

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOĞAL POLİMERLERLE HAZIRLANAN
ADSORBANLARLA METAL İYONLARININ
ADSORPSİYONU**

**Hazırlayan
Hayriye Gökür AĞCA**

**Danışman
Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Temmuz 2020
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOĞAL POLİMERLERLE HAZIRLANAN
ADSORBANLARLA METAL İYONLARININ
ADSORPSİYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Hayriye Gökknur AĞCA**

**Danışman
Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU**

**Temmuz 2020
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Hayriye Gökür AĞCA

“Doğal Polimerlerle Hazırlanan Adsorbanlarla Metal İyonlarının Adsorpsiyonu”
adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma
Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Hazırlayan

Hayriye Gökner AĞCA



Danışman

Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

Gıda Mühendisliği ABD Başkanı v .

Prof. Dr. Hasan YALÇIN .



Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU danışmanlığında **Hayriye Gökür AĞCA** tarafından hazırlanan “**Doğal Polimerlerle Hazırlanan Adsorbanlarla Metal İyonlarının Adsorpsiyonu**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

.../.../

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Hatice ŞANLIDERE ALOĞLU

Üye : Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca farklı bakış açısı ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, bilgi birikimi ile yol gösteren, yardımlarını ve sabrını benden esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Kemal Sarıoğlu ‘na en derin saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım için gerekli desteği sağlayan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Uđur Şahin, Dr. Öğr. Üyesi Seda Özgen ve Öğr. Gör. Kamil Gürmen’e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarına sağladığı katkı ve benimle paylaştığı eşsiz dostluğu için Gıda Yüksek Mühendisi Elif Kaba’ya teşekkür ederim.

FBY-9-1110 kodlu “Doğal Polimerlerden Farklı Yapıda Adsorbanların Sentezlenmesi ve İçme Sularından Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması” adlı proje ile tez çalışmamı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini hep hissettiğim, sevgi ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen sevgili aileme ve tez yazım aşamasında sevgi ve desteği ile yanımda olan müstakbel eşim Barış Küçükaydın’a teşekkür ederim.

Hayriye Göknur AĞCA

Temmuz 2020, KAYSERİ

DOĞAL POLİMERLERLE HAZIRLANAN ADSORBANLARLA METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU

Hayriye Gökür AĞCA

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2020
Danışman: Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

ÖZET

Endüstrinin gelişmesi ve yoğun şehirleşmenin sonucu olarak ortaya çıkan atıksularda metal iyonlarının varlığı insan ve çevre sağlığını tehlikeye atmaktadır. Bu çalışmanın amacı atıksularda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin çözüm arayışlarına katkıda bulunmaktır. Bu çalışmada doğal polimerler olan karboksimetil selüloz (CMC) ve agaroz epiklorohidrin (ECH) ile çapraz bağlanarak yeni bir adsorbent elde edilmiş ve ardından çevreci bir yaklaşımla elde edilen adsorbentler karakterize edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan karboksimetil selüloz (CMC) ve agarozun hidrojel oluşturma özelliğinden yararlanılarak, sentezlenen küresel formdaki adsorbent partiküllerin 20°C sabit sıcaklıkta sulu çözeltilerde Pb(II) iyonu adsorplama yetenekleri üzerine çalışılmıştır. Hidrojel partikül sentezleme aşamasında agaroz fraksiyonu değişmezken, karboksimetil selüloz, epiklorohidrin ve hidrojel adsorbent sentezinin deney düzeneğinde kullanılan iğne uçlarının çapları (ID) farklılık göstermektedir. Adsorbentlerin farklılık gösteren özelliklerinin, Pb(II) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi, küresel formdaki hidrojel partiküllerin çapı (DP) ve su tutma kapasitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Diğer yandan adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon verilerinde denge eğrisi oluşturulmuştur. Çalışmada adsorbentler için Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 0,914 mg g⁻¹ olduğu, en iyi sonucun CMC içermeyen çapraz bağlanmış %1 agaroz içeren hidrojelden elde edildiği ve adsorbentin pH 5'te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı sonucuna varılmıştır. ECH miktarı sonuçlara etki etmezken, sentezlenen adsorbentlerin partikül çapı (DP) ile CMC ve ID arasında pozitif doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimerler, Kurşun, Adsorpsiyon, Hidrojel, Karboksimetil Selüloz, Agaroz, Epiklorohidrin

ADSORPTION OF METAL IONS WITH ADSORBANS PREPARED WITH NATURAL POLYMERS

Hayriye Gökür AĞCA

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, July 2020

Supervisor: Prof. Dr. Kemal SARIOĞLU

ABSTRACT

The presence of metal ions in wastewater resulting from the development of the industry and intensive urbanization endangers human and environmental health. The purpose of this study is to contribute to the search for solutions for the removal of heavy metal ions in wastewater. In this study, a new adsorbent was obtained by crosslinking carboxymethyl cellulose (CMC) and agarose with epichlorohydrin (ECH) and then the adsorbents obtained with an environmentalist approach were characterized. Using the hydrogel forming feature of carboxymethyl cellulose (CMC) and agarose used in experimental studies, the ability of synthesized adsorbent beads to absorb Pb(II) ion in aqueous solutions at 20°C constant temperature was studied. While the agarose fraction does not change during the hydrogel bead synthesis phase, the diameters of the needle tips (ID) used in the experimental set up of carboxymethyl cellulose (CMC), epichlorohydrin (ECH) and hydrogel adsorbent synthesis differ. The effects of different properties of adsorbents on adsorption capacity of Pb (II) ion, diameter of spherical hydrogel particles (DP) and water retention capacity were investigated. On the other hand, pH effect on adsorption capacity was also investigated. The balance curve was created in the adsorption data. The study concluded that the maximum adsorption capacity of Pb (II) ion adsorption for adsorbents was 0.914 mg g⁻¹, the best result was obtained from the CMC-free crosslinked 1% agarose-containing hydrogel, and the adsorbent reached its maximum adsorption capacity at pH 5. While the ECH amount did not affect the results, a positive linear relationship was observed between the particle diameter (DP) of the synthesized adsorbents and the CMC and ID.

Keywords: Biopolymers, Lead, Adsorption, Hydrogel, Carboxymethyl Cellulose, Agarose, Epichlorohydrin

İÇİNDEKİLER

DOĞAL POLİMERLERLE HAZIRLANAN ADSORBANLARLA METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Su ve Su Kirliliği	4
1.1.1. Ağır metal kirliliği, insan ve çevre sağlığı üzerine etkileri.....	5
1.1.2. Ağır metal kaynakları	7
1.1.2.1. Doğal kaynaklar	7
1.1.2.2. Antropojenik kaynaklar	8
1.1.3. Kurşun ve toksisitesi.....	8
1.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri	9
1.2.1. Kimyasal çöktürme.....	10
1.2.2. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon	11
1.2.3. Elektrokimyasal yöntemler	11
1.2.4. Membran filtrasyon	11
1.2.5. İyon değişimi	12
1.2.6. Biyoremediasyon.....	12
1.2.7. Adsorpsiyon.....	13
1.3. Adsorpsiyon	13
1.3.1. Adsorpsiyonun tanımı	13

1.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri.....	14
1.3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	14
1.3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	14
1.3.2.3. İyonik adsorpsiyon	14
1.3.3. Ağır metal adsorpsiyonuna etki eden faktörler	14
1.3.3.1. pH etkisi	15
1.3.3.2. Sıcaklık.....	15
1.3.3.3. Adsorbatın özellikleri	15
1.3.3.4. İyonik kuvvet	16
1.3.3.5. Adsorbent yüzey alanı	16
1.3.3.6. Adsorbent gözenek büyüklüğü	16
1.3.3.7. Adsorbent tanecik boyutu	16
1.3.3.8. Değişim	17
1.3.3.9. Karıştırma hızı	17
1.3.4. Adsorpsiyon izotermi	17
1.3.4.1. Langmuir izotermi	17
1.3.4.2. Freundlich izotermi.....	18
1.3.5. Doğal adsorbentlerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı	19
1.4. Doğal Polimerler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar ...	20

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	24
2.2. Yöntem	25
2.2.1. Adsorbent sentezi	25
2.2.2. Pb(NO ₃) ₂ çözeltisinin kalibrasyon grafiğinin oluşturulması.....	28
2.2.3. Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine ECH, CMC, pH ve iğne çapının (ID) etkisi.....	28
2.2.4. Adsorbentlerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesi ve CMC, ECH, ID etkisi	29
2.2.5. Adsorbent hidrojellerin partikül çaplarının (DP) belirlenmesi ve CMC, ECH, ID etkisi	29
2.2.6. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi	29
2.2.7. İzoterm Çalışmaları.....	30

2.2.8. Adsorbentlerin FT-IR analizlerinin yapılması..... 30

2.2.9. Adsorpsiyon analiz sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi .30

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonunda Kullanılan Stok Çözeltilerin Kalibrasyonu....31

3.2. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna Epiklorohidrin (ECH) Etkisi 31

3.3. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna Karboksimetil Selüloz (CMC) Etkisi33

3.4. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna pH Etkisi..... 34

3.5. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna, Adsorbent Sentezinde Kullanılan İğne Çapının (ID) Etkisi..... 37

3.6. Su Tutma Kapasitesine, Karboksimetil Selüloz (CMC), Epiklorohidrin (ECH) ve İğne Çapının (ID) Etkisi38

3.7. Hidrojel Partikül Çaplarına (DP), Karboksimetil Selülozun (CMC), Epiklorohidrinin (ECH) ve Adsorbent Sentezinde Kullanılan İğne Çapının (ID) Etkisi 38

3.8 Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi40

3.9. Adsorpsiyon İzotermleri..... 41

3.9.1. Langmuir izotermi..... 41

3.9.2. Freundlich izotermi 42

3.10. FT-IR Sonuçları 44

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

ÖZGEÇMİŞ..... 62

KISALTMALAR

Pb	Kurşun
As	Arsenik
Zn	Çinko
Ni	Nikel
Cu	Bakır
Cr	Krom
Hg	Civa
Cd	Kadmiyum
Cs	Sezyum
Cu	Bakır
PbS	Galen
PbCO₃	Serussit
PbSO₄	Andezit
Pb(NO₃)₂	Kurşun Nitrat
Pb₅(P₀₄)₃Cl	Piromorfit
PbO	Kurşunoksit
NaOH	Sodyum Hidroksit
CMC	Karboksimetil selüloz
ECH	Epiklorohidrin
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
CV	Boy Dağılım Değişim Katsayısı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ID	Deney Düzenğinde Kullanılan İğne İç Çapı (mm)
DP	Hidrojel Partiküllerinin Çapı
PVC	Polivinil klorür
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları
EPA	Çevre Koruma Kurumu
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
Ag	Agarozdan oluşan hidrojel
Ag-ECH	ECH ile çapraz bağlanmış agaroz hidrojel
CMC₁-Ag-ECH	ECH ile çapraz bağlanmış %1 CMC (w/v) ile

CMC₂-Ag-ECH	agaroz içeren hidrojel ECH ile çapraz bağlanmış %2 CMC (w/v) ile agaroz içeren hidrojel
CMC-Ag	Çapraz bağlı olmayan CMC ve Ag hidrojel
SSKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
WR	Hidrojin su tutma kapasitesi



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Ağır metallerin kimyasal özellikleri	7
Tablo 1.2.	Temel endüstrilerden atılan ağır metal türleri.....	8
Tablo 2.1.	Analizlerde kullanılan kimyasal malzemeler.....	24
Tablo 2.2.	Çalışmada kullanılan cihaz alet ve ekipmanlar.....	25
Tablo 2.3.	Design Expert deney tasarım tablosu.....	26
Tablo 3.1.	pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri.....	32
Tablo 3.2.	pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri.....	33
Tablo 3.3.	Farklı pH'larda elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri.....	35
Tablo 3.4.	Shapiro-Wilk normallik testi	35
Tablo 3.5.	Kruskal-Wallis testi	36
Tablo 3.6.	pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri.....	37
Tablo 3.7.	Sentezlenen hidrojel partiküllerin ortalama partikül çapı ve boy dağılımları.....	39
Tablo 3.8.	Pb(II) iyonu adsorpsiyonu Langmuir izoterm verileri	41
Tablo 3.9.	CMC ₁ -Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm.....	42
Tablo 3.10.	Pb(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izoterm verileri	42
Tablo 3.11.	CMC ₁ -Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Ağır metal giderim yöntemleri.....	10
Şekil 1.2.	Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [40]....	13
Şekil 2.1.	Adsorbent sentezinde kullanılan deney düzeneği	27
Şekil 2.2.	Sodyum karboksimetil selüloz kimyasal yapısı	27
Şekil 2.3.	Agaroz kimyasal yapısı	28
Şekil 2.4.	CMC ve Agarozun ECH ile çapraz bağlanma reaksiyonu	28
Şekil 2.5.	Mikroskop ışığı altında hidrojel adsorbentin görüntüsü	29
Şekil 3.1.	Adsorpsiyonda kullanılan stok çözeltilerin kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 3.2.	Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; adsorplanan Pb(II) (mg g ⁻¹) ile.....	32
Şekil 3.3.	Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; g adsorbent başına adsorplanan mg Pb(II) ile CMC ve ID ilişkisi	34
Şekil 3.4.	Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; g agaroz başına adsorplanan mg Pb(II) ile CMC ve ECH ilişkisi.....	34
Şekil 3.5.	pH 4, pH 4,5 ve pH 5'te orta değerlerdeki adsorbentlerin Pb(II) iyonu adsorpsiyonu.....	36
Şekil 3.6.	Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; adsorplanan Pb(II) (mg g ⁻¹) ile	38
Şekil 3.7.	Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; hidrojel partikül çapı (DP) ile	39
Şekil 3.8.	Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda denge grafiği.....	40
Şekil 3.9.	CMC ₁ -Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	41
Şekil 3.10.	CMC ₁ -Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	43
Şekil 3.11.	Ag-ECH ve Ag'nin FT-IR spektrumları	44
Şekil 3.12.	Ag ve Ag-CMC'nin FT-IR spektrumları	45
Şekil 3.13.	CMC-Ag-ECH ve Ag-ECH'nin FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 3.14.	Ag, Ag-ECH, Ag-CMC ve CMC ₁ -Ag-ECH'nin FT-IR spektrumları.....	47

GİRİŞ

Son zamanlarda sanayileşmenin ve şehirleşmenin artışı ile çevreye bırakılan ağır metal konsantrasyonunun artmasının doğal bir sonucu olarak ağır metal giderme yöntemleri ağırlıklı olarak üzerinde çalışılan konulardan biri haline gelmiştir [1].

Su kaynaklarının ağır metal ile kirlenmesi, insan ve çevre sağlığına zarar vermesi nedeniyle canlılığı tehdit etmektedir. Bu nedenle, ağır metallerin su kaynaklarından ayrıştırılması son derece önemlidir. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, koagülasyon ve flokülasyon, adsorpsiyon, elektrokimyasal yöntemler ve membran filtrasyonu gibi birçok teknik metal iyonlarının su kaynaklarından uzaklaştırılması için geliştirilmiştir [2]. Bu tekniklerin çoğu, metal gideriminde verimin düşük olması, pahalı ekipman sistemlerinin gerekliliği, yüksek oranda kimyasal veya enerji tüketimi ve işlem sonunda bertarafı gereken tehlikeli atık çamur veya diğer atık ürünlerin ortaya çıkması gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Bunlar arasında adsorpsiyon yöntemi çevreye duyarlı, verimli, son derece seçici olması ve düşük metal konsantrasyonlarına sahip büyük miktardaki atıksu arıtımındaki sağladığı ekonomik kazanımları ile öne çıkmaktadır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent için ise çevre dostu, etkili ve düşük maliyetli bir malzeme seçimi önem arz etmektedir [3].

Hidrojel, çok çeşitli kimyasal yapıları içerebilen, sulu çözeltiler içinde çözünmeyen ve hidrofilik bir ağa sahip üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış ağlar polimeridir. Jel oluşturma özelliği nedeniyle kristallenmeyi azaltarak ağır metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca hidrojeller, ters süspansiyon çapraz bağlanması yoluyla partiküller halinde sentezlenebilir. Büyük yüzey alanı ve homojen parçacık büyüklüğü özellikleriyle hidrojel partiküller ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılabilir en iyi malzemelerden biridir [4,5].

Adsorpsiyonda biyopolimerlerden yararlanılması, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir olma gibi bazı avantajlara sahiptir. Aynı zamanda ağır metallerin

atıksulardan uzaklaştırılmasında en ekonomik ve etkili önlemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Selüloz, doğada en bol bulunan polimerdir ve yenilenebilir biyopolimer olarak bilinmektedir. Metal bağlama kabiliyetini artırmak için graft veya kopolimerizasyon yoluyla kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir. Ham veya modifiye edilmiş selülozda çok kristalli bölge bulunduğu için, metal iyonlarının adsorpsiyonu sadece amorf bölgede gerçekleşmektedir. Bu nedenle selüloz veya modifiye edilmiş selüloz, ağır metal iyonları için düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [4, 6].

Ağır metaller, adsorbentlerin yüzeyinde fizikokimyasal etkileşimlerin bir sonucu olarak, metal iyonları ve fonksiyonel gruplar arasında iyonik değişim veya kompleks oluşumların bir sonucu olarak adsorbe edilmektedir. Metal iyonları için bilinen bağlanma bölgelerinden bazıları karboksil grupları, aminler, amitler, karbonil, sülfidril, sülfonatlar, tiyofosfatlar, amitler ve hidroksil gruplarıdır. Bu nedenle, bu fonksiyonel grupların geliştirilmesi adsorpsiyon verimini arttırmaktadır [3].

Hidrojeller, doğal veya sentetik polimerlerden hazırlanabilmektedir. Genel olarak, doğal polimer bazlı hidrojeller, biyoyuyluluk ve biyobozunurluk özelliklerine karşın, giderilebilecek olası bazı eksiklikleri nedeniyle zayıf mekanik özellikler göstermektedir [7].

Karboksimetil selüloz (CMC), alkali ve kloroasetik asit ile reaksiyona sokularak doğal selülozun karboksimetilasyonundan elde edilen, doğal selüloz polisakaritin bol hidroksil ve karboksil gruplarına sahip bir türevidir. Karboksimetil selüloz (CMC), düşük toksisite, düşük immünojeniklik ve biyolojik bozunabilirlik nedeniyle gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte tipik anyonik özelliği nedeniyle ağır metal iyonları veya boyalar için bir adsorbent olarak kullanımı suda çözünürlüğü nedeniyle sınırlıdır. Ancak bu özellik çapraz bağlama ile aşılar ve CMC'nin çapraz bağlanması, sulu çözeltilerde stabil hidrojeller veya parçacıklar elde etmek için polietilen glikol, epiklorohidrin, FeCl₃, fumarik asit ve dikloroasetik asit gibi bir takım çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapılmaktadır. Adsorbent özelliklerini geliştirmek için CMC diğer polimerlerle, ligandlarla veya metallerle çapraz bağlanarak modifiye edilebilmektedir [8-10].

Ağır metaller içinde ise kurşun (Pb) toksisite bakımından öne çıkan, biyolojik sistemde hiçbir rolü olmayan, arsenikten (As) sonra en zehirli ikinci ağır metaldir. Yeryüzünün %0,002'sini oluşturan kurşun, doğal rezervleri nedeniyle tüm ekolojik ortamlarda ortaya çıkabilmektedir. Antropojenik uygulamaların yanı sıra, doğal yollarla da çevreyi kirletmektedir. Mobilizasyon, erozyon ve volkanik olaylar, kurşun kirliliğine katkıda bulunan doğal kaynaklardır. Öte yandan, asit pillerin üretimi, kurşun içeren zirai ilaçlar, madencilik, kurşun içeren yakıt kullanımı başlıca kirletici kaynaklarıdır. Biyolojik sistemlerde kesin bir rolü olmadığı gibi, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için sağlık açısından tehlikelidir. Gıdalarla kurşunun kabul edilebilir maksimum alımı, insan vücut ağırlığının yaklaşık 25 µg/kg'i kadardır [11].

Yetişkinlerde kurşuna maruz kalınma durumu böbrekleri, sinir sistemini, kan basıncını etkileyerek önemli sağlık problemlerine neden olduğu gibi, çocuklar kurşuna karşı daha hassastır. Çocuklarda kurşun daha büyük problemlere yol açarken bilişsel performans üzerinde geri dönüşü olmayan etkilere neden olmaktadır [12]. Canlı dokularda daha sonra olası birikimleri önlemek ancak kirleticilerin giderimi ile mümkündür [13].

Bu tez çalışmasında, sularda oluşan kurşun kirliliğini gidermeye yönelik kullanılmak üzere, doğal polimerlerden sentezlenen yeni adsorbent, sulu çözeltide kurşun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Anyonik özelliği güçlü ve doğal bir polimer olan karboksimetil selülozun ve agarozun hidrojel oluşturma özelliğinden yararlanılmış ve aynı zamanda yine karboksimetil selüloz ve agaroz ile çapraz bağlanarak sırasıyla hem kurşun adsorplamayı artıracak olan grupların artırılması hem de stabil malzeme elde edilmesi sağlanmıştır. Bu çapraz bağlama işleminde epikolorohidrin (ECH) kullanılmıştır. Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak deney tasarımı oluşturulmuştur. Tasarımı yapılan plana göre değişen CMC, agaroz ve ECH düzeylerinde ve deney düzeneğinde kullanılan iğne çapına (ID) göre farklı özelliklerde adsorbent sentezi yapılmıştır. Adsorpsiyona ve adsorbentlerin su tutma kapasitesi, hidrojellerin partikül çapları (DP) üzerine değişen CMC, ID ve ECH etkisinin araştırıldığı çalışmada adsorpsiyona pH'nın etkisi de araştırılmaktadır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Su ve Su Kirliliği

Su tatsız, kokusuz, içerisinde çözülmüş veya süspansiyon olarak yabancı maddeler bulunduran, tüm yaşam formları için elzem, renksiz bir maddedir. Su, doğada saf su olarak bulunmazken, içerisinde çözünen yabancı maddeler organik, anorganik katı ve sıvı maddeler veya çözülmüş gazlar olabilir [14].

Su milyarlarca yıldır yeryüzünde fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden etkilenen su, katı (buz), sıvı (su) ve gaz (buhar) fazlarda dönüşerek bulunur. Bu durum hidrolojik döngü olarak adlandırılmaktadır [15].

Su kaynaklarının kullanılabilirliği, sağlıklı yaşamın sürdürülmesi, insanlar ve vahşi yaşam için kritik bir öneme sahiptir. Ancak su ihtiyacı yıldan yıla artarken, potansiyel kirlilik türleri su kaynaklarını tehlikeye atmaktadır [16].

Su kirliliği; suyun fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, ekolojik ve radyoaktif özelliklerinde olumsuz yönde değişiklikler oluşmasına neden olan enerji ve madde atıklarının ortaya çıkmasıdır. Bu değişimler doğrudan ya da dolaylı olarak biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında ve su ekosistemlerinde engelleyici özelliklere neden olduğu gibi su kalitesinin de olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır [14].

Yeraltı ve yerüstü su kaynakları, içme, sulama, ev içi kullanım, hidroelektrik üretimi ve endüstriyel kullanım gibi sayısız tüketimde kullanılan temel kaynaklardır. Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları'na (USGS) göre, doğada tuzlu su yaklaşık %97 oranında okyanuslarda mevcut iken, tatlı su kaynakları yeryüzündeki tüm su kaynakları içinde %3'ünü oluşturur [17].

Tatlı su, Arktika ve Antarktika bölgesindeki buz ve buzullarda %68.7, yüzey sularında %0,3 ve yeraltı sularında %30,1 oranında bulunur. Yerüstü sularının %87'si göllerde, nehirlerde ve bataklıklarda bulunmakta olup, bu durum dünyada bulunan toplam suyun yalnızca %1'inin insanlar tarafından kullanılabilmesi anlamına gelir. Diğer yandan yaşam kaynağı olan suyun kıtlığı şu anda dünya nüfusunun beşte birini etkilemektedir. Su kirliliği ve kıtlığı, sanayi ve tarım sektörlerinde nüfus artışının ve kalkınmanın bir sonucu olarak karşımıza çıkmakla birlikte, 2015 yılında yayımlanan Birleşmiş Milletler Dünya Su Gelişme Raporu, 2030 yılına kadar dünyada içme suyunun %40 oranında azalacağını öngörmektedir [15].

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) raporuna göre, su kaynaklı hastalıklar her yıl yaklaşık olarak 12 milyon insan hayatını kaybetmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde meydana gelen tüm hastalıkların yaklaşık %90'ı ve dünyada bildirilen yaklaşık 4 milyar hastalık vakası, kirli su tüketimi ile ilgilidir [18].

Su kaynaklarının azalması ve kirlilik faktörlerindeki artışla birlikte, dünyada su ihtiyacının artmasının bir sonucu olarak su kirliliğiyle mücadele önem kazanmıştır. Kirletici unsurların sulu ortamlardan uzaklaştırılması ve etkili teknolojilerin geliştirilmesi araştırmacıların son zamanlarda yoğun çalıştığı konulardandır.

1.1.1. Ağır metal kirliliği, insan ve çevre sağlığı üzerine etkileri

Ağır metaller, metal ve metaloid grubu için geçerli olan genel bir terimdir ve 4 g m^{-3} ten büyük bir atom yoğunluğuna sahiptir. Ağır metallerin hemen hemen tümü, düşük metal iyon konsantrasyonlarında bile toksiktir. Ağır metallerin bazıları bitkilerin büyümesinde rol alır ancak konsantrasyonları izin verilen sınırların ötesine geçtiğinde canlılara ve bitkilere zararlıdır. Toprakta kalan atıksu, atık çamur, gübreler, arıtılmış atıksuyun kullanılması sonuç olarak toprak minerallerinin aşınması nedeniyle ağır metaller çevre kirletici etki göstermektedir [19].

Ağır metal iyonları toksisiteleri ve biyolojik olarak parçalanamamaları nedeniyle ciddi çevresel problemlere neden olurlar. Yoğun sanayileşme ve hızlı şehirleşmeden kaynaklanan ağır metal iyonlarının salınımı, ekosistemlerin, atmosferin ve toprağın kirlenmesine neden olur. Bu iyonlar birikme eğiliminde olduğundan besin zincirinde bulunan canlı organizmalar dahil olarak tüm sisteme dahil olurlar. Sonuç olarak,

ekosistemdeki ağır metal iyonlarının varlığı büyük ve uzun vadeli çevresel bir tehlike arz etmektedir. Bu iyonların çoğu çok düşük konsantrasyonlarda olsa bile insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir [20]. Demir, kobalt, çinko, ve bakır gibi bazı ağır metal iyonlarının beslenmede küçük miktarlarda olması gerekmekte olup, daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları toksik etkilere neden olmaktadır [3]. Kritik değerlerden daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller maruziyet zihinsel aktiviteleri olumsuz etkileyerek ve merkezi sinir sistemi aktivitelerini azaltarak insan sağlığında ciddi sağlık sorunlara yol açmaktadır. Bunların yanında akciğerleri, karaciğeri, böbrekleri, kan bileşimlerini tahrip edebilmektedir. Ağır metaller uzun süre maruz kalmak, kas distrofisine, Alzheimer hastalığına, farklı kanser türlerine ve multiple skleroza (MS) sebep olmaktadır [21].

Bitkiler, mineralleri topraktan inorganik iyonlar biçiminde temin ederler. Mineral bileşikler; temel besinler (makro ve mikro besinler) ve temel olmayan besinler olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Esansiyel makro besinler (azot, fosfor, potasyum, magnezyum, kalsiyum, silikon ve kükürt) ve esansiyel mikro besinler (sodyum, manganez, demir, klor, bor, molibden, bakır, çinko ve nikel) bitki yapısı ve metabolizması için önemli unsurlardır [22]. Temel besinlerin yokluğu veya eksikliği büyümeyi ve gelişmeyi engelleyebilir. Mikro besinlerin doğal olarak ya da endüstriyel faaliyetlerden dolayı (Zn, Ni ve Cu) toprakta yeteri miktarda bulunması gerekmektedir. Ancak krom, kadmiyum, kurşun, cıva, antimon, gümüş ve arsenik gibi farklı mineraller ise düşük konsantrasyonlarda bile bitkiler için tehlike oluşturmaktadır [23].

Ağır metallerin, özellikle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri bilindiğinden, kullanımları kısıtlı hale getirilmiştir. Örneğin, belirli uygulamalar haricinde cıva ve kurşun kullanımı yasaklanmıştır, emisyonları ise izlenmektedir. Farklı ortamlardaki, özellikle sudaki ağır metal konsantrasyonundaki sınırlar ekosistemlerin bu toksik elementlere maruz kalmasını en aza indirmek için devlet kurumları tarafından belirlenmektedir. Doğal ortamlardaki bu kirleticiler için uygulanan konsantrasyon sınırları son zamanlarda daha da sıkı belirlenmiştir. Güvenli içme suyu, Dünya Sağlık Örgütü (2017) tarafından, kullanımı boyunca önemli sağlık riskleri teşkil etmeme özelliği ile tanımlanmaktadır [19]. Uluslararası birçok kurum (WHO, EPA, TSE) su kullanımlarında bazı standartlar belirlemiştir. Ülkemizde içme suyunun kimyasal özelliklerini sınırlandırılan maksimum ağır metal konsantrasyonları 29.04.2005 tarihli

TS266 “İnsanî tüketim amaçlı sular” yönetmeliğinde belirlenmiş bulunmaktadır. Farklı ülkelerde atıksu deşarjı, değerlendirilecek atıksu deşarjları, sulama suları için kriterler belirlenmiştir. Ülkemizde ise bu kriterler Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) yer almaktadır [14].

Tablo 1.1. Ağır metallerin kimyasal özellikleri [16]

Ağır metal	Moleküler ağırlık (g mol ⁻¹)	Yükseltgenme seviyesi ^a	Van der Waals yarıçapı (10 ⁻¹² m)	Elektronegativite (Pauling Ölçeği)	Log K _{ow}
Arsenik	74,9	-3, +3, +5	119	2,18	-
Kadmiyum	112,4	+2	158	1,69	3,86 ± 0,36
Krom	52,0	0, +2, +3, +6	200	1,66	-
Kobalt	58,9	-1, 0, +2, +3	200	1,88	-
Bakır	63,5	+1, +2	140	1,90	-
Kurşun	207,2	+2, +4	202	2,33	4,02 ± 0,28
Mangan	54,9	-1, 0, +2, +3, +4, +6, +7	205	1,55	3,98 ± 0,25 ^b
Merkür	200,6	+1, +2	155	2,00	0,62
Nikel	58,7	0, +2, +3	163	1,91	-
Çinko	65,4	+2	139	1,65	-

^aKoyu renli değerler, ağır metal için en yaygın oksidasyon durumlarını temsil etmektedir.

1.1.2. Ağır metal kaynakları

1.1.2.1. Doğal kaynaklar

Alüminyum, demir ve magnezyum gibi ağır metaller çevrede doğal olarak bulunmakta ve yer kabuğunun sırasıyla %7,4, %4,7 ve %2,1'ini oluşturmaktadır. Ağır metallerin yer kabuğundan çevreye yayılması için birçok faktör bulunur. Bunlar; yağış yoğunluğu ve miktarı, yağış sıklığı, bitki örtüsü ve toprağın fiziksel özellikleridir. Volkanik faaliyetler, karasal iklim koşulları ve orman yangınları ağır metallerin besin zincirinde birikmesini neden olan ağır metallerin diğer doğal kaynakları olarak kabul edilmektedir [21].

1.1.2.2. Antropojenik kaynaklar

Doğal ağır metal kaynaklarının yanı sıra, antropojenik kaynaklar da çevrenin tüm bileşenlerinde metallerin taşınmasında ve yayılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bunlardan en bilinenleri, madencilik ve madencilik endüstrisi, seramik üretimi, pil üretimi, boya endüstrisi, dericilik, organik gübreler, zirai kimyasal maddeler, kömür yakma, kurşun üretim endüstrisidir. Kirlilik ve toksisiteye neden olan başlıca ağır metaller arasında kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), krom (Cr) ve arsenik (As) vardır [21].

Çeşitli endüstrilerden doğaya salınan ağır metallerin şematik gösterimi Tablo 1.2' de verilmiştir.

Tablo 1.2. Temel endüstrilerden atılan ağır metal türleri [24]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

1.1.3. Kurşun ve toksisitesi

Kurşun (Pb), yer kabuğunun doğal bir bileşenidir ve toprakta, bitkilerde ve sulara eser seviyede bulunur. Doğada metalik kurşun oluşumu nadirdir. Kurşunun ana cevher mineralleri galena (PbS) ve serussit (PbCO₃); andezit (PbSO₄) ve piromorfit (Pb₃(P₀)₃Cl) şeklindedir. Kurşun genellikle bakır, çinko ve gümüş içeren cevherlerde bulunur ve bu metallerin bir yan ürünü olarak elde edilir. Kurşun cevherlerinin oluşumu yaygındır ve kurşun dövülebilir ve şekil verilebilir. Antik dönemdeki yedi metalden biriydi ve kurşun kullanımı bakır ve bronzdan önce gelir. Bilinen en eski Pb eseri, M.Ö. 6500'e dayanırken, kurşun, insan eylemlerinin bir sonucu olarak dünyadaki en yaygın toksik metal haline gelmiştir [12].

Kurşun oksit (PbO), su geçirmez bir tabaka olarak ince bir kurşun oksit dolgusu uygulayan eski Mısırlılar ve Çinliler tarafından sır çömlek ve porselenlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Kurşun oksit (PbO) asitli yiyeceklerle temas ettiğinde, reaksiyon sonucu Pb(II) iyonlarının ortaya çıkmasıyla kısa sürede ortaya çıkarak kirlenme kaynağı olmaktadır [21].



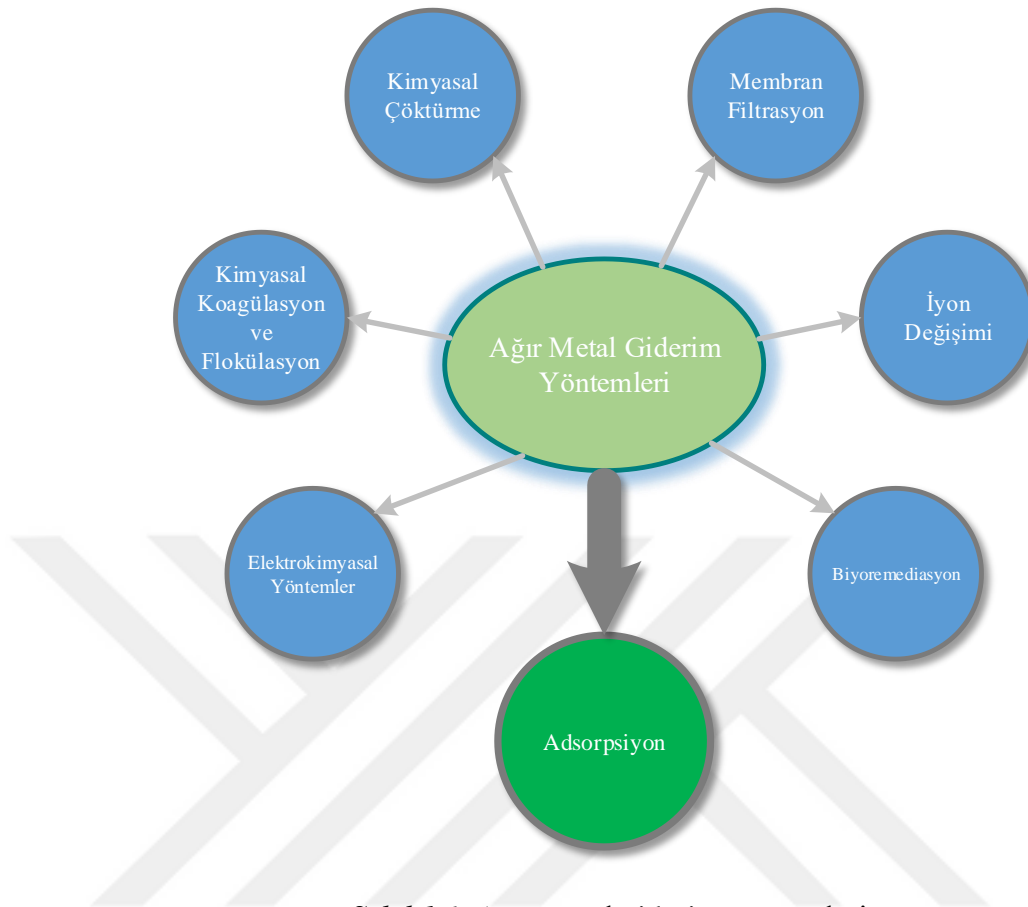
Günümüzde kurşun; inşaat yapımında, kurşun-asit bataryalarda, mermilerde, alaşımlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [12].

Saç proteininin kükürt grubu ile reaksiyona girerek renk değişimine neden olan kurşun asetat kurşunun kullanımına başka bir örnektir [25]. Dahası kurşun nitrat, tekstil ürünlerinin endüstriyel uygulamalarında birçok uygulamaya sahiptir [26]. Günümüzde kurşun borular, kurşun stabilizatör içermeyen polivinil klorür (PVC), polietilen ve polipropilen gibi polimer malzemelerden yapılan borular ile yer değiştirmiştir [27].

Antropojenik kurşun kirliliği çoğunlukla madencilik, eritme, endüstriyel kullanım, atık yakma, kömür yakma ve kurşunlu benzinden kaynaklanır. Kurşun insan vücuduna kirli hava ve su, toprak ve yiyecek gibi çeşitli kaynaklardan solunarak veya yutulmuş girebilen toksik bir ağır metaldir. Yetişkinlerde kurşun zehirlenmesi, periferik ve merkezi sinir sistemlerini, böbrekleri ve kan basıncını etkilemektedir. Kurşun kirliliği, 1970'lerin başlarından bu yana kurşun katkı maddelerinin yasaklanmasına yol açan önemli bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Çocukların kurşuna karşı hassasiyeti erişkinlere göre daha yüksektir. Kurşuna maruz kalmak çocukluk döneminde bilişsel performans üzerinde geri dönüşü olmayan etkilere neden olmaktadır [12].

1.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Toksik özellikteki ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için uygulanan farklı arıtma yöntemleri arasında öne çıkanlar arasında kimyasal çöktürme, kimyasal koagülasyon ve flokülasyon, elektrokimyasal yöntemler, membran filtrasyonu, iyon değişimi, bioremediasyon ve adsorpsiyon bulunur [28, 29].



Şekil 1.1. Ağır metal giderim yöntemleri

1.2.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, ucuz ve kullanımı kolay olduğundan atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılır [30].

Atıksuyun pH'ı bazik koşullara ayarlanarak çöktürücü madde eklenir ve çözünmeyen çökeltileri oluşturmak için atıksudaki ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girer. Oluşan çökeltiler çöktürme veya filtrasyon işlemleri ile bundan sonra ayrılabilir. Kimyasal çöktürme işlemleri arasında sülfür çöktürmesi ve hidroksit ile çöktürme bulunmaktadır. Hidroksit ile çöktürme işlemi düşük maliyet, basitlik ve pH kontrolü kolay olduğu için ağır metallerin endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılmasında kullanılan en yaygın kimyasal çöktürme tekniğidir [31].

Bu yöntemin dezavantajlarından biri, kimyasal çöktürme yoluyla metalleri yeterli seviyeye düşürmek için çok fazla kimyasal kullanmak gerekesidir. Diğer bir

dezavantajı ise, büyük miktarda çamur oluşumu, çamur bertaraf maliyetleri, zayıf çökelme ve çamur bertarafının uzun vadeli ekolojik etkilerinin olmasıdır [32].

1.2.2. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyon

Kimyasal koagülasyon ve flokülasyondan yararlanırken kimyasal madde kullanarak koloidal parçacıkları dengeszleştirilmesi ve pıhtılaştırılması/yumaklaştırılması hedeflenmektedir. Bu işlemin temel amacı askıda tutulan katıların ve hidrofobik kolloidlerin uzaklaştırılmasıdır. Pıhtılaşmayı/yumaklaşmayı kararsız parçacıkların, parçacık büyüklüğünü arttırmak için büyük kütlelere yayılması izlemektedir [33]. Pıhtılaşma, atıksu arıtımı için en öne çıkan teknikler arasında yer almakta ve avantajlar buldurmasına rağmen, bazı dezavantajlar da barındırmaktadır. Örneğin büyük miktarda kimyasal kullanımı nedeniyle yüksek bütçe gerektirmektedir [32].

1.2.3. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, ağır metal iyonlarının endüstriyel atıksulardan çıkarılması için son derece etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrokimyasal hücrede anot ve katot üzerinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonu ile ağır metallerin geri kazanılmasını içerir. Elektrokimyasal yöntemler kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında, çevre dostu bir teknoloji olduğu görülmektedir. Çünkü uygulanan elektrokimyasal yöntemlerde ortaya çıkan tortunun daha kararlı ve daha düşük miktarda olmasının yanı sıra elektrokimyasal yöntemlerde daha az kimyasala ihtiyaç duyulur. Bu yöntemin en büyük avantajı, en saf biçimde metalin geri kazanılmasını içermesidir. Az miktarda metal içeren endüstriyel atık sulardan ağır metallerin geri dönüşümü için hızlı ve verimli bir arıtma yöntemidir. Ancak geniş endüstriyel uygulamalarını sınırlayan yüksek işletme ve yatırım maliyetine ihtiyaç duyulması en büyük dezavantajıdır [32, 34].

1.2.4. Membran filtrasyon

Membran filtrasyonu, ağır metallerin atıksudan uzaklaştırılması için mükemmel sonuçlar vermektedir. Membranlar nanometre ölçeğinde dinamik elemanlar içeren karmaşık yapı formunda olup, membran filtrasyon arıtma yöntemi, yüksek verimliliğine ek olarak düşük enerji gereksinimi, güvenilirlik gibi avantajlara sahiptir. Bu arıtma yöntemi endüstriyel atıksuların arıtılması, deniz suyunun toplanması ve işlem suyunun

üretilmesi, endüstriyel atıklardan faydalı malzemelerin geri kazanılması gibi birçok amaç için başarıyla kullanılmaktadır. Membran filtrasyon yöntemleri ile toksik ağır metaller atıksulardan başarıyla giderilebilmektedir. Ancak bu yöntemler işlemin yüksek maliyeti ve membran kirlenmesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir [35].

1.2.5. İyon değişimi

İyon değiştirme yönteminden yüksek verimi, diğer yöntemlere nazaran daha yüksek arıtma kapasitesi ve hızlı kinetiği nedeniyle atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde yararlanılmaktadır. İyon değişimi uygulanırken çözeltilerdeki iyonlar (katyonlar veya anyonlar), çözünmeyen madde üzerindeki iyonların (katyonlar veya anyonlar) aynısı ile değiştirilir. Ağır metal içeren atıksu, iyon değiştirme sütununa girer ve yataktan geçirilir. Böylelikle atıksudaki ağır metalleri giderilir. Kolon ağır metallere doygun hale geldikten sonra, biriken ağır metalleri uzaklaştırmak için kolon çeşitli yöntemlerle rejenere edilerek yenilenir.

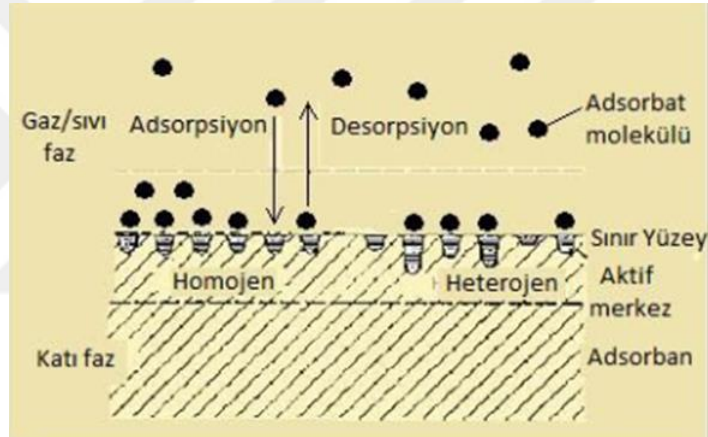
İyon değişim kolonunda kullanılan reçine doğal veya sentetik reçineden olabilmektedir. Ağır metallerin sudan ayrılmasında kullanılan doğal ve sentetik reçine malzemeler arasında, sentetik reçineler daha etkin olduklarından çoğunlukla tercih edilmektedir. İyon değiştirme metodu yaygın olarak kullanılmasına rağmen, iyon değiştiricilerin rejenere edilmesinde kullanılan kimyasallar ciddi ikincil kirlenici maddeler ürettiğinden minimum seviyede kullanılması gerekmektedir. İyon değiştirme işlemi, düşük metal iyonları konsantrasyonundan oluşan büyük atıksu hacmini işlemek için büyük miktarda reçine gerektiğinden pahalıdır [36, 37].

1.2.6. Biyoremediasyon

Biyoremediasyon işlemi, sudaki çevreden toksik kirlenici maddeleri uzaklaştırmak için mikroorganizmaları içeren biyolojik sistemlerin, bitkilerin ve hayvanların yer aldığı bir yöntemdir. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaları da bu yöntem ile daha az zararlı hale dönüştürebildikleri için biyoremediasyona tabi tutulabilmektedir. Yöntemin en büyük avantajı maliyetinin düşük olmasıdır [38].

1.2.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüz gibi iki fazın arayüzünde maddelerin birikmesi ile gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon, sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan başka yöntemdir. Adsorpsiyonda, sıvı fazda bulunan adsorbat, katı faz-adsorbent yüzeyinde birikir. Adsorpsiyonun verimi, adsorbent yüzey alanı, seçiciliği ve kinetiği ilgilidir. Uygun adsorbent, yüksek verimlilik ve hızlı kinetik elde edilebilirken, ucuz adsorbentler bu işlemi daha kolay erişilebileceğinden uygulanabilir hale getirebilir. Geliştirilen adsorbentlerin çeşitliliği, tasarımda kullanımda çok yönlülük, verimlilik, basitlik ve tekniğe olası seçicilik sağlar. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise atık çamur üretimi olmamasıdır [39].



Şekil 1.2. Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon [40]

1.3. Adsorpsiyon

1.3.1. Adsorpsiyonun tanımı

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan molekül ya da iyonların, başka bir faz yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olmasıdır [14].

Yüzeyde tutulan maddenin konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bazı durumlarda çözücü de adsorplanır ki bu durumda negatif adsorpsiyon olmaktadır. Adsorplanan maddeye adsorbat ya da adsorplanmış madde, ona destek olan alttaki maddeye de adsorbent, adsorplayıcı veya substrat denilmektedir. Adsorpsiyonun tersi desorpsiyondur. İyi bir adsorbent özelliklerinden biri birim kütle başına düşen geniş yüzey alanıdır.

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi adsorbat ve adsorbent etkileşimine ve bu etkileşimden kaynaklı ortaya çıkan özelliklerine bağlı olmaktadır, bunun sonucu olarak da farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedirler [41].

1.3.2. Adsorpsiyon çeşitleri

1.3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşim, Van der Waals çekim güçleri ile gerçekleştiğinden zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi 35 kJ/mol`den küçük olduğundan yüzeye tutunma ve kopma çabuk gerçekleşir. Sıcaklığın artması ile genellikle fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir.

1.3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan, tersinmez ve genellikle tek tabakada gerçekleşen adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat ile adsorbent arasında oluşan bağ kovalent veya iyonik olabildiği gibi, fiziksel adsorpsiyonda meydana gelen bağlara göre daha kısa ve daha yüksek enerjili olabilmektedir. Diğer adsorpsiyon türlerine kıyasla, kimyasal adsorpsiyonda oluşan bağın enerjisi daha fazladır.

1.3.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorbentle adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorbent molekülünün gözenek yapısına bağlı olarak elektrostatik çekim güçlerinin etkisiyle gerçekleşir. İyonik adsorpsiyonda, zıt ve elektrik yükü farkı iyonlar ile iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanmaktadır [42, 43].

1.3.3. Ağır metal adsorpsiyonuna etki eden faktörler

Ağır metaller uzaklaştırılırken, ağır metallerin davranışını, adsorbent karakteristlik özellikleri ile birlikte, değişen ortamda adsorpsiyonu etkileyebilecek diğer faktörler de değerlendirilmelidir. Ağır metal giderimi ile ilgili adsorpsiyonu etkileyebilecek bir takım çevre faktörlerinden en önemlileri pH , sıcaklık ve iyonik kuvvettir. Ağır metal

kirliliği en çok endüstriyel atıksu ile ilişkilendirilirken, gelişmekte olan dünyada evsel atıksu, atıksular, yeraltı suyu, nehirler ve göller dahil olmak üzere çeşitli su kaynaklarında ağır metaller tespit edilmiştir. Kirliliğe neden olan ağır metalleri adsorplama kabiliyetini etkileyebilecek olan özellikler aşağıdaki gibi sıralanmıştır [44, 45].

1.3.3.1. pH etkisi

Ortam pH'sı hidronyum ve hidroksi iyonları kuvvetli adsorplandığından diğer iyonların adsorpsiyonunu da büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin; ağır metallerin sulu çözeltilerdeki özellikleri ortam pH'sına bağlı olmakla beraber nötr ve düşük pH değerleri arasında ağır metaller genellikle katyon iyonlar halde bulunurlar. Katyonik iyonlar düşük pH değerlerinde su kaynaklarında daha çözünür ve hareketli olma eğilimindedir. Bazı ortama doğru ilerledikçe, kompleksler suda bulunan hidroksit ve diğer anyonlarla etkileşime girmekte, pH nötr seviyesinin üzerine çıktığında ise ağır metaller suda katı çökelti oluşturmaktadır. Diğer yandan, adsorbent yüzey yükünü, adsorbent işlevsel gruplarındaki iyonların konsantrasyonunu ve adsorbent iyonlaşma durumunu da etkilemektedir [46, 47].

1.3.3.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon ortamında önemli bir faktördür. Örneğin; ağır metallerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonundan ortam sıcaklığı da adsorpsiyon için önemli ve dikkate alınması gereken bir parametredir. Sıcaklık artışı, adsorpsiyon işleminin, sınır tabakası boyunca difüzyonun artan kuvvetine ve adsorbent içindeki artmış difüzyon hızına bağlı olarak ve buna emilim hızının artmasının eklenmesiyle daha yüksek sıcaklıklarda da hızlı bir şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiğini gösterilmiştir [48].

1.3.3.3. Adsorbatın özellikleri

Adsorbatın ortamdaki çözünürlüğü ile adsorbatın adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük büyüdükçe adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, buna bağlı adsorpsiyon miktarı azalır. Yani, adsorpsiyon, adsorbat-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlıdır. Adsorbatın molekül büyüklüğü, iyonizasyonu, polaritesi de adsorpsiyonu etkiler [49].

1.3.3.4. İyonik kuvvet

Ortamdaki diğer maddelerin iyonik etkisi, adsorpsiyonu teşvik edici ya da azaltıcı etki meydana getirir. Ağır metaller, ortamda bulunan diğer iyonların yüzeyleri ile arasındaki etkileşimlerde elektrostatik kuvvetlerden önemli ölçüde etkilenir, bir çözeltideki artan iyonik kuvvet, ağır metallerin davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ortamda bulunan iyonların adsorpsiyonu artırdığı ya da azalttığı söylenebilir. Yüzey kimyası teorilerine dayanılarak, elektrostatik etkileşimleri etkileyen iyonik kuvvetlerin artmasıyla birlikte elektriksel bir çift katmanın azalmaktadır. Bu nedenle iyonik kuvvet arttıkça, ağır metallerin adsorpsiyonunun azalmasına neden olur. Yapılan bir çalışma ortama eklenen halojen iyonlarının artmasının, adsorplanan Cr(IV) iyonlarının azalmasına neden olduğunu gösterir [50, 51]. Diğer yandan ortama Na⁺ ve K⁺ gibi rekabetçi iyonların eklenmesi, ağır metal iyonları ile rekabete girerek ağır metal uzaklaştırmada verimin artmasına neden olacaktır [49].

1.3.3.5. Adsorbentin yüzey alanı

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeler yüzeye tutunduğundan yüzey büyüklüğü adsorpsiyon işlemine doğrudan etki eder. Adsorpsiyon ile adsorbentin yüzey alanı arasında doğru orantı vardır.

1.3.3.6. Adsorbentin gözenek büyüklüğü

Adsorbentin gözeneklerinin büyük olması adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere tutunma ihtimalini artırdığından gözenek büyüklüğü adsorpsiyon için önemli bir faktördür.

1.3.3.7. Adsorbentin tanecik boyutu

Küçük tanecikli adsorbentin yüzey alanı büyüyeceğinden adsorplanan madde miktarı da artacaktır. Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi aynı zamanda literatür çalışmalarıyla da desteklenmiştir [52].

1.3.3.8. Derişim

Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer faktör de derişimdir. Adsorpsiyon düşük derişimlerde yüksek derişimlere kıyasla daha daha hızlı denge seviyesine ulaşacağından derişim de adsorpsiyonu etkileyen bir diğer faktördür [52].

1.3.3.9. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı adsorbat ile adsorbentın etkileşimi artırabileceğinden adsorpsiyonu da artıran bir faktördür denebilir [52].

1.3.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorbat ile adsorbent arasındaki denge ilişkisinin tanımlanması ve adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi açısından izoterm verilerinin analizi son derece önemlidir. Sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin adsorbent ve sıvı faz arasında nasıl dağıldığını adsorpsiyon izotermi gösterir. En sık kullanılan izoterm modelleri Freundlich ve Langmuir izotermidir. Bunun yanında Emmett, Brunauer ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de Langmuir izotermi her bir tabakaya uygulanmış şekli olarak çok tabakalı adsorpsiyonu açıklar. Bu bölümde en çok yararlanılan iki model olan Freundlich ve Langmuir izotermilerinden bahsedilmiştir [53].

1.3.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeli başlangıçta gazların katılara adsorpsiyonunda kullanılmak üzere geliştirilmiş olan, ancak daha sonra çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyonlara da uygulanan bir modeldir [54]. Langmuir adsorpsiyon izotermi başlıca şu kabuller üzerinde kurulmuştur.

- Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde yüzeye tutunurlar.
- Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
- Yüzeyin her bölgesinde aynı adsorpsiyon enerjisi vardır.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıdaki şekildedir [55];

$$q_e (x/m) = q_m \cdot K_L C_e / 1 + K_L C_e \quad (1.2)$$

eşitlik düzenlenirse,

$$C_e / q_e = 1 / q_m \cdot K_L + C_e / q_m \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlikteki,

q_e : Birim adsorbente adsorplanan madde miktarı (mg/g),

x : Adsorplanan madde miktarı (mg),

m : Adsorbentin kütlesi (g),

C_e : Adsorpsiyon işleminden sonrası çözeltilde arta kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

K_L : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),

q_m : Adsorpsiyon kapasitesinin gösteren Langmuir sabiti (mg/g) dir.

Eşitlikteki, C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik vasıtasıyla q_m ve K_L sabitleri bulunur. q_m grafiğin eğiminden, K_L ise y eksenini kestiği noktadan hesaplanır [52].

1.3.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich 1906 yılında yeni bir adsorpsiyon izotermi geliştirir. Bu ampirik denklem adsorpsiyonu tersinir tanımlayan ve adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı olmadığını gösteren bir izoterm tanımlar. Freundlich eşitliğinin en önemli dezavantajı, adsorpsiyonun maksimum değerinin tahmin edilememesidir [55].

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle gösterilmektedir.

$$q_e (x/m) = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

bu denklemin lineer hali

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlikteki,

q_e : adsorplanan birim adsorbent madde miktarı (mg/g),

x : adsorbant miktarı (mg),

m : Adsorbentın kütlesi (g),

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini ile ilgili sabit,

n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir.

Burada, $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek, K_F ve n sabitlerinin değeri bulunur. Grafiğin eğiminden n , y eksenini kestiği noktan K_F değeri bulunur. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk görülmektedir. Yüzeyde adsorbantın rastgele adsorplandığına işaret eder. Adsorpsiyonun homojen gerçekleşmediği durumunu göstermektedir [56].

1.3.5. Doğal adsorbentlerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı

Adsorpsiyon işleminin çok yönlülüğü, verimliliği ve düşük maliyeti, son zamanlarda yeni adsorbent araştırmalarının yapılmasına teşvik edici olmuştur. Bu durum, son yıllarda ağır metal adsorpsiyonuyla ilgili artan yayınlarla kanıtlanmaktadır. Ağır metaller için kullanılan adsorbent malzemeleri arasında doğal malzemeler ve bunların türevleri, karbon adsorbentleri, gözenekli silika bazlı adsorbentler ve arojeller bulunur [19].

Çürümüş bitki turbası, talaş, kitosan, siklodekstrin, ağaç kabuğu, odun, vb. gibi birçok doğal malzemeden, adsorbent olarak yararlanılabilmektedir. Doğal adsorbentler su kirliliğine neden olan maddelerin sudan uzaklaştırılmasında yararlı olabilecek düşük maliyetli adsorbentlerin hazırlanmasında, ucuz ve çevreci bir malzeme kaynağı olduğundan tercih edilir [57].

Doğal adsorbentler, genel olarak, düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmakla birlikte, kapasite doğal adsorbent malzemeler modifiye edildiğinde artmaktadır. Adsorbent maliyeti ile adsorplama kapasitesi arasındaki ilişkiyi çözebilmek için, ekonomik bir değerlendirmeye ihtiyaç duyulabilir. Yoğun işlem görmüş bir adsorbentten daha küçük miktarlarda, doğal adsorbentten yüksek miktarlarda kullanıldığında, her iki adsorbent de aynı hedef kirleticiyi adsorplayabilir. Adsorbentin yeniden kullanılabilme durumu, bir adsorbentin ticari ölçekte ekonomik olarak erişilebilirliği açısından kritik öneme sahiptir [19].

1.4. Doğal Polimerler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Günümüze kadar doğal polimerlerden yararlanılarak elde edilen adsorbentlerin, ağır metal adsorpsiyonunda kullanıldığı bazı çalışmalar yapılmıştır. Adsorbent olarak çapraz bağlı aljinat ve çapraz bağlı jelatinden oluşan biyopolimer taneciklerin kullanıldığı çalışmada dikromat iyonunun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı ajan olarak ise aljinat için kalsiyum klorid, jelatin için ise glutraldehit kullanılmıştır. Bu çalışmada pH, sıcaklık, tuzların varlığı ve biyopolimer taneciklerin kimyasal bileşiminin dikromat iyonunun adsorpsiyonu üzerinde araştırılmıştır. Cr(IV) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, çapraz bağlı sodyum aljinat ve çapraz bağlı jelatinden oluşan biyopolimer taneciklerin etkili bir adsorbent olduğu görülmüştür. Çözelti pH'ının Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda oldukça etki ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Potasyum halidleri gibi elektrolitlerin varlığı, Cr(VI) adsorpsiyonunda bir düşüşe neden olmaktadır. Aynı zamanda eklenen halid iyonlarının yarı çaplarının artması, Cr(IV) iyonlarının adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Adsorpsiyonda sıcaklık 10-35°C aralığında artar iken adsorpsiyon da artmakta, ancak 35°C' nin üstünde adsorpsiyonda ani düşüş görülmektedir. Biyopolimer taneciklerin kimyasal bileşimi, taneciklerin adsorpsiyon kapasitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Cr(VI) 'ün adsorpsiyonunun, artan sodyumalginat ve glutraldehid konsantrasyonları ile arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, belli bir noktaya kadar jelatinin artan konsantrasyonun adsorpsiyonu artırdığı, ancak daha yüksek jelatin konsantrasyonlarında adsorpsiyonda ani düşüşe neden olduğu görülmüştür [51].

Hastuti et al. [58] yaptığı çalışmada, pektin ve kitosan kullanarak Pb(II) iyonlarını adsorplama özelliğine sahip bir polielektrolit bir kompleks film adsorbent

üretmişlerdir. İlk olarak kitosanın aktif gruplarını artırmak amacıyla, esterifikasyonla karboksimetil kitosan elde edilmesinin ardından, sorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla karboksimetil kitosan ve pektin karıştırılmıştır. Bunun sonucunda polianyonlar ve polikasyonlar arasındaki yoğun etkileşimler sonucu Pb(II) iyonları ile etkileşime girecek bir polielektrolit adsorbent elde edilmiştir [58].

Laus et al. [59], kitosani hem epiklorohidrin hem de trifosfat ile çapraz bağlamışlardır ve elde ettikleri adsorbent ile Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitelerinin Cu (II) için $130,72 \text{ mg g}^{-1}$, Cd (II) için $83,75 \text{ mg g}^{-1}$ ve Pb(II) iyonu için $166,94 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Aynı zamanda sonuçlar adsorpsiyon için optimum pH değerlerinin Cu(II) için pH 6, Cd (II) için pH 7 ve Pb(II) için pH 5’de gerçekleştiğini göstermiştir [59].

Modifiye edilmiş karragenan bazlı süper adsorbentin kullanıldığı başka bir çalışmada da ağır metal adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bakır, kobalt, nikel ve çinko gibi iki değerlikli ağır metallerin, elde edilen bu karragenan bazlı hidrojele tutunma seviyeleri araştırılmıştır. Çalışma sonunda bakır adsorplanma kapasitesi, $4,3 \text{ mmol g}^{-1}$ ile en yüksek iken kobalt, nikel ve çinkonun adsorplanma kapasitelerinin sırasıyla $2,31 \text{ mmol g}^{-1}$, $3,13 \text{ mmol g}^{-1}$ ve $2,18 \text{ mmol g}^{-1}$ olduğu görülmüştür [60].

Lin et al. [61] tarafından yapılan çalışmada epiklorohidrin ile bağlanmış karboksimetil selüloz mikro kürelerinin ve manyetik Fe_3O_4 nanopartikülleri bulunduran epiklorohidrin ile bağlanmış karboksimetil selüloz mikro kürelerinin metilen mavisi adsorpsiyonları kıyaslanmıştır. Buna göre adsorbent mikro kürelerin yüksek performanslı metilen mavisi adsorplama kapasitelerinin olduğu görülmüştür [61].

Gopalakannan et al. [62] tarafından çalışmada aljinat ve jelatin biyopolimerleri kullanılarak metal iyonu çapraz bağlı biyokompozit sentezlenmiş ve krom sorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Ca(II), Ce(III) ve Zr(IV) iyonlarıyla çapraz bağlanan biyopolimer hidrojelin sulu ortamda Cr(IV) iyonlarına tutunma özelliklerini geliştirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen biyokompozitler arasında $25,40 \text{ mg/g}$ adsorpsiyon kapasitesi ile Zr(IV) iyonu çapraz bağlı olan adsorbent en yüksek performansı göstermiştir [62].

Selüloz ve kolajenden oluşan hidrojel partikülleri ile sulu ortamda Cu(II) iyonu adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmada, adsorpsiyonun maksimuma ulaştığı asitlik değeri pH 6' dır. Üç boyutlu makro gözenekli bir yapıya sahip olmak üzere sentezlenen adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, kolajen ve selülozun kütle oranına duyarlı olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 1,06 mmol/g olduğunda, kolajen/selüloz kütle oranının 3/1'dir [63].

Pektin bazlı olarak sentezlenen bir başka hidrojel ise sulu ortamda Cu(II) ve Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çalışmada en iyi performans pH 5,5 'te elde edilmiş olup, kapasite $0,10 \text{ g mL}^{-1}$ polimer konsantrasyonunda oluşan kullanılan hidrojel için 120 mg Cu(II) ve 130 mg Pb(II)'dir [64].

Nişastanın modifikasyonu ile elde edilen adsorbentlerin, sulu ortamda Pb(II) ve Hg(II) iyonları uzaklaştırmak üzere kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen kapasite verileri, modifiye nişasta bazlı adsorbentlerin ağır metal uzaklaştırmak için etkili olabileceğini ortaya koymuştur [65-68]

Yang et al. [4] tarafından yapılan çalışmada karboksimetil selüloz epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış ve hidrojel partiküller elde edilmiştir. Hidrojelin FT-IR spektrumlarındaki bantlardan ECH ve CMC arasında bir eter bağı olduğu anlaşılmıştır. XRD spektrumlarından ise, metal iyonlarının, hidrojel partiküllerin karboksil gruplarının oksijen atomuyla bağlandığı anlaşılmıştır. Elde edilen denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorbe edilen metal iyonlarının maksimum miktarı, pH 7'de sırasıyla Cu (II) için $6,49 \text{ mmol g}^{-1}$, Ni (II) için $4,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ve Pb(II) için $5,15 \text{ mmol g}^{-1}$ 'dir [4].

Manzoor et al. [69] çapraz bağlayıcı ajan olarak arjininin kullanıldığı çalışmada kitosan ve karboksimetil selülozdan çapraz bağlı partiküllerin sentezlenmesini ve sulu ortamda ağır metal iyonu adsorpsiyonunda kullanılmasını araştırmışlardır. Sentezlenen adsorbentler kesikli adsorpsiyon deneylerinde, Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunda test edilmiştir. Sentezlenen taneciklerin, sulu çözeltiden Pb(II)'yi %95,3 oranında, Cd (II) 'yi, %93,5 oranında giderdiği tespit edilmiştir [69].

Tiwari et al. [70] çapraz bağlı sodyum aljinat ve karboksimetil selülozun (CMC) biyopolimer küre formda partiküllerini kullanarak, As(V) iyonlarının seyreltik sulu

çözeltilerden giderilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Sonuçlar As(V) iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesinde çapraz bağlı sodyum aljinat ve karboksimetil selülozdan (CMC) sentezlenen biyopolimer taneciklerin iyi bir adsorbent olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda As(V) iyonlarının adsorpsiyonu pH'a oldukça duyarlıdır ve optimum pH değeri 6'dır. Potasyum klorür gibi elektrolitlerin varlığı ise, arsenik iyonlarının adsorpsiyonunu azaltıcı olarak etki etmektedir [70].

Vijaya et al. [71] kalsiyum aljinat, kitosanla kaplı kalsiyum aljinat ve kitosan kaplı silika ile Ni(II) iyonları giderimi çalışmışlardır. Elde edilen adsorbentler için performans değerleri sırasıyla kalsiyum aljinat, kitosanla kaplı kalsiyum aljinat ve kitosan kaplı silika için 310,4, 222,2 ve 254,3 mg/g olarak bulunurken, maksimum Ni(II) iyonu adsorpsiyonu pH 5'te gerçekleşmiştir [71].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, ilk aşamada doğal polimerler olan agaroz ve karboksimetil selülozdan epikolorohidrin (ECH) ile çapraz bağlanmış, kurşun adsorpsiyonunda kullanılmak üzere, küre formda hidrojel adsorbentler elde edilmiştir. Sonraki aşamada ise elde edilen adsorbentlerin partikül çapları ve su tutma kapasiteleri hesaplanmıştır. Son olarak, elde edilen adsorbentler, değişken ortam pH'larında, Pb(II) iyonları içeren çözelti içine bırakılmış ve adsorbent kapasite ölçümleri atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile yapılmıştır.

Pb(II) iyonu çözeltisi hazırlarken, 1000 ppm $Pb(NO_3)_2$ kullanılmıştır. Sentezlenen adsorbentler 24 saat süre ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için 20 °C'deki çalkalayıcı termostatlı su banyosunda bırakılmıştır. Bu bölümde çalışmanın nasıl yapıldığına dair materyal ve yöntemler bulunmaktadır.

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 2.1' de, cihaz, alet ve ekipmanlar ise Tablo 2.2' de listelenmiştir.

Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal	Marka
Agaroz	Merck, A. G., Almanya
Karboksimetil Selüloz, Sodyum tuzu	Sigma- Aldrich, ABD
Hekzan	Aldrich Chem. Co., ABD
SPAN	Merck, A. G., Almanya
$Pb(NO_3)_2$	Sigma- Aldrich, ABD
Sodyum sitrat ($C_6H_5Na_3O_7$)	Aldrich Chem. Co., ABD
HCl	Merck, A. G., Almanya
Epikolorohidrin (ECH)	Sigma- Aldrich, ABD

Tablo 2.2. Çalışmada kullanılan cihaz alet ve ekipmanlar

Cihaz	Marka, Model
Manyetik karıştırıcı	Stuart CC 162, İngiltere
Hassas Terazî	Sartorius BP 221 S, Almanya
Pompa	Goldman Syringe Pump, Turkey
Ultrasonik Su Banyosu	Bandelin Sonore RK100H, Almanya
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	Perkin Elmer HGA 700, Almanya
pHmetre	Mettler Toledo, İsviçre
Termostatlı karıştırıcı	Memmert, Almanya
Etüv	Memmert, Almanya

Deney çalışmalarında bunlara ek olarak damlatma düzeneği ve hava pompası da kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Adsorbent sentezi

Çalışmada kullanılmak üzere %1 agaroz çözeltisi sabit olmak üzere Tablo 2.3.'te görüldüğü gibi değişen oranlarda %0, %1 ve %2 olmak üzere, Şekil 2.1.'de görülen düzenden yararlanılarak, karboksimetil selülsüz ve karboksimetil selülsüz çözelti hazırlanmış ve Dizayn-Expert 7.0.0 programında yapılan tasarıma uygun olarak malzemeler üretilmiştir. Tasarıma değişken olarak girilen karboksimetil selülsüz, ECH, kullanılan iğne iç çapına uygun olarak Tablo 2.3'de gösterilen farklı özelliklerde 20 adet malzeme üretilmiştir. Dizayn-Expert 7.0.0 programı 3 boyutlu grafik oluşturmak üzere uç noktalar ile orta noktaların yer aldığı bir deney tasarımı oluşturmuştur. Bunun yanında tasarımda 6 adet, orta değerlerden oluşan aynı özelliklere sahip adsorbent bulunmaktadır.

Tablo 2.3. Design Expert deney tasarım tablosu

STD	RUN	BLOCK	CMC %w/v	ECH %w/v	ID mm
19	1	Block 1	1	1,5	0,51
8	2	Block 1	2	2	0,6
4	3	Block 1	2	2	0,41
16	4	Block 1	1	1,5	0,51
17	5	Block 1	1	1,5	0,51
6	6	Block 1	2	1	0,6
15	7	Block 1	1	1,5	0,51
2	8	Block 1	2	1	0,41
18	9	Block 1	1	1,5	0,51
11	10	Block 1	1	1	0,51
10	11	Block 1	2	1,5	0,51
1	12	Block 1	0	1	0,41
14	13	Block 1	1	1,5	0,6
5	14	Block 1	0	1	0,6
7	15	Block 1	0	2	0,6
12	16	Block 1	1	2	0,51
20	17	Block 1	1	1,5	0,51
3	18	Block 1	0	2	0,41
9	19	Block 1	0	1,5	0,51
13	20	Block 1	1	1,5	0,41

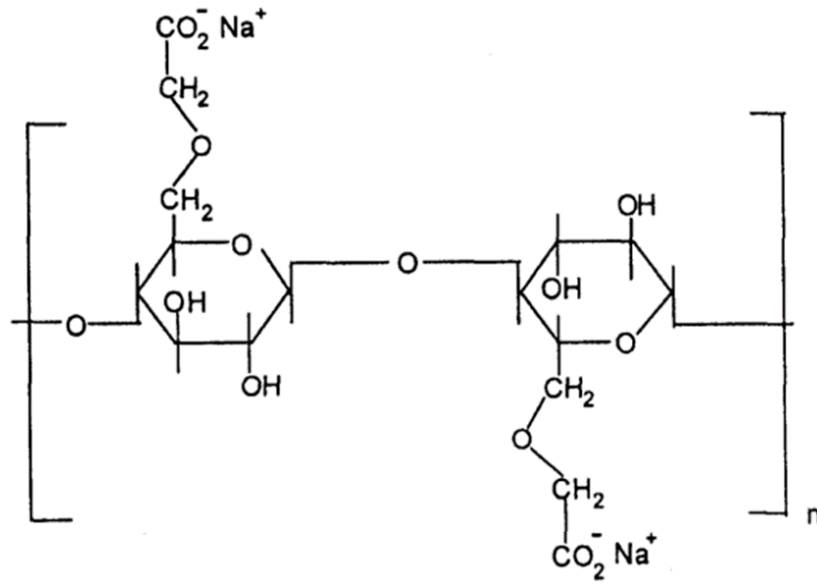
Malzemeler üretilirken saf su ile otoklavda çözündürülerek hazırlanan agaroz-karboksümetil selüloz çözeltisinden atomizer reaktör ve enjektör pompası yardımıyla %1 oranında SPAN ekli manyetik karıştırıcı üzerindeki soğuk hekzan içine iğne ve hava pompası ile damlatılmıştır. Deney düzeneğinde enjektör ucuna 0,41mm, 0,51 mm ve 0,60 mm iç çapındaki iğnelere vana ile geçirilen eş zamanlı hava, damlaların aynı büyüklükte olmasını da sağlamıştır.

Hekzan içindeki katılaşmış agaroz-karboksümetil selüloz içeren küre formdaki jel malzemeler önce hekzan ile yıkanarak SPAN'ın uzaklaşması sağlanmıştır. Sonrasında saf su ile yıkanarak ve filtre kağıdı üzerinde 10 dakika kurutulması ile hekzan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra elde edilen jellerin çapraz bağlama işlemleri yürütülmüştür. Bu amaçla Tablo 2.3.'te verilen deney tasarımına uygun olarak gereken miktarda ECH ve %5'lik 10 ml NaOH içinde 20°C sıcaklık ve 48 saat süreyle çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

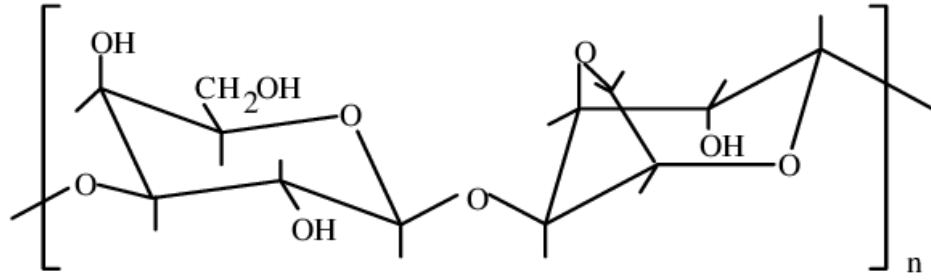
Sodyum karboksimetil selüloz kimyasal yapısı Şekil 2.2.'de, agaroz kimyasal yapısı Şekil 2.3.'te ve çapraz bağlama işleminin kimyasal reaksiyonu Şekil 2.4.'te verilmektedir.



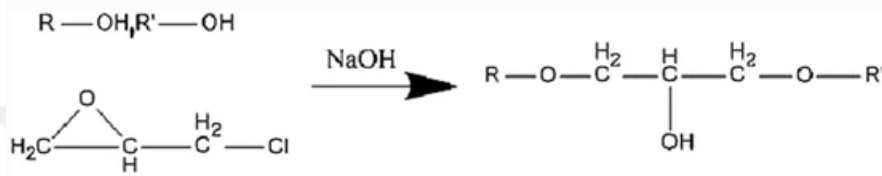
Şekil 2.1. Adsorbent sentezinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 2.2. Sodyum karboksimetil selüloz kimyasal yapısı



Şekil 2.3. Agaroza kimyasal yapısı



Şekil 2.4. CMC ve Agaroza ECH ile çapraz bağlanma reaksiyonu

2.2.2. $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinin kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere 1000 ppm $Pb(NO_3)_2$ standart çözeltisinden hazırlanan 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm ve 20 ppm $Pb(NO_3)_2$ çözeltilerinin Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazına okutularak kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

2.2.3. Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerine ECH, CMC, pH ve iğne çapının (ID) etkisi

Adsorbent malzemeler 10 ppm çözelti içinde 24 saat $20^\circ C$ 'de çalkalayıcı su banyosunda 20 ml $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi içine bırakılmış, ardından g adsorbentin adsorpladığı $Pb(II)$ iyonları mg olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi ölçümleri yapılırken kullanılacak malzemelere başlangıçta pH ayarlaması yapılması amacıyla, sodyum sitrat ve HCl ile hazırlanan değişken pH'lardaki tampon çözeltiler içinde hidrojeller pH 4, pH 4,5 ve pH 5'te 2 saat bırakılarak, daha sonra süzölmüştür. pH kontrolü sağlanarak, 10 ppm 20 ml $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi içine alınmıştır. Çalkalayıcı su banyosunda $20^\circ C$ 'de 24 saat bırakılmıştır.

24 saat sonunda ise alınan sıvı örnekler AAS'ye okutularak elde edilen değerlerle adsorbent malzemenin kapasitesi hesaplanmıştır.

2.2.4. Adsorbentlerin su tutma kapasitelerinin belirlenmesi ve CMC, ECH, ID etkisi

Adsorbent malzemelerden tartım yapılarak 4 paralel ile 105°C 'de 24 saat sonunda kuru madde analiziyle birlikte kuru madde tayinleri yapılmış ve % su miktarları hesaplanmıştır. Su tutma kapasiteleri adsorbent malzemenin çapraz bağlanma oranı ile ilgili bilgi verdiğiinden önem arz etmekte olup, su tutma kapasitesine CMC, ECH, ID etkisi araştırılmıştır.

2.2.5. Adsorbent hidrojellerin partikül çaplarının (DP) belirlenmesi ve CMC, ECH, ID etkisi

Elde edilen adsorbent malzemeler mikroskop altında fotoğraflarının çekilmesinin ardından küre çaplarının ölçülmesi ile hidrojellere ait ortalama partikül çapları (DP) hesaplanmıştır. Hidrojellerin partikül çaplarına CMC, ECH, ID etkisi araştırılmıştır.



Şekil 2.5. Mikroskop ışığı altında hidrojel adsorbentin görüntüsü

2.2.6. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon denge çalışmalarında ise adsorbent malzemedan 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g, 10 g, 20 g yaş olarak tartılarak, 200 ml kurşun çözeltileri ile en iyi sonuçların

alındığı pH'sı 5'te sabit tutularak adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan örnekler 24 saat 20°C'de çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Artan adsorbent miktarı ile birlikte denge eğrisi elde edilmiştir.

2.2.7. İzoterm Çalışmaları

CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyon verilerine göre adsorbe edilen Pb(II) iyonu konsantrasyonları hesaplanmıştır. Bu verilerle Langmuir ve Freundlich izotermi oluşturularak, modeller incelenmiştir.

2.2.8. Adsorbentlerin FT-IR analizlerinin yapılması

Sentezlenen hidrojel adsorbentlerin aydınlatılması FT-IR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında sentezlenen Ag-ECH, CMC₁-Ag-ECH, Ag, Ag-CMC'ye ait 600-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alınan FT-IR spektrumları kıyaslanarak yorumlanmıştır.

2.2.9. Adsorpsiyon analiz sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi

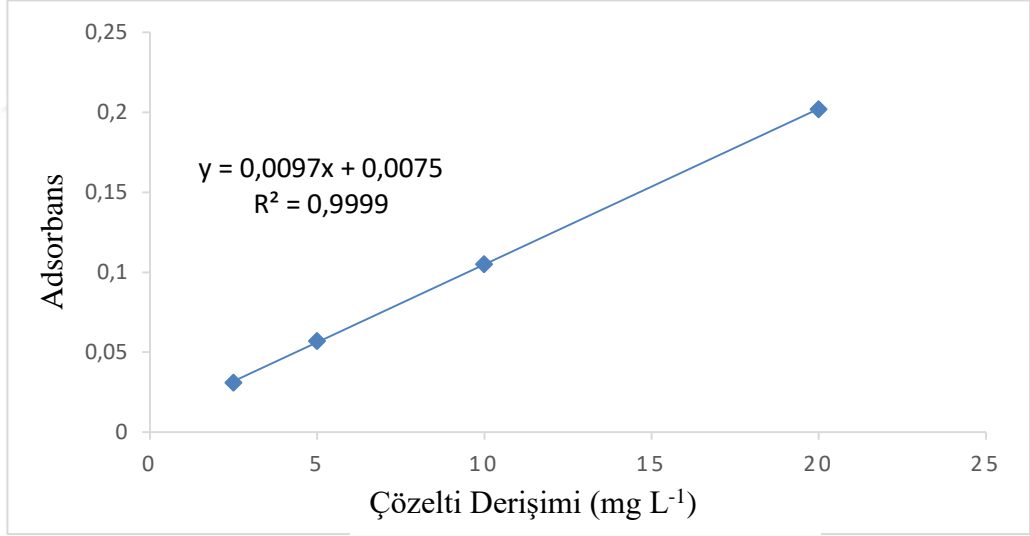
Analizler sonucunda elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde Design-Expert 7.0.0 programı kullanılmıştır. Adsorbent malzemelerin partikül çapları, su tutma kapasiteleri, adsorbent kapasiteleri üzerine anlamlı bir etkisi olup olmadığı ANOVA (tek yönlü varyans) testi ile test edilmiştir. İstatistiksel değerlendirmeler yapılırken %95 güven aralığında çalışılmıştır. Aynı zamanda sentezlenen 20 adet adsorbentin pH 4, pH 4,5 ve pH 5 olmak üzere 3 farklı pH değerinde adsorplama özellikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar da ise Turcosa adlı istatistik programı kullanılarak değerlendirilmiştir.+

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonunda Kullanılan Stok Çözeltilerin Kalibrasyonu

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere 1000 ppm Pb(NO₃)₂ standart çözeltisinden hazırlanan 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm ve 20 ppm Pb(NO₃)₂ çözeltilerinin Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometre cihazına okutularak 5-20 mg L⁻¹ Pb(II) derişim aralığında aşağıdaki kalibrasyon grafiğı çizilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyonda kullanılan stok çözeltilerin kalibrasyon grafiğı

3.2. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna Epiklorohidrin (ECH) Etkisi

Pb(II) adsorpsiyonunda bir parametre olarak kullanılan epiklorohidrin miktarının (mL), pH 5'te kuru madde gram adsorbent başına düşen mg Pb(II) miktarı ve 10 ppm çözeltide adsorbentin giderdiği %Pb(II) miktarı Tablo 3.1.'de verilmiştir. ECH miktarının adsorpsiyonu etkilemediğı istatistiksel olarak belirlenmiştir ($p > 0,05$).

Tablo 3.1. pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri

Adsorbent Malzeme Örnek Numarası	ECH miktarı (mL)	pH 5'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent	Adsorplanan Pb(II) miktarı (%)
1	1,5	0,674	26,051
2	2	0,621	25,211
3	2	0,824	31,933
4	1,5	0,761	29,412
5	1,5	0,709	31,093
6	1	0,756	31,093
7	1,5	0,550	27,732
8	1	0,564	28,572
9	1,5	0,720	32,774
10	1	0,726	32,774
11	1,5	0,612	29,412
12	1	0,697	31,093
13	1,5	0,737	30,253
14	1	0,954	31,933
15	2	0,715	32,774
16	2	0,713	31,933
17	1,5	0,789	32,774
18	2	0,874	34,454
19	1,5	0,815	31,093
20	1,5	0,914	31,093

Design-Expert® Software

Pb(II) (mg/g)

0.953027

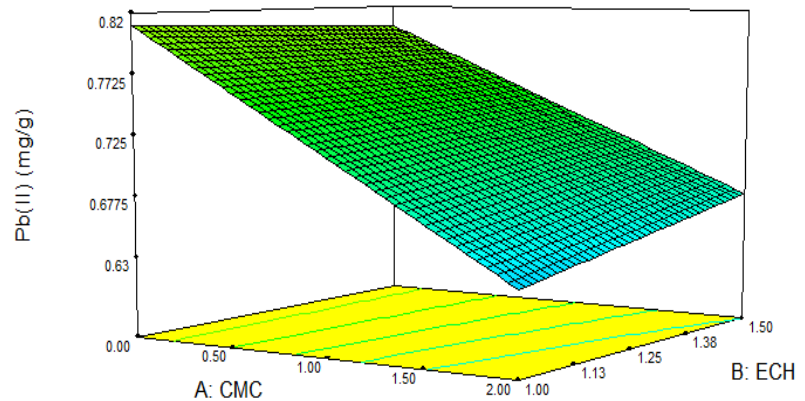
0.549265

X1 = A: CMC

X2 = B: ECH

Actual Factor

C: ID = 0.49

Şekil 3.2. Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; adsorplanan Pb(II) (mg g^{-1}) ile CMC ve ECH ilişkisi

3.3. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna Karboksimetil Selüloz (CMC) Etkisi

Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda bir parametre kullanılan karboksimetil selüloz (CMC) (%) ile gram adsorbent başına düşen mg Pb(II) miktarı arasında anlamlı bir ilişki olduğu elde edilen verilerin istatistiksel olarak yorumlanmasıyla belirlenmiştir ($p < 0,05$). Analiz sonuçlarına göre elde edilen Şekil 3.3'te gösterilen 3 boyutlu grafik, adsorbent malzeme de kullanılan %CMC miktarı arttıkça Pb(II) çözeltisinden adsorplanan gram adsorbent başına düşen mg Pb(II) miktarının azaldığını göstermektedir. Ancak sentezlenen adsorbentlerde kuru madde miktarının sabit olmadığından hareketle, adsorplanan mg Pb(II) miktarı g agaroz başına düşen miktar olarak hesaplandığında Şekil 3.4.'te gösterilen 3 boyutlu grafik elde edilmekte olup, %CMC miktarı arttıkça Pb(II) çözeltisinden adsorplanan gram agaroz başına düşen mg Pb(II) miktarının arttığı görülmektedir ($p < 0,001$).

Tablo 3.2. pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri

Adsorbent Malzeme Örnek Numarası	Adsorbent Sentezinde Kullanılan %CMC	pH 5'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent	Adsorplanan Pb(II) miktarı %
1	1	0,674	26,051
2	2	0,621	25,211
3	2	0,824	31,933
4	1	0,761	29,412
5	1	0,709	31,093
6	2	0,756	31,093
7	1	0,55	27,732
8	2	0,564	28,572
9	1	0,72	32,774
10	1	0,726	32,774
11	2	0,612	29,412
12	0	0,697	31,093
13	1	0,737	30,253
14	0	0,954	31,933
15	0	0,715	32,774
16	1	0,713	31,933
17	1	0,789	32,774
18	0	0,874	34,454
19	0	0,815	31,093
20	1	0,914	31,093

Design-Expert® Software

Pb(II) (mg/g)

0.953027

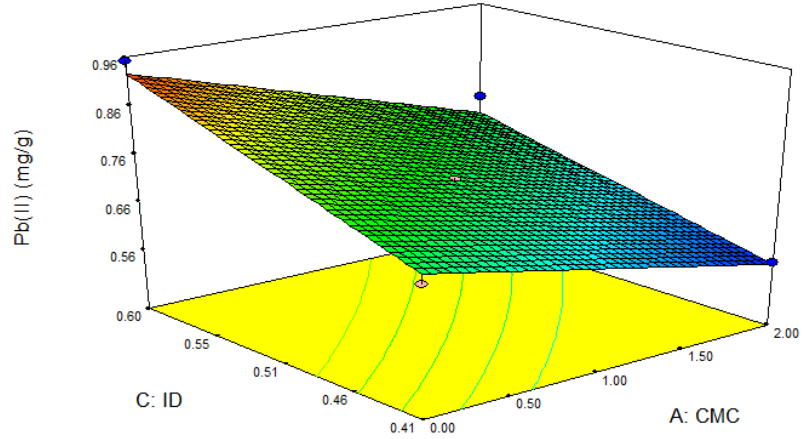
0.549265

X1 = A: CMC

X2 = C: ID

Actual Factor

B: ECH = 1.00



Şekil 3.3. Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; g adsorbent başına adsorplanan mg Pb(II) ile CMC ve ID ilişkisi

Design-Expert® Software

Pb(II) (mg/g)

2.4699

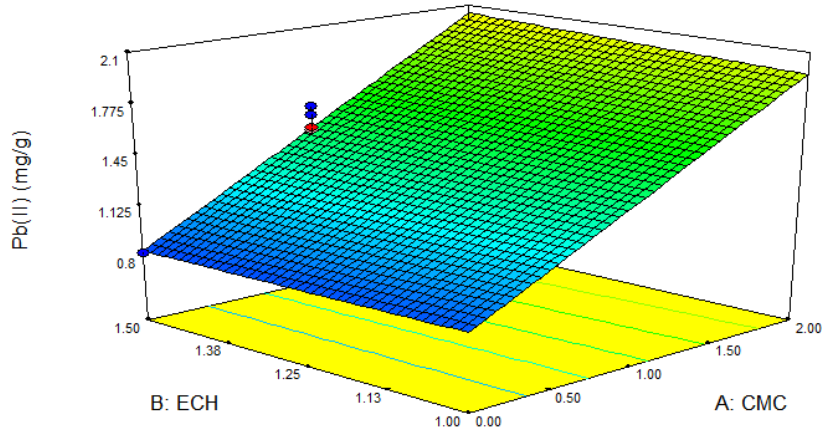
0.696452

X1 = A: CMC

X2 = B: ECH

Actual Factor

C: ID = 0.51



Şekil 3.4. Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; g agaroz başına adsorplanan mg Pb(II) ile CMC ve ECH ilişkisi

3.4. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda ortam pH'sının adsorpsiyona etkisini araştırmak amacıyla pH 4, pH 4,5 ve pH 5'te deneyler yapılmıştır. Tablo 3.3.'te farklı asidik ortamlarda yapılan deneylere ait elde edilen sonuçlar verilmiştir. Elde edilen veriler Erciyes Üniversitesi tarafından geliştirilen TURCOSA beta sürümü tarafından yapılmıştır. Öncelikle Tablo 3.4'te görüldüğü gibi, Shapiro-Wilk analizi ile verilerin normal dağılımı incelenmiş, ancak veriler normal dağılıma uygun olmadığı için gruplar

arası karşılaştırma yapılırken Kruskal-Wallis testi ile yapılmıştır. Tablo 3.5'te görülen sonuçlara göre, pH 4 ile pH 4,5 arasındaki fark anlamlı bulunmazken ($p>0,05$), pH 4 ile pH 5 ve pH 4,5 ile pH 5 arasındaki fark istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p<0,001$).

Tablo 3.3. Farklı pH'larda elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri

Adsorbent Malzeme Örnek Numarası	pH 4'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent	pH 4,5'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent	pH 5'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent
1	0,457	0,631	0,674
2	0,559	0,538	0,621
3	0,629	0,629	0,824
4	0,674	0,565	0,761
5	0,46	0,441	0,709
6	0,429	0,45	0,756
7	0,45	0,45	0,55
8	0,431	0,465	0,564
9	0,499	0,517	0,72
10	0,465	0,484	0,726
11	0,524	0,489	0,612
12	0,64	0,546	0,697
13	0,471	0,553	0,737
14	0,678	0,703	0,954
15	0,532	0,459	0,715
16	0,469	0,469	0,713
17	0,486	0,486	0,789
18	0,533	0,555	0,874
19	0,595	0,595	0,815
20	0,717	0,717	0,914

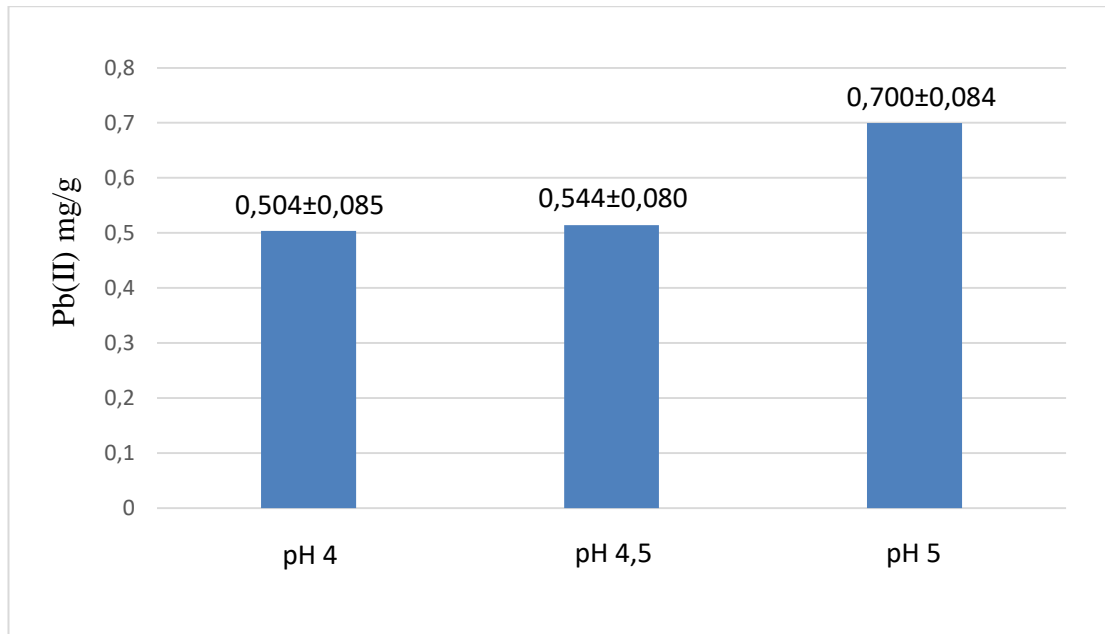
Tablo 3.4. Shapiro-Wilk normallik testi

ph	Test ist.	p değeri	Normallik
4	0,897	0,035	HAYIR
4,5	0,768	<0,001	HAYIR
5	0,972	0,795	EVET

Tablo 3.5. Kruskal-Wallis testi

Test	Test ist.	p değeri	
Kruskal-Wallis	28,778	<0.001	
Karşılaştırma	Farklılık (Sıra Puanı)	Kritik Farklılık	Fark
4,0-4,5	0,600	13,221	HAYIR
4,0-5,0	25,950	13,221	EVET
4,5-5,0	25,350	13,221	EVET

Deney tasarımında yer alan 6 adet orta değerle (1, 4, 5, 7, 9, 17 nolu adsorbentler; %1 CMC, %1,5 ECH, 0,51 mm ID, %1 agaroz)birlikte pH 4, pH 4,5 ve pH 5'teki Pb(II) iyonu adsorpsiyon verileri ile Şekil 3.5.'teki gibi bir sonuç ortaya çıkmaktadır. İstatistiksel verilere göre en iyi sonuç pH 5'te görülmekte, bunun yanında pH 4 ve pH 4,5'ten elde edilen verilerin yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.5. pH 4, pH 4,5 ve pH 5'te orta değerlerdeki adsorbentlerin Pb(II) iyonu adsorpsiyonu

3.5. Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna, Adsorbent Sentezinde Kullanılan İğne Çapının (ID) Etkisi

Adsorbent malzeme sentezinde, deney düzeneğinde farklı iğne çapları (ID: 0,41 mm, 0,51 mm ve 0,60 mm) kullanılarak farklı büyüklüklerde adsorbentler elde edilmiştir. Farklı yüzey alanlarına sahip adsorbent ile gram adsorbent başına düşen mg Pb(II) iyonu miktarı arasında anlamlı bir ilişki olduğu elde edilen verilen istatistiksel olarak yorumlandığında anlaşılmıştır ($p < 0,05$). Adsorbent malzemeyi elde ederken kullanılan iğne çapı büyüdükçe, gram adsorbent başına düşen mg Pb(II) iyonu miktarı Şekil 3.6.'da da görüldüğü gibi artmaktadır.

Tablo 3.6. pH 5'te elde edilen Pb(II) iyonu adsorpsiyon değerleri

Adsorbent Malzeme Örnek Numarası	Adsorbent Sentezinde Kullanılan İğne Çapı (mm)	pH 5'de adsorplanan mg Pb(II)/g adsorbent	Adsorplanan Pb(II) miktarı (%)
1	0,51	0,674	26,051
2	0,6	0,621	25,211
3	0,41	0,824	31,933
4	0,51	0,761	29,412
5	0,51	0,709	31,093
6	0,6	0,756	31,093
7	0,51	0,55	27,732
8	0,41	0,564	28,572
9	0,51	0,72	32,774
10	0,51	0,726	32,774
11	0,51	0,612	29,412
12	0,41	0,697	31,093
13	0,6	0,737	30,253
14	0,6	0,954	31,933
15	0,6	0,715	32,774
16	0,51	0,713	31,933
17	0,51	0,789	32,774
18	0,41	0,874	34,454
19	0,51	0,815	31,093
20	0,41	0,914	31,093

Design-Expert® Software

Pb(II) (mg/g)

0.953027

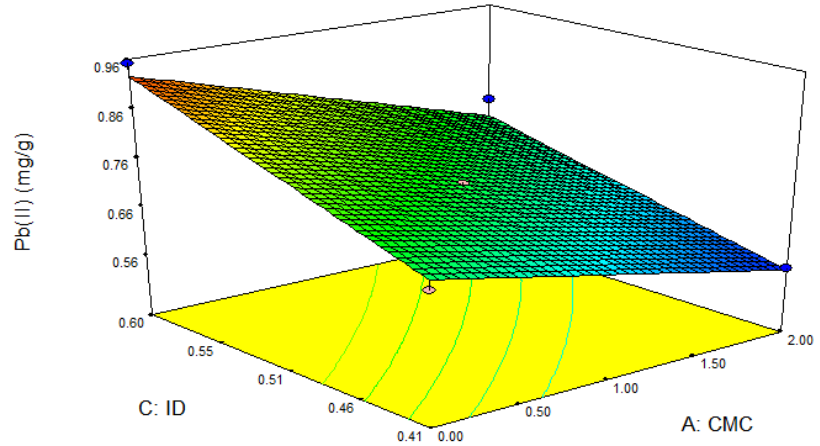
0.549265

X1 = A: CMC

X2 = C: ID

Actual Factor

B: ECH = 1.00



Şekil 3.6. Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; adsorplanan Pb(II) (mg g^{-1}) ile CMC ve ID ilişkisi

3.6. Su Tutma Kapasitesine, Karboksümetil Selüloz (CMC), Epiklorohidrin (ECH) ve İğne Çapının (ID) Etkisi

Su tutma kapasitesi belirlenirken analizde kullanılan adsorbent malzemeler ile kuru madde tayini yapılmıştır. Elde edilen verilere göre adsorbent hidrojellerin ortalama su tutma kapasitesi belirlenmiştir.

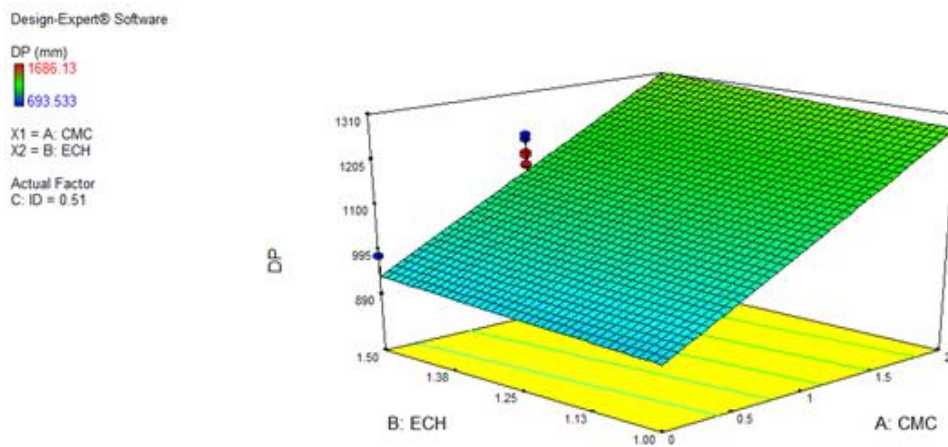
Ancak elde edilen istatistiksel veriler, su tutma kapasitesinin değişken parametreler olan karboksümetil selüloz (CMC), epiklorohidrin (ECH) ve sentezde kullanılan iğne çapları (ID) ile arasında anlamlı bir ilişki olmadığını söylemektedir ($p>0,05$).

3.7. Hidrojel Partikül Çaplarına (DP), Karboksümetil Selülozun (CMC), Epiklorohidrinin (ECH) ve Adsorbent Sentezinde Kullanılan İğne Çapının (ID) Etkisi

Hidrojel partikül çaplarına (DP), karboksümetil selülozun (CMC), epiklorohidrinin (ECH) ve adsorbent sentezinde kullanılan iğne çapının (ID) etkisi incelenmiştir. Tablo 3.7.'de hidrojel partikül çapları ve boy dağılımları verilmektedir.

Tablo 3.7. Sentezlenen hidrojel partiküllerin ortalama partikül çapı ve boy dağılımları

Sentezlenen Adsorbent Numarası	Ortalama Partikül Çapı (μm)	Boy Dağılımı Değişim Katsayısı (%CV)
1	1164,583	20,594
2	1457,695	16,453
3	1082,353	22,159
4	1207,155	19,868
5	1132,734	21,173
6	1518,374	15,796
7	1136,421	21,105
8	1016,601	23,592
9	1158,051	20,710
10	1058,533	22,657
11	1170,562	20,489
12	693,533	34,582
13	1686,128	14,224
14	903,991	26,531
15	1039,596	23,070
16	1197,264	20,032
17	1197,708	20,025
18	743,257	32,268
19	980,451	24,462
20	872,279	27,495

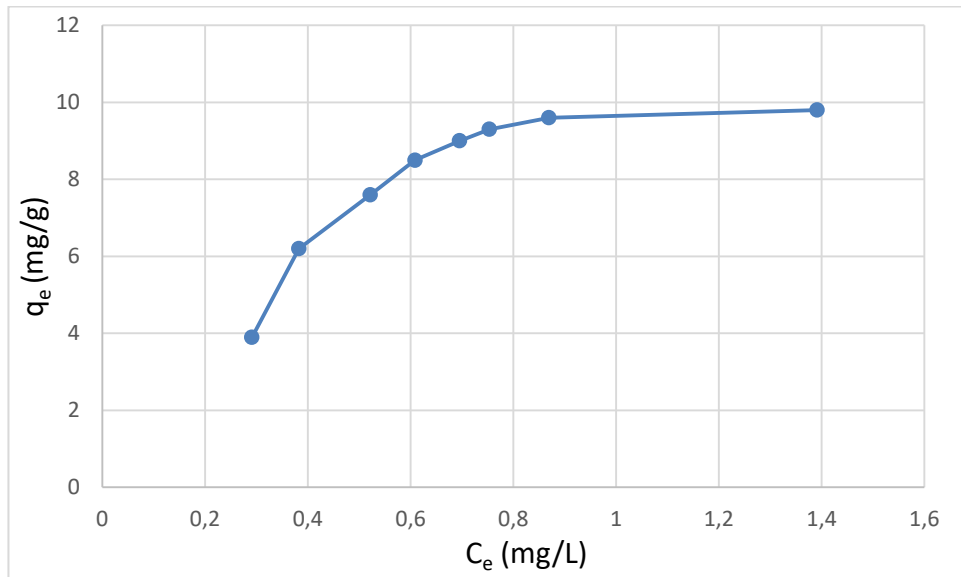


Şekil 3.7. Design Expert ile elde edilen 3 boyutlu grafik; hidrojel partikül çapı (DP) ile CMC ve ID ilişkisi

Elde edilen deneysel veriler sonucunda karboksimetil selülozun (CMC) hidrojel partikül çapı (DP) ile arasında anlamlı bir ilişki olduğu ($p<0,05$), adsorbent malzemedeki karboksimetil selülozun fraksiyonu arttıkça hidrojel partikül çapının da arttığı görülmüştür. Diğer yandan, adsorbent sentezinde kullanılan iğne çapının (ID), adsorbent hidrojellerin partikül çapı ile arasında anlamlı bir ilişkisi olduğu ($p<0,05$), iğne çapı arttıkça; hidrojellerin partikül çapının arttığı görülmüştür. Ancak, adsorbent sentezinde kullanılan epiklorohidrin miktarının hidrojellerin partikül çapları üzerine bir etkisi olmadığı görülmüştür ($p<0,05$). Epiklorohidrin miktarının sonuca etkisinin olmaması Tablo 2.3'te yapılan deney tasarımında seçilen minimum uç değerin, CMC ve agarozun çapraz bağlanması için gerekli olan miktardan yüksek olduğunu literatür sonuçlarından yararlanarak ortaya koymaktadır [4].

3.8 Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

20°C'de, 20 mL 10 ppm Pb(II) çözeltisinde, optimum asitlik olan pH 5'te 20°C'de değişken adsorbent miktarları ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Artan miktarlarda kullanılan adsorbent miktarları sırasıyla 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2 g, 3 g, 5 g, 10 g, 20 g'dır. Artan miktarlardaki adsorbentler ile yapılan deneylerde Şekil 3.8.'de, Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda denge eğrisi görülmektedir.



Şekil 3.8. Pb(II) iyonu adsorpsiyonunda denge grafiği

3.9. Adsorpsiyon İzotermi

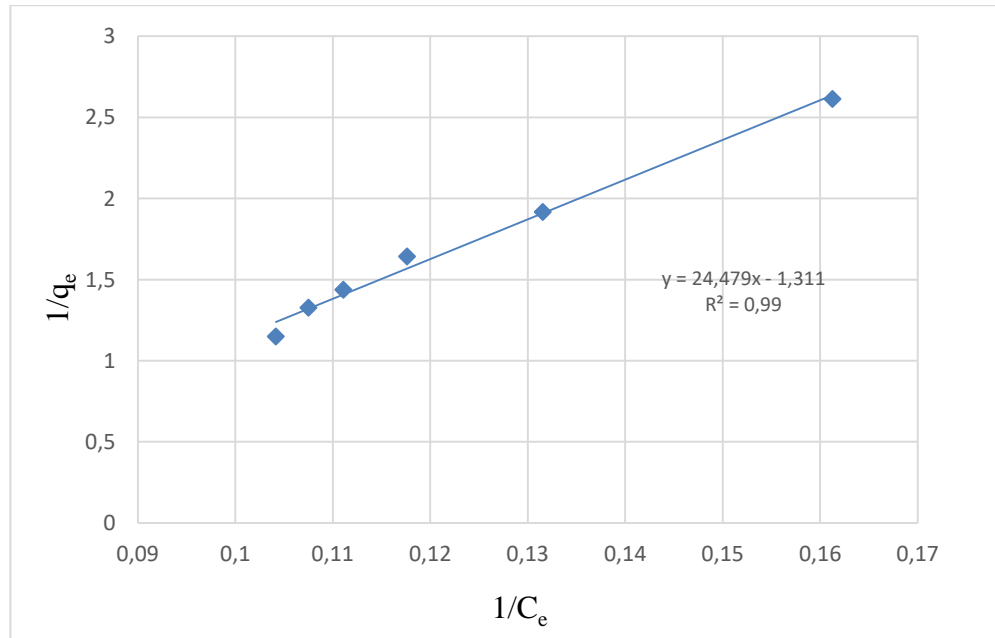
CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyon verilerine göre adsorbe edilen Pb(II) iyonu konsantrasyonları hesaplanmıştır. Bu verilerle Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek, modeller incelenmiştir.

3.9.1. Langmuir izotermi

Tablo 3.8.'de verilen $1/q_e$ 'ye karşılık $1/C_e$ grafiği oluşturularak q_m ve Langmuir sabiti olan K_L değerleri hesaplanmıştır. Langmuir izotermi Şekil 3.9.'da yer almaktadır.

Tablo 3.8. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu Langmuir izoterm verileri

$1/q_e$	$1/C_e$
0,104	1,150
0,108	1,327
0,111	1,437
0,1178	1,643
0,132	1,916
0,161	2,613



Şekil 3.9. CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin temel özelliklerinden biri olan sabit ayırma faktörü (R_L) değeri adsorpsiyon prosesinin uygunluğu hakkında bilgi verdiğinden önemlidir. $R_L > 1$ ise uygun değil, $R_L = 1$ ise linear, $0 < R_L < 1$ ise uygun ve $R_L = 0$ ise tersinmezdir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3.1)$$

Tablo 3.9.'da görülen R^2 (regresyon katsayısı) değerinin 1'e yakın olması Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere iyi bir şekilde uyduğunu göstermektedir. Tablo 3.9.'da görülen R_L değerinin $0 < R_L < 1$ aralığında oluşu Langmuir izoterm modelinin CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) adsorpsiyonunun mekanizmasını açıklamak için kullanılabileceğini göstermektedir [42].

Tablo 3.9. CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm parametreleri

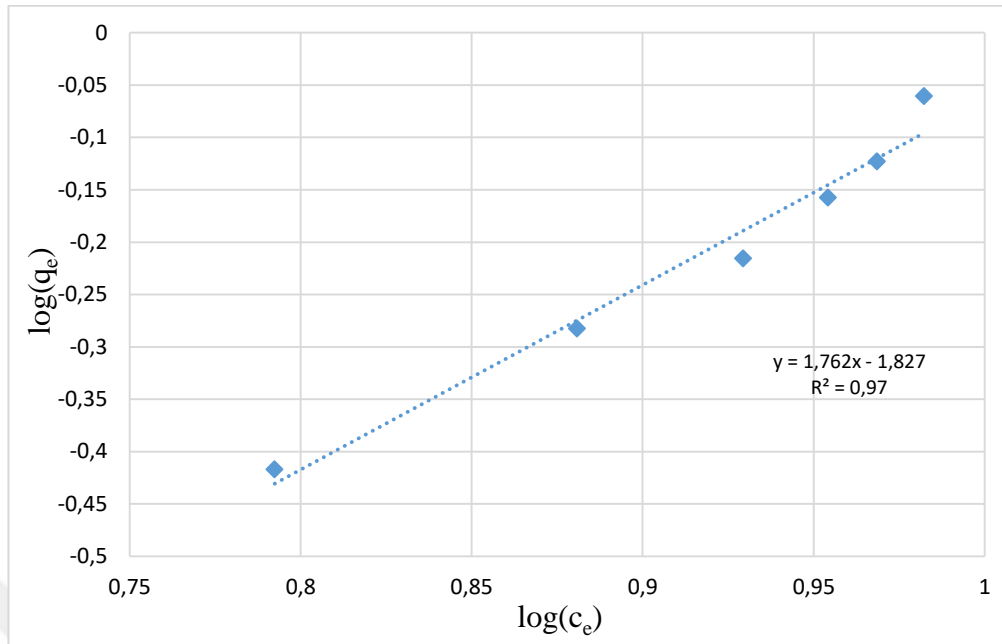
Langmuir Denklemi	K_L (L mg ⁻¹)	q_m	R^2	R_L
$1/q_e = 24,479 (1/C_e) - 1,311$	0,054	24,479	0,99	0,675

3.9.2. Freundlich izotermi

Tablo 3.10. 'da verilen $\log(q_e)$ 'ye karşılık $\log(c_e)$ değerleri ile Şekilde görülen Freundlich izotermi oluşturulmuştur. Bu verilerle K_F ve n değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 3.10. Pb(II) iyonu adsorpsiyonu Freundlich izoterm verileri

$\log(q_e)$	$\log(c_e)$
0,982	-0,061
0,968	-0,123
0,954	-0,158
0,929	-0,216
0,881	-0,283
0,792	-0,418



Şekil 3.10. CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

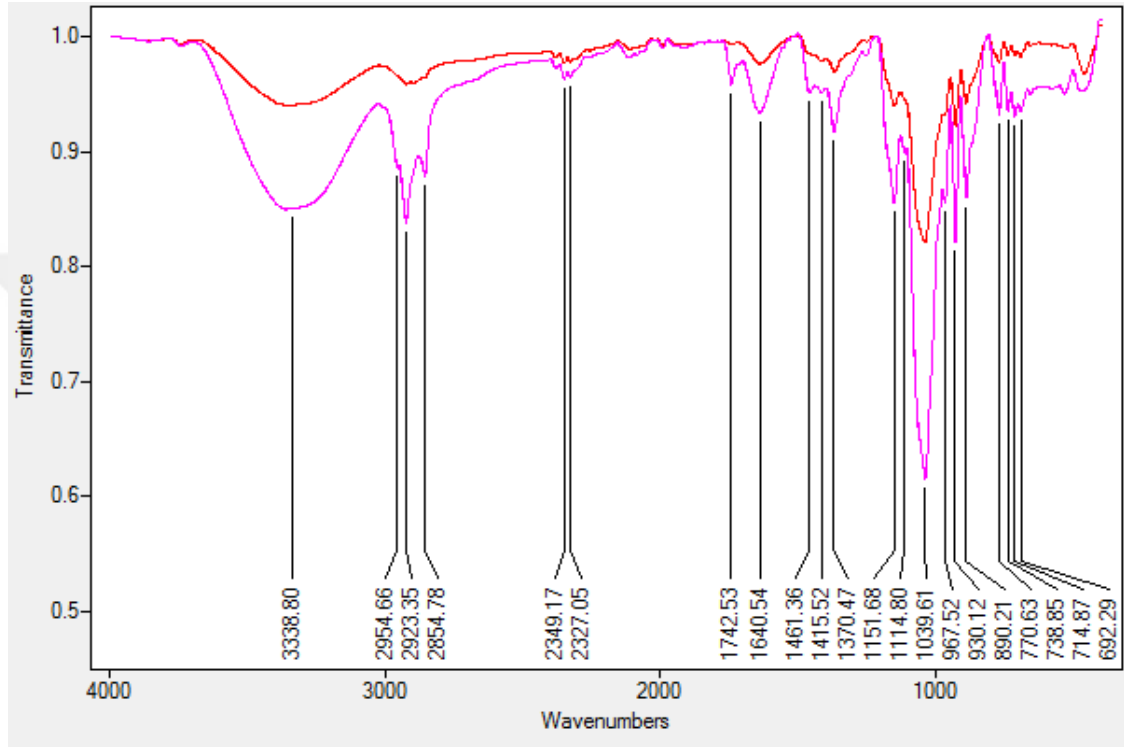
Tablo 3.11.'de görülen R^2 (regresyon katsayısı) değeri 0,97 ve Freundlich adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_F sabiti 1,037 olarak hesaplanmıştır. Freundlich heterojenlik faktörü (n) 1,762 olarak bulunmuştur. Heterojenite faktörünün 1'den büyük olması, adsorpsiyonun fiziksel ve istemli olduğu, adsorpsiyon mekanizmasının adsorban yüzey alanı ve gözenek yapısına göre çok katmanlı olduğu ve adsorban yüzey alanının artmasıyla reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığını göstermektedir. Aynı zamanda Freundlich izoterminin CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) adsorpsiyonunun mekanizmasını açıklamak için kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.11. CMC₁-Ag-ECH ile Pb(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm parametreleri

Freundlich Denklemi	K_F (mg.L/g ²)	n	R^2
$\log(q_e) = 1,762 \log(C_e) - 1,827$	1,037	1,762	0,97

3.10. FT-IR Sonuçları

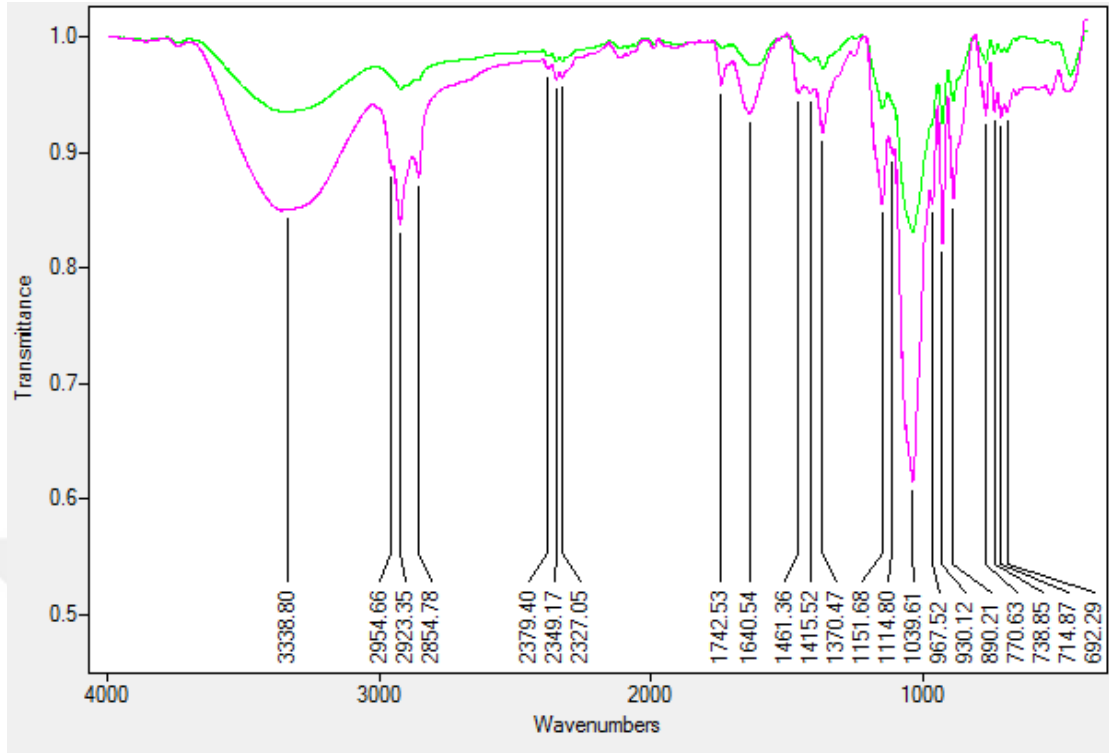
Agarozun FT-IR spektrumu, yaklaşık 930 cm^{-1} ve 1040 cm^{-1} 'de karakteristik absorpsiyon bantları göstermektedir. Bunlar, sırasıyla alkollü C-OH agar ve 3,6-anhidro-galaktoz gruplarından uzanan C-C ve C-H bağlarına işaret etmektedir.



Şekil 3.11. Ag-ECH ve Ag'nin FT-IR spektrumları (Kırmızı : Ag-ECH, Pembe :Ag)

Agaroz (Ag) ve çapraz ağı agaroz (Ag-ECH) hidrojenlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.11.'de gösterilmektedir. Hem sadece agarın hem de epiklorohidrin çapraz bağlı agarın spektrumları, moleküler yapılarındaki β -D galaktopiranozun varlığını temsil eden benzer spektrumlar göstermiştir [72].

Bununla birlikte gözlemlenen bazı değişiklikler de çapraz bağlanma rekasyonu olarak değerlendirilebilir. Örneğin, 3338 cm^{-1} 'deki -OH absorpsiyon zirvesinin şiddetindeki azalma, çapraz bağlanmanın neden olduğu önemli bir su kaybını gösteren değişikliktir. 3,6-anhidro-galaktoz köprülerine atanan 1040 ve 930 cm^{-1} 'deki pikler ile birlikte, karbon-galaktozun C-H'ine ait 890 cm^{-1} 'deki tepe noktaları da birer boyut küçülme eğilimi göstermiştir. Bu özellikler daha az su içeriğine sahip izotropik bir jel ağının oluşumunu göstermektedir.

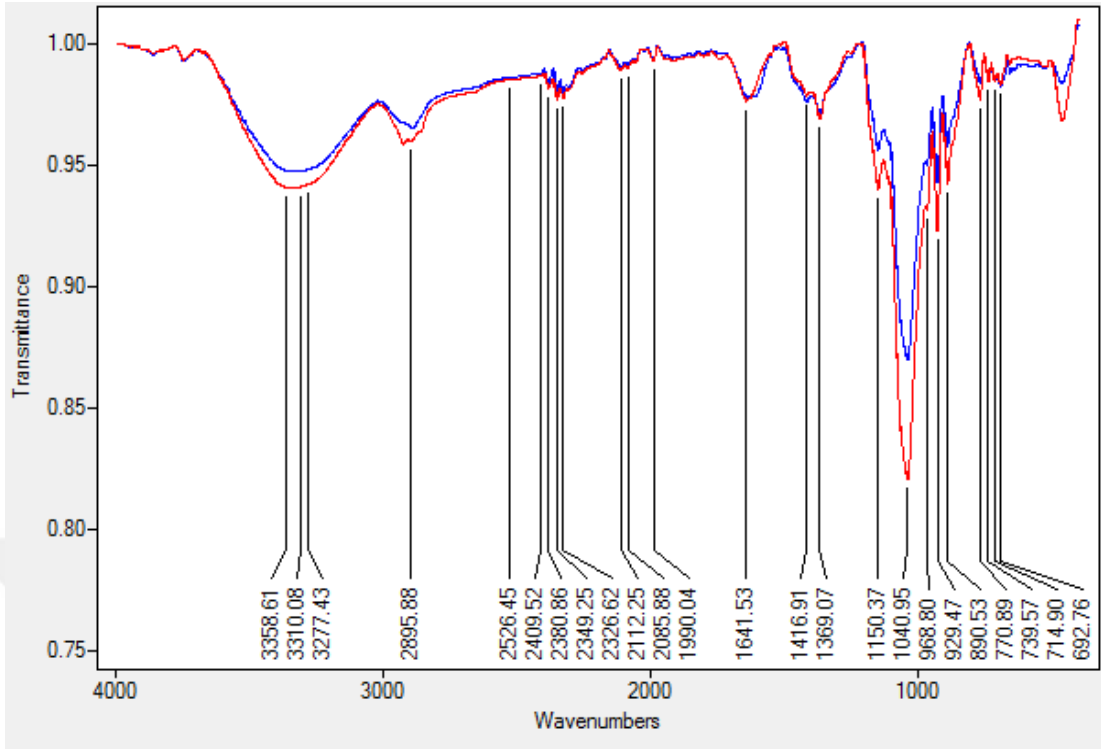


Şekil 3.12. Ag ve Ag-CMC'nin FT-IR spektrumları (Pembe :Ag, Yeşil: Ag-CMC)

Şekil 3.12.'de iki spektrum karşılaştırıldığında agaroz ve CMC'nin doğal polimerler oldukları için benzer yapılar ve ortak absorpsiyon bantları gösterdikleri görülmektedir.

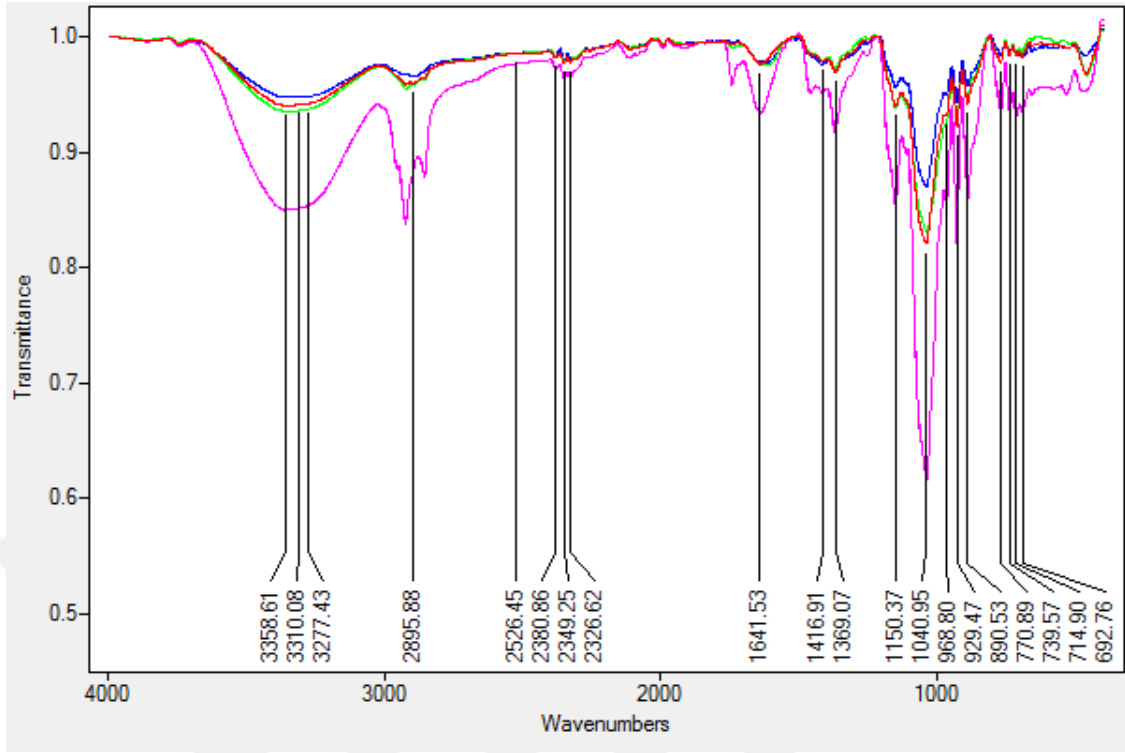
Karboksimetil selülozun yapıya girip girmediği hususunda, karboksil grupları incelenmelidir. Karboksimetil selülozun yapısında bulunan karboksil grupları genel olarak $1600\text{--}1640$ ve $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları civarında iki adsorpsiyon tepesi göstermektedir [73].

Spektrumlar ayrıntılı incelendiğinde ve iki IR spektrumu karşılaştırıldığında 1640 civarındaki COO^- grubunun asimetric titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon bandı tepesi genişleyerek artmıştır. 1416 ve 1369 cm^{-1} 'deki COO^- grubunun simetric titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon tepeleride karakteristik absorpsiyon bandları olarak CMC 'nin yapıya girdiğini doğrulamaktadır [74].



Şekil 3.13. CMC-Ag-ECH ve Ag-ECH'nin FT-IR spektrumları (Mavi: CMC - Ag - CH, Kırmızı : Ag-ECH)

Yukarıdaki karşılaştırmalı IR spektrumunda ise her iki örnekte çapraz bağlıdır ve çapraz bağlı olmayan örneklerle kıyaslanınca $3338-3350\text{ cm}^{-1}$ civarındaki -OH absorpsiyon tepelerinin şiddetindeki azalan fark, çapraz bağlanmanın neden olduğu önemli bir su kaybına işaret etmektedir. Çapraz bağlanma ile gerçekleşen 1039 ve 1040 cm^{-1} 'de karakteristik absorpsiyon bantlarının şiddetindeki önemli düşüş de yine çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 3.14. Ag, Ag-ECH, Ag-CMC ve CMC1-Ag-ECH'nin FT-IR spektrumları (Pembe :Ag, Kırmızı : Ag-ECH, Yeşil: Ag-CMC, Mavi: CMC1 - Ag – ECH)

Tüm spektrumlar incelendiğinde ve bütün sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde 3350 cm^{-1} civarındaki -OH absorpsiyon tepelerinin şiddetindeki azalan fark çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiğini, CMC eklenen örneklerde bulunan 1340 cm^{-1} deki pik varlığı da (C-H eğilme titreşimi) CMC nin yapıya girdiğini göstermektedir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Pb(II) iyonları adsorpsiyonunda kullanılmak üzere, CMC₁-Ag-ECH, CMC₂-Ag-ECH ve Ag-ECH olmak üzere, 3 farklı adsorbent sentezlenmiş olup, ardından karakterize edilmiştir. Çalışmada bağımsız parametreler; CMC miktarı, deney düzeneğinde kullanılan iğne çapı, ECH miktarı, ortam pH'ı iken, bağımlı değişkenler ise; adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri, küre formdaki hidrojellerin partikül çapları, su tutma kapasiteleridir. Adsorbent sentezinden sonra 24 saat süreyle 10 ppm Pb(II) çözeltisinde adsorpsiyon gerçekleşmiş ve AAS'de çözelti içinde kalan Pb(II) iyonları miktarı hesaplanarak adsorbent performansları değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi de oluşturularak, modellere uyumluluğu araştırılmıştır. Sentezlenen tüm adsorbentlerin yapısal karakterizasyonlarının anlaşılabilmesi için FT-IR analizleri yapılmıştır.

Analiz sonuçlarına göre oluşturulan deney planında Pb(II) adsorpsiyonunda en iyi sonuçlar yalnızca çapraz bağlanmış agaroz içeren hidrojelden elde edilmiştir. Sonuçlara göre 20 numaralı hidrojel 10 ppm çözeltideki Pb(II) iyonlarının %31,1'ini gidermiştir. Ancak başlangıçta adsorbentte kullanılan karboksimetil selüloz (CMC) miktarı arttıkça Pb(II) iyonu adsorpsiyonu azalmakta gibi görünüyorsa, sentezlenen hidrojellerde kuru madde miktarının sabit olmadığı göz önünde bulundurularak, g agaroz başına düşen Pb(II) iyonu miktarı hesaplandığında, adsorplanan mg Pb(II) miktarının %CMC miktarının artması ile arttığı görülmektedir. Literatür çalışmalarında CMC'nin tipik anyonik özelliğinden dolayı sulu ortamlarda katyon halinde bulunan ağır metalle etkileşimi sayesinde iyi bir ağır metal adsorbenti olduğu bilinmektedir [61].

Metal çözeltisinin pH değeri, tüm adsorpsiyon işlemlerinde önemli bir parametredir, çünkü çözelti pH'sı, adsorbentin fonksiyonel gruplarının aktivitesi ve metal iyonlarının üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Metal çözeltisinin asitliği pH 3'ten düşük olduğunda,

karboksil grupları esas olarak non-iyonik formlarda mevcut olup, adsorpsiyon çok düşük ve neredeyse ihmal edilebilir boyuttadır. Aynı zamanda pH arttıkça karboksil gruplarının protonu uzaklaştığından, bu durum ağır metal iyonları için bağlanma yerleri olarak kullanılmaktadır [75]. Çalışmada pH 4, pH 4,5 ve pH 5’de gerçekleşen adsorpsiyonlarda en iyi sonuçlar pH 5’de alınmıştır. Elde edilen q_{max} değerleri incelendiğinde 0,914 mg g⁻¹ ile en iyi sonuç pH 5’te, çapraz bağlı agarozla yapılan adsorpsiyonda gerçekleşmiştir. Bunun nedeni literatürde açıklandığı gibi pH 4 ve pH 4,5 değerlerinden farklı olarak pH 5’te karboksil gruplarının protonunun uzaklaştığından adsorbent üzerinde Pb(II) iyonları için yeni bağlanma yerleri oluşması ile açıklanabilmektedir.

Deney sonuçlarına bakarak elde edilen en iyi sonuç, 10 ppm Pb(NO₃)₂’de 0,914 mg g⁻¹ ile ortamdaki Pb(II) iyonlarının %31,1’ini gidermiştir. Yapılan diğer çalışmalarda kapasite jelatin ve aljinat ile yapılan çalışmada 25,40 mg g⁻¹ Cr(VI) iken, kitosan ve pektin ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 11,2 mg g⁻¹ Pb(II)’dir. Aljinat ve jelatinin Cr(IV) iyonlarının adsorpsiyonunda yapılan çalışmada yaklaşık pH 6 değerinde, kapasite 0,8 mg g⁻¹’dir. Ağır metal adsorpsiyonunda gıda yan ürünlerinin, doğal ve sentetik polimerlerin kullanılması ile ağır metal adsorpsiyonunda elde edilen adsorbentlerin kapasite performansları bir hayli çeşitlilik göstermektedir [51, 62, 76] . Çalışmalarda adsorpsiyon kapasitesi adsorbentin özelliklerine değişmekte, karboksimetil selüloz ve agarozun çapraz bağlanması ile elde edilen hidrojelin kullanıldığı adsorpsiyonda elde edilen verilerle adsorbentin ortalama bir performans gösterdiğini söylemek mümkündür.

Yapılan izoterm çalışmalarında regresyon katsayıları (R^2) Langmuir için 0,99, Freundlich için ise 0,97’dir. Her iki izoterm için de R^2 değerleri 1’e yakın olmakla beraber Langmuir modeli nispeten daha uygundur. Langmuir izoterm modellemesinde sabit ayırma faktörü değerinin ($R_L=0,675$) 0 ile 1 arasında olduğundan elverişli aralıkta olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının tek katmanlı olduğu, adsorban yüzey alanının artması ile birlikte reaksiyon sıcaklığının lineer/doğrusal azaldığı söylenebilmektedir.

Sentezlenen çapraz bağlı agaroz ve CMC, çapraz bağlı agaroz ile çapraz bağlı olmayan agaroz ve CMC, çapraz bağlı olmayan agaroz ile elde edilen FT-IR analiz sonuçları

incelendiğinde, yapıdaki polimerlerden benzer karakteristik piklere sahip spektrum oluştuğu gözlenmiştir. Polimerizasyonda amaçlanan çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini doğrulayan, Ag-ECH ve Ag kıyaslamasında spektrumdaki β -D galaktopiranozun varlığını temsil eden pik nokta, karbon-galaktozun C-H'ine ait 890 cm^{-1} 'deki tepe noktaları da birer boyut küçülme eğilimi göstermiştir. Bu özellikler daha az su içeriğine sahip izotropik bir jel ağının oluşumunu göstermektedir. CMC-Ag-ECH hidrojelinde önemli su kaybına ve CMC'nin yapıya girerek çapraz bağlanmanın gerçekleştiğine işaret edilen noktalar dikkat çekmektedir. Çapraz bağlanma ile gerçekleşen 1039 ve 1040 cm^{-1} 'de karakteristik absorpsiyon bantlarının şiddetindeki önemli düşüş çapraz bağlanma reaksiyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

Başka bir çalışmada ortaya çıkan sonuca göre epiklorohidrin (mL) miktarının artışının polimerlerin çapraz bağlanma oranını artıracığından adsorpsiyonu da pozitif etkilemesi ve su tutma kapasitesi, hidrojel partikül çapı gibi sonuçları da arttırması da beklenmesine karşın, elde edilen sonuçlarda ECH miktarının bir etkisinin olmamasının nedeni çapraz bağlanma için gerekli olan değer, deneyde değişken olarak belirlenen en düşük değerden daha düşük olması ile açıklanabilir [4]. Hidrojel partikül çapına (DP), karboksimetil selülozun (CMC), epiklorohidrinin (ECH) ve adsorbent sentezinde kullanılan iğne çapının etkisi incelendiğinde; yine aynı sebepten dolayı, veriler sonucunda karboksimetil selülozun (CMC) ve iğne çapının partikül çapını artırdığı, ECH miktarının partikül çapına bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır ($p < 0,05$).

Ağır metallerin adsorpsiyonunu artırmaya yönelik seçici grupların artırıldığı çalışmalarda; karbon ve sitrik asit ile modifiye edilmiş manyetite gömülü, birbirine bağlı karboksimetil selüloz aşılınmış akrilamid bazlı manyetik hidrojeller hazırlanan çalışmada Pb(II) iyonu adsorpsiyonu $294,1\text{ mg g}^{-1}$ 'dir [77].

Diğer bir çalışmada epiklorohidrin ile çapraz bağlı karboksimetil selüloz fiber pürüzlü ve gözenekli bir yüzeye sahip ince bir lifli şeklinden dolayı adsorpsiyona katkı sağlamıştır. Adsorpsiyon performansı Cd(II) iyonları için $150.60 \pm 10.47\text{ mg g}^{-1}$ 'dir [75]. Ağır metal adsorpsiyonuna ilişkin yapılacak çalışmalarda adsorbentin yüzey alanını, adsorbentte ağır metalle etkileşime girecek grupların artırılması adsorpsiyona katkı sağlayacaktır.

Yapılan başka bir çalışmada, karboksimetil selülozun metal iyonları ve boyalar için iyi bir anyonik malzeme olması ancak suda çözünürlüğünden kaynaklanan dezavantajını, çalışmada kullanılan tez çalışmasında kullanılan agar-karboksimetil selüloz ikilisine benzer olarak, gidermek için karboksimetil (CMC) ve poliakrilamid içeren yeni bir biyopolimer bazlı hidrojel hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit hidrojin, bakır, kurşun ve kadmiyum iyonları için güçlü bir adsorbent olduğu doğrulanmıştır [78]. Karboksimetil selülozun sulu çözeltilerde kullanımından önce destek materyali ile çapraz bağlanarak fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi literatürde birçok çalışmada karşılaşılmıştır [63, 77].

Kimyasal çapraz bağlama, hidrojellerin mekanik özelliğini geliştirmek için kullanılan bir yöntem olmakla birlikte, çapraz bağlayıcı ajanlar hidrojel matrisinde bulunan biyoaktif maddelerle istenmeyen reaksiyonlar vermektedir. Bu nedenle de genellikle toksik bileşiklerdir ve çevre dostu değildir. Çapraz bağlamanın olumsuz etkileri, radyasyon veya elektron demeti yöntemi kullanılarak fiziksel çapraz bağlanma işlemiyle önlenmektedir. Radyasyon çapraz bağlama, çapraz bağlama miktarı kullanılan doz miktarı ile kontrol edilebildiğinden ve ürünlerde istenmeyen artıklar bulunmayan enerji verimli ve daha temiz bir işlem olduğundan daha avantajlıdır [79]. Çalışmada kullanılan ECH yerine daha çevreci çapraz bağlayıcı ajan kullanılabileceği gibi ilerleyen çalışmalarda yeni çapraz bağlama yöntemleri üzerine çalışılabilir.

Biyomalzemelerin kullanıldığı ağır metal adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbent yüzey fonksiyonel gruplarına aşağıdaki kimyasal modifikasyon türleri ile fonksiyonel gruplar ilerde yapılacak çalışmalarda kazandırılabilir;

- Amino grubunun metilasyonu
- Karboksilik grubun esterifikasyonu
- Karboksilik grubun nötralizasyonu ve amino grubunun yer alması
- Fosforik grubun esterifikasyonu
- Hidroksil grubunun asetilasyonu
- Hidroksil grubunun esterifikasyonu
- Karbonil grubunun modifikasyonu [3]

Çalışmalar atıksularda Pb(II) iyonu giderilmesinde doğal polimerlerin kullanılmasının, biyobozunurluk, ekonomik maliyetler nedeniyle uygun olmasının yanında, sentezlenen adsorbentin Pb(II) iyonu adsorplama kapasitesi literatür çalışmalarına kıyasla geliştirilebilir olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmalar ışığında, daha sonraki çalışmalarda; ağır metal adsorpsiyon kapasitesini artırmaya yönelik iyonik etkileşimleri arttırmak amacıyla, kimyasal yapıda fonksiyonel grupların dallanmasını sağlamaya yönelik farklı yöntem ve kimyasallardan yararlanılabilir. Aynı zamanda hidrojel adsorbent sentezlerken, adsorbentin yüzey alanının artırılması, hidrojel içinde kuru maddenin arttırılması adsorbent performansının artmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca elde edilen hidrojellerin farklı uygulama alanları da bulunmaktadır. Bunlar, diğer metal iyonlarının uzaklaştırılması, boyar maddelerin uzaklaştırılması ve metal afinite kromatografisi olarak sıralanabilir.

KAYNAKÇA

1. Chen, C., Chen Q., Kang J., Shen, J., Wang, B., Guo F., Chen, Z., 2019. Hydrophilic triazine-based dendron for copper and lead adsorption in aqueous systems: Performance and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, **298**: 112031–112042.
2. Chen, S., Zou, Y., Yan, Z., Shen, W., Shi, S., Zhang, X., Wang, H., 2009. Carboxymethylated-bacterial cellulose for copper and lead ion removal. **Journal of Hazardous Materials**, **161**: 1355–1359.
3. Ramrakhiani, L., Ghosh, S., 2016. Surface modification of naturally available biomass for enhancement of heavy metal removal efficiency , upscaling prospects , and management aspects of spent biosorbents: A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, **180**: 41–78.
4. Yang, S., Fu, S., Liu, H., Zhou, Y., Li, X., 2011. Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions. **Journal of Applied Polymer Science**, **119**: 1204–1210.
5. Chang, C., Duan, B., Cai, J., Zhang, L., 2010. Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery. **European Polymer Journal**, **46**: 92–100.
6. William, D., Connell, O., Birkinshaw, C., Francis, T., Dwyer, O., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**, **99**: 6709–6724.
7. Desbrières, J., Buhus, G., 2009. Controlled release of water soluble antibiotics by carboxymethylcellulose and gelatin based hydrogels crosslinked with epichlorohydrin. **Cellulose Chemistry and Technology**, **43**: 141–151.
8. Velepini, T., Pillay, K., Mbianda, X. Y., Arotiba, O. A., 2017. Epichlorohydrin crosslinked carboxymethyl cellulose-ethylenediamine imprinted polymer for the selective uptake of Cr(VI). **International Journal of Biological Macromolecules**, **101**: 837–844.
9. Su, J., Huang, Z., Yuan, X., Wang, X., Li, M., 2010. Structure and properties of carboxymethyl cellulose / soy protein isolate blend edible films crosslinked by

- Maillard reactions. **Carbohydrate Polymers**, **79**: 145–153.
10. Akar, E., Altınış, A., 2012. Preparation of pH and ionic-strength responsive biodegradable fumaric acid crosslinked carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, **90**: 1634–1641.
 11. Zulfiqar, U., Farooq, M., Hussain, S., Maqsood, M., Hussain, M., Ishfaq, M., Ahmad, M., Anjum, M. Z., 2019. Lead toxicity in plants: Impacts and remediation. **Journal of Environmental Management**, **250**: 109557–109578.
 12. Cheng, H., Hu, Y., 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China : A review. **Environmental Pollution**, **158**: 1134–1146.
 13. Kılıç, M., Keskin, M. E., Mazlum, S., Mazlum, N., 2008. Effect of conditioning for Pb (II) and Hg (II) biosorption on waste activated sludge. **Chemical Engineering and Processing**, **47**: 31–40.
 14. Ergüvenerler, Ö., 2017. Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun İyonu Giderimi. Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, 78 s.
 15. Rajagopal, R., Wichman, M., Brands, E., 2016. Water: Drinking. **The International Encyclopedia of Geography**, **1**: 1–13.
 16. Joseph, L., Jun, B., Flora, J. R. V, Min, C., Yoon, Y., 2019. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, **229**: 142–159.
 17. Manju, S., Sagar, N., 2017. Renewable energy integrated desalination: A sustainable solution to overcome future fresh-water scarcity in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **73**: 594–609.
 18. Panthi, G., Park, M., Kim, H., Lee, S., Park, S., 2015. Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **21**: 26–35.
 19. Vareda, J. P., Valente, A. J. M., Durães, L., 2019. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of Environmental Management**, **246**: 101–118.

20. Frankowski, M., Popena, Ł., 2018. A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions. **Reactive and Functional Polymers**, **131**: 64–74.
21. El-kady, A. A., Abdel-wahhab, M. A., 2018. Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. **Trends in Food Science & Technology**, **75**: 36–45.
22. Xun, E., Zhang, Y., Zhao, J., Guo, J., 2018. Heavy metals in nectar modify behaviors of pollinators and nectar robbers: Consequences for plant fitness. **Environmental Pollution**, **242**: 1166–1175.
23. Mustafa, G., Komatsu, S., 2016. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. **Biochimica et Biophysica Acta**, **1864**: 932–944.
24. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Mur, S. T. İ., 2020. Metallerin Çevresel Etkileri. (Web sayfası: http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf), (Erişim: Mayıs 2020)
25. Asaduzzaman, K., Uddin, M., Atiqah, N., Baharudin, B., Bin, Y., Amin, M., Salihu, M., Bradley, D. A., Mahmoud, O., 2017. Heavy metals in human teeth dentine: A bio-indicator of metals exposure and environmental pollution. **Chemosphere**, **176**: 221–230.
26. García-lestón, J., Pásaro, E., Laffon, B., 2010. Genotoxic effects of lead: An updated review. **Environment International Journal**, **36**: 623–636.
27. Lasheen, M. R., Sharaby, C. M., El-kholy, N. G., Elsherif, I. Y., El-wakeel, S. T., 2008. Factors influencing lead and iron release from some Egyptian drinking water pipes. **Journal of Hazardous Materials**, **160**: 675–680.
28. Luo, R., Li, J., Zhao, Y., Fan, X., Zhao, P., Chai, L., 2017. A critical review on the research topic system of soil heavy metal pollution bioremediation based on dynamic co-words network measures. **Geoderma**, **305**: 281–292.
29. Shen, C., Zhao, Y., Li, W., Liu, R., Morgen, D., 2019. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual. **Chemical Engineering Journal**, **372**: 1019–1027.

30. Matlock, M. M., Howerton, B. S., Atwood, D. A., 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. **Water Research**, **36**: 4757–4764.
31. Baltpurvins, K.A., Burns, R., Lawrance, G. A., Stuart, A. D., 1997. Effect of Electrolyte Composition on Zinc Hydroxide Precipitation By Lime. **Water Research**, **31**: 973–980.
32. Harsha, K., Senthil, P., Panda, R. C., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, **290**: 111197–111219.
33. Teh, C. Y., Budiman, P. M., Pui, K., Shak, Y., Wu, T. Y., 2016. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **55**: 4363–4389.
34. Nidheesh, P. V, Singh, T. S. A., 2017. Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. **Chemosphere**, **181**: 418–432
35. Ding, Z., Hu, X., Morales, V. L., Gao, B., 2014. Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. **Chemical Engineering Journal**, **257**: 248–252.
36. Alyüz, B., Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, **167**: 482–488.
37. Inglezakis, V. J., Grigoropoulou, H. P., 2003. Modeling of ion exchange of Pb(II) in fixed beds of clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, **61**: 273–282.
38. Topaç Şağban, O., Dindar, E., Başkaya, H. S., 2010. Kirlenmiş Toprakların Biyoremediasyon ile Islahı. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, **15** (2): 123–137.
39. Gisi, S. De, Lofrano, G., Grassi, M., 2016. Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, **9**: 10–40.
40. Baylan, N., 2013. Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 107 s.

41. Boysan, F., 2008. Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya, 94 s.
42. Rona, E. B., 2019. Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metallerin Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Giderilmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 74 s.
43. Deniz, T., 2014. Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Ağır Metallerin Giderimi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 109 s.
44. Emmanuel, E., Gisèle, M., Perrodin, Y., 2009. Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers. **Environment International**, **35**: 718–726.
45. Khatib, R. El, Lartiges, B. S., Samrani, A. El., 2012. Speciation of organic matter and heavy metals in urban wastewaters from an emerging country. **Water Air Soil Pollution**, **223**: 4695–4708.
46. Kaya, F., Ozer, A., 2014. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium , thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **2**: 1018–1026.
47. Pantsar-kallio, M., Reinikainen, S., Oksanen, M., 2001. Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils. **Analytica Chimica Acta**, **439**: 9–17.
48. Chen, H., Zhao, J., Dai, G., Wu, J., Yan, H., 2010. Adsorption characteristics of Pb (II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen Cinnamomum camphora leaves. **Desalination**, **262**: 174–182.
49. Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 123 s.
50. Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P., Chacha, J., 2008. Studies of

chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. **Journal of Hazardous Materials**, **158**: 605–614.

51. Bajpai, J., Shrivastava, R., Bajpai, A. K., 2004. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **236**: 81–90.
52. Korkmaz, K., 2019. Yeni Bir Gıda Atığı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Metoduyla Bazı Kirliliklerin Giderimi. Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Batman, 89 s.
53. Akköz, Y., 2018. Aktive Edilmiş Biyoadsorbanlar ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu. Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat, 109 s.
54. Erduran, N., 2010. Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) İyonlarını Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kırıkkale, 136 s.
55. Öz, B., 2012. Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı. Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çorum, 71 s.
56. Öncel, M., 2015. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Metil Viyoletin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 52 s.
57. Bertini, S., Filiatre, C., Torri, G., Delval, F., 2005. Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers. **Carbohydrate Polymers**, **60**: 67–75.
58. Hastuti, B., Siswanta, D., 2013. The Synthesis of Carboxymethyl Chitosan-Pectin Film as Adsorbent for Lead (II) Metal. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, **4**: 349–353.
59. Laus, R., Costa, T. G., Szpoganicz, B., Fávere, V. T., 2010. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with

- epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, **183**: 233–241.
60. Pourjavadi, A., Barzegar, S., 2007. Optimization of synthesis conditions of a novel carrageenan-based superabsorbent hydrogel by Taguchi Method and investigation of its metal ions adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, **107**: 2970–2976.
61. Lin, Q., Chang, J., Gao, M., Ma, H., 2017. Synthesis of magnetic epichlorohydrin cross-linked carboxymethyl cellulose microspheres and their adsorption behavior for methylene blue. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, **52**: 106–116.
62. Gopalakannan, V., Viswanathan, N., 2016. One pot synthesis of metal ion anchored alginate – gelatin binary biocomposite for efficient Cr (VI) removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, **83**: 450–459.
63. Wang, J., Wei, L., Ma, Y., Li, K., Li, M., 2013. Collagen/cellulose hydrogel beads reconstituted from ionic liquid solution for Cu (II) adsorption. **Carbohydrate Polymers**, **98**: 736–743.
64. Guilherme, M. R., Reis, A. V., Paulino, A. T., Moia, T. A., Mattoso, L. H. C., Tambourgi, E. B., Paulo, S., 2010. Pectin-based polymer hydrogel as a carrier for release of agricultural nutrients and removal of heavy metals from wastewater. **Journal of Applied Polymer Science**, **117**: 3146–3154.
65. Huang, L., Xiao, C., Chen, B. A., 2011. Novel starch-based adsorbent for removing toxic Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, **192**: 832–836.
66. Ma, X., Liu, X., Anderson, D. P., Chang, P. R., 2015. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Food Chemistry**, **181**: 133–139.
67. Kim, B. S., Lim, S. T., 1999. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. **Carbohydrate Polymers**, **39**: 217–223.
68. Zdanowicz, M., Szychaj, T., Lendzion-Bieluń, Z., 2014. Crosslinked carboxymethyl starch: One step synthesis and sorption characteristics. **International Journal of**

Biological Macromolecules, **71**: 87–93.

69. Manzoor, K., Ahmad, M., Ahmad, S., Ikram, S., 2019. Removal of Pb(II) and Cd(II) from wastewater using arginine cross-linked chitosan-carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent. **RSC Advanc**, **9**: 7890–7902.
70. Tiwari, A., Dewangan, T., Bajpai, A. K., 2008. Removal of toxic As (V) ions by adsorption onto alginate and carboxymethyl cellulose beads. **Journal of the Chinese Chemical Society**, **55**: 952–961.
71. Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M., Krishnaiah, A., 2008. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers**, **72**: 261–271.
72. Nasef, M. M., El-Hefian, E. A., Saalah, S., Yahaya, A. H., 2011. Preparation and properties of non-crosslinked and ionically crosslinked chitosan/agar blended hydrogel films. **E-Journal of Chemistry**, **8**: 409–420.
73. Basuny, M., Ali, I. O., El-Gawad, A. A., Bakr, M. F., Salama, T. M., 2015. A fast green synthesis of Ag nanoparticles in carboxymethyl cellulose (CMC) through UV irradiation technique for antibacterial applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, **75**: 530–540.
74. Wang, M. M., Wang, L., 2013. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/organic montmorillonite nanocomposites and its adsorption behavior for Congo Red dye. **Water Science and Engineering**, **6**: 272–282.
75. Wei W., Kim S., Song M. H., Bediako J. K., Yun Y. S., 2015. Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, **57**: 104–110.
76. Debbaudt A. L., Ferreira M. L., Gschaidner M. E., 2004. Theoretical and experimental study of M(II) adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb , Hg and Cd. **Carbohydrate Polymers**, **56**: 321–332.
77. Kamel S., El-Gendy A. A., Hassan M. A., El-Sakhawy M., Kelnar I., 2020. Carboxymethyl cellulose-hydrogel embedded with modified magnetite nanoparticles and porous carbon: Effective environmental adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, **242**: 116402-116432.

78. Godiya C. B., Cheng X., Li D., Chen Z., Lu X., 2019. Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, **364**: 28–38.
79. Maitra J., Shukla V. K., 2014. Cross-linking in hydrogels - A review. **American Journal of Polymer Science**, **4** (2): 25–31.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hayriye Göknur Ağca
Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 10.01.1991 - Kayseri
Medeni Durum: Bekâr
e-mail: goknuragca@klu.edu.tr
 agca.goknur@gmail.com
Yazışma Adresi: Kırklareli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayalı (Merkez) Yerleşkesi, Kırklareli

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği	2020
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği	2013
Lise	Melikgazi Mustafa Eminoglu (Y.D.A.) Lisesi, Kayseri	2008

AKADEMİK DENEYİM

Yıl	Kurum	Görev
2019- Devam ediyor	Kırklareli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

a) Uluslararası Konferans ve Sempozyumlar

Ağca H.G., Şanlıdere Aloğlu, H., Natural Polymer Modified Adsorption for Removal of Heavy Metal Ions. IX. International Symposium On Ecology And Environmental Problems, ISEEP, 01 - 03 Kasım 2019, Antalya. (Sözlü sunum)

Ağca H.G., Sarıoğlu K., Şahin U., Gürmen K., Adsorption of Pb(II) Ions Onto Binary Bio-polymeric Beads of Croslinked Carboxymethyl Cellulose and Agarose. IX. International Symposium On Ecology And Environmental Problems, ISEEP, 01 - 03 Kasım 2019, Antalya. (Sözlü sunum)

b) Ulusal Konferans ve Sempozyumlar

Ağca, H.G., Şanlıdere Aloğlu, H., Gıdalarda Bakteriyosin Kullanımı. Trakya Üniversiteler Birliđi 4. Lisansüstü Öğrenci Kongresi, 14-15 Kasım 2019, Kırklareli. (Poster Sunum)