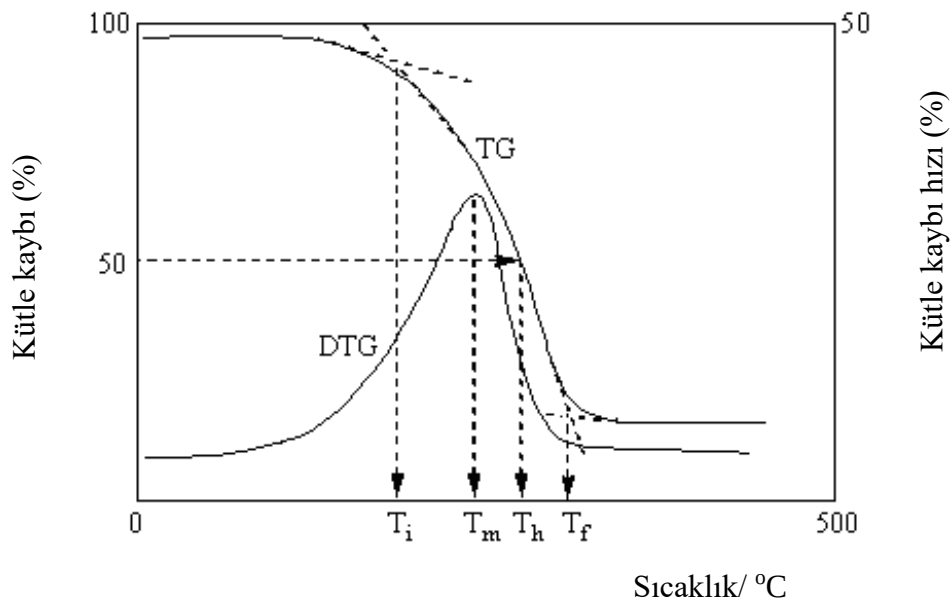
Isısal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak tanımlanır [Wendland, 1984].

Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri polimerlerin ısısal özelliklerinin araştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerdir.

2.2.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerler kullanımları sırasında sıklıkla yüksek sıcaklıklarla karşı karşıya kaldıkları için kullanım yerlerini belirlemek veya kullanım sırasında ısıya karşı davranışlarını önceden tahmin etmek bakımından polimerlerin ısısal kararlılıklarının bilinmesi çok önemlidir. Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisiyle fiziksel ya da kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler nedeniyle olan kütle kayıpları termogravimetri ile izlenir.

Termogravimetri, ısıtılan bir maddenin ısısal bozunma nedeniyle oluşan kütle kaybını zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir ısısal analiz tekniğidir. Kütle kayıp hızını kaydeden termogravimetriye *türevsel termogravimetri* (DTG) denir. Tipik bir TGA ve DTG eğrisi Şekil 2.1’ de gösterilmiştir [Wendland, 1984].



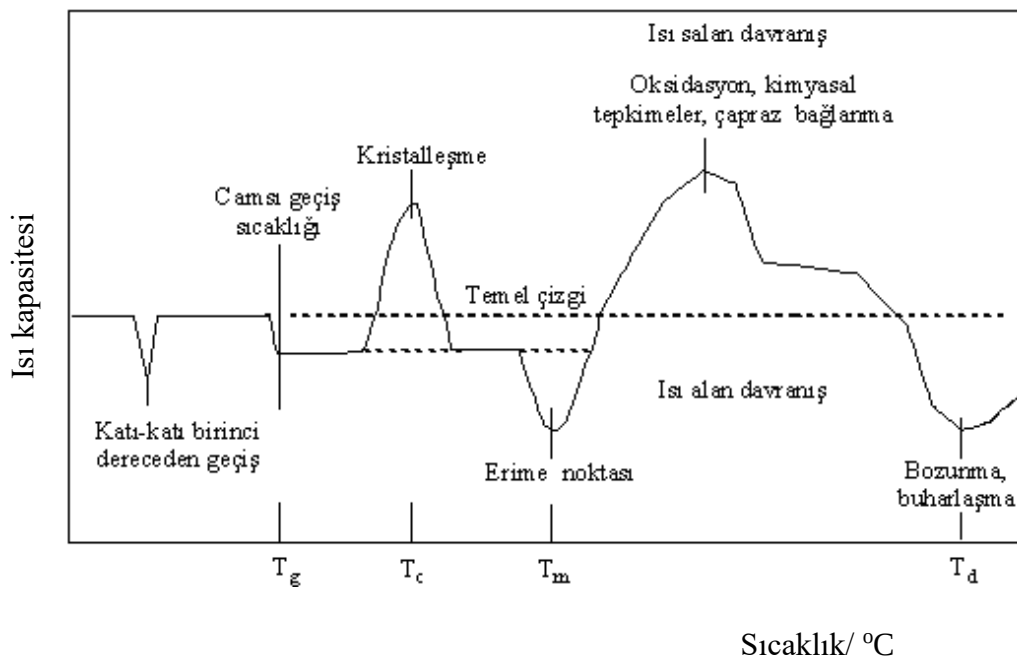
Şekil 2.1. Polimerlerde karşılaşılan tipik TGA ve DTG eğrileri.

Polimerlerin ısısal bozunma sıcaklıkları; ısısal bozunma tepkimesinin ilk başladığı sıcaklık (tepkimenin başlama sıcaklığı) T_i , tepkime hızının maksimum olduğu sıcaklık (maksimum hız sıcaklığı) T_{mak} , tepkimenin sona erdiği sıcaklık (tepkime sonu sıcaklığı) T_f , başlangıçtaki örnek kütlesinin % 50’sinin kaybolduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) T_h değerleridir.

2.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de *camsı geçiş sıcaklığı* (T_g) dır. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi yaygın kullanıma sahiptir. *Diferansiyel taramalı kalorimetri*, ısıtılan bir maddede referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

Tipik bir DSC eğrisi Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Bu tip eğrilerde camsı geçiş genellikle termal çizgide oluşan bir sapma şeklinde gözlenir [Rabek, 1980].



Şekil 2.2. Polimerlerde karşılaşılan değişim türlerini gösteren DSC eğrisi.

Camsı geçiş sıcaklığını polimer örneğinin şekli, ısı geçmişi ve denetlenen ısısal özellikler etkiler. Ayrıca polimerik zincirin mikro yapısı (esneklik ve polarlık), dallanma, moleküller arası bağlar, plastikleştirici, kristalinite, dolgu maddesi, taktisite, mol kütlesi, çözücü, çapraz bağlanma ve kopolimerleşme de camsı geçiş sıcaklığını etkileyen özelliklerdir. Zincir esnekliği ve zincir simetrisinin artması camsı geçiş sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara kaydırırken, zincir sertliği ve polar gruplar camsı geçiş sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırır. Mol kütlesinin, dallanmanın ve moleküller arası bağlanmanın artması ile T_g yükselir. Plastikleştirici ise, polimere esneklik kazandırdığından T_g 'yi düşürür [Wendland, 1984].

2.2.3. Yüzey Özellikleri

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır. Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobidir. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu (SEM), taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dur.

3. ADSORPSİYON

3.1. GENEL KAVRAMLAR

Bir katı ya da sıvı içindeki iyonlar, atomlar ya da moleküller arası kuvvetler, çevresindeki diğer iyonlar ya da moleküller tarafından dengelenirken, yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı dengede değildir. Bu nedenle katı ve sıvı yüzeyleri temas ettikleri gaz ya da sıvıları çekerler. Bu kuvvetlerle katı ya da sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına *adsorpsiyon* denir. Bir başka anlatımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde, ara yüzeyde türlerden birinin bir fazdaki derişimi artarken diğer fazda azalması olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutunan maddeye *adsorplanan*, bu yüzeye ise *adsorplayıcı* adı verilir.

Yüzeyde tutunma, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile oluyorsa buna *fiziksel adsorpsiyon* ya da *van der Waals adsorpsiyonu* denir. Eğer tutunma, oldukça yüksek enerjili kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşiyorsa *kimyasal adsorpsiyon* denir.

Yüzey ile tutunan madde arasındaki dispersiyon ve polar etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan fiziksel adsorpsiyonun enerjisi yaklaşık -20 kJ mol^{-1} 'dür. Bu enerji, tutunan maddenin yapısındaki kimyasal bağları kırmaya yeterli değildir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunan türlerin özellikleri bütünüyle korunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyonun enerjisi çok yüksek olup -200 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorplanan madde arasında daima bir yük aktarımı söz konusu olduğundan kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır. Oysa fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilmektedir. Bu kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki en önemli farktır.

Kimyasal adsorpsiyonda bağlanma kimyasal olduğundan kuvvetler genellikle kovalent türdedir yani adsorplanan ile adsorplayıcı arasında ortaklaşa elektron kullanımı ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler ise, hidrofobik etkileşimler, dipol-indüklenmiş dipol (*van der Waals-Debye*) kuvvetleri, dipol-dipol (*van der Waals-Keesom*) kuvvetleri ve hidrojen bağıdır.

a. Hidrofobik etkileşimler: Moleküllerin hidrofobik gruplarının etkileşimleri sonucunda hidrofobik karaktere sahip bir yığın oluşur ve bu yığının bir kısmı katı yüzeyine adsorplanır.

b. Dipol-indüklenmiş dipol (van der Waals-Debye) kuvvetleri: Oldukça polar gruplar içeren bir molekül ile kolaylıkla polarize olabilir gruplar içeren diğer bir molekül arasında meydana gelen etkileşimdir. Bu etkileşimde indüklenmeyi yapan polar moleküldür. Polar molekülün dipol momentini ile apolar molekülün polarlaşabilmesi, bu etkileşimin derecesini belirler.

c. Dipol-dipol (van der Waals-Keesom) kuvvetleri: Oldukça polar iki molekül arasında meydana gelen etkileşimdir. Dipollerin birbirlerinden uzaklıkları ve dipol momentlerinin büyüklüğü bu etkileşimin enerjisini değiştirir. Dipol-dipol etkileşimi sıcaklıkla büyük oranda küçülecektir.

d. Hidrojen bağı: Bu bağ, hidrojen atomunun elektronegatifliği yüksek bir atoma kovalent bağ ile bağlandıktan sonra başka bir atom ile elektrostatik etkileşime girmesi ve bir tür köprü atomu haline gelmesiyle oluşmaktadır. Hidrojen atomu, elektronegatif bir atoma bağlandığında polarlaşma nedeniyle kısmi bir pozitif yük kazanır. Diğer atomun ortaklanmamış elektron çiftleri, pozitif yüklü hidrojen ile etkileşime girerek hidrojen bağı oluşturur.

3.2. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN ETKENLER

Adsorpsiyona etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bunların en önemlileri; adsorplananın derişimi, sıcaklık ve adsorplayıcı kütlesi olarak sıralanabilir.

Derişim etkisi: Genellikle adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde tutunan moleküllerin sayısı artar. Kimyasal adsorpsiyonda, tek tabaka kaplandıktan sonra daha adsorplanma olmayacağından belirli bir derişimin üzerinde adsorplanan madde miktarı sabit kalacaktır.

Sıcaklık etkisi: Genel olarak, adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklık makromoleküllerin zincir esnekliğini etkilemekte ve desorpsiyona neden olabilmektedir. Adsorpsiyonda etkinlenmemiş bir durum söz konusu iken desorpsiyonun gerçekleşmesi için etkinleşme enerjisine gerek vardır. Sıcaklığın artması ile gereken etkinleşme enerjisi sağlandığı ölçüde adsorplanan moleküller desorpsiyona uğrar.

Kütle etkisi: Genellikle adsorplayıcı maddenin kütlesi arttıkça adsorplayıcı yüzeyinde etkin merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı artar.

3.3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorplanan madde miktarının adsorplanmadan kalan adsorplananın denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrilerine *adsorpsiyon izotermi* denir.

Adsorpsiyon çalışmalarında gaz katı sistemleri için Braun, Emmet ve Teller (BET) ve sıvı (çözelti) katı sistemleri için Giles sınıflandırmaları yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.3.1.BET Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonu için Brauner, Emmet ve Teller (BET) tarafından geliştirilen beş tip adsorpsiyon izotermi kısaca şu olayları açıklamaktadır.

- Tip 1.** Tek tabakalı adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir. Kimyasal adsorpsiyonda tek tabakalı kaplanma olduğundan Langmuir tipinde bu izoterm görülmektedir.
- Tip 2.** Çok tabakalı (fiziksel) adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir.
- Tip 3.** Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyonu açıklamaktadır.
- Tip 4.** Sık gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
- Tip 5.** Adsorplama gücü düşük ve sık gözenekli katılardaki adsorpsiyonu açıklayan izoterm tipidir.

Bu izotermi, çözeltilerinden katılara çözünen adsorpsiyonunda da kullanılmaktadır. Ancak çözücü etkisi ve çözünen türler arasındaki etkileşimler yok sayıldığından çözelti adsorpsiyonuna ilişkin izotermi açıklanmasında eksiklikler görülmektedir. Bu nedenle çözelti adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasında Giles sınıflandırması kullanılmaktadır.

3.3.2. Giles Adsorpsiyon İzotermi Sınıflandırması

Giles ve çalışma arkadaşları tarafından organik çözünenlerin adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve çözelti adsorpsiyon izotermi için bir sınıflandırma sistemi geliştirmişlerdir.

Dengedeki bir adsorpsiyon sisteminde çözünenin derişimi, çözeltideki ve adsorplayıcıdaki denge derişimlerinin toplamına eşittir.

$$C_T = C_B + C \quad 3.1$$

Burada C_T , C_B ; ve C ; sırasıyla toplam çözünen derişimi, çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi ve çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg L^{-1}) dir.

C_T ve C kullanılarak çözünenin adsorplayıcıdaki denge derişimi (C_B) bulunur. Bu değerden yararlanılarak adsorplanan madde miktarı (Q) bulunur.

$$Q = \frac{C_B}{m} \times V \quad 3.2$$

Burada V , çözelti hacmini, m , adsorplayıcı kütesini göstermektedir.

Adsorplanan madde miktarına (Q) karşı, çözünenin çözeltideki denge derişiminin (C) grafiğe geçirilmesiyle *adsorpsiyon izotermi* elde edilir. Elde edilen bu izoterm, başlangıç eğimlerine göre dört ana sınıfa ve eğrinin üst kısımlarının şekline göre de her bir sınıf kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır. Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırma sistemi Şekil 3.1' de gösterilmiştir [Giles, 1960].

Giles adsorpsiyon izotermi ana sınıfları; S, L (Langmuir tipi), H (yüksek çekimli) ve C (sabit dağılım) olarak isimlendirilmiştir.

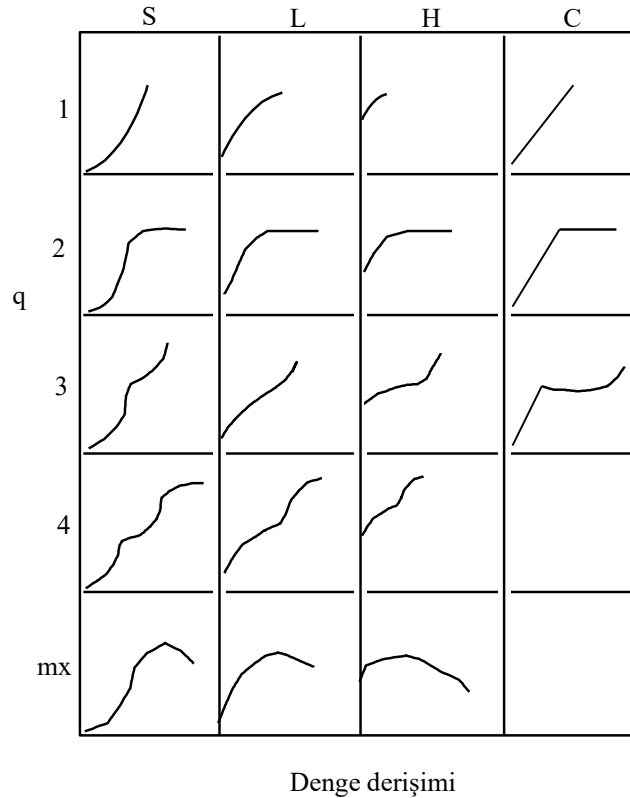
S eğrileri: Eğride görülen ilk bükülme (geçiş noktası), artan derişimle adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. Bu tip eğri veren çözünen molekülleri,

- monofonksiyoneldir yani molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır,
- adsorplanan tabaka ile az moleküler etkileşime sahiptir,
- adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir.

L eğrileri (Langmuir izotermi): Eğride görülen ilk bükülme, adsorplayıcıda bulunan merkezlerin dolu olduğunu ve sonradan gelen çözünenlerin boş merkezler bulmasının güç olduğunu göstermektedir. Bu ise adsorplanan çözünen moleküllerinin yüzey ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olduğunu gösterir.

H eğrileri (yüksek ilgi): Bu eğri daha çok çözünen türler iyonik miseller olarak adsorplandığında ve düşük çekiciliğe sahip iyonlarla yüksek çekiciliğe sahip iyonlar yer değiştirdiğinde görülmektedir. Bu tip eğri veren sistemlerde, çözünen yüksek çekiciliğe sahiptir ve seyreltik çözeltilerde ya tamamen adsorplanır ya da çözeltide geriye kalan miktar ölçülemeyecek kadar azdır.

C eğrileri (sabit dağılım): Doğrusal eğrilerdir ve çözünen türler katı içerisine çözücünden daha kolay girdiğinde görülmektedir. Bu tip adsorpsiyon çözücüsüz adsorpsiyon olarak da anılır. Farklı derecelerde kristallığe sahip bölgeler içeren ve moleküller için uygun gözenekli yapıya sahip bir adsorplayıcı varlığında adsorplayıcı için çözücüye göre daha yüksek çekiciliğe sahip bir çözünen bulunduğunda ve çözünen çok girici olduğunda bu tip görülmektedir.



Şekil 3.1. Giles adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırma sistemi.

Bu sınıfların alt grupları, eğrinin orjinden uzaklaştıkça gösterdiği gidişe, platonun önemine ve eğimdeki değişikliklere göre belirlenmiştir. Çözünen moleküllerinin tek tabakada adsorplanması ile yeni bir yüzey oluşmaktadır. Bu yüzeyi oluşturan moleküllerin yönelmeleri nedeniyle yeni yüzey ile çözeltideki çözünen molekülleri arasında zayıf bir etkileşim olduğunda eğride uzun bir plato görülür. Yüksek bir etkileşim olduğunda ise, eğri hızla yükselir ve plato görülmez [Giles, 1960].

Giles adsorpsiyon izotermlerinin sınıflandırmasına göre S ve L tipleri yaygın olarak karşılaşılan izoterm tipleridir.

S-tipi adsorpsiyon izotermlerinin geçiş noktaları (GN), absorban-çözünen-çözücü sisteminde sigmoidal 4 parametre ilişkileri kullanılarak aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilir.

$$Q = Q_0 + \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{C-C_{GN}}{D_S}\right)}} \quad 3.3$$

Burada Q_0 ve Q_m , Q 'nin asimptotik alt ve üst değerleridir (fonksiyonun yaklaştığı ancak tam olarak ulaşmadığı değerler), $a = Q_m - Q_0$ ve izoterm C_{GN} geçiş noktası, D_S , iki asimptotik değer arasındaki nokta bölgesinin genişliğidir.

D_S yardımıyla, izoterm Q 'nin doğrusal kısmının eğimi bu ilişkinin türevinden veya

$$Q' = \frac{(Q_m - Q_0)}{4 \times D_S} = K_S \quad 3.4$$

'den hesaplanır ve bu eğim değeri bağlanma sabitini (K_S) verir.

Dolum oranı yüzdesi (%f) ve 1 mg boyanın adsorpsiyonu için gerekli jel kütlesi (m_H) şöyle hesaplanır:

$$\%f = \frac{Q_{\text{maksimum deneysel}}}{Q_{\text{maksimum hesaplanan}}} \times 100 \quad 3.5$$

$$m_H = \frac{1}{Q_m} \quad 3.6$$

L-tipi adsorpsiyon izotermine ise modifiyeli hiperbol I bağıntısı kullanılabilir.

$$Q = \frac{aK_L C}{1 + K_L C} \quad 3.7$$

a: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve K : bağlanma sabitidir.

3.4. KİRLİ SULARI ARITMADA POLİMERLERİN KULLANILMASI

Su kaynaklarının kirlenmesi, doğal su kaynaklarının kullanımını bütünüyle engelleyecek ya da doğal özelliklerini bozacak şekilde, suyun içerisine organik, inorganik, biyolojik ve radyoetkin unsurların karışması ile oluşan olumsuz yapı olarak değerlendirilir.

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapılu organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler sağlık, kağıt, deri, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Gerek üretim, gerekse kullanım sırasında arta kalan boya miktarı düşünüldüğünde renkli atık suların, canlı ve doğa kimyasını ne kadar olumsuz etkilediği görülebilir. Renkli atık sular doğrudan alıcı su ortamlara verildiğinde su ortamının ışık geçirgenliğini azaltmakta ve sucul ortamlarda oksidasyon gibi oluşan tepkimeler ile boyarmaddelerin bozunmasından toksik ve kanserojen bileşikler oluşabilmektedir. Bu nedenle atık suların arıtımı ekolojik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Atık suların arıtımı için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemlerle biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Ancak adsorpsiyon işlemi boyarmadde gideriminde en yaygın ve en etkili yöntemlerden biridir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorbanlarla boyarmadde giderimi çalışılmaktadır.

Son yıllarda ise, kompozit malzemeler ya da yapay adsorplayıcılarla yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Özellikle amin, hidroksil, karboksil ve sülfonil gibi fonksiyonel gruplar içeren ağ yapılı, çapraz bağlı hidrojeller sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır.

Çapraz bağlı poli(N-vinilpirrolidon) bazı anyonik boyarmaddelerin tutulmasında kullanılmıştır [Saraydın, 1998].

Akrilamid/maleik asit ve akrilamid/itakonik asit gibi akrilamidin dikarboksilik asitlerle yaptığı kopolimerik hidrojeller de katyonik boyarmaddelerin tutulmasında başarı ile kullanılmıştır [Saraydın, 1996A, 1996B; Karadağ, 1996A, 1996B, 1997, 1998].

Poli(hidroksamik asit) hidrojelleri sulu çözeltilerden çeşitli boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır [Saraydın, 2018A, 2018B].

4. DENEYSEL TEKNİKLER

4.1. DENEYLERİN YAPILDIĞI YER ve TARİH

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Hidrojel Araştırma Laboratuvarı ve Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Eylül 2018- Ağustos 2020 tarihleri arasında yapılmıştır.

4.2. KULLANILAN MADDELER

Hidrojellerin hazırlanmasında monomer olarak 2- (akriloiloksi) etil trimetilamonyum klorür çözeltisi (Aldrich, USA), akrilamid (Merck, Germany), akrilik asit (Merck, Germany), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (Sigma, USA), başlatıcı olarak amonyum persülfat (Merck, Germany) ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametil etilen diamin (Sigma, USA) kullanılmıştır (Çizelge 4.1.a).

Adsorpsiyon çalışmalarında boyarmadde olarak katyonik karakterdeki Kristal viyole, Metil viyole ve anyonik karakterdeki Karminik asit (Sigma, USA) kullanılmıştır (Çizelge 4.1.b).

Deneylerin her aşamasında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Su Damıtma Merkezi'nden temin edilen çift damıtık su kullanılmıştır.

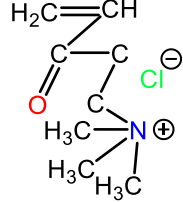
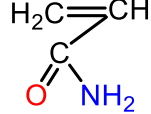
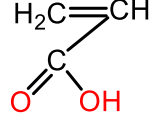
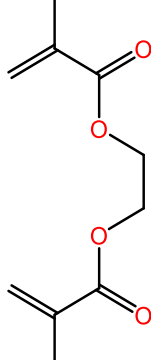
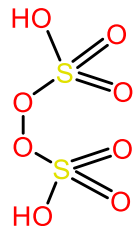
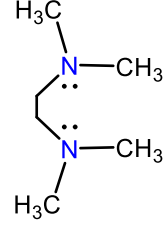
4.3. AMFOTERİK HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

7.0 mol akrilamid, 1.5 mol akrilik asit ve 1.5 mol 2- (akriloiloksi) etil trimetilamonyum klorür monomerleri ve 0.5 mol etilen glikol dimetakrilat (çapraz bağlayıcı) suda çözölmüş, başlatıcı olarak 0.01 mol amonyum persülfat ve hızlandırıcı olarak 0.01 mol N,N,N',N'-tetrametil etilen diamin eklendikten sonra plastik pipetlere doldurularak sulu çözeltide radikalik katılma tepkimesi ile polimerleştirilmiştir.

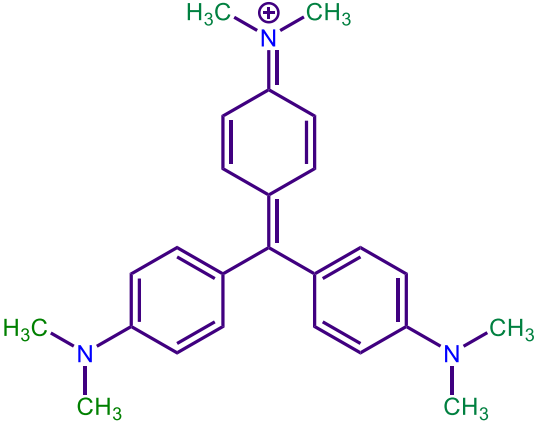
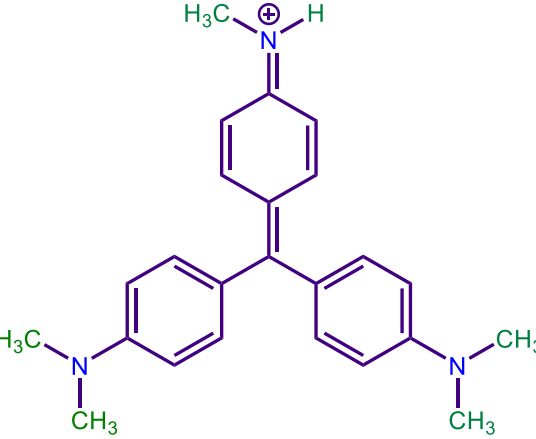
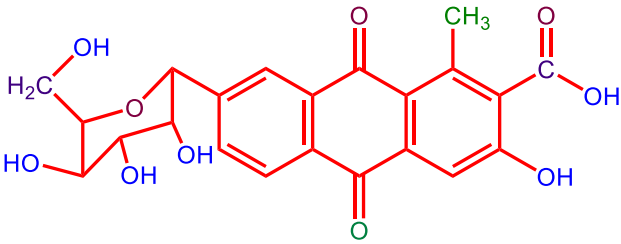
Jelleşen örnekler pipetlerden çıkarılarak 3-4 mm boyutunda kesildikten sonra çift damıtık su ile yıkanmış ve önce havada sonra vakum etüvünde kurutulmuştur.

Hazırlanan amfoterik hidrojeller P(AAm-AA-AETAC) kısaltması ile gösterilmiştir.

Çizelge 4.1.a. Polimer sentezinde kullanılan maddelerin kimyasal yapıları

Adı	Gösterimi	Kimyasal Yapısı
2-(akriloiloksi)etil trimetilamonyum klorür	AETAC	
Akrilamid	AAm	
Akrilik asit	AA	
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	
Amonyum persülfat	APS	
N,N,N',N'-tetrametiletilediamin	TEMED	

Çizelge 4.1.b. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan boyarmaddelerin kimyasal yapıları

Adı	Gösterimi	Kimyasal Yapısı
Kristal viyole	KV	
Metil viyole	MV	
Karminik asit	CA	

4.4. AMFOTERİK HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

4.4.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin spektroskopik analizi için Bruker Tensor-II model Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ATR spektrumları alınmıştır.

4.4.2. Isısal Analiz

4.4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin termogravimetrik analizi, Shimadzu marka 50 model alet ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı ortamında (25 mL dk⁻¹) ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

4.4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin DSC analizi, Shimadzu marka 50 model bilgisayar bağlantılı diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılmıştır. Yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı atmosferinde (25 mL dk⁻¹) ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ısıtılarak termogramlar alınmıştır.

4.4.3. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yüzey morfolojisi Tescan-Mira 3 model taramalı elektron mikroskobu ile araştırılmıştır.

4.4.4. Şişme Deneyleri

Hazırlanan hidrojellerin şişme denemeleri kütle ölçümü yöntemi ile yapılmıştır. Şişme çalışmalarında ± 0.0001 g duyarlılıkla ölçüm yapan Sartorius-BA 110S marka elektrikli terazi ve Shaking JSSI-100C model inkübatör kullanılmıştır.

Amfoterik hidrojellerin 25 °C’ de denge şişme çalışmaları yapılmıştır. Hidrojellerin kuru kütleleri (m_o) tartılarak damıtık su, boyarmadde çözeltileri ve pH=2-9 aralığında değişen asetat tamponu çözeltilerinde 25 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Dengeye kadar şiştikten sonra çözeltilerden alınan jellerin yüzeyindeki sıvı kurularak kütlesi (m_d) tartılmıştır.

Şişme dereceleri (S) ise;

$$S = \frac{m_d - m_o}{m_o}$$

eşitliğinden hesaplanır. S, g/g_{polimer} birimindedir ve m_o ve m_d , sırasıyla jelin kuru ve şişmiş kütleleridir.

4.5. AMFOTERİK HİDROJELLERE BOYARMADDE ADSORSİYONU

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonu spektroskopik ve adsorpsiyon dengesi olmak üzere iki ana grupta incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklık ve çalkalama (150 rpm) işlemleri Shaking JSSI-100C model inkübatör kullanılarak sağlanmıştır.

4.5.1. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla boyarmaddelerle etkileştirilmiş amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin Bruker Tensor-II marka Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ATR spektrumları alınmıştır.

4.5.2. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonu Dengesi

Hazırlanan amfoterik P(AETAC- AAm-AA) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonuna etki eden derişim, sıcaklık ve adsorplayıcı kütlesi etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları süresince boyarmadde çözeltilerinin derişimleri spektroskopik yöntemle belirlenmiştir. Dengedeki Kristal viyole (KV) çözeltilerin 589 nm, Metil viyole (MV) çözeltilerin 585 nm ve Karminik asit (CA) çözeltilerin 515 nm dalga boyundaki soğurumları ölçülmüştür. Boyarmaddelerin denge derişimleri, önceden hazırlanan çalışma grafiklerinden bulunmuştur (EK1).

4.5.2.1. Derişim Etkisi

Derişimin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer Kristal viyole ve Metil viyole için 1-10 mg L^{-1} , Karminik asit için 5-50 mg L^{-1} aralığındaki derişimlerde boyarmadde çözeltilerine konularak 25 °C’ da 24 saat bekletildikten sonra denge derişimleri belirlenmiştir.

4.5.2.2. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın hidrojellerde boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer Kristal viyole ve Metil viyole için 10 mg L^{-1} , Karminik asit için 50 mg L^{-1} derişimindeki boyarmadde çözeltilerine konularak 20-40 °C aralığındaki sıcaklıklarda 24 saat bekletilmiş ve denge derişimleri belirlenmiştir.

4.5.2.3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi

Adsorplayıcı kütlesinin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Kristal viyole ve Metil viyole için 10 mg L^{-1} , Karminik asit için 50 mg L^{-1} boyarmadde çözeltilerine 0.05-0.25 g aralığındaki kütlelerde kuru polimerler konularak 25°C ' de 24 saat bekletilmiş ve denge derişimleri bulunmuştur.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

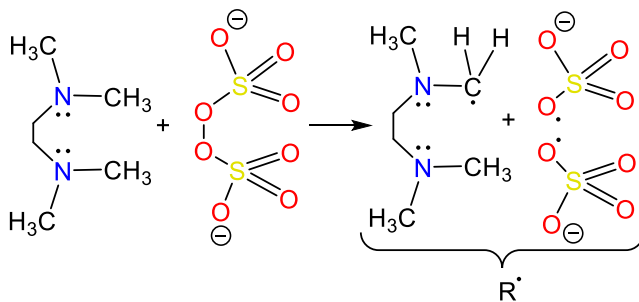
5.1. AMFOTERİK HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

Bu projede, hem anyonik hem de katyonik boyarmadde adsorpsiyonunu sağlayacak olan amfoterik yapıda hidrojellerin hazırlanması için hidrojelde negatif yükü sağlamak amacıyla maleik asit kullanılması planlanmıştır. Ancak adsorpsiyon ön denemelerinde maleik asitin amfoterik yapıdaki hidrojelde adsorpsiyon açısından yeterince etkin olmadığı görülmüş ve yerine akrilik asit monomeri kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir.

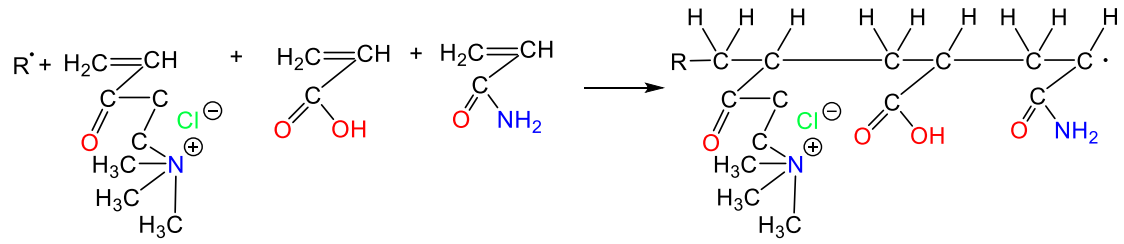
Yine bu projede, hazırlanan amfoterik hidrojellere boyarmadde olarak metilen mavisi ve Basic Brown-I adsorpsiyonunun araştırılması planlanmıştır. Hazırlanan amfoterik hidrojellerin yüksek su tutma kapasiteleri nedeniyle hidrojellere bu boyarmadde çözeltilerinin denge derişimlerinin belirlenmesinde olumsuzluklar yaşanmıştır. Bu nedenle çeşitli boyarmaddelerle yapılan denemeler sonucunda katyonik boyarmadde olarak Kristal viyole ve Metil viyole ile anyonik boyarmadde olarak Karminik asit seçilerek çalışmalara devam edilmiştir.

Projede değinilen B planı üzerinden tasarlanan bu çalışmada, hazırlanan hidrojelde negatif yük bulunması için akrilik asit, katyonik yük bulunması için 2-(akriloiloksi)etil trimetilamonyum klorür ve jele mekanik dayanıklılık katmak için akrilamid kullanılmıştır. Çapraz bağlı amfoterik P(AAm-AA-AETAC) polimerleri serbest radikal polimerleşmesi ile çözelti ortamında hazırlanmış ve olası polimerleşme mekanizması Şekil 5.1’ de sunulmuştur.

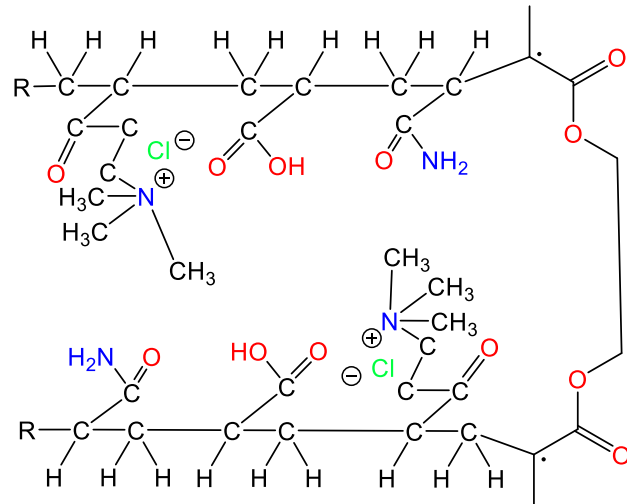
Serbest radikal oluşumu



Başlama adımı



Çapraz bağlanma



Şekil 5.1. P(AAm-AA-AETAC) polimerlerinin olası polimerleşme mekanizması.

Sulu ortamda başlatıcıdan oluşan hidroksil ya da sülfat radikali kendisine monomeri katarak ilk monomerik radikali oluşturur. Sonra bu serbest radikallere monomerler katılması ile zincir büyür. Daha sonra radikalik zincir uçlarına radikalik polimer zincirleri ve çapraz bağlayıcılar katılarak polimer zinciri çapraz bağlı olarak büyümeye devam eder. Sonlanma basamağında ise radikalik uçların birleşmesi sonucunda çapraz bağlı polimer oluşumu tamamlanır.

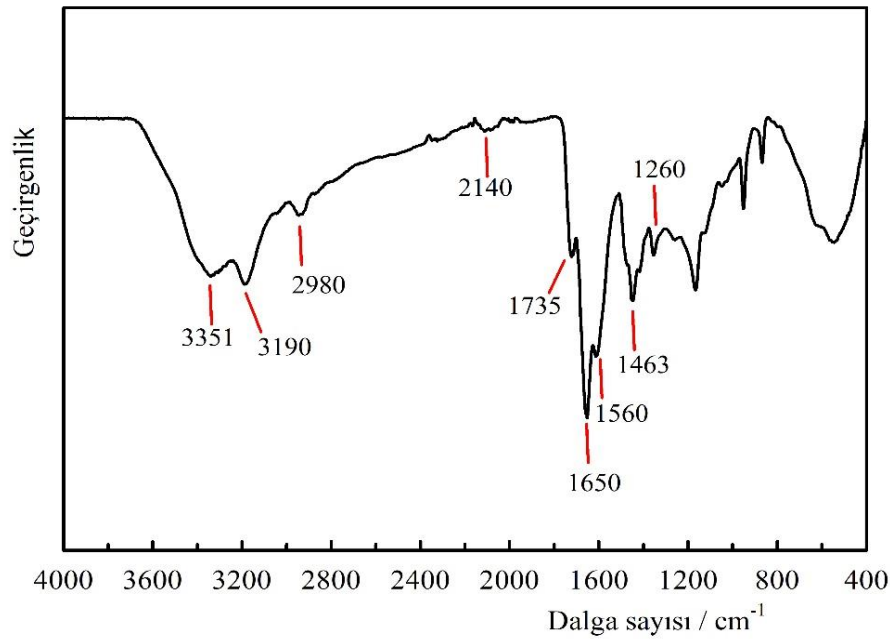
Çözeltide radikalik katılma tepkimesi ile çapraz bağlı P(AAm-AA-AETAC) amfoterik terpolimerleri silindirik yapıda elde edilmiştir. Kuru iken şeffaf görünümde ve çok sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar. Jeller kuru ve şişmiş durumda silindirik kalıbın geometrisini korumaktadır. Ayrıca şişmenin sonunda kopma ya da parçalanma olmamaktadır. Hazırlanan bu polimerler, yapılarındaki su sever gruplar nedeniyle yapılarına % 20'den fazla su alarak şişme özelliği gösterdiğinden *hidrojel* olarak tanımlanabilir.

5.2. AMFOTERİK HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin karakterizasyonu amacıyla spektroskopik, ısısal ve yüzey analizlerin yanı sıra şişme denemeleri sonuçları bu bölümde sunulmuştur.

5.2.1. Spektroskopik Analiz

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin spektroskopik analizi için alınan ATR spektrumları Şekil 5.2’ de sunulmuştur.



Şekil 5.2. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin infrared spektrumu.

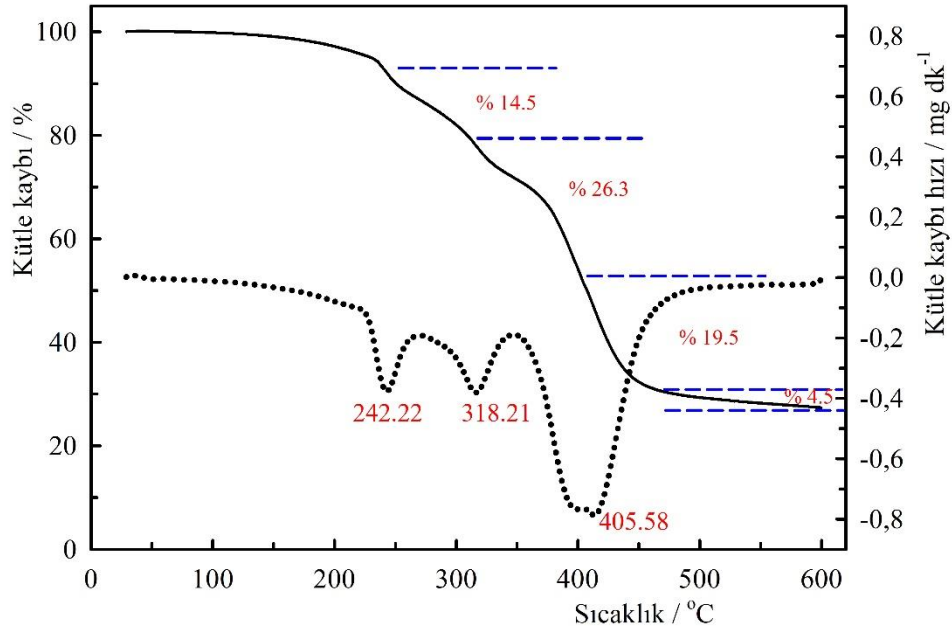
Şekil 5.2’ de sunulan infrared spektrumlarında 3600 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar AAm birimlerinin N-H, AA ve AETAC birimlerinin O-H gerilme titreşimi gösteren karakteristik band olup hidrojen bağı nedeniyle geniştir. 2980 cm^{-1} deki bantlar alkil grubundaki C-H gerilmesine aittir. 2140 cm^{-1} ’ de görülen band AETAC birimlerindeki kuarterner amonyum iyonuna $-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ilişkin karakteristik banttır. 1560, 1650 ve 1735 cm^{-1} ’ de görülen bantlar $-\text{CO}-\text{O}-$ ve $-\text{CO}-\text{NH}-$ yapılarına ilişkin soğurum bandlarıdır. 1463 cm^{-1} ’ de görülen band bir amonyum iyonunun varlığını açıkça göstermektedir. 1260 cm^{-1} ’ de görülen band ise $-\text{C}-\text{N}-$ gruplarına ilişkin gerilme titreşimidir. Bu karakteristik bantlar AAm, AA ve AETAC monomerlerinin kopolimerleştiğini göstermektedir [Yang, 2020; Chen, 2020; Sanchez, 2019; Kostova, 2018].

5.2.2. Isısal Analiz

Polimerlerin ısısal davranışlarının belirlenmesi kullanım amacı ve yerine göre seçilmesi açısından önem taşımaktadır. Bu amaçla sentezlenen P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin ısısal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir.

5.2.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin ısısal bozunmasını incelemek için polimerlerin $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve azot atmosferinde TGA termogramları alınmış ve Şekil 5.3’ te sunulmuştur.



Şekil 5.3. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin TG ve DTG termogramları.

P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin ısısal bozunmasına ilişkin tepkime başlama sıcaklığı (T_i), maksimum hız sıcaklığı (T_m), tepkime sonu sıcaklığı (T_f), yarı ömür sıcaklığı (T_h), maksimum bozunma hızı (r_m) ve maksimum hızda kalan madde miktarı (C_m) değerleri parametreleri belirlenerek Çizelge 5.1’ de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin termogravimetrik parametreleri

	T_i / $^{\circ}\text{C}$	T_m / $^{\circ}\text{C}$	C_m / %	r_m / mgdk^{-1}	T_h / $^{\circ}\text{C}$	T_f / $^{\circ}\text{C}$
1. pik	233	242.22	8.1	2.25		
2. pik	304	318.21	22.6	0.85	407	447
3. pik	375	405.58	48.9	1.86		

Şekil 5.3' te sunulan TGA termogramından hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin % 50 kütle kaybının 407 °C' de olduğu ve kütle kaybının dört aşamada gerçekleştiği görülmektedir.

Yaklaşık 200 °C' ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı (yaklaşık %3), hidrojel in yapısındaki nemin buharlaşmasından ileri gelen su kaybıdır. 200 °C' ye kadar hidrojelde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir.

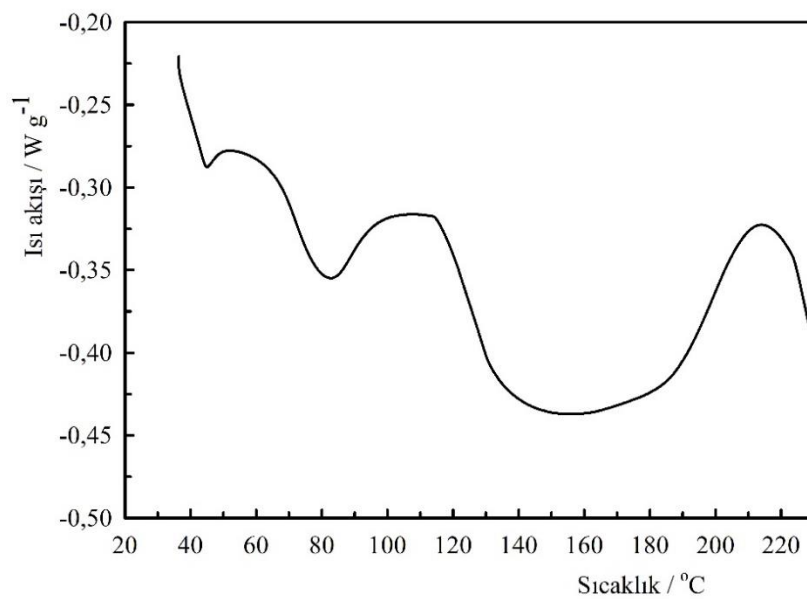
İkinci ve üçüncü aşamada 242.22 °C ve 318.21 °C' de sırasıyla % 14.5 ve % 26.3' lük kütle kayıpları olmaktadır. Bu aşamalarda, polar C-C, C-H ve C-N bağlarının kırılması hidrojelde kütle kaybına neden olmaktadır.

Dördüncü aşama ise, 405.58 °C' de % 19.5' lik kütle kaybının olduğu polimerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunmadır. 447 °C' den sonra görülen % 4.5' lik kütle kaybı polimerin karbonizasyonuna aittir [Yang, 2020].

5.2.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi (DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli özelliklerden biri olan camsı geçiş sıcaklığı, DSC analizleri ile belirlenebilmektedir.

P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığının belirlenebilmesi amacıyla yaklaşık 10 mg kuru örnek azot gazı atmosferinde ve 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ısıtılarak termogramı alınmış ve Şekil 5.4' te sunulmuştur.

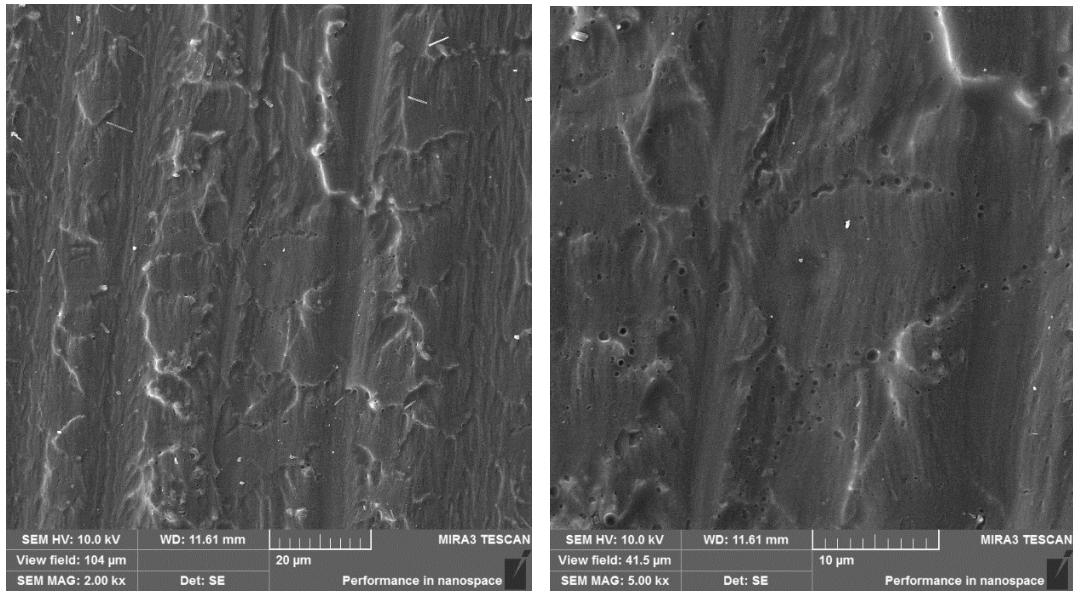


Şekil 5.4. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin DSC termogramı.

DSC termogramından P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığı 130 °C olarak bulunmuştur. 100 °C nin altındaki sıcaklıklarda gözlenen değişim jelin yapısında bulunan nem kaynaklı su nedenlidir. Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojeli bu sıcaklığa kadar sert ve camsı yapısını korumakta sonrasında ise esnekleşip yumuşamaya başlamaktadır.

5.2.3. Yüzey Analizi: Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 2.0 ve 5.0 KX büyütme değerlerindeki SEM görüntüleri alınmış ve Şekil 5.5’de sunulmuştur.



Şekil 5.5. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin SEM görüntüleri.

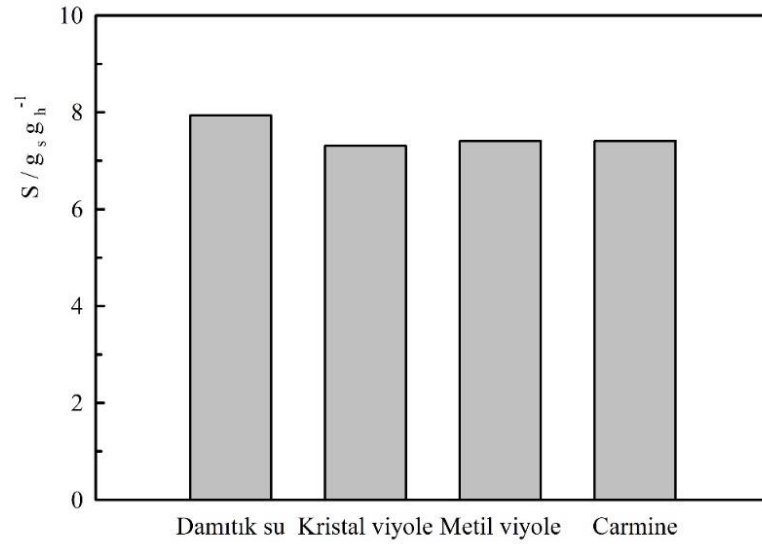
P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin SEM görüntülerinde oldukça düzgün, düzenli, homojen ve gözeneksiz bir yüzey yapısı olduğu gözlenmiştir.

5.2.4. Şişme Deneyleri

Amfoterik hidrojellerin 25 °C’ de denge şişme çalışmaları kütle ölçümü yöntemi ile yapılmıştır. Hidrojellerin damıtık su, boyarmadde çözeltileri ve pH=2-9 aralığında değişen asetat tamponu çözeltilerinde 25 °C sıcaklıktaki denge şişme dereceleri,

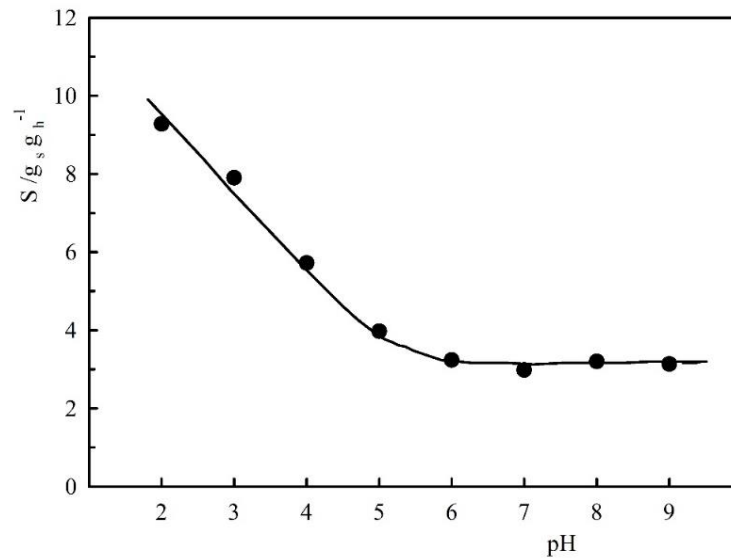
$$S = \frac{m_d - m_o}{m_o} \quad 5.1$$

eşitliği ile hesaplanmış ve Şekil 5.6’da bar grafik olarak verilmiştir.



Şekil 5.6. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin damıtık su ve boyarmadde çözeltilerindeki şişme dereceleri.

P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yapısında bulunan su sever gruplar nedeniyle damıtık suda $8 \text{ g}_s \text{ g}_h^{-1}$ ve boyarmadde çözeltilerinde ise yaklaşık $7 \text{ g}_s \text{ g}_h^{-1}$ gibi yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Boyarmadde çözeltilerindeki hidrojellerin, boyarmadde molekülleri ile etkileşimi nedeniyle damıtık sudakine göre daha az şişme değerine sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 5.7. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin farklı pH çözeltilerindeki şişme dereceleri.

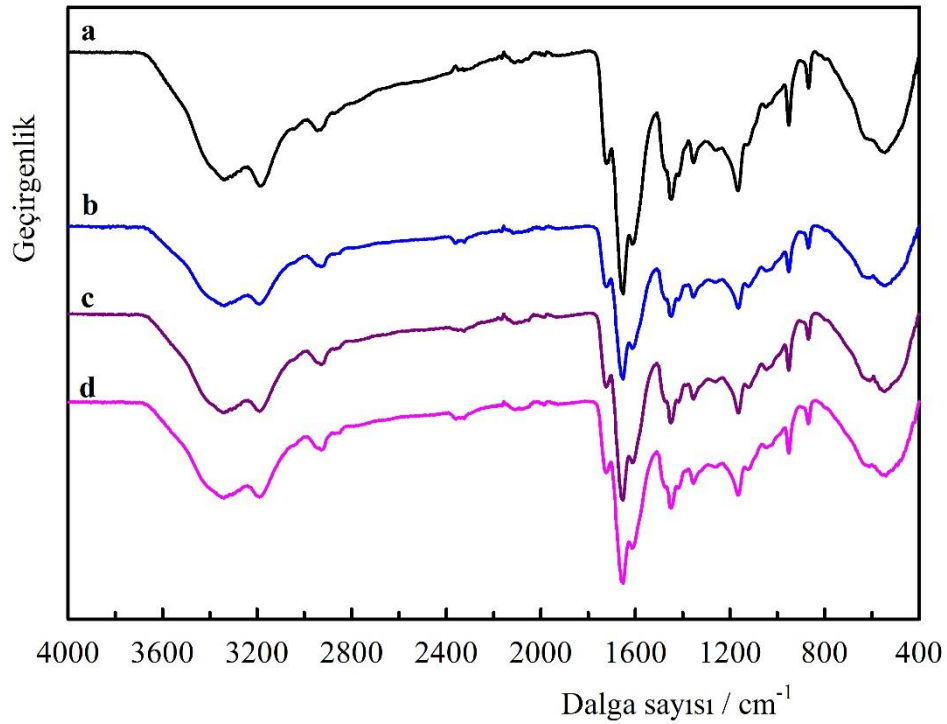
P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yapısında hem asidik hem de bazik gruplar içermesi nedeniyle farklı pH çözeltilerinde farklı şişme davranışları göstermiştir.

5.3. AMFOTERİK HİDROJELLERE BOYARMADDE ADSORSİYONU

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonu spektroskopik ve adsorpsiyon dengesi olmak üzere iki ana grupta incelenmiştir.

5.3.1. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonunun Spektroskopik İncelenmesi

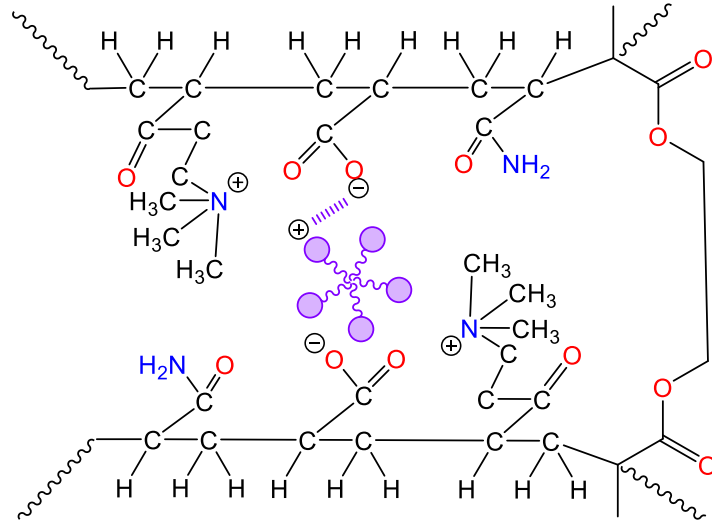
Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla boyarmaddelerle etkileştirilmiş amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin ATR spektrumları alınmış ve Şekil 5.8’ de sunulmuştur.



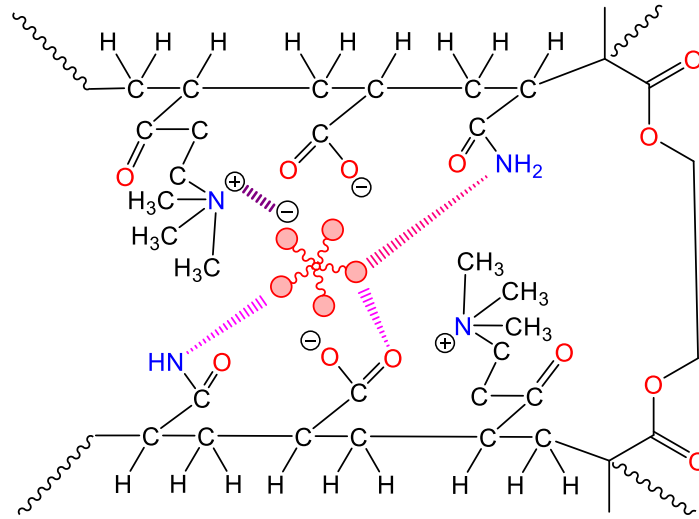
Şekil 5.8. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin adsorpsiyon sonrası infrared spektrumları.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası polimerlerin infrared spekturumlarının birbirine benzemekte olup yeni bir band ya da band kayması oluşmamıştır. Bundan dolayı hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmaddelerin adsorpsiyonun fiziksel bağlarla olduğunu düşündürmektedir.

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline pozitif ve negatif yüklü boyarmaddelerin olası uygun bağlanma mekanizmaları Şekil 5.9’ da önerilmiştir.



Metil viyole ya da Kristal Viyole

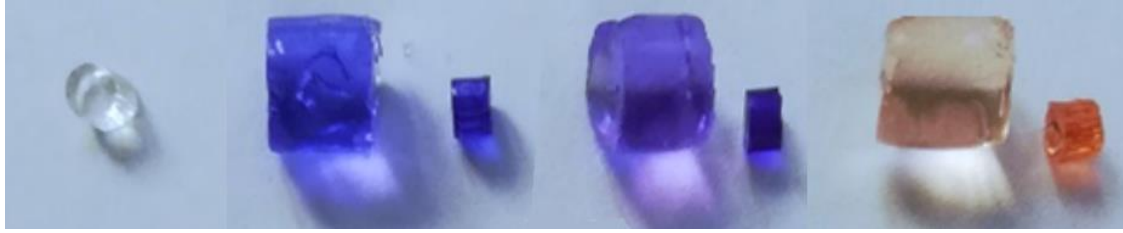


Karminik asit

Şekil 5.9. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmaddelerin olası bağlanma mekanizması (dilimli çizgi; elektrostatik etkileşimi, dilimli ok; hidrojen bağı).

Sulu çözeltide pozitif yüklü durumda bulunan katyonik viyole ve negatif yüklü durumda bulunan anyonik karminik asit boyarmaddeleri ile amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojel yüzeyde bulunan negatif yüklü -COO^- grupları ile pozitif yüklü $\text{-N(CH}_3)_3^+$ grupları arasında oluşan elektrostatik etkileşim sonucu tutunmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca hidrojeldeki metil ve metilen grupları ile boyarmaddelerdeki aromatik halkalar ve metil grupları arasında hidrofobik etkileşimlerden söz edilebilir. Karminik asit boyarmaddesinde hidroksil grubunun hidrojenleri ile polimerdeki -O: ve -N: atomları arasında hidrojen bağları oluşması da beklenmektedir.

Amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonu öncesi, sonrası ve tekrar kurutulmuş hidrojellerin fotoğrafları Şekil 5.10 'da sunulmuştur.



Kuru Hidrojel Hidrojel/KV Hidrojel/MV Hidrojel/Karminik asit

Şekil 5.10. P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası fotoğrafları.

Şekil 5.10'dan görüleceği gibi hazırlanan hidrojeller oldukça fazla şişmesine karşın şişmiş durumda da silindirik formunu korumakta ve parçalanmamaktadır. Yine adsorpsiyon sonrası jellerin renklenmesinden boyarmaddeleri tuttuğu görülmektedir.

5.3.2. Amfoterik Hidrojele Boyarmadde Adsorpsiyonu Dengesi

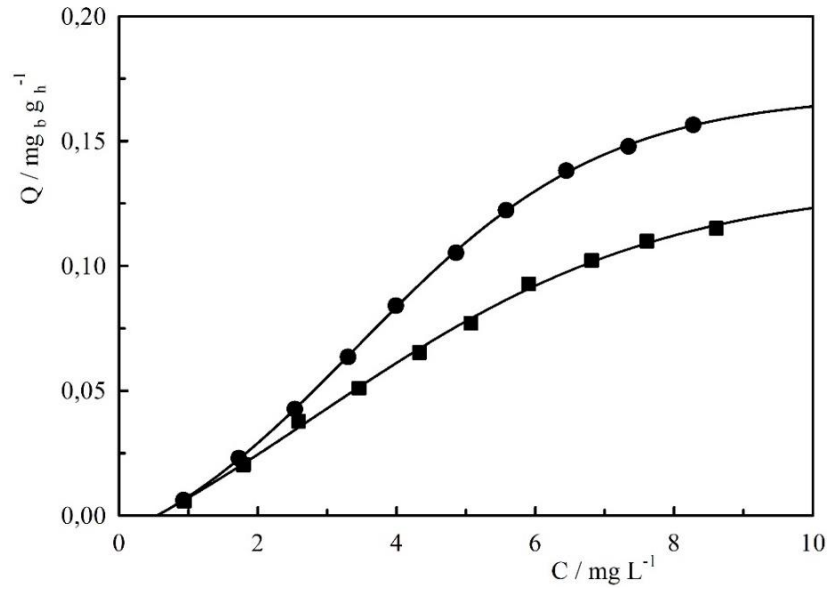
Hazırlanan amfoterik P(AETAC-AAm-AA) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonuna etki eden derişim, sıcaklık ve adsorplayıcı kütlesi etkileri incelenmiştir.

5.3.2.1. Derişim Etkisi

Derişimin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer Kristal viyole ve Metil viyole için $1-10 \text{ mg L}^{-1}$, Karminik asit için $5-50 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında değişen derişimlerde boyarmadde çözeltilerine konularak 25°C ' da 24 saat bekletildikten sonra denge derişimleri belirlenmiştir.

Adsorplanan boyarmadde miktarının denge derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eş sıcaklık eğrileri Şekil 5.11-12' de sunulmuştur.

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline katyonik kristal viyole ve metil viyole boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasına göre S tipi eğrilere benzemektedir. S tipi eğriler adsorplanan moleküllerin yüzeyde düşey olarak yerleştiğini göstermektedir. Adsorplanan molekülde adsorpsiyon için uygun olan tek bir işlevsel grup bulunmaktadır. Adsorplanan tabakada düzenli düşey istiflenmeye neden olacak kadar az moleküller arası etkileşim vardır. Adsorplayıcıdaki merkezler için çözücü molekülleri ya da diğer adsorplanan türler ile kuvvetli bir yarışmaya girebilmektedir. Bu izoterm tipi, adsorplanan moleküllerin izole birimler olarak kalmaktansa birleşme eğiliminde olduklarına işaret etmektedir [Saraydin, 2018A, 2018B].



Şekil 5.11. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline katyonik boyarmadde adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri, ●; Kristal viyole, ■; Metil viyole.

P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline katyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon parametreleri Çizelge 5.2’ de sunulmuştur.

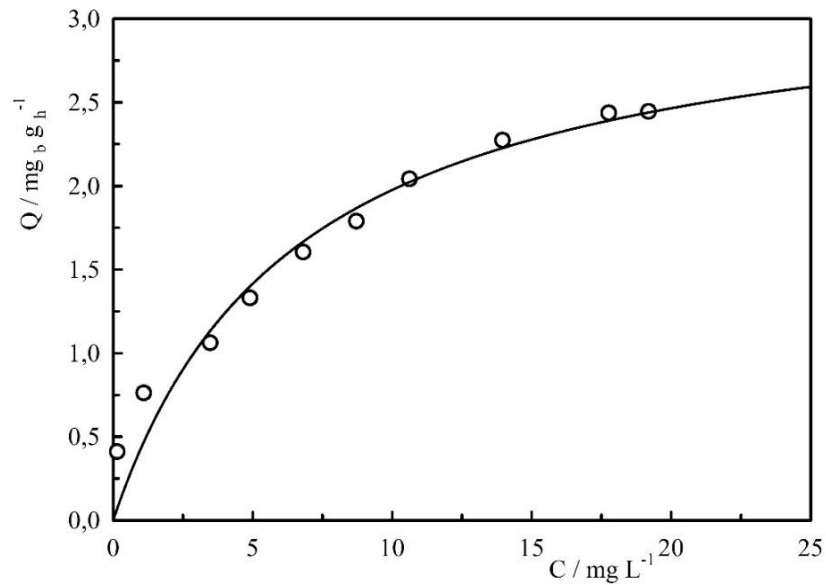
Çizelge 5.2. Katyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait S-tipi adsorpsiyon parametreleri

	Kristal viyole	Metil viyole
<i>S-type</i>		
$a \pm SH / \text{mg}_b \text{ g}_H^{-1}$	0.203 ± 0.005	0.187 ± 0.032
$D_S \pm SH / \text{mg}_b \text{ L}^{-1}$	1.786 ± 0.057	2.512 ± 0.449
$C_{GN} \pm SH / \text{mg}_b \text{ L}^{-1}$	3.431 ± 0.058	2.841 ± 0.570
$Q_O \pm SH / \text{mg}_b \text{ g}_H^{-1}$	-0.034 ± 0.004	-0.054 ± 0.026
correlation coefficient, r	1.000	0.999
$Q_m / \text{mg}_b \text{ g}_H^{-1}$	0.203	0.187
$K_S / \text{L g}_H^{-1}$	0.028	0.019
$Q_{GN} / \text{mg}_b \text{ g}_H^{-1}$	0.069	0.040
$Q_{\text{maksimum deneysel}} / \text{mg}_b \text{ g}_H^{-1}$	0.1564	0.1151
% f_o	77.04	61.55
$m_H / \text{g}_H \text{ mg}_b^{-1}$	4.926	5.348

Kristal viyole için bulunan tek tabaka kaplanma oranı (n_m), suyun hidrojele boyarmaddeden daha kuvvetli adsorplanmasından boyarmaddenin sudan daha kuvvetli adsorpsiyonuna geçiş noktasının derişim (C_{GN}) ve adsorpsiyon miktarı (Q_{GN}) ile bağlanma kuvveti (K_s) değerleri, metil viyolenin bu değerlerinden daha büyük çıkmıştır.

Ayrıca dolum oranları değerlerine bakıldığında yine kristal viyolenin bu değeri metil viyoleye göre %16 kadar fazla çıkmaktadır. Bu farklılıklar kristal viyole ve metil viyole arasındaki kimyasal yapı farklılığından ileri gelmekte olduğu ve bu farklılığın kristal viyolenin metil viyoleye göre daha kuvvetli hidrofobik etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir.

1 mg boyarmaddeyi adsorplamak için gerekli hidrojel miktarı (m_H) ise kristal viyolede daha azdır. Bu da hazırlanan hidrojin kristal viyoleyi metil viyolede daha fazla adsorplamaktadır.



Şekil 5.12. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline anyonik boyarmadde adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri, o; Karminik asit.

Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline anyonik Karminik asit boyarmaddesinin adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasına göre L tipi eğrilere benzemektedir. Bu tip adsorpsiyon eğrilerinin en niteleyici özelliği adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı ile kuvvetli moleküller arası etkileşime sahip olmasıdır.

P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline anyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon parametreleri Çizelge 5.3' de sunulmuştur.

Çizelge 5.3. Anyonik boyarmadde adsorpsiyonuna ait L-tipi adsorpsiyon parametreleri

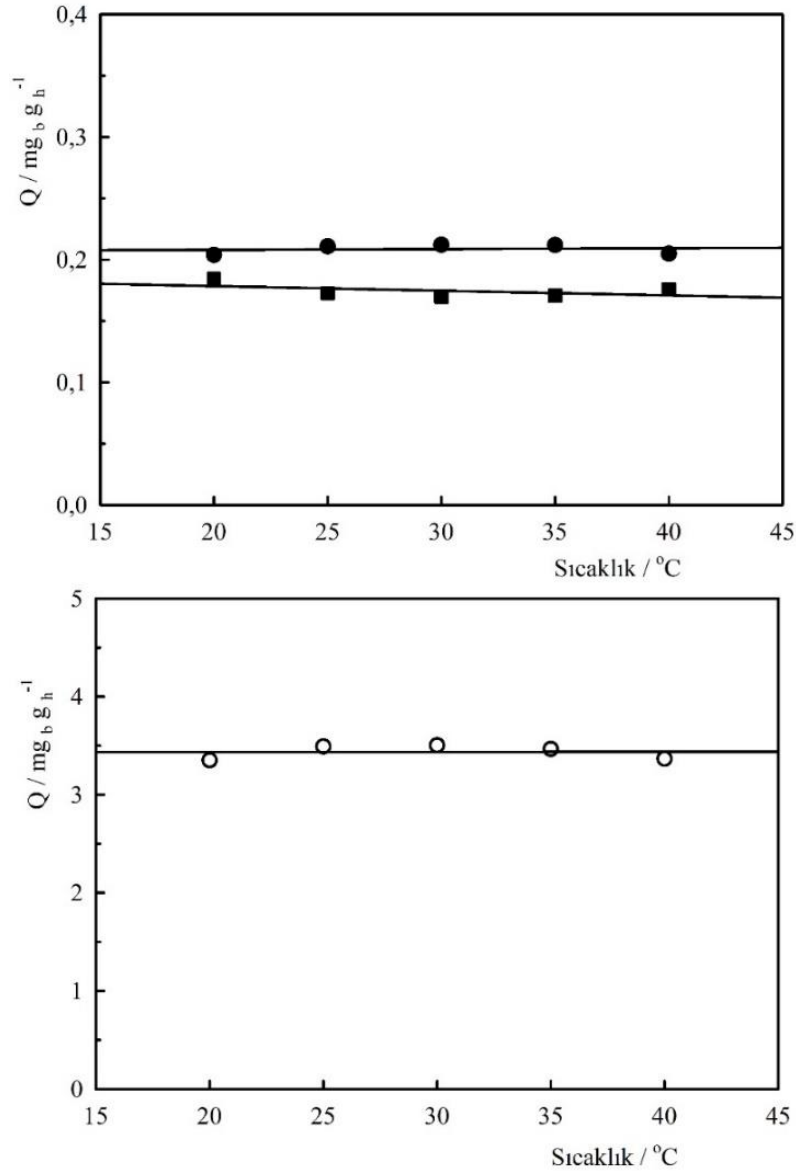
	Karminik asit
<i>L-type</i>	
$aK_L \pm SS / \text{mg}_b \text{g}_H^{-1}$	0.498 ± 0.081
$K_L \pm SS / \text{mg}_b \text{g}_H^{-1}$	0.152 ± 0.039
correlation coefficient, r	0.975
$Q_m / \text{mg}_b \text{g}_H^{-1}$	3.2763
$Q_{\text{maksimum deneysel}} / \text{mg}_b \text{g}_H^{-1}$	2.4452
% f_o	74.63
$m_H / g_H \text{mg}_b^{-1}$	0.3052

Karminik asit boyarmaddesi, katyonik boyarmaddelere göre hidrojele daha fazla ve kuvvetli adsorplanmaktadır. Karminik asitin tek tabaka kaplanma oranı kristal viyolede 16.14 kat, metil viyolede ise 17.52 kat daha fazladır. Benzer şekilde karminik asitin bağlanma sabiti kristal viyolede 5.40 kat, metil viyolede ise 8.00 kat daha fazladır. Bu farklılık karminik asitteki negatif yükle hidrojinin pozitif yükü arasında kuvvetli bir elektrostatik etkileşim olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte karminik asit üzerindeki hidroksil grupları ile hidrojeldeki karbonil gruplarının oksijenleri ve amin gruplarının azotları ile hidrojen bağı yapabilmesi katyonik boyarmaddeler ile olan farklılığı oldukça arttırmaktadır.

Ayrıca 1 mg karminik asit adsorpsiyonu için gerekli P(AAm-AA-AETAC) hidrojel kütlesi, metil viyolede 17.50 kat, kristal viyolede ise 16.14 kat daha azdır.

5.3.2.2. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın hidrojellerde boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla 0.1 g kuru polimer Kristal viyole ve Metil viyole için 10 mg L^{-1} , Karminik asit için 50 mg L^{-1} derişimindeki boyarmadde çözeltisine konularak 20-40 °C aralığında değişen sıcaklıklarda 24 saat bekletilmiş ve denge derişimleri belirlenmiştir. Her sıcaklık için adsorplanan madde miktarı (Q) hesaplanmıştır. Adsorplanan madde miktarının sıcaklık ile değişimini gösteren grafikler Şekil 5.13' te sunulmuştur.



Şekil 5.13. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, ●; Kristal viyole, ■; Metil viyole, ○; Karminik asit.

Şekil 5.13'ten de görüleceği gibi amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline adsorplanan anyonik ve katyonik boyarmadde miktarı sıcaklıkla değişmemektedir. Bu da hazırlanan hidrojin her sıcaklıkta verimli olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

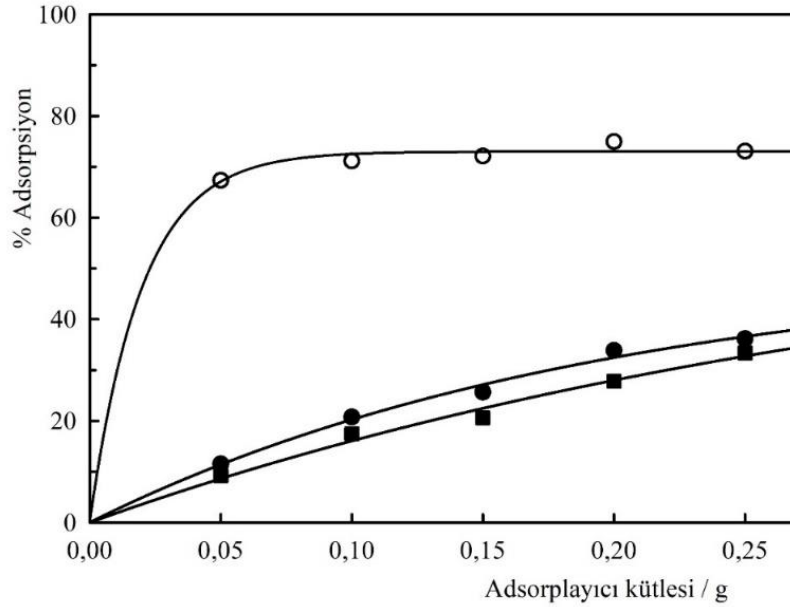
5.3.2.3. Adsorplayıcı Kütlesi Etkisi

Adsorplayıcı kütlesinin boyarmadde adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Kristal viyole ve Metil viyole için 10 mg L^{-1} , Karminik asit için 50 mg L^{-1} boyarmadde çözeltilerine 0.05-0.25 g aralığında değişen kütlelerdeki kuru polimerler konularak 25 $^{\circ}\text{C}$ ' de 24 saat bekletilmiş ve derişimleri bulunmuştur.

Her bir adsorplayıcı kütlesi için adsorpsiyon yüzdesi (% Ads),

$$\%Ads = \frac{C_b}{C_T} \times 100 \quad 5.2$$

eşitliği ile hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yüzdesinin adsorplayıcı kütlesi ile değişimini gösteren grafikler Şekil 5.14’ te sunulmuştur.



Şekil 5.14. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmadde adsorpsiyonuna adsorplayıcı kütlesi etkisi, •; Kristal viyole, ■; Metil viyole, o; Karminik asit.

Bilindiği gibi adsorplayıcı kütlesi artışı ile adsorplayıcı yüzeyde bulunan aktif merkezlerin sayısı artacağından adsorplanan madde miktarı artacaktır. Bu çalışmada adsorplayıcı kütlesi artışı ile hazırlanan amfoterik hidrojellere adsorplanan kristal viyole ve metil viyole miktarı artmış, karminik asit miktarı ise değişmemiştir.

6. SONUÇLAR

- ✓ EGDMA çapraz bağlı amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelleri serbest radikal polimerleşmesi ile çözelti ortamında hazırlanmıştır.
- ✓ Amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelleri kuru iken şeffaf ve çok sert olmalarına karşın şişirildiklerinde yumuşamaktadırlar. Jeller kuru ve şişmiş durumda silindirik kalıbın geometrisini korumaktadır. Ayrıca şişmenin sonunda kopma ya da parçalanma olmamaktadır.
- ✓ İnfrared spektrumlarında 3600 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar AAm birimlerinin N-H, AA ve AETAC birimlerinin O-H gerilme titreşimi gösteren karakteristik band olup hidrojen bağı nedeniyle geniştir. 2980 cm^{-1} deki bandlar alkil grubundaki C-H gerilmesine aittir. 2140 cm^{-1} de görülen band AETAC birimlerindeki kuarterner amonyum iyonuna $\text{-C-N(CH}_3\text{)}_3^+$ ilişkin karakteristik banttir. 1560 , 1650 ve 1735 cm^{-1} de görülen bandlar -CO-O- ve -CO-NH- yapılarına ilişkin soğurum bandlarıdır. 1463 cm^{-1} de görülen band bir amonyum iyonunun varlığını açıkça göstermektedir. 1260 cm^{-1} de görülen band ise -C-N- gruplarına ilişkin gerilme titreşimidir. Bu karakteristik bandlar AAm, AA ve AETAC monomerlerinin kopolimerleştiğini göstermektedir.
- ✓ TGA termogramından hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin % 50 kütle kaybının $407\text{ }^\circ\text{C}$ de olduğu ve kütle kaybının dört aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar olan sıcaklıklardaki ilk kütle kaybı (yaklaşık %3), hidrojel yapılarındaki nemin buharlaşmasından ileri gelen su kaybıdır. $200\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar hidrojelde ısı etkisi ile herhangi bir yapısal bozunmanın olmadığı görülmektedir. İkinci ve üçüncü aşamada $242.22\text{ }^\circ\text{C}$ ve $318.21\text{ }^\circ\text{C}$ de sırasıyla % 14.5 ve % 26.3' lük kütle kayıpları olmaktadır. Bu aşamalarda, polar C-C, C-H ve C-N bağlarının kırılması hidrojelde kütle kaybına neden olmaktadır. Dördüncü aşama ise, $405.58\text{ }^\circ\text{C}$ de % 19.5' lik kütle kaybının olduğu polimerin ana zincir kırılmasını içeren kütleli bozunmadır. $447\text{ }^\circ\text{C}$ den sonra görülen % 4.5' lik kütle kaybı polimerin karbonizasyonuna aittir.
- ✓ DSC termogramlarından hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin camsı geçiş sıcaklığı $130\text{ }^\circ\text{C}$ bulunmuştur. P(AAm-AA-AETAC) hidrojeli bu sıcaklığa kadar sert ve camsı yapısını korumakta sonrasında ise esnekleşip yumuşamaya başlamaktadır.

- ✓ P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin SEM görüntülerinde oldukça düzgün, düzenli, homojen ve gözeneksiz bir yüzey yapısı olduğu gözlenmiştir.
- ✓ P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yapısında bulunan su sever gruplar nedeniyle damıtık suda $8 \text{ g}_s \text{ g}_h^{-1}$ ve boyarmadde çözeltilerinde ise yaklaşık $7 \text{ g}_s \text{ g}_h^{-1}$ gibi yüksek şişme derecesine sahiptir. Ayrıca P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin yapısında hem asidik hem de bazik gruplar içermesi nedeniyle farklı pH çözeltilerinde farklı şişme (pH duyarlı) davranışları göstermiştir.
- ✓ Adsorpsiyon öncesi ve sonrası polimerlerin infrared spektrumlarının birbirine benzemekte olup yeni bir band ya da band kayması oluşmamıştır. Bundan nedenle hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline boyarmaddelerin adsorpsiyonunun fiziksel bağlarla olduğunu düşünülmektedir.
- ✓ Sulu çözeltide pozitif yüklü durumda bulunan katyonik viyole ile amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojel yüzeyde bulunan negatif yüklü $-\text{COO}^-$ grupları arasında oluşan elektrostatik etkileşim sonucu tutunmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Benzer şekilde sulu çözeltide negatif yüklü durumda bulunan anyonik karminik asit ile amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojel yüzeyde bulunan pozitif yüklü $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ grupları arasında oluşan elektrostatik etkileşim sonucu tutunmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca hidrojeldeki metil ve metilen grupları ile boyarmaddelerdeki aromatik halkalar ve metil grupları arasında hidrofobik etkileşimlerden söz edilebilir. Karminik asit boyarmaddesinde hidroksil grubunun hidrojenleri ile polimerdeki $-\text{O}: \text{ ve } -\text{N}: \text{ atomları}$ arasında hidrojen bağları oluşması da beklenmektedir.

Özetle anyonik karminik asitin katyonik metil viyole ve kristal viyolede daha fazla ve daha kuvvetli bir şekilde P(AAm-AA-AETAC) hidrojel ile etkileştiği görülmüştür. P(AAm-AA-AETAC) hidrojel ile boyarmaddeler arasındaki etkileşimlerin elektrostatik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler ve hidrojen bağları olduğu söylenebilir.

- ✓ Hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline katyonik Kristal viyole ve Metil viyole boyarmaddelerinin adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri Giles adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasına göre S tipi, anyonik Karminik asit boyarmaddesinin adsorpsiyonunun eş sıcaklık eğrileri ise L tipi eğrilere benzemektedir.
- ✓ Kristal viyole için bulunan tek tabaka kaplanma oranı (n_m), suyun hidrojele boyarmaddeden daha kuvvetli adsorplanmasından boyarmaddenin sudan daha kuvvetli

adsorpsiyonuna geçiş noktasının derişim (C_{GN}) ve adsorpsiyon miktarı (Q_{GN}) ile bağlanma kuvveti (K_s) değerleri, metil viyolenin bu değerlerinden daha büyük çıkmıştır. Ayrıca dolum oranları değerlerine bakıldığında yine kristal viyolenin bu değeri metil viyoleye göre %16 kadar fazla çıkmaktadır. Bu farklılıklar kristal viyole ve metil viyole arasındaki kimyasal yapı farklılığından ileri gelmekte olduğu ve bu farklılığın kristal viyolenin metil viyoleye göre daha kuvvetli hidrofobik etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir. 1 mg boyarmaddeyi adsorplamak için gerekli hidrojel miktarı (m_H) ise kristal viyolede daha azdır. Bu da hazırlanan hidrojin kristal viyoleyi metil viyolede daha fazla adsorplamaktadır.

✓ Karminik asit boyarmaddesi, katyonik boyarmaddelere göre hidrojele daha fazla ve kuvvetli adsorplanmaktadır. Karminik asitin tek tabaka kaplanma oranı kristal viyolede 16.14 kat, metil viyolede ise 17.52 kat daha fazladır. Benzer şekilde karminik asitin bağlanma sabiti kristal viyolede 5.40 kat, metil viyolede ise 8.00 kat daha fazladır. Bu farklılık karminik asitteki negatif yük ile hidrojin pozitif yükü arasında kuvvetli bir elektrostatik etkileşim olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte karminik asit üzerindeki hidroksil grupları ile hidrojeldeki karbonil gruplarının oksijenleri ve amin gruplarının azotları ile hidrojen bağı yapabilmesi katyonik boyarmaddeler ile olan farklılığı oldukça arttırmaktadır. Ayrıca 1 mg karminik asit adsorpsiyonu için gerekli P(AAm-AA-AETAC) hidrojel kütlesi, metil viyolede 17.50 kat, kristal viyolede ise 16.14 kat daha azdır.

✓ Amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojeline adsorplanan anyonik ve katyonik boyarmadde miktarı sıcaklıkla değişmemektedir. Bu da hazırlanan hidrojin her sıcaklıkta verimli olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

✓ Adsorplayıcı kütlesi artışı ile hazırlanan amfoterik hidrojellere adsorplanan kristal viyole ve metil viyole miktarı artmış, karminik asit miktarı ise değişmemiştir.

7. DEĞERLENDİRME ve SONUÇ

Sonuçlardan görüldüğü gibi hazırlanan amfoterik P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinde hem katyonik hem de anyonik boyarmaddeler adsorplanmıştır. Boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılması veya ön deriştirilmesi için ideal bir malzeme hazırlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin diğer adsorplayıcılardan ayıran en önemli özellik, amfoterik yapıda olması ve defalarca kullanılabilir olmasıdır.

Web of Science (WOS) veri tabanında 1970 yılından bugüne 547267 adet adsorpsiyon çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmaların 5007 tanesi hidrojellere adsorplanan çeşitli molekül ve iyonlarla ilgilidir. Yine bu makalelerden 19 tanesi amfoterik yapılarla ilgili olup içinden sadece 8 tanesinde boyarmadde adsorpsiyonu çalışılmıştır. WOS üzerinden verilen bu değerlendirmenin sonucunda, bu projede hazırlanan P(AAm-AA-AETAC) hidrojelinin adsorplama açısından boyarmaddenin iyonik yapısından bağımsız ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip özgün hidrojeller olduğu söylenebilir.

8. DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

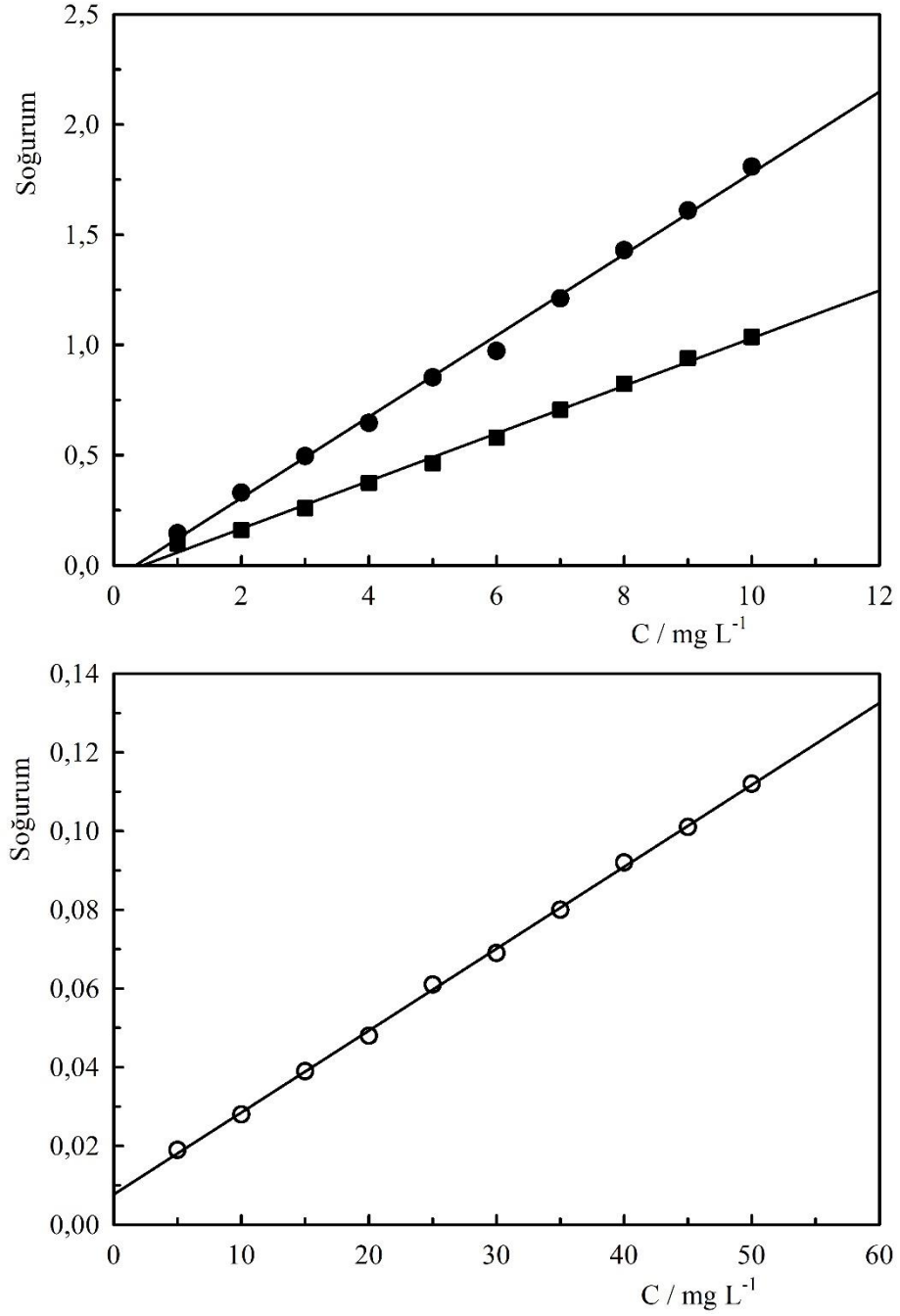
1. Bajpai SK. (2012). The adsorptive removal of cationic dye from aqueous solution using Poly (methacrylic acid) Hydrogels:Part-I. equilibrium studies. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(3). doi:10.6088/ijes.00202030046
2. Cao, Y.-L., Pan, Z.-H., Shi, Q.-X., & Yu, J.-Y. (2018). Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 392–399. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.138
3. Chen, Y., Fu, F., Yang, G., Liu, Y., Lv, Y., & Liu, M. (2020). Preparation of cationic fluorinated acrylate copolymer latex and its application on cotton fabric. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(4), 875–885. doi:10.1007/s11998-019-00306-2
4. Doğan, M., Özdemir, Y., & Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 75(3), 701–713. doi:10.1016/j.dyepig.2006.07.023
5. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973. doi:10.1039/jr9600003973
6. Işıkver, Y. (2017). Removal of some cationic dyes from aqueous solution by acrylamide- or 2-hydroxyethyl methacrylate-based copolymeric hydrogels. *Fibers and Polymers*, 18(11), 2070–2078. doi:10.1007/s12221-017-7215-7
7. Karadağ E., Saraydin D., Güven O., (1996A), A study on the adsorption of some cationic dyes onto acrylamide/itaconic acid hydrogels *Polymer Bulletin*, 36, 745-752.
8. Karadağ, E., Saraydin, D., Güven, O. (1996B). Interaction of some cationic dyes with acrylamide/itaconic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(13), 2367–2372. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960926)61:13<2367:aid-app16>3.0.co;2-1

- 9.** Karadağ, E., Saraydin, D., & Güven, O. (1997). Cationic dye adsorption by acrylamide/itaconic acid hydrogels in aqueous solutions. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(9), 574–578. doi:10.1002/(sici)1099-1581(199709)8:9<574:aid-pat722>3.0.co;2-3
- 10.** Karadağ, E., Saraydin, D., & Güven, O. (1998). *Water, Air, and Soil Pollution*, 106(3/4), 369–378. doi:10.1023/a:1005046225301
- 11.** Karadağ, E., Saraydin, D., & Işıker, Y. Ç. (2006). Swelling Characterization of Polyelectrolyte Poly(Hydroxamic Acid) Hydrogels in Aqueous Thiazin Dye Solutions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(6), 729–734. doi:10.1080/03602550600611230
- 12.** Kostova, B., Georgieva, D., Dundarova, M., Ivanova, S., Ivanova-Mileva, K., Tzankova, V., & Christova, D. (2018). Design and study of the potential of crosslinked cationic polymers as drug delivery systems for dermal application. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(26), 46420. doi:10.1002/app.46420
- 13.** León, O., Muñoz-Bonilla, A., Soto, D., Pérez, D., Rangel, M., Colina, M., & Fernández-García, M. (2018). Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans. *Carbohydrate Polymers*, 194, 375–383. doi:10.1016/j.carbpol.2018.04.072
- 14.** Liu, G., Guo, W., Pei, M., Meng, F., & Wang, L. (2016). Synthesis of bentonite grafted by cationic polymer for the adsorption of Amido black 10B. *Colloid and Polymer Science*, 294(12), 2005–2012. doi:10.1007/s00396-016-3961-0
- 15.** Mohy Eldin, M. S., Gouda, M. H., Youssef, M. E., El-Shazly, Y. M. S., & Farag, H. A. (2016). Removal of methylene blue by amidoxime polyacrylonitrile-grafted cotton fabrics: Kinetic, equilibrium, and simulation studies. *Fibers and Polymers*, 17(11), 1884–1897. doi:10.1007/s12221-016-6373-3
- 16.** Peppas N. A., Mikos A. G., 1986, *Hydrogels in medicine and pharmacy*; Peppas N. A. ed., Preparation methods and structure of hydrogels, 1, 1-25.
- 17.** Rabek J. F., 1980, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley, NewYork.

- 18.** Rivas, B. L., Maturana, H. A., & Hauser, P. (1999). Adsorption behavior and separation of vanadium(V), molybdenum(VI), and rhenium(VII) ions on crosslinked polymers containing acrylic acid derivative moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(3), 369–376. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19990718)73:3<369:aid-app8>3.0.co;2-6
- 19.** Roorda W. E., Bodde H. E., De Boer A. G., Jun Ginger H. E., 1986, *Phar. Weekbl. Sci.* 8. Ed., 165-180.
- 20.** Sánchez, J., Espinosa, C., Tapiero, Y., Santiago-García, J. L., Oyarzún, D. P., & Pizarro, G. del C. (2019). Modification of regenerated cellulose membranes with cationic polymer and its Cr(VI) retention capacity. *Journal of Water Process Engineering*, 30, 100619. doi:10.1016/j.jwpe.2018.04.016
- 21.** Saraydin, D., Karadağ, E., & Güven, O. (1996A). Adsorption of Some Basic Dyes by Acrylamide-Maleic Acid Hydrogels. *Separation Science and Technology*, 31(3), 423–434. doi:10.1080/01496399608000705
- 22.** Saraydin, D., Karadağ, E., & Güven, O. (1996B). Behaviors of Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels in Uptake of Some Cationic Dyes from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology*, 31(17), 2359–2371. doi:10.1080/01496399608001053
- 23.** Saraydin D., Karadağ E., 1998, Adsorption of some anionic azo dyes onto crosslinked poly (N-vinylpyrrolidone) from aqueous solutions, *Revue Roumaine de Chimie*, 43, 2, 139-148.
- 24.** Saraydin, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E. (2018A). A Study on the Correlation Between Adsorption and Swelling for Poly(Hydroxamic Acid) Hydrogels-Triarylmethane Dyes Systems. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(9), 3924–3936. doi:10.1007/s10924-018-1257-9
- 25.** Saraydin, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E. (2018B). Adsorption of phenazine dyes using poly(hydroxamic acid) hydrogels from aqueous solutions. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 310–318. doi:10.1002/pen.24574
- 26.** Wendland W. W. M., 1984, *Thermal Methods of Analysis*, 2. ed., Wiley-Interscience, New York, USA.

- 27.** Xiong, J., Tao, J., Guo, K., Jiao, C., Zhang, D., Lin, H., & Chen, Y. (2015). A rational modification route to an amphiprotic cotton fiber as adsorbent for dyes. *Fibers and Polymers*, 16(7), 1512–1518. doi:10.1007/s12221-015-4738-7
- 28.** Yang, X., Gou, S., Fei, Y., Zhou, L., He, Y., Liu, M., Duan, M. (2020). Investigation of dendrimer-based supramolecular networks as a new clay stabilizer for oil field. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(36), 49078. doi:10.1002/app.49078

9. EKLER



EK1. Boyarmaddeler için çalışma eğrileri,

●; Kristal viyole, ■; Metil viyole, ○; Karminik asit.