

2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit (AMPS) İçerikli Hidrojellerin Metal Tutma Davranışlarının İncelenmesi

Özlem SÖKMEN^{1*}, Nevin ÇANKAYA²

¹Uşak Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Bölümü, 64200, Uşak

²Uşak Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Dişçilik Hizmetleri Bölümü, 64200, Uşak

¹<https://orcid.org/0000-0002-9631-1393>

²<https://orcid.org/0000-0002-6079-4987>

*Sorumlu yazar: 1443041001@ogr.usak.edu.tr

Derleme Makalesi

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 13.06.2023

Kabul tarihi: 15.11.2023

Online Yayınlanma: 25.06.2024

Anahtar Kelimeler:

Metal

Adsorpsiyon

Şişme

Hidrojel

AMPS

ÖZ

Sanayileşmenin getirdiği çevre sorunları temiz su kaynaklarını önemli oranda etkilemektedir. Farklı endüstriyel aktiviteler sonucu Cu, Cr, Cd, Fe, Ni gibi ağır metaller çevreye salınmaktadır. Metaller insan vücudunda hormon ve vitaminlerin yapısında enzimlerin aktifleşmesinde rol alır ve bağışıklık sistemi için gereklidir. Çevre kirliliği sonucunda belirlenen sınırların üzerinde vücuda alınan metaller organizmanın fonksiyonlarının bozulmasına ve çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır. Adsorpsiyon alanında kullanılan polimerik malzemelerden birisi de hidrojellerdir. Hidrojeller yüksek verim, kolay geri kazanım, yeniden kullanılabilirlik ve hidrofilik(su seven) özelliklerinden dolayı ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Hidrojellere eklenen AMPS hidrojellerin % şişme oranını artırabilmektedir. AMPS’de bulunan fonksiyonel gruplar metalle şelat oluşturarak atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Bu çalışma, raporlanmış olan AMPS yardımcı monomeri kullanılarak sentezlenen hidrojellerin sulu çözeltideki şişme ve metal adsorpsiyon kapasitelerini inceleyen bir derlemedir.

Investigation of Metal Attachment Behavior of 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid(AMPS) Containing Hydrogels

Reviews

Article History:

Received: 13.06.2023

Accepted: 15.11.2023

Published online: 25.06.2024

Keywords:

Metal

Adsorption

Swelling

Hydrogel

AMPS

ABSTRACT

Environmental problems brought about by industrialization have a significant impact on clean water resources. As a result of different industrial activities, heavy metals such as Cu, Cr, Cd, Fe, Ni are released to the environment. Metals play a role in the activation of enzymes in the structure of hormones and vitamins in the human body and are necessary for the immune system. Metals taken into the body above the determined limits as a result of environmental pollution cause deterioration of the organism's functions and various diseases. One of the polymeric materials used in the field of adsorption is hydrogels. Hydrogels are used for the removal of heavy metals from aqueous media due to their high efficiency, easy recovery, reusability and hydrophilic (water loving) properties. AMPS added to hydrogels can increase the % swelling ratio of hydrogels. The functional groups in AMPS are used in the adsorption of heavy metals in wastewater by chelating with the metal. This study is a review examining the swelling and metal adsorption capacities in aqueous solution of hydrogels synthesized using the reported AMPS co- monomer.

To Cite: Sökmen Ö., Çankaya N. 2-Akrilamido-2-Metil-1-Propansülfonik Asit (AMPS) İçerikli Hidrojellerin Metal Tutma Davranışlarının İncelenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2024; 7(3): 1374-1398.

1. Giriş

1.1. Hidrojeller ve Sınıflandırılması

Hidrojeller, sulu ortamda çözünmeyen, suyun büyük miktarını bünyesinde tutarak şişme özelliği gösteren, polimer zincirlerine hidrofilik karakter sağlayan $-SO_3H$, $-OH$ ve $-NH_2$ gibi fonksiyonel grupları olan, üç boyutlu-ağ yapılı polimerlerdir (Ibrahim ve ark., 2021). Kriyojeller yarı-donmuş sulu ortamda sentezlenen, mekanik ve elastikiyet özelliğinin iyi olduğu heterojen açık gözenekli yapılardır. Kriyojeller, büyük gözenekli yapılara sahip olduğundan adsorpsiyon kapasiteleri düşüktür. Hidrojeller şişmiş halde yumuşak ve kırılındırlar. Bu yüzden yüksek oranda şişen hidrojellerin mekanik dayanımları düşüktür. Kriyojeller ise hidrojellere göre çok daha dayanıklıdır. Kriyojeller, mikro yapılarında herhangi bir çatlak oluşmadan sıkıştırılabilirler. Bu özellik, yüksek oranda çapraz bağlanma ve gözenek yapısından kaynaklanır. Kriyojel yapısı, hidrojel yapıyla kıyaslandığında biçim değiştirmeye karşı daha dirençlidir (Bal ve ark., 2014). Hidrojeller farklı şekillerde sınıflandırılabilirler (Badsha ve ark., 2021).

1.Yapısında bulunan fonksiyonel grupların yüküne göre

İyonik olmayan (nötr) hidrojeller

Katyonik hidrojeller

Anyonik hidrojeller

Hem anyonik hem katyonik olan hidrojeller

2. İçerdiği doğal polimerlere göre biyolojik olarak parçalanabilen hidrojeller

3. Çapraz bağlı hidrojeller

Fiziksel olarak çapraz bağlanmış hidrojeller

Kimyasal olarak çapraz bağlanmış hidrojeller

4. Hazırlanma şekline göre hidrojeller

Homopolimer hidrojeller

Kopolimer hidrojeller

İç içe geçmiş ağ örgülü hidrojeller (IPN)

5. Kaynağına göre hidrojeller

Doğal hidrojeller

Sentetik hidrojeller

Hibrit hidrojeller

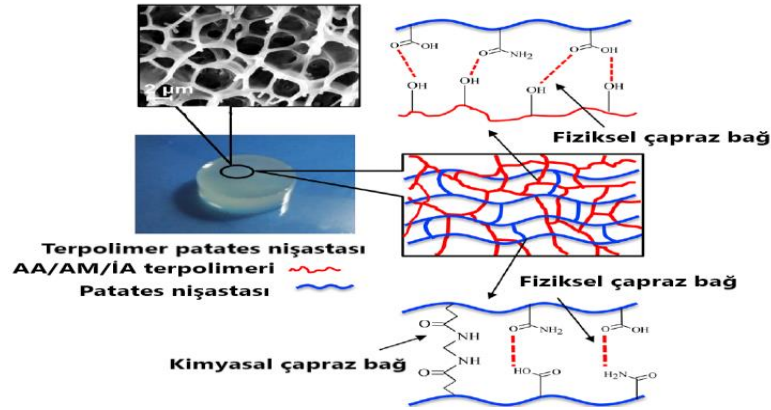
6. Fiziksel özelliğine göre hidrojeller

Akıllı hidrojeller

Geleneksel hidrojeller

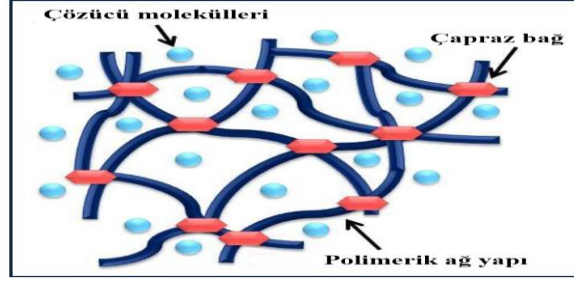
Hidrojel sentezinde kullanılan N,N'-metilenbisakrilamid (NMBA) (Cheng ve ark., 2015), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) (Karadağ ve ark., 2014b) gibi çapraz bağlayıcılar en çok kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Hidrojellerin hazırlanmasında monomer ve çapraz bağın yanında amonyum persülfat, potasyum persülfat, benzoil peroksit gibi başlatıcılarla tepkime başlatılır ve bu tepkimeler çözelti

ortamında su ile yapılır (Kabiri ve ark., 2011). İyonlaşabilen monomer içeren hidrojel, daha hızlı ve kolay şişme davranışı gösterirler. Su molekülleri hidrojen bağı, iyonik etkileşimler ve ozmotik basınç ile yapıya girip tutunur (Durmaz ve Okay, 2000). Malzeme bütünlüğünün sağlanması ve mekanik dayanımın artırılması, gözenekliliğin denetlenmesi için çapraz bağlanma gereklidir. Hidrojellerde çapraz bağlanma derecesi arttıkça, hidrojellerin şişme dereceleri azalır. Kullanım yerine göre hidrojel sentezlenirken bazı hidrojel çok şişerken, bazı hidrojellerin şişme dereceleri düşük tutulur. Örneğin, su tutucu olarak hazırlanan hidrojel adsorbanın çok şişmesi ön planda iken, kontakt lens olarak kullanılacak hidrojin çok şişmesi istenmez (Ekici ve Çetik Erkol, 2017). Çapraz bağlı polimer hidrojelde; kovalent bağ, hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve fiziksel etkileşimler mevcuttur (Laftah ve ark., 2011). Akrilik asit (AA), akrilamid (AM) ve itakonik asit (İA) monomerlerinin patates nişastasıyla çapraz bağlanması sonucu oluşan hidrojin yapısındaki fiziksel ve kimyasal çapraz bağ noktaları Şekil 1’de verilmiştir (Maity ve Ray, 2017).



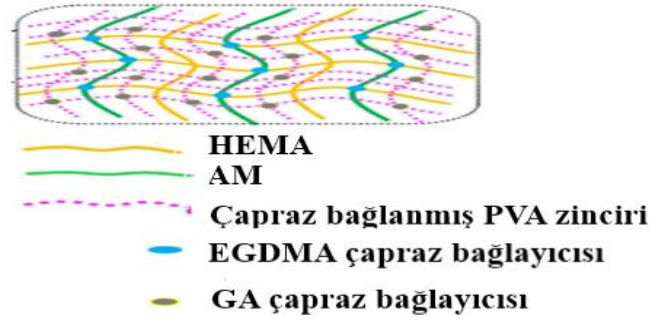
Şekil 1. AA/AM/İA/patates nişastası hidrojinin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ noktaları

Hidrojellerin özellikleri pH ve sıcaklıkla değiştirilebilir. AM monomerine asidik ve bazik fonksiyonel gruplar eklenerek pH'a duyarlı hidrojel sentezlenebilir. Hidrojel ağına eklenen asidik veya bazik monomerler belli pH'larda şişme davranışını etkileyerek sulu veya endüstriyel atık sulardaki boya ve ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılabilir (Özeroğlu ve Korkmaz, 2022). Hidrojeller ve hidrojel kompozitler, ilgili monomerlerin sulu çözeltilerinde serbest radikal polimerleşme tekniği, γ -ışınları ve çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcılar kullanılarak elde edilir (Karadağ ve ark., 2014b). Nötr monomerler, hidrojellerin mekanik özelliklerini artırırken, hidrojelere eklenen anyonik veya katyonik yardımcı monomerlerin kolay iyonlaşabilmeleri, elektrostatik etkileşimlerin artmasını sağlar ve bu durum hidrojellerin yüksek oranda su alarak şişmesine neden olur (Drozdov, 2021). Hidrojellerde şişme, çözücü absorplama, dış uyarılara şişme-büzülme ile cevap verebilme polimerik jel yapısını oluşturan ağ yapı ve sıvı ortam bileşenlerinin etkileşimine bağlıdır. Şekil 2’de polimerik jel yapının şematik gösterimi verilmiştir (Akay, 2013).



Şekil 2. Polimerik jel yapının şematik gösterimi

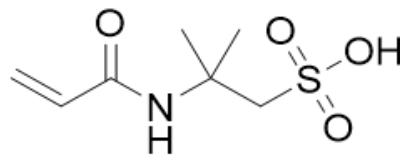
Tanan ve arkadaşları yapmış olduğu bir çalışmada, AM/2-hidroksietilmetakrilat (HEMA)/polivinilalkol (PVA) IPN hidrojelini, EGDMA ve glutaraldehit (GA) çapraz bağlayıcılarını kullanarak sentezlemişlerdir. Bu hidrojelinin öngörülen bağlanma yapısı Şekil 3'te verilmiştir (Tanan ve Saengsuwan, 2020).



Şekil 3. AM/HMA/PVA IPN hidrojelinin öngörülen bağlanma yapısı

2. AMPS ve Özellikleri

AMPS, toksik olmaması, ucuz olması, sülfonik ve amid grupları içerdiğinden hidrofilik özellik göstermesi, eklendiği maddelerin mekanik özelliklerini iyileştirmesi ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. AMPS içeren hidrojeller her pH aralığında iyonlaşabildiğinden şişme pH'tan bağımsızdır (Saikia ve ark., 2013; Nesic ve ark., 2016). AMPS'de bulunan $-SO_3H$ grupları her pH'ta iyonlaşabildiğinden ve eklendiği hidrojellerin % şişme oranını arttırdığından çapraz bağlı hidrojel sistemlerde yardımcı monomer olarak kullanılmaktadır. Şekil 4'te AMPS yardımcı monomerinin kimyasal formülü verilmiştir (Kundakci ve ark., 2008).



Şekil 4. AMPS'nin kimyasal yapısı

AMPS'nin hidrofil özelliği ve termal kararlılığından dolayı hidrojel sistemlerde yardımcı monomer olarak kullanılmaktadır (Lehto ve ark., 1998). AMPS yardımcı monomeri ve AM (Kodoth ve Badalamoole, 2019), Sodyumakrilat (Lee ve Hsu, 1998), N-vinil-2-piroliden (NVP) (Fırlak ve ark., 2010) gibi monomerler ile çeşitli çapraz bağlayıcılar kullanılarak hidrojel kopolimerler (Lee ve Hsu, 1998) ve hidrojel nanokompozitler (Nakhjiri ve ark., 2018; Bao ve ark., 2011) sentezlenmiştir. AMPS yardımcı monomeri içeren hidrojeller, hidrofil olması ve suda şişme özelliğinden dolayı adsorpsiyon yöntemi ile atık sularda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılmasında (Wang ve ark., 2012), iyon değiştirme reçinelerinde, gaz ayırma membranlarında, katalizör desteklerinde, endüstride atık sularda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılmasında (Saçmacı ve ark., 2010), kontrollü ilaç salınımında (Vijitha ve ark., 2021), antibiyotiklerin adsorpsiyonunda (Lu ve ark., 2018) ve boya adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır (Xiong ve ark., 2015). Nakhjiri ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, AM ve AMPS monomerleri ve montmorillonit (MMT) kilini kullanarak AM/AMPS/MMT hidrojel nanokompozitini sentezlemişler ve bu hidrojinin sulu çözeltideki anyonik ve katyonik boya adsorpsiyonunda kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. AM/AMPS/MMT hidrojelini, kristal violet, metilen mavisi ve metil kırmızısı boya adsorpsiyonunda kullanılmış ve elde edilen sonuçlara göre bu hidrojinin maksimum boya tutma kapasitesi büyükten küçüğe doğru Metilen mavisi>Kristal violet>Metil kırmızısı şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Nakhjiri ve ark., 2018). Zauru ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada anyonik polisakkarit olan Gum, AMPS, Dimetilaminopropilmetakrilamit (DMAPM) monomerlerini kullanarak Gum/AMPS/DMAPM hidrojelini ve MMT kilini kullanarak Gum/AMPS/DMAPM/MMT hidrojel kompozitini sentezlemişlerdir. Bu hidrojellerin Rodamin B ve Kromotrop 2R boya adsorpsiyonunda kullanılabileceği tespit edilmiştir. Gum/AMPS/DMAPM hidrojeline, MMT kilinin eklenmesi her iki boya türü için adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine sebep olmuştur (Zauru ve Vishalakshi, 2017). Sahraei ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, aminosilanla muamele edilmiş grafenoksit (GO-APTS), AMPS, maleikanhidrit (MA) monomerlerini kullanarak GO-APTS/AMPS/MA manyetik hidrojelini sentezlemişler ve bu hidrojinin, metilen mavisi ve kristal violet gibi katyonik boya adsorpsiyonunda kullanmışlar ve hidrojinin kristal violet boyayı metilen mavisinden daha fazla adsorbe ettiğini bulmuşlardır (Sahraei ve ark., 2016).

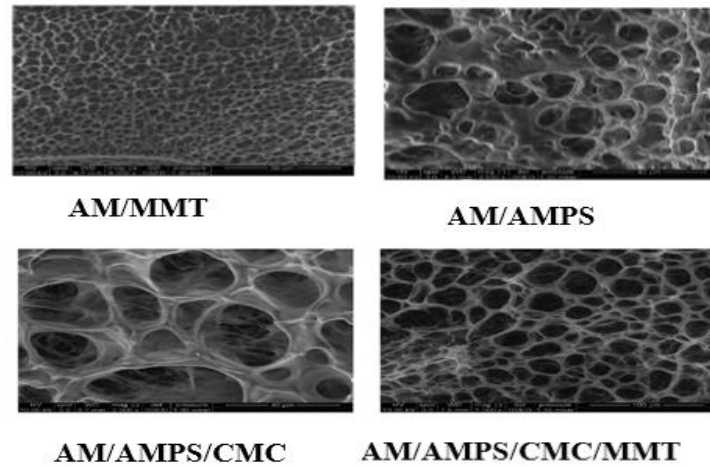
Kodoth ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada Pektin/AM/AMPS ve Pektin/AM/AMPS/ZnO hidrojellerini sentezlemişler ve bu hidrojellerin katyonik boya olan kristal violet adsorpsiyonunda kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Pektin/AM/AMPS/ZnO hidrojel nanokompozitinin kristal violet boyayı adsorplama kapasitesi, Pektin/AM/AMPS hidrojinin adsorpsiyon kapasitesinden büyük olduğunu tespit etmişlerdir (Kodoth ve Badalamoole, 2019). Babaladimath ve arkadaşının yapmış oldukları çalışmada Pektin/AMPS/Ag hidrojel kompozitini sentezlemişler ve bu hidrojinin *E. coli* ve *B. subtilis* bakterilerine karşı antibakteriyel özelliğinin Pektin/AMPS hidrojeline göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Pektin/AMPS hidrojeline, Ag nanopartikülünün eklenmesi hidrojinin hem şişme kapasitesini arttırdığını, hem de kontrollü ilaç salınımını geliştirdiğini tespit etmişlerdir

(Babaladimath ve Badalamoole, 2018). AMPS içeren hidrojellere ayrı ayrı ZnO ve Ag metalinin eklenmesi hidrojelin boya tutma kapasitesini ve antibakteriyel özelliğini arttırmıştır.

Atık sulardaki ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminde, ortama karışan kirlilikleri uzaklaştırmak için doğal ya da sentetik maddeler kullanılmaktadır. Doğal adsorban olarak çoğunlukla biyopolimerler ve killer kullanılırken sentetik adsorban olarak polimerik maddeler kullanılmaktadır (Phetphaisit ve ark., 2016). Bu derlemede, raporlanmış olan AMPS içeren hidrojellerin sulu çözeltilerdeki ağır metal adsorpsiyonu AMPS miktarı, kil türü, kil miktarı, çapraz bağlayıcı türü değiştirilerek yarışmalı adsorpsiyon çalışması yapılmış ve optimum koşullarda farklı ağır metalleri tutma kapasiteleri araştırılmıştır.

3. AMPS İçeren Hidrojellerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

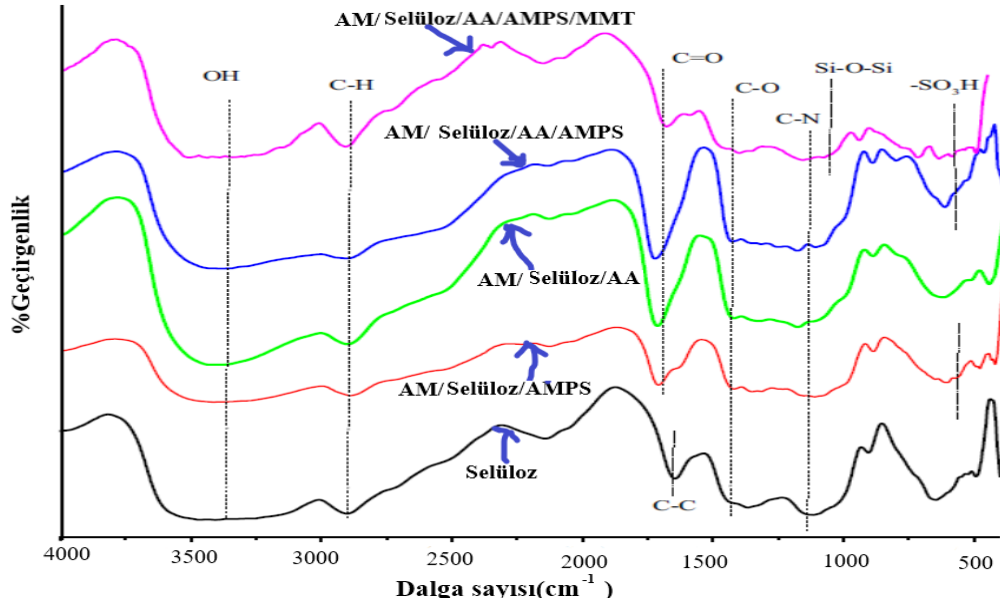
Karadağ ve arkadaşları, sentezledikleri AMPS içeren hidrojelleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) gibi yöntemlerle karakterize ederken, şişme testlerini de yapmışlardır (Karadağ ve ark., 2014a). Karadağ ve arkadaşları, AM/MMT, AM/AMPS, AM/AMPS/CMC ve AM/AMPS/CMC/MMT hidrojellerini sentezlemişler ve bu hidrojellerin yüzey özelliklerini Şekil 5'te verilen SEM görüntüleri ile belirlemişlerdir (Karadağ ve ark., 2014a; Karadağ ve ark., 2018).



Şekil 5. AM/MMT, AM/AMPS, AM/AMPS/CMC ve AM/AMPS/CMC/MMT hidrojellerinin SEM görüntüleri

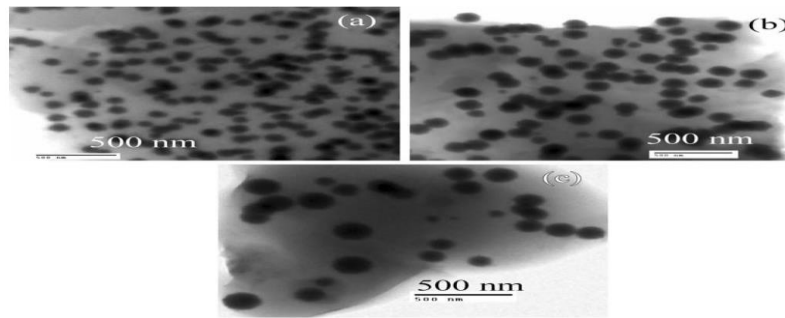
Hidrojel ve hidrojel/kil kompozitlerinde FTIR tekniği, polimer yapıyı oluşturan monomerlerin, destek malzemesi olan kil mineralleriyle nasıl etkileştiğinin aydınlatılması amacıyla kullanılmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2021). Abd El-Aziz ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, AM/Selüloz/AMPS, AM/Selüloz/AA/AMPS hidrojelleri ile AM/Selüloz/AA/AMPS/MMT hidrojel nanokompozitini sentezlemişler ve bu hidrojellerin yapısını Şekil 6'da verilen FTIR spektrumu ile karakterize etmişlerdir (Abd El-Aziz ve ark., 2018). Abd El-Aziz ve arkadaşları hidrojel oluşturulan selüloz biyopolimeri, AM, AA ve AMPS monomerleri ile MMT kilinin fonksiyonel gruplarını FTIR

spektrumunda karşılaştırmalı olarak vererek hidrojellerin karakterizasyonunu yapmışlardır (Abd El-Aziz ve ark., 2018).



Şekil 6. Selüloz ve AM/ selüloz içerikli hidrojellerinin FTIR spektrumu

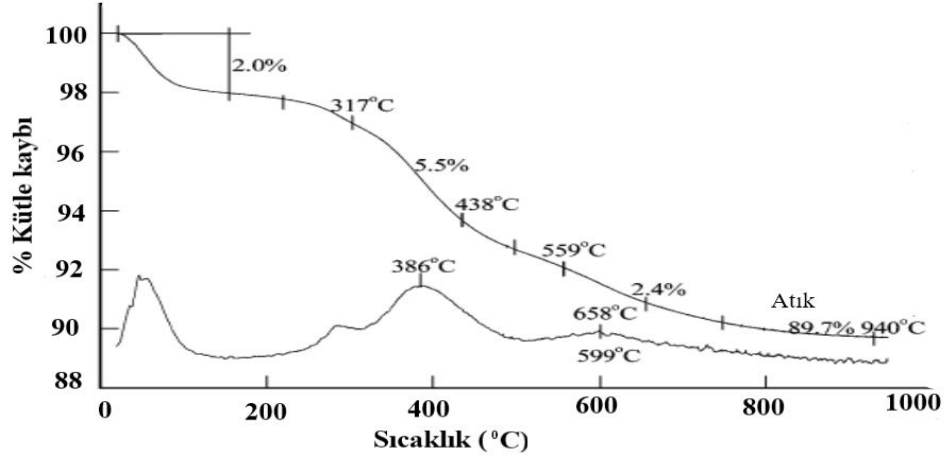
AMPS içeren hidrojellerin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) ile de belirlenebilmektedir. Sahiner'in yapmış olduğu çalışmada, AMPS monomerine farklı miktarlarda çapraz bağlayıcı ve manyetik özellikteki Fe(II) ilave edilmesiyle anyonik karakterde manyetik hidrojel kompozitini sentezlemişler ve bu hidrojellerin yüzey yapısını TEM ile karakterize etmişlerdir. TEM görüntüleri incelendiğinde manyetik partiküllerin hidrojel ağına eşit şekilde dağıldığı, sadece boyutlarında farklılık olduğu Şekil 7'de verilen TEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Hidrojeldeki manyetik Fe(II) partiküllerin hidrojel içerisindeki miktarı arttıkça manyetik Fe partiküllerinin de büyüdüğü Şekil 7'de verilen TEM görüntülerinden tespit edilmiştir (Sahiner, 2006).



Şekil 7. a) % 0,5 b) % 0,75 c) % 1 Fe(II) partikülü içeren AMPS hidrojellerinin TEM görüntüleri

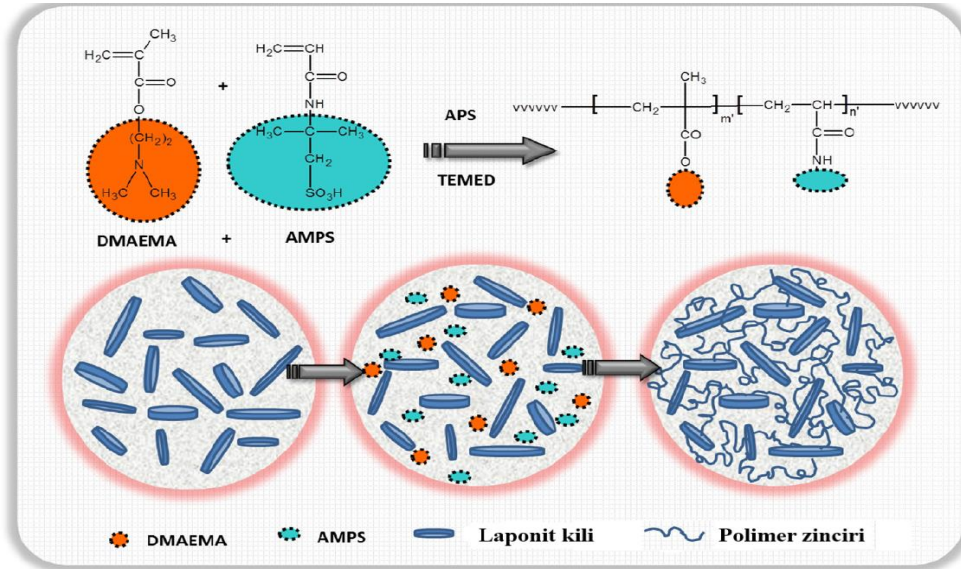
Wang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, silika yüzeyini metakriloksipropiltrimetoksisilan ve AMPS ile muamele ederek Cu(II) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere adsorban bir malzeme geliştirmişler ve bu adsorbani termal açıdan karakterize etmek için Termogravimetrik analiz (TGA)

kullanmışlardır. Şekil 8’de verilen TGA analizinden AMPS-silikajelin termal açıdan kararlı olduğunu tespit etmişlerdir (Wang ve ark., 2009).



Şekil 8. AMPS-Silikajelin TGA görüntüleri

Boyacı ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada, N,N-dimetilaminoetilmetakrilat (DMAEMA) monomeri ve AMPS yardımcı monomeri ile Laponit kilini kullanarak DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojelini sentezlemişlerdir. Şekil 9’da DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojelinin şematik gösterimi verilmiştir (Boyacı ve Orakdogen, 2016).



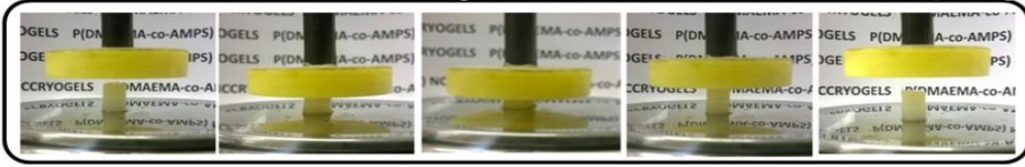
Şekil 9. DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojel sentezinin şematik gösterimi (Boyacı ve Orakdogen, 2016).

%2 Laponit kili içeren DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojelini ile DMAEMA/AMPS/Laponit kriyojellerini sentezlemişler ve karakterizasyonunda mekanik ölçümlerden yararlanmışlardır. Şekil 10’da DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojel ve kriyojellerin mekanik özelliklerinin gösterimi verilmiştir. DMAEMA/AMPS/Laponit kriyojellerinin mekanik yönden daha dayanıklı olduğu Şekil 10’da verilen kriyojellerin mekanik özelliklerinin gösteriminden anlaşılmıştır (Boyacı ve Orakdogen, 2016).

T=21 °C P(DMAEMA-co-AMPS)/laponit kil-polimer nanokompozit hidrojel

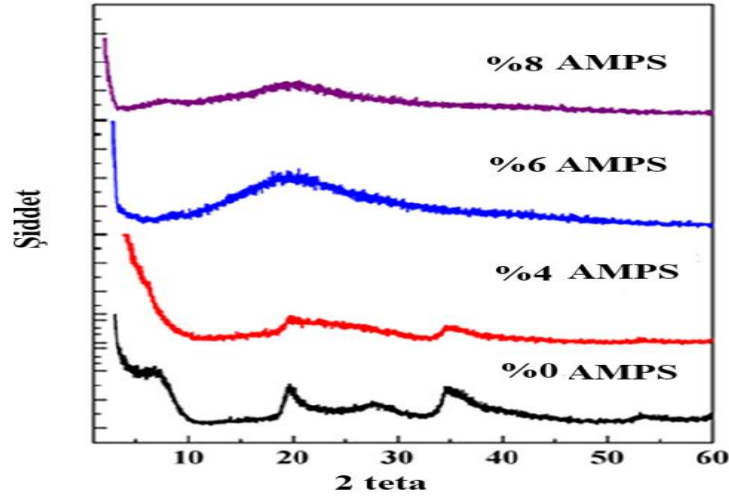


T= -18 °C P(DMAEMA-co-AMPS)/laponit kil-polimer nanokompozit kriyojeli



Şekil 10. DMAEMA/AMPS/Laponit hidrojel ve kriyojellerin mekanik özelliklerinin gösterimi

Li ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, farklı miktarlarda (%0, %2, %4, %6, %8) AMPS içeren Laponit/AMPS hidrojellerini sentezlemişler ve yapısını X-Işınları Kırınım Spektrofotometresi (XRD) ile karakterize etmişlerdir. Şekil 11’de verilen XRD spektrumu incelendiğinde %6’dan fazla kil içeren hidrojellerin kil tabakalarının düzensiz istiflendiği spektrumda görülen keskin piklerin yayvanlaşmasından anlaşılmıştır (Li ve ark., 2017).

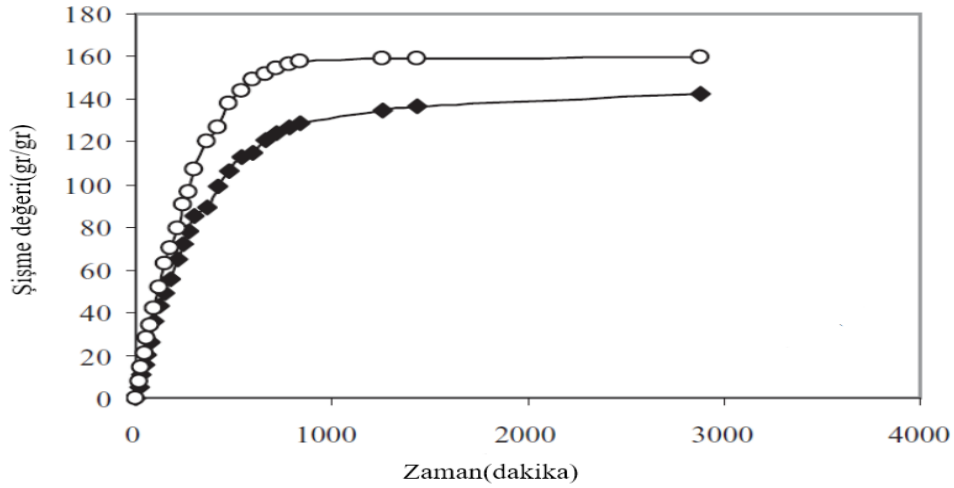


Şekil 11. Laponit /AMPS hidrojellerinin XRD spektrumu

3.1. AMPS İçeren Hidrojellerin Şişme Davranışları

AMPS içeren hidrojellerin su tutma kapasitesi hidrojellerin yapısındaki monomerlerin oranına, çapraz bağın yoğunluğuna, çözeltideki tuz konsantrasyonuna ve iyonik yük miktarına bağlı olarak değişir (Bera ve ark., 2017). Tuz konsantrasyonunun artması AMPS içeren hidrojellerin şişmesini düşürür. Hidrojellerde bulunan alkil grupları arasındaki hidrofobik etkileşimler, hidrojele heterojen bir yapı kazandırır ve ozmotik basıncı düşürür (Durmaz ve Okay, 2000). AMPS içeren hidrojeller aynı konsantrasyonda farklı tuz içeren çözeltilerde ve saf suda bekletildiğinde en yüksek şişmenin saf suda

bekletilen hidrojelde olduğu tespit edilmiştir (Pourjavadi ve ark., 2005). Kullanılacak çapraz bağ kimyasal yapısı ve çapraz bağ miktarı da hidrojin maksimum su tutması için önemlidir. Çapraz bağ miktarı fazla kullanıldığında hidrojin şişmesi azalır. Çapraz bağın kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel grubun çok olması hidrojin şişmesini artırır (Laftah ve ark., 2011). AMPS içeren hidrojinlerin şişmesi elektriksel alandan etkilenmektedir. Elektriksel alan uygulandığında hidrojel büzülürken, elektriksel alan kaldırıldığında hidrojel yeniden şişme davranışı gösterir. Elektriksel alandan etkilenen AMPS içeren hidrojinler biyomateryal olarak kullanılabilir. Bu tür hidrojinler polielektrolit özellik gösterir (Kim ve ark., 2004). Liu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada AM/AMPS hidrojinlerinde maksimum şişme değeri pH 5-10 arasıdayken, pH arttığında hidrojinin şişme değerinin sabit olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum hidrojinin yapısında bulunan AMPS'nin sülfon gruplarının tampon görevi görmesinden kaynaklanmıştır. pH 5'ten küçük ya da pH 10'dan büyük olduğunda AM/AMPS hidrojinin su tutma kapasitesinin düştüğü tespit edilmiştir (Liu ve ark., 2003). Kaşgöz ve Durmuş yapmış oldukları çalışmada, AM/AMPS hidrojeli ile AM/AMPS/MMT hidrojel kompozitini sentezlemişler ve bu hidrojinlerin denge şişme değerini gösteren grafik Şekil 12'de verilmiştir. AM/AMPS/MMT hidrojel nanokompozitin şişme değeri, AM/AMPS hidrojinin denge şişme değerinden büyüktür. Polimer matrisine eklenen MMT kili hidrofil olduğundan hidrojel kompozitteki şişme kapasitesini etkilemiştir. MMT kilinde bulunan OH⁻ grupları ile AMPS monomerinde bulunan SO₃⁻ grupları arasındaki etkileşim, şişme kapasitesini arttırmıştır (Kaşgöz ve Durmuş, 2008a).



Şekil 12. AM/AMPS ve AM/AMPS/MMT hidrojinlerinin denge şişme grafiği

Kabiri ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada farklı oranlarda MMT kili (%0, %2, %4, %6, %8) kullanarak Kitosan/AMPS/MMT hidrojel kompozitlerini sentezlemişler ve çapraz bağlayıcı olarak polietilen glikol dimetakrilat (PEGDMA) kullanmışlardır. % Kil miktarının artmasının hidrojinin şişme değerini düşürdüğünü tespit etmişlerdir (Kabiri ve ark., 2010). Yüksek miktarda kil içeren hidrojel kompozitlerde, kil tabakaları çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığından polimer zincirlerinin

esnekliğini azaltarak şişmeyi azaltıcı yönde etki yaptığı tespit edilmiştir. Üzüm ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise, EGDMA ve trimetilpropantriakrilat (TMPTA) çapraz bağlayıcıları ile değişen oranlarda (%0, %2, %4, %6, %8) AMPS kullanarak, AM/AMPS hidrojenlerini sentezlemişler ve araştırmışlardır. Her iki çapraz bağlayıcıda AMPS miktarı arttıkça şişme artarken, TMPTA çapraz bağlayıcıda şişmenin daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Üzüm ve ark., 2006).

4. AMPS İçeren Hidrojellerin Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

4.1. Adsorpsiyonda Kullanılan Bazı Ağır Metaller ve Özellikleri

İnsan vücudunda bulunan Cr, Cu, Co, Ni, Fe gibi ağır metaller insan metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Cr lipit ve protein metabolizmasında, Co B12 vitaminin yapısında, Fe enzim ve proteinlerin yapısında ve hücrelerin büyümesinde kullanılırken, Zn sindirim sistemi rahatsızlıklarında, yaraların iyileşmesinde, üremede ve bağışıklık sisteminin güçlü olması için insan vücudunda belli seviyelerde bulunmaktadır (Daşbaşı ve ark., 2018). Endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan ağır metal içeren atık sular kontrolsüz şekilde doğaya bırakılarak çevre kirliliğine sebep olmaktadır. İnsan vücudunda belirli seviyelerde bulunması gereken ağır metaller toprağa ve suya karışarak insan vücuduna tekrar geçmektedir. İnsan vücudunda fazla biriken bu ağır metaller organların işlevini bozarak çeşitli hastalıklara ve kansere yol açmaktadır (Cao ve ark. 2017; Arslan ve ark., 2021).

Cr çoğunlukla Cr(III) ve Cr(VI) formunda ve farklı oksidasyon durumlarında da bulunabilen toksik ağır metallerden biridir. Ancak, insan vücudunda aşırı Cr birikimi, sindirim sistemi kanseri, mide veya akciğer tahrişi gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Cr(III), Cr(VI)'ya göre daha az toksik olmasına rağmen, doğası gereği kanserojen olan oldukça toksik Cr(IV) durumuna kolayca oksitlenebilir. Ayrıca Cr metali, atık suda aminopolikarboksilik asitler, tartarik asitler, sitrik asitler ve diğer organik maddelerle kararlı şelatlar oluşturabilir (Ekinci ve İlter, 2021).

Cu elementi kolaylıkla dövülüp şekillendirilebilir ve soğuk işleme vasıtası ile sertliği artırılabilir. Cu elektrik ve yapı endüstrisi, iletim araçları, endüstriyel makineler, silâh ve savunma sanayisi, gıda endüstrisi, hassas alet ve optik malzeme yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Cu atıkları kara, su ve hava kirliliğine yol açmaktadır. Bu durum çevresi ile temas halinde bulunan insan ve diğer canlılara zarar vermekte ve aşırı doz alımında ise toksik ve kanserojen etki gösterebilmektedir (Dal ve ark., 2021). Düşük Cu miktarı Avrupa Birliğine göre 2 mg/L olmalıdır. Yüksek miktardaki bakır insan vücudunda karaciğer ve kornealarda birikerek, çeşitli nörolojik belirtilerle karakterize edilen Wilson hastalığına sebep olmaktadır (Böck ve ark., 2022).

Pb metal oksitleri ve tuzları şeklinde hava, su ve toprak yoluyla, solunum ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren zehirleyici bir ağır metaldir. Yumuşak ve kolay dövülebilen özelliklere sahip olan Pb metali akülerde, kablolarda, alaşımlarda ve renk verici maddeler olan pigmentlerin eldesinde, kristal cam üretiminde, aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında, renkli lenslerin yapımında, akü ve pil fabrikalarında, petrol rafinerilerinde boya endüstrisi ve patlayıcı sanayisinde kurşun metali yüksek derişimlerde kullanılmaktadır (Daşbaşı, 2013). Pb ağır metalinin belirlenen

sınırların üzerinde olması insan vücudunda beyin, böbrek, karaciğer ve merkezi sinir sisteminin hasar görmesine neden olur (Karmakar ve ark., 2019). Bazı ağır metaller ortamda bulunan organik maddelerle kararlı bileşik oluşturup, toksik ve kanserojen etki oluşturmaktadır. Cd ve Pb metalleri belirlenen seviyelerin üzerinde bulunduğu böbrek rahatsızlığına, yüksek tansiyona ve kemik lezyonlarına sebep olmaktadır. Ni ise karaciğerin düzgün çalışması için gerekli olan bir metaldir. Nikelsülfür ve nikelkarbonil bileşikleri çok toksik ve kanserojen maddelerdir (Daşbaşı ve ark., 2018). Uranyumun (U) nükleer enerji endüstrisinde yakıt olarak kullanılması madenciliğinin de artış göstermesine sebep olmuştur. Bu sebeple sulara karışan U oranında da artış görülmektedir. Öte yandan, nükleer enerjinin en önemli sorunlardan birisi radyoaktif kirlilik oluşturan kullanılmış yakıt atıklarıdır. Radyoaktif U ve bileşikleri insan vücudunda ciddi hasarlara, böbrek yetmezliğine ve ölümlere neden olmaktadır (Kanmaz, 2022).

4.2. AMPS İçeren Hidrojellerin Ağır Metallerle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Kil/AMPS İçeren Hidrojellerle Yapılan Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Literatür taramamız sonucunda, AMPS ve kil içeren hidrojellerde çoğunlukla MMT, organomontmorillonit (OMMT) ve halloysit (HNT) ve atapulgit(APT) kullarının metal tutma adsorpsiyonunda kullanıldığı tespit edilmiştir. Kullanılan kil türlerine, ve kullanılan ağır matallere göre adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin değiştiği tespit edilmiştir. APT kili içeren hidrojelin Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Kil/AMPS içeren hidrojellerin ağır metal adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban olarak kullanılan Hidrojel	Adsorsiyonda kullanılan metal	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynaklar
AM/AMPS/MMT	Pb(II)	0,89 mmol/gr	Kaşgöz ve ark., 2008b
	Cu(II)	0,97 mmol/gr	
	Cd(II)	0,98 mmol/gr	
Ksantan Gam	Cu(II)	24,57 mg/gr	Jalali ve ark., 2016
Ksantan Gam/AMPS		39,06 mg/gr	
Ksantan Gam/AMPS/MMT		29,49 mg/gr	
AM/HNT/AMPS	Cu(II)	1,45 mmol/gr	Sökmen ve Çankaya, 2023
AM/CMC/HNT/AMPS		0,18 mmol/gr	
AM/AMPS/OMMT	Cd (II)	301,50 mg/gr	Bakr ve ark., 2020
NIPAM/AMPS/MMT	Ni(II)	45 mg/gr	Atta ve ark., 2015
Sodyum aljinat /AA/AMPS/APT	Pb(II)	1016,77 mg/gr	Zhu ve ark., 2014
	Cu(II)	406,71 mg/gr	
	Cd(II)	79,38 mg/gr	
	Zn(II)	294,86 mg/gr	

Ortaboy ve arkadaşları terpolimer üzerine yaptıkları çalışmada, 2-(N,N-dimetilamino)etilmetakrilat (DMAEMA), AMPS, 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) monomerleri ve MMT kilini kullanarak terpolimer/MMT hidrojel nanokompozitini sentezlemişler ve bu hidrojin U(VI) uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Hidrojel nanokompozitlerdeki kil miktarı %1'den %6'ya çıkarıldığında adsorpsiyonda azalma olduğu gözlemlenirken, pH 3-6 aralığında pH'ın artmasıyla U adsorpsiyonunun arttığını tespit etmişlerdir. Terpolimer/MMT hidrojel nanokompozitinin desorpsiyon çalışmasını 4 kez tekrarlamışlardır (Ortaboy ve ark., 2013).

4.2.2. Biyopolimer/AMPS İçeren Hidrojellerle Yapılan Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

AMPS monomerine biyopolimer eklenerek sentezlenen hidrojinlerin sulu çözeltideki ağır metal adsorpsiyonuna bakıldığında genellikle Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) ve Cr(VI) metalleri kullanılmış olup, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin hidrojin türüne göre Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) metallerinde olduğu tespit edilmiştir (Tablo 2).

Tablo 2. Biyopolimer/AMPS içeren hidrojinlerin ağır metal adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban olarak kullanılan Hidrojel	Adsorpsiyonda kullanılan metal	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/gr)	Kaynaklar
Kitosan/AA/AMPS	Pb(II)	673,8	Yu ve ark., 2016
	Cu(II)	235,0	
	Cd(II)	358,3	
	Co(II)	176,7	
	Ni(II)	171,7	
Pektin/AM/AMPS/Ag	Pb(II)	130,0	Kodoth ve Badalamoole, 2020
	Cu(II)	111,0	
Sodyum aljinat/AM/AMPS/ Grafen oksit	Cu(II)	230,8	Pishnamazi ve ark., 2021
Kitosan-g-tetrapolimer (AMPS ve AMPS türevli monomerler)	Pb(II)	1554,1	Karmakar ve ark., 2019
	Cu(II)	1521,1	
	Cd(II)	1374,4	
	Cr(VI)	47,8	
Sodyum aljinat/AMPS/NiFe ₂ O ₄	Cu(II)	22,8	El-Saied ve Motawea, 2020
AM/AMPS/Pektin	Fe(III)	11,9	Bhuyan ve ark., 2019
	Cr(III)	11,5	
	Al(III)	11,3	
	Ga(III)	11,6	
	In(III)	17,7	
HEC/AA/AMPS	Pb(II)	1970,5	Wang ve ark., 2012
	Cu(II)	975,4	
	Cd(II)	1535,5	
	Ni(II)	974,8	
	Hg(II)	1879,5	

Bhuyan ve arkadaşları AM/AMPS/Pektin hidrojelini sentezleyerek yaptıkları yarışmalı adsorpsiyon çalışmasında, +3 değerlikli olan Fe, Cr, Al, Ga, ve In metallerinde hidrojinin metal seçme adsorpsiyonunu büyükten küçüğe In>Ga=Fe=Cr>Al olduğunu bulmuşlardır. Aynı değerlikli metallerin adsorpsiyonunda In metalinin yüksek Al metalinin düşük olmasının sebebi, metallerin iyon yarıçapına bağlanmıştır. In yarıçapı 94 pm, Al yarıçapı 68 pm olarak verilmiştir. AM/AMPS/Pektin hidrojinin desorpsiyon çalışması yaklaşık %80 verimle gerçekleşmiştir (Bhuyan ve ark., 2019). Kumar ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, Pektin/AMPS/Fe(II) manyetik hidrojelini sentezlemişler, bu manyetik hidrojinin As(V) adsorpsiyonunda kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Hidrojellerin şişme davranışına çapraz bağlayıcıların etkisi incelenmiş olup, şişmeye etkisi büyükten küçüğe NMBA>GA>EGDMA olarak tespit edilmiştir (Kumar ve ark., 2009).

4.2.3. Sentetik Polimer/AMPS İçeren Hidrojeller ile Yapılan Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

Monomerler farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğundan, AMPS ve sentetik polimer içeren hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri de birbirlerinden farklı olacaktır. Sentetik polimerlerden üretilen bu hidrojeller yarışmalı adsorpsiyonda kullanıldığında metal türüne göre de seçici davranacaktır. AMPS içeren hidrojellere Fe ve grafen oksit eklenmesi manyetik özelliği artırırken, hidrojinin tuttuğu metal adsorpsiyon kapasitesini de arttırabilmektedir (Ozay ve ark., 2009; Ozay ve ark., 2010; Badsha ve Lo, 2020; Sahraei ve ark., 2016). Tablo 3'te AMPS içerikli farklı polimer türleri kullanılarak sentezlenen hidrojellerin farklı metal türlerini tutma kapasiteleri kıyaslamalı olarak verilmektedir. Elgueta ve arkadaşlarının yaptığı yarışmalı adsorpsiyon çalışmasında, HEMA/AMPS hidrojelini farklı çapraz bağlayıcı ve farklı başlatıcılar kullanarak sentezlemişler ve bu hidrojinin Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) metallerini içeren bir çözelti sistemindeki ağır metal adsorpsiyon kapasitelerini tespit etmişlerdir. Hidrojel sentezinde kullanılan maddeler aynı olmasına rağmen başlatıcının ve çapraz bağlayıcının farklı olması, metallerin adsorpsiyon kapasitesini etkilediğini ortaya koymuşlardır (Elgueta ve ark., 2019). Li ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada 2-hidroksietilakrilat (HEA) ve %60, %70, %80 oranında AMPS monomerini kullanarak, HEA/AMPS hidrojellerini sentezlemişlerdir. En çok şişme gösteren %70 oranında AMPS içeren HEA/AMPS hidrojinde Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon önceliğinin büyükten küçüğe Cr(III)>Fe(III)>Cu(II)>Cd(II)>Pb(II) şeklinde değiştiğini tespit etmişlerdir (Li ve ark., 2013). Chauhan ve arkadaşının yapmış oldukları çalışmada, AMPS monomerini, EGDMA ve NMBA çapraz bağlayıcıları kullanılarak homopolimer AMPS hidrojellerini sentezlemişlerdir. İki hidrojelde pH 1,1'de minimum şişerken, pH 4'te iki hidrojelde maksimum şişme gözlemlenmiştir. pH 4'te çapraz bağlı olmayan AMPS homo polimerinde Cr(VI) adsorpsiyonu azalırken, AMPS-EGDMA hidrojinin pH 4'te Cr(VI) adsorpsiyonunda artma gözlemlenmiştir. AMPS homopolimer hidrojinin Cr(VI) adsorpsiyonu farklı polimerler için %90 bulunmuştur (Chauhan ve Garg, 2009). Hui ve arkadaşının yapmış oldukları çalışmada, PVA/AA/AMPS hidrojelini sentezlemişler ve bu hidrojinin Pb(II)

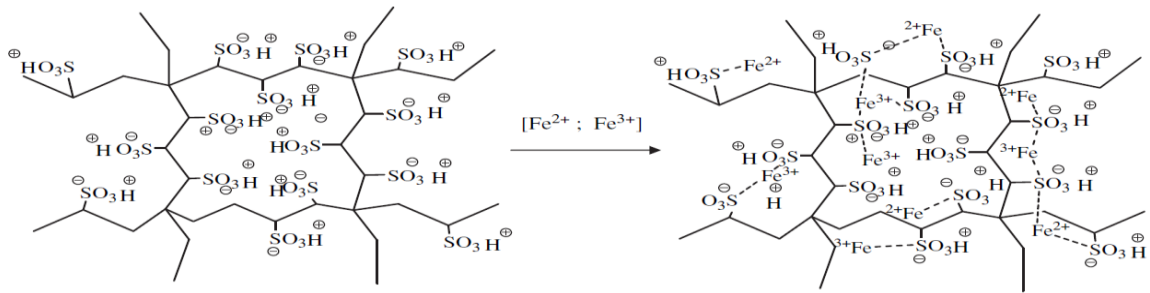
adsorpsiyonunda kullanılabilceğini tespit etmişlerdir. Hidrojeldaki AMPS miktarının artması daha düzgün ve yoğun gözenekli bir ağ oluşmasını sağlarken, hidrojelin mekanik özelliklerinde de iyileşme sağlamıştır. Elde edilen adsorpsiyon verileriyle Langmuir izotermine uygun olup Pb(II) adsorpsiyonunun homojen ve tek tabakalı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada, PVA/AA/AMPS hidrojelinin desorpsiyon çalışması 4 kez tekrarlanmıştır (Hui ve Ye, 2016).

Tablo 3. Sentetik polimer/AMPS içeren hidrojellerin ağır metal adsorpsiyon çalışmaları

Adsorban olarak kullanılan hidrojel	Adsorsiyonda kullanılan metal	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynaklar
İA/AMPS	Pb(II)	1,74 mmol/gr	Çavuş ve Gürdağ, 2009
	Cu(II)	1,25 mmol/gr	
	Cd(II)	1,15 mmol/gr	
HEA/AMPS	Pb(II)	208,0 mg/gr	Li ve ark., 2013
	Cu(II)	105,0 mg/gr	
	Cd(II)	167,0 mg/gr	
	Fe(III)	123,0 mg/gr	
	Cr(III)	103,0 mg/gr	
NVP/AA/HEMA/AMPS-TU	Pb(II)	38,46 mg/gr	Fırlak ve ark., 2010
	Cd(II)	62,50 mg/gr	
NVP/AA/HEMA/AMPS-U	Pb(II)	33,33 mg/gr	
	Cd(II)	37,04 mg/gr	
AN/AAx/AMPS	Cd(II)	250,0 mg/gr	Atta ve ark., 2011
	Fe(III)	200,0 mg/gr	
	Cu(II)	200,0 mg/gr	
HEMA/AMPS	Pb(II)	174,0mg/gr	Elgueta ve ark., 2019
	Cu(II)	136,2mg/gr	
	Cd(II)	139,5 mg/gr	
	Ni(II)	115,6 mg/gr	
	Zn(II)	105,1 mg/gr	
PVA/AA/AMPS	Pb(II)	219,8 mg/gr	Hui ve Ye, 2016
AM/AMPS/Fe ₃ O ₄	Pb(II)	321,0 mg/gr	Mahmoud, 2013
	Cu(II)	470,0 mg/gr	
	Cd(II)	436,0mg/gr	
AMPS/Fe(II)/Fe(III)	Pb(II)	126,4 mg/gr	Ozay ve ark., 2009
	Cu(II)	105,6 mg/gr	
	Cd(II)	131,0 mg/gr	
	Fe(II)	98,3mg/gr	
	Ni(II)	105,5 mg/gr	
	Co(II)	110,1 mg/gr	
	Cr(III)	76,9 mg/gr	
AMPS-N-VIM	Pb(II)	88,5 mg/gr	Ozay ve ark., 2010
	Cu(II)	65,8 mg/gr	

Fe(II)/Fe(III)	Cd(II)	83,3 mg/gr	
	Fe(II)	59,5 mg/gr	
NVP/AA/AMPS	Cd(II)	74,1 mg/gr	Kök Yetimoğlu ve ark., 2007
	Cu(II)	62,7mg/gr	
	Fe(III)	25,3 mg/gr	
AMPS/Fe ₂ O ₃	Cu(II)	102,0 mg/gr	Badsha ve Lo, 2020
	Ni(II)	93,0 mg/gr	
AM/AMPS/ZnO	Pb(II)	125,0 mg/gr	Krishna ve Vishalakshi, 2017
	Cu(II)	77,0 mg/gr	
GO-APTS/AMPS/Maleik anhidrit/Fe ₃ O ₄	Pb(II)	310,1 mg/gr	Sahraei ve ark., 2016
	Cu(II)	282,3 mg/gr	
	Co(II)	238,4 mg/gr	
PVA/AMPS/NIPAM	Pb(II)	510,2 mg/gr	Shoueir ve ark., 2017a
PVA/AMPS/NIPAM	Fe(III)	320,0 mg/gr	Shoueir ve ark., 2017b
AA/AMPS	U(VI)	526 mg/gr	Atta ve ark., 2010.
AM/AMPS(EGDMA)	U(VI)	2,11 mmol/gr	Kundakcı ve ark., 2009
AM/AMPS(BDMA)		2,06 mmol/gr	
AM/AMPS	Cu(II)	480,5 mg/gr	Atta ve ark., 2012
	Cd(II)	510,8 mg/gr	
	Fe(III)	400,2 mg/gr	
AM/AMPS	Cu(II)	2,0 mmol/g	Sökmen ve Çankaya, 2023

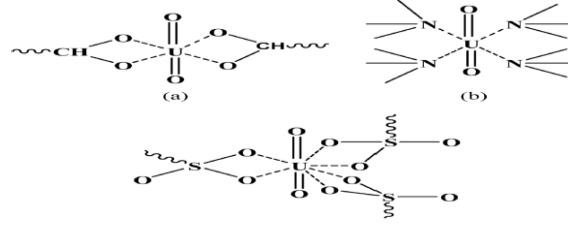
Ozay ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada AMPS/Fe(II)/Fe(III) manyetik hidrojelini sentezlemişler (Şekil 13) ve metal adsorpsiyon kapasitelerinin büyükten küçüğe Cd(II)>Pb(II)>Co(II)>Cu(II)>Ni(II)>Fe(II)>Cr(III) şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir (Ozay ve ark., 2009).



Şekil 13. Manyetik AMPS/Fe(II)/Fe(III) hidrojelinin sentezi

Atta ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, AA/AMPS hidrojelini sentezlemişler ve U(VI) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. AA/AMPS hidrojel kopolimerinin U(VI) adsorpsiyonunun öngörülen etkileşim türleri Şekil 14'te verilmiştir. Kopolimerdeki AMPS oranının artması U(VI) adsorpsiyonunun artmasına sebep olmuştur. Hidrojel kopolimerindeki AA ve AMPS miktarı eşit tutularak çapraz bağ %0,5-%4 oranında arttırıldığında U(VI) adsorpsiyonundaki artmanın az olduğu

gözlemlenmiştir. AA/AMPS hidrojelinin desorpsiyon çalışması üç kez tekrarlanmış ve desorpsiyon verimi %100 olarak hesaplanmıştır (Atta ve ark., 2010).



Şekil 14. a) Karboksilik grup oksijeniyle, **b)** amit grubundaki azot ile **c)** sülfonik asit grubundaki oksijen ile AA/AMPS hidrojel kopolimerinin U adsorpsiyonunun öngörülen etkileşim türleri

Fırlak ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, NVP, AA, HEMA ve AMPS monomerini kullanarak NVP/AA/HEMA/AMPS hidrojelini hem üre hem de tiyoüre ile muamele ederek iki farklı hidrojel sentezlemişler ve bu hidrojellerin Pb(II) ve Cd(II) iyonları adsorpsiyonunda kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Optimum şartları pH 5, başlangıç konsantrasyonu 300 mg/L, süre 24 saat belirlenerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine göre değerlendirilmiştir. HNO₃ içerisinde gerçekleştirilen desorpsiyon işlemini 5 kez tekrarlayarak yapmışlar, Cd(II) için %85 ve Pb(II) için %100 desorpsiyon olduğunu ifade etmişlerdir (Fırlak ve ark., 2010).

Kundakcı ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, EGDMA ve 1,4-bütandioldimetakrilat (BDMA) çapraz bağlayıcıları kullanılarak AM/AMPS hidrojellerini sentezlemişlerdir ve bu hidrojel U(VI) adsorpsiyonunda kullanılabileceğini tespit etmişlerdir. Çapraz bağlayıcı olarak hidrojel sentezinde EGDMA kullanıldığında, BDMA çapraz bağlayıcısına göre daha fazla şişme olduğu görülmüştür. Hidrojellerin AMPS içeriğine bakılarak (60, 120, 180, 240, 300 mg) şişme ve U(VI) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. EGDMA ile çapraz bağlanmış AM/AMPS hidrojelinde AMPS oranı 180 mg olan hidrojel seçilmiş ve konsantrasyon değiştirilerek de U(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda AM/AMPS hidrojellerinin U(VI) adsorpsiyonu %9,05-%29,92 arasında bulunmuştur (Kundakcı ve ark., 2009).

5. Sonuç

AMPS ucuz, toksik olmaması ve kolayca iyonlaşabilme özelliğinden dolayı tercih edilen bir monomer türüdür. Literatürde AMPS yardımcı monomerine biyopolimer, sentetik polimer ya da kil eklenerek farklı özellikte hidrojel adsorbanlar sentezlenmiş olup, bu hidrojellerin Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Cr(VI), As(V), U(VI), Fe(II), Fe(III) gibi metallerin adsorpsiyonunda kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalara bakıldığında pH, başlangıç metal konsantrasyonu, zaman, sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek AMPS içeren hidrojellerin metal tutma özelliklerinin araştırıldığı görülmüştür. Kil içeren AMPS hidrojellerinde kil miktarı arttıkça metal adsorpsiyonunda azalma

olduğu tespit edilmiştir. Hidrojel sentezinde kullanılacak kimyasalların ya da parametrelerin değiştirilmesi farklı sonuçlar doğuracaktır. Desorpsiyon çalışmalarında AMPS'nin kullanılması yeniden-tekrar kullanılabilir AMPS içerikli hidrojellerin sentezine olanak sağlamaktadır. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, çapraz bağ miktarları uygun seviyede tutularak ve çalışılacak pH aralığı tespit edilerek, hidrojellere eklenen monomer türü ve/veya kil türü de değiştirilerek farklı metal ya da boya türleriyle adsorpsiyon çalışmalarının yapılması literatüre katkı sağlayacaktır. Tek bir parametrenin bile değiştirilmesi adsorpsiyon kapasitesinin değişimine sebep olacağından, kullanılan adsorbentin ya da adsorpsiyonu yapılan maddelerin (metal, boya, ilaç vb.) değiştirilmesi farklı sonuçların meydana gelmesini sağlayacaktır. Bu derleme çalışmasının gelecekte doğa dostu ürünlerle sentezlenecek olan malzemelere yol gösterici olacağını ve yeni adsorpsiyon çalışmalarına ışık tutacağını öngörmekteyiz.

SEMBOL LİSTESİ

AN: Akrilonitril

AAx :Akrilamidoksim

CMC: Karboksimetil selüloz

NIPAM:N-izopropilakrilamid

NVP: N-Vinilpiroliden

N-VIM:N-Vinilimidazol

HEMA: 2-Hidroksietilmetakrilat

AMPSTU: Tiyöüre ile muamele edilmiş 2-Akrilamido-2-metil-propan-sülfonik asit

AMPSU :Üre ile muamele edilmiş 2-Akrilamido-2-metil-propan-sülfonik asit

GO-APTS:3-Aminopropil-trietoksisilan ile muamele edilmiş grafen oksit

HEC:Hidroksietilselüloz

Teşekkür

Bu tez çalışmasına destek veren Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: 2017/TP018) teşekkür ederiz. Bu çalışma, Özlem Sökmen'in Uşak Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı doktora tezinin literatür özeti kısmından üretilmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Abd El-Aziz ME., Kamal KH., Ali KA., Abdel-Aziz MS., Kamel S. Biodegradable grafting cellulose/clay composites for metal ions removal. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018; 118: 2256-2264.
- Akay G. Katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen kendini onarabilen hidrojel. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, sayfa no:90, İstanbul, Türkiye, 2013.
- Arslan H., Çalışkan N., Gün M. Investigation of the use of activated peach kernel in Cr(VI), adsorption from aqueous solution. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2021; 31(1): 481-486.
- Atta AM., Al-Lohedan HA., ALOthman ZA., Abdel-Khalek AA., Tawfeek AM. Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite nanogels and its application for removal of toxic cationic dye and heavy metals water pollutants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015; 31: 374-384.
- Atta AM., Ismail HS., Elsaad AM. Application of anionic acrylamide-based hydrogels in the removal of heavy metals from waste water. *Journal of Applied Polymer Science* 2012; 123(4): 2500-2510.
- Atta AM., Sayed SA., Farag AB., Ismail HS., Mohamed ZM., Eraky AM. Application of crosslinked acrylamidoxime/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid copolymer in wastewater treatment. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2011; 32(9):1285-1295.
- Atta AM., Wahab ZHAE., Shafey ZAE., Zidan WI., Akl ZF. Uranyl ions uptake from aqueous solutions using crosslinked ionic copolymers based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid copolymers. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2010; 31(12):1601-1610.
- Babaladimath G., Badalamoole V. Pectin-graft-poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) silver nanocomposite hydrogel beads: evaluation as matrix material for sustained release formulations of ketoprofen and antibacterial assay. *Journal of Polymer Research* 2018; 25(9): 202.
- Badsha MAH., Khan M., Wu B., Kumar A., Lo IMC. Role of surface functional groups of hydrogels in metal adsorption: From performance to mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 2021; 408: 124463.
- Badsha MAH., Lo IMC. An innovative pH-independent magnetically separable hydrogel for the removal of Cu(II) and Ni(II) ions from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2020; 381: 121000.
- Bakr AA., Al-Shafey HI., Arafa EI., El Naggar AMA. Synthesis and characterization of polymerized acrylamide coupled with acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-montmorillonite structure as a novel nanocomposite for Cd (II) removal from aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2020; 65(8): 4079-4091.

- Bal A., Özkahraman B., Gök MK., Acar I. Sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme, adsorpsiyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi 2014; 20(7): 258-265.
- Bao Y., Ma J., Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. Carbohydrate Polymers 2011; 84(1): 76-82.
- Bera R., Dey A., Chakrabarty D. Tuning of the swelling and dye removal efficacy of poly(acrylamide-AMPS)-based smart hydrogel. Separation Science and Technology 2017; 52(4): 743-755.
- Bhuyan MM., Adala OB., Okabe H., Hidaka Y., Hara K. Selective adsorption of trivalent metal ions from multielement solution by using gamma radiation-induced pectin-acrylamide-(2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel. Journal of Environmental Chemical Engineering 2019; 7(1): 102844.
- Boyacı T., Orakdoğru N. Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-2-acrylamido-2-methylpropanosulfonic acid)/Laponite nanocomposite hydrogels and cryogels with improved mechanical strength and rapid dynamic properties. Applied Clay Science 2016; 121-122: 162-173.
- Böck FC., Helfer GA., da Costa AB., Dessuy MB., Ferrão MF. Low cost method for copper determination in sugarcane spirits using Photometrix UVC® embedded in smartphone. Food Chemistry 2022; 367: 130669.
- Cao J., Cao H., Zhu Y., Wang S., Qian D., Chen G., Sun M., Huang W. Rapid and effective removal of Cu²⁺ from aqueous solution using novel chitosan and laponite-based nanocomposite as adsorbent. Polymers 2017; 9(1): 5.
- Chauhan GS., Garg G. Study in sorption of Cr⁶⁺ and NO₃⁻ on poly (2-acrylamido-2-methylpropane-1-sulfonic acid) hydrogels. Desalination 2009; 239(1-3): 1-9.
- Cheng WM., Hu XM., Wang DM., Liu GH. Preparation and characteristics of corn straw-co-AMPS-co-AA superabsorbent hydrogel. Polymers 2015; 7(11): 2431-2445.
- Çankaya N., Sökmen Ö. Polimerler-kil nanokompozitlerinde kullanılan bazı yüzey analiz yöntemleri. Teknik Bilimleri Dergisi 2021; 11(1): 20-32.
- Çavuş S., Gürdağ G. Noncompetitive removal of heavy metal ions from aqueous solutions by poly[2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] hydrogel. Industrial & Engineering Chemistry Research 2009; 48(5): 2652-2658.
- Dal MC., Onursal N., Arıca E., Yavuz Ö. Diyarbakır karacadağ kırmızı tepe skoryası ile Cu(II) adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi 2021; 12(2): 337-346.
- Daşbaşı T. Katı faz zenginleştirmeli akışa enjeksiyonlu FAAS ile Pb, Ag ve Au tayini. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, sayfa no:141, Kayseri, Türkiye, 2013.

- Daşbaşı T., Muğlu H., Soykan C., Ülgen A. SPE and determination by FAAS of heavy metals using a new synthesized polymer resin in various water and dried vegetables samples. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2018; 55(3): 288-295.
- Drozдов AD. Equilibrium swelling of multi-stimuli-responsive superabsorbent hydrogels. *Mechanics of Soft Materials* 2021; 3: 1.
- Durmaz S., Okay O. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization. *Polymer* 2000; 41(10): 3693-3704.
- Ekici S., Çetik Erkol M. Farklı çapraz bağlayıcılar ile hazırlanmış poliakrilamid hidrojellerinin değerlendirilmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2017; 19(2): 177-191.
- Ekinci S., İlter Z. Poliamidoamin dendrimeri ile modifiye edilen demir oksit nanopartiküllerle hazırlanmış MNPs-G1-Mu adsorbanı tarafından Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2021; 10(2): 111-123.
- Elgueta E., Rivas BL., Mancisidor A., Núñez D., Dahrouch M. Hydrogels derived from 2-hydroxyethyl-methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, with ability to remove metal cations from wastewater. *Polymer Bulletin* 2019; 76(12): 6503-6528.
- El-Saied HA., Motawea EA. Optimization and adsorption behavior of nanostructured NiFe₂O₄/Poly AMPS grafted biopolymer. *Journal of Polymers and the Environment* 2020; 28(9): 2335-2351.
- Fırlak M., Kök Yetimoğlu E., Kahraman MV., Kayaman Apohan N., Deniz S. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using sulphur and oxygen donor ligand bearing hydrogels. *Separation Science and Technology* 2010; 45(1): 116-128.
- Hui B., Ye L. Structure of polyvinyl alcohol-g-acrylic acid-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid hydrogel and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016; 35: 309-317.
- Ibrahim AG., Elkony AM., El-Bahy SM. Methylene blue uptake by gum arabic/acrylic amide/ 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid sodium salt semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules* 2021; 186(12): 268-277.
- Jalali MA., Koochi AD., Sheykhani M. Experimental study of the removal of copper ions using hydrogels of xanthan, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, montmorillonite: Kinetic and equilibrium study. *Carbohydrate Polymers* 2016; 142: 124-132.
- Kabiri K., Mirzadeh H., Zohuriaan-Mehr MJ. Chitosan modified MMT-Poly(AMPS) nanocomposite hydrogel: heating effect on swelling and rheological behavior. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 116(5): 2548-2556.
- Kabiri K., Omidian H., Zohuriaan-Mehr MJ., Doroudiani S. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer Composites* 2011; 32(2): 277-289.
- Kanmaz N. Hidrojel bazlı biyokompozit adsorbanların sulu çözeltilerden uranyum(VI) adsorpsiyon kapasiteleri üzerine derleme. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2022; 12(3): 1436-1455.

- Karadağ E., Nalbantoğlu A., Kundakcı S., Üzüm ÖB. Highly swollen polymer/clay composite sorbent-based AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs composed of carboxymethyl cellulose and montmorillonite and cross-linked by PEGDA. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2014a; 53(1): 54-64.
- Karadağ E., Kundakcı S., Üzüm ÖB., Saraydın D., Güven O. Akrilamid esaslı yarı-IPN ve kompozit hidrojenlerin su soğurum çalışmaları ve adsorpsiyon özellikleri. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* 2014b; 42(1): 71-79.
- Karadağ E., Nalbantoğlu A., Kundakcı S., Üzüm ÖB. Uranyl ion sorption characteristics of novel polymer/montmorillonite/carboxymethyl cellulose-composite biosorbent-based AAm/AMPS hydrogels and semi-IPNs. *Advances in Polymer Technology* 2018; 37(2): 575-585.
- Karmakar M., Mondal H., Ghosh T., Chattopadhyay PK., Maiti DK., Singha NR. Chitosan-grafted tetrapolymer using two monomers: pH-responsive high-performance removals of Cu(II), Cd(II), Pb(II), dichromate, and biphosphate and analyses of adsorbed microstructures. *Environmental Research* 2019; 179: 108839.
- Kaşgöz H., Durmuş A. Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties. *Polymers for Advanced Technologies* 2008a; 19(7): 838-845.
- Kaşgöz H., Durmuş A., Kaşgöz A. Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. *Polymers for Advanced Technologies* 2008b; 19(3): 213-220.
- Kim SJ., Lee CK., Kim SI. Electrical/pH responsive properties of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/hyaluronic acid hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 92(3): 1731-1736.
- Kodoth AK., Badalamoole V. Pectin based graft copolymer-ZnO hybrid nanocomposite for the adsorptive removal of crystal violet. *Journal of Polymers and the Environment* 2019; 27(9): 2040-2053.
- Kodoth AK., Badalamoole V. Silver nanoparticle-embedded pectin-based hydrogel for adsorptive removal of dyes and metal ions. *Polymer Bulletin* 2020; 77(2): 541-564.
- Kök Yetimoğlu E., Kahraman MV., Ercan Ö., Akdemir ZS., Kayaman Apohan N. *N*-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *Reactive & Functional Polymers* 2007; 67(5): 451-460.
- Krishna KA., Vishalakshi B. Pectin based ZnO nanocomposite hydrogel: evaluation as adsorbent for divalent metal ions from aqueous solutions. *Elixir Nanotechnology* 2017; 107: 47326-47331.
- Kumar R., Kumar A., Chauhan K., Gupta R., Ahn JH., Chauhan GS. Removal of As(V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach. *Bioresource Technology* 2009; 100(3): 1474-1477.

- Kundakci S., Üzümler ÖB., Karadağ E. Behaviors of chemically crosslinked CAAMPS hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2009; 48(1): 69-74.
- Kundakci S., Üzümler ÖB., Karadağ E. Swelling and dye sorption studies of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid/bentonite highly swollen composite hydrogels. *Reactive & Functional Polymers* 2008; 68(2): 458-473.
- Laftah WA., Hashim S., Ibrahim AN. Polymer hydrogels: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2011; 50(14): 1475-1486.
- Lehto J., Vaaramaa K., Vesterinen E., Tenhu H. Uptake of zinc, nickel, and chromium by N-isopropyl acrylamide polymer gels. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 68(3): 355-362.
- Lee WF., Hsu CH. Superabsorbent polymeric material. V. Synthesis and swelling behavior of sodium acrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymeric gels. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 69(2): 229-237.
- Li N., Du J., Tan Y., Ling J., Yang X., Ma J., Wu R., Xu S., Zhang Y. Dispersion and rheological behaviors of laponite in 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid solution. *Applied Clay Science* 2017; 137: 94-100.
- Li Z., Wang Y., Wu N., Chen Q., Wu K. Removal of heavy metal ions from wastewater by a novel HEA/AMPS copolymer hydrogel: preparation, characterization, and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research* 2013; 20(3): 1511-1525.
- Liu Y., Xie JJ., Zhang XY. Synthesis and properties of the copolymer of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 90(13): 3481-3487.
- Lu T., Zhu Y., Qi Y., Wang W., Wang A. Magnetic chitosan-based adsorbent prepared *via* Pickering high internal phase emulsion for high-efficient removal of antibiotics. *International Journal of Biological Macromolecules* 2018; 106: 870-877.
- Mahmoud GA. Adsorption of copper(II), lead(II), and cadmium(II) ions from aqueous solution by using hydrogel with magnetic properties. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* 2013; 144(8): 1097-1106.
- Maity J., Ray SK. Competitive removal of Cu(II) and Cd(II) from water using a biocomposite hydrogel. *The Journal of Physical Chemistry B* 2017; 121(48): 10988-11001.
- Nakhjiri MT., Marandi GB., Kurdtabar M. Effect of bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as a crosslinker on poly(AAm-co-AMPS)/Na-MMT hydrogel nanocomposite as potential adsorbent for dyes: kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Journal of Polymer Research* 2018; 25(11): 244.
- Nesic A., Panic V., Ostojic S., Micic D., Pajic-Lijakovic I., Onjia A., Velickovic S. Physical-chemical behavior of novel copolymers composed of methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid. *Materials Chemistry and Physics* 2016; 174: 156-163.

- Ortaboy S., Acar ET., Atun G., Emik S., İyim TB., Güçlü G., Özgümüş S. Performance of acrylic monomer based terpolymer/montmorillonite nanocomposite hydrogels for U(VI) removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Research and Design* 2013; 91(4): 670-680.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research* 2009; 43(17): 4403-4411.
- Ozay O., Ekici S., Baran Y., Kubilay S., Aktas N., Sahiner N. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination* 2010; 260(1-3): 57-64.
- Özeroğlu C., Korkmaz Ö. Synthesis and swelling behaviors of hydrogels containing LiMA groups and its use in Cu(II) adsorption from aqueous solution. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 2022; 12(3): 3618-3637.
- Phetphaisit CW., Yuanyang S., Chaiyasith WC. Polyacrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-grafted-natural rubber as bio-adsorbent for heavy metal removal from aqueous standard solution and industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 2016; 301: 163-171.
- Pishnamazi M., Ghasemi S., Khosravi A., ZabihiSahebi A., Hasan-Zadeh A., Borghei SM. Removal of Cu (II) from industrial wastewater using poly (acrylamide-co-2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid)/graphene oxide/sodium alginate hydrogel: isotherm, kinetics, and optimization study. *Journal of Water Process Engineering* 2021; 42(7): 102144.
- Pourjavadi A., Hosseinzadeh H., Mazidi R. Modified carrageenan. 4. synthesis and swelling behavior of crosslinked κ C-g-AMPS superabsorbent hydrogel with antisalt and pH-responsiveness properties. *Journal of Applied Polymer Science* 2005; 98(1): 255-263.
- Saçmacı Ş., Saçmacı M., Soykan C., Kartal Ş. Synthesis and characterization of new chelating resin: adsorption study of copper(II) and chromium (III) ions. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 2010; 47(6): 552-557.
- Sahiner N. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) hydrogel networks. *Colloid and Polymer Science* 2006; 285(3): 283-292.
- Sahraei R., Hemmati K., Ghaemy M. Adsorptive removal of toxic metals and cationic dyes by magnetic adsorbent based on functionalized graphene oxide from water. *RSC Advances* 2016; 6: 72487-72499.
- Saikia AK., Aggarwal S., Mandal UK. Preparation and controlled drug release characteristics of thermoresponsive PEG/Poly (NIPAM-co-AMPS) hydrogels. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 2013; 62(1): 39-44.
- Shoueir KR., Akl MA., Sarhan AA., Atta AM. New core@shell nanogel based 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid for preconcentration of Pb(II) from various water samples. *Applied Water Science* 2017a; 7: 3729-3740.
- Shoueir KR., Atta AM., Sarhan AA., Akl MA. Synthesis of monodisperse core shell PVA@P(AMPS-co-NIPAM) nanogels structured for pre-concentration of Fe(III) ions. *Environmental Technology* 2017b; 38(8): 967-978.

- Sökmen O., Çankaya N. Remediation of toxic Cu (II) with acrylamide-based hydrogels. *Advances in Clinical Toxicology* 2023; 8(3): 000278.
- Tanan W., Saengsuwan S. A one-pot microwave-assisted synthesis of IPN hydrogels based on HEMA/AM/PVA blend for enhancing Cu(II) and Pb(II) ions removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020; 8(2): 103469.
- Üzüm ÖB., Kundakcı S., Karadağ E. Polymeric absorbent for water sorption based on chemically crosslinked poly (acrylamide/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt) hydrogels. *Polymer Bulletin* 2006, 57(5): 703-712.
- Vijitha R., Nagaraja K., Hanafiah MM., Rao KM., Venkateswarlu K., Lakkaboyana SK., Rao KSVK. Fabrication of eco-friendly polyelectrolyte membranes based on sulfonate grafted sodium alginate for drug delivery, toxic metal ion removal and fuel cell applications. *Polymers* 2021; 13(19): 3293.
- Wang H., Kang J., Liu H., Qu J. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 2009; 21(11): 1473-1479.
- Wang X., Gao J., Yang W. Polymeric superabsorbing composite prepared using a glow-discharge electrolysis plasma for the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions and its swelling properties. *Polymer Engineering and Science* 2012; 52(10): 2217-2227.
- Xiong J., Tao J., Guo K., Jiao C., Zhang D., Lin H., Chen Y. A rational modification route to an amphiprotic cotton fiber as adsorbent for dyes. *Fibers and Polymers* 2015; 16(7): 1512-1518.
- Yu J., Zheng J., Lu Q., Yang S., Wang X., Zhang X., Yang W. Reusability and selective adsorption of Pb²⁺ on chitosan/P(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-acrylic acid) hydrogel. *Iranian Polymer Journal* 2016; 25: 1009-1019.
- Zauro SA., Vishalakshi B. Amphoteric gellan gum-based terpolymer-montmorillonite composite: synthesis, swelling, and dye adsorption studies. *International Journal of Industrial Chemistry* 2017; 8: 345-362.
- Zhu L., Zhang L., Tang Y., Kou X. Synthesis of sodium alginate graft poly (acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)/attapulgitite hydrogel composite and the study of its adsorption. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2014; 53(1): 74-79.