

**POLİ(AKRİLAMİD/N-VİNİL İMİDAZOL)
KOPOLİMERLERİNİN GAMA İŞINLAMASIYLA
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ANYONİK
BOYA ADSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİ**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLY(ACRYLAMIDE/N-VINYLL IMIDAZOLE)
COPOLYMERS BY GAMMA IRRADIATION AND THEIR
USABILITY IN ANIONIC DYE ADSORPTION**

MERVE ARISEVEN

PROF. DR. DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

POLİ(AKRİLAMİD/N-VİNİL İMİDAZOL) KOPOLİMERLERİNİN GAMA İŞİNLAMASIYLA HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ANYONİK BOYA ADSORPSİYONUNDA KULLANILABİLİRLİĞİ

Merve ARISEVEN

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Ocak 2024, 144 sayfa

Bu çalışmada, Poli(Akrilamid/N-vinil imidazol) (P(AAm/VIm)) hidrojel­leri, Akrilamid (AAm) - N-vinil imidazole (VIm) - su üçlü karışımları ve ⁶⁰Co-gama kaynağı kullanılarak γ -ışınlanmasıyla hazırlandı. AAm ve VIm monomerlerinin çözeltileri beş farklı bileşimde (AAm/VIm mol yüzde oranları: 100/0, 80/20, 72/28, 61/39, 0/100) sabit miktarda su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan monomer karışımları 0,938 kGysaat⁻¹ doz hızına sahip ⁶⁰Co-gama kaynağında (1-144 kGy) ışınladı. Işınlama sonunda yaklaşık 25 kGy ışınlama dozunda %100 jelleşmeye ulaşıldı. Sentezlenen hidrojellerin FTIR ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şişme ve difüzyon özellikleri su ve sulu Golden Yellow (GY) boya çözeltisinde tespit edilmiştir. Değişik pH değerlerinde ve değişik bileşimli P(AAm/VIm) hidrojel­lerine 25°C’de dinamik şişme deneyleri yürütülmüş ve elde edilen veriler kullanılarak, su ve değişik derişimdeki sulu GY boya çözeltisinde denge şişme oranı (S_{mak}), başlangıç şişme hızı (r_o) ve difüzyon katsayısı (D) gibi önemli şişme kinetiği ve difüzyon parametreleri hesaplanmıştır. Yüksek VIm içerikli kopolimer hidrojel­ler için suyun ve sulu boya çözeltisinin polimer matriks içine taşınımının difüzyon kontrollü (Fick-tipi) ve/veya difüzyon kontrollü olmayan (Fick-tipi olmayan) türdenmi olduğu değerlendirilmiştir.

Anyonik bir boyarmadde olan GY (Reactive Yellow 145)’nin sulu çözeltiden sentezlenen değişik bileşimli P(AAm/VIm) hidrojel­leri kullanılarak adsorpsiyon ile giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi üzerine sulu boya çözeltisinin başlangıç derişimi,

başlangıç pH değeri, hidrojel miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Su ve sulu boya çözeltilerinde şişme ve adsorplanan boya miktarının pH 3,0 değerinde ve VIm içeriği en yüksek hidrojel için arttığı belirlenmiştir. Başlangıç sulu GY boya derişimi, çözeltilinin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve hidrojel miktarı sırasıyla $12,5 \text{ mgL}^{-1}$, 3,0, 400 rpm ve $0,5 \text{ g } 20 \text{ mL}^{-1}$ iken yaklaşık 150 dakika işlem süresi sonunda elde edilen giderim yüzdesi %100,0'dür. VIm içeriği en yüksek olan P(AAm/VIm) hidrojellerinden P(AAm/VIm)₃ ile kısaltılması verilen hidrojin daha yüksek miktarda anyonik boya adsorbe edebilmesi amaçlı kısmen kuaternize edilmesi için dimetilsülfat metilleme reaktifi olarak kullanılmıştır. Kuaternizasyonun bir fonksiyonu olarak bu hidrojin spektroskopik ve termal analizleri, imidazol halkaları kısmen kuaternize olduğunda, sonuçların % adsorpsiyon verileriyle tutarlı olduğu tespit edilmiştir. Yapılardaki kuaternize monomer varlığı spektrometrik yöntemler ile desteklenmiştir. VIm içeriği en yüksek P(AAm/VIm)₃ hidrojel ve kısmi kuaternize olmuş P(AAm/VIm)₃Q hidrojel kullanılarak, sulu çözeltilerden GY boyasının uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmıştır.

Hidrojellere GY adsorpsiyon sürecine; pH, GY başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş, elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyona ilişkin izoterm ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik değerlendirmelerde, yalancı ikinci-derece kinetik modeli kullanılmış, ayrıca adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich, Dubinin - Radushkevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. GY boyası ile P(AAm/VIm) ve kuaternize kopolimerik hidrojel arasındaki ilişkiyi ifade etmek için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermeleri kullanılmış ve kinetik analizleri yapılmıştır. Korelasyon katsayısının (R^2) değeri, farklı modellerin en iyi model uyumu göstergesi olarak kullanılmış ve denge verilerinin R^2 'leri büyük olan Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci mertbe kinetik modeline uyduğu belirlenmiştir. Sonuçlar, P(AAm/VIm) hidrojellerinin anyonik boyanın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilamid, Poli(N-vinil imidazol), hidrojel, adsorpsiyon, gama-ışınlanması, anyonik boya, kuaternerleşme.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ACRYLAMIDE/N-VINYL IMIDAZOLE) COPOLYMERS BY GAMMA IRRADIATION AND THEIR USABILITY IN ANIONIC DYE ADSORPTION

Merve ARISEVEN

Master of Science, Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

January 2024, 144 sayfa

In this study, Poly[(Acrylamide/N-vinyl imidazole) (P(AAm/VIm)) hydrogels were prepared by γ -irradiation of ternary mixtures of Acrylamide (AAm)-N-vinyl imidazole (VIm)-water with gamma-irradiation using a ^{60}Co γ -source. Solutions of AAm and VIm monomers were prepared using a fixed amount of water in five different compositions (AAm/VIm mole percent ratios: 100/0, 80/20, 72/28, 61/39, 0/100). The prepared monomer mixtures were irradiated at a ^{60}Co -gamma source (1-144 kGy) with a dose rate of 0.938 kGy^{-1} . Gelation of 100% was reached at around 25 kGy irradiation dose at the end of irradiation. The synthesized hydrogels was characterized by FTIR and TGA methods. Swelling and diffusion properties were determined in water and aqueous GY dye solution. Dynamic swelling experiments were carried out at various pH values and 25°C for different composition of P(AAm/VIm) hydrogels and some important parameters such as swelling ratio at equilibrium (S_{max}), initial swelling ratio (r_0), and diffusion coefficients (D) were calculated from obtained data. The water and aqueous Golden Yellow (GY) dye solution transport mechanism into copolymeric hydrogels which have high containing VIm was evaluated whether it is Fickian type (diffusion-controlled) and/or non-Fickian type (non-diffusion-controlled) mechanism for copolymeric hydrogels containing higher amount of VIm and those of partially quaternized.

The removal of anionic dye, GY (Reactive Yellow 145) from the aqueous solution by using the newly synthesized P(AAm/VIm) hydrogel in the batch system was investigated

by adsorption. The effects of the initial concentration of dye solution, initial pH value of solution, hydrogel dosage, contact time and stirring speed on the adsorption process were studied. It was determined that the amount of the adsorbed dye from aqueous and aqueous dye solutions increased at pH 3,0 and hydrogel which containing high VIm content. The maximum percent adsorption was observed to occur at pH 3.0 while the initial dye solution concentration, initial pH value, contact time, stirring speed, and hydrogel dosage were 12.5 mgL^{-1} , 3.0, 150 minute, 400 rpm, and $0.5 \text{ g } 20\text{mL}^{-1}$, respectively, the efficiency of dye adsorption on hydrogels was 100.0%. Dimethylsulfate was used as a methylation reagent to partially quaternize the P(AAm/VIm) hydrogel, abbreviated as P(AAm/VIm)3, which is one of the P(AAm/VIm) hydrogels with the highest VIm content, in order to adsorb a higher amount of anionic dye. Spectroscopic and thermal analyses of these hydrogels as a function of quaternization showed that the results are consistent with the existence of quaternized groups when the imidazole rings are partially quaternized. The presence of quaternized monomers in the copolymers were approved spectrophotometrically. P(AAm/VIm)3 hydrogel with the highest VIm content and partially quaternized P(AAm/VIm)3Q hydrogel were used as adsorbents in the removal of GY dye from aqueous solutions.

The effects of pH, the initial GY concentration on the adsorption process of GY onto hydrogels were studied and from the obtained data; the isotherm and kinetic parameters of adsorption were calculated. In kinetic evaluations, pseudo-second-order kinetic model was performed, and the suitability of the adsorption equilibrium with Langmuir and Freundlich, Dubinin-Radushkevich isotherm models was investigated. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms were used to express the relationship of GY dye with P(AAm/VIm) and partially quaternized copolymeric hydrogel and kinetic analyzes were performed. The correlation coefficient (R^2) was used as an indicator of the best model fit of the different models and it was determined that the equilibrium data fit the Langmuir isotherm model and the pseudo second order kinetic model which have large R^2 values. The results showed that P(AAm/VIm) hydrogels could be used as a suitable adsorbent to remove anionic dyes from contaminated water.

Keywords: Acrylamide, Poly(N-vinyl imidazole), hydrogel, adsorption, gamma-irradiation, anionic dye, quaternization.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince verdiği değerli yardımları, desteği ve anlayışı için; ayrıca hayatımın sonraki dönemine ışık tutacak bilimsel çalışma sistemini sabırla öğrettiği için danışmanım sayın Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY'a en içten saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda endüstrinin ihtiyacına yönelik teknik ve teorik bilgi birikimini büyük bir özveri ile aktardığı için saygıdeğer Prof. Dr. Murat Şen'e teşekkür ederim.

Değerli yardımları için sayın Doç. Dr. Murat TORUN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Çalışma süresince yapılan laboratuvar çalışmalarında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sayın Araştırma görevlisi Zühra ÇINAR ve Araştırma görevlisi Niyazi ÖZÇELİK'e saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

İş yaşantımı destekledikleri gibi akademik çalışmalarımı sürdürmem için destek olan sayın Ryoji KOJIMA ve Masayuki SAKAMOTO'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve aldığım her kararda arkamda duran sevgili anneme, babama ve kız kardeşime sabırları ve anlayışları için teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Su Kirliliği ve Giderilmesi	4
2.2. Boyarmaddeler	5
2.2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyalar	6
2.2.2. Poliesterler İçin Kullanılan Boyalar	7
2.2.3. Poliamitler ve Proteinler İçin Kullanılan Boyalar	7
2.2.4. Katyonik Polimerlerde Kullanılan Boyalar	8
2.3. Tekstil Atıksuyundan Boya Gideriminde Uygulanan Yöntemler	8
2.4. Hidrojeller	11
2.4.1. Hidrojellerin Kullanım Alanları	11
2.4.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması	14
2.5. Radyasyon ve Çeşitleri.....	20
2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	30
2.6.4. Adsorplayıcı (Adsorbent) Çeşitleri ve Özellikleri	33
2.7. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü	34
2.8. İmidazol Halkasının Özellikleri	36
2.8.1. Yapısı ve Keşfi	36
2.8.2. İmidazol Halkasının Ligand Özelliği	37
2.8.3. Kuaternizasyon	38
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40

3.1. Kimyasal Malzemeler	40
3.1.1. P(VIm) ve P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Hazırlanması	42
3.1.2. Hidrojellerin Denge Şişme Oranlarının Belirlenmesi	43
3.1.3. P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Kısmi Kuaternizasyonu	44
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	45
3.2.1. Spektroskopik Karakterizasyon	46
3.2.3. Isıl Karakterizasyon	46
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Sentez ve Karakterizasyon	48
4.1.1. Hidrojellerin Hazırlanması	48
4.1.2. Hidrojellerin Bileşimi	49
4.1.3. Karakterizasyon	52
4.2. Adsorpsiyon	70
4.2.1. Sulu Boya Çözeltilerinde P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Şişme ve Difüzyon Çalışmaları	70
4.3.2. Kuaternize QP(AAm/VIM) ₃ Hidrojellerinin Su ve Sulu GY Boya Çözeltilerindeki Şişme Çalışmaları	79
4.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi ve Optimizasyonu	81
4.3.4. Şişme ve Adsorpsiyon Kinetiği	84
4.3.5. Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması	87
4.3.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	99
5. YORUM	101
6. KAYNAKLAR	103
EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	112
ÖZGEÇMİŞ	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Endüstriyel uygulamalarına göre boyalar [24].....	6
Şekil 2.2. Kuaternize selüloz / şeker kamışı küspesinin anyonik boylarla olası elektrostatik etkileşimi [27].....	10
Şekil 2.3. Çapraz bağlı hidrojel yapıları, A: Dört fonksiyonlu, B: Çok fonksiyonlu; C ve D: Zincir uçlarıdır. E: Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F: İki zincir takılmasını göstermektedir. G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc: İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H: Difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk; ●: Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon çözücü [35].....	13
Şekil 2.4. Hidrojellerin farklı özelliklerine göre sınıflandırılması [26].....	15
Şekil 2.5. DMAA-MAAc hidrojel yapısında oluşan çoklu hidrojen bağlarıyla çapraz bağlanma.....	18
Şekil 2.6. Suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar [43].....	25
Şekil 2.7. Sulu ortamlarda radyasyonun polimer zincirlerine olan etkisi.....	26
Şekil 3.1. PAAm, P(AAm/VIm), PVIm'lerin görüntüsü.....	43
Şekil 3.2. Kuaternizasyon için kullanılan deney düzeneğinin görüntüsü.....	45
Şekil 3.3. P(AAm/VIm) ₃ kopolimerinin kuaternizasyonunun şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.1. Akrilamid ile N-vinil imidazolün olası kopolimerizasyon reaksiyonu.....	51
Şekil 4.2. AAm/VIm monomer karışımlarının % jelleşmesine ışınlama dozunun etkisi. AAm/VIm monomer karışımlarının başlangıç mol oranları: 80/20, 72/28, 61/39, Doz hızı: 0,938 kGy saat ⁻¹ , t: 25 °C.....	51
Şekil 4.3. Akrilamid sulu çözeltisi için derişim-absorbans kalibrasyon grafiği.....	52
Şekil 4.4. (a) PVIm, (b) P(AAm/VIm) ₃ , (c) PAAm yapılarının FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.5. (a) P(AAm/VIm) ₁ , (b) P(AAm/VIm) ₂ , (c) P(AAm/VIm) ₃ yapılarının FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.6. (a) P(AAm/VIm) ₃ , (b) P(AAm/VIm) ₃ GY, (c) GY yapılarının FTIR spektrumları.....	56

Şekil 4.7. (a) P(AAm/VIm) ₃ , (b) P(AAm/VIm) ₃ Q, (c) P(AAm/VIm) ₃ QGY yapılarının FTIR spektrumları.....	57
Şekil 4.8. (a) P(AAm/VIm) ₃ GY, (b) P(AAm/VIm) ₃ Q, (c) P(AAm/VIm) ₃ QGY yapılarının FTIR spektrumları.....	58
Şekil 4.9. P(AAm/VIm) ₃ (yeşil), PVIm (kırmızı), PAAm (siyah) yapılarının TGA- DTG termogramları.....	60
Şekil 4.10. P(AAm/VIm) ₃ (yeşil), P(AAm/VIm) ₃ GY (mavi), GY (pembe) yapılarının TGA- DTG termogramları.....	62
Şekil 4.11. P(AAm/VIm) ₃ (yeşil), P(AAm/VIm) ₃ Q (kahverengi), P(AAm/VIm) ₃ QGY (sarı) yapılarının TGA-DTG termogramları.....	64
Şekil 4.12. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına 25 °C ‘da pH ve hidrojel içeriğinin etkisi.....	66
Şekil 4.13. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına pH’ın etkisi.....	67
Şekil 4.14. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına VIm içeriğinin etkisi.....	67
Şekil 4.15. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda 25 °C ve değişik pH’larda lnF-lnt değişimi.....	68
Şekil 4.16. Golden Yellow için kalibrasyon grafiği, $\lambda_{max}=417$ nm.....	71
Şekil 4.17. P(AAm/VIm) hidrojellerinin GY adsorpsiyonundaki etkinliğini gösteren adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümleri. Deney koşulları : $m_{Hidrojel} = 1,0$ g, $[GY] = 12,5$ mg L ⁻¹ , $V_{toplam} = 20$ mL, pH= 3,0.....	72
Şekil 4.18. P(AAm/VIm) ₃ hidrojelinin kuru, suda pH 3 ve sulu GY çözeltisinde pH 3, 10’da görünümleri.....	72
Şekil 4.19. pH duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi [119].....	73
Şekil 4.20. P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY çözeltisindeki şişme davranışına 25 °C’da pH ve hidrojel içeriğinin etkisi.....	75
Şekil 4.21. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda 25 °C ve değişik pH’larda lnF-lnt değişimi.....	76

Şekil 4.22. P(AAm/VIm) hidrojjellerinin sulu GY boya çöztisinde şişme davranışına başlangıç boya derişiminin etkisi.....	77
Şekil 4.23. P(AAm/VIm) hidrojjellerinin sulu GY boya çöztisinde şişme davranışına pH'ın etkisi.....	78
Şekil 4.25. P(AAm/VIm)3Q hidrojjellerinin su ve sulu GY çöztisindeki şişme davranışına 25 °C 'da pH 3'te başlangıç boya derişiminin etkisi.	80
Şekil 4.26. P(AAm/VIm)3Q hidrojjellerinin su ve sulu GY boya çöztisinde 25 °C ve pH 3'te değişik sulu GY boya derişimlerinde lnF-lnt değişimi.....	80
Şekil 4.27. P(AAm/VIm) hidrojjellerinin sulu GY boya çöztisinden % boya adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi etkisi.....	83
Şekil 4.28. P(AAm/VIm) hidrojjellerinin ve P(AAm/VIm)3Q hidrojjelinin sulu GY boya çöztisinden % boya adsorpsiyonuna pH ve VIm içeriğinin etkisi.....	84
Şekil 4.29. P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q hidrojjellerinin su ve sulu GY boya çöztisindeki şişme kinetiği. pH 3, [GY]: 12,5 mgL ⁻¹ , 25 C°.....	86
Şekil 4.30. P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q hidrojjellerinin adsorpsiyon kinetiği. pH 3, [GY]: 12,5 mgL ⁻¹ , 25 C°.....	86
Şekil 4.31. P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.	89
Şekil 4.32. P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	90
Şekil 4.33. P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	91
Şekil 4.34. P(AAm/VIm)2 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	92
Şekil 4.35. P(AAm/VIm)2 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	93
Şekil 4.36. P(AAm/VIm)2 kopolimerik hidrojjeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	94

Şekil 4.37. P(AAm/VIm) ₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	95
Şekil 4.38. P(AAm/VIm) ₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	96
Şekil 4.39. P(AAm/VIm) ₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	97
Şekil 4.40. P(AAm/VIm) _{3Q} kopolimerik hidrojeline pH 3'de GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermleri.....	98
Şekil 4.41. 2,5-50 mgL ⁻¹ GY boya derişimindeki P(AAm/VIm) _{3Q} hidrojelinin desorpsiyonuna dair görüntüler.....	100
Şekil 4.42. a) 12,5 mgL ⁻¹ sulu GY boya çözeltilisi, b) 12,5 mgL ⁻¹ sulu GY boya çözeltilisindeki P(AAm/VIm) _{3Q} hidrojelinin adsorpsiyon ve c) desorpsiyon görüntüleri.....	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı metal iyonları ve boyalar için maksimum denge adsorpsiyon kapasiteli hidrojeller [26].....	9
Çizelge 2.2. Suyun radyolizi sonucu oluşan radikal ve moleküler türlerin radyoliz verimleri (G, molJ^{-1}).	24
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların formül ve bazı özellikleri.....	41
Çizelge 4.1. Kopolimerik hidrojeldeki AAm ve VIm bileşimi. Işınlama dozu: 25 kGy.....	52
Çizelge 4.2. PAAm, PVIm, P(AAm/VIm) yapılarının FTIR değerlendirmesi.....	55
Çizelge 4.3. P(AAm/VIm) hidrojellerinin değişik pH larda suda şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.....	70
Çizelge 4.4. P(AAm/VIm) hidrojellerinin değişik pH larda su ve sulu GY çözeltisindeki şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.....	78
Çizelge 4.5. P(AAm/VIm) ₃ Q hidrojelinin pH 3’de suda ve sulu GY boya çözeltilerindeki şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.....	81
Çizelge 4.6. P(AAm/VIm) ₃ ve P(AAm/VIm) ₃ Q hidrojelleri için pH 3 ve 25C°’da su ve 12,5 mgL ⁻¹ derişimindeki sulu boya çözeltisindeki şişme ve adsorpsiyon kinetiği ile ilgili parametreler.....	87
Çizelge 4.7. P(AAm/VIm) kopolimerik hidrojelleri için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

aq	Suda
C _e	Çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı
D	Difüzyon katsayısı
E	Adsorpsiyon enerjisi
e ⁻	Elektron yükü
eV	Elektro Volt
ε	Polanyi potansiyeli
F	Şişme kesri, Fick Yasası
fs	femtosaniye
G	Radyoliz verimi
Gy	Gray
K _f	Adsorpsiyon kapasitesi
Mc	İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesi
q _e	Adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı
Q-e	Reaktivlik oranı
q _m	Adsorbentin maksimum yüzey derişimi
R	Gaz sabiti
s	Saniye
β	Adsorpsiyon enerjisi sabiti
T	Mutlak sıcaklık
γ	Gama Işını
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar

AAm	Akrilamid
ACVA	Azobis siyanovalerik asit
AIBN	Azobisizobütironitril
APS	Amonyum persülfat
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
D-R	Dubin-Radushkevich
DMAA	Dimetilakrilamit
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
G	Radyoliz verimi
GY	Golden Yellow
IPN	Interpenetrating Polymer Network
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAAc	Metakrilik asit
MF	Mikrofiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
PECE	Polikaprolakton poli etilen glikol
PEG	Poli etilen glikol
PLGA	Polilaktikkoglikolik asit
PPS	Polipropilen sülfür
RO	Ters Osmoz
TAEK	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UF	Ultrafiltrasyon
VIm	Vinil-imidazol

1. GİRİŞ

Su pek çok bileşik için iyi bir çözücü olduğundan kaynağından kullanım aşamasına kadar en kolay kirlenen maddedir. Bu nedenden dolayı, yüzeysel ve kirlenmesi kolay kaynakların kirletilmesini engellemek çok önemlidir. Üretim ve tüketim arttıkça, kirlenmenin boyutu da artmaktadır. Su kirlenmesinde nüfus artışının rolü önemlidir. Su kirliliği sanayi atıkları, kimyasal kirlenme, fiziksel kirlenme, fizyolojik kirlenme, biyolojik kirlenme, radyoaktif kirlilik olarak sınıflandırılabilir [1,2].

Sanayi ve endüstriyel gelişmenin büyümesiyle şehirlerin büyümesi ve nüfusun artması sonucu çevre kirliliği sorunları büyük önem kazanmıştır. Bu sorunların en başında da su kirliliği gelmektedir. Toksik organik ve inorganik kirleticilerin sulara karışması önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu kirleticilerin başında tekstil boyaları, radyoaktif maddeler, pestisitler, fenoller, ağır metaller gelir.

Evsel kullanım dışında tarımdan sonra en çok su tüketen endüstrilerden biri tekstil endüstrisidir. Sentetik boyalar tekstil, boya, kâğıt ve baskı endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde dünyada 100000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Renkli atıksuların doğrudan alıcı ortalama deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda zehirli ve kanser yapıcı aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkisinin yanında estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır. Atık suya karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler. Atıksudaki boyalar Güneş ışığının su sisteminden bloke edilmesine ve fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmemesi sebebiyle suda oluşan çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olur. Boyalar, su kaynaklarının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) seviyelerini arttırır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermesi ihtimalinin yüksek olması, alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Tekstil endüstrisinde baskı ve boyama süreçleri ön işlem, boyama, baskı ve terbiye gibi süreçleri içerir. Boyama uygulaması için belirli koşullar altında renkli kumaşa aktarılacak olan boyanın suda çözülmesi gerekmektedir [3]. Tekstil boyama atık suyu, yüksek konsantrasyonlarda organik, yüksek renkli ve büyük ölçüde değişen özelliklere sahip çok sayıda karmaşık bileşene sahiptir ve ciddi şekilde suyu kirletmektedir. Sucul organizmaların gelişmek için ışığa ihtiyaç duyması nedeniyle renkli suyun neden olduğu herhangi bir eksiklik ekosistemde dengesizliğe yol açar [3].

Tekstil boyalarının çok düşük derişimlerde bile suda varlığı rahatça gözlemlenebilir. Ayrıca, alerjik dermatit veya cilt tahrişi, sudaki eser boyalardan kaynaklanabilir ve insanlar ve suda yaşayan organizmalar için kanserojen ve mutajenik olabilir [4]. Tüm bu boyaların giderimi için adsorpsiyon, koagülasyon, elektro-fenton, ve filtre yöntemi gibi fiziksel, Elektro-Fenton, Fotokataliz, Ozonizasyon gibi kimyasal teknikler geliştirilmiştir [5].

Atıksulardan boyar madde giderimi için kullanılan bu teknikler arasında adsorpsiyon yöntemi kullanılabilirliği, etkili bir giderim yöntemi olması, esnek proses koşulları, ve maliyeti bakımından daha avantajlıdır. Adsorbent olarak kullanılacak malzeme arayışı günümüzde tekstil endüstrisinin boyalı atık suyu problemine çözüm arayışı için en çok çalışılan konulardan biridir. [6].

Endüstride farklı çeşitte boyalar vardır. Bu boyaların atıksulardan giderimi için geçmişten günümüze pek çok yöntem denenmiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan bazı boyaların tekstil atıklarından giderimi için anyonik adsorbent elde etmek için alternatif adsorbentler oldukça fazladır. Fakat asidik boyalar için katyonik adsorbent eldesi için alternatif daha azdır [7-10]. Bu çalışmada, asidik boyarmaddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyon ile giderimi amaçlı adsorbent eldesi ve adsorbentin değişik yöntemlerle karakterizasyonu, adsorpsiyon prosesi üzerine boyarmaddenin başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, adsorbent miktarı, temas süresi ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır.

Poli(akrilamid/N-vinil imidazol) (P(AAm/VIm)) hidrojelleri radyasyonla sentezlenmiştir. Bu hidrojeller ve kısmi kuaternize olmuş kopolimer hidrojel ile Golden yellow (GY) asidik boyar maddenin çözelti ortamından başarılı bir şekilde giderilebileceği deneysel sonuçlarla ortaya konulmuştur. P(AAm/VIm) hidrojeli alternatif ve aynı zamanda asidik (anyonik) boyalara seçici yeni bir adsorbent madde olarak kullanılabilir. Başlangıç GY boyar madde derişimi, çözeltinin başlangıç pH değeri, karıştırma hızı ve hidrojel miktarı sırasıyla $12,5 \text{ mgL}^{-1}$, 400 rpm ve 0,5 g/20 mL iken 90 dakika işlem süresi sonunda elde edilen giderim yüzdesi % 99,0'dır. Denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve kuaternize kopolimer hidrojel için bu değerin çok yüksek olduğu bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği ve Giderilmesi

Akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamın ya da ekolojik dengenin zaman içerisinde değişmesi, sularda kirlenme olgusunun oluşmasına neden olur. İçme ve kullanma amacı ile kullanılan su kaynaklarının doğal bileşimlerinde oluşan değişimler çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere ulaştığında kullanım alanlarında daralmalar oluşur. Bu nedenle, kirli suların mutlaka temizlenmesi gerekir. Değişik su kirleticileri vardır. Bunların başlıcaları, organik kirleticiler, mikroorganizmalar, endüstriyel atıklar (petrol kökenli, plastikler, elyaflar, elastomerler, ilaçlar, deterjanlar, pestisitler, besin katkı maddeleri, gübreler, çözücüler, değişik kökenli boyalar) ve radyoaktif kirleticilerdir [11-14]. Yeryüzü ve yeraltı sularının kirlenmesini önlemek için kirlenmiş suların arıtılması gereklidir. Bu amaçla üç temel yöntem kullanılır;

- i. mekanik arıtma (çöktürme, süzme)
- ii. biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermantasyon)
- iii. kimyasal arıtma (çöktürme, nötrleştirme, yüzeye soğurma, vb)

Mekanik olarak yapılan arıtmadan sonra uygunluğuna göre biyolojik ya da kimyasal arıtma yapılabilir. Kimyasal arıtma yine kirlenmiş suyun niteliğine uygun olarak seçilebilecek çeşitli yöntemlerle yapılır.

Bu yöntemlerin en çok kullanılanları;

- yükseltgenme-indirgenme ve nötrleştirme
- çöktürme
- adsorpsiyon
- özütleme
- yüzdürme
- iyon değişimi

Önemli bir arıtma yöntemi olan yüzeye soğurma, özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırılarak kirli suların temizlenmesinde kullanılır. Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (aktif karbon, kok, cüruf, turba, kil, yapay iyon değiştiriciler ve hidrojenler) yapılan süzgeçten kirli su yavaş yavaş geçirilebileceği gibi

bu maddelerle kirlı su bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilir [11,15,16-24].

2.2. Boyarmaddeler

Boya bir benzen halkasına bağlı kromofor ve okzokrom gruplar taşıyan organik bir bileşiktir. Kromofor grup, moleküle renk özelliği verirken okzokrom grubu ile ortama tutunma sağlanır. Boyar madde, uygulandığı maddeye kalıcı olarak rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklere denir. Boyar maddelerin hemen hepsi suda znrler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu zeltileri halinde uygulanırlar. Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır.

Boyama özeliklerine göre boyar maddeler;

- Direkt Boyar maddeler
- Reaktif Boyar maddeler
- Asit Boyar maddeler
- Bazik Boyar maddeler
- Kp Boyar maddeler
- Kükürt Boyar maddeler
- Mordan Boyar maddeler
- Krom Boyar maddeler
- Metal-Kompleks Boyar maddeler
- Dispers Boyar maddeler
- Pigment Boyar maddeler

şeklinde sınıflandırılabilir [22].

2.2.1. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyalar

Tekstil endüstrisinde kullanılan pek çok boya çeşidi vardır. Bu boya çeşitliliğinin sınıflandırılması, kimyasal yapıları dikkate alındığında fonksiyonel gruplarla belirlenmektedir. Örneğin, antrakinin, azo, ftalosiyanın, kükürt, indigo, nitro, nitroso, vb. Başka bir sınıflandırma ise boyaların endüstriyel ölçekte uygulama yöntemine dayanmaktadır. Boyalar bu yöntemle Şekil 2.1'deki şemada görüldüğü gibi dispers, direkt, reaktif, vat, basit, asit, sülfür ve azo boyalar olarak gruplandırılabilirler [23].



Şekil 2.1. Endüstriyel uygulamalarına göre boyalar [24].

Boyalar, moleküllerinde üç temel gruba sahip organik bileşiklerdir: kromofor, oksokrom ve matris. Boyanın aktif bölgesi kromofordur. Kromoforların, en yaygın olanları nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiokarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) ve alkenler ($-\text{C}=\text{C}-$) olan atom gruplarından oluşur. Kromojenik molekül, "oksokrom" adı verilen diğer atom gruplarının eklenmesiyle oluşan boyalı yapılardır. Bu oksokromik gruplar boyaların tutunmasına izin verir. Asidik (COOH , SO_3 ve OH) veya bazık (NH_2 , NHR ve NR_2) olabilirler. Molekülün geri kalan atomları, boyanın üçüncü kısmı olan matrise karşılık gelir [23]. Boyaların, boya-substrat afinitelerine göre

sınıflandırılmaları da mümkündür. Bir veya daha fazla azo grubu içeren boyalar, açık arayla en büyük organik boya ailesini oluşturur. Öne çıkan türler şunlardır:

- 1) poliamid ve naylon, yün ve ipek gibi protein substratları için asit boyalar
- 2) polyester ve asetat gibi hidrofobik substratlar için dispers boyalar ve
- 3) pamuk, suni ipek, keten ve kâğıt gibi selülozik substratlar için direkt ve reaktif boyalar [25].

2.2.2. Poliesterler İçin Kullanılan Boyalar

Polyesterler için geliştirilen boyalar dispers boyalar olarak bilinir. Dispers boyaların renklendirme mekanizması, katı-katı bir çözelti oluşturmak için boyanın polimer matris içinde çözünmesini içerir. “Benzer benzeri çözer” prensibinden yararlanılarak, doğası gereği hidrofobik olan dispers boyalar tasarlanır. Bu tür renklendiriciler suda çok az çözünürler ve isimlerini boyama işlemini gerçekleştirmek için suda tamamen çözünmek yerine dağıldıkları gerçeğinden alırlar. Dispers boyaların, selüloz gibi hidrofilik polimerler için afiniteleri yoktur, bu da onları pamuk, selofan ve kâğıt renklendirmek için uygunsuz kılar, ancak poli (etilen tereftalat) ve selüloz asetat için oldukça uygundur [25].

2.2.3. Poliamitler ve Proteinler İçin Kullanılan Boyalar

Bu substratlar için boyalar polimer matris içinde iyonik bağlar oluşturur. Bu durumda negatif (anyonik) yük taşıyan boyalar kullanılır çünkü naylon gibi poliamidler, yün, ipek ve deri gibi proteinler, özellikle boyama işlemi sırasında pozitif (katyonik) yük taşır. Poliamid ve protein substratları için anyonik boyalar asit boyalar olarak bilinir. Adlarını, asit içeren bir ortamda uygun substratlara uygulandıkları gerçeğinden alırlar. Bu boyaların polyester, selülozik veya katyonik polimerler için afiniteleri çok azdır veya hiç yoktur, çünkü bu tür substratlar onlarla iyonik bir bağ oluşturamaz [25].

2.2.4. Katyonik Polimerlerde Kullanılan Boyalar

Bu substratlarda boyalar polimer matris içinde iyonik bağlar oluşturur. Bu durumda, poli (akrilonitril) gibi polimerler omurgalarında negatif (anyonik) bir yük taşıdığından, pozitif (katyonik) yük taşıyan boylarla etkileşime girebilirler. Katyonik boylar başlangıçta bazik boylar olarak biliniyordu. Günümüzde ise isimlerini katyonik bir gruba sahip olmalarından almaktadırlar. Bu boyların polyester, selülozik veya poliamid polimerler için afiniteleri yoktur, çünkü bu tür substratlar onlarla iyonik bir bağ oluşturamaz. Bununla birlikte, katyonik boylar, protein liflerini boyamak için kullanılabilir. İlk sentetik boya Mauveine, ipeği boyamak için kullanılan bazik bir boya dır. İpek ve yün içindeki karboksilat ($-CO_2^-$) gruplarının varlığından yararlanılmıştır [25].

2.3. Tekstil Atıksuyundan Boya Gideriminde Uygulanan Yöntemler

Plastik, kâğıt, kozmetik ve tekstil endüstrilerinde kullanılan çeşitli boylar büyük miktarlarda suyla boşaltılır ve biyolojik olarak parçalanmaz, toksik ve kanserojendir. Kimyasal çökeltme, ekstraksiyon, membran filtrasyonu, oksidasyon ve biyolojik arıtma gibi geleneksel yaklaşımlar, endüstriyel atık sulardan bu boyların uzaklaştırılması için her zaman verimli olmayan yöntemlerdir. Bu nedenle, adsorpsiyon kavramı, uygun bir sorbentin seçiminde ve yeniden kullanıma uygun atık suların çalıştırılmasında ve imalatında esneklik gibi özelliklere sahip bu boyları uzaklaştırmak için ekonomik ve etkili bir yöntem olarak kabul edilir. Bu nedenle, hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon oranları, korejenerasyon ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip membranlar hazırlama girişimleri son zamanlarda oldukça artmıştır [26].

Boyarmaddeler uygulandığı malzemeye kalıcı biçimde rengini veren yoğun renkli ve karmaşık yapılı organik bileşiklerdir. Bu tür maddeler kâğıt, deri, kürk, plastik, kozmetik, mürekkep, gıda ve özellikle tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Boyarmaddelerin hem üretim hem de uygulama sürecinde oluşan atıklar suyu kirletmektedir.

Boyarmaddeler, çok değişik sınıf ve türlere ayrılmış asidik, bazik ya da nötral organik bileşiklerdir. Bu maddelerin sularda oluşturabilecekleri nötralleşme ya da yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri sonucunda, suda çözünmüş olarak bulunan oksijen, gereksiz yere harcanır. Böylece suyun kimyasal oksijen gereksinimi artar. Kimyasal oksijen gereksinimi sularda bulunan organik maddelerin tümünün yükseltgenmesi için gereken oksijen gereksinimi olarak tanımlanır. Bu da suda yaşayan canlı organizmaların oksijen gereksiniminin karşılanmamasına ve ölümlerine neden olur.

Su kirliliğinin giderilmesinde kullanılan adsorpsiyon oldukça önemli bir yöntemdir. Yüzeğe soğurma tekniği ile boyarmadde uzaklaştırılması yönteminde akrilamid esaslı çapraz bağlı polimerlerin kullanıldığı çok sayıda çalışma vardır [11,19-20].

Benzer şekilde, yüksek derecede toksik, biyolojik olarak parçalanamayan ve kanserojen olan ağır metal iyonları da su kirleticileri olarak değerlendirilmekte ve bunların arıtılmasında çeşitli termal, fiziksel, kimyasal, elektriksel ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Literatürde yenilenebilir kaynaklara dayalı çeşitli adsorbentler rapor edilmiştir. Çizelge 2.1, ağır metal iyonları ve boyalar için maksimum denge adsorplama kapasitesi hidrojenlerini özetlemektedir [26].

Çizelge 2.2. Bazı metal iyonları ve boyalar için maksimum denge adsorpsiyon kapasiteli hidrojenler [26].

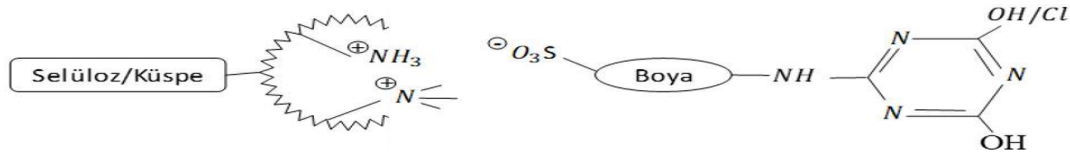
<i>Adsorbent</i>	Metal İyonu	SD^a	pH^b	T^c	q_{max}
Semi-IPN PMAAm/CP	<i>Fe</i> ²⁺	10	-	25	0,178
Semi-IPN PMAAm/HPC	<i>Cu</i> ²⁺	20	-	24	0,2
Semi-IPN-SA-g-PAA/PVP/GE	<i>Ni</i> ²⁺	2	5	30	3,158
Semi-IPN-SA-g-PAA/PVP/GE	<i>Zn</i> ²⁺	2	5	30	3,035
Sequential-IPN poly(PEGDA)/PMMA	<i>Pb</i> ²⁺	2	5	30	2,913
Semi-IPN poly(PEGDA)/PMMA	<i>Cd</i> ²⁺	1	5	25	0,33
<i>Anyonik boyalar</i>					
Semi-IPN CS/(AAM-PEG makromer)	Metil Oranj	0,6	-	25	185,24
Semi-IPN(NaAA-co-HEMA/MBA)	Kongo Kırmızı	1	7	25	172
Semi-IPN CS/(AAM-PEG makromer)	Asit Kırmızı	0,6	-	25	342,54
<i>Kasyonik boyalar</i>					
Semi-IPN Alg/PASP	Malahit Yeşili	2	-	25	300
Semi-IPN(NaAA-co-HEMA/MBA)SA	Metil viyole	1	7	25	126,18
Semi-IPN AA/AM/n-BA/amylokse	Kristal viyole	0,2	7,4	25	35,02

a: Adsorplama kapasitesi (g/L)

b: *q_{max}* (mmol/g)

c: Sıcaklık (°C)

- *Adsorpsiyon*, tekstil boyaalarının çıkarılması için en etkili, ekonomik olarak uygulanabilir tekniklerden biridir. Çok çeşitli inorganik ve organik desteklerin adsorpsiyon özellikleri ölçülmüş ve boyaaları uzaklaştırma kapasiteleri değerlendirilmiştir. İnorganik destekler iyi mekanik ve kimyasal kararlılık, yüksek özgül alan ve mikrobiyal bozunmaya karşı direnç sunarken, organik destekler yenilenebilirlikleri açısından avantajlar sunar ve çok fazla ticari değeri olmayan endüstriyel işlemlerin atıklarını veya yan ürünlerini oluşturur [27].
- Anyonik (örn. Asit, mordan, reaktif, direkt, metal kompleksleri) ve ayrıca katyonik (bazik) boyalar, *iyon değişim* reçineleri ile muamele edilirse, filtrasyonla ayrılabilen büyük topaklar şeklinde kompleksler oluştururlar. Örneğin, kuarternize şeker kamışı küspesi ve kuarternize selüloz, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi hidrolize reaktif boyaaları bağlayabilen bir iyon değişim reçinesidir [27].



Şekil 2.2. Kuaternize selüloz / şeker kamışı küspesinin anyonik boyalarla olası elektrostatik etkileşimi [27].

- Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) dahil olmak üzere çeşitli ayırma teknikleri, atık sudan boyutlandırma ajanının geri kazanımı için tekstil endüstrisinde uygulanmıştır. Bu yöntemlerden bazıları, kullanılan boya madde türüne bakılmaksızın, atık sudan renk giderimi için etkili işlemler oluşturmaktadır. MF, geniş gözenek boyutu nedeniyle atık su arıtımında kullanılmaz. *Membran*, bu bileşenlerde bozulma olmadan atık sudaki belirli bileşenlere fiziksel bir engel görevi görebilir. Zarlar potansiyel olarak boyaaların, kimyasalların ve işlenmiş suyun uzaklaştırılmasına ve yeniden kullanımına izin verir. Suda çözünür boyaaları tekstil atıklarından ayırmak için membran filtrasyonunun kullanımına yönelik literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır [27].

- *Doğrudan kimyasal oksidasyon* ile suda çözünür boyalar (örneğin asit, direkt, metal kompleksi, reaktif boyalar) içeren tekstil atık sularının renklerinin giderilmesi uzun süredir kullanılan bir yöntemdir. Bununla birlikte, suda çözünmeyen dispers ve vat boyaların renginin giderilmesine karşı dirençlidir. Reaktif boyaların renklerinin giderilmesinde ise işlemin uzun sürmesi gerekir [27].
- *Ozon*, birçok boya ile yüksek reaktivitesinden dolayı yaygın olarak kullanılan bir başka oksidandır ve genellikle iyi renk giderme verimleri sağlar. Son derece güçlü bir oksidandır ve birçok boya sınıfıyla hızla reaksiyona girer. Ozon molekülü seçicidir ve kromoforların doymamış bağlarına saldırır. Bu nedenle, ozonun etkisiyle renk giderme hızlıdır, ancak kromoforun mineralizasyonu düşüktür. Tercihen organik asitler, aldehitler ve ketonlar gibi kısmen oksitlenmiş yan ürünlere (alt ürünler) yol açar [27-31].

2.4. Hidrojeller

İçerdiği büyük su oranı nedeni ile yüksek derecede esnekliğe sahip olan doğal veya sentetik malzemelerden yapılmış üç boyutlu bir polimer ağına hidrojel denir. Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlelerinin en az %20'si olan, çapraz bağlı polimerler ksirojel olarak adlandırılır. Çözücü olarak su kullanıldığında ksirojel, hidrojel olarak adlandırılır. Eğer hidrojellerin su içeriği kendi kütlelerinin %100 kadarı veya daha fazlası ise hidrojel, süper adsorbent olarak adlandırılmaktadır. Gelişmiş hidrojel malzemeler araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür. Hidrojeller, modifiye edilebilir özellikleri, basit hazırlanış yöntemlerinden dolayı, doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri, yumuşak kontakt lensler, sensörler ve atık su arıtma gibi çok sayıda biyomedikal ve mühendislik uygulamasında önemli roller oynamaktadır [26].

2.4.1. Hidrojellerin Kullanım Alanları

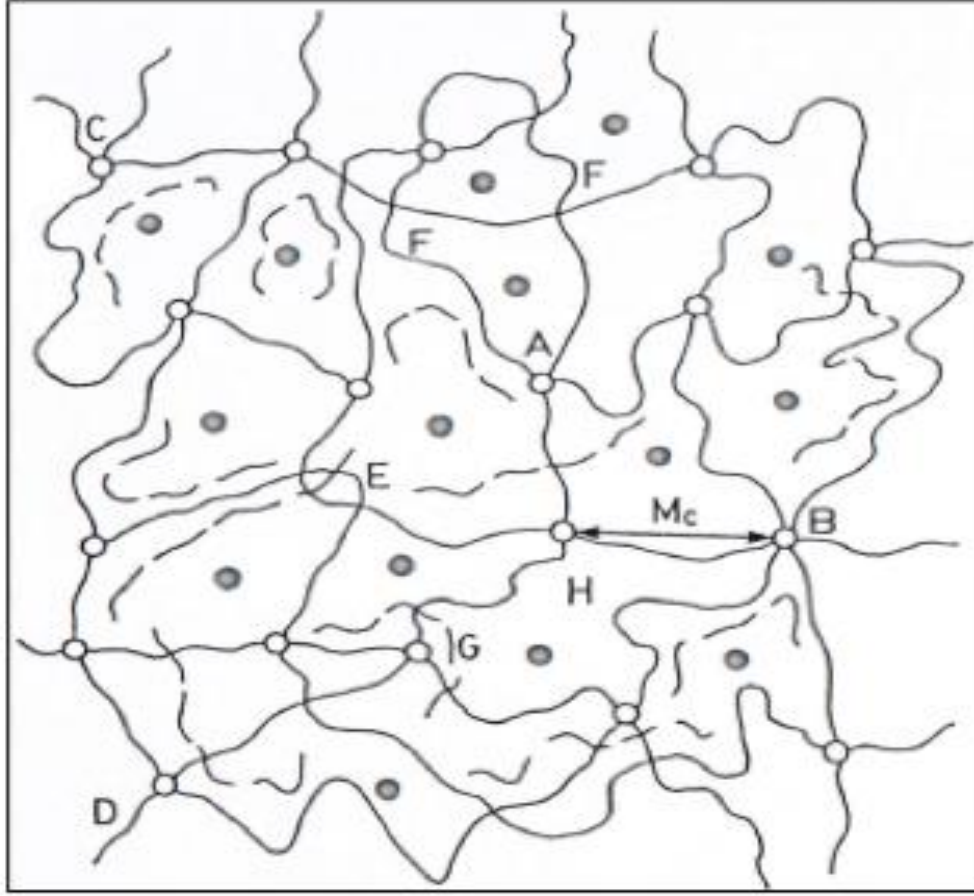
Hidrojeller, çok iyi su tutabilme/suda-sulu ortamlarda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekomünikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda;

denetimli salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kıkırdak, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtü/zarı-ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılırlar [29-31].

Hidrojeller yüksek oranda su tutma yeteneklerinden ötürü, adsorpsiyon için çok uygundur. Bu sebeple hidrojeller; su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıkların denetlenmesi, telekomünikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorbent olarak kullanılırlar.

Hidrojeller, sulu ortama bırakıldıklarında çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, çok sayıda hidrofilik gruplar içeren, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir. Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler çözücü su olduğunda hidrojel adını alır. Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar. Üç boyutta çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar kovalent ya da iyoniktir. Bir hidrojinin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir [32-34].

Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, iç içe geçmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlar. Çapraz bağlı polimerdeki susever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur.



Şekil 2.3. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı, A: Dört fonksiyonlu, B: Çok fonksiyonlu; C ve D: Zincir uçlarıdır. E: Dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri göstermektedir. F: İki zincir takılmasını göstermektedir. G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirleri gösterir. Mc: İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesidir. H: Difüzyon için uygun olan çapraz bağlar arasındaki boşluk; ●: Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzyon çözücü [35].

Hidrojel ağının hidrofilikliği, $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$, $-CONH_2$, $-CONH-$ ve $-SO_3H$ gibi hidrofilik grupların varlığına, kapiler etkiye ve ozmotik basınca bağlıdır. Kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanma noktaları, şişmiş durumda hidrojinin üç boyutlu yapısını korur. Kimyasal çapraz bağlamada, polimer zincirleri bir çapraz bağlama ajanı aracılığıyla kovalent olarak bağlanır [26].

Hidrojinin katı kısmı, boşluklar bir sıvıyla, normalde suyla doldurulmuş, genellikle ağ olarak adlandırılan bir 3 boyutlu çapraz bağı polimer zincirlerinden oluşur. Ağlar sıvıyı tutar ve hidrojinin genişlemesi ve daralmasıyla tamamlanabilen elastik bir kuvvet verir ve bu nedenle hidrojinin sağlamlığından sorumludur. Hidrojellerin iyonik fazı genellikle polimer zincirlerine bağlanan iyonlaşabilir gruplardan ve hidrojelci çevreleyen elektrolitik çözücünün varlığından kaynaklanan karşı iyonlar ve ko-iyonlar dahil olmak üzere bir dizi hareketli iyondan oluşur.

Kimyasal olarak çapraz bağı hidrojellerde polimer zincirleri, tamamlayıcı fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonları (polimerler arasında veya polimerler ve çapraz bağlayıcılar arasında) veya vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile oluşturulan kovalent bağlarla çapraz bağlanır [36].

2.4.2. Hidrojellerin Sınıflandırılması

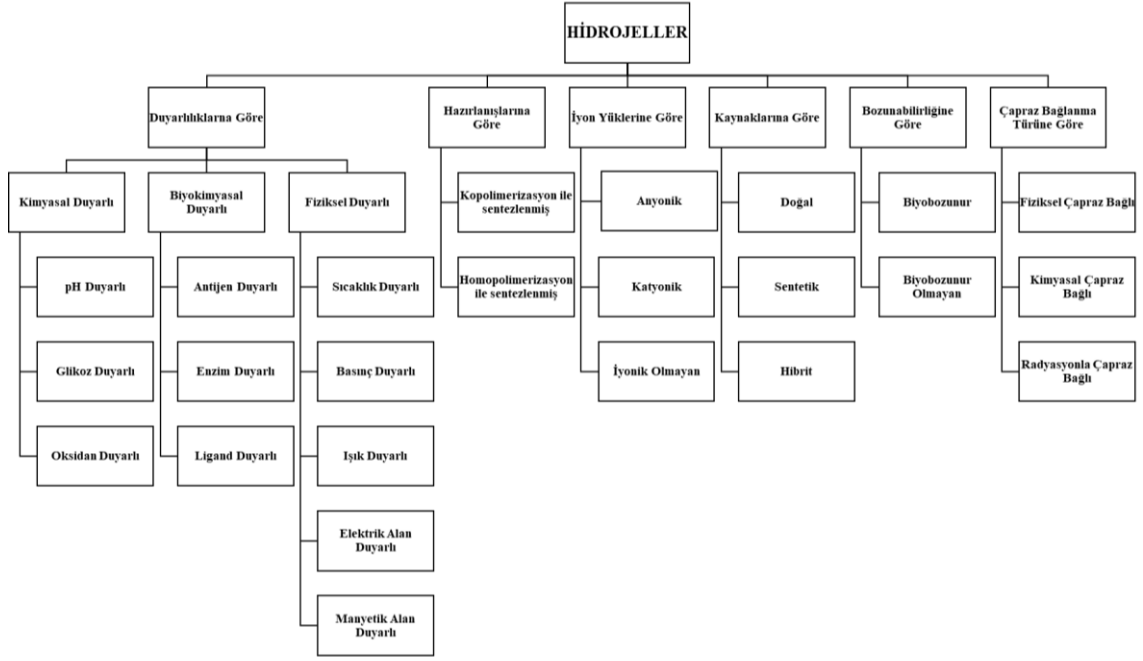
Hidrojellerin sınıflandırılması, fiziksel özelliklerine, şişmenin doğasına, hazırlama yöntemine, kökenine, iyonik yüklere, kaynaklara, biyolojik bozunma hızına ve gözlenen çapraz bağlanma doğasına bağlıdır. Şekil 2.4'de hidrojellerin farklı özelliklerine göre sınıflandırılması gösterilmiştir [26].

2.4.2.1. Hazırlanışlarına Göre Hidrojeller

Hazırlama yöntemlerine bağı olarak, hidrojeller

- Homopolimerik hidrojeller,
- Kopolimerik hidrojeller,
- Çoklu polimerik hidrojeller,
- IPN (iç içe girmiş ağ yapı) ve yarı-iç içe girmiş ağlar

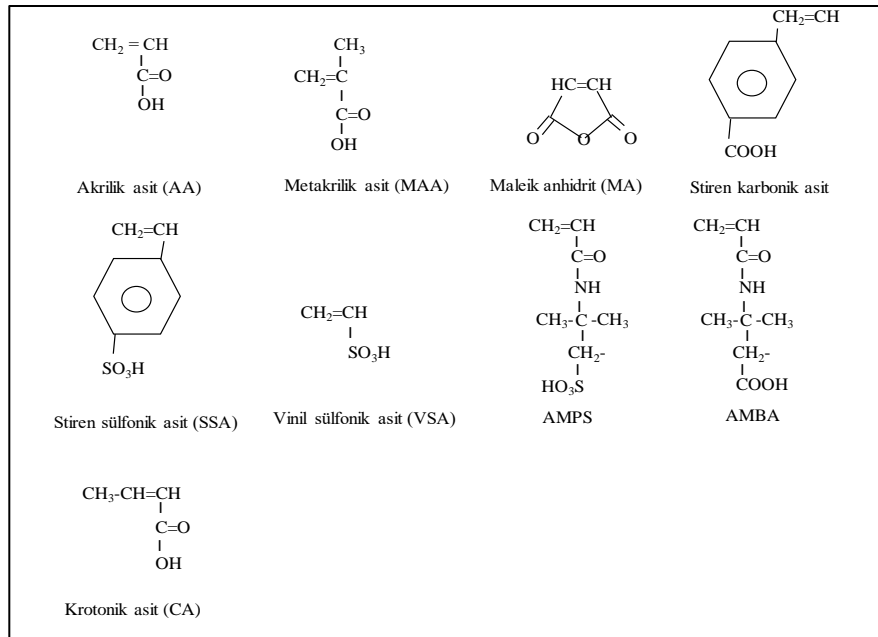
olarak sınıflandırılabilir. Homopolimerik hidrojeller, bir tür hidrofilik monomer biriminin çapraz bağlanmış ağlarıdır. Kopolimerik hidrojeller, iki monomer biriminin çapraz bağlanmasıyla üretilir, bunlardan en az birinin şişebilir hale getirilmesi için hidrofilik olması gerekir [26]. Çoklu polimerik hidrojeller, iki ya da daha fazla komonomerin reaksiyonu ile oluşurlar. IPN hidrojeller ise çapraz bağı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşmaktadır.



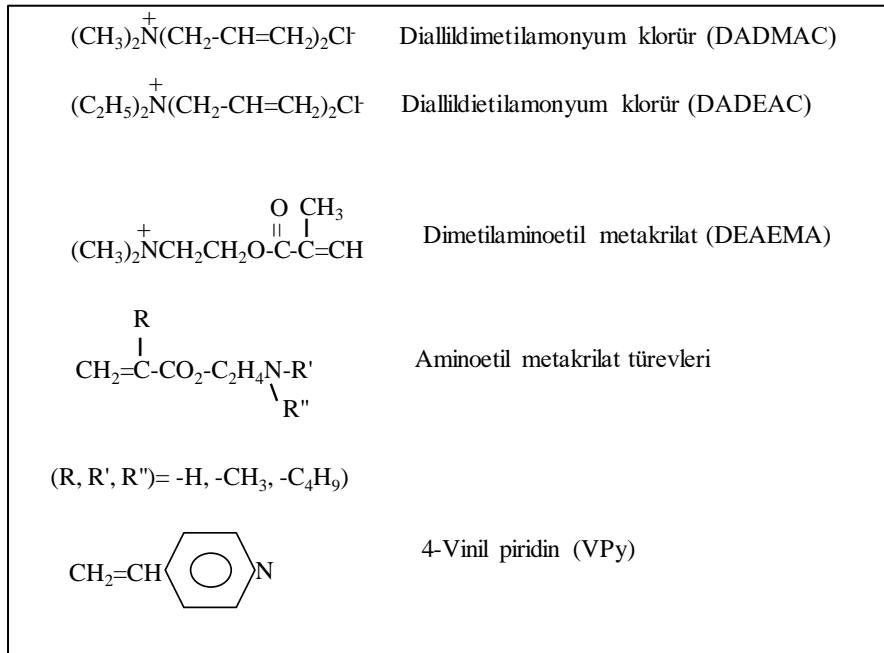
Şekil 2.4. Hidrojellerin farklı özelliklerine göre sınıflandırılması [26].

Hidrojel eldesinde kullanılan monomerleri ve polimerleri, yüklü oluşlarına göre sınıflandırmak mümkündür. Bu sınıflamaya göre hidrojel eldesinde kullanılan bazı monomer ve polimerler aşağıda verilmiştir.

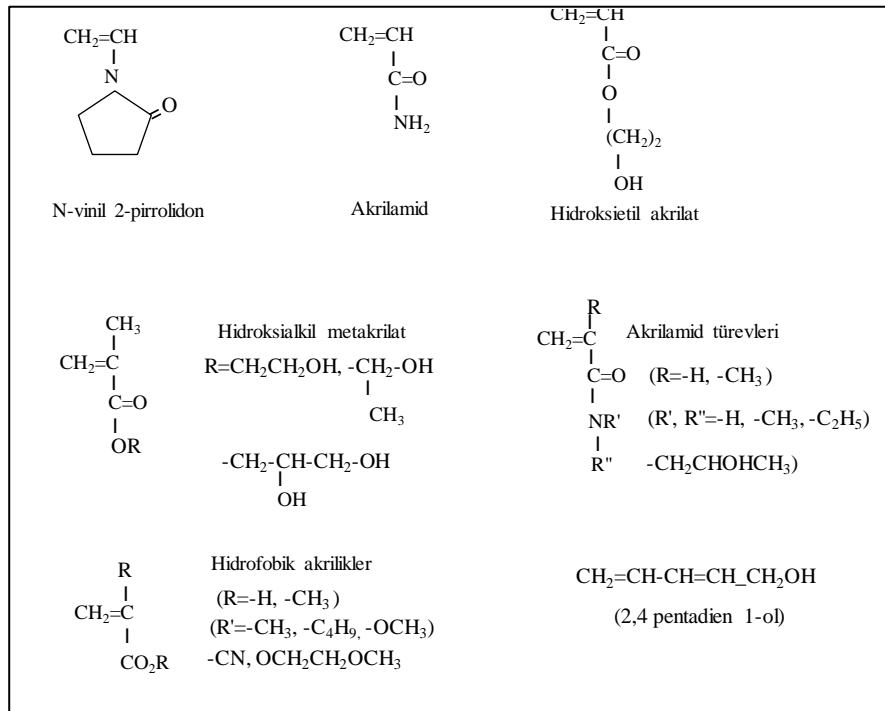
Anyonik veya asidik monomerler



Katyonik veya bazik monomerler



İyonik olmayan veya nötral monomerler



2.4.2.1.1. Homopolimerik Hidrojeller

Homopolimerler, tek bir monomer türünden türetilen polimerlerdir. Homopolimerler, monomerin doğasına ve polimerizasyon tekniğine bağlı olarak çapraz bağlı bir iskelet yapısına sahip olabilir. Polietilenglikol (PEG) bazlı hidrojeller, dış uyaranlara karşı duyarlıdır ve bu nedenle, bu akıllı hidrojeller ilaç salım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak çapraz bağlı PEG hidrojelleri, protein rekombinasyonu ve fonksiyonel doku üretimi için yapı iskelesi olarak kullanılır. İlaçların, proteinlerin, biyomoleküllerin ve büyüme faktörlerinin verimli ve kontrollü salınımı için uygun bir biyomateryaldir [26].

2.4.2.1.2. Kopolimerik Hidrojeller

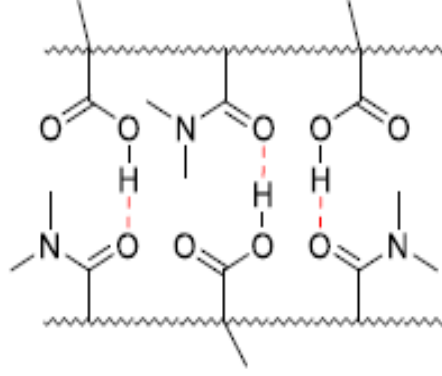
Ko-polimerik hidrojeller, en az birinin doğası gereği hidrofilik olduğu iki tip monomerden oluşur. Gong vd. ilaç salım sistemlerinin geliştirilmesi için biyolojik olarak parçalanabilen triblok poli(etilen glikol) -poli (ϵ kaprolakton) - poli(etilen glikol) (PECE) kopolimerik hidrojeli sentezlemiştir [26].

2.4.2.1.3. Çapraz Bağlanma Türlerine Göre Hidrojeller

Hidrojeller çapraz bağ yapılarına göre fiziksel ve kimyasal yapıya çapraz bağ olarak ikiye ayrılırlar.

Fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojeller: Fiziksel olarak çapraz bağlı hidrojeller, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler, kristalleşme vb. polimer zincirleri arasındaki çeşitli güçlü / zayıf moleküller arası etkileşimler yoluyla oluşturulur [36].

Hidrojen bağı: Hidrojen bağı, yüksek oranda elektronegatif bir atoma (N, O, F) kovalent olarak bağlanan bir hidrojen atomu ile yalnız bir elektron çifti taşıyan başka bir elektronegatif atom (hidrojen bağı alıcısı) arasında oluşur. Tek bir hidrojen bağı zayıftır. Bununla birlikte, polimer zincirleri, farklı fonksiyonel kısımlar arasında oluşturulan çoklu hidrojen bağları yoluyla çapraz bağlanabilir [36]. Şekil 2.5.'de gösterildiği gibi DMAA üzerindeki dimetilamid grupları ve MAAC üzerindeki karboksil grupları arasında oluşan çoklu hidrojen bağları yoluyla çapraz bağlanabilen N, N dimetilakrilamid (DMAA) ve metakrilik asitten (MAAC) sentezlenen hidrojelleri içerir [36].



Şekil 2.5. DMAA-MAAc hidrojel yapısında oluşan çoklu hidrojen bağlarıyla çapraz bağlanma.

Hidrofobik etkileşimler: Polimerler, hidrojel oluşturmak için hidrofobik etkileşimler yoluyla çapraz bağlanabilir. Dengeli hidrofobik ve hidrofilik yapı blokları içeren amfifilik blok kopolimerler, hidrofobik etkileşimler yoluyla hidrojel oluşturabilir. Hidrojeller, yalnızca polimer çözeltisinin belirli konsantrasyonuna (kritik jel konsantrasyonu) ulaşıldığında oluşturulabilir. Amfifilik blok kopolimerlerle hazırlanan hidrojellerin özellikleri büyük ölçüde polimer bileşimi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Poli(etilen glikol) -b-poli(laktik-ko-glikolik asit) (PEG-PLGA), poli(laktik-ko-glikolik asit) -b-poli(etilen glikol) -b-poli(laktik-ko-glikolik asit) (PLGA-PEG-PLGA) ve poli(etilen glikol)-poli(propilen sülfür) (PEG-PPS) tipik örneklerdir [36].

Elektrostatik etkileşimler: Elektrostatik etkileşimler iyonik tamamlayıcı polipeptitler, iki zıt yüklü polielektrolit veya negatif yüklü polianyonlar ve çok değerlikli katyonlar (Ca^{2+} , Fe^{3+} ...) arasında bulunabilir. Türler arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimler hidrojel oluşumuna neden olabilir. İyonik tamamlayıcı polipeptitler, pozitif yüklü lizin (K) ve arginin ® ve negatif yüklü glutamik asit (E) ve aspartik asit (D) gibi yüklü amino asit kalıntıları kullanılarak sentezlenebilen amino asit zincirleridir. İyonik tamamlayıcı polipeptitler, elektrostatik etkileşimler yoluyla kararlı-yapraklı nanolifler halinde kendi kendine birleşebilir [36].

Polielektrolitler, tekrar eden birimleri bir elektrolit grubu taşıyan polimerlerdir. Elektrokimyaya dayalı olarak, polielektrolitler polikasyonlara (pozitif yüklü) ve polianyonlara (negatif yüklü) ayrılabilir. Bazı doğal ve sentetik polielektrolitler Tablo 3'te özetlenmiştir. İki zıt yüklü polielektrolit, elektrostatik etkileşimler yoluyla hidrojel

oluşturmak için çapraz bağlanabilir [36]. Örneğin Luo ve ark. pozitif yüklü monomerler 3-(metakrililamino) propil-trimetilamonyum klorür (MPTC) ve negatif yüklü monomerler sodyum p-stirensülfonat (NaSS) kullanarak bir hidrojel hazırlamışlardır [36].

2.4.2.1.3. Kimyasal Olarak Çapraz Bağlı Hidrojeller

Kimyasal olarak çapraz bağlı hidrojellerde, polimer zincirleri, tamamlayıcı fonksiyonel grupların kimyasal reaksiyonları (örneğin polimerler arasında veya polimerler ve çapraz bağlayıcılar arasında) veya çapraz bağlayıcılar varlığında vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu ile oluşturulan kovalent bağlarla çapraz bağlanır [36].

2.4.2.1.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu ile Çapraz Bağlı Hidrojeller

Serbest radikal polimerizasyonu, yüksek reaktivite, yüksek dönüşüm ve uygulanabilir reaksiyon koşullarının avantajlarıyla hidrojel sentezi için en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlama yöntemidir. Vinil monomerleri, çapraz bağlayıcıların varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile hidrojel oluşturmak için çapraz bağlanabilir. Serbest radikal polimerizasyonu üç aşamaya ayrılabilir: başlatma, büyüme ve sonlanma. Polimerizasyonu başlatmak için, yani serbest radikaller oluşturmak için vinil monomerleri ve çapraz bağlayıcıları içeren sisteme başlatıcıların eklenmesi gerekir.

Serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan hidrojellerin özellikleri büyük ölçüde monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı konsantrasyonuna bağlıdır. Monomerlerin bileşimine bağlı olarak, serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan hidrojeller, homopolimerik hidrojeller ve kopolimerik hidrojeller olarak sınıflandırılabilir. Homopolimerik hidrojeller, tek tip bir monomerin polimerizasyonu ile sentezlenir. Bununla birlikte, bir tip monomer tarafından hazırlanan hidrojeller, genellikle işlevsellikten yoksundur. İki veya daha fazla farklı monomerin kopolimerizasyonu ile sentezlenen kopolimerik hidrojeller, araştırmacılar tarafından daha fazla ilgi görmektedir [36].

2.4.2.1.5. Radyasyonla Çapraz Bağlı Hidrojeller

Radyasyon kullanılarak hidrojel eldesi en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. İyonlaştırıcı radyasyon, suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromanyetik yayınıdır. Hızlandırılmış elektron demetleri ile γ ışınları, çapraz bağlı polimerlerin eldesinde kullanılmaktadır. Vinil monomerlerinin birçoğu radyasyonla başlatılan serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile polimerleştirilebilmektedir.

Yüksek enerjili radyasyon yöntemi ile hazırlanan hidrojeller kimyasal çapraz bağlama yöntemleriyle hazırlanan hidrojellerden daha homojen bir yapıya sahiptir. γ -ışını ile elde edilen hidrojinin yapısı, kimyasal olarak çapraz bağlı hidrojininkinden daha homojendir. Yüksek enerjili radyasyonun seçici olmayan başlatma etkisinin, monomerler ve çapraz bağlayıcılar arasındaki reaktivite farkına bakılmaksızın, sistem genelinde tek tip radikaller oluşturmaktadır. Böylece, çapraz bağlanma yoğunluğu hidrojel içinde eşit olarak dağılıbilir ve bu da genel mekanik özellikleri iyileştirir. Hidrojellerin mekanik özellikleri uygulanan ışınlama dozu ile ilişkilidir. Aşırı ışınlama dozu hidrojellerin mekanik gücünü zayıflatarak heterojenliği artırabilir [36].

2.5. Radyasyon ve Çeşitleri

Radyasyon terimi genellikle nükleer değişime uğrayan sistemlerle ilişkili olarak meydana gelen çok çeşitli ışınları kapsar. **Radyasyon** veya **Işınım**, elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar biçimindeki enerji yayımı ya da aktarımıdır. “Radyoaktif maddelerin alfa, beta, gama gibi ışınları yayması”na veya “Uzayda yayılan herhangi bir elektromanyetik ışını meydana getiren unsurların tamamı”na da radyasyon denir. Bir madde atom çekirdeğindeki nötronların ve protonların sayısına göre, kararsız bir yapı gösterebilir ve kararlı hale ulaşabilmek için nötron veya proton sayılarını azaltacak şekilde alfa, beta, gama gibi çeşitli ışınlar yayabilir. Çevresine bu şekilde ışın saçarak parçalanmış maddelere radyoaktif madde denir. Radyasyon türleri, iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak iki sınıfta incelenmektedir [35,36].

2.5.1. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon

İyonlaştırıcı olmayan radyasyon iyonlaştırıcı radyasyondan daha az enerjiye sahiptir ve dolayısıyla iyonları üretmek için yeterli enerjiye sahip değildir. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon için görünür ışık, kızıl ötesi ışık, radyo dalgaları, mikrodalgalar ve güneş ışığı örnek verilebilir [37].

2.5.2. İyonlaştırıcı Radyasyon

İyonlaştırıcı radyasyon; maddesel ortamdan geçerken madde ile etkileşerek iyon çiftleri oluşturabilen yüklü parçacıklar, ağır iyonlar ve serbest nötronlar gibi tanecik karakterli ışınımlardır. Alfa, beta parçacıkları, gama ve X ışınları, kozmik ışınlar atomları iyonlaştırabilecek enerjiye sahip olan radyasyon türleridir. Serbest nötronlarda iyonlaştırıcı radyasyon olarak tanımlanır. İyonlaştırıcı radyasyon, doğal ve yapay radyoaktif maddelerden oluşmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerji taşıyan elektromagnetik ışınlardır. Elektron yayınlı ışınım ile γ yayınlı ışınım çapraz bağlı polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [37].

2.5.2.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Türleri

İyonlaştırıcı radyasyonun keşfi, 1895 yılında Roentgen tarafından X ışınlarının, 1896 yılında ise Becquerel tarafından uranyum bozunmasının bulunmasına dayanmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon terimi, yüksek enerjili radyasyon türlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu radyasyon çeşitlerinden biri yüklü parçacık demetleri olup, bu parçacıklar, ışınlanan ortamın moleküllerini doğrudan iyonlaştırır. Bu radyasyon grubunda; yüksek hızlı elektronlar, protonlar, α (alfa) ve β (beta) parçacıkları bulunmaktadır. İkinci tür radyasyon grubunda ise fotonlar ve hızları çok yüksek olan yüksüz parçacıklar bulunmakta olup, bu parçacıklar veya fotonlar etkileştikleri ortamın moleküllerini doğrudan iyonlaştırabilir veya enerjilerini maddeden kopan yüklü parçacıklara aktararak, bu parçacıkların ortamdaki molekülleri iyonlaştırmasını sağlarlar. Bu bahsedilen ikinci tür radyasyon grubunda ise, yüksek enerjili (düşük dalgaboylu) elektromanyetik dalgaları (gama, X ışınları) ve nötronlar bulunmaktadır [38].

γ - ışınları, radyoaktif izotoplar tarafından yayılırlar ve geniş bir enerji aralığı içerirler. ^{60}Co ve ^{137}Cs en yaygın kullanılan γ kaynağıdır. 1,17 ve 1,33 MeV enerjilerine sahip iki ayrı monokromatik ışın ^{60}Co 'dan sağlanabilmektedir. γ ışınları çok giricidir. Dalga boyu, $\lambda = 10^{-12}$ m'dir. Doz hızı 5 ile 100 rad/s arasındadır. ^{60}Co 'ın yarılanma süresi 5,3 yıldır. Bından dolayı doz hızı devamlı ölçülmeli ve yeni hesaplamalarla doz hızı saptanmalıdır.

1 Mrad = 10 kJ/kg = 10 kGy = 6,25x10⁹ eV/g [39].

2.5.2.2. Gama ve X Işınlarnının Madde ile Etkileşimi

Gama ve X ışınları madde ile etkileşimleri sınıcunda enerjilerini üç ana etkileşim ile kaybederler: Compton saçılması, Fotoelektrik etki ve Çift oluşumu [40].

a) *Compton saçılması*: Bir fotonunun, maddedeki zayıf bağlı elektronlarla yaptığı elastik olmayan çarpışma sonucu enerjisini maddeden saçılan elektrona aktarmasıyla enerjisinin azalması olayıdır. Compton etkisinde ışının enerjisinin madde tarafından absorplanma katsayısı, maddenin atomik kütesinden bağımsız fakat maddede bulunan elektron yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Hafif elementler (H, C, N, O) içeren bir ortamda, Compton absorpsiyonu sadece foton enerjileri 0,2-2 MeV aralığında ise gerçekleşir ve absorplanan toplam enerji ortamda bulunan elektron yoğunluğuyla doğru orantılı olmaktadır.

b) *Fotoelektrik etki*: Düşük kuantum enerjili gama ve X ışınlarının absorpsiyonunda genel olarak bu etki gözlenmektedir. Fotoelektrik olayı gerçekleşirken gelen foton bütün enerjisini ışınlanan maddenin bir elektronuna aktarmaktadır. Radyasyon kaynağından gelen fotonun enerjisi, ortamdaki elektronların orbitallerine bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğundan, foton ortamdaki bir elektrona çarptığında ona enerjisini aktarır. Ancak bu çarpışma sonucunda serbest kalan elektron birden fazla başka elektronun serbest kalmasına yol açabilecek bir enerjiye sahip olur. Bu sebeple her fotoelektrik olayı gerçekleştiğinde bir foton kaybolmakta ve yerine enerjisinin büyük kısmını hemen kaybeden hızlı bir elektron gelmektedir [38].

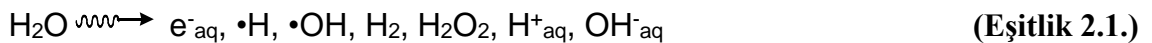
c) *Çift oluşumu*: Bir fotonunun kuantum enerjisi, durağan kütleyle sahip bir elektronun enerjisinden (1,02 MeV) üstünde ise, eşit (0,511 MeV) kinetik enerjiye sahip bir elektronu ve bir pozitronu oluşturur. Bu olaya çift oluşumu adı verilmektedir.

2.5.2.4. Suyun Radyolizi

Suda renk ve kokuya neden olan organik bileşikler ve insan sağlığına zararlı olan mikroorganizmaların ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Çözücü ortamlarında yapılan ışınlamalar ile oluşan çapraz bağlanmalar (radyasyonun dolaylı etkisi), katı polimerin ışınlanmasına göre daha düşük dozlarda gerçekleşmektedir. Çözeltiye verilen ışımının enerjisi, çözücü tarafından absorbe edilerek radyoliz ürünlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Hidrojeller hazırlanırken çözücü ortamı genellikle su kullanılmaktadır. Su γ ışınması ile etkileştiğinde içerisinde özellikle radikal türler ortamda çözülmüş halde bulunan maddelerle kolay etkileşirler [41].

Yüksek enerji kaynağı olarak en çok kullanılan radyasyon kaynakları ^{60}Co ve ^{137}Cs gibi radyoizotoplardan yayılan elektromagnetik (gama) radyasyon ile elektron hızlandırıcıları tarafından üretilen elektron demetleridir. Sulu çözeltilerin ışınlanması sonucunda serbest radikaller (e^-_{aq} , $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$) ve moleküler türler (H_2 , H_2O_2) oluşur. Ayrıca ışınlama sonrası oluşan ürünler indirgeyici (e^-_{aq} , $\bullet\text{H}$) ve yükseltgeyici ($\bullet\text{OH}$, H_2O_2) gruplar olarak da iki gruba ayrılabilirler. Işınlama sonrası ortaya çıkan H_2 reaksiyona girmez ve çoğu zaman sistemden gaz olarak çıkar.

Görüldüğü gibi iyonlaştırıcı radyasyon aynı anda hem indirgeyici hem de yükseltgeyici reaktif türleri oluşturmasından dolayı diğer birçok ileri yükseltgeme proseslerine (Advanced Oxidation Processes, AOP's) göre daha avantajlıdır. Suyun radyoliz mekanizmasını incelemek için teorik ve deneysel araştırmalar yapılmıştır. Suyun radyolizi sonucu oluşan birincil ürünleri ve pH 3-11 aralığındaki radyoliz verimleri (G , molJ^{-1}) aşağıda özetlenmiş ve Çizelge 2.2'de ise farklı pH aralıklarındaki radyoliz verimleri verilmiştir. G , radyoliz verimidir ve absorblanan 100 eV enerji başına oluşan molekül sayısıdır [42].



Çizelge 2.2. Suyun radyolizi sonucu oluşan radikal ve moleküler türlerin radyoliz verimleri (G,molJ⁻¹).

pH	e ⁻ _{aq}	•H	•OH	H ₂	H ₂ O ₂
3-11	2,7x10 ⁻⁷	0,57x10 ⁻⁷	2,8x10 ⁻⁷	0,47x10 ⁻⁷	0,7x10 ⁻⁷
0,46	0	3,8x10 ⁻⁷	3,0x10 ⁻⁷	0,41x10 ⁻⁷	0,8x10 ⁻⁷

Sulu çözeltilerde oluşan radyoliz ürünleri arasında en reaktif olanlar yükseltgeyici hidroksil radikali (•OH) ile indirgeyici hidrate elektron (e⁻_{aq}) ve hidrojen atomu (•H)'dir [42].

2.5.2.4.1. Suyun Radyoliz Mekanizması

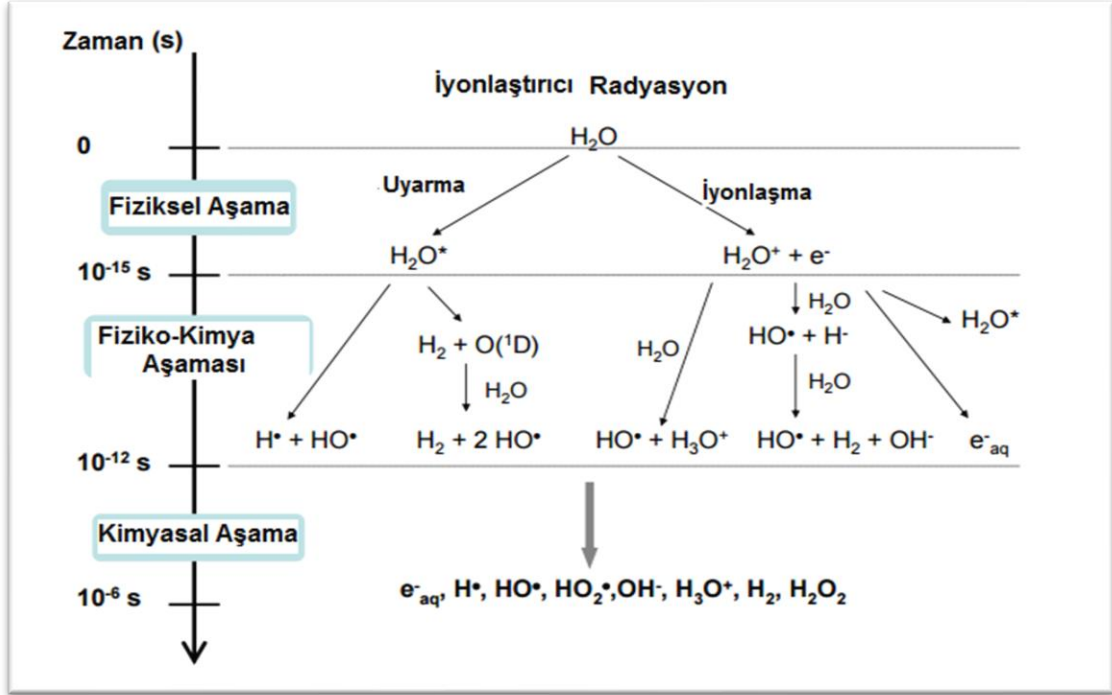
Radyolitik reaksiyonlar farklı zaman aralıklarında gerçekleşen üç ana aşamada meydana gelmektedir [38];

Fiziksel Aşama: Madde (su) - iyonlaştırıcı radyasyon etkileşmesinden 1 fs sonra gerçekleşen bu aşama hızlı relaksasyon proseslerini takiben enerji depolanmasını içerir. Bu aşama ise uyarılmış ve iyonlaşmış suyun ve uyarılmış elektronların (H₂O⁺, H₂O^{*}, e⁻) oluşumuna sebep olmaktadır.

Fiziko-Kimyasal Aşama: (10⁻¹⁵-10⁻¹² s) arasında gerçekleşen fiziko-kimyasal aşama esnasında, iyon-molekül reaksiyonlarını (2.2), uyarılmış türün homolitik ayrışmasını (2.3), uyarılmış türlerin iyonlaşmasını, uyarılmış elektronların solvatasyonunu (2.4) içeren çok sayıda proses gerçekleşmektedir.



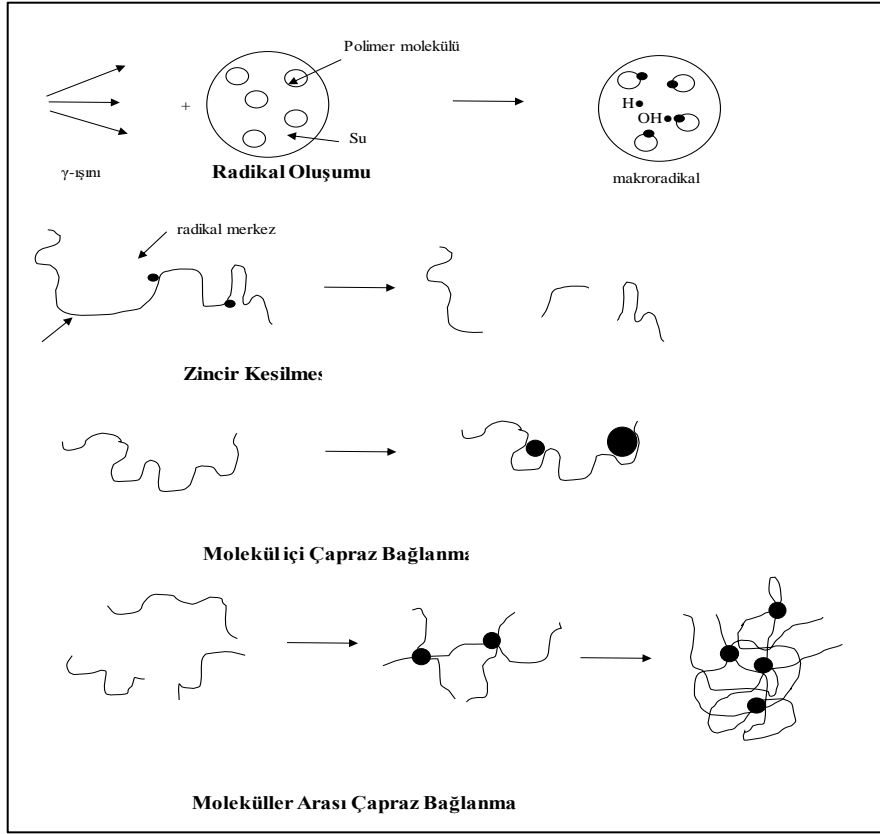
Kimyasal Aşama: (10⁻¹²-10⁻⁶s) arasında gerçekleşen kimyasal aşama esnasında, fiziksel ve fiziko-kimyasal aşama sonucu oluşan türler radyasyon izinde (track) tepkime verirler ve çözeltiliye difüzyonlanır. Birbirleriyle tepkime verebildikleri gibi çözünenlerde (varsa) tepkime verirler. Taneciklerin izi radikallerin difüzyonu ve de sonraki kimyasal reaksiyonlardan dolayı genişler. Şekil 2.6'da suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar verilmiştir [38,39, 43].



Şekil 2.6. Suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar [43].

Radyasyonun makromoleküller tarafından absorplanması ile polimerlerde uyarılma ve iyonlaşma oluşur. Eğer radyasyonun enerjisi, iyonlaşma enerjisinden büyük ise iyonlaşmayı takiben serbest radikaller oluşur. Daha önce oluşmuş radikallerin polimer radikalleri ile etkileşmesi birleşme olarak adlandırılır. Diğer yandan oluşan serbest radikaller, polimer zincirlerinin ve ağ yapının oluşmasına neden olabileceği gibi küçük zincirlerin oluşmasına da (zincir kesilmesi) neden olabilir. Polimerde bu iki sulu ortamlarda ışınlamada radyasyonun polimer üzerine olan etkisi Şekil 2.7’de verilmiştir [44].

Bazı monomerler sulu ortamda çapraz bağlayıcı maddeler ile polimerleştirildiğinde; suyun çapraz bağ oluşumunu hızlandırıcı etkisi ile çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan yapıların elde edilebildiği literatürden bilinmektedir. Su kullanılarak hazırlanan sistemlere göre daha hızlı olmasının nedeni, radyasyonun dolaylı etkisinden kaynaklanmaktadır. Burada radyasyonun dolaylı etkisi, hidrojel oluşumu sırasında ortamda bulunan suyun radyoliz ürünlerinin (H•, HO• gibi) polimer zincirleri üzerindeki yani radikal merkezlerin oluşumunu hızlandırması olarak tanımlanmakta ve bu etki sonucunda çapraz bağlanma olasılığı artmaktadır [44].



Şekil 2.7. Sulu ortamlarda radyasyonun polimer zincirlerine olan etkisi.

2.5.2.3. Radyasyon ve Çevre

Son yıllarda, nüfus artışı, daha yüksek yaşam standartları, artan şehirleşme ve gelişmiş sanayi faaliyetleri doğal kaynakların tüm dünyada giderek azalmasına neden olmuştur. Fosil yakıtlar, kömür, doğal gaz, petrol, ısı ve elektrik enerjisinin birincil ana üretim kaynakları olarak tüketildiğinden ve dolayısıyla kirleticileri (karbon, hidrojen, kükürt ve azot bileşikleri, metaller, farklı eser elementler, ağır metaller içeren uçucu bileşenler, kül, SO_2 ve SO_3 , SO_x olarak, uçucu organik bileşikler (VOC), NO_2 ve NO dahil NO_x) çok sayıda ve miktarda sanayiden, egzoz gazları, enerji santralleri, konut ısıtma sistemleri ve araçlar yolu ile atmosfere yayılmaktadır. Bu partiküller ve diğer kirleticiler sadece atmosferik ortamı değil, aynı zamanda su ve toprak kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı çağımızda enerji üretimi için yeni ve temiz teknolojilere ihtiyaç duymaktayız. Radyasyon bu ihtiyaçların giderilmesinde yardımcı olan kaynaklardan biridir [45].

Çevre sorunlarını çözmek için radyasyonun kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- Doğal suların arıtılmasında
- Atık suların arıtılmasında
- Baca gazlarının temizlenmesinde
- Hastane, havaalanı atıkları ve kontamine toprak arıtmalarında.

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeye tutunması olayıdır. Hareketli sıvı ya da gaz molekülleri ile sabit bir yüzey arasında oluşur. Bir başka tanımla, karışmayan iki faz etkileştirildiğinde ara yüzeyde türlerden birisinin bir fazdaki derisini artarken diğer fazda azalmasıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeye söğürülen maddeye adsorplanan (adsorban), söğürümün gerçekleştiği yüzeye ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorplayıcı yüzeyinin bir fonksiyonudur [12, 46].

Gazların ve sıvıların (çözültideki) adsorpsiyonunda, üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi, adsorplanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (Film difüzyonu), ikincisi ise adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır (Gözenek difüzyonu). Son basamakta ise, adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle son basamak çok hızlıdır. Sıvıların adsorpsiyonunda ise, adsorpsiyon katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır [47].

Bu yüzey olayı, çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekiminden, Van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır [47].

2.6.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır.

2.6.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir [47].

2.6.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan molekülleri ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güçlü desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir [47].

- İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden biri ile açıklamak zordur. Birçok durumda fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bazı maddeler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorplanabilirler. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir [44].

2.6.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir [48-49].

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri: Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

Ortamın pH'i: Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzeye tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olabilir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Bu nedenle, genellikle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

2.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir [50]. Çözeltiden ya da sıvı karışımlardan istenmeyen bir türün ortamdan uzaklaştırılmasına dönük çalışmalar yaygın bir biçimde devam etmektedir. Çevre kirliliğinin azaltılmasına dönük bu işlemlerde polimerler ve türevleri de yoğun olarak kullanılmaktadır [11,12,19,20].

Çözelti adsorpsiyon izotermi sınıflandırılmasında ve adsorpsiyon mekanizmalarının açıklanmasında Giles sınıflandırılması kullanılmaktadır [51]. Giles adsorpsiyon sınıflandırmasının, özellikle boyarmadde ve benzer organik moleküllerin yoğun bulunduğu ortamlardan adsorpsiyonlarının incelendiği çalışmalarda somut sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH'da adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e , mg g⁻¹) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e , mg L⁻¹) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu izoterm, bilinen bir miktardaki adsorplayıcı ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir [52].

Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır.

- Langmuir izoterm denklemleri
- Freundlich izoterm denklemleri
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemleri

2.6.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka

ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu izoterme göre;

1. Katı yüzeyinde adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorplanan madde molekülü için her bağ noktasının bağlanma gücü (affinitesi) aynıdır.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemleri (Eşitlik 2.5) şu şekilde tanımlanmaktadır [50,53].

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eşitlik 2.5.})$$

2.5 eşitliği doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Eşitlik 2.6.})$$

denklemleri elde edilir. C_e 'e karşı C_e/q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $1/q_m$, kaymasından ise $1/(q_m b)$ bulunur. Eşitlik 2.6'da;

q_m : Adsorplayıcının maksimum yüzey derişimi (mg g^{-1}) q_e : Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg g^{-1}) C_e : Dengede sıvı fazdaki madde derişimi (mg L^{-1}) b : Langmuir adsorpsiyon sabiti; adsorpsiyon enerjisiyle ilgilidir (L mg^{-1}).

2.6.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir denklemdir. Bu izoterm denklemlerine göre, bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojendir. Heterojen yüzeylerin karakteristiğine ve aktif merkezlerin üstel dağılımına bağlılık gösteren denklemler ile verilebilir. Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) çözelti fazından çeşitli adsorplanan moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel eşitlik 2.7'yi türetmiştir [54].

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eşitlik 2.7.})$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur.

Freundlich eşitliğinin her iki tarafının doğal logaritması alınır (Eşitlik 2.8) [55,56].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eşitlik 2.8.})$$

Eşitlikte yer alan; q_e = Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan çözünen madde miktarı (mg g^{-1}) C_e = dengede adsorplanmadan çözünen derişimi (mg L^{-1})

n = Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit

K_f = Adsorpsiyon kapasitesi (mmol g^{-1})'dir.

K ve n adsorpsiyon hızına ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

2.6.3.3. Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin ve Radushkevich izotermi Langmuir ve Freundlich izotermilerinden daha geneldir. D-R izotermi; sabit bir bağlanma potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını düşünmez. D-R izoterminde adsorplanma bölgelerinin enerjilerinin Gauss dağılımı gibi olduğu kabul edilir. İyonik türler ilk önce enerji olarak en uygun bölgelere bağlanırlar ve çok tabakalı adsorpsiyonda bu bağlanan iyonlar üzerinde gerçekleşir. D-R izotermi Eşitlik 2.9 ile ifade edilmektedir.

$$\ln q = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{Eşitlik 2.9.})$$

q = Adsorplanan maddenin derişimi, (mmol L^{-1})

q_m = Adsorplayan maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mmol g^{-1})

β = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

ε = Polanyi potansiyeli

Polanyi potansiyeli, ϵ , Eşitlik 2.10. kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Eşitlik 2.10.})$$

R = Gaz sabiti ($R=8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$)

T = Mutlak sıcaklık, (K)

Eğer q 'e karşı ϵ^2 grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilirse, bu durum adsorbentin uygun ve tutma bölgelerinin enerjisinin az olduğunun göstergesidir. Maksimum tutma kapasitesi q_m ve tutulma enerjisi E (Eşitlik 2.11) grafiği kesen nokta ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$E = -2\beta^{-1/2} \quad (\text{Eşitlik 2.11.})$$

E: Adsorpsiyon enerjisi (kJ mol^{-1})

Eğer adsorpsiyon enerjisi $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında ise, bu proseste iyon değişimi baskın halde olabilir.

2.6.4. Adsorplayıcı (Adsorbent) Çeşitleri ve Özellikleri

Günümüzde saflaştırma ve ayırma işlemi, özel olarak geliştirilmiş adsorplayıcılar ile yapılmaktadır. Adsorplayıcıları, doğal ve yapay adsorplayıcılar olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Doğal adsorplayıcılar kolay elde edilen, maliyeti düşüktür. Kömür, selüloz, kitosan, zeolit ve kil doğal adsorplayıcılardandır. Yapay adsorplayıcılar maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen yüzey özelliklerinde üretilen maddelerdir. Yapay adsorplayıcılardan en önemli olanları aktif karbon, silikajel, reçine, aktif alüminadır [48]. Bir adsorplayıcının endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için;

- Kolay bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Tekrar kullanılabilir olması,
- Kimyasal tepkimelere girmemesi,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması,
- Adsorpsiyonu istenen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesi yüksekliği
- Ayrılması istenen maddeye karşı seçicilik göstermesi gerekmektedir.

2.7. Şişme Karakterizasyonu ve Difüzyon Türü

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 [57,58].

Şişme davranışı gösteren ağ yapılı polimerlerin karakterizasyonunda difüzyon türü ve mekanizmasının aydınlatılması da önemlidir. Bu amaçla öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, uygun çözücüye konulan polimerin kütledeki ya da hacmindeki değişikliklerin zamanla değişiminin izlenmesi ile oluşturulur (Eşitlik 2.12) [59,60].

$$\% \text{ Şişme (\%S)} = [(m_t - m_o) / m_o] \times 100 \quad \text{(Eşitlik 2.12.)}$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte m_o ; başlangıçtaki kuru polimer kütlesi, m_t ; t süre sonraki şişmiş polimerin kütlesidir. Denge durumuna ulaşıldığında şişmiş hidrojel en büyük şişme değerine sahiptir. Çözücüyle dengede bulunan hidrojeller için dengede sıvı içeriği (dengede su içeriği) (DSİ) (Eşitlik 2.13);

$$\text{DSİ} = [(m_d - m_o) / m_d] \quad \text{(Eşitlik 2.13.)}$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte m_d ; dengedeki (şişmiş) polimerin kütlesini, m_o ; kuru polimerin kütlesini göstermektedir.

Polimerik ve kopolimerik yapılarda difüzyon türünün açıklanmasında kullanılan en temel yasalar Fick yasalarıdır. Şişme özelliği gösteren polimerlerde difüzyon türü (Eşitlik 2.14)

$$F = (M_t / M_d) = kt^n \quad \text{(Eşitlik 2.14.)}$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir [34, 61,62]. 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; difüzyon sabitini 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 $\ln F - \ln t$ doğrusunun eğiminden bulunabilmektedir. Bu doğrunun kesim noktası ise k değerini vermektedir. Bulunan bu değerler aynı zamanda difüzyon katsayısının hesaplanmasında da kullanılır. $F - t^{1/2}$ grafiğinde elde edilen doğrunun eğiminden difüzyon katsayılarını vermektedir. 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 [34, 62].

- i. 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 ($n=0,5$).
- ii. Süper durum II (Durum II):** Difüzyon hızının durulma hızından daha büyük olduğu difüzyon türüdür ($n=1$).
- iii. 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, Fick'in II. yasasının düzenlenmesi ve kısa zaman aralığında çözülmesi ile elde edilen Eşitlik 2.15 yardımıyla bulunabilir [34, 61].

$$D = 0,049 / (t/4r^2)^{(1/2)}$$

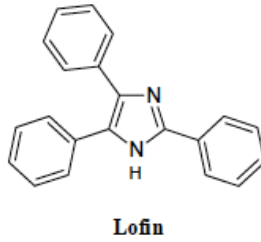
(Eşitlik 2.15.)

Eşitlikte yer alan n ve k değerleri $\ln F - \ln t$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleridir. r değeri şişmiş hidrojinin cm cinsinden yarıçapıdır.

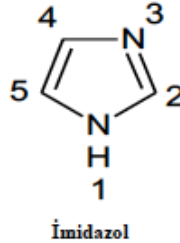
2.8. İmidazol Halkasının Özellikleri

2.8.1. Yapısı ve Keşfi

Glioksalin, 1,3-diazol, iminazol, miazol, 1,3-diaza-2,4-siklopentadien gibi isimler ile anılan imidazol, beş üyeli heterosiklik bir halkadır. İmidazol halka sistemi, ilk kez 1858 yılında Alman bilim adamı Heinrich Debus tarafından [64], glioksal ve amonyak kullanılarak sentezlenmiş ve glioksalin adı verilmiştir. Ancak literatüre kayıtlı ilk imidazol bileşiği 1845 yılında Fransız bilim adamı Auguste Laurent tarafından [65] sentezlenen ve 2,4,5-trifenil-1H-imidazol olarak da bilinen Lofin'dir.

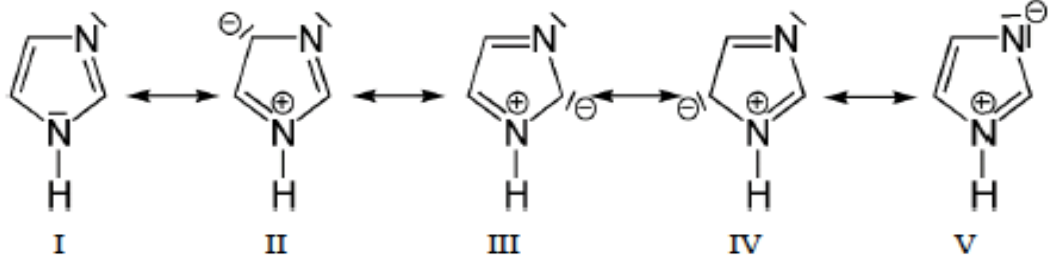


İmidazol halka sisteminde numaralandırmaya üzerinde hidrojen atomu taşıyan, imino azotu veya pirol azotu olarak adlandırılan azot atomuna 1 numara verilerek başlanır. Numaralandırmaya tersiyer yapıdaki piridin azotu da denilen azot atomuna 3 numara verilerek devam edilir [66-67].



Piroldeki bir β -CH yerine bir azometin azotu $-N=$ girmesiyle imidazolün türediği düşünülebilir. İmidazoldeki halka karbon atomlarının ve H atomunun bağlı olduğu N-1 'in durumu, tamamen, piroldeki C atomlarının ve azotun elektronik özellikleri gibidir. İmidazoldeki N-3 'ün ise piridin azotu gibidir. Bu azotların p orbitallerindeki birer elektronun ve N-1'in p orbitalindeki iki elektron, bu orbitallerin halka düzleminin üstünden ve altından çakışmasıyla, halkanın aromatikliğinden sorumlu olan ve 6 elektronuna karşı olan elektron bulutunu oluştururlar. Piridin azotunda olduğu gibi, bağ oluşumunda kullanılmayan ve iki elektron taşıyan sp^2 -hibrit orbitali imidazolde N-3 (azometin azotları)'ün ortaklanmamış elektron çiftini oluşturur. Aromatik rezonansa

katılmayan bu elektron çifti imidazolün bazikliğinden sorumludur. İmidazol I, II, III, IV ve V ile gösterilen rezonans hibritlerinden oluşmaktadır [68]. Şekil 2.8'de imidazol rezonans formları gösterilmiştir.



Şekil 2.8. İmidazole ait çeşitli rezonans yapılarının gösterimi.

2.8.2. İmidazol Halkasının Ligand Özelliği

Beyaz kristaller şeklinde olan imidazolün erime noktası 90 °C ve kaynama noktası 256 °C'dir. İmidazol suda ve polar çözücülerde çözülebilen, yüksek polariteye sahip bir bileşiktir. İmidazol halka sistemi amfoterik yapıdadır ve hem asidik hem de bazik karakter gösterir. Pürol azotu halkanın asidik kısmını oluşturur. pKa değeri 14,5 olan pürol azotunun asitliği, karboksilik asitlere, fenollere ve imidlere göre daha az iken alkollerinkinden daha fazladır. Halkaya baziklik kazandıran kısım püridin azotu olup, oldukça güçlü alkali karakter gösteren bu azotun pKa değeri yaklaşık 7 civarındadır. Bazik karakterleri asidik karakterlerinden daha fazla olan imidazollerin, bazik özelliği ortaklaşmamış elektron çiftini, reaksiyona girdikleri atom veya gruba verebilme özelliğinde olan tersiyer yapıdaki püridin azotundan kaynaklanmaktadır. Asit özellikleri ise taşıdıkları imino hidrojenini ortama proton halinde vererek gösterirler [69,71].

İmidazol'ün çözünürlüğü polar çözücülerde yüksek, apolar çözücülerde düşüktür. N-sübstitüe imidazoller genellikle apolar çözücülerde serbest imino hidrojenli imidazollerden çok daha fazla çözünürdür. Basit imidazoller ultraviyole bölgede seçici absorpsiyon göstermede başarısızdır. Seçici absorpsiyon imidazokarboksialdehitler ve imidazokarboksilik asitler gibi bir karbonil grubuyla konjuge edilmiş imidazol halkalarında gözlenir. Koordinasyon bileşiklerinde merkezdeki metal atomuna bağlı olan ve merkez atomuna elektron çifti verebilen (lewis bazı) yüklü veya yüksüz gruplara ligand denir [72].

İmidazol halkasının 3 numaralı konumdaki azotun taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti nedeni ile ligand olarak çeşitli metal komplekslerinin yapısında yer alabilmektedir [69]. İmidazol aromatik olan heterosiklik organik bir bileşik ve iyi bir nükleofildir, Çünkü reaksiyona alkilasyon ve açılasyon bileşiklerini çeken N-H azotuna girer [73].

Bazik karakterdeki üç numaralı konumda bulunan azotun taşıdığı ortaklanmamış elektron çifti aracılığı ile ligand olarak etki gösteren imidazol halkası metal-ligand koordinasyon bağı oluşturur. İmidazol halkasının bir numaralı konumundaki azotun ortaklanmamış elektronları aromatik halkanın π sistemi ile delokalize olduğu için, bu konum üzerinde koordinasyon bağı oluşumu olanaksızdır. Ancak histidin yan zincirindeki heterosiklik imidazol halka sisteminin N3 ve N1 azot atomlarının çift dışı bağlanmaya uygun olduğu da literatürde kayıtlıdır [74,75].

Heteroaromatik bir halka sistemine sahip olan imidazol, biyolojik olarak önemli olan histamin, histidin amino asiti, demir-hem sistemi, çeşitli metalloproteinler ve vitamin B12 türevlerinin yapısında bulunmaktadır ve çeşitli geçiş metalleri için ligand özelliği taşımaktadır [69,76]. Biyolojik olarak aktif birçok kimyasal yapıda bulunması ve değişik farmakolojik aktiviteleri taşıyan ilaçların günümüzde tedavide kullanılması medisinale kimyacılar tarafından ilaç tasarlanmasında ana yapı olarak kullanılmasına neden olmuştur [69,74,76].

2.8.3. Kuaternizasyon

N-vinil imidazol (VIm)'nin ve türevlerinin homo ve kopolimerleri son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Bu maddeler tarafından sergilenen ümit verici özelliklerden dolayı, kuaternize VIm türevlerinin kopolimerleri üzerinde özel bir ilgi oluşmuştur. Çok sayıda patent ve araştırma makalesinde polimerik imidazolyum tuzlarının çok çeşitli potansiyel uygulamalarından iddialı bir şekilde bahsedilmektedir. Elektron verici atom olarak azot içeren polimerlerin araştırılması atıksular ve su arıtımı, aktive edici elektrot prosesleri [77], metal iyonların geri kazanımı ve korozyon önleyici kaplamalar [78] gibi çok sayıda değişik uygulama alanlarında halen devam etmektedir. Polimerlerdeki imidazol gruplarının metal-iyon kompleksleşmesi, karşı iyon bağlanması ve boya bağlanmasındaki rolleri kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [79]. Örneğin, Silisyumdioksit

küreciklerinin yüzeyine trimetoksisilan ile kuaternize edilmiş PVIm adsorbe edilmiştir [80].

Çoğunlukla alkil halojenürler ve/veya sülfatlar veya sülfonatlar ile kuaternize edilmiş VIm kopolimerlerinin, bağlayıcılar, incelticileriletken reçineler, iyon değıştirciler biyositler, enzim immobilizasyon arttırıcıları ve antiheparin maddeleri olarak faydalı oldukları rapor edilmiştir [81-83].

Bu çalışmada ise, Poli(N-vinil imidazol)'ün kısmen kuaternize edilmesi için dimetilsülfat metilleme reaktifı olarak kullanılmıştır. Kuaternizasyon reaksiyonu sonucunda çapraz bağı polı (N-vinil imidazol)'ün kuaternizasyon derecesi saptanmıştır.

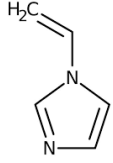
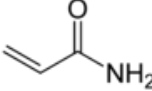
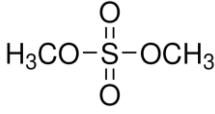
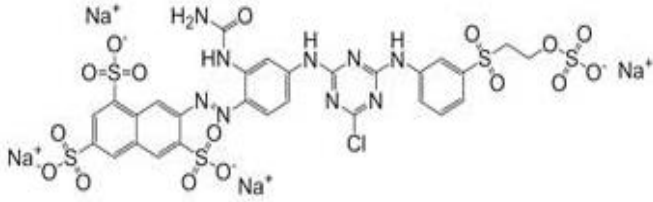
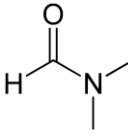
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada hidrojellerin sentezi için N-vinil imidazol (VIm, Aldrich) ve akrilamid (AAM, Aldrich) monomerleri ve dimetilsülfat (DMS, Merck %99) ise alkilleme ajanı olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında Golden Yellow boyası (C.I. Reactive Yellow 145 sodyum tuzu) CAS No 80157-00-2, Molekül formülü $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$, $\lambda_{max}=417$ nm olan Tetrasodium 7-[[2-[(aminocarbonyl)amino]-4-[[4-chloro-6-[[3 [[2(sulphonatooxy)ethyl]sulphonyl] phenyl] amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phenyl]azo]naphthalene-1,3,6-trisulphonate (%99, GY, RY145) Eksoy Chemicals firmasından temin edilmiştir. Hidrojellerin hazırlanması ve şişme ve adsorpsiyon çalışmaları deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ortamın pH'ını ayarlamak için kullanılmıştır.

Dimetilformamid (DMF, Merck, %99,8) ve metanol (Merck, 99,8) ve aseton (Merck, %98) kuaternizasyon işleminde çözücü olarak kullanılmıştır. Poli(N-vinil imidazol) (PVIIm) hidrojel, Poli(akrilamid/N-vinil imidazol) (P(AAM/VIm)) sentezi için kullanılan monomerlerin, kuaternizasyon reaksiyonlarında kullanılan DMS ve boyarmadde GY'nin kimyasal yapıları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların formül ve bazı özellikleri.

Adı	Kimyasal formülü	Mol kütlesi (g mol ⁻¹)
N-vinil imidazol	$C_5H_6N_2$ 	94,00
Akrilamid	C_3H_5NO 	71,08
Dimetilsülfat	$C_2H_6O_4$ 	126,13
Golden Yellow	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$ 	1028,34
Hidroklorik asit	HCl	36,46
Sodyum hidroksit	NaOH	40,00
Dimetilformamid	C_3H_7NO 	73,09
Aseton	C_3H_6O	54,00
Metanol	C_3HO	32,04

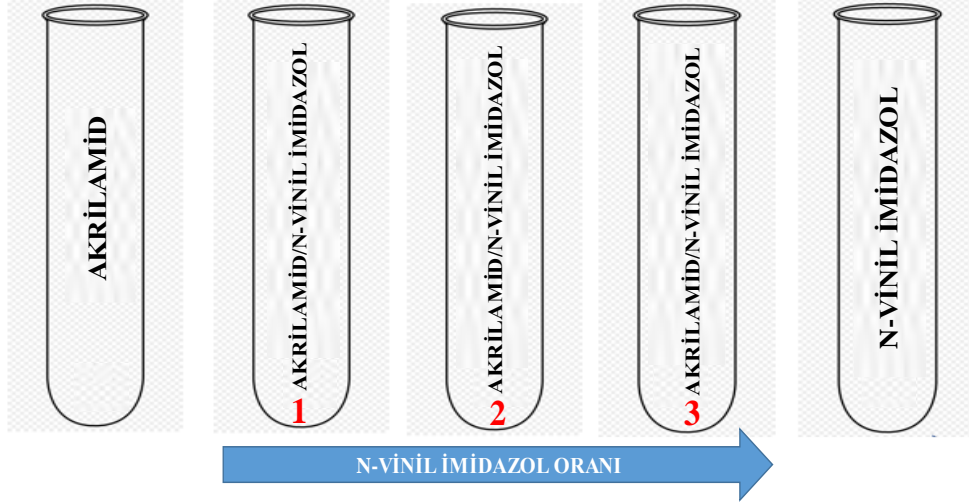
3.1.1. P(VIm) ve P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan akrilamid (AAm) ve N-vinil imidazol (VIm) monomerlerinin çözeltileri beş farklı bileşimde (AAm/VIm mol yüzde oranları: 100/0, 80/20, 72/28, 61/39, 0/100) sabit miktarda su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan monomer karışımları ve monomerler 3mm çapındaki plastik pipetlere konulmuş ve 25 °C'da TENMAK/Radyasyon ve Hızlandırıcı Teknolojileri Daire Başkanlığında bulunan 0,938 kGy saat⁻¹ doz hızına sahip kobalt-60 (⁶⁰Co)-Gama kaynağında ışınlamaya tabii tutulmuştur. Değişik monomer bileşimleri ve 2,5,8,25,28,32,49,72,96,120,149 kGy absorblanan dozlarda ışınlanan örnekler, plastik pipetlerden çıkarılarak 1-2 mm uzunluğunda kesildikten sonra önce hava sonra vakum etüvünde kurutulmuş ve m₀ ve m değerleri bulunmuştur. İlk kütleleri belirlenen hidrojeller yapısında polimerleşmeye katılmayan monomerlerin uzaklaştırılması için destile suda bir hafta bekletildikten sonra aynı şekilde önce hava sonra 40 °C'da vakum etüvünde kurutularak m_g değerleri bulunmuş, aşağıdaki eşitlik 3.1 ve 3.2 ile % dönüşüm ve % jelleşmeleri hesaplanmıştır. Şekil 3.1.'de P(AAm/VIm) hidrojellerinin görüntüleri verilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (m / m_0) \times 100 \quad \text{(Eşitlik 3.1.)}$$

$$\% \text{ Jelleşme} = (m_g / m_0) \times 100 \quad \text{(Eşitlik 3.2.)}$$

Beslemedeki üç farklı AAm/VIm mol yüzde oranında (80/20, 72/28, 61/39) hazırlanan monomer karışımlarından elde edilen üç farklı bileşimdeki P(AAm/VIm) hidrojelleri için P(AAm/VIm)₁, P(AAm/VIm)₂, P(AAm/VIm)₃ isimlendirmeleri tez çalışması boyunca kullanılmıştır. Farklı monomer karışımları için % jelleşmenin ışınlama dozu ile değişimi tayin edilmiştir. Farklı monomer bileşimleri için maksimum jelleşmenin elde edildiği ışınlama dozunda elde edilen kopolimer örnekleri su ve değişik derişimdeki boya çözeltilerindeki şişme ve boya adsorpsiyonunun değerlendirilmesi için kullanılmıştır.



Şekil 3.1. PVI_m, PAA_m, P(AA_m/VI_m)'lerin görüntüsü.

3.1.2. Hidrojellerin Denge Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Elde edilen farklı bileşimdeki P(AA_m/VI_m) örneklerinin su ve değişik derişim ve pH (3, 7, 10) taki boya çözeltilerindeki şişme özellikleri incelenmiştir. Kurutulan P(AA_m/VI_m) örnekleri (2 mm kalınlık, 3 mm çap) 0,00001 g duyarlılıkla tartım yapabilen Sartorius CP 225 D marka elektronik terazi yardımıyla tartılmış ve su banyosunda 25°C sıcaklıkta, içerisinde deiyonize su bulunan behere konularak şişmeye bırakılmıştır. Belirli zaman aralıklarında sudan çıkarılan örnekler yüzeyindeki su kağıt havlu ile alındıktan sonra tekrar tartılmıştır. Zamanla P(AA_m/VI_m) örneklerinin kütlesinde değişim olmayıncaya kadar düzenli olarak tartım işlemine devam edilmiştir. P(AA_m/VI_m) örneklerinin % şişme değerleri Eşitlik 2.12 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme (\%S)} = [(m_t - m_o) / m_o] \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2.12.})$$

m_t : t anındaki şişme sonrası P(AAm/VIm) örnek kütlesi,

m_o : Kuru P(AAm/VIm) örnek kütlesi.

% Şişme değerleri kullanılarak eşitlik $[F = (M_t / M_d) = kt^n]$ (2.14) yardımı ile suyun ve boyanın jel içine difüzyon hız sabiti ve difüzyon tipi belirlenmiştir. M_t : belirli t süresi içinde jel içine difüzyonlanan çözücü miktarını (g), M_d veya M_∞ , ∞ sonsuz süre sonra (şişmenin dengeye geldiği an) jel içine difüzyonlanan çözücü miktarını (g), k, difüzyon hız sabitini ve n, difüzyon üstelini göstermektedir.

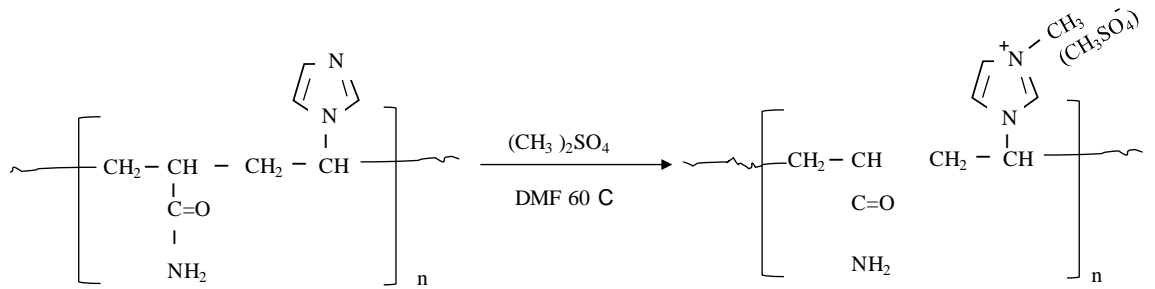
3.1.3. P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Kısmi Kuaternizasyonu

P(AAm/VIm)₃'ün kısmen kuaternize edilmesi için dimetilsülfat metilleme reaktifi olarak kullanılmıştır. P(AAm/VIm)₃ (1,1318 g) örneği Dimetilformamid (DMF) içerisinde %20 (v/v) lik 50 mL dimetil sülfat çözeltisine konuldu. Reaksiyon karışımı termostatlı yağ banyosunda iki boyunlu balonda manyetik olarak karıştırılan ve refluks halindeki DMF çözücüsünde 60 °C'de azot atmosferi altında 24 saat karıştırılarak gerçekleştirildi. Kuaternizasyon için kullanılan deney düzeneğinin görüntüsü Şekil 3.2'de verilmiştir.

Kuaternleştirilmiş P(AAm/VIm)₃Q reaksiyon ortamından çıkarıldı ve daha sonra DMF, su ve metanol, aseton ile birkaç kez yıkandı ve 30 °C'da vakumda kurutuldu. Reaksiyon sonunda P(AAm/VIm)₃ hidrojelleri koyu sarı renge döndü. P(AAm/VIm)₃ kopolimerinin kuaternizasyonunun şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir. Bu şekilde anyonik boya adsorplama özelliğine sahip kopolimer elde edilmiştir. Kuaternizasyona uğrayan azot atomlarını belirleyen kuaternizasyon derecesi kuaternizasyon işleminden sonraki kütle artışından hesaplanır. Kopolimer birimindeki VIm halkasında bulunan azota (3 nolu azot) bağlanan dimetil sülfat miktarı başlangıç kopolimer miktarı m_o ile kuaterner tuzuna dönüştürüldükten sonraki miktarı m_q arasındaki farktan gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Kuaternerleşme verimi %81 olarak bulunmuştur. P(AAm/VIm)₃ hidrojeli DMF'den daha iyi şişirebilecek bir çözücü seçimi ile kuaternerleşme yüzdesinin arttırılabileceği düşünülmüştür. Çapraz bağlı P(AAm/VIm)₃ ve P(AAm/VIm)₃Q örnekleri yapısal karakterizasyon için cam.



Şekil 3.2. Kuaternizasyon için kullanılan deney düzeneğinin görüntüsü.



Şekil 3.3. P(AAm/VIm)₃ kopolimerinin kuaternizasyonunun şematik gösterimi.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en temel olanları spektroskopik, ısısız, yapısal özellikler ve şişme özelliklerinin araştırılmasına yönelik yöntemlerdir.

3.2.1. Spektroskopik Karakterizasyon

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbe olan boya miktarının saptanması UV-Görünür Bölge spektrofotometresi, Varian Cary 100 model, ile 200-900 nm dalga boyları aralığında 1 cm ışık yollu kuartz küvet kullanılarak takip edilmiştir.

Polimerik yapıların aydınlatılmasında en çok kullanılan spektroskopik yöntem Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisidir. Günümüzde bilgisayar bağlantılı Fourier Transform Infrared spektrofotometreleri (FTIR) ile duyarlı analizler yapılmaktadır. [84-85]. PAAm, PVIm, P(AAm/VIm), boya ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası boya adsorplamış kuaternize olmuş ve olmamış P(AAm/VIm) yapılarının kimyasal yapı analizleri Thermo Scientific Nicolet İS10 (ABD) model FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. P(AAm/VIm) FTIR analizlerinde tarama $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında çalışılmış olup ayırıcılık 4 cm^{-1} dir. Boya adsorplamış kuaternize olmuş ve olmamış yapıların spektrumları alınarak boya adsorpsiyonuna açıklık getirilmeye çalışılmıştır.

3.2.3. Isıl Karakterizasyon

Polimerler ısıtıldıklarında ısı etkisi ile fiziksel veya kimyasal birçok değişikliklere uğrarlar. Isısal bozunma tepkimesi sırasında polimerlerde genellikle kütle kaybı ve ısı alışverişleri olur. Isısal bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler nedeni ile kütle kayıpları termogravimetri ile izlenir [84-86]. Termogravimetrik analiz (TGA), sabit bir atmosferde örneğin kütlesinin sıcaklıkla değişiminin nicel olarak incelendiği bir tekniktir. TGA eğrilerinden, daha önceden elde edilmiş standart termogramlarla karşılaştırarak polimer türünün genel olarak belirlenmesi, bazı kimyasal madde ve ilaçların saklanma koşullarının belirlenmesi ve kalite kontrol işlemlerinde yararlanılmaktadır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Hazırlanan P(AAm/VIm) örneklerinin sulu çözeltilerinden boya adsorplamaları kesikli yöntemle termostatlı, su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Farklı derişim ($2,5 - 50\text{ mg L}^{-1}$) ve farklı pH (3, 7, 10) daki boya çözeltileri, farklı sürelerde P(AAm/VIm)

hidrojelleri ile muamele edilmiştir. Adsorpsiyondan sonra sulu boya çözeltisinde kalan boya derişimi UV-GB spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Adsorplanan boya miktarları başlangıçtaki ve dengedeki derişim farkından hesaplanarak, gram başına adsorbe edilen boya miktarı (q_e , mg g^{-1}), adsorpsiyon yüzdeleri (%) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, Eşitlik 3.2 kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$q_e = [(C_o - C_e) \times V] / m \quad \text{(Eşitlik 3.3)}$$

Burada

q_e (mg g^{-1}); 1,0 g adsorbentin birimi başına soğurulan madde miktarı,

C_o ; çözeltinin başlangıç derişimi,

C_e ; çözeltinin denge derişimi,

V ; çözelti hacmi,

m ; adsorbent (polimer) kütesidir.

Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanan, q_e değerlerinin çözeltinin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen izoterm, çapraz bağlı polimer ve çözeltideki çözünen madde arasında gerçekleşen adsorpsiyon hakkında bilgi verebilir. % Adsorplanan boya ise Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = [(m_i - m_e) / m_i] \times 100 \quad \text{(Eşitlik 3.4.)}$$

Burada

m_i ; başlangıç çözeltisindeki boya miktarı (mg mL^{-1}),

m_e ; adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan boya miktarıdır (mg mL^{-1}).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1.Sentez ve Karakterizasyon

4.1.1. Hidrojellerin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında tekstil endüstrisinin en büyük problemlerinden biri olan tekstil atıksularından tekstil boyalarının giderimi için uygun adsorbent geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde anyonik boyaların giderilmesinde kullanılmak üzere adsorbent geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar diğer katyonik boyaların giderilmesine göre daha azdır. Bu nedenle bu çalışmada anyonik boyaların tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmak üzere akrilamidin (AAm) ile N-vinil imidazol (VIm)'ün kopolimerleri gama radyasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin (hidrojellerin) ve kuaternize edilmiş yapıların karakterizasyonu yapılmış ve değişik ortamlarda anyonik boya adsorplama özellikleri incelenmiştir.

N-vinil imidazol (VIm)'ün ve türevlerinin homo ve kopolimerlerinin kuaternize olan türevlerine yoğun bir ilgi vardır. Yapısında elektron verici atom olarak azot içeren polimerlerin atıksular ve su arıtımı [87], metal iyonların geri kazanımı [88] ve korozyon önleyici kaplamalar [78] gibi çok sayıda değişik uygulama alanlarında halen devam etmektedir.

Çalışmanın ilk bölümünde, AAm ve VIm'nin değişik besleme bileşimleri hazırlanmış ve ışınlama ile sentezlenen P(AAm/VIm) kopolimerlerin yapısal, ısısal karakterizasyonları yapılmıştır. AAm oldukça hidrofilik bir monomerdur ve VIm ise nötr monomerdur. Bu çalışmada, her iki monomerin özelliklerini tek bir polimerde biraraya getirmek amaçlanmıştır. AAm/VIm monomer karışımları üç farklı besleme bileşiminde (80/20, 72/28, 61/39) hazırlanmış ve elde edilen üç farklı bileşimdeki isimlendirmeleri P(AAm/VIm)₁, P(AAm/VIm)₂, P(AAm/VIm)₃ olan kopolimerler için % jelleşme, % şişme ve anyonik tekstil boyasını adsorplama yüzdeleri tayin edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, kopolimerlerin adsorbent olarak kuaternize edilmeleri sonucu adsorpsiyon kapasitelerindeki değişim tayin edilmiştir ve kuaternize olmamış kopolimerlerin adsorpsiyon yüzdeleri ile kıyaslama yapılmıştır.

4.1.2. Hidrojellerin Bileşimi

AAM ile VIm'nin γ -ışınları ile gerçekleştirilen olası serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmiştir. AAM/VIm monomer karışımları ışınlandığında, heriki monomerin vinil çift bağındaki π bağı monomer radikallerinin oluşmasına neden olur ve oluşan monomer radikalleri biraraya gelerek P(AAM/VIm) kopolimerleri elde edilir. Işınlamaya devam edilirse çapraz bağlanma başlar ve zincirler birbirlerine çapraz bağlanarak sistemde jelleşme gerçekleşir. 0,938 kGy saat⁻¹ doz hızındaki ⁶⁰Co-gama kaynağında 1-144 kGy ışınlama doz aralığında ışınlanan AAM/VIm monomer besleme karışımlarından elde edilen değişik bileşimli P(AAM/VIm) kopolimerleri için % jelleşmenin ışınlama dozu ile değişimi tayin edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

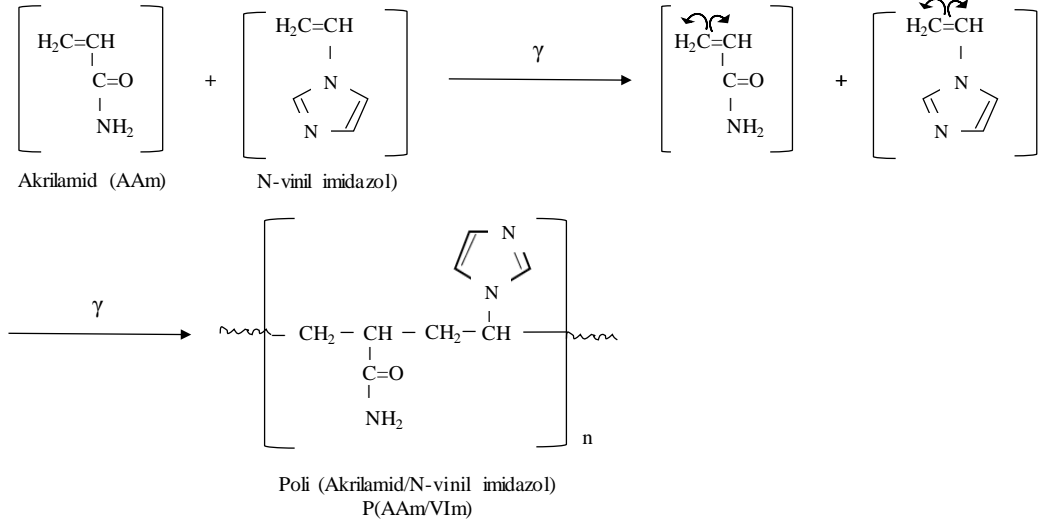
Kopolimerlerde kopolimerleşmeyen monomerlerin uzaklaştırılması için örnekler suda bekletilmiş ve şişmiş örnekler kurutulularak karakterizasyonları yapılmak üzere koyu renkli cam şişelerde saklanmıştır. % Dönüşüm ve % jelleşme, çapraz bağlanma ışınlama dozuna bağlıdır. Üç farklı monomer besleme bileşiminden elde edilen kopolimerlerde 25 kGy ışınlamaya kadar % jelleşmenin arttığı şekilden de görülmektedir. % jelleşmenin maksimum olduğu ışınlama dozundan sonra ışınlama dozuna bağlı olarak % jelleşmede değişme olmamış ve VIm içeriğinden bağımsız olduğu tespit edilmiştir. 25 kGy de maksimum % jelleşme elde edilmiştir. Literatürde PVIm'nin gama radyasyonu ile elde edilmesine yönelik fazla çalışma bulunmamakta olup % jelleşmenin 160 kGy ışınlama dozu olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada AAM'nin yapıya girmesi ile % jelleşmeye daha düşük ışınlama dozunda ulaşılmıştır. Sentezlenen P(AAM/VIm) kopolimerlerinin yapısal, ısıl karakterizasyonları ve şişme ve difüzyon özelliklerinin ve anyonik tekstil boya adsorplama özelliklerinin incelenmesi için 25 kGy'de elde edilen örnekler kullanılmıştır.

Kopolimerik hidrojellerdeki monomerlerin mol yüzdeleri, kopolimerleşmeye katılmayan çapraz bağlı olmayan polimer ve monomerlerin jel yapısından uzaklaştırılmalarından sonra tayin edilmiştir. Kopolimerik hidrojeldaki AAM ve VIm mol yüzdelerini (kopolimerlerin bileşimini) tayin etmek için AAM'nin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle suda bekletilen kopolimerik hidrojellerden

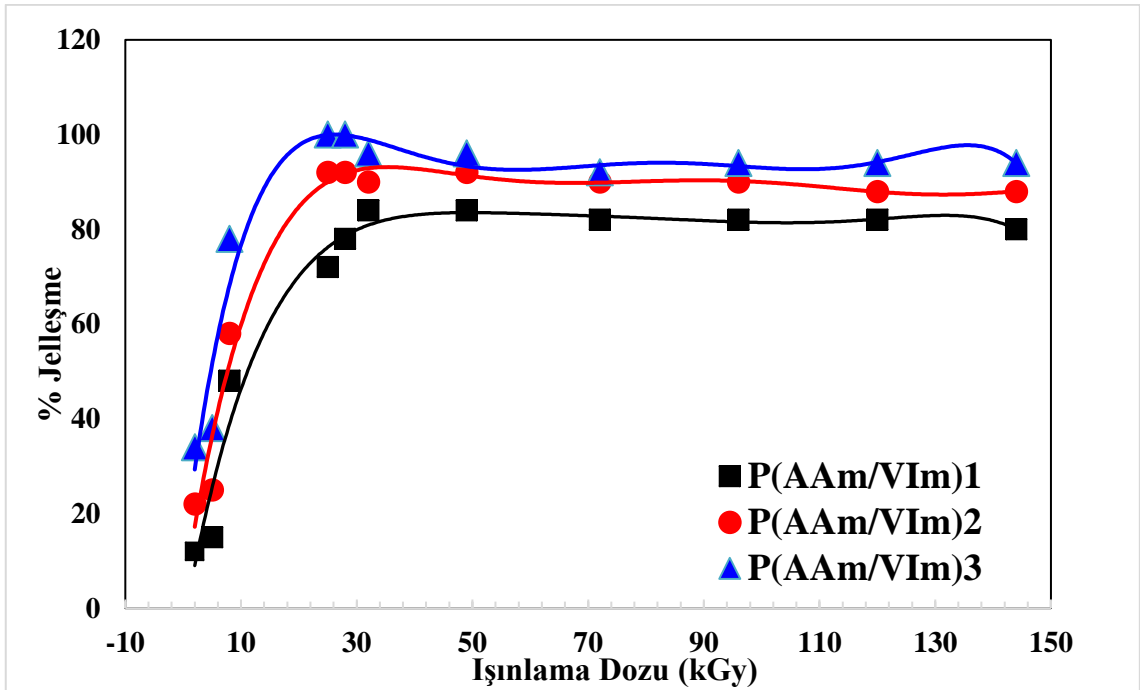
kopolimerleşmeye katılmayan ve çapraz bağlı olmayan polimerin ortamdan uzaklaştırılmasından sonra çözücüye geçen akrilamid miktarından yararlanılmıştır.

Akrilamid miktarının tayini için UVspektrofotometrisi kullanılarak akrilamidin UV ve görünür bölgedeki 190-400 nm dalga boyu aralığında UV-GB spektrumu kaydedilmiştir. Akrilamidin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle, kopolimerlerin bileşimini bulmak için akrilamidin düşük derişimlerde sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Değişik derişimlerde hazırlanan çözeltilerin maksimum absorbansa sahip olduğu dalga boyu bulunmuş ve diğer çözeltiler için bu dalga boyunda absorbans değerleri kaydedilmiştir. Akrilamidin kimyasal yapısı değerlendirildiğinde π elektronlarından kaynaklı sınırlı bir konjügasyona sahip olması nedeniyle UV bölgede tayin için kuvvetli kromofor gruplara sahip olmadığından sadece 200 nm dalga boyunda belirgin absorbans piki vermektedir. Hazırlanan bir seri kalibrasyon çözeltisinin analizi ile derişimi bilinmeyen akrilamidin derişiminin tayin edilmesi için kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur (Şekil 4.3).

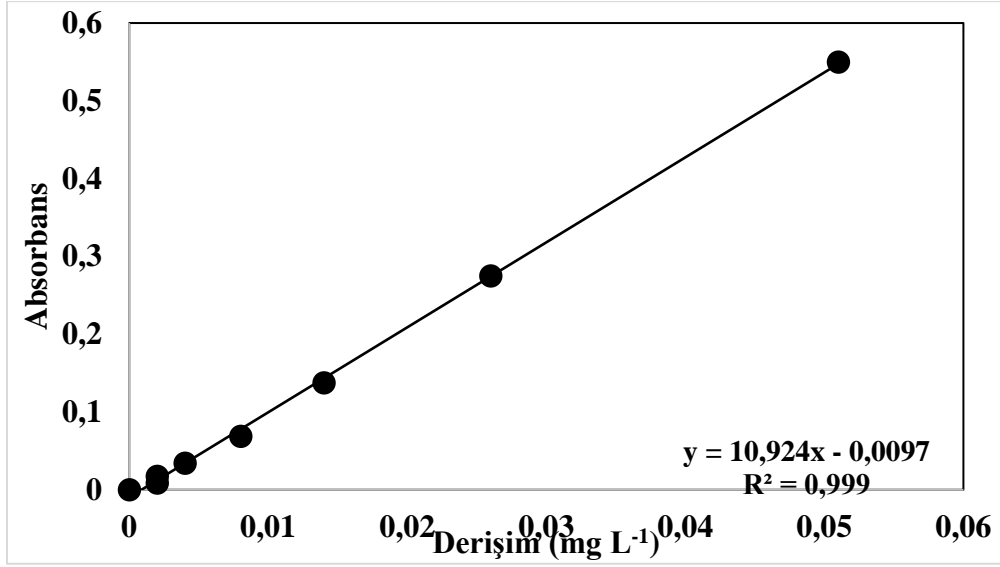
Değişik besleme monomer bileşimli monomer çiftlerinden gama ışınlamasıyla elde edilen kopolimerin bileşiminde AAm ve VIm mol yüzdelerinin belirlenmesi için deneysel yöntemlere ilaveten, AAm ve VIm için reaktiflik oranları Q-e değerleri kullanılarak hesaplanmış ve AAm'nin yine kendini veya VIm'yi yapıya katma eğilimi belirlenmiştir. Yüksek r_1 (3,27) ve düşük r_2 (0,516) değerleri kopolimerik hidrojel sisteminde AAm'in tercihen AAm'yi kopolimar yapısına katmaya meyilli olduğunu açıklamaktadır [89]. Ancak deneysel akrilamidin tayini ve % jelleşme değerlerinin kıyaslanması ile kopolimerik hidrojin bileşimi ile besleme bileşimlerinin yaklaşık aynı olduğu söylenebilir. Bu sonuç % jelleşmenin enyüksek olduğu kopolimer bileşimleri için olup daha düşük % jelleşmelerde farklı bir kopolimer bileşimi ile karşılaşmak mümkün olabilir. Besleme bileşimi ve karşı gelen kopolimer bileşimi değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Akrilamid ile N-vinil imidazolün olası kopolimerizasyon reaksiyonu.



Şekil 4.2. AAm/VIm monomer karışımlarının % jelleşmesine absorplanan dozun etkisi. AAm/VIm monomer karışımlarının başlangıç mol oranları: 80/20, 72/28, 61/39, Doz hızı: 0,938 kGy saat⁻¹, t: 25 °C.



Şekil 4.3. Akrilamid sulu çözeltisi için derişim-absorbans kalibrasyon grafiği.

Çizelge 4.1. Kopolimerik hidrojeldeki AAm ve VIm bileşimi. Absorplanan doz: 25 kGy

Hidrojel	Hidrojeldeki AAm mol yüzdesi	Hidrojeldeki VIm mol yüzdesi	% Jelleşme
P(AAm/VIm)1	79,0	21,0	72,0
P(AAm/VIm)2	70,0	30,0	92,0
P(AAm/VIm)3	61,0	39,0	100,0

4.1.3. Karakterizasyon

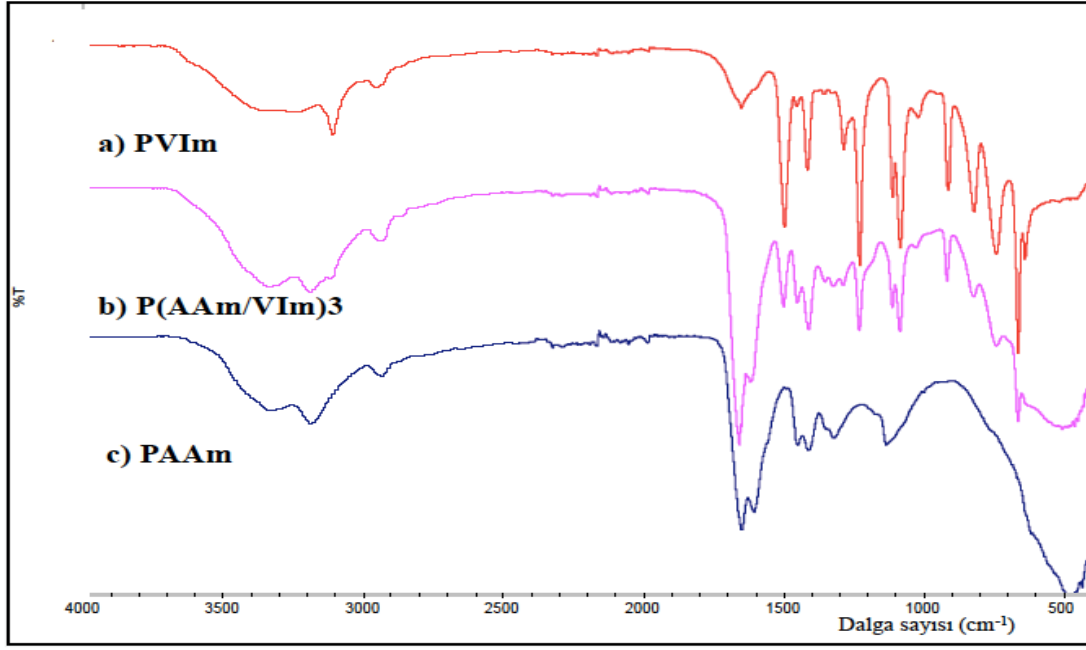
4.1.3.1. FTIR Analizleri

AAm ve VIm monomerlerinden elde edilen P(AAm/VIm) kopolimerinin oluşumunu anlamak için PAAm, PVIm ve P(AAm/VIm)'nin FTIR spektrumları değerlendirilmiş ve FTIR spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir. PVIm için karakteristik bantları şu şekilde açıklamak mümkündür: 3109 cm^{-1} ve 1661 cm^{-1} 'deki bantlar imidazol halkasına ait sırasıyla halka içi C-H ve C=C gerilmelerine aittir. 2950 cm^{-1} 'de gözlenen bant polimer ana zincirindeki CH_2 (halka) ve C-H (zincir) gerilmeleri ile ilişkilidir, 1500 cm^{-1} ve 1415 cm^{-1} 'deki bantlar halka içi C=C ve C=N gerilmeleridir. 1284, 1230 ve 1085 cm^{-1} 'deki bantlar ise halkadaki C-H düzlem içi eğilme ve C-N gerilmelerine aittir [90, 91]. Ayrıca 914 cm^{-1} 'de PVIm için karakteristik halka düzlem içi eğilmesi ve halka gerilmesine ilişkin bant gözlemlenmiştir [92-94] 834 cm^{-1} 'de gözlenen band imidazol halkasındaki C-H bağındaki titreşime aittir, 669 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı gerilme titreşimini göstermektedir [95].

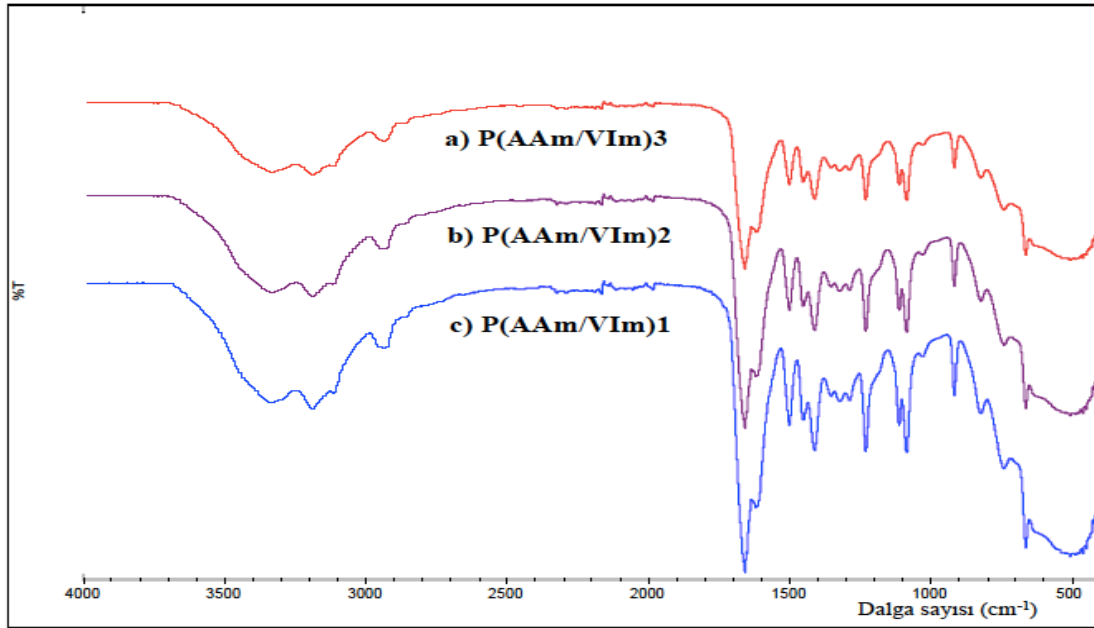
PAAm için FTIR spektrumunda görülen karakteristik pikler şöyledir. Şekil 4.4'de PAAm'e ait c) deki spektrumda 3400 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} 'de N-H grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimine ait pikler varken, 2900 cm^{-1} 'de ise zayıf C-H gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1661 cm^{-1} ve 1641 cm^{-1} 'de PAAm'deki CONH₂ grubu, $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ arasında C-H bükülme titreşimine ait belirgin pikler yer almaktadır. PAAm'nin FTIR spektrumunda 1570 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1} 'deki absorpsiyonlar karboksil grubuna ve polimer zincirindeki -CH₂- grupları 1460 cm^{-1} 'de absorpsiyon verirken, $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyonlar C-N bağına aittir [95].

PAAm ve PVIIm için tespit edilen karakteristik bantlar kopolimer yapılarda da benzer biçimde görülmekle birlikte, polimerler arasındaki yapısal farklılıklar spektrumlarında da bazı değişiklikleri beraberinde getirmiştir [96]. P(AAm/VIm) hidrojelinin FTIR spektrumu $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Şekil 4.4'te verilmiştir. P(AAm/VIm)'nin FTIR spektrumlarında $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen absorpsiyonlar O-H ve N-H bantlarından kaynaklanmakta ve bu geniş bandın nedeni moleküleri hidrojen bağlarıdır. 3422 cm^{-1} 'deki geniş pik N-H titreşimlerini, 2950 cm^{-1} 'deki pik C-H titreşimlerini, 1661 ve 1641 cm^{-1} 'deki absorpsiyonlar PAAm'deki CONH₂ grubunu, 1500 ve 1415 cm^{-1} 'deki absorpsiyonlar ise karboksil grubuna aittir. 1495 cm^{-1} 'de imidazole ait halka içi C=N titreşimini, 1228 ve 1081 cm^{-1} 'de halka içi C-N titreşimlerini göstermektedir. 916 cm^{-1} 'de C-H (halka) düzlem içi eğilme titreşimi görülmektedir [96]. 1411 , 816 ve 751 cm^{-1} 'deki titreşimler C-H titreşimlerini göstermektedir. $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyonlar C-N absorpsiyonuna atfedilebilir ve aynı zamanda PAAm ve P(AAm/VIm) kopolimerlerinde de gözlemlenmiştir. Bu veriler P(AAm/VIm) kopolimerinin oluştuğunu göstermektedir. PAAm, PVIIm, P(AAm/VIm) için dalga sayısı ve absorpsiyon türlerine ait FTIR değerlendirmesi Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Farklı bileşimlerdeki P(AAm/VIm) hidrojellerin FTIR spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. En önemli pikler $1661\text{-}1641\text{ cm}^{-1}$ ve $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bu bölgedeki pikler, hidrojellerdeki AAm yüzdesinin artmasıyla birlikte kademeli olarak artmıştır. $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyonlar O-H ve N-H absorpsiyonlarından kaynaklanmaktadır. CONH₂ grubu $1661\text{-}1641\text{ cm}^{-1}$ 'de bir absorpsiyon piki verir. Yaklaşık 2950 cm^{-1} 'deki zayıf pikler C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Hidrojellerde VIm içeriğinin artması durumunda C-N piklerinde $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon aralığından 1228 cm^{-1} 'e kayma olmuştur.



Şekil 4.4. (a) PVIm, (b) P(AAm/VIm)₃, (c) PAAm yapılarının FTIR spektrumları.



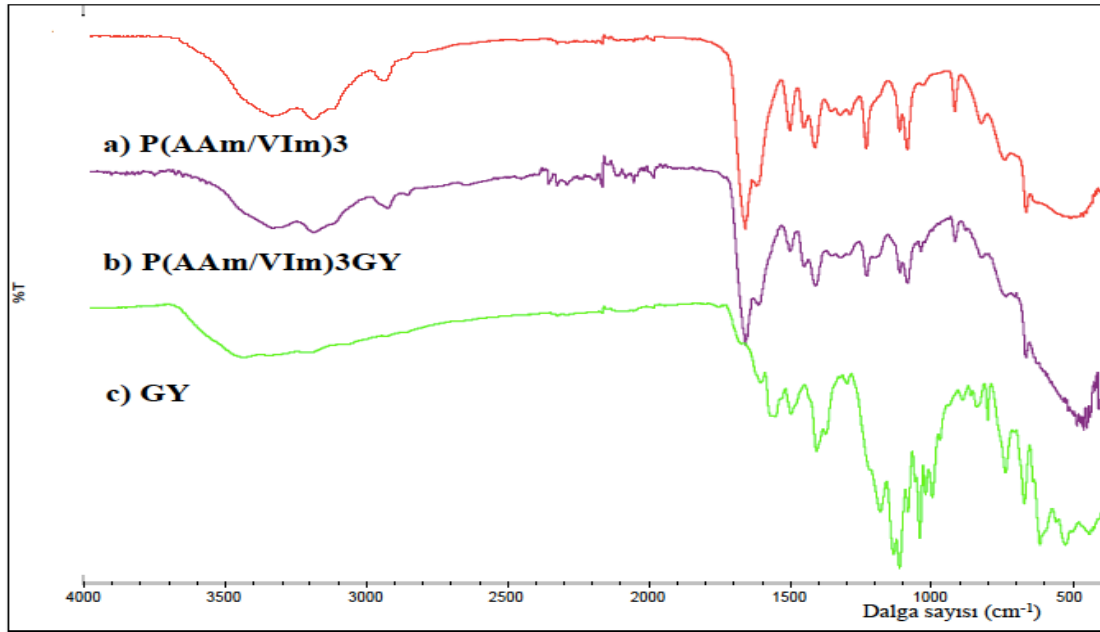
Şekil 4.5. (a) P(AAm/VIm)₁, (b) P(AAm/VIm)₂, (c) P(AAm/VIm)₃ yapılarının FTIR spektrumları.

Çizelge 4.2. PAAm, PVIIm, P(AAm/VIIm) yapılarının FTIR değerlendirmesi.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	PVIIm	P(AAm/VIIm)	PAAm
3500-3000		O-H ve N-H grup absorbanı	O-H ve N-H grup absorbanı
3422		N-H absorbanı	N-H gerilme titreşimi
3110	C-H (halka) gerilmesi		
2950	C-H ve CH ₂ (ana zincir gerilmesi)	C-H ve CH ₂ (ana zincir gerilmesi)	
2300-2900			zayıf C-H gerilme titreşim
2900		karboksil grubu absorbanı	karboksil grubu absorbanı
1661-1641	C-H (halka) gerilmesi	CONH ₂ grubu absorbanı	CONH ₂ grubu absorbanı
1650	C=C (halka) gerilmesi	C=C (halka) gerilmesi	
1570		karboksil grubu absorbanı	karboksil grubu absorbanı
1500	C=C (halka) gerilmesi	C=C (halka) gerilmesi	CH ₂ (ana zincir gerilmesi)
1415	imidazol halka içi C=N titreşim	imidazol halka içi C=N titreşimi	
1495		imidazol halka içi C=N titreşimi	
1400		karboksil grubu absorbanı	karboksil grubu absorbanı
1460			polimer zincirindeki -CH ₂ - grupları
1284	C-H ve C-N (halka) düzlem içi eğilme		
1290	C-H ve C-N (halka) düzlem içi eğilme		
1200-1100		C-N absorbanı	C-N absorbanı
1228		C-N absorbanı	C-N absorbanı
1064	C-H ve C-N (halka) düzlem içi eğilme		
1085	C-H ve C-N (halka) düzlem içi eğilme	C-H ve C-N (halka) düzlem içi eğilme	
914	C-H (halka) düzlem içi eğilme	C-H (halka) düzlem içi eğilme	
834	C-H halka gerilmesi, düzlem içi eğilme	heterosiklik halka dış bükülme titreşimi	
669	C-H (halka) gerilmesi	C-H (halka) gerilmesi	

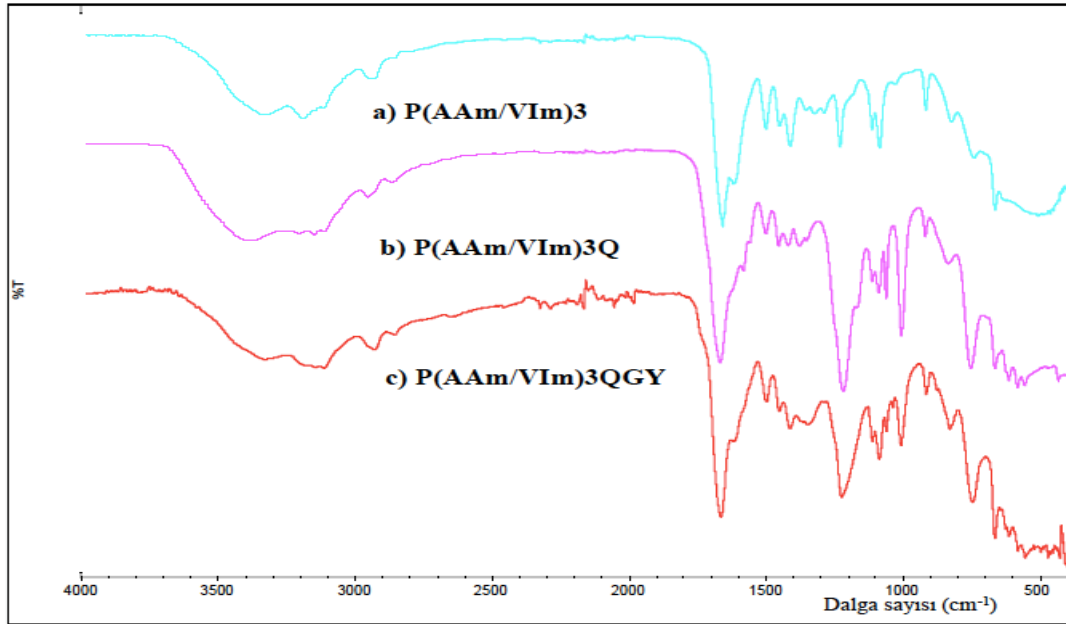
Hazırlanan Poli(AAm/VI) hidrojelinin Golden yellow (GY) boya adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. P(AAm/VIIm) hidrojelinin GY boya adsorplamış ve adsorplamamış spektrumları ve GY boyasına ait spektrumlar incelendiğinde; P(AAm/VIIm) hidrojelinin spektrumu Şekil 4.5'de ayrıntılı olarak açıklanmıştır. 3422 cm⁻¹'deki geniş pik N-H titreşimlerini, 2950 ve 2955 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla C-H ve CH₂ titreşimleri ile karbonil grubu titreşimlerini temsil etmektedir. Vinil imidazole ait karakteristik pikler, 1415 ve 1495 cm⁻¹'de imidazole ait halka içi C=N titreşimini, 1228 ve 1085 cm⁻¹'de halka içi C-N titreşimlerini göstermektedir. 916 cm⁻¹'de heterosiklik halkaya ait dış bükülme titreşimi görülmektedir [97], [98]. GY boyasına ait FTIR spektrumunda 1640 cm⁻¹'de azota bağlı C=O grubuna ait absorbanı piki, 940-1200 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında dört ayrı pik ise boya yapısındaki aromatik gruplara ait absorbanı değeridir. S=O ve S-O bağlarına ait absorbanı değeri ise 720 ve 610 cm⁻¹'deki absorbanı piklerinden anlaşılmaktadır. GY boyasının P(AAm/VIIm) hidrojelinerine adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra kurutulmuş hidrojel FTIR spektrumu çekilmiştir (Şekil 4.6 (b)). Adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu adsorpsiyon öncesi spektrumla karşılaştırılmıştır. 3000–3500 cm⁻¹ aralığındaki absorbanılar ise P(AAm/VIIm)GY ve P(AAm/VIIm)GY'deki O–H ve N–H bantları olup, 3416 cm⁻¹'de gözlenen bantlar boyadaki ikincil amin grubunun N–H gerilme bantıdır. P(AAm/VIIm)GY'de 3440 cm⁻¹'de gözlenen absorbanı GY'deki ikincil amin grubunun N-H gerilme bantıdır. 2900 cm⁻¹'deki zayıf pikler C–H gerilme

bantlarıdır. GY yapısında 1580 cm^{-1} 'deki görülen daha keskin pik aromatik C=C gerilme bandı olup, bu pik P(AAm/VIm)GY'de 1500 cm^{-1} 'de daha zayıf olarak gözlenmektedir ve amid grubuna bağlı C=O grubu 1661 cm^{-1} 'de absorpsiyon piki verir, bu pik hidrojeldekenden daha belirgindir. Tüm yapılarda aromatik C–N ve C=N gerilme bandı 1200–1000 cm^{-1} dala sayısı aralığında görülmüştür ve aromatik C–N bandı GY yapısında ise 1356 cm^{-1} gözlenmektedir. Anyonik boyanın anyonik grupları ile hidrojeldeki azot atomları arasındaki etkileşim iyon-iyon etkileşimidir [99]. Bunlar hidrojel üzerindeki azot atomlarının pozitif yükü ile boyanın kükürt atomuna bağlı oksijen atomlarının negatif yükü arasında meydana gelebilir. GY ile P(AAm/VIm)3 hidrojellemeleri arasında etkileşim olduğu söylenebilir.

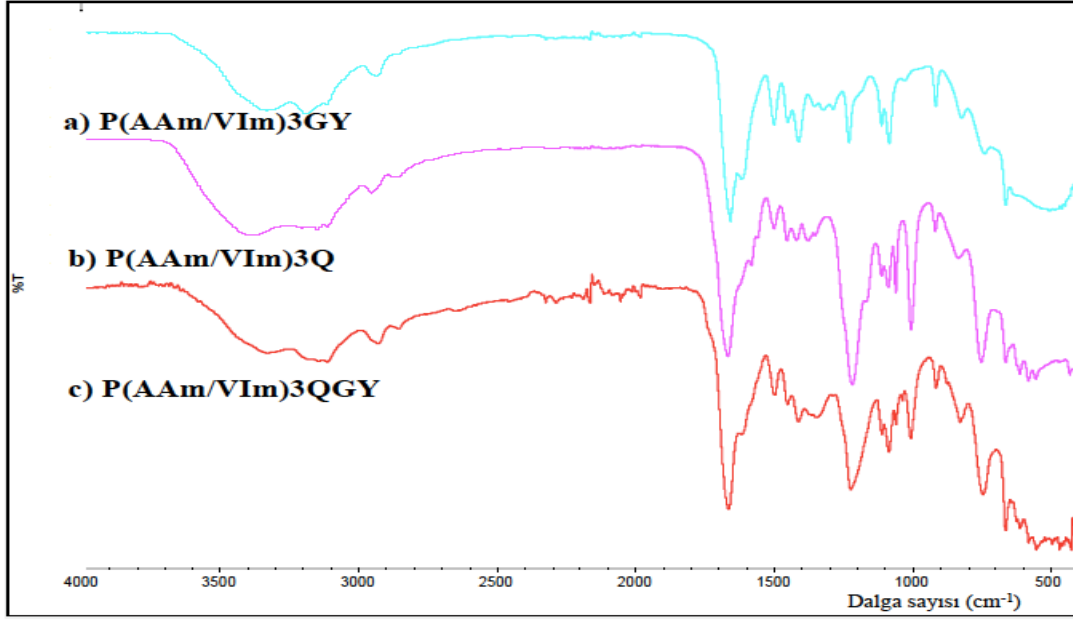


Şekil 4.6. (a) P(AAm/VIm)3, (b) P(AAm/VIm)3GY, (c) GY yapılarının FTIR spektrumları.

Spektrumlar incelendiğinde, PVIm için karakteristik halka içi C=N gerilme bandı 1500 cm^{-1} 'de, halka içi C-N gerilme bandı 1200 cm^{-1} 'de, kuaternerleşme sonucu imidazol halkasında N-CH₃ grubuna karşılık gelen yeni bir band 1173 cm^{-1} 'de görülmüştür [100,101]. Halka gerilme ve düzlem içi eğilme bantları 920 cm^{-1} 'de [93] görülmektedir. Düşük kuaternerleşme yüzdesi, spektrumların genellikle benzer olmasına neden olmuştur. Diğer yandan 920 cm^{-1} 'deki halka gerilme ve düzlem içi eğilme bandının şiddeti kuaternizasyonla birlikte azalmış, benzer değişim halka içi C=N gerime bandı içinde gözlenmiştir [94]. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de hem kuaternerleşme sonucu P(AAm/VIm)3 hidrojelinde görülen yapısal değişiklikler hemde kuaternerleştirilen hidrojin boya adsorplama çalışmaları sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.7. (a) P(AAm/VIm)3, (b) P(AAm/VIm)3Q, (c) P(AAm/VIm)3QGY yapılarının FTIR spektrumları.



Şekil 4.8. (a) P(AAm/VIm)3GY, (b) P(AAm/VIm)3Q, (c) P(AAm/VIm)3QGY yapılarının FTIR spektrumları.

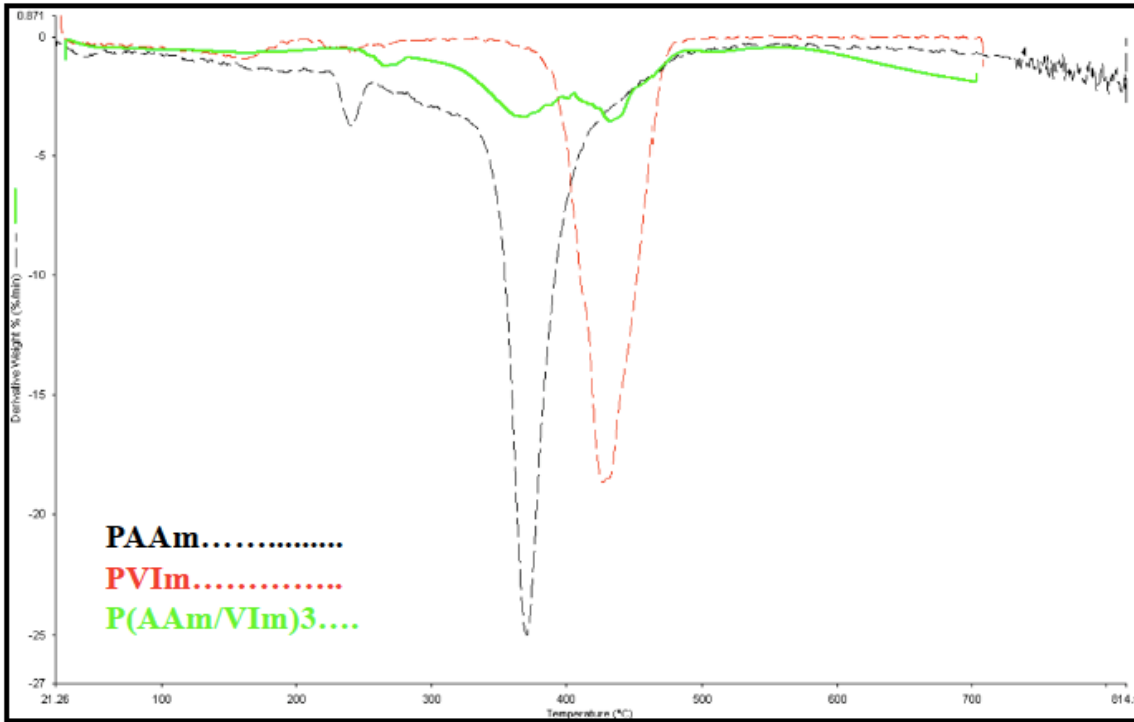
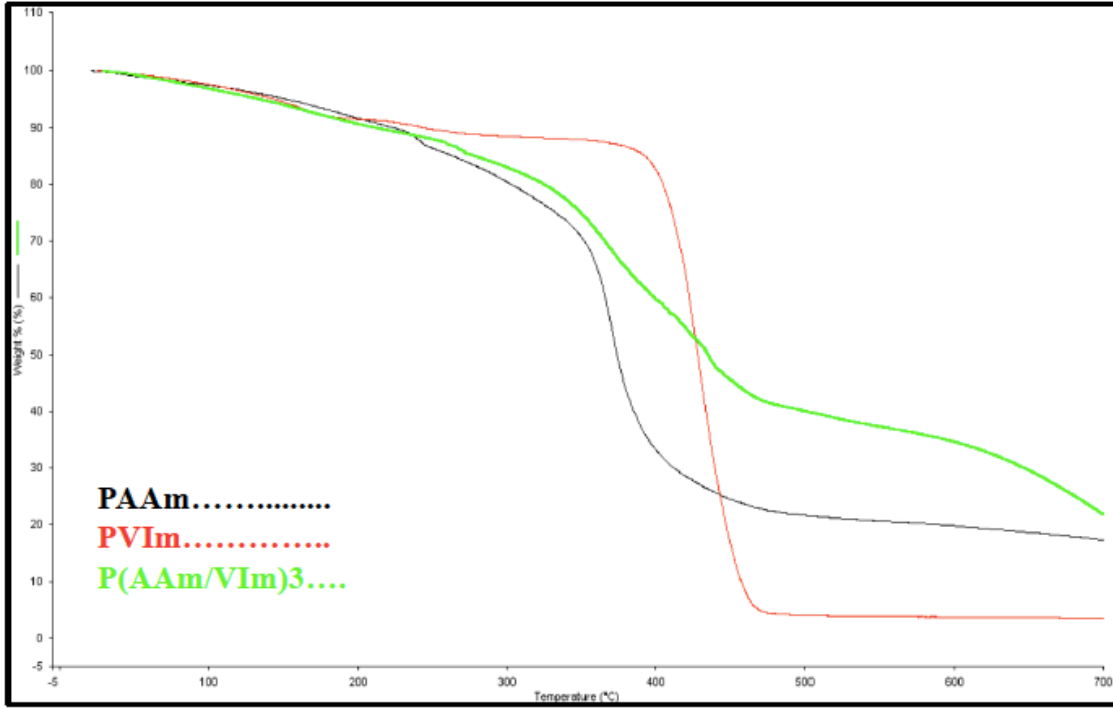
4.1.3.2. Isıl Karakterizasyon

PAAm, PVIm, P(AAm/VIm)3, P(AAm/VIm)3GY, P(AAm/VIm)3Q, P(AAm/VIm)3QGY, GY yapılarının ısıl özellikleri incelenmiş ve ısıl dayanımları ve bozunma davranışları karşılaştırmalı olarak kaydedilmiştir ve Şekil 4.9'da TGA-DTG termogramları verilmiştir [92].

PAAm, PVIm, P(AAm/VIm)3'ün ısıl kararlılığını incelemek için, maksimum ağırlık kaybının olduğu sıcaklık (T_{max}) ve başlangıç madde miktarının yarıya indiği sıcaklık ($T_{1/2}$) direkt olarak Şekil 4.9'da verilen dinamik termogramlardan bulunmuştur. PAAm için $T_{max} = 386$ °C ve $T_{1/2} = 380$ °C'dır. 700 °C'de ise bozunmadan geriye kalan madde miktarı ise %15'dir. PAAm için ağırlık kaybı üç basamakta gerçekleşmektedir. İlk ağırlık kaybı yaklaşık 60-100 °C sıcaklıkta nem kaybı sonucu suyun kaybolmasını içerir, ikincisi ağırlık kaybı ise 249 °C'da PAAm zincirlerinin bozunmasını içeren ısıl prosesle alakalıdır ve 386 °C'daki üçüncü bozunma basamağı daha ileri ısıl bozunma mekanizmasını gösterir.

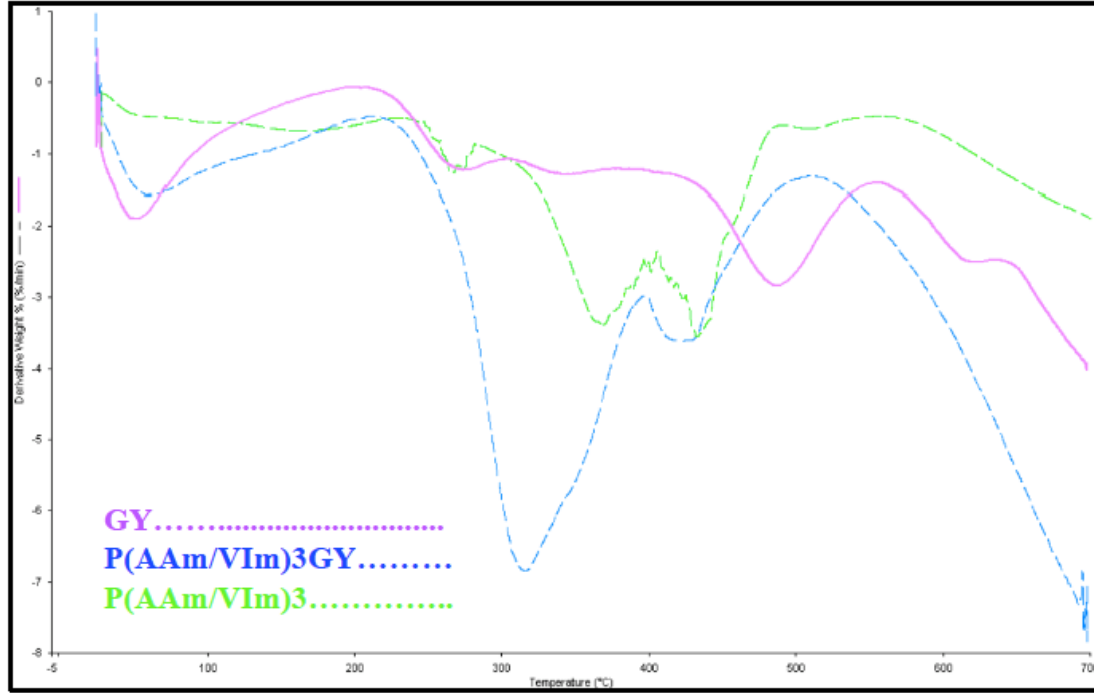
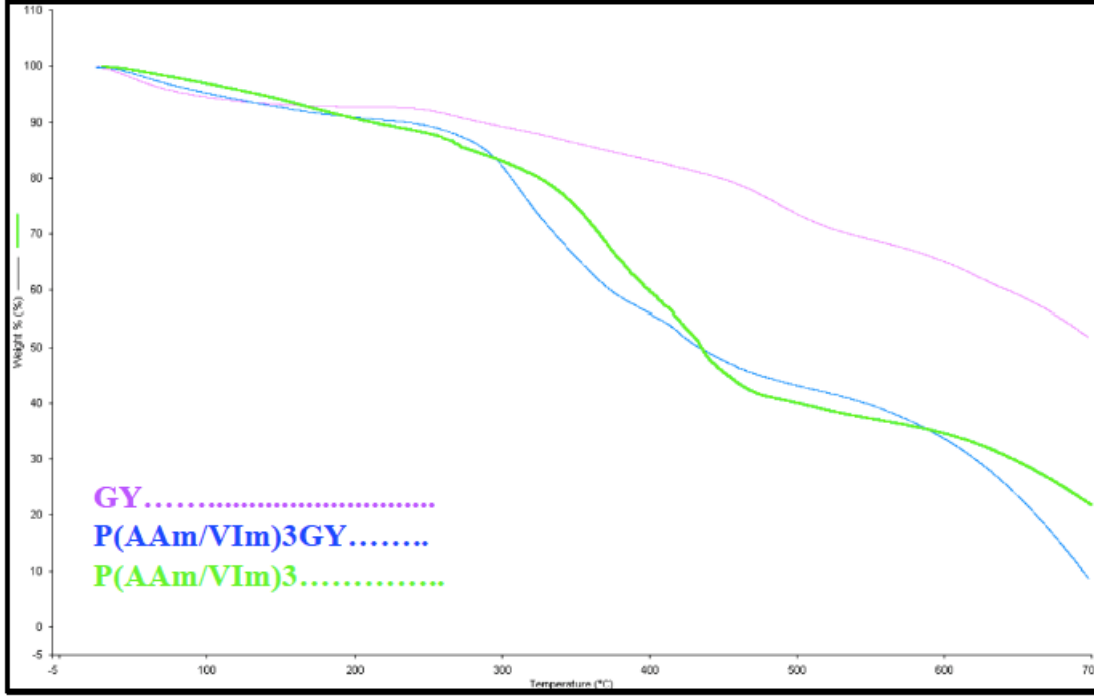
PVIm için $T_{max} = 438 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_{1/2} = 420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da ise bozunmadan geriye kalan madde miktarı ise %0 olup tam kütle kaybı olduğu görülmüştür. PVIm için ağırlık kaybı (termal bozunma) tek basamakta gerçekleşmektedir. PVIm için 320 ile 480°C sıcaklık aralığında polimerik çaprazbağların ayrışmasından dolayı bir ağırlık kaybı gözlenmiştir [102].

Şekil 4.9'da P(AAm/VIm)₃ hidrojeline ait termogram verilmiştir. Bu analiz incelendiğinde; P(AAm/VIm)₃ için tam kütle kaybı yaklaşık 470°C ' de meydana gelmiştir. 40 - $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındaki yaklaşık %8'lik basit kütle kaybı nenden kaynaklanmaktadır. Isıl bozunmaya karşı dayanım yaklaşık 120°C sıcaklığa kadar sürmektedir. Bu sıcaklık civarından sonra yapıda üç kademeli (244 , 384 ve $446 \text{ }^{\circ}\text{C}$) olarak kütle kaybı görülmektedir. P(AAm/VIm)₃ için kütle kaybı (ısıl bozunma) üç basamakta gerçekleşmektedir. Bu üç aşamalı ısıl ayrışma süreci, iki farklı türdeki (PAAm ve PVIm) parçanın ayrışmasının bir sonucu olabilir. P(AAm/VIm)₃'deki ilk ağırlık kaybı 40 ila 130°C arasında su kaybına ve bağlı olabilecek suyun ve yüzeylerinde adsorbe olan uçucu bileşiklere bağlanabilir. İlk ısıl bozunmanın görüldüğü sıcaklık 220 - $310 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($244 \text{ }^{\circ}\text{C}$) arasındadır. Bu sıcaklık aralığında polimeri oluşturan düz, dallanmış ve çapraz bağlı alifatik yapıları zincirler bozunmaktadır. İkinci ısıl bozunmanın yaşandığı 310 - $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve üçüncü ısıl bozunma ise 420 - 500°C arasındaki sıcaklıkta olduğu ve $446 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta maksimum bozunmaya uğramanın gerçekleştiği, yapı içerisinde bulunan ve heteroaromatik yapıda olan imidazol gruplarından kaynaklanmaktadır [97]. Kopolimerik hidrojelin ilk ayrışma adımı daha düşük sıcaklıklara kaymış olmasının nedeni kopolimerik matriksteki AAm içeriği nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Kopolimerik hidrojelin, birinci aşamalardan daha yüksek ağırlık kayıplarına yol açan ikinci ayrışma aşaması, 310 ila 420°C aralığında gözlenmiştir ve kopolimer yapıdaki VIm kısımlarının ayrışması nedeniyle olduğu düşünülmüştür. Kopolimerizasyon sonucunda P(AAm/VIm)₃'ün ısıl kararlılığı her iki homopolimerin arasında olduğu görülmüştür.



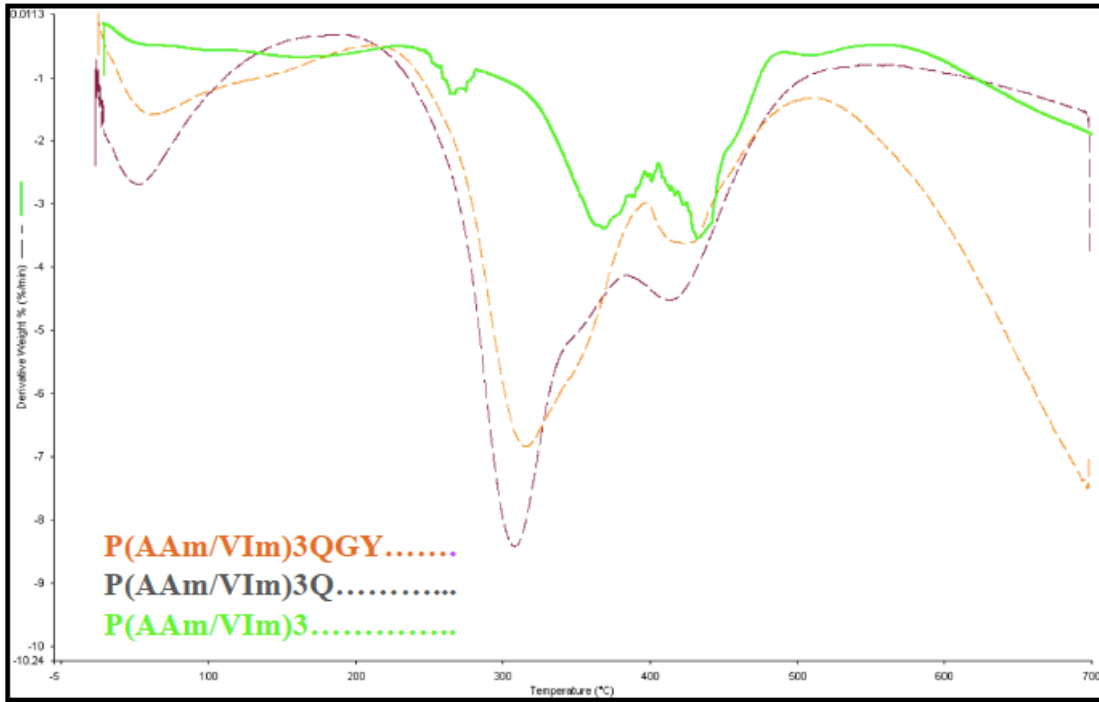
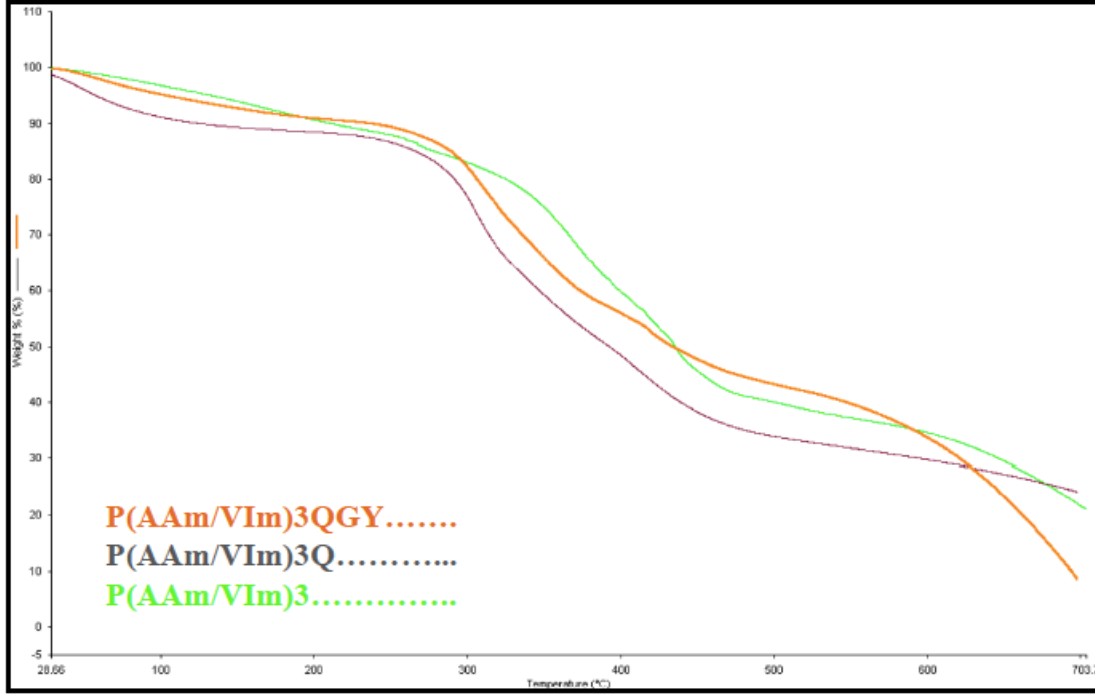
Şekil 4.9. P(AAm/VIm)3 (yeşil), PVIIm (kırmızı), PAAm (siyah) yapılarının TGA-DTG termogramları.

P(AAm/VIm)₃ için ısıl kararlılığı ile ilgili tespitler Şekil 4.9'da verilmiştir. GY ve P(AAm/VIm)₃GY'ye ait termogramlar değerlendirilmiş ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Bir tekstil boyası olan GY dört basamaklı bir bozunma ile yapı değiştirirken, 700 °C sonunda bozunmadan geriye kalan yüzde kütle 60'dır. Boyanın yapısında oldukça fazla aromatik halkalı yapılar içermesi ve N=N bağının yapıdan öncelikle ayrılması (270°C), daha sonra 314°C'da C-S ve O-S bağlarının kopmasıyla SO₃ ve SO₂ yapılarının ayrılması, takiben amid grubunun yapıdan ayrılması (494°C), 622°C'da ise aromatik yapıların bozunması şeklinde yorumlanmıştır. GY adsorplamış kopolimerik yapının, P(AAm/VIm)₃GY, oluşumunda P(AAm/VIm)₃ ile GY arasında elektrostatik etkileşim esastır. P(AAm/VIm)₃GY için 40-130 °C, 312, 410°C sıcaklıklarda olmak üzere üç basamaklı bir bozunma vardır ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık 410 °C olup ağırlık kaybının yarıya indiği sıcaklık ise 434 °C'dir. P(AAm/VIm)₃ ve P(AAm/VIm)₃GY yapılarının ısıl kararlılıklarının birbirine benzer olduğu görülmüştür. P(AAm/VIm)₃GY için bozunma üç basamakta gerçekleşmekte olup GY ve P(AAm/VIm)₃ ısıl kararlılıklarının arasında maksimum bozunma sıcaklığı göstermiştir. İlk basamakta GY ile etkileşmemiş kopolimerik yapının bozunmasını, ikinci basamak ise kopolimer ve GY etkileşmesinin ana basamağı olan SO₄ ve SO₃ gruplarının ve GY bağlarının kırılmasını içermektedir. Üçüncü basamak ise boyanın sahip olduğu aromatik halkalı yapıların ısıl bozunma aşamasına ait olmalıdır sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10. P(AAm/VIm)3 (yeşil), P(AAm/VIm)3GY (mavi), GY (pembe) yapılarının TGA- DTG termogramları.

P(AAm/VIm)₃, P(AAm/VIm)₃Q, P(AAm/VIm)₃QGY yapılarının ısı dayanımları ve bozunma aşamaları karşılaştırılmalı olarak incelenmiş ve Şekil 4.11'de kaydedilen TGA-DTG termogramları verilmiştir. P(AAm/VIm)₃'ün ısı davranışından Şekil 4.9'da bahsedilmiştir. Yaklaşık %18 kısmi kuaternize olmuş P(AAm/VIm)₃Q ve P(AAm/VIm)₃ kopolimerlerinin ısı kararlılıkları birbirine yakın olup kısmi kuaternize olmuş P(AAm/VIm)₃Q'ün ısı kararlılığı çapraz bağlanmalar nedeniyle daha şiddetli maksimum bozunma göstermiştir. P(AAm/VIm)₃Q yapının termogramındaki 318 °C'daki ilk ve 410 °C'daki ikinci bozunma piki kısmi kuaternize olmamış ve olmuş VIm halkalarının bozunmasından kaynaklıdır şeklinde açıklanabilir. Boya adsorplamış kısmi kuaternize olmuş kopolimer yapısının ısı kararlılığı GY'nin kısmi kuaternize kopolimer yapısına katılması katılmasına rağmen benzer bozunma mekanizması izlemektedir ve bozunmadan geriye kalan madde miktarı %8'dir. P(AAm/VIm)₃QGY için maksimum bozunmanın olduğu sıcaklık 322 °C'dır. Elektrostatik etkileşmelerle doğru orantılı ısı kararlılık gösterdiği düşünülmüştür [102].



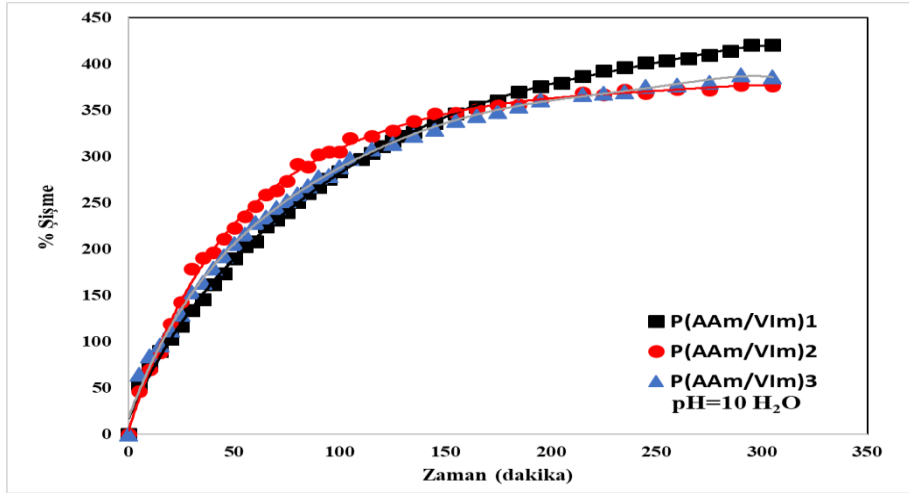
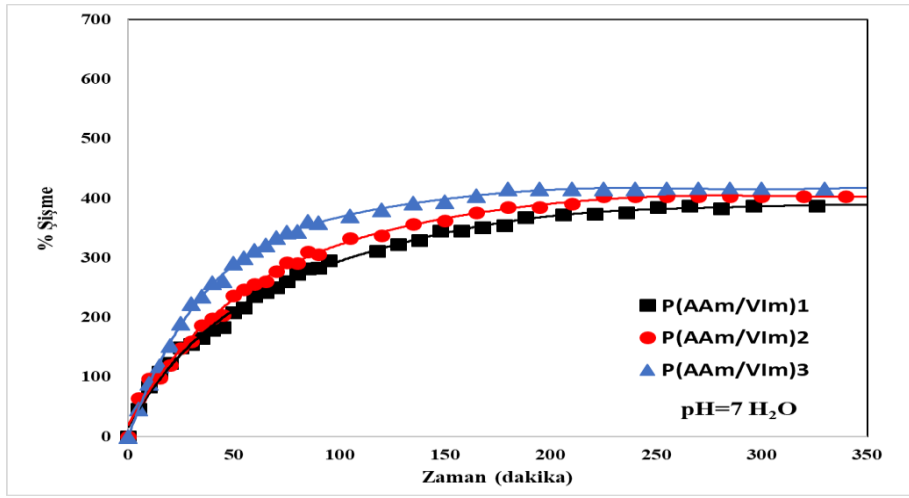
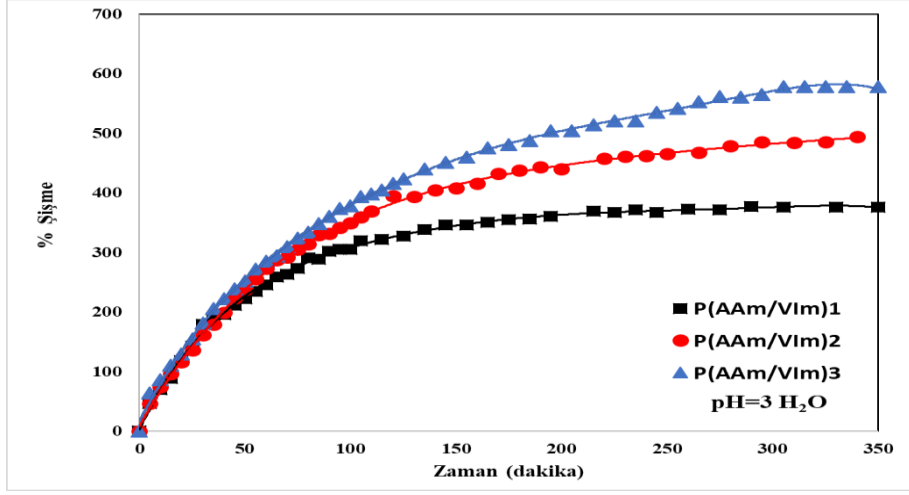
Şekil 4.11. P(AAm/VIm)3 (yeşil), P(AAm/VIm)3Q (kahverengi), P(AAm/VIm)3QGY (sarı) yapılarının TGA-DTG termogramları.

4.1.3.3. Şişme ve Difüzyon Çalışmaları

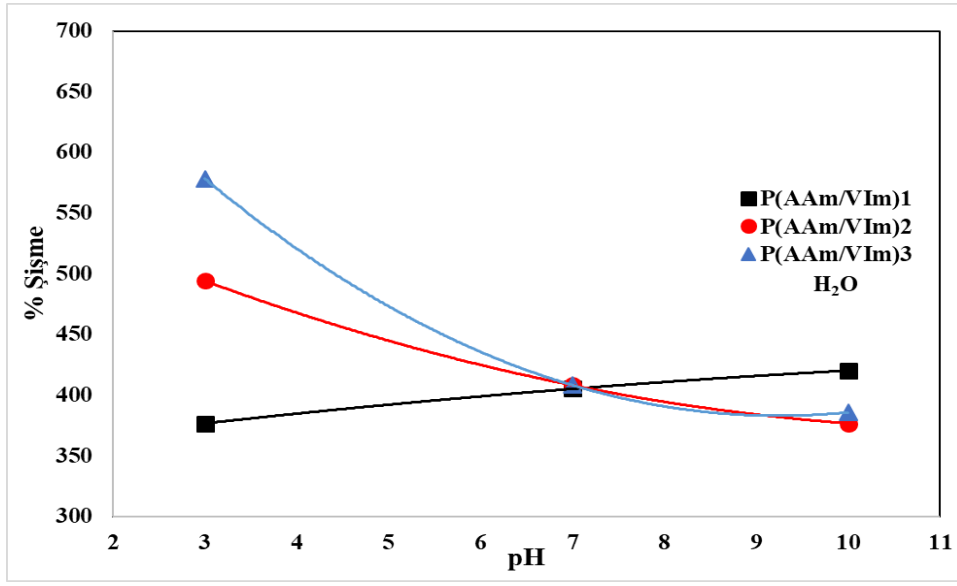
Hidrojellerin pH değişimine bağlı olarak gösterdikleri şişme davranışının miktarı, iyonik monomerlerin derişimine ve yük şiddetlerine, çapraz bağ yoğunluğuna, ortamın pH değerine ve iyonik derişimine bağlıdır [104-106]. Asidik gruplu hidrojeller bazik pH bölgede; bazik gruplara sahip hidrojeller ise asidik pH bölgesinde daha fazla şişme eğilimindedirler [107]. Beslemedeki üç farklı AAm/VIm mol yüzde oranında (80/20, 72/28, 61/39) hazırlanan monomer karışımlarından elde edilen üç farklı bileşimdeki P(AAm/VIm)₁, P(AAm/VIm)₂, P(AAm/VIm)₃ hidrojelleri için su ve değişik derişimdeki boya çözeltilerindeki % şişme çalışmaları yapılmıştır. P(AAm(VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına pH'ın ve VIm içeriğinin etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.12 ve 4.13'de P(AAm/VIm)₁, P(AAm/VIm)₂, P(AAm/VIm)₃ hidrojellerine ait farklı pH değerlerindeki % şişme kapasite sonuçları verilmiştir. Şekil 4.14'de ise değişik pH larda P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına VIm içeriğinin etkisi verilmiştir. P(AAm/VIm) hidrojellerinde VIm içeriği arttığında suda asidik pH ortamında % şişme değerleri artmıştır. Bu sonuçlara göre, ortam pH'ının düşmesiyle % şişme kapasitesinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun nedeni imidazol gruplarında yer alan azotun protonlanma derecesinin artmasıyla polimer zincirleri üzerinde benzer yüklü iyon derişiminin artması nedeniyle, zincirler arasında artan elektrostatik itme kuvveti sonucu su hidrojel içine daha kolay difüzyonlenir ve % şişme kapasitesi artar.

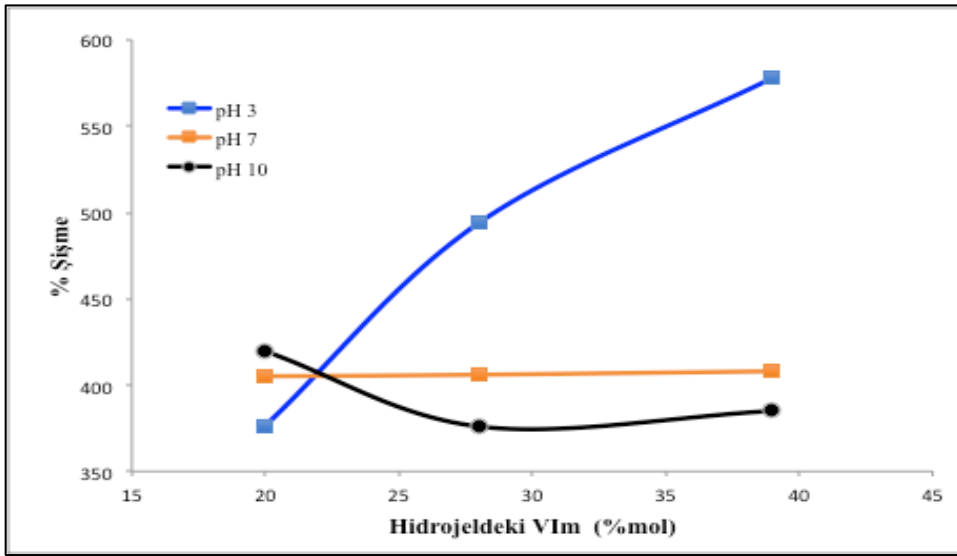
Elde edilen şişme oranları kullanılarak önemli bazı difüzyon parametreleri hesaplanmıştır. Silindirik geometrideki yapılar için difüzyon katsayısı D ile ifade edilir. Eşitlik 2.15'deki n, k ve r değerleri sırasıyla, çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli, difüzyon hız sabiti ve şişmiş hidrojinin cm cinsinden yarıçapı değerleridir. Eşitlik 2.14'de (Fick difüzyon yasası) verilen M_t , t anında adsorplanan çözücü kütlesi; M_∞ , dengede ($t=t_\infty$) adsorplanan çözücü kütlesidir. F_t hidrojin t anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranı olup şişme kesri olarak adlandırılır. $\ln F_t$ 'ye karşı $\ln t$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi n'in değerini, kesim noktası ise k değerini vermektedir (Şekil 4.15). Difüzyon üsteli, şişmenin henüz dengeye ulaşmadığı bölgede ve çözücü kütlesinin %60'lık kesiminin ($F_t < 0,60$) jele girmesi için geçen zaman aralığında belirlenir [108,109].



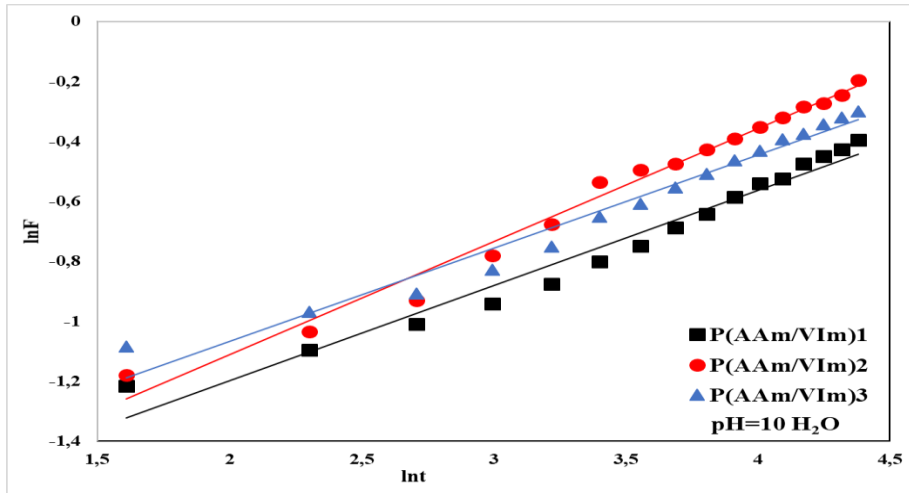
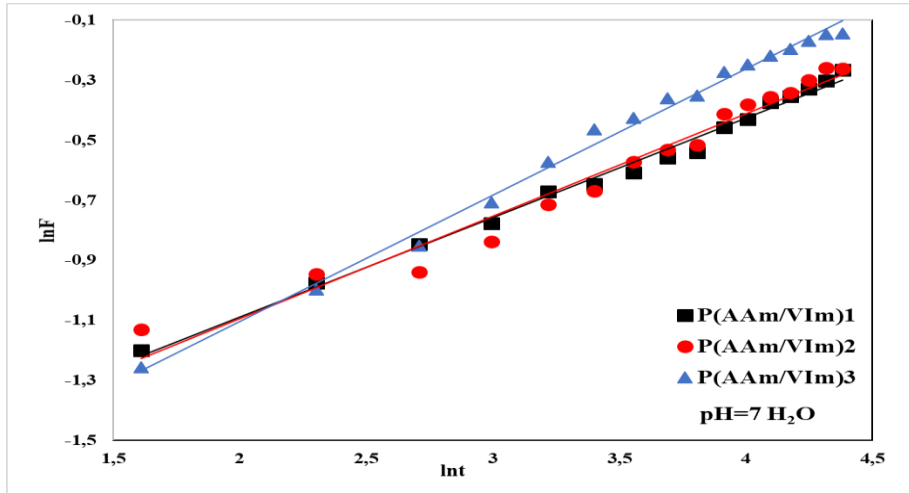
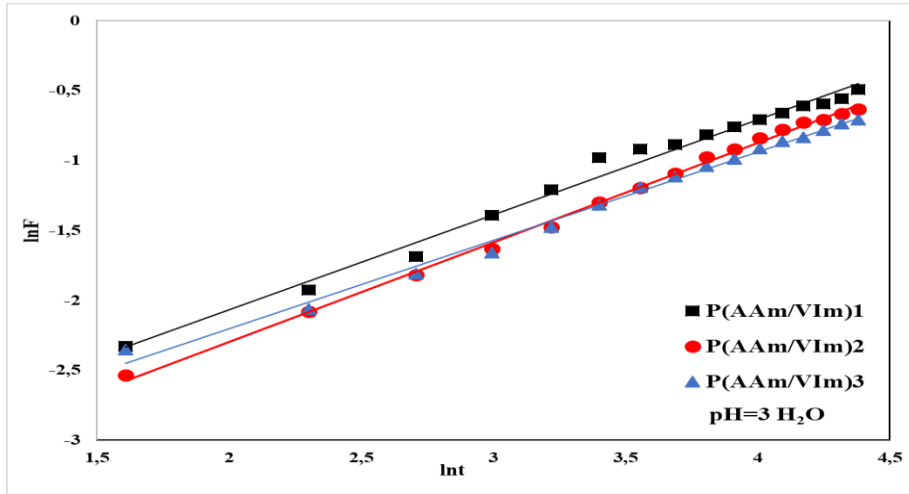
Şekil 4.12. P(AAm/VIm) hidrojenlerinin suda şişme davranışına 25 °C 'da pH ve hidrojel içeriğinin etkisi.



Şekil 4.13. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına pH'ın etkisi.



Şekil 4.14. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda şişme davranışına VIm içeriğinin etkisi.



Şekil 4.15. P(AAm/VIm) hidrojellerinin suda 25 °C ve değişik pH'larda $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.

Şişme bir difüzyon olayıdır. Genel olarak, sistemlerin şişme davranışları Fick tipi (difüzyon kontrollü şişme) ve Fick olmayan tip (relaksasyon kontrollü şişme) olarak sınıflandırılır [109]. Hidrojellerin şişme davranışını hidrojel yapı içerisinde iyonlaşabilen monomer(ler)in varlığı artırır [110].

Bu çalışmada kullanılan monomerlerden pH'a bağlı olarak iyonlaşabilen VIm monomeri gibi daimi pozitif yüke ve kuaterner amonyum fonksiyonelliğine sahip kısımların bulunmasıdır. Cabot vd. 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada P(VIm) için pKa değerini 4,9 olarak belirlemişlerdir [111]. Bu değer altındaki pH değerlerinde imidazol azotu protonlanmakta ve bu durum pH değerinin düşmesiyle daha da baskın hale gelmektedir. Polimer zincirlerindeki pozitif yük yoğunluğunun artması, aynı zamanda komşu imidazolyum grupları arasındaki elektrostatik itmenin artmasına neden olmaktadır ve polimer zincirleri arasındaki itme etkileşimleri suyun örgü içerisine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve hidrojel daha da şişmektedir. pH 7,0 ortamında VIm kaynaklı imidazolyum gruplarının oluşmaması/minimum düzeydeki varlığı ve fonksiyonel monomerlerin daimi pozitif yükleri dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur. P(AAm/VIm) yapılarında VIm yüzdesindeki artış, %20'den %39'a yükseldiğinde jellerin denge şişme oranlarında asidik ortamda artışa neden olmuştur.

Difüzyon üstelinin değerine bağlı olarak difüzyon mekanizması açıklanabilir. $n < 0,5$ olması durumunda Fick tipi difüzyon mekanizması geçerli iken, bu değer 0,5 ile 1,0 arasında olması durumunda Fick-tipi olmayan difüzyon geçerlidir. Diğer yandan $n=1$ durumu ise Durum II-tip difüzyon (durulma – relaksasyon - kontrollü taşınım) mekanizmasına işaret eder. Hidrojellerde difüzyonun karakteri, çözücünün taşınım hızı ve polimer zincirlerinin durulma hızı tarafından belirlenir. Fick-tipi difüzyonda durulma hızı difüzyon hızından büyüktür, jel hızla şişer ve şişme difüzyon kontrollüdür. Fick-tipi olmayan difüzyonda ise difüzyon hızı ile durulma hızı yaklaşık aynıdır ve şişme hem difüzyon hem de durulma kontrollüdür [112,113]. P(AAm/VIm) hidrojellerine değişik pH larda su difüzyonu için hesaplanan difüzyon katsayıları ve n üsteli Çizelge 4.3'de verilmiştir. n üsteli ise pH 3'de 0,5 den büyük pH 7 ve 10 durumunda ise 0,5 den küçüktür, n değerlerinin 0,31 ile 0,71 arasında değiştiği görülmektedir. Bu durumda şişme süreçleri, pH 3 ortamında tüm P(AAm/VIm) hidrojelleri için Fick-tipi, pH 7 ve 10'da ise tüm P(AAm/VIm) kopolimer hidrojelleri için ise Fick tipi olmayan difüzyon ile açıklanabilir.

Hidrojellerin şişme davranışları ile ilgili bir diğer önemli parametre de difüzyon katsayısı D 'dir. Hidrojellere değişik pH'larda suyun difüzyonuna ait difüzyon katsayıları $8,60 \times 10^{-2} - 0,05 \times 10^{-2}$ arasında bulunmuştur. pH ne kadar düşük (asidik) ise hidrojellere suyun difüzyonu o kadar yüksektir. Elde edilen sonuçlar, kullanılan şişme ve difüzyon modellerinin birbiri ile uyumunu da net olarak ortaya koymakta ve doğrulamaktadır.

Çizelge 4.3. P(AAm/VIm) hidrojellerinin değişik pH larda suda şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.

Hidrojel	pH 3			pH 7			pH 10		
	$k \times 10^2$	n	$D \times 10^2$	$k \times 10^2$	n	$D \times 10^2$	$k \times 10^2$	n	$D \times 10^2$
P(AAm/VIm)1	3,00	0,63	5,20	1,70	0,33	0,08	1,60	0,32	0,36
P(AAm/VIm)2	3,00	0,68	5,94	1,60	0,34	0,10	1,50	0,38	0,16
P(AAm/VIm)3	2,00	0,71	8,60	1,40	0,42	0,37	1,30	0,31	0,05

$D: \text{cm}^2 \text{dakika}^{-1}$

4.2. Adsorpsiyon

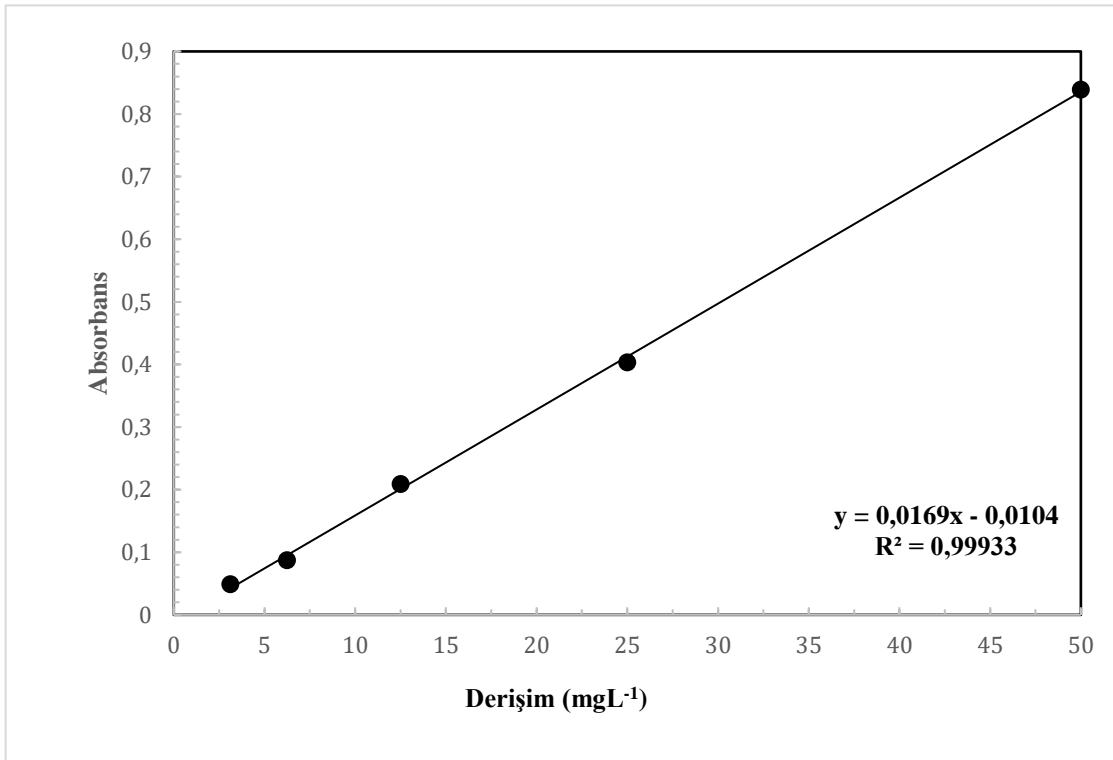
4.2.1. Sulu Boya Çözeltilerinde P(AAm/VIm) Hidrojellerinin Şişme ve Difüzyon Çalışmaları

Bu çalışmada, P(AAm/VIm) hidrojelleri radyasyonla sentezlenmiş ve suda şişme ve suyun kopolimerik hidrojellere difüzyon özelliği farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Asidik pH ortamında su ve sulu boya çözeltisinde en yüksek şişmeye sahip P(AAm/VIm)3 bileşiminde yani VIm'ce en zengin kopolimerik hidrojel yapısının daha fazla miktarda tekstil boyasını adsorplaması amaçlı dimetilsülfat kullanılarak kopolimer zincirlerine kısmi kuaternizasyonla kalıcı pozitif yük kazandırılması amaçlanmıştır.

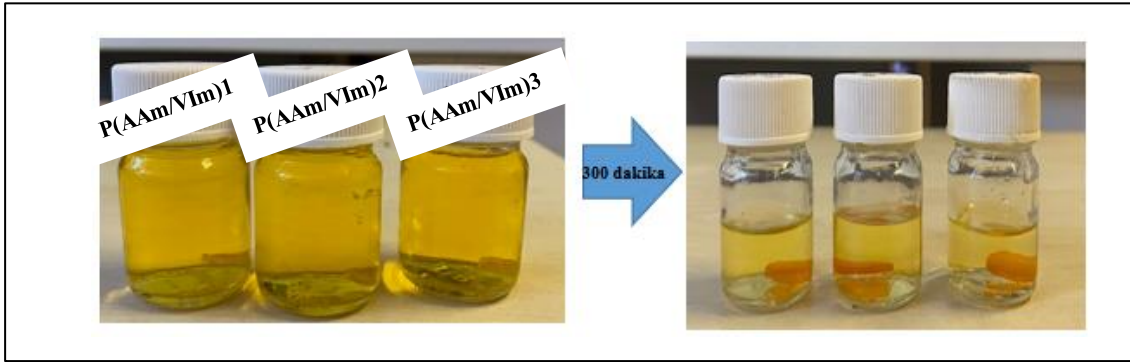
Katyonik yüke sahip P(AAm/VIm) hidrojellerine anyonik boya adsorpsiyonunu daha da artırmak amaçlı kuaternize olmuş ve olmamış yapıların boya adsorpsiyonu amaçlı önce boya çözeltisinde farklı başlangıç derişimlerinde ve farklı pH ortamlarında şişme denemeleri yapılarak optimum adsorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Bu amaçla, pH 2, 7 10' da tekstil boyasının farklı başlangıç derişimlerinde ($2,5-50 \text{ mgL}^{-1}$) şişme ve adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Boyanın kopolimerik hidrojellere difüzyon özelliği ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminde sistem dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boyar madde derişimlerinin belirlenmesi için UV-GB spektrometresi kullanılmıştır. Golden Yellow için kalibrasyon grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir. Kalibrasyon grafiği Golden Yellow için $\lambda_{\max}=417$ nm'de çizilmiştir. Şekil 4.17'de pH 2,7,10 pH'larda $12,5 \text{ mgL}^{-1}$ boya derişimindeki şişme sonuçlarına ait görüntüler verilmiştir. Şekil 4.18'de P(AAm/VIm) hidrojenlerinin kuru, suda ve sulu GY çözeltisindeki görünümleri verilmiştir.

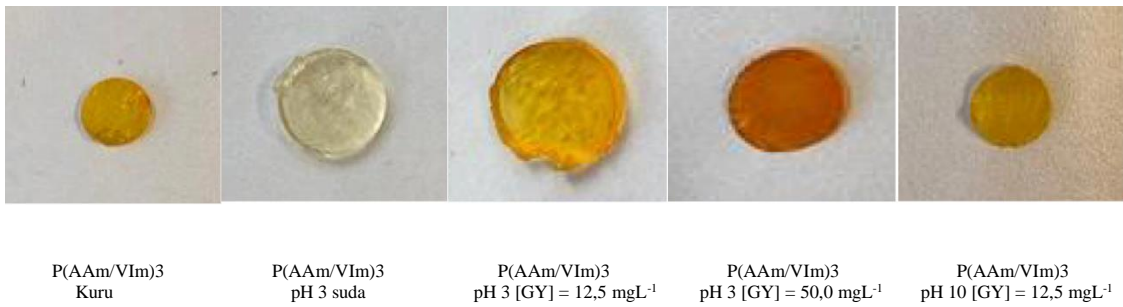
Adsorpsiyon işleminde dengeye ulaştıktan sonra çözeltide kalan boya derişimini belirlemek için UV-GB spektrometresi kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 4.16. Golden Yellow için kalibrasyon grafiği, $\lambda_{\max}=417$ nm.



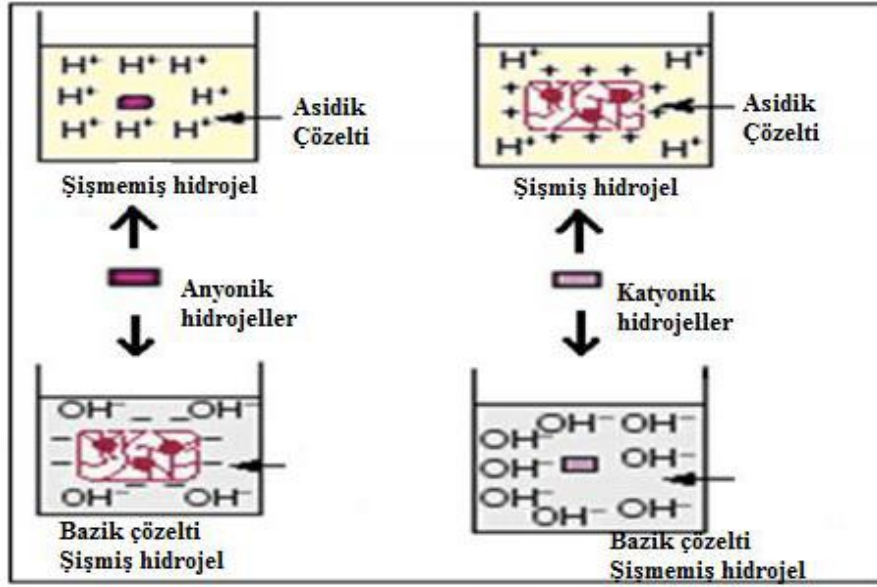
Şekil 4.17. P(AAm/VIm) hidrojenlerinin GY adsorpsiyonundaki etkinliğini gösteren adsorpsiyon öncesi ve sonrası görünümleri. Deney koşulları : $m_{\text{Hidrojel}} = 1,0 \text{ g}$, $[\text{GY}] = 12,5 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{toplam}} = 20 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3,0$.



Şekil 4.18. P(AAm/VIm)3 hidrojeninin kuru, suda pH 3 ve sulu GY çözeltisinde pH 3, 10'da görünümleri.

pH duyarlı hidrojenler; zincir yapılarında pH değişimine karşı duyarlı karboksilik asit veya aminler/amonyum tuzları grupları içerirler [114]. Uygun pH'a sahip sulu ortamda, bu gruplar iyonlaşırlar ve polimer zincirleri üzerinde sabit yükler ortaya çıkar. Zincirler arası elektrostatik itme, hidrojenin şişmesine neden olur [115,116] pH duyarlı

hidrojellerin bu iyonlaşabilme davranışları tersinirdir. İyonlaşma, polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir [117,118]. Anyonik hidrojeller, ilgili fonksiyonel grubun pKa'sının üstündeki pH değerlerinde şişerler. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olur, polimerik ağın pKa'sından daha düşük pH değerlerinde şişme söz konusudur. İyonik hidrojellerin; asidik ve bazik ortamdaki farklı şişme davranışları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

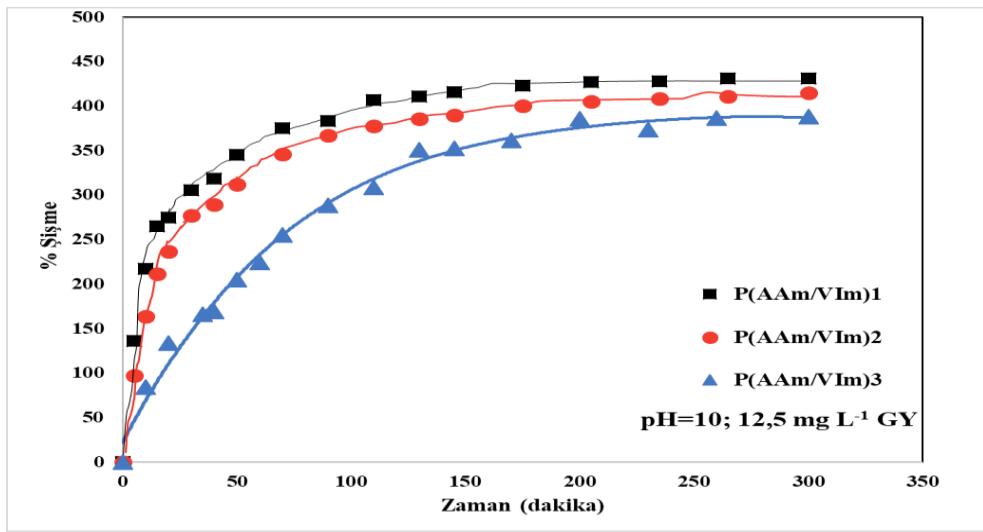
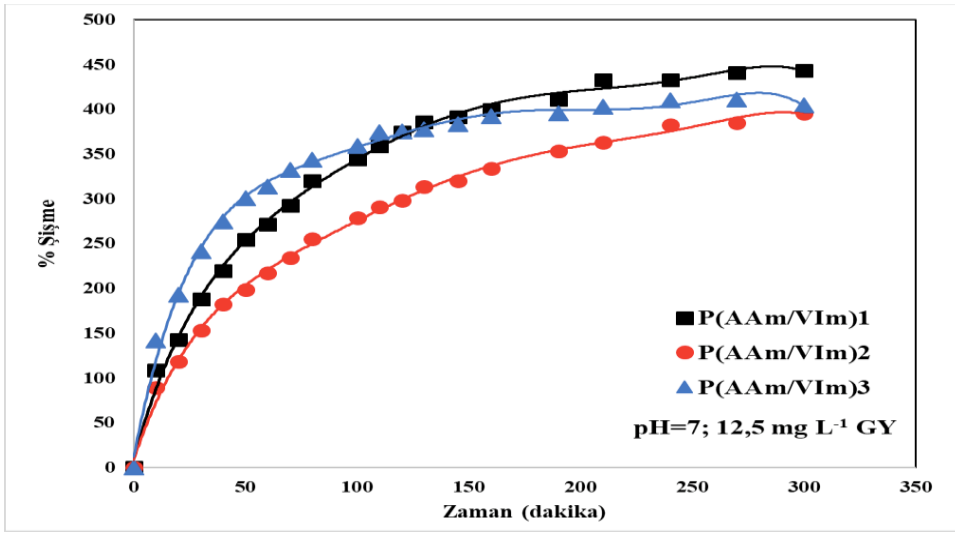
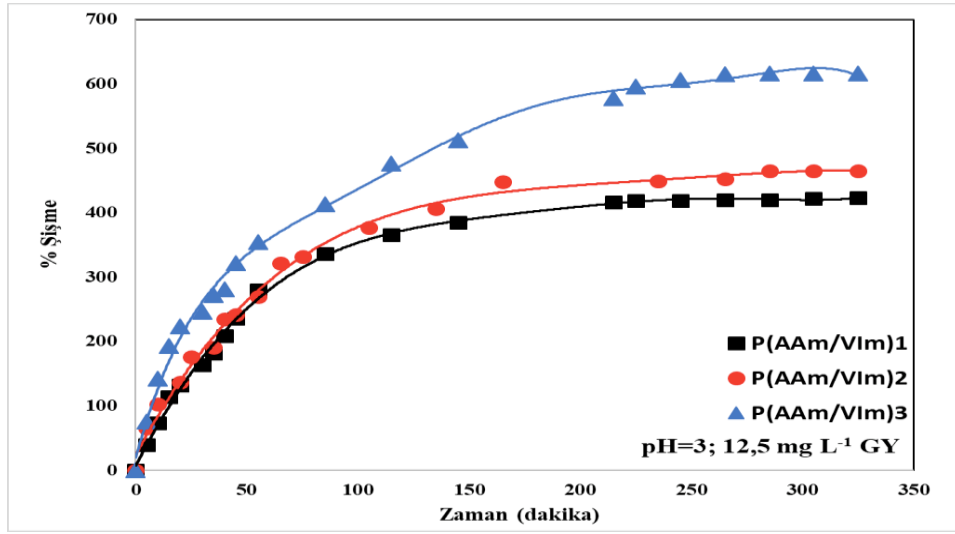


Şekil 4.19. pH duyarlı anyonik ve katyonik hidrojellerin şişmesi [119].

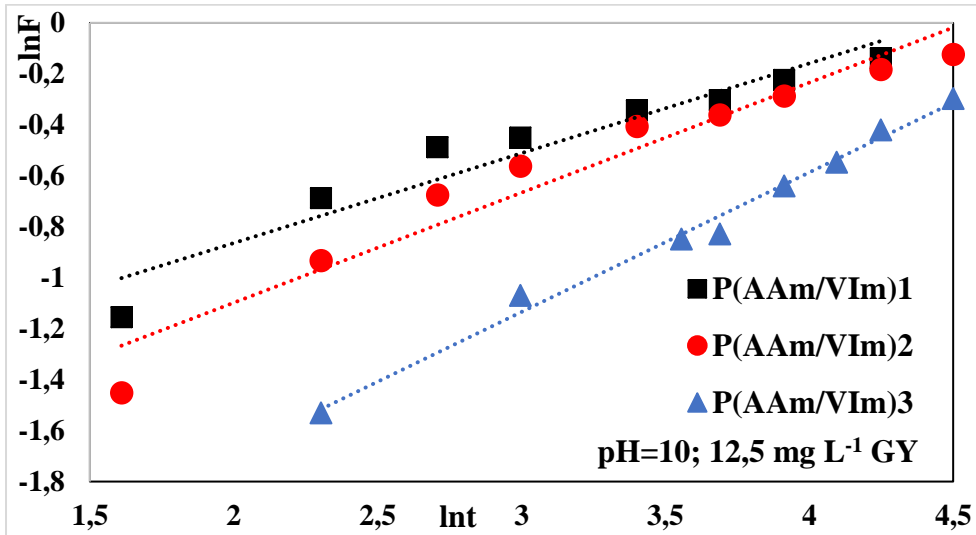
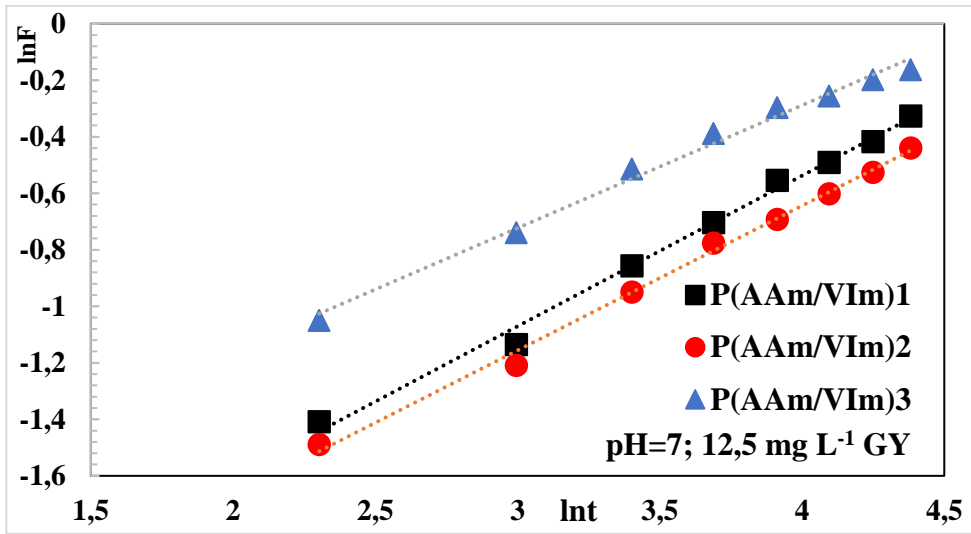
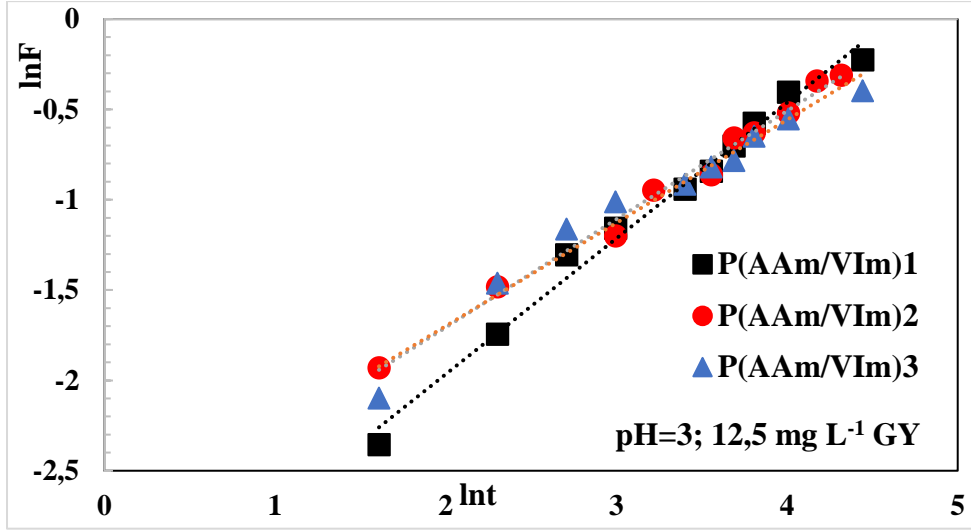
Şekil 4.20 ve 4.21'de P(AAm/VIm)₁, P(AAm/VIm)₂, P(AAm/VIm)₃ hidrojellerine ait farklı pH değerlerinde, 12,5 mgL⁻¹ derişiminde (sadece bu derişim için grafik verilmiştir. 2,5-50 mgL⁻¹ derişim aralığında çalışılmıştır.) sulu GY boya çözeltilerindeki % şişme değerleri, lnF-lnI grafiklerinden (Şekil 4.21) elde edilen doğrunun eğiminden n, kesim noktasından ise k değerleri ve difüzyon sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23, Şekil 4.24'de ise sırasıyla P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY boya çözeltilerindeki şişme davranışına GY boya başlangıç derişimi ve pH, ve kopolimerik hidrojellerdeki VIm içeriğinin etkisi görülmektedir. P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY boya derişimi ile derişiminden en düşük boya derişimi olan 12,5 mgL⁻¹'de P(AAm/VIm)₃ hidrojelinin pH 3 ortamında en yüksek şişme gösterdiği fakat pH 7 ve 10 da ise boya çözeltilerinde şişme değerinin daha düşük olduğu bulunmuştur. pH 3 ortamında pozitif yüklü gruplarla boyadaki negatif yüklü grupların seçimli olarak etkileştiğini ve pH 7 ve 10 da ise yüklü grupların çok daha az olduğu için derişimle daha az şişme gösterdiği şeklinde açıklayabiliriz.

Hidrojellerinde VIm içeriği arttığında sulu GY boya çözeltilisinde asidik pH ortamında % şişme değerleri artmıştır ancak sudaki şişme değerlerinden daha düşüktür. Bu sonuçlara göre, ortam pH'nın düşmesiyle % şişme kapasitesinde artış meydana gelmiştir. Bu durumun nedeni imidazol gruplarında yer alan azotun protonlanma derecesinin artmasıyla polimer zincirleri üzerinde benzer yüklü iyon derişiminin artması nedeniyle, zincirler arasında artan elektrostatik itme kuvveti sonucu su hidrojel içine daha kolay difüzenir ve % şişme kapasitesi artar. Sulu GY boya çözeltilisinde boya bir anyonik boya olup negatif yüklü gruplara sahiptir ve asidik ortamda imidazol gruplarında oluşan protonlanmış azot ile iyonik etkileşmeler oluşturmakta ve boya yapısının hacimli gruplar içermesi sterik etki oluşturduğu için sudaki şişme değerlerine çok yakın şişme değerleri elde edilmiştir. 50 mgL⁻¹ boya derişiminde şişme çalışmalarından sonra hidrojjelerin parçalandığı tespit edilmiş olup çok fazla iyonik etkileşme ve hacimli boya grupları nedeniyle olduğu şeklinde düşünölmüştür. Fiziksel görünömleri incelendiğinde en kararlı yapının 25 ve 12,5 mgL⁻¹ derişimindeki boya çözeltilerinde olduğu görölmüştür. 6,25 ve 2,3 mgL⁻¹ derişimindeki boya çözeltilerindeki şişme ve boya adsorpsiyonu çok hızlı olmakta ancak boyutsal kararlılık içermemesi nedeniyle, pH 3 ortamında en yüksek şişme ve kararlı görünümü nedeniyle ve de P(AAm/VIm)₃ hidrojelinde en fazla VIm içeriği olması sebebiyle kuaternize edilmesi düşünölen hidrojel olarak seçilmesine karar verilmiştir.

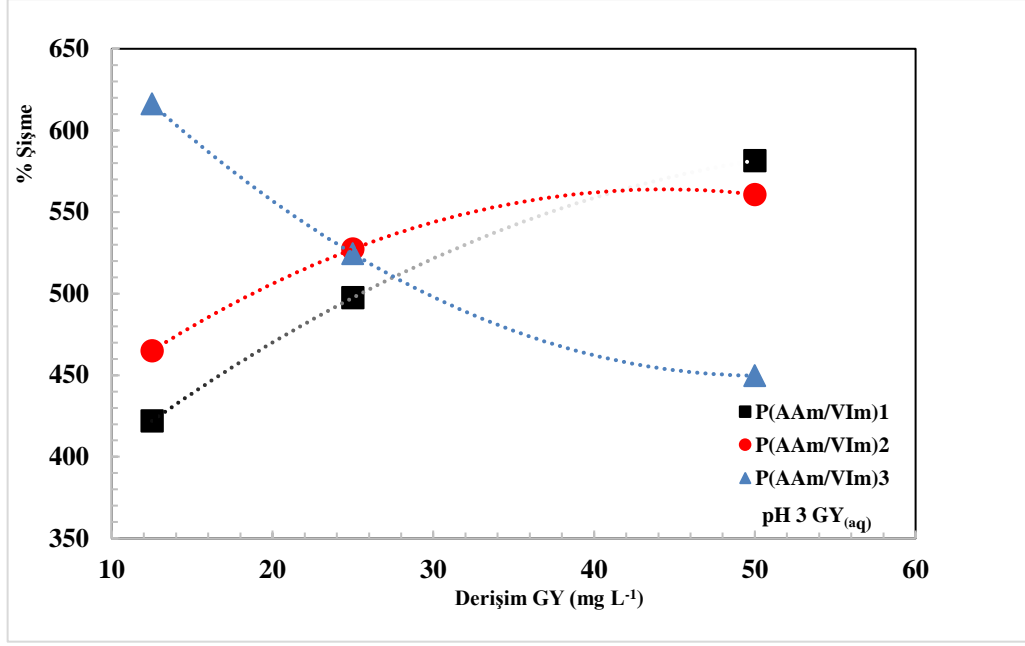
Difüzyon üsteli ve difüzyon katsayısının verildiği Çizelge 4.4'deki sonuçlar bu etkileri doğrular niteliktedir. Farklı sulu GY boya derişimleri için n üsteli 50 mgL⁻¹ ve 25 mgL⁻¹ derişimlerinde birbirine yakın sonuçlar vermiş ve 0,45 ten daha yüksek değerlere sahiptir. Ancak 12,5 mgL⁻¹ derişiminde yani en düşük sulu GY boya derişiminde hem suda şişme hem de difüzyon üsteli değerleri asidik ortamda yani pH 3'de 0,45'ten büyük olmakla birlikte pH 7 ve pH 10 da ise 0,45'den çok daha düşük sayısal değerlere sahiptir. Bu sonuçlar asidik ortamda difüzyonun Fick tipi difüzyon olduğunun kanıtıdır. Difüzyon katsayısı da bu sonuçlara paralel bilgi vermektedir.



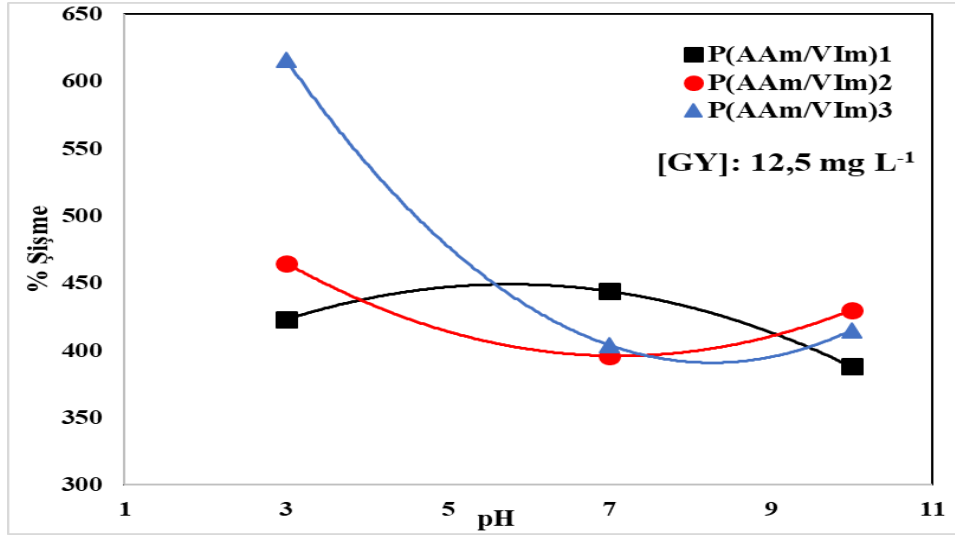
Şekil 4.20. P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY çözeltisindeki şişme davranışına 25 °C'da pH ve hidrojel içeriğinin etkisi.



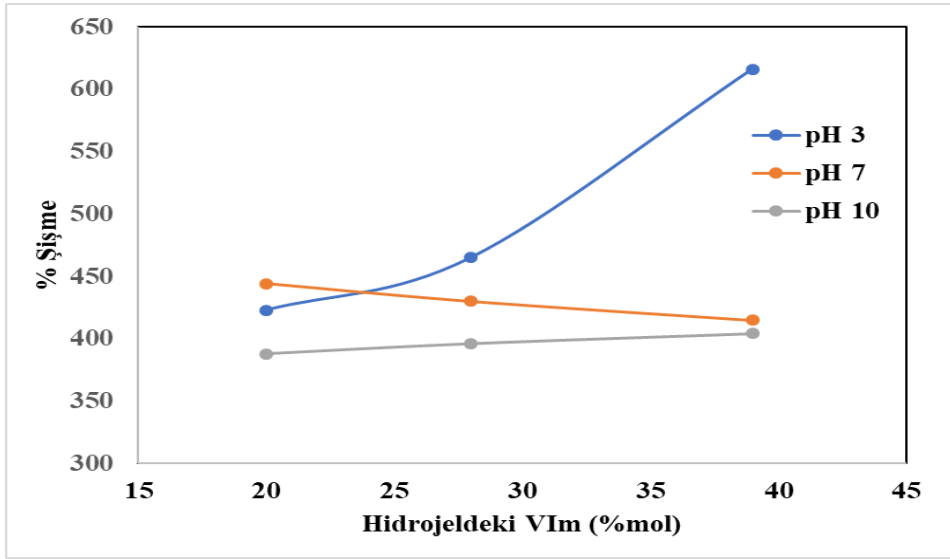
Şekil 4.21. P(AAm/VIm) hidrojenlerinin suda 25 °C ve değişik pH'larda $\ln F$ - $\ln t$ değişimi.



Şekil 4.22. P(AAm/VIm) hidrojjlerinin sulu GY boya çözeltilisinde şişme davranışına başlangıç boya derişiminin etkisi.



Şekil 4.23. P(AAm/VIm) hidrojjlerinin sulu GY boya çözeltilisinde şişme davranışına pH'ın etkisi.



Şekil 4.24. P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY boya çözeltisinde şişme davranışına VIm içeriğinin etkisi.

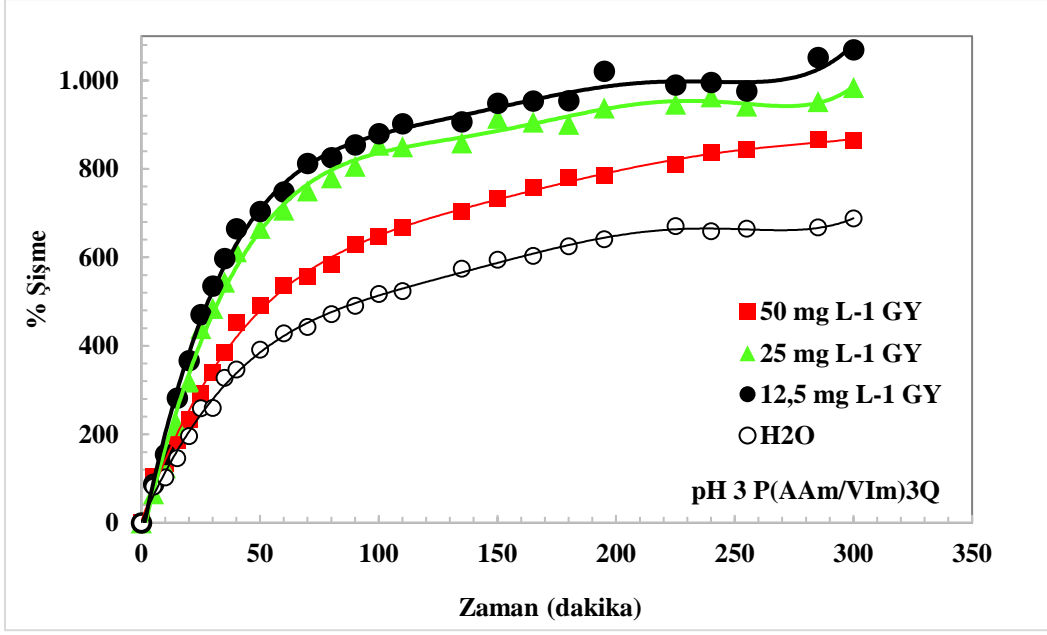
Çizelge 4.4. P(AAm/VIm) hidrojellerinin değişik pH larda su ve sulu GY çözeltisindeki şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.

50 mgL ⁻¹ GY	pH 3			pH 7			pH 10		
	Hidrojel	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n
P(AAm/VIm)1	4,60	0,65	1,17	4,54	0,64	0,89	3,6	0,66	0,69
P(AAm/VIm)2	3,20	0,71	1,27	5,85	0,62	1,12	2,9	0,72	0,97
P(AAm/VIm)3	5,50	0,56	0,55	4,86	0,59	0,54	5,0	0,61	0,70
25 mgL ⁻¹ GY	pH 3			pH 7			pH 10		
	Hidrojel	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n
P(AAm/VIm)1	5,22	0,58	0,31	7,36	0,56	0,77	5,20	0,59	0,04
P(AAm/VIm)2	4,83	0,61	0,84	10,23	0,50	0,53	13,20	0,43	2,01
P(AAm/VIm)3	5,20	0,60	0,85	6,30	0,54	0,46	6,90	0,56	0,89
12,5 mgL ⁻¹ GY	pH 3			pH 7			pH 10		
	Hidrojel	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n
P(AAm/VIm)1	3,11	0,78	0,67	6,93	0,43	0,50	6,22	0,45	0,01
P(AAm/VIm)2	5,83	0,57	0,69	6,78	0,51	0,35	20,83	0,35	0,97
P(AAm/VIm)3	5,47	0,60	0,88	13,18	0,43	0,39	14,06	0,43	2,01
H ₂ O	pH 3			pH 7			pH 10		
	Hidrojel	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n	Dx10 ²	kx10 ²	n
P(AAm/VIm)1	3,0	0,63	5,20	1,70	0,33	0,08	1,60	0,32	0,36
P(AAm/VIm)2	3,0	0,68	5,94	1,60	0,34	0,10	1,50	0,38	0,16
P(AAm/VIm)3	2,0	0,71	8,60	1,40	0,42	0,37	1,30	0,31	0,05

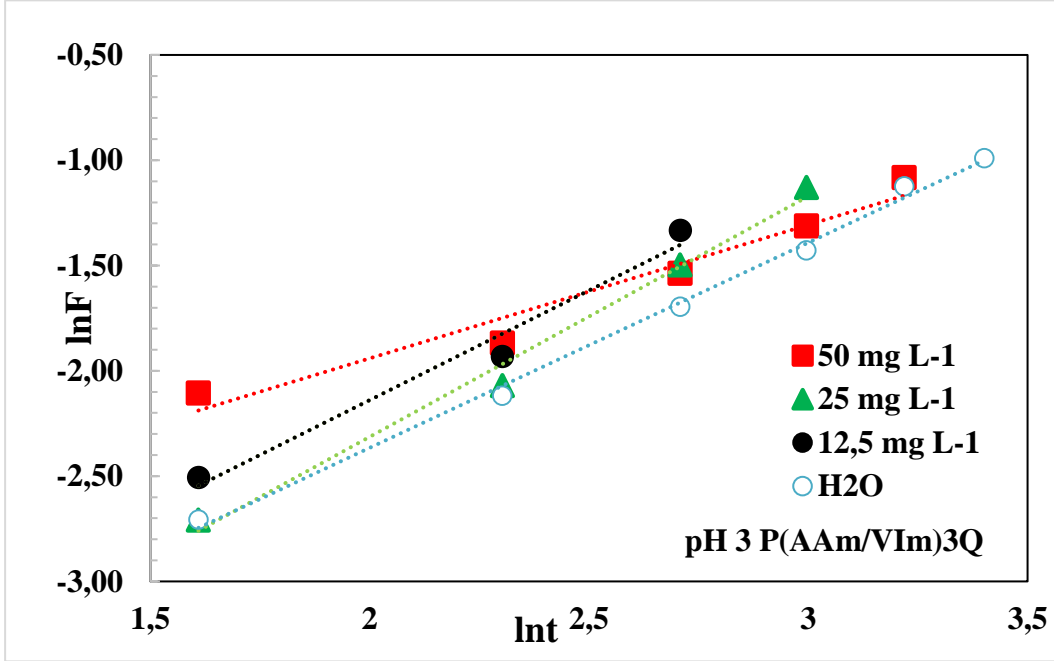
D:cm²dakika⁻¹

4.3.2. Kuaternize P(AAm/VIM)3Q Hidrojellerinin Su ve Sulu GY Boya Çözeltilerindeki Şişme Çalışmaları

P(AAm/VIm) kopolimerik hidrojellerin değişik derişimli sulu GY boya çözeltilerindeki şişme çalışmaları sonucunda, boya adsorplamış ve şişmiş hidrojellerin fiziksel görünümünden şişme ve adsorpsiyon sonucunda en kararlı yapının 25 ve 12,5 mgL⁻¹ derişimindeki boya çözeltilerinde olduğu görülmüştür. 6,25 ve 2,3 mgL⁻¹ derişimindeki boya çözeltilerindeki şişme ve boya adsorpsiyonu çok hızlı olduğu için ancak boyutsal kararlılık içermemesi nedeniyle, pH 3 ortamında en yüksek şişme ve kararlı görünümünden dolayı ve de P(AAm/VIm)3 hidrojeline en fazla VIm içeriği olması yani kuaternize edilebilir miktarı en fazla olabileceği sebebiyle kuaternize edilmesi düşünülen hidrojel olarak seçilmesine karar verilmiştir. Kuaternize P(AAm/VIm)3 hidrojeli tez çalışmasında P(AAm/VIm)3Q olarak isimlendirilmiş ve kısaltılmıştır. P(AAm/VIm)3Q kuaternize kopolimerik hidrojeli pH 3'de değişik sulu GY boya çözeltilerindeki şişme çalışmaları sonucu Şekil 4.25'de verilmiştir. Boya derişimi ile % şişmenin artması beklenirken derişimle % şişme değerlerinin daha düşük olduğu fakat su ve sulu boya çözeltilerindeki % şişme değerlerinden yaklaşık 2 katı kadar yani yüzde yüz arttığı kısmi kuaternize olmuş kopolimerik hidrojel yapısından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında bu % şişme değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. AAm/VIm monomer karışımlarından gama radyasyonu kullanılarak elde edilen kopolimerik hidrojellerin çok daha yüksek çapraz bağlanmaya sahip olduğu yönünde yorumlanmıştır. Şekil 4.26'da ise P(AAm/VIm)3Q hidrojellerinin su ve sulu GY boya çözeltilerinde 25 °C ve pH 3'de değişik sulu GY boya derişimlerinde lnF-lnt derişimi verilmiştir. Bu grafikten n difüzyon üsteli, difüzyon katsayısı k ve D difüzyon üsteli hesaplanmış ve kıyaslamalı olarak Çizelge 4.5'de sonuçlar toplu olarak verilmiştir. n 0,45 den büyük olup difüzyonun Fick tipi olmayan difüzyonla gerçekleştiğini göstermektedir. D difüzyon katsayısı ise P(AAm/VIm)3Q kopolimerik hidrojeline değişik sulu GY boya çözeltilerinden boya ve su difüzyonunun derişimle değiştiğini, difüzyon katsayısının değişik boya derişimlerinde artıp azaldığını ve fiziksel olarak şişme ve adsorpsiyondan sonra en kararlı olan kısmi kuaternize olmuş kopolimerik hidrojelde yaklaşık aynı olduğunu söyleyebiliriz. Bunun nedeninin optimum derişim olduğunu ve sabit kuaterner grup üzerindeki pozitif yüklü gruplarla boya üzerindeki negatif yüklü grupların elektrostatik etkileşimde belli bir sınırlamaya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. P(AAm/VIm)3Q hidrojellerinin su ve sulu GY çözeltisindeki şişme davranışına 25 °C 'da pH 3'te başlangıç boya derişiminin etkisi.



Şekil 4.26. P(AAm/VIm)3Q hidrojellerinin su ve sulu GY boya çözeltisinde 25 °C ve pH 3'te değişik sulu GY boya derişimlerinde lnF-lnI değişimi.

Çizelge 4.5. P(AAm/VIm)3Q hidrojelinin pH 3’de suda ve sulu GY boya çözeltilerindeki şişme ve difüzyon parametrelerinin değişimi.

P(AAm/VIm)3Q [GY] (mg L ⁻¹)	pH 3		
	kx10 ²	n	Dx10 ²
50	4,00	0,63	0,72
25	1,00	1,14	5,39
12,5	1,50	1,04	4,67
6,25	3,14	1,74	1,50
H ₂ O	1,34	0,97	2,93
P(AAm/VIm)3 pH 3 suda	2,00	0,71	8,60

D:cm²dakika⁻¹

4.3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi ve Optimizasyonu

-Adsorpsiyon çalışmalarında ve adsorpsiyon kapasitesinde önemli parametrelerden biri **temas süresidir**. Süre deneyleri 0,5 g/20 mL hidrojel kullanılarak 2,5-50 mgL⁻¹ GY boya derişimlerinde 400 rpm karıştırma hızında, laboratuvar ortam sıcaklığında ve değişikli çözelti pH’larında (pH 3,7,10) gerçekleştirilmiştir. 200 dakika sonunda 2,5, 6,25 mgL⁻¹ düşük derişimlerde adsorsiyon hızlı bir şekilde artmış ve bu süreden sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamış, ancak 12,5, 25, 50 mgL⁻¹ yüksek derişimlerde ise yaklaşık 300 dakikadan sonra dengeye ulaşmıştır. Bu sonuçlardan sonra şişme ve adsorpsiyon çalışmaları 350 dakika boyunca takip edilmiştir.

-Adsorpsiyona **hidrojel miktarının** etkisi incelenmemiştir, hidrojellerden 1 tanesi yaklaşık 0,5 g olması nedeniyle tüm çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

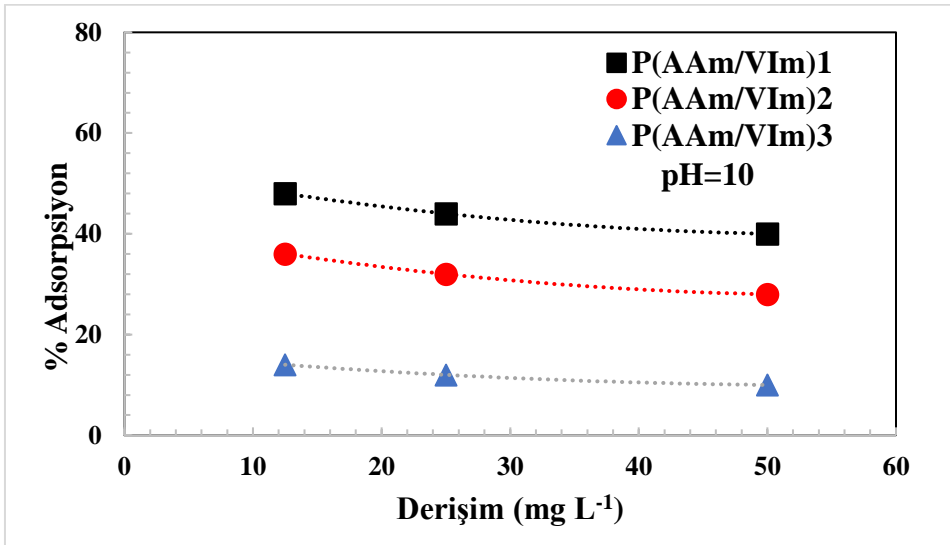
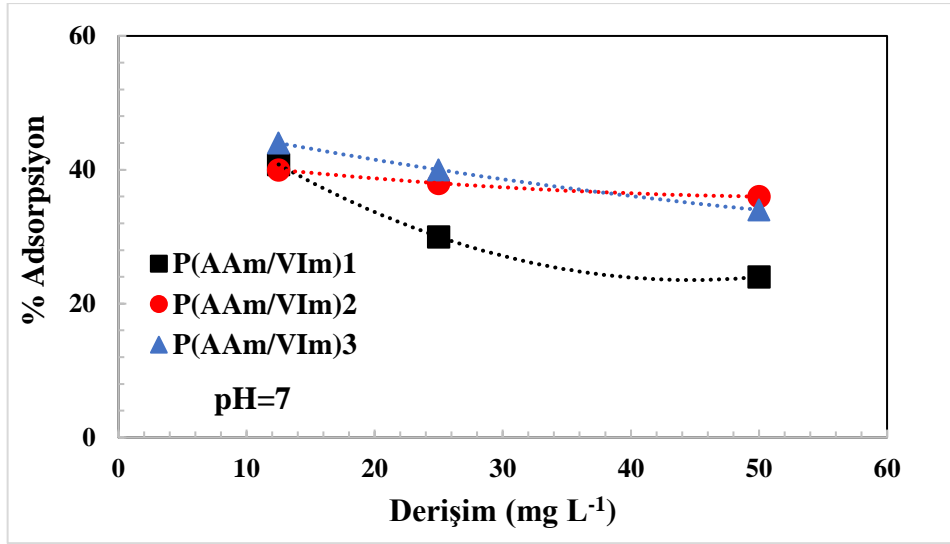
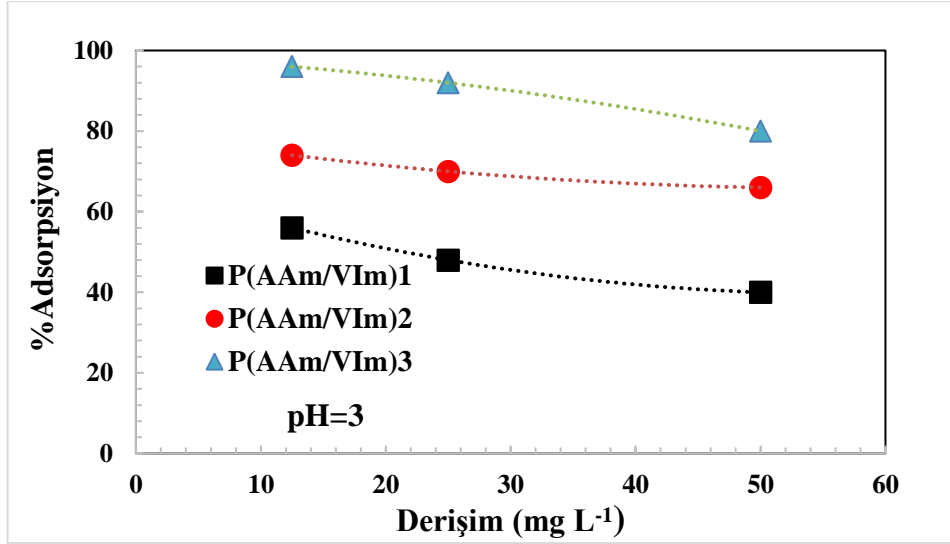
-Adsorpsiyona **karıştırma hızının** etkisi de incelenmemiştir, tüm adsorpsiyon çalışmaları 400 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

-GY **boya başlangıç derişimi** ile % adsorpsiyonun değişimi 2,5-50 mgL⁻¹ GY boya başlangıç derişim aralığında, 400 rpm karıştırma hızında, laboratuvar ortam sıcaklığında ve çözelti pH’ı 3,7 ve 10 değerlerinde 300 dakika boyunca adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.27’de verilmiştir. Başlangıç boya derişimi arttıkça % adsorpsiyon azalmıştır. 0,5 g/20 mL hidrojel miktarında 12,5 mgL⁻¹ boya derişiminde pH 3 ortamında %96 adsorpsiyon gerçekleşmiştir. 2,5 ve 6,25 mgL⁻¹ başlangıç boya derişiminde adsorpsiyon ve % şişme değerleri çok hızlı meydana gelmiş fakat hidrojellerde 300 dakika sonunda parçalanma olmuştur. Daha yüksek başlangıç derişimi

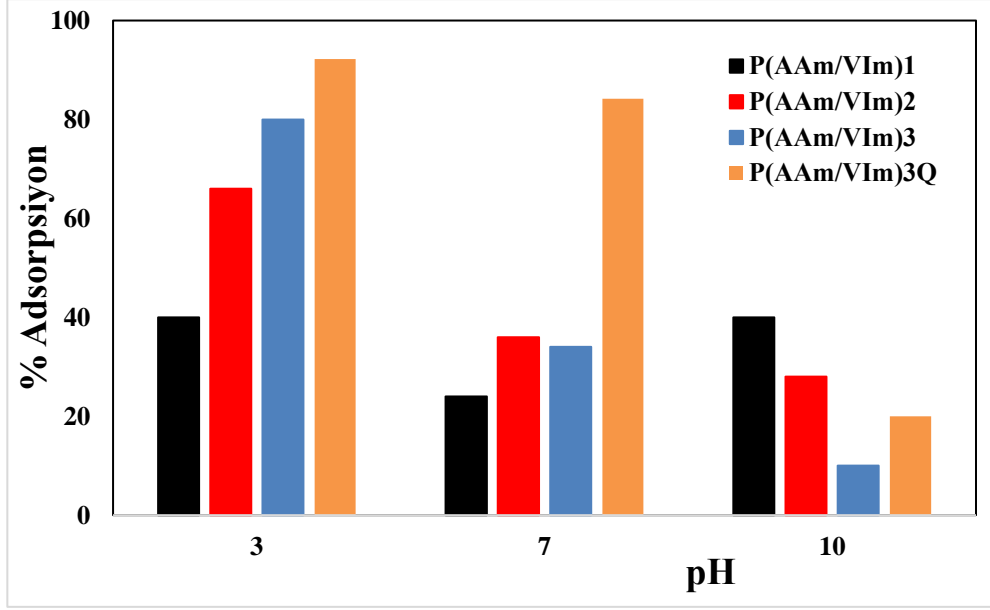
ile yapılan çalışmalarda ise % adsorpsiyon ve % şişme değerleri asidik pH 3 ortamında daha düşük değerler bulunmuştur. pH 7 ve 10 durumunda ise % adsorpsiyon ve % şişme değerleri pH 3 ortamına göre çok daha düşük değerlerle sonuçlanmıştır.

-Çözelti pH'ına bağlı olarak, adsorbent ve adsorplanan maddelerin yük şiddetleri ve dolayısıyla elektrostatik etkileşimleri değişeceğinden, ortam pH'nın adsorpsiyon üzerinde etkisi çok büyüktür. Bu nedenle P(AAm/VIm) kopolimerik hidrojellerin farklı pH'lardaki anyonik boya adsorpsiyonunu incelemek için pH 3,7,10 ortamlarında şişme ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır ve % adsorpsiyon değerleri Şekil 4.27'de görülmektedir. P(AAm/VIm)'nin en yüksek % şişme değeri pH 3'de olmuştur. pH 7 ve 10 durumunda ise % adsorpsiyon ve % şişme değerleri pH 3 ortamına göre çok daha düşük değerlerle sonuçlanmıştır. Adsorpsiyon işlemleri gerçek ortam koşullarında yapılması gerektiğinden tüm pH değerlerinde çalışmalar yapılmış ancak % adsorpsiyon ve boya gideriminde ve adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulmasında sadece pH 3 ortamında elde edilen veriler değerlendirilmiştir. % Şişme sonuçlarına benzer olarak, ortam pH değerinin artması ile % adsorpsiyonun azaldığı görülmektedir. % Adsorpsiyon değerlerinin kopolimerik % şişme değerleri ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. Ortam asitliğinin kopolimerik hidrojelin imidazol grubu üzerinde bulunan azot atomları protonlanarak ve kuaternize edilerek adsorbentın pozitif yük yoğunluğu artmaktadır. Pozitif yüklü adsorbent ile boya yapısında bulunan negatif yüklü sülfonat grupları arasında elektrostatik etkileşmeler neticesinde azalan pH ile % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Optimize koşullarda ve P(AAm/VIm) hidrojellerinin ve P(AAm/VIm)3Q hidrojelinin sulu GY boya çözeltisinden % boya adsorpsiyonuna pH ve VIm içeriğinin etkisi Şekil 4.28'de verilmiştir. Kısmi kuaternize edilen kopolimerik hidrojellerde en yüksek % adsorpsiyon ve % boya giderimi değerleri elde edilmiş ve sonuçların yukarıdaki ayrıntıları ile açıklanan neden sonuç alakası ispatlanmış durumdadır.



Şekil 4.27. P(AAm/VIm) hidrojellerinin sulu GY boya çözeltisinden % boya adsorpsiyonuna başlangıç boya derişimi etkisi.



Şekil 4.28. P(AAm/VIm) hidrojenlerinin ve P(AAm/VIm)3Q hidrojeninin sulu GY boya çözeltisinden % boya adsorpsiyonuna pH ve VIm içeriğinin etkisi.

4.3.4. Şişme ve Adsorpsiyon Kinetiği

Hidrojenlerin dinamik şişme süreçleri, genellikle yalancı ikinci-dereceden kinetik (Schott'un yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli) ile modellenir [50]. Su ve sulu boya çözeltisindeki şişme ve adsorpsiyon hızını belirleyen şişme ve adsorpsiyon hız sabiti k_s , başlangıç şişme hızı r_0 ve teorik denge şişme oranı S_{mak} , teorik adsorpsiyon oranı q_{mak} , $t/S-t$ grafikleri çizilerek elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları yardımıyla hesaplanır. Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır;

$$dS/dt = k_s(S_{mak} - S)^2 \quad (\text{Eşitlik 4.1.})$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte

- dS/dt : şişme/adsorpsiyon hızını,
- S_{mak} : jelin denge anındaki (t_{den}) şişme/adsorpsiyon değerini,
- S : t anındaki şişme/adsorpsiyon değerini
- k_s : şişme/adsorpsiyon hız sabitini

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

$$t/S=A+Bt$$

(Eşitlik 4.2.)

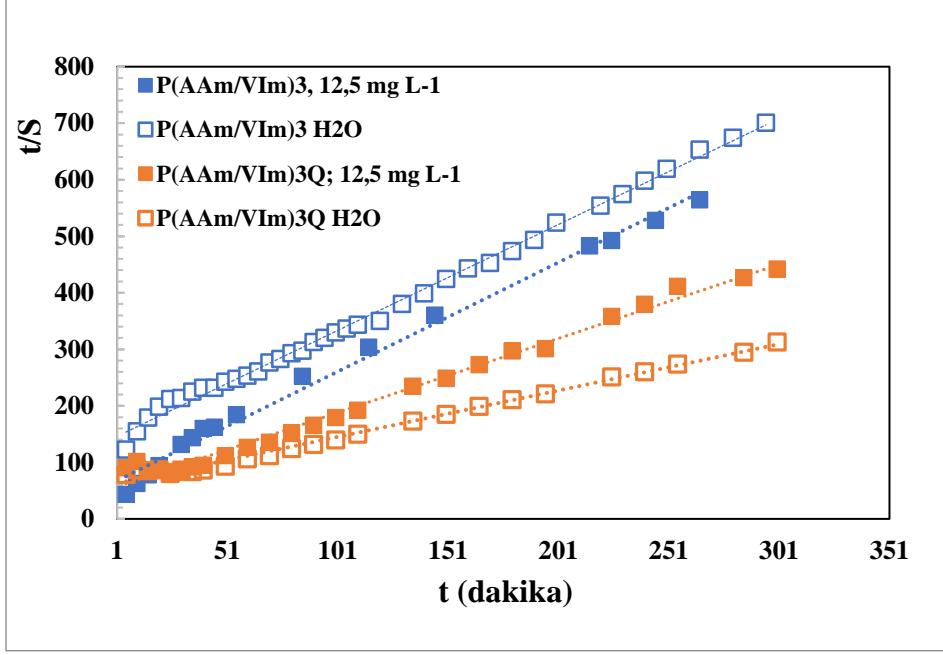
eşitliği elde edilir. Eşitlikte

$$A : 1/ k_s S_{mak}^2$$

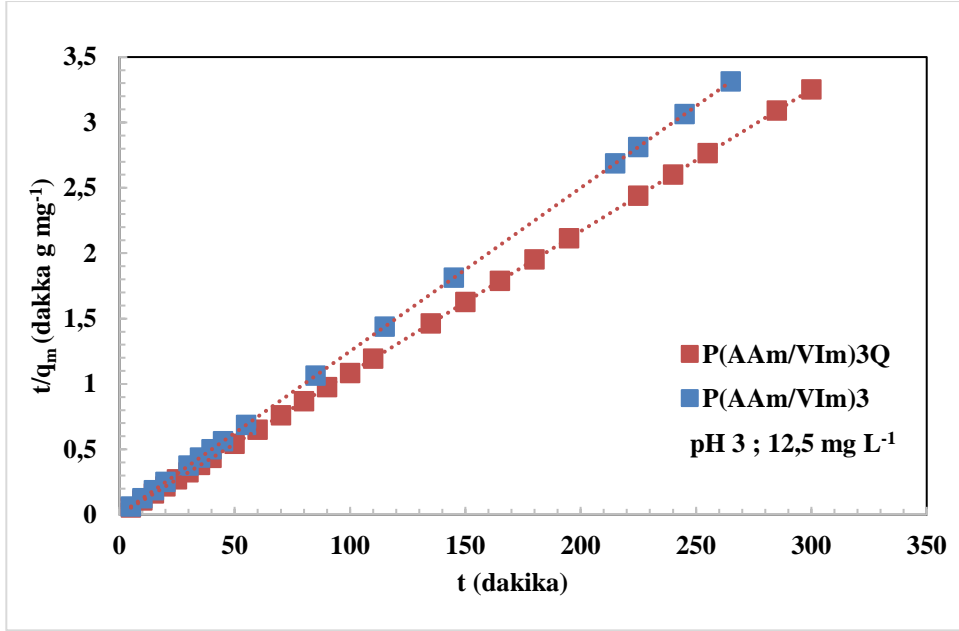
$1/r_o$: başlangıç şişme/adsorpsiyon hızının tersi

B : $1/S_{mak}$ ise en büyük şişme değerinin tersidir.

Şişme deneyleri, çapraz bağlı polimer sistemler için oldukça önemli bilgiler sağlamakta ve polimer karakteristiğine ilişkin kritik bazı parametreler bu deneyler sonucunda belirlenebilmektedir. Sentezlenen hidrojellerin su ve sulu boya çözeltisinden boya adsorplama davranışı üzerine fonksiyonel monomer türünün ve kuaternizasyonun etkisini incelemek için pH 3,0'de ve 25°C'de dinamik şişme ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. t/S-t grafikleri pH 3 ve 25°C'da su ve 12,5 mgL⁻¹ derişimindeki GY boya çözeltisindeki şişme çalışmalarından elde edilen verilerle şişme kinetiği oluşturulmuş, adsorpsiyon kinetiği ise yapılan adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerle oluşturulmuş ve ilgili şişme ve adsorpsiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. t/S-t grafiklerinden (Şekil 4.29 ve 4.30) elde edilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları yardımıyla hesaplanan şişme ve adsorpsiyon kinetik parametreleri ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde Eşitlik 4.1 ve 4.2'de şişme değerleri yerine adsorpsiyon kapasitesinin kullanılmıştır. Çizelgeden de görüldüğü gibi P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q için su, sulu boya çözeltilerindeki şişme parametreleri ile sulu GY boya çözeltisinden boya adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler kısmi kuaternize olmuş P(AAm/VIm)3Q hidrojel için kuaternize olmamış hidrojele göre yaklaşık iki katına çıkmıştır. Özellikle adsorpsiyon kapasitesi adsorplama kinetik parametreleri sayısal değer olarak çok yüksektir. Cabot ve arkadaşları 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada PVIm için pKa değerini 4,9 olarak belirlemişlerdir. Bu değer altındaki pH değerlerinde imidazol azotu protonlanmakta ve bu durum pH değerinin düşmesiyle daha da baskın hale gelmektedir. Polimer zincirlerindeki pozitif yük yoğunluğunun artması, aynı zamanda komşu imidazolyum grupları arasındaki elektrostatik itmenin de artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak polimer zincirleri arasındaki itme etkileşimleri suyun ve de optimum boya derişiminde hidrojel içerisinde difüzyonunu kolaylaştırmakta ve jel daha da şişmekte ve boya adsorpsiyonu için daha seçici hale gelmektedir.



Şekil 4.29. P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q hidrojenlerinin su ve sulu GY boya çözeltisindeki şişme kinetiği. pH 3, [GY]: 12,5 mgL⁻¹, 25 C°.



Şekil 4.30. P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q hidrojenlerinin adsorpsiyon kinetiği. pH 3, [GY]: 12,5 mgL⁻¹, 25 C°.

Çizelge 4.6. P(AAm/VIm)3 ve P(AAm/VIm)3Q hidrojel­leri için pH 3 ve 25C°’da su ve 12,5 mgL⁻¹ derişimindeki sulu boya çözeltisindeki şişme ve adsorpsiyon kinetiği ile ilgili parametreler.

Hidrojel	H ₂ O ; pH 3			[GY]:12,5 mg L ⁻¹ ; pH 3			[GY]:12,5 mg L ⁻¹ ; pH 3		
	k _s	r _o	S _{mak} x10 ⁻³	k _s	r _o	S _{mak} x10 ⁻³	k _s	r _o	q _{mak}
P(AAm/VIm)3	0,024	0,012	0,564	0,029	0,005	518	1,208	1,680	80,000
P(AAm/VIm)3Q	0,031	0,074	0,618	0,031	0,014	1263	2,900	3,270	96,200

r_o : (mg_{H2O}/g_{Hidrojel})
k_s : (g_{Hidrojel}/mg_{H2O})/dakika
S_{mak} : (mg_{H2O}/g_{Hidrojel})

r_o : (mg_{GY}/g_{Hidrojel})
k_s : (g_{Hidrojel}/mg_{GY})/dakika
q_{mak} : (mg_{GY}/g_{Hidrojel})

4.3.5. Adsorpsiyon izoterm­lerinin oluşturulması

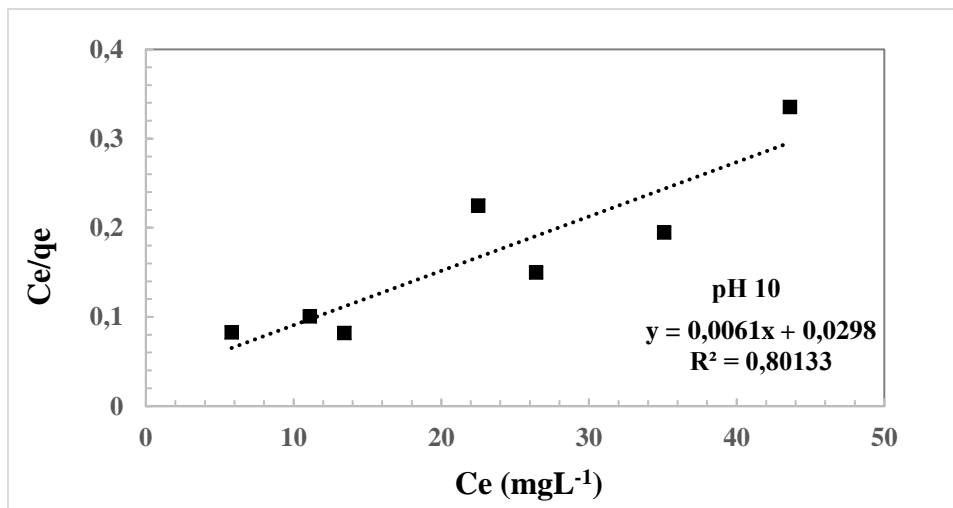
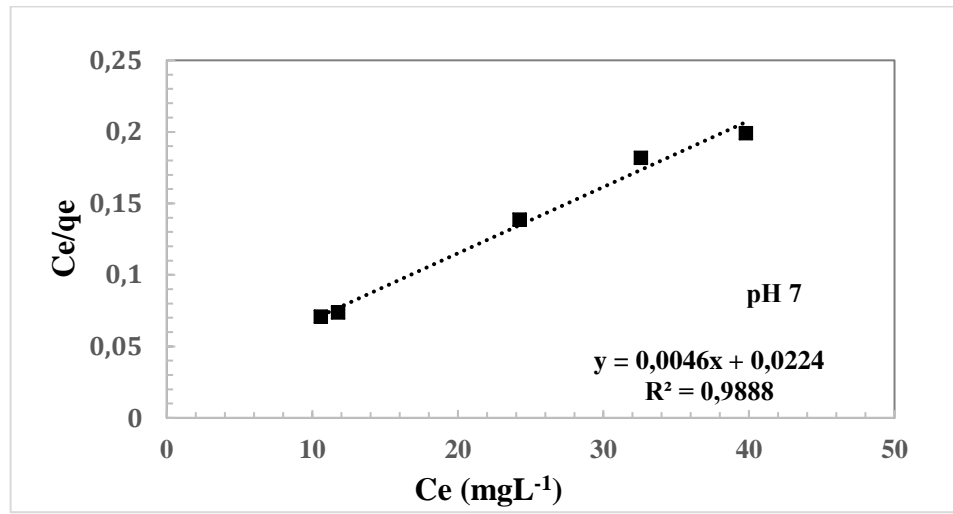
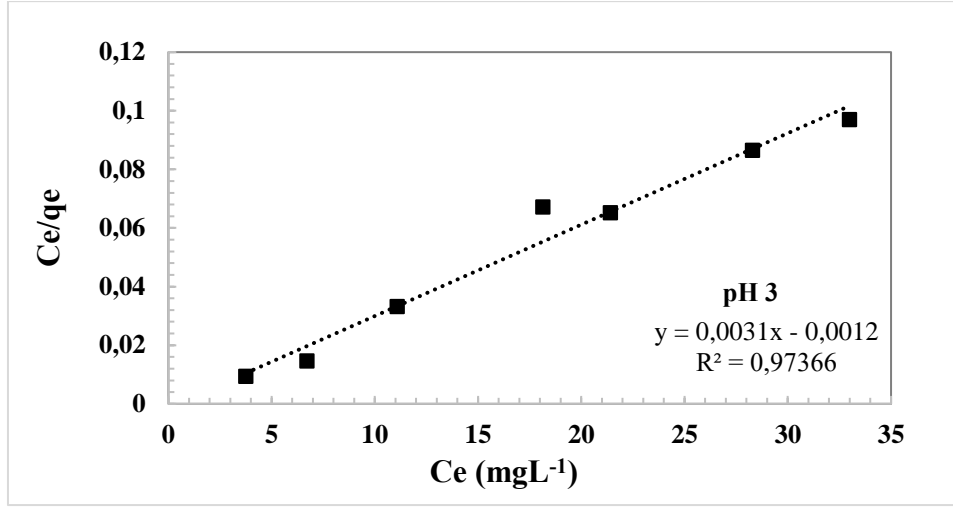
Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki denge durumu adsorpsiyon izoterm­leri ile ifade edilir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm­lerine ait eşitliklerden yola çıkılarak izoterm­ler oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Freundlich izotermi için; ln Ce’e karşı ln qe ve Dubinin-Radushkevich izotermi için lnqe’e karşı ε² değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regrasyon katsayılarının Langmuir izotermi için çizilen grafiğin regrasyon katsayısından daha küçük olması adsorbent yüzeyine GY boyar maddesinin adsorpsiyonunun Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm­lerine uygun olmadığını göstermektedir.

P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojel­i için pH 3,7,10 ortamında Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri için sırasıyla Şekil 4.29-4.31’de, P(AAm/VIm)2 kopolimerik hidrojel­i için pH 3, 7, 10 ortamında sırasıyla Şekil 4.32-4.34’de, P(AAm/VIm)3 kopolimerik hidrojel­i için pH 3, 7, 10 ortamında sırasıyla Şekil 4.35-4.37’de ve P(AAm/VIm)3Q için pH 3’de sırasıyla Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri Şekil 4.38’de verilmiştir. Bu izoterm­lere ait parametreler için elde edilen değerler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

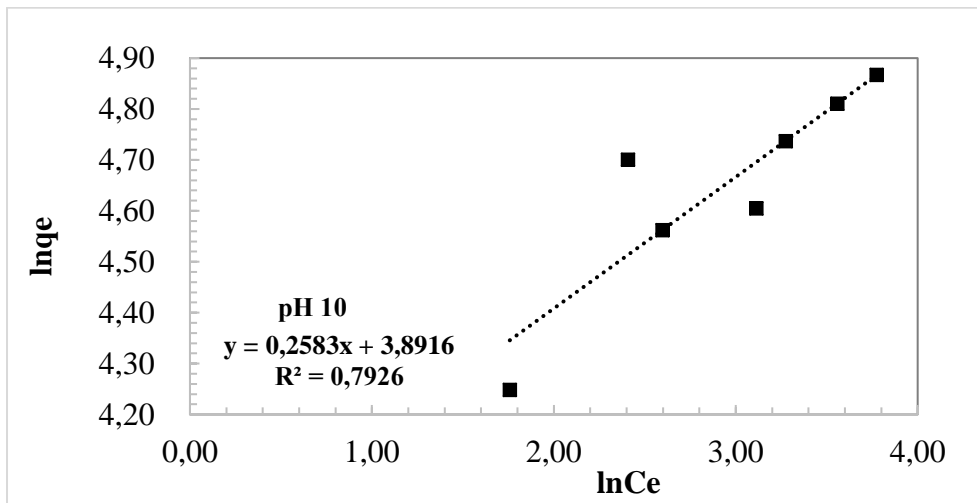
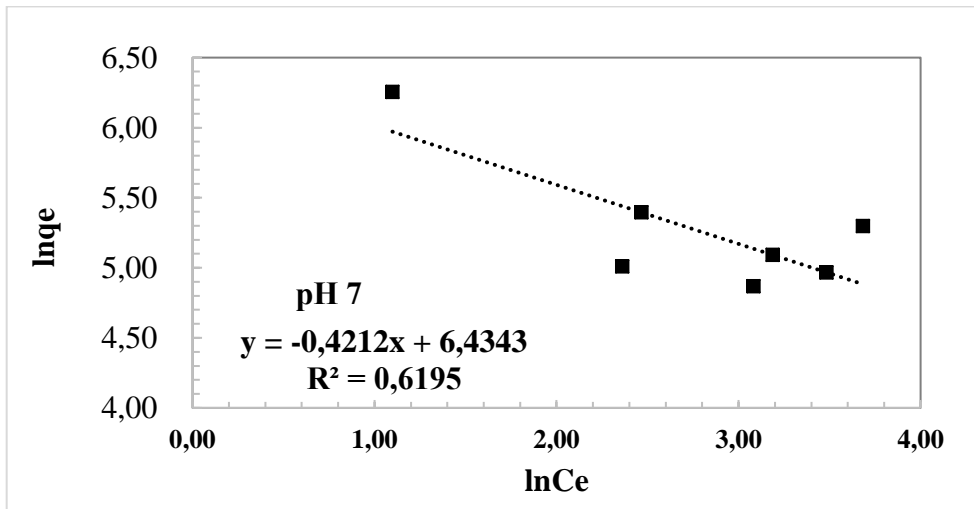
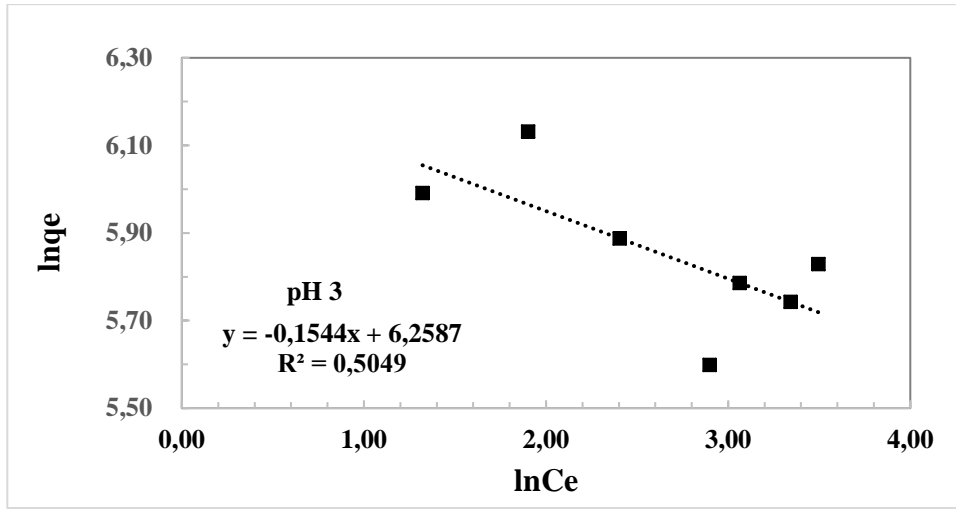
Langmuir izoterm­leri için Ce/qe-Ce grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen

doğrunun regrasyon katsayısı $P(AAm/VIm)_1$, $P(AAm/VIm)_2$, $P(AAm/VIm)_3$ ve $P(AAm/VIm)_3Q$ kopolimerik hidrojel ve kısmi kuaternize kopolimerik hidrojel için pH 3, 7, 10 ortamlarında 0,91-0,99 arasında bulunmuştur. $P(AAm/VIm)_3$ için pH 3, 7,10 ortamlarında Dubinin-Radushkevich izotermi için regrasyon katsayıları da 0,91-0,99 olarak bulunmuştur ve elde edilen değerlerin bir doğru denklemi vermesi GY boyar maddesinin adsorpsiyonunun Langmuir ve $P(AAm/VIm)_3$ için hem Langmuir hem de Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir. $P(AAm/VIm)_3Q$ kopolimerik hidrojel için pH 3 ortamında oluşturulan adsorpsiyon izotermi ve ilgili büyüklükler de hesaplanmıştır ve Langmuir ve Freundlich izotermiğinde regrasyon katsayısı 0,99 olarak bulunmuş olup $P(AAm/VIm)_3Q$ 'e pH 3 ortamında GY boya adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uygun olarak gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

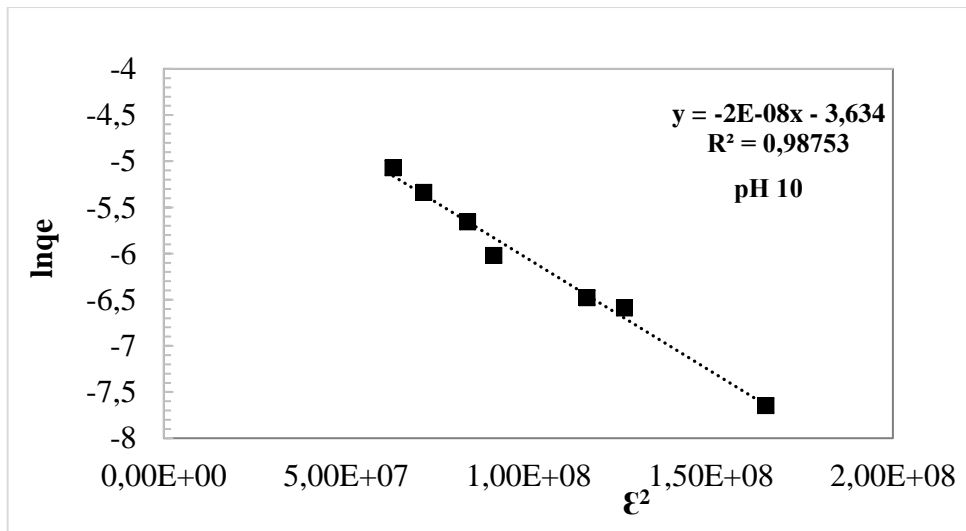
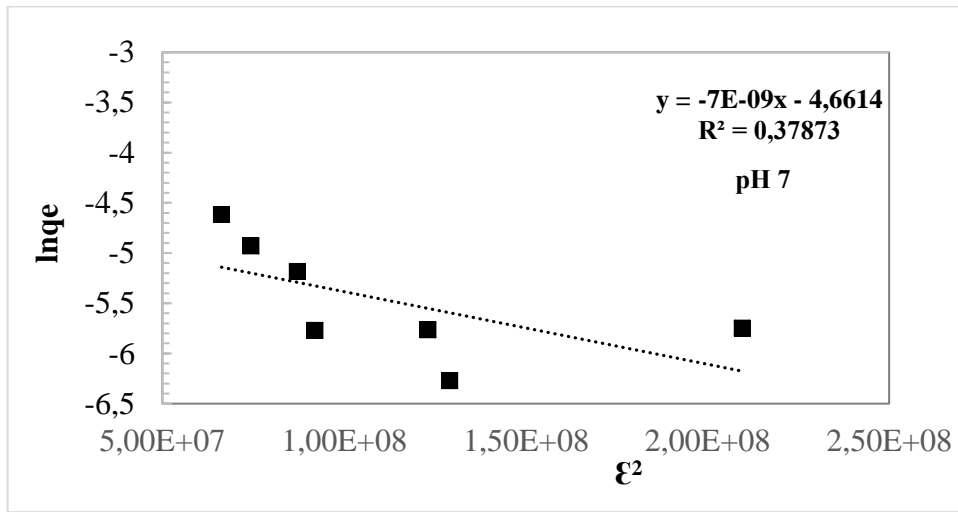
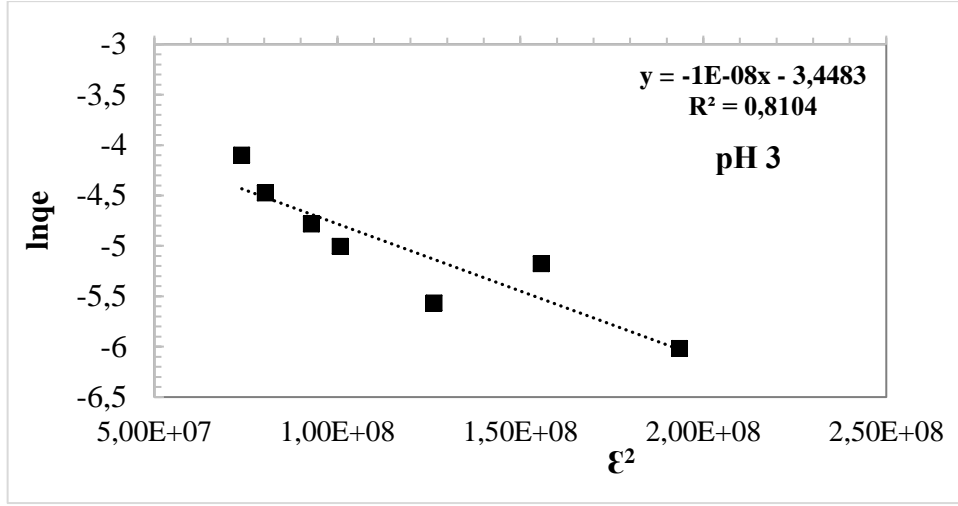
Adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında, Langmuir izoterm modeli grafiğinde regrasyon katsayısı değeri tüm kopolimerik hidrojel ve kuaternize olmuş kopolimerik hidrojel için daha yüksek olduğundan dolayı GY boyasının $P(AAm/VIm)$ hidrojel ve kısmi kuaternize olmuş kopolimerik hidrojele adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu durum hidrojel yüzeyinde adsorpsiyon tabakasının homojen olduğunun ispatıdır. Ancak $P(AAm/VIm)_3$ adsorbentine boya adsorpsiyonu pH 3,7,10 ortamında hem Langmuir hemde Dubinin--Radushkevich izoterm modeline uygun olması adsorbent yüzeyinde homojen adsorpsiyon tabakasının oluştuğunu ifade ederken Dubinin—Radushkevich izotermine uygun olarak adsorpsiyonun gerçekleşmesi durumunda maksimum adsorbans değerinin Langmuir izotermine göre düşük olması nedeniyle adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun yürüdüğünü açıklamaktadır. $P(AAm/VIm)_3Q$ adsorbentimiz içinde benzer durum sözkonusudur.



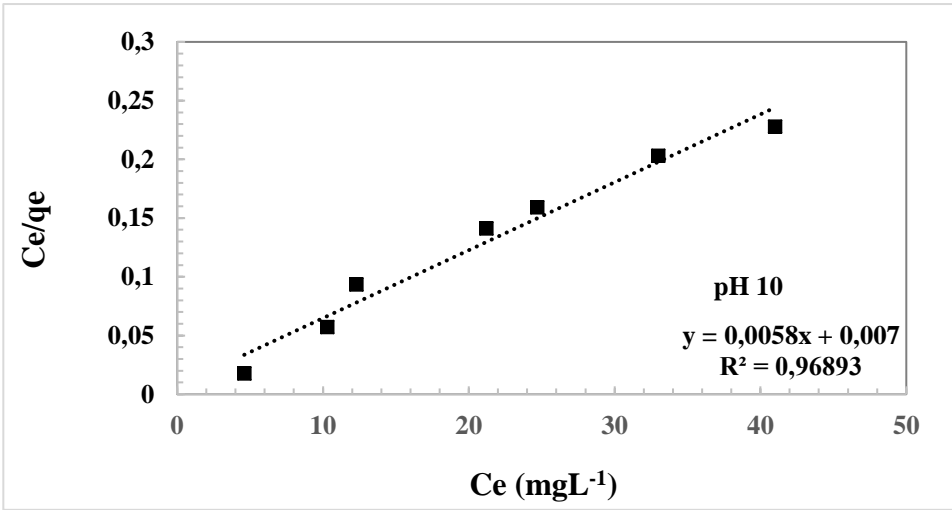
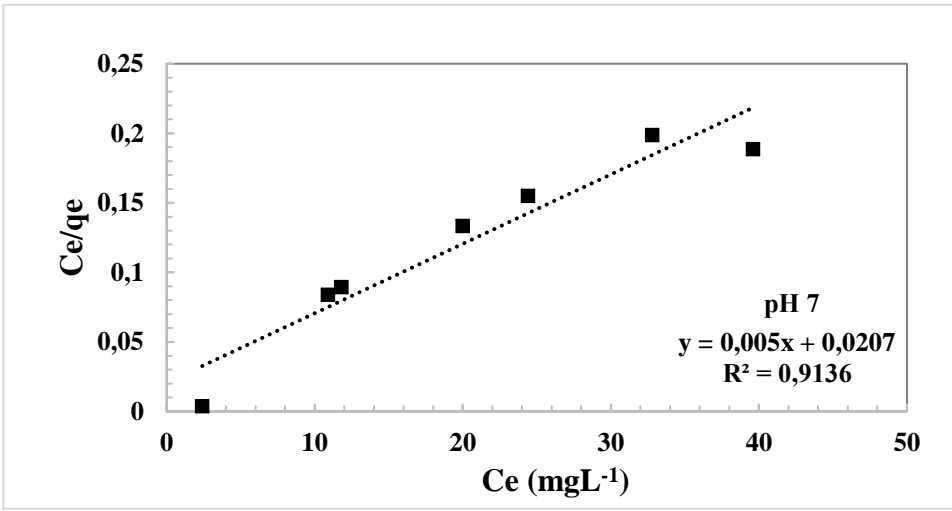
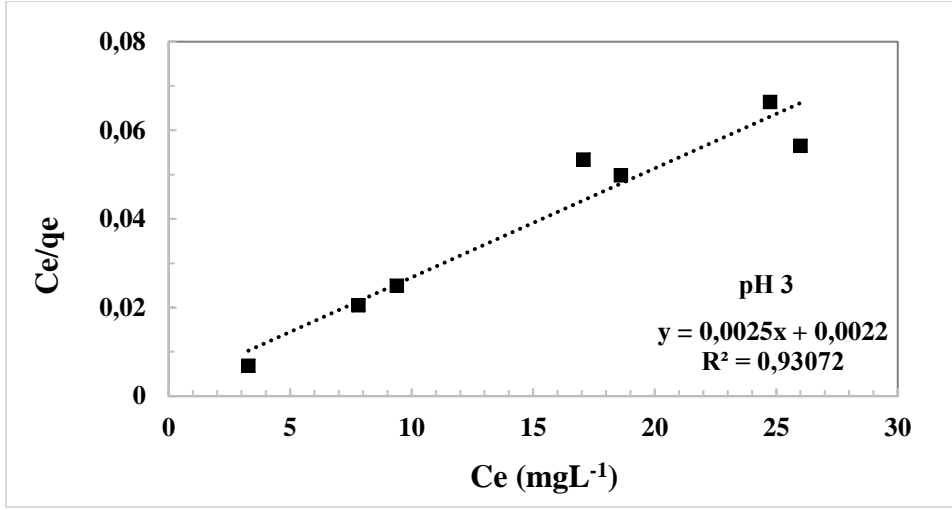
Şekil 4.31. P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermini.



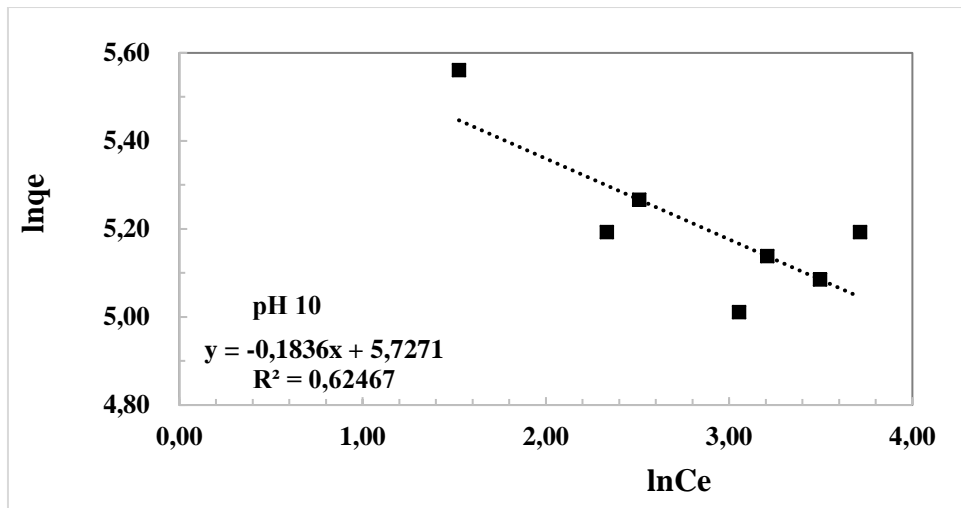
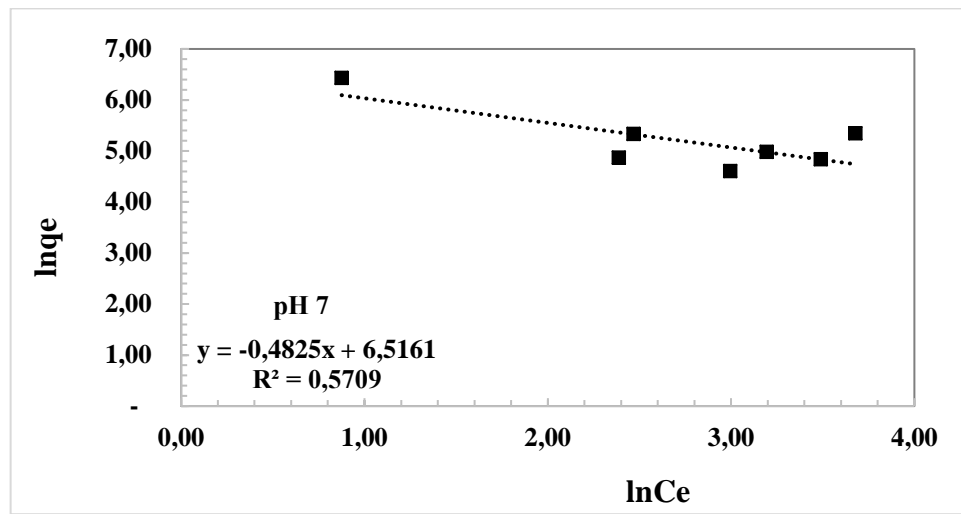
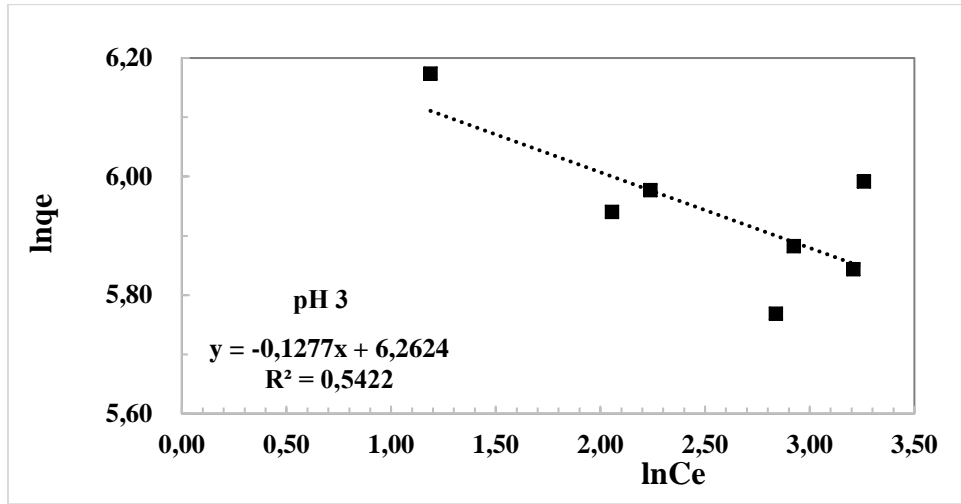
Şekil 4.32. P(AAm/VI)m1 kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.



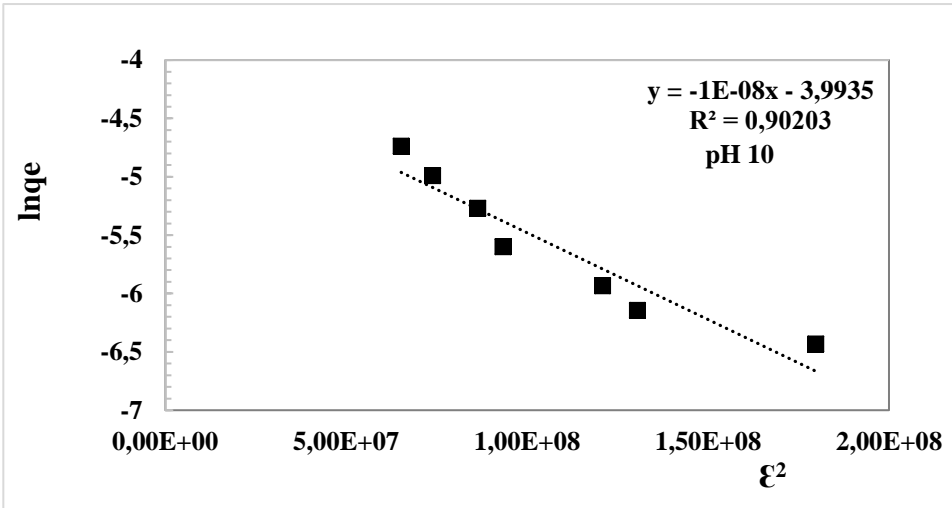
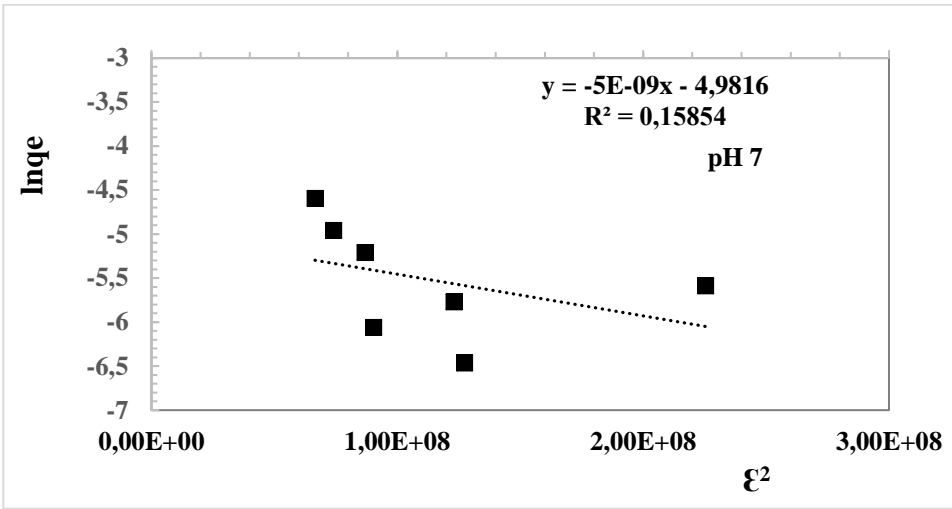
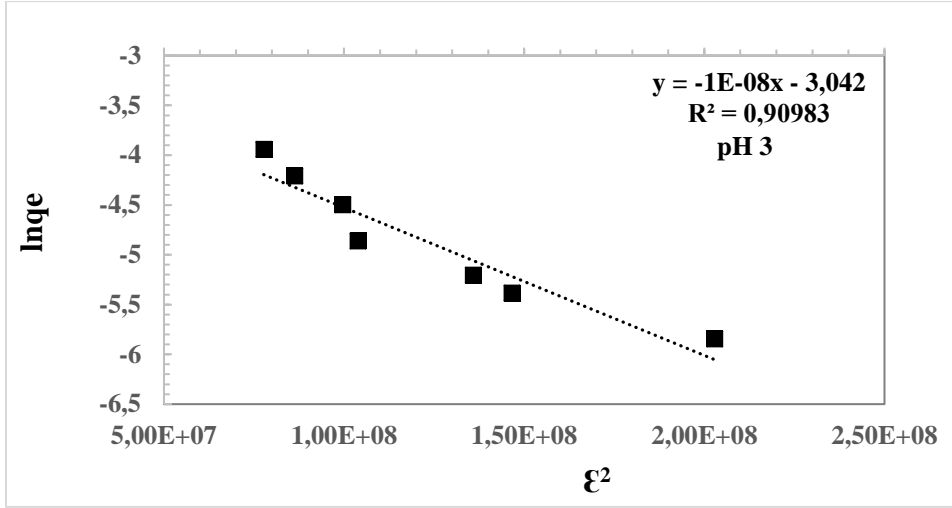
Şekil 4.33. P(AAm/VIm)1 kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.



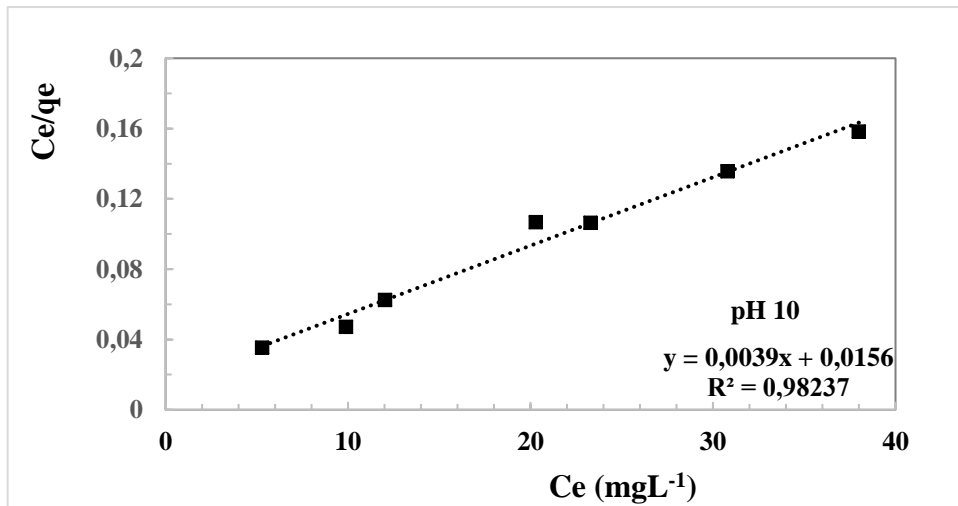
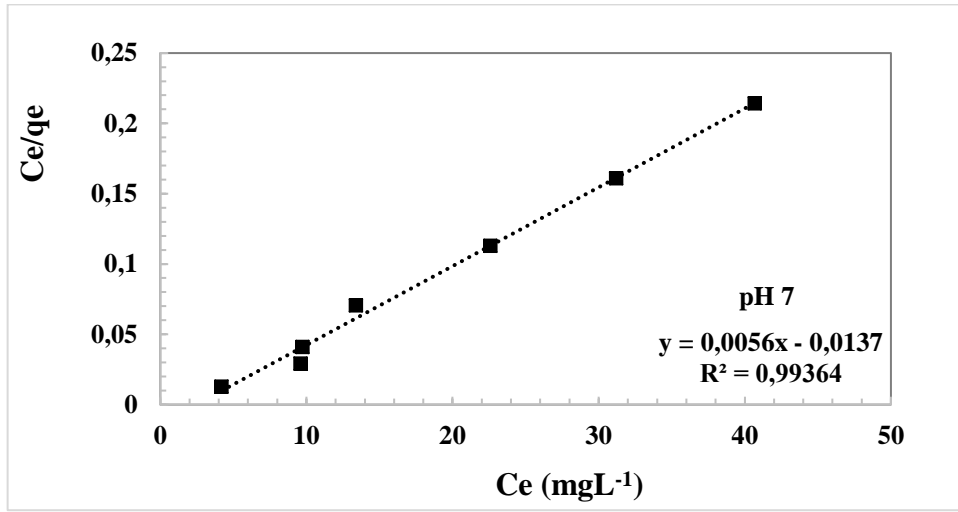
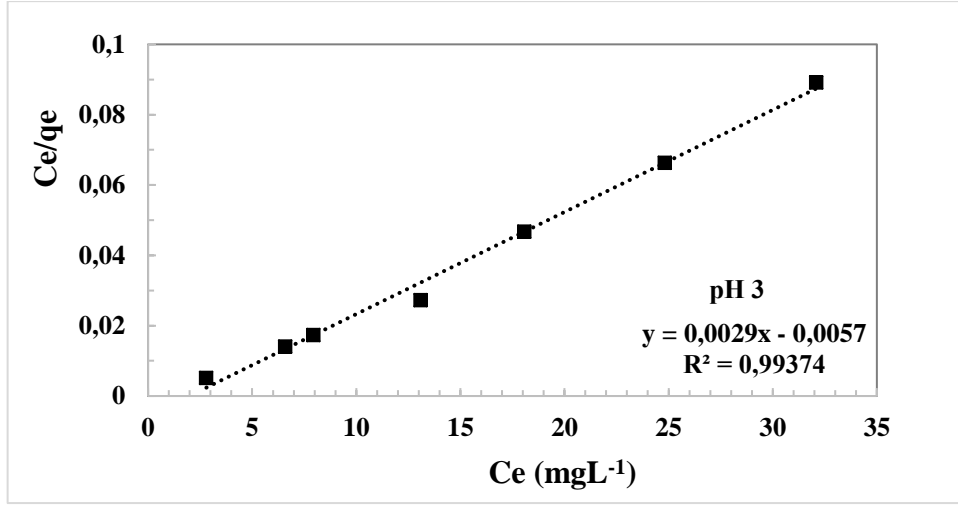
Şekil 4.34. P(AAm/VIm)₂ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.



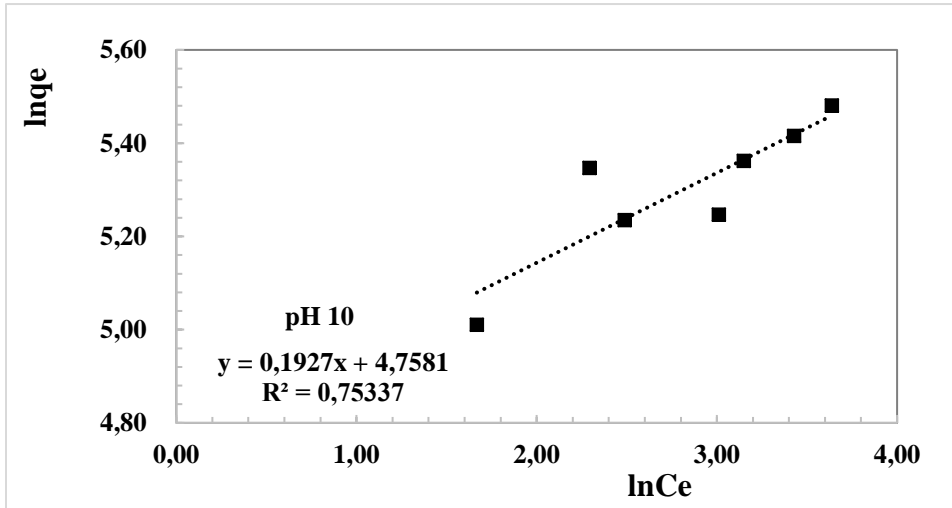
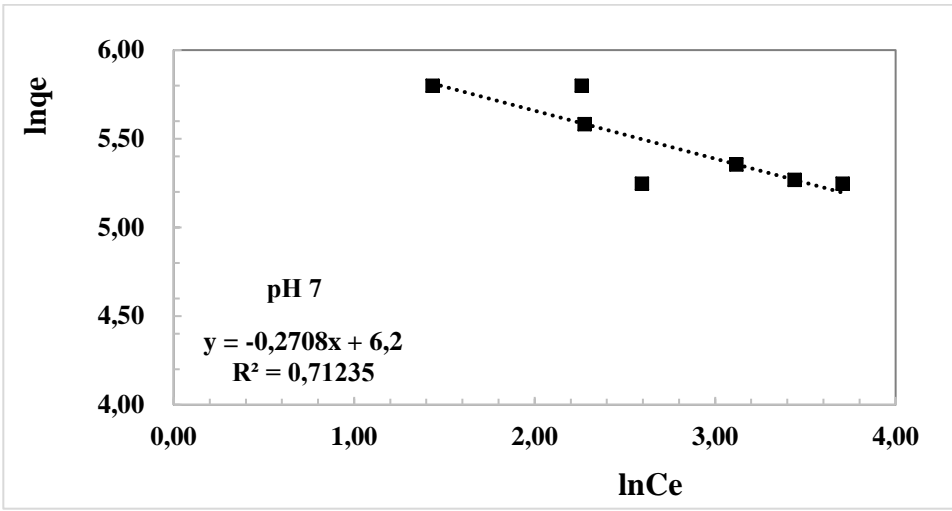
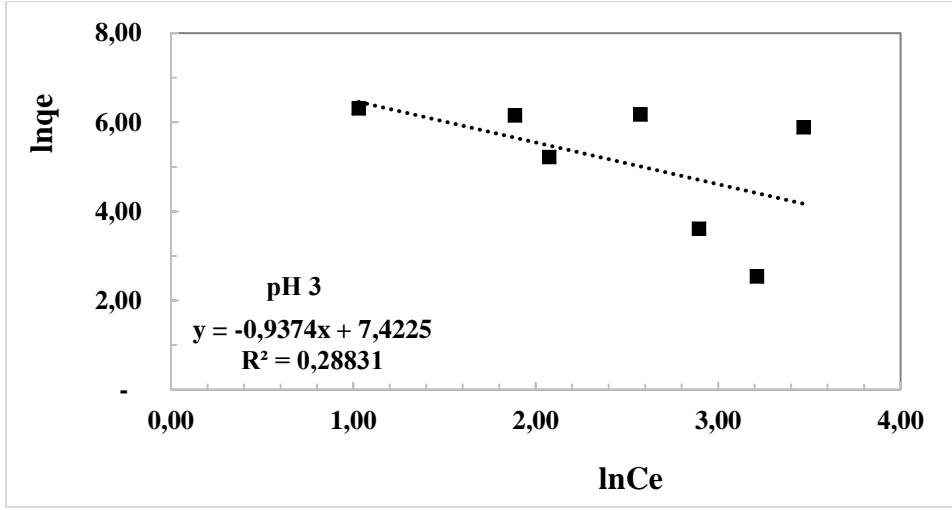
Şekil 4.35. P(AAm/VIm)₂ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.



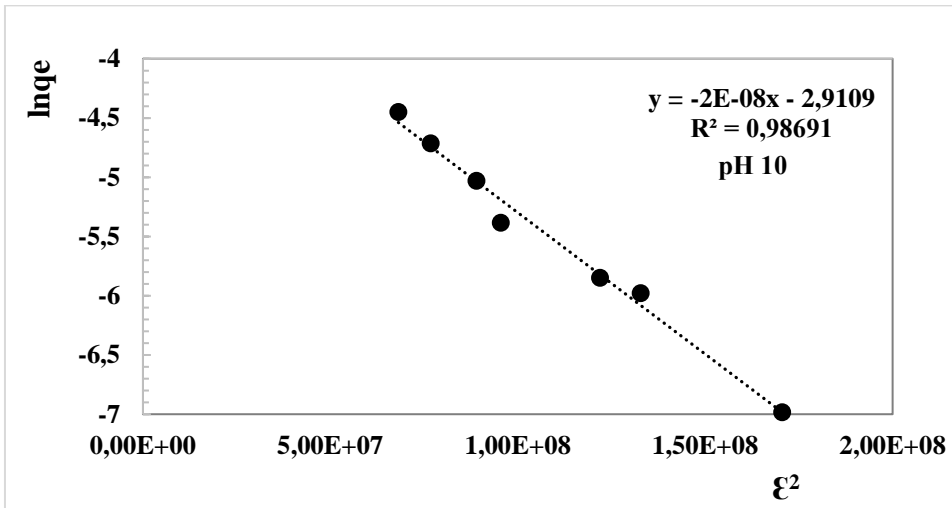
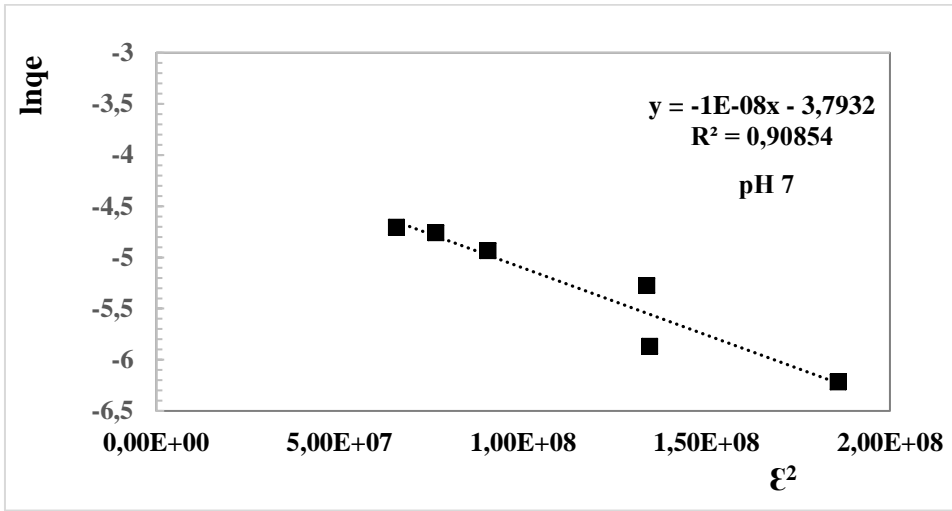
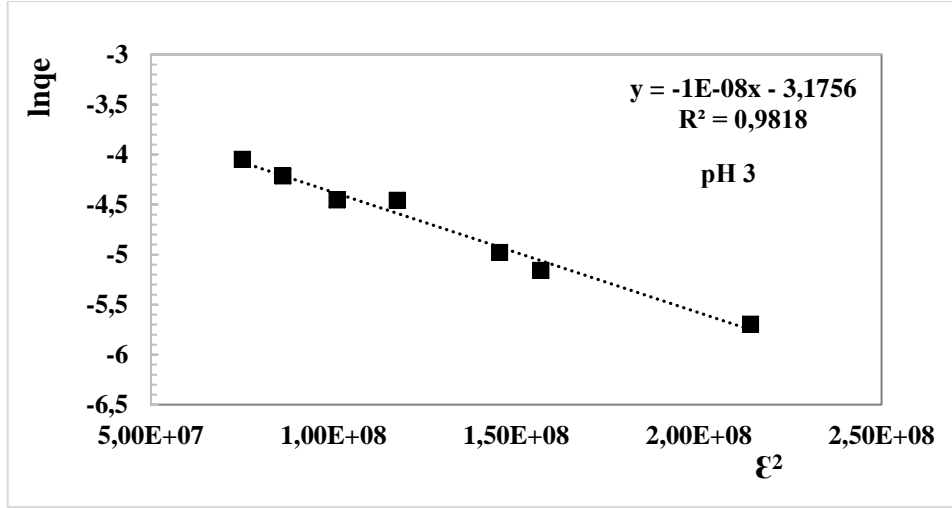
Şekil 4.36. P(AAm/VIIm)₂ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.



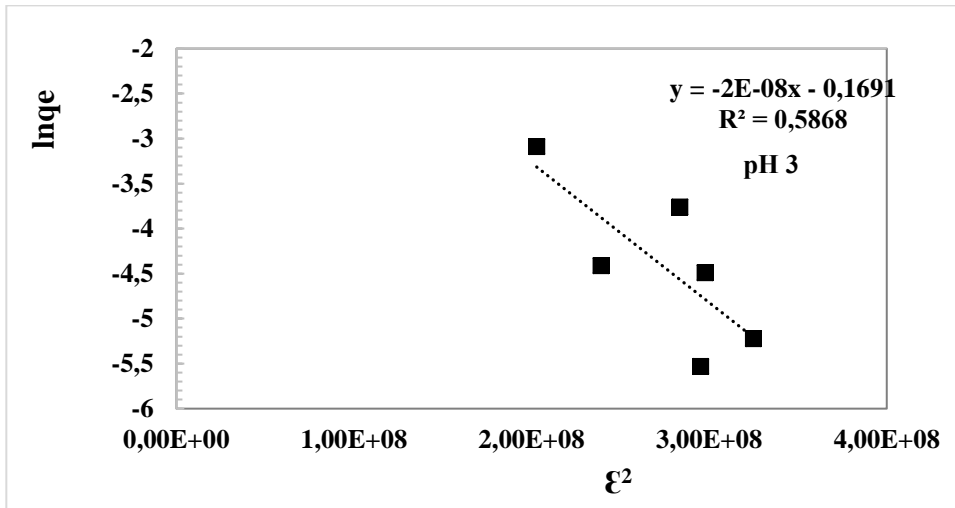
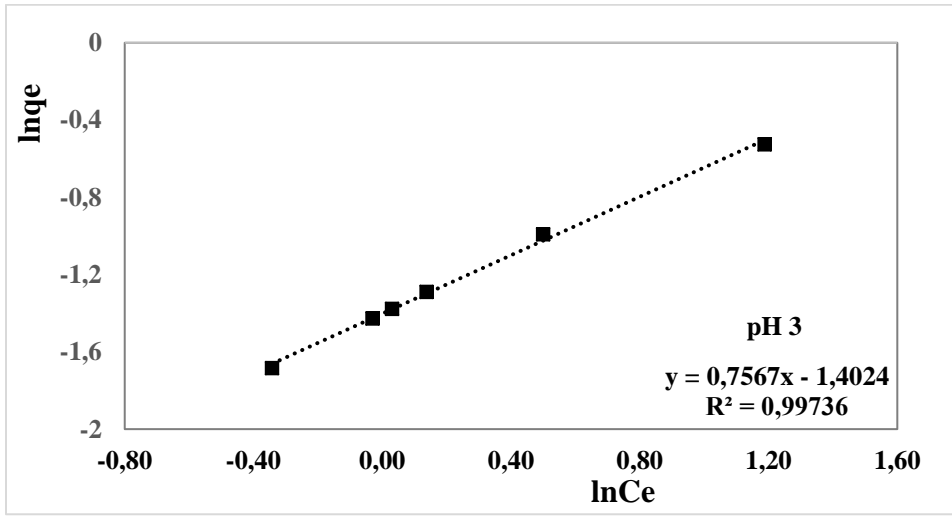
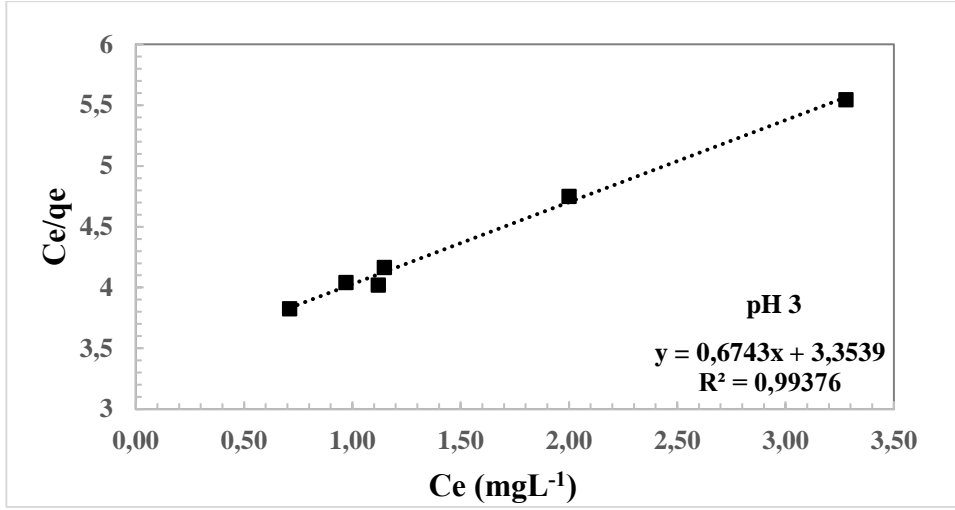
Şekil 4.37. P(AAm/VIm)₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermini.



Şekil 4.38. P(AAm/VIm)₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermini.



Şekil 4.39. P(AAm/VIm)₃ kopolimerik hidrojeline pH 3, 7 ve 10'da GY boya adsorpsiyonuna ait Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.40. P(AAm/VIm)3Q kopolimerik hidrojeline pH 3’de GY boya adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich adsorpsiyon izotermi.

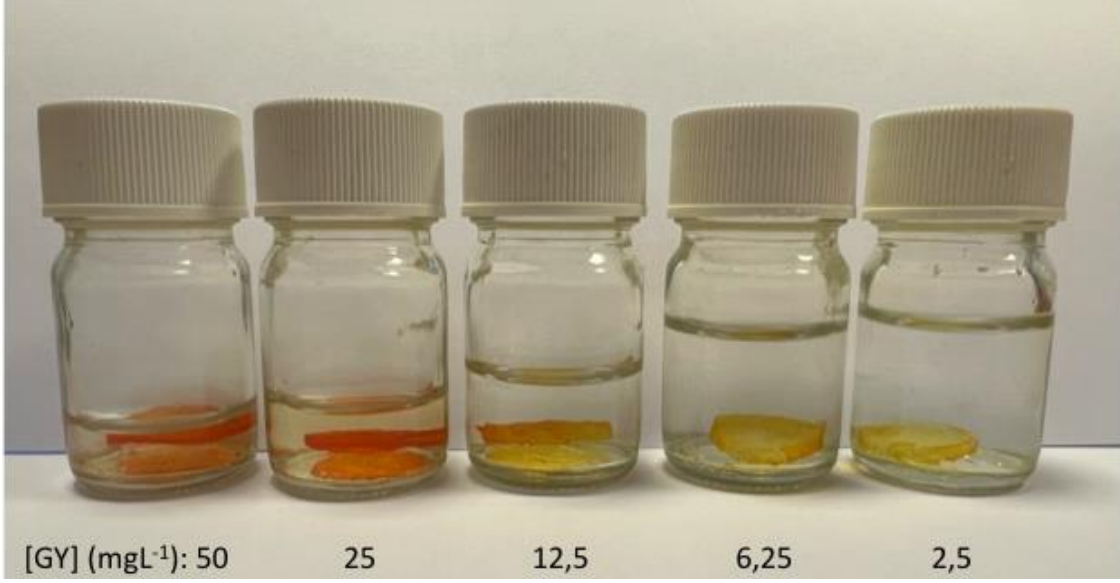
Çizelge 4.7. P(AAm/VIm) kopolimerik hidrojelleri için Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Radushkevich izoterm parametreleri ve regresyon katsayıları.

Hidrojel	Langmuir			Freundlich			Dubinin- Radushkevich		
	q_m	b	R^2	n	K_F	R^2	$q_m \times 10^{-3}$	$\beta \times 10^{-8}$	R^2
P(AAm/VIm)1									
pH 3	322	0,258	0,97	6,40	522,5	0,50	32,00	0,66	0,81
pH 7	217	0,205	0,99	2,30	622,8	0,62	9,00	0,72	0,37
pH 10	164	0,205	0,80	3,80	49,0	0,79	27,00	0,61	0,89
P(AAm/VIm)2									
pH 3	300	1,14	0,93	7,80	523,2	0,54	48,00	1,00	0,90
pH 7	200	0,24	0,91	2,10	671,8	0,57	7,00	0,50	0,16
pH 10	162	1,00	0,97	5,40	308,0	0,62	19,00	1,00	0,90
P(AAm/VIm)3									
pH 3	355	0,51	0,99	1,10	1635,9	0,28	41,00	1,00	0,98
pH 7	178	0,40	0,99	3,70	492,7	0,71	23,00	1,00	0,91
pH 10	256	0,25	0,98	5,30	121,5	0,75	54,00	2,00	0,99
P(AAm/Vim)3Q									
pH 3	480	4,97	0,99	1,30	0,247	0,99	844,00	2,00	0,59

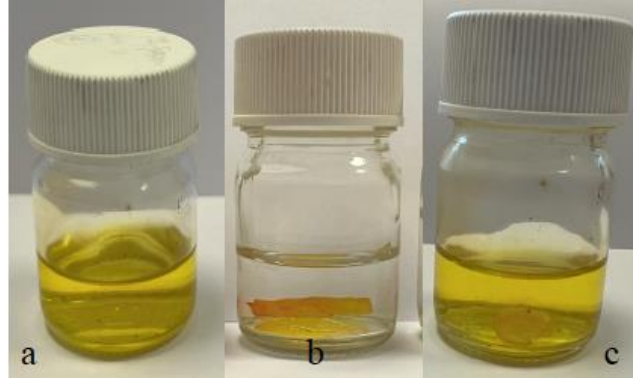
b: Lmg^{-1} K_F : mgg^{-1} $q_m(D-R)$: $molg^{-1}$ q_e : mgg^{-1} q_m : mgg^{-1}

4.3.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

P(AAm/VIm) ve P(AAm/Vim)3Q hidrojellerine adsorplanmış GY boyarmaddenin desorpsiyonu 20 mL 0,5 M $HCl_{(aq)}$ çözeltisi ile 24 saat 150 rpm'de çalkalanarak takip edilmiştir. Desorpsiyon oranı % 90 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyondan sonra desorpsiyon çalışması amaçlı çözeltide GY boyarmadde için UV-GB spektrumundan GY boyasına ait 417 nm'de absorbans takibi yapılmıştır. Hidrojellerin adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda tekrar kullanılabilirliğinin ve GY boyarmaddenin adsorbentlerle fiziksel adsorpsiyon yaptığı şeklinde düşünülmüştür. 2,5-50 mgL^{-1} GY boya derişimindeki P(AAm/Vim)3Q hidrojeline ait desorpsiyonuna dair görüntüler Şekil 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.39'da ise P(AAm/Vim)3Q hidrojelinin 12,5 mgL^{-1} GY boya derişimindeki adsorpsiyon öncesi ve sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.41. 2,5-50 mgL⁻¹ GY boya derişimindeki P(AAm/VIm)3Q hidrojelinin adsorpsiyonuna dair görüntüler.



Şekil 4.42. a) 12,5 mgL⁻¹ sulu GY boya çözeltisi, b) 12,5 mgL⁻¹ sulu GY boya çözeltisindeki P(AAm/VIm)3Q hidrojelinin adsorpsiyon ve c) desorpsiyon görüntüleri.

5. YORUM

-Bu çalışmada; ilk kez gama radyasyonu kullanılarak değişik besleme bileşimli AAm ile VIm monomerlerinden yeni farklı bileşimlerde kopolimer hidrojel sentezlenmiştir. Böylece tek bir monomerdeki özellik iki monomer kullanılarak elde edilen kopolimerde iki monomerin homopolimerinin özelliklerini ihtiva etmiş olmaktadır.

-Sentezlenen kopolimer hidrojel spektroskopik (UV, FTIR), termal (TGA-DTG) ve şişme-difüzyon özellikleri incelenerek karakterize edilmiştir.

-Üç farklı bileşimdeki kopolimer hidrojellerin şişme ve difüzyon özellikleri pH 3,7,10'da ve değişik başlangıç derişimli sulu GY boya çözeltisinde incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı olan GY boyarmaddesini içeren sulu çözeltilerden GY boyasının giderimi ve bu boya gideriminin daha da artırılması amaçlı şişme değeri en yüksek olan bileşimli kopolimer hidrojin kısmen kuaternizasyonu dimetil sülfat ile DMF ortamında 60°C'de gerçekleştirilmiştir.

-Kısmen kuaternize olmuş ve olmamış kopolimer hidrojel yapılarındaki fonksiyonel monomer varlığı, spektroskopik ve termal analizler ile ortaya konmuştur. Şişme-difüzyon ve adsorpsiyon çalışmalarından jellerin, suyun ve boya adsorpsiyonunun difüzyonuna uygun bileşim ve yapıya sahip oldukları anlaşılmıştır.

-Kopolimer hidrojellerdeki fonksiyonel monomer oranı AAm/VIm molce % 80/20, 72/28, 61/39 arasında değiştirilmiş, tüm hidrojel için pH 3,7,10'da ve 25°C'de dinamik şişme deneyleri yapılmıştır. Kısmen kuaternize olmuş VIm içeriği en yüksek kopolimer hidrojel için sadece pH 3'de şişme-difüzyon ve adsorpsiyon deneyleri değişik başlangıç sulu boya derişimlerinde gerçekleştirilmiştir.

-VIm'ün varlığı kopolimer hidrojellerde denge şişme oranını asidik ortamda arttırmış, pH 7 ve 10 ortamında ise daha düşük değerler elde edilmiştir. Kısmen kuaternize olmuş kopolimer hidrojel için ise asidik ortamda daha yüksek şişme ve adsorpsiyon sonuçları elde edilmiştir.

-Difüzyon mekanizmasının nasıl yürüdüğüne dair yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilerle difüzyon parametreleri hesaplanmıştır. Değişik AAm ve VIm içerikli P(AAm/VIm) kopolimer hidrojellere suyun pH 7 ve 10'da Fick-tipi difüzyonla olduğu, fakat tüm değişik bileşimli kopolimer hidrojellere ve tüm pH ve boya derişimlerinde su ve boya difüzyonunun hem difüzyon hem de durulma kontrollü (Fick-tipi olmayan) difüzyonun geçerli olduğu tespit edilmiştir.

-P(AAm/VIm)₃ ve P(AAm/VIm)₃Q için su, sulu boya çözeltisindeki şişme parametreleri ile sulu GY boya çözeltisinden boya adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri hesaplanmıştır ve kısmi kuaternize olmuş P(AAm/VIm)₃Q hidrojel için kuaternize olmamış hidrojele göre yaklaşık iki katına çıkmıştır. Özellikle adsorpsiyon kapasitesi adsorplama kinetik parametreleri sayısal değer olarak çok yüksektir.

-Değişik pH ve değişik GY boya derişiminde boyarmaddenin kopolimer hidrojeller tarafından % adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyona etki eden temas süresi, kopolimer bileşiminde VIm içeriği, ortam pH'ı, boya derişimi gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize koşullarda üç farklı bileşimdeki kopolime hidrojel ve kısmen kuaternize olmuş kopolimer hidrojin de adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Tüm kopolimer ve kısmen kuaternize kopolimer için izotermin Langmuir izotermine uygun olarak yürüdüğü belirlenmiştir.

-Bu çalışmada, şişme ve GY boyarmaddesi için adsorpsiyon parametreleri iyileştirilmiş yeni kopolimer hidrojeller elde edilmiştir. P(AAm/VIm)'a kıyasla daha hızlı şişen ve daha yüksek şişme ve % adsorplama değerlerine sahip kısmen kuaternize kopolimer hidrojel yapılarının, tarım ve çevre uygulamaları başta olmak üzere çeşitli ayırma ve saflaştırma süreçlerinde de uygulama potansiyeline sahip olabilecekleri ifade edilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Ç. Güler, Z. Çobanoğlu, Su Kirliliği, 1.Baskı, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No 12, **1994**.
- [2] H. Üçpırtı, R. İleri, O Çerezci, Nükleer Atıklar, Meydana Getirdiği Çevre Sorunları ve Bertaraf Edilmesinde Amerika Örneği, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2 (**1997**) 145-150.
- [3] Wang, Z., Textile Dyeing Wastewater Treatment, Advances in Treating Textile Effluent, Chapter 5, **2011**.
- [4] L. Liu, B. Zhang, Y. Zhang, Y. He, L. Huang, S. Tan, and X. Cai, Simultaneous Removal of Cationic and Anionic Dyes from Environmental Water Using Montmorillonite-Pillared Graphene Oxide, Journal of Chemical & Engineering Data:60 (**2015**) 1270–1278.
- [5] G. Bal and A. Thakur, Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review, Materials Today: Proceedings, 50(5) (2021) 1574-1579.
- [6] E. Forgacs, T. Serhat, G. Oros, Removal Of Synthetic Dyes From Wastewaters: A Review, Environ, Int., 30 (**2004**) 953-971.
- [7] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J.San. Engt. Diy.,89 (**1964**) 31-39.
- [8] N. Bektaş ve G. Engin, Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi, CEVKOS, Gebze, **2006**.
- [9] A.J. Rubin and D.L. Mercan, Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interface, M.A. Anderson and A.J. Rubin Eds., 1 (**1981**) 295-348.
- [10] J.E. House, Principles of Chemical Kinetics, Wm.C.Brown Publishers, Dubuque, USA, **1997**.
- [11] W. Li, H. Zhao, P.R. Teasdale, R. John, and S. Zhang, Synthesis and Characterization of a Polyacrylamide-polyacrylic Acid Copolymer Hydrogel for Environmental Analysis of Cu and Cd Reactive and Functional Polymers, 52 (**2002**) 31-41.

- [12] G.N. Manju, K.K. Anoop, V.B Vinod, T.S. Anirudhan, An Investigation into the Sorption of Heavy Metal from Wastewaters by Polyacrilamide-grafted Iron(III)oxide, *Journal of Hazardous Materials: B* 91 (2002) 221-238.
- [13] A. El-Hag, H.A. Shawky, and E.A. Hegazy, Synthesis and Characterization of PVP/AAc Copolymer Hydrogel and Its Applications in the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, *European Polymer Journal* 39 (2003) 2337-2344.
- [14] L.L. Hull, C. Grossman, R.A. Field, J.T. Coates, and A.W. Elzerman, Hybrid Empirical-Theoretical Approach to Modelling Uranium Adsorption, *Applied Geochemistry*: 19 (2004) 721-736.
- [15] G. Crini, Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment, *Progress in Polymer Science*, 30 (2005) 38-70.
- [16] B. Chu, B.S. Hsiao, The Role of Polymers in Breakthrough Technologies for Water Purification, *Journal of Polymer Science Part B*, 47 (2009) 2431-2435.
- [17] L. Wojnarovits, Foldvary, and E. Takacs, Radiation-Induced Grafting of Cellulose For Adsorption of Hazardous Water Pollutants: A Review, *Radiation Physics and Chemistry*, 79 (2010) 848-862.
- [18] S. Kundakcı, Ö.B. Üzümlü, and E. Karadağ, A New Composite Sorbent For Water And Dye Uptake: Highly Swollen Acrylamide/2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid/Clay Hydrogels Crosslinked By 1,4-Butanediol Dimethacrylate, *Polymer Composites* 30 (2009) 29-37.
- [19] Y. Wang, L. Zeng, X. Ren, H. Song, and A. Wang, Removal Of Methyl Violet From Aqueous Using Poly(Acrylic Acid-Co-Acrylamide) Attapulgite Composite, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 7-14.
- [20] D. Humelnicu, M.V. Dinu, and E.S. Dragan, Adsorption Characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} Ions from Simulated Radioactive Solutions onto Chitosan/Clinoptilolite Sorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 447-455.

- [21] R. Kurbanova, R. Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., *Boya Ve Tekstil Kimyası Ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, **1998**.
- [22] B. Kirişken ve A. Kalkan, *Tekstil Boyarmaddeleri Bitirme Çalışması*, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Manisa, **2002**.
- [23] S. Benkhayaa, S.M. Rabet, and A.E. Harfi, A Review On Classifications, Recent Synthesis And Applications Of Textile Dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115 (**2020**) 107891.
- [24] R.A. Tohomy vd., A Critical Review of the Treatment of Dye-Containing Wastewater: Exotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231 (**2022**) 113160.
- [25] World Health Organization, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: International Agency for Research on Cancer, Some Aromatic Amines, Organic Dyes and Related Exposures*, **2010**.
- [26] F. Ullah, M. Othman, F. Javed, Z. Ahmad and H. Akil, Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Materials Science and Engineering*, 57 (**2015**) 414-433.
- [27] K. Singh and S. Arora, Removal of Synthetic Textile Dyes from Wastewaters, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(9) (**2011**) 807-878.
- [28] A.S Sülkü., *Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, **2012**.
- [29] L. Verestiuc, C. Ivanov, E. Barbu and J. Tsibouklis, Dual-Stimuli Responsive Hydrogels Based on Poly(N-İsopropylacrylamide)/Chitosan Semi İnterpenetrating Networks, *International Journal of Pharmaceutic*, 269 (**2004**) 185-195.
- [30] S.K. Bajpai and S. Singh, Analysis Of Swelling Behavior of Poly(Methacrylamide-Co-Methacrylic Acid) Hydrogels and Effect of Synthesis Conditions on Water Uptake, *Reactive & Functional Polymers*, 66 (**2006**) 431-440.

- [31] C.S. Patrickos, Macromolecular Symposia: Polymer Networks Recent Developments, 1-11, 291-292, **2010**.
- [32] A.S. Hoffman, Hydrogel for Biomedical Applications, Advanced Drug Delivery Reviews, 43 (**2002**) 3-12.
- [33] C.C. Lin, A.T. Metters, Hydrogel in Controlled Release Formulations: Network Design and Modelling, Advanced Drug Delivery Reviews, 58 (**2006**) 1379-1408.
- [34] F. Ganji, S.E. Vasheghani-Farahani Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, , Iranian Polymer Journal, 19 (**2010**) 375-398.
- [35] H. Nursevin, D. Saraydın, E. Karadağ, Y. Çaldıran ve O. Güven, Influence of Some Aromatic Amino Acid on the Swelling Behaviour of Acrylamide/Maleic Acid Hydrogel, Polymer Bulletin, 40 (**1998**) 575-581.
- [36] W. Wang, R. Narian and H. Zeng, Polymer Science and Technology Fundamentals and Applications, Elsevier, 203-244, **2020**.
- [37] R. Boncukoğlu, Radyoaktif Atıkların Arıtılması, Atatürk Üniversitesi Yayını, Erzurum, **2002**.
- [38] World Health Organization, [Radiation \(who.int\)](http://www.who.int), **2022**.
- [39] R. Gürellier, Sularda Düşük Derişimlerde Bulunan Uranyumun Polimerik Adsorbanla Tutulmasının Kinetik İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, **2004**.
- [40] I.V. Vereschinskii, A.K. Pikaev, Introduction to Radiation Chemistry, Davey, NY, **1964**.
- [41] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, M.-O. Delcourt, in: J. Bradley, B. Chaudret (Eds. of the special issue), Synthesis, Chemistry and Some Applications of Metal Nanoparticles, New J. Chem., 22 (**1998**) 1239.
- [42] J. Belloni, Nucleation, Growth and Properties of Nanoclusters Studied by Radiation Chemistry, Catalysis Today, 113 (**2006**) 141-156.
- [43] S. Le Caër, Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation, Water, Water Radiolysis, 3 (**2011**) 235-253.

- [44] S.D. Stekin, Gama Iınları ile Balatılan RAFT Polimerizasyonu ile Poli(Akrilik Asit) (PAA) – Poli(N-Vinil Prolidon) (PVP) Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Nanojellerin Hazırlanması, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, **2016**.
- [45] R. Boncukoğlu, Radyoaktif Atıkların Arıtılması, A.. Yayını, Erzurum, **2002**.
- [46] A. Matsuda, J.P. Gong, Y. Osada, Effects of Water and Cross-Linkage on The Formation of Organized Structure in The Hydrogels, Polymer Gels and Networks, 6 (**1998**) 307-317.
- [47] A.R. Berkem ve S. Baykut, Fizikokimya: Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul, **1984**.
- [48] C.N. Sawyer, and P.L. McCarty, Chemistry of Environmental Engineering, McGraw Hill Inc, Singapore, 154, **1978**.
- [49] L. Monser and N. Adhoum, Modified Activated Carbon for The Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cynaide from Wastewater, Separation and Purification Technology, 26(2-3) (**2002**) 137-146.
- [50] M.K.A. Tememi, Poli(Vinil İmidazol) Hidrojeli ve Kuaternize Trevleri zerine Boyarmadde Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2012**.
- [51] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, Journal of Colloid and Interface Science, 47(3) (**1974**) 755-765.
- [52] Z.. Okumuş ve T.H. Doğan, Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelenmesi, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (15) (**2019**) 561-570.
- [53] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (**1918**) 1361-1403.
- [54] H.M. Freundlich, Over the Adsorption in Solution, Journal of Physical Chemistry A, 57 (**1906**) 385-470.
- [55] A.L. Hines ve R.N. Maddox, Mass Transfer Fundamentals and Applications, Prentice-Hall, **1985**.

- [56] W. Rudzinski and H. Everett, Adsorption of Gases on Heterogenous Surfaces, Academic Press, **1922**.
- [57] N.A. Peppas, A.G. Mikos, Hydrogels in Medicine And Pharmacy, Preparation Methods and Structure of Hydrogels Vol: 1, Fundamentals, CRC Press, Florida, **1986**.
- [58] W.M. Kulicke, H. Nottelmann, 1989. Structure and Swelling of Some Synthetic, Semisynthetic and Biopolymer Hydrogels. *Polymers in Aqueous Media*, 223 (**1989**) 15-44.
- [59] G. Evmenenko, V. Alexev, T. Budtova, A. Buyanov, S. Frenkel, Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. *Polymer*, 40 (**1999**) 2975-2979.
- [60] J. Dolbow, F. Eliot, H. Ji, Chemically Induced Swelling of Hydrogels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 (**2004**) 51-84.
- [61] N.A. Peppas, N.M. Franson, The Swelling Interface Number as a Criterion for Prediction of Diffusional Solute Release Mechanisms in Swellable Polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21 (**1983**) 983-997.
- [62] M.T. Ende, N.A. Peppas, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(Acrylic Acid) and Poly(Acrylicacid-co-2-hydroxyethyl Metacrylate) Hydrogels, II. Diffusion and Release Studies, *Journal of Controlled Release*, 48 (**1997**) 47-56.
- [63] R. Dengre, M. Baipai, Release of Vitamin B12 from Poly(Nvinyl-2-pyrrolidone)-Crosslinked Polyacrylamide Hydrogels: A Kinetic Study. *Journal Of Applied Polymer Science*, 76 (**2000**) 1706-1714.
- [64] H. Debus, Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie*, 107(2) (**1858**) 199–208. doi:10.1002/jlac.18581070209
- [65] E.G. Brown, Nitrogen and Key Biomolecules: The Biochemistry Of Nheterocycles, Kluwer Academic Press, Dordrecht, (1998) 40-58.
- [66] J. Elguero, G. Llouquet, G. Marzin, Annular Tautomerism of Benzimidazoles: Effects of a Hydrogen Bond on the Prototropic Rate, *Tetrahedron Letters*, 46 (**1975**) 4085-4086.

- [67] J.B. Wright, The Chemistry of the Benzimidazoles, Chem. Rev. 48 (1951) 397-541.
- [68] A. İkizler, Heterohalkalı Bileşikler, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Genel Yayın No.84, 1984.
- [69] R. Sundberg, RB. Martin, Interactions of Histidine and Other Imidazole Derivatives with Transition Metal Ions In Chemical and Biological Systems. Chem. Rev., 74 (1974) 471.
- [70] K. Hoffmann, Imidazole and Its Derivatives, Interscience Publishers, New York, (1953) 1-22.
- [71] MR. Grimmett, Advances in Imidazole Chemistry, Advan, Heterocyclic Chem., 12 (1970) 103-183.
- [72] R. Apak, Koordinasyon Kimyasına Giriş, Birinci Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Yayınları, İstanbul, T. Gündüz, 1994.
- [73] R.J. Fessenden, J.S. Fessenden and M.W. Logue, Organik Kimya, Güneş Kitabevi, T. Uyar, Ankara, 2001.
- [74] M.S. Szulmanowicz, W. Zawartka, A. Gniewek, A.M. Trezeciak, Structure, Dynamics and Catalytic Activity of Palladium (II) Complexes With İmidazol Ligands. Inorg Chim Acta, 363 (2010) 4346- 4354.
- [75] M.D. Zivkovic, S. Rajkovic, M.I. Djuran, Reaction of [Pt(Gly-Gly-N,N`O)]I- with the N-acetylate dipeptide L-methionyl-L-histidine: selective platination of the histidine side chain by intramolecular migration of the platinum (II) complex. Bioorg. Chem., 36 (2008) 161-164.
- [76] S. Patachia, G. Savin, C. Luca, C. Beldie, Study of Some Properties of poly(N-vinyl imidazole), Partially Quaternized with n-Buthyl Bromide Aqueous Solutions, European Polymer Journal, 38(6) (2002) 1121-1127.
- [77] S. Santanarishan, RA. Hutchinson, Free Radical Polymerization of N-Vinylimidazole and Quaternized Vinylimidazole in Aqueous Solution, Macromolecular Chemistry and Physics, 214(10) (2013) 1140-1146.

- [78] J. Jang, I. Jang, H. Kim, Adhesion Promotion of The Polyimide–Copper Interface Using Silane-Modified Polyvinylimidazoles , *Journal of Applied Polymer Science*, 12 (**1998**) 323.
- [79] C. Soykan, R. Coşkun ve A. Delibaş, Microbial Screening of Copolymers of N-Vinylimidazole with Pheacyl Metacrylate: Synthesis and Monomer Reactivity Ratios, *Journal of Macromolecular Science, PartA: Pure and Applied Chemistry*, 42 (**2005**) 1603-1619.
- [80] Y.S. Chiu, K.H. Wu, T.C. Chang, “Miscibility and dynamics of the poly(vinylimidazole-co-methyl methacrylate)–silica hybrids studied by solidstate NMR” *European Polymer Journal*, 39 (**2003**) 2253–2259.
- [81] T. Moritani, J. Yamauchi, Y. Tanaka and M. Shiraishi, Fixed Enzyme using Vinyl Alcohol Copolymers Containing Vinyl Imidazole Groups, *Chem. Abstr.*, 95 (**1981**) 8227m.
- [82] FM. Pina, L. Gargallo, D. Radic, N-vinylimidazole-N-vinyl-2-pyrrolidone Copolymers, Part I., Reactivity Ratios, Solubility and Viscosimetric Study, 47(3) (**1998**) 340-344.
- [83] E.A. Gavrilova, V.S. Efimov, E.I. Biryukova, A.I. Smirnovi, Effect of the Counterion Nature and Copolymer Composition on the Antiheparin Activity of Imidazole-Containing Polycations, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 30(12) (**1996**) 753-754.
- [84] R.D. Braun, *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Book Company, Singapore, **1987**.
- [85] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Florida, USA, **1992**.
- [86] J.F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry, Physical Principles and Applications*, Wiley-Interscience Publication, USA, **1980**.
- [87] S. Neyret, L. Ouali, F. Candau, E. Pefferkorn, Adsorption of Polyampholytes on Polystyrene Latex: Effect on Colloid Stability, *Journal of Colloid Interface Sci.*, 176 (**1995**) 86.

- [88] C. Wu, W. Chen, J. Lee, Microcalorimetric Studies of the Interactions of Imidazole with Immobilized Cu(II): Effects of pH Value and Salt Concentration, *J Colloid Interface Sci*, 183 (1996) 236.
- [89] J. Brandrup, E.H. Immergut, E. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th Edt., New York, US:Wiley, 1999.
- [90] H.I. Unal, O. Erol and O.Y. Gumus, Quaternized-poly(N-vinylimidazole)/Montmorillonite Nanocomposite, Synthesis, Characterization and Electrokinetic Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem., Eng. Aspects*, 442 (2014) 132-138.
- [91] Z. Chen, J. Yang, D. Yin, Y. Li, S. Wu, J. Lu and J. Wang, Fabrication of poly(1-vinylimidazole)/mordenite grafting membrane with high pervaporation performance for the dehydration of acetic acid., *J. Membr. Sci.*, 349 (2010) 175-182.
- [92] B. Erdem, Synthesis and Characterization Studies of Series of N-Vinyl Imidazole-Based Hydrogel, *Anadolu University, Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(5) (2016) 974-983.
- [93] N. Pekel, O. Guven, Synthesis and characterization of poly(N-vinyl imidazole) hydrogels crosslinked by gamma irradiation. *Polym Int.*, 51 (2002) 1404-1410.
- [94] F. Genç, *Poli(1-Vinylimidazole) Hydrogel and Its Use in Anion Adsorption*, Hacettepe University, 2007.
- [95] D.O. Hummel, F. Scholl, *Atlas of Polymer and Plastic Analysis*, second ed., Hanser, Munich, 1990.
- [96] E. Tosun, C. Boztepe, A. Baysar ve A. Künkül, Asidik Boyaların Poli(Akrilamid-Vinylimidazol) Hidrojel Kullanılarak Atık Sulardan Giderimi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(8) (2019) 914-921.
- [97] C. Boztepe, E. Tosun ve T. Bilenler, The Synthesis, Characterization and Investigation of Antimicrobial Inhibition Kinetics of Acrylamide Based Hydrogel-Silver Nanocomposite System, *Third International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference, İstanbul, Türkiye*, 30 November- 1 December, 2015.

- [98] C. Boztepe, A. Künkül, S. Yaşar ve N. Gürbüz, Heterogenization of Homogeneous NHC-Pd-pyridine Catalyst and Investigation of Their Catalytic Activities in Suzuki-Miyaura Coupling Reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 87 (2018) 123-134.
- [99] M.C. Hwang and K.M. Chen, The Removal of Color From Effluents Using Polyamide-Epichlorohydrin-Cellulose Polymer, I. Preparatin and Use in Direct Dye Removal, *Journal of Applied Polymer Science*, 48(2) (1993) 299-311.
- [100] Ö.B. Üzüm ve E. Karadağ, Synthetic Polymeric Absorbent for Dye Based on Chemically Crosslinked Acrylamide/Mesaconic Acid Hydrogels, *J. Appl.Polym. Sci.*, 101 (2006) 405–413.
- [101] N.P. Bayramgil and O. Güven, Synthesis and Characterization of Poly(N-Vinyl imidazole) Hydrogels Crosslinked by Gamma Irradiation, *Polymer International*, 51 (2002) 1404-1410.
- [102] N. Pekel, N. Şahiner, and O. Güven O, Development of New Cheating Hydrogels Basen on N-vinyl imidazole and Acrylonitrile, *Radiation Physics and Chemistry*, 59 (5-6) (2000), 485-491.
- [103] N. Pekel, B. Salih B and O. Güven, Activity Studies of Glucose Oxidase Immobilizaed onto Poly(N-vinylimidazole) and metal ion chelated poly(N-vinyimidazole) Hydrogels, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic*, (21)-(4-6) 2002.
- [104] B. Erdem, Synthesis and Characterization Studies of a Series of N-vinylimidazole-based Hydrogel, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik Dergisi*, 17(5) (2016) 974-983.
- [105] Y. Zhang, H.F. Ji, D. Snow, R. Sterling and G.M. Brown, A Ph Sensor Based on a Microcantilever, *Instrumentation Science and Technology*, 32(4) (2004) 361-369
- [106] K. Deligkaris, S.T. Tadele, W. Olthius, A. Van den Berg, Hydrogel-based devices for Biomedical Applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(2) (2010) 765-774.

- [107] S. Herber, W. Olthius, P. Bergveld and A. Van den Berg, Exploitation of a pH Sensitive Hydrogel Disk for CO₂ Detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103 (2004) 361-369.
- [108] M.T.A Ende, N.A. Peppas, Transport of Ionizable Drugs and Proteins in Crosslinked Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Hydrogels, *Diffusion and Release Studies, J. Control. Release*, 48 (1997) 47-56.
- [109] N.A. Peppas, Analysis of Fickian and non-Fickian Drug Release from Polymers, *Pharm Acta Helv.*, 60 (1985) 110-111.
- [110] B. Işık ve B. Doğantekin, Swelling Behaviour of Poly(acrylamide-co-N-vinylimidazole) Hydrogels under Different Environment Conditions, *J. Appl. Polymer Sci.*, 96 (2005) 1783-1788.
- [111] B. Carbot, A. Deratani, A. Foissy, Adsorption of Poly(vinylimidazoles) onto Silicasurfaces, *Colloids, Surface A:139* (1998) 287-297.
- [112] H. Gharekhani, A. Olad, A. Mirmohseni, A. Bybordi, SuperabsorbentHydrogel Made of NaAlg-g-poly(AA-co-AAm) and Rice Husk Ash: Synthesis, Characterization, and Swelling Kinetic Studies, *Carbohydr, Polymç*, 114 (2014)269-278.
- [113] H. Hezaveh, I.I. Muhamad, Study on Preparation and Swelling: Modification and Swelling Kinetic Study of Kappa-Carrageenan-Based Hydrogel for Controlled Release Study, *J. Taiwan Inst., Chem. E.*, 44 (2013) 182-191.
- [114] Y. Qui ve K. Park, Environment-Sensitive Hydrogels For Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53 (2001) 321-339.
- [115] C.R.H. Rubinsteinm, A.V. Dobrynin and J.F. Joanny, Elasticmodulus And Equilibrium Swelling of Polyelectrolyte Gels, *Macromolecules*, 29 (1996) 398-426.
- [116] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, Hydrogels From Controlled Release to pH-Responsive Drug Delivery, *Drug Discovery Today*, 7 (2002) 569-578.
- [117] R.A. Siegel ve B.A. Firestone, pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Gels, *Macromolecules*, 21 (1988) 3254-3259.

- [118] M. Bulut, Makrogözenekli Poli(Akril Amit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve Farklı Ortamlardaki Şişme Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2005**.
- [119] C. Özyürek, Maleik Asit Ve İtakonik Asit Esaslı Poli(2-Hidroksietilmetakrilat) Hidrojellerinin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **2004**.

