



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ATIK SULARDAN BİYO-BAZLI ADSORBAN KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

HARUN BULUTCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Oya AYDIN URUCU

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE

İSTANBUL, 2023



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ATIK SULARDAN BİYO-BAZLI ADSORBAN KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

HARUN BULUTCU

520822601

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Oya AYDIN URUCU

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE

İSTANBUL, 2023

ÖNSÖZ

Yapmış olduğum Yüksek lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında gerçekleştirilmiş olup, FYL-2023-10997 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Çalışmalar süresince, bana rehberlik eden, teorik ve deneysel açıdan katkılarını esirgemeyen, çalışmanın tamamlanmasında büyük özveri ve emeği olan tez danışmanlarım Doç. Dr. Oya AYDIN URUCU ve Dr. Öğr. Üyesi Hatice BİRTANE' ye,

Çalışmalarında bana sağladığı imkânlar için şefim Sayıme Karip YALÇIN ve yüksek lisans çalışmamda her zaman bana destek olup motivasyonumu sürekli artıran Rukiye DURSUN' a

Hayatımın her aşamasında manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Melek BULUTCU' ya

Sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2023

Harun BULUTCU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vi
Kısaltmalar	vii
ŞEKİLLER	viii
TABLolar.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	1
1.2. AMAÇ	2
1.3. CIVA.....	2
1.3.1. Cıvanın Kullanım Alanları	3
1.3.2. Cıvanın Canlılar Üzerine Etkisi	3
1.4. Ağır Metallerin Su ve Atık Sulardan Adsorbsiyon ile Ayrılması.....	4
1.5. Doğal Adsorbanlar içeren çeşitli Ayırma Yöntemleri	6
1.6. HİDROJELLER.....	7
1.6.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	8
1.6.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları.....	10
1.7. ADSORPSİYON	10
1.7.1. Adsorpsiyon Türleri	11
1.7.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	12
1.7.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
1.7.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
1.8. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	16
1.8.1. ICP-MS'in Çalışma Prensibi ve Bileşenleri	17
1.8.2. ICP-MS Sisteminde Görülen Girişimler	22
1.8.3. Girişimlerin Engellenmesi için Çarpışma ve Reaksiyon Hücrelerinin Kullanılması.....	24
2. Metalyal ve yöntem	25
2.1. Kullanılan Kimyasallar	25
2.2. Kullanılan Cihazlar	25

2.3. YÖNTEM	26
2.3.1. Halloysitin Modifikasyonu.....	26
2.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması	26
2.3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu	27
3. Bulgular ve tartışma	29
3.1. Hidrojellerin karakterizasyonu	29
3.1.1. FTIR Analizi.....	29
3.1.2. TGA Analizi	31
3.1.3. SEM Analizi	32
3.1.4. Şişme Testi	33
3.2. Hidrojeller ile Adsorpsiyon çalışmaları.....	34
3.2.1. Hg^{+2} İyonlarına Hidrojel Formülasyonlarının ve pH'ın Etkisi	34
3.2.2. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	36
3.2.3. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi	37
3.2.4. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	38
3.2.5. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna İzotermilerin Uygulanması	39
3.2.6. Adsorbsiyon termodinamiği	42
3.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Çevre Suları ile Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonun İncelenmesi.....	43
4. SONUÇLAR	44
Kaynaklar.....	46

ÖZET

ATIK SULARDAN BİYO-BAZLI ADSORBAN KULLANILARAK AĞIR METAL GİDERİMİ

Su ve atık sulardaki metal kirliliklerini gidermede çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Adsorblama kapasitesi yüksek hidrojellerin kullanılması ağır metallerin uzaklaştırılmasında oldukça başarılı olmuştur.

Bu çalışmada, su ve atık sulardan çözünmüş cıva (Hg) metalinin uzaklaştırılması amacıyla kitosan, jelatin ve modifiye halloysit belirli oranlarda karıştırılarak biyo-bazlı hidrojeller hazırlandı. Hazırlanan hidrojeller Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edildi.

Adsorpsiyon çalışmalarında batch metodu kullanıldı. Çalışmalardaki cıva (Hg) tayinleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile yapılmıştır.

Hazırlanan hidrojin adsorblama kapasitesine etki eden pH, hidrojel miktarı, adsorpsiyon için temas süresi ve cıva (Hg) konsantrasyonunun etkisi incelendi.

Yabancı iyonların etkisinin incelenmesi için musluk suyu, dere suyu, deniz suyu ve atık suda farklı cıva (Hg) geri kazanımı için çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar ile Langmuir ve Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm testleri uygulandı. Langmuir izoterminin geliştirilen adsorpsiyon yöntemime uygun olduğu belirlendi.

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METAL FROM WASTEWATER USING BIO-BASED ADSORBENT

Various methods have been developed to remove metal impurities in water and wastewater. The use of hydrogels with high adsorbing capacity has been very successful in removing heavy metals.

In order to remove dissolved Mercury (Hg) metal from this impressive water and wastewater, bio-based hydrogels were prepared by mixing chitosan, gelatin and modified halloysite in certain proportions. Information about the structures of the prepared hydrogels, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), and Scanning Electron Microscopy (SEM) were given.

Batch method was used in adsorption studies. Mercury (Hg) determinations in the studies were made with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS).

The effects of pH, amount of hydrogel, contact time for adsorption and Mercury (Hg), which affect the adsorbing process of the prepared hydrogel, were investigated.

In order to examine the effect of foreign ions, different mercury (Hg) concentrations were made in tap water, stream water, sea water and waste water.

The results obtained are tables in Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The Langmuir isotherm was found to be suitable for the developed adsorption method.

SEMBOLLER

A	: Absorbans
a_L	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit
(a_L/K_L)	: Tek tabakalı adsorbent kapasitesi
b	: Temkin izoterm sabiti
C	: Konsantrasyon
c_e	: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde miktarı
c₀	: Maddenin başlangıç konsantrasyonu
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi
ε	: Polanyi potansiyelini
F0	: F0 kodlu Hidrojel
F1	: F1 kodlu Hidrojel
g/mol	: Gram bölü mol
K_{DR}	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Adsorbatın adsorblama kapasitesine bağlı olan sabit
K_T	: Denge bağlanma sabiti
m	: Hidrojel ağırlığı
mg/g	: Miligram bölü gram
mmol	: Milimol
μm	: Mikro metre
μg/L	: Mikrogram bölü litre
mg/L	: Miligram bölü litre
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu
R	: Gaz Sabiti
R_L	: Langmuir izotermi sabit ayırma faktörü
q_m	: Teorik adsorpsiyon kapasitesi
q_e	: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı
s	: Standart sapma
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
w_t	: Hidrojelin belirli t anındaki ağırlığı
w₀	: Hidrojelin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığını
°C	: Derece santigrat
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi

KISALTMALAR

CS	: Kitosan
C=O-	: Karbonil grubu
C-H	: Karbon hidrojen bağı
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
HNO₃	: Nitrik Asit
HNT	: Halloysit nanotüp
ICP	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma
ICP-MS	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma ve kütle spektrometresi
IPL	: İç içe geçmiş polimer
LOD	: Tayin Sınırı
LOQ	: Gözlenebilme Sınırı
MDL	: Yöntemin Tayin Sınırı
MS	: Kütle spektrometresi
Mod-HNT	: Modifiye Halloysit nanotüp
-NH₂	: Amin grubu
NaOH	: Sodyum Hidroksit
-OH	: Hidroksil grubu
RT-IR	: Gerçek Zamanlı İnfrared Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
-SH	: Sülfür grubu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Su arıtımı için kullanılan adsorpsiyon işlemi.....	5
Şekil 2. Jellerin şişmiş ve büzülmüş halleri	10
Şekil 3. ICP-MS cihazının bileşenleri	18
Şekil 4. Numunenin plazmaya taşınması, Torch ve Konlar	19
Şekil 5. Kütle Spektrometresi-Kuadrapol	21
Şekil 6. Elektron Çoğaltıcı Dedektörler	22
Şekil 7. Halloysitin modifikasyonu	26
Şekil 8. Hidrojellerin hazırlanması.....	27
Şekil 9. a) Halloysit b) modifiye halloysit için FTIR spektrumları	30
Şekil 10. a) F0 b) F1 hidrojel formülasyonlarının FTIR spektrumları.....	30
Şekil 11. Halloysit ve modifiye halloysite ait TGA termogramları	31
Şekil 12. F0 ve F1 formülasyonlarına ait TGA termogramları	32
Şekil 13. a) F0 b) F1 formülasyonunun SEM görüntüleri.....	33
Şekil 14. F1 formülasyonunun şişme yüzdesine karşı zaman grafiği	34
Şekil 15. F0 ve F1 hidrojellerinin farklı pH’larda Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasiteleri	35
Şekil 16. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine adsorban miktarının etkisi	36
Şekil 17. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi	38
Şekil 18. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine sıcaklığın etkisi... ..	39
Şekil 19. (a) Langmuir İzotermi	40
Şekil 20. (b) Freundlich İzotermi	40
Şekil 21. (c) Temkin İzotermi	41
Şekil 22. (d) Dubinin-Redushkevich İzotermi	41

TABLÖLAR

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. pH'a karşı hassas hidrojelilerin hazırlanması için kullanılan bazı monomerler.	9
Tablo 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çeşitlerinin karşılaştırılması.....	12
Tablo 3. R_L değerine göre izoterm tipinin uygunluğu.	14
Tablo 4. Hazırlanan Hidrojellerin Formülasyon Tablosu	27
Tablo 5. Modifiye halloysit, modifiye edilmemiş halloysit ve hazırlanan hidrojelilerin termal özellikleri.....	32
Tablo 6. F0 ve F1 hidrojellerinin farklı pH'larda Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasiteleri	35
Tablo 7. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine adsorban miktarının etkisi	36
Tablo 8. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi	37
Tablo 9. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine sıcaklığın etkisi ...	39
Tablo 10. Adsorpsiyon izotermlerine ait parametrelerin sonuçları	42
Tablo 11. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerinin farklı çevre sularında tayini	43

1. GİRİŞ

1.1. GENEL BİLGİLER

Yaşadığımız ortamdaki ağır metal kirliliğinin insanlar üzerindeki etkileri günümüzde önem verilmesi gereken konular arasında yer almaktadır. Doğal su kaynaklarının güvenliğini sürekli tehdit eden bu kirlenme bilim adamları tarafından gözlemlenmekte ve çeşitli araştırmalar yapılmaktadır [1]. Sanayileşmenin ve teknolojinin hızla geliştiği günümüzde bu gelişmelere bağlı olarak artan atık su miktarı su kaynaklarını tehdit etmektedir. Doğal su kaynaklarındaki ağır metallerin herhangi bir biyolojik bozulmaya uğrayarak insan sağlığı açısından tehlikesiz duruma gelmesi mümkün değildir ve aksine birçok ağır metal kanserojen olabilmektedir. Bu nedenle, ağır metallerin su kaynaklarında ilgili yönetmeliklerde belirtilen miktarlardan fazla bulunması canlılar için önemli sağlık sorunlarına neden olabilir. En tehlikeli ağır metaller arasında kurşun (Pb), çinko (Zn), cıva (Hg), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), krom (Cr) ve arseniktir (As). Bu ağır metallerin eser miktarları da tehlikeli olabilmektedir [2].

Su ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, temiz bir çevre ve insan sağlığı için birinci derece öneme sahiptir. Çevre Koruma Ajansı'na (EPA) göre, ağır metaller öncelikli kirleticiler arasında yer alır ve çevre ile temas halinde olan veya olmayan herhangi bir su kütlesinden uzaklaştırılmalı veya derişimi azaltılmalıdır. Çökeltme, iyon değişimi, ters ozmoz, membran ayırma, adsorpsiyon vb. gibi başarıyla test edilmiş birçok yöntem sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon tekniği, kullanımının kolay, verimliliğinin yüksek ve ekonomik olması nedeniyle sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir [3]. Adsorpsiyon süreçleri, araştırmacıların titizlikle incelediği bir konu olup çeşitli kaynaklardan adsorban olarak yararlanıldığı görülmüştür. Adsorpsiyon prosesleri, çözeltideki ağır metal miktarlarını önemli seviyelerde düşürme yeteneği ve düşük maliyetli adsorban malzemeler olan biyoadsorbanlar, doğal adsorbanlar, kil, aktif karbon, zeolit, metal oksit gibi çeşitli malzemelerin kullanımını mümkün kılması nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon tekniğinde kullanılan adsorbanların çeşitli uygulamalardan sonra tekrar tekrar kullanılabilme yeteneği de önem arz etmektedir. Bu avantajlarından dolayı diğer tekniklere göre ağır

metallerin su ve atık sudan uzaklaştırılmasın da adsorpsiyon tekniği önemli bir yere sahiptir [1].

1.2. AMAÇ

Bu çalışmada, doğal içeriğe sahip kitosan (CS), jelatin ve halloysit kullanılarak adsorban özellikte hidrojel sentezlenip karakterizasyonu yapılarak su numunelerinden en verimli şekilde bir şekilde cıva (Hg) metallerinin ayrılması amaçlanmaktadır.

Bu amaçla kitosan, jelatin, modifiye halloysit kullanılarak hazırlanan doğal adsorban özellikteki hidrojel termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Daha sonrasında hazırlanan hidrojin adsorplama kapasitesine etki eden pH, hidrojel miktarı, adsorpsiyon için temas süresi, sıcaklığın etkisi ve cıva (Hg) derişiminin etkisi incelendi. Yabancı iyonların etkisini belirlemek için musluk suyu, deniz suyu, dere suyu ve atık suda geri kazanım çalışmaları yapılarak adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Hg^{2+} iyonlarının derişimi, geniş ölçüm aralığına sahip düşük tayin limitlerinde hassas ve güvenilir sonuçlar veren ICP-MS cihazı ile tespit edilmiştir.

1.3. CIVA

Cıva, kimyasal sembolü "Hg" ve atom numarası 80 olan bir elementtir. Atom ağırlığı 200.59, yoğunluğu 13.5336 g/cm^3 , kaynama noktası 356.659°C ve erime noktası -38.829°C 'dir. Periyodik tabloda 2-B grubunda bulunur. "Hg" sembolü, Latince hydrargyrum kelimesinden (sulu/gümüş benzeri) türetilmiştir. İngilizcede cıva genellikle "mercury" veya "quicksilver" olarak adlandırılır [4].

Cıva, farklı formlarda havada, suda ve toprakta bulunabilen bir elementtir. Doğada elementel olarak, inorganik ve organik bileşikler halinde bulunabilir.

Cıva, gümüş rengine olan ağır bir metaldir ve gallium, brom, sezyum ve fransiyum gibi oda sıcaklığında (25°C) sıvı halde bulunan beş elementten biridir. Civanın buharları zehirlidir ve bulunduğu zehirlenmelere yol açabilir. Dikkatsizce kullanıldığında enzimlerin işleyişini olumsuz etkileyebilir ve son derece tehlikeli olabilir [5].

Cıvanın Hg_2^{2+} ve Hg^{2+} şeklinde bileşikleri vardır. En fazla rastlanan cıva bileşikleri arasında, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 , $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $(CH_3)_2Hg$, HgS , HgO , $Hg(CN)_2$, $Hg(SCN)_2$ bulunur. Cıva sülfür ısıtıldığında cıva okside dönüşür. Cıva oksit, $500^\circ C$ 'nin üzerinde ısıtıldığında tekrar elementel cıvaya dönüşür. Dimetilcıva $((CH_3)_2Hg)$ ve monometilcıva (CH_3Hg^+) diğer cıva bileşiklerine kıyasla çok daha zehirli ve zararlıdır. Monometilcıva suda çözünürken, dimetilcıva çözünmez ancak uçucu özelliklere sahiptir. Cıvanın dimetilcıvaya dönüşümü, monometilcıvaya dönüşümüne göre daha yavaştır [6].

1.3.1. Cıvanın Kullanım Alanları

Cıva, eskiden termometre ve barometre gibi bilimsel aletlerde yaygın olarak kullanılmış olsa da bu uygulamalar giderek azalmaktadır. Cıva, demir ve platin dışındaki metallerle amalgam adı verilen alaşımlar oluşturabilir. Diş dolgularında gümüş, kalay, bakır, çinko ve cıva kullanılarak yapılan amalgam alaşımı kullanılır. Bu alaşım başlangıçta elle şekil verilebilir ancak zamanla hızla sertleşir. Kırmızı cıva sülfür (HgS), vermilion adıyla kırmızı boya olarak kullanılır. Gemilerin suyun altında kalan kısımları bu boya ile boyandığında midye gibi canlıların yapışarak toplanmaları önlenir. Lambaların içinde kullanılan cıva buharı, beyaz parlak bir ışık yaymaktadır. Ancak cıva buharı son derece zehirli olduğu için solunması tehlikelidir. Cıva ayrıca aynaların yapımında, altın ve gümüş çıkarmada ve tıpta tedavi edici madde olarak da kullanılmaktadır [5].

1.3.2. Cıvanın Canlılar Üzerine Etkisi

Cıva doğada elementel cıva (metalik cıva), inorganik cıva bileşikleri ve organik cıva bileşikleri olmak üzere üç farklı formda bulunur. Birçok gıdada, havada ve suda bulunabilir. Zehirli olan cıva sinir sisteminde hasara neden olabilir. Cıva zehirlenmesi genellikle cıva buharından kaynaklanır. Metilcıva deniz organizmalarında birikebilir ve bu ürünlerin tüketilmesi cıva zehirlenmesine yol açabilir. Cıva, organizmalardaki sülfidril gruplarıyla etkileşime girerek enzim aktivitesini bozar ve hücre ölümüne yol açar. Zehirlenmeye neden olan cıva türü genellikle elementel cıvadır. Bu tür cıva buharlaşma hızını artırır. Elementel cıva ayrıca deri yoluyla da emilebilir. İnorganik cıva tuzları, ağız yoluyla veya deri yoluyla alınabilir. Karaciğer ve böbrekte depolanırlar. Organik cıva ise

gıdalarla alınır. Kan hücreleri, karaciğer, böbrekler ve merkezi sinir sisteminde birikerek inorganik cıva bileşiklerine dönüşür. Vücuttan idrar ve dışkı yoluyla atılır [7].

Cıvanın çevresel ortamlarda uzun süre kalması ve atmosferde yayılarak uzak mesafelere taşınması, ekosistemler ve insan sağlığı açısından küresel bir tehdit oluşturur. Cıva, doğal su kaynaklarında 3 ana formda bulunur: inorganik cıva (Hg^{2+} ve bileşikleri), organik cıva (monometilcıva ve dimetilcıva) ve elementel cıva (Hg^0) [8]. Deniz suyu, göl suyu, yer altı suyu gibi çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya karışan her türlü cıva ve cıva bileşikleri, anaerobik ve aerobik koşullarda bakteriler ve kimyasal reaksiyonlarla yüksek derecede toksik olan monometil veya dimetil metilcıvaya dönüşürler. Cıva ile kirliliğine maruz kalan yüzey sularının alt kısımlarında yaşayan canlılarda organik cıva veya cıva bileşikleri birikmektedir. Cıva kirliliği ile üzerlerinde cıva birikimi olan balıkları tüketenler risk altında olmaktadır [9]. Balıklarda bulunan cıva bileşiği metilcıva bileşimidir. Cıva birikimini önlemek için deniz suyu, yüzme suyu ve regresyon amaçlı kullanılan suda cıva konsantrasyonu 0,004 mg/L'yi aşmamalıdır. Avrupa Birliği'ne göre cıva konsantrasyonu limit değeri 1 µg/L, Dünya Sağlık Örgütü'nün kılavuz değeri 1 µg/L ve Avrupa Birliği tarafından belirlenen doğal mineral suları için sınır değeri 1 µg/L'dir [10].

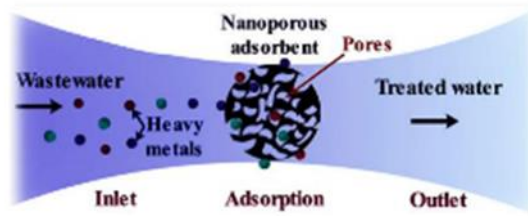
İnsanlar deniz ürünleri tüketirken cıva ile çok karşılaşır. Deniz canlıları, cıva tükettiklerinde vücutlarında cıva tutma eğilimindedirler ve bu da zamanla birikimine neden olur. Daha büyük yırtıcı balıklar, zaten cıva almış olan daha küçük hayvanları tükettikleri için genellikle daha yüksek cıva konsantrasyonuna sahiptir. Bu nedenle, ton balığı veya kılıçbalığı gibi daha büyük yırtıcı balıkları tüketmek, genellikle besin zincirinin altında yer alan daha küçük balıkları tüketmekten daha yüksek cıva alımına neden olur [11].

1.4. AĞIR METALLERİN SU VE ATIK SULARDAN ADSORBSİYON İLE AYRILMASI

Özgül ağırlığı 4'ten büyük olan ve atom ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında değişen ağır metaller, arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), kurşun (Pb) ve cıva (Hg) gibi, doğrudan etkileri nedeniyle tatlı su rezervleri için başlıca kirleticiler olarak kabul edilmektedir [12-15]. Aynı zamanda, organik kirleticilerin aksine biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevrede kalıcıdır. Ağır metaller çeşitli kirlilik kaynakları ile

ekosisteme salındıklarında dünya çapında soruna neden olmaktadır. Özellikle hızlı sanayileşme, ağır metallerin çevreye salınmasına ve çevre kirliliğine neden olmuştur. Ağır metallerin ana kaynakları madencilik, metal kaplama tesisleri, yüzey kaplama, pil üretimi, elektroliz, tabakhane, metalürji, fosil yakıt, kâğıt ve farklı plastik üretimi gibi kimya endüstrilerini içeren modern endüstriyel kaynaklardan gelen atık sularıdır [16]. Eğer insanlar eser düzeyde bile ağır metallerle temas ederlerse, risk oluşturabilir [17-20]. Çünkü ağır metaller canlı organizmalarda birikme eğilimindedir ve çoğu kanserojen ve teratojeniktir. Bu durum organ hasarına, yüksek tansiyona, büyüme ve gelişmede yavaşlamaya, konuşma bozukluklarına, uyku problemlerine, yorgunluğa, düşük konsantrasyona, agresif davranışlara, sinirlilik ve depresyona, ruh hali dalgalanmalarına, artan alerjik reaksiyonlara, oklüzyona, otoimmün hastalıklara, oksidatif strese ve hafıza kaybına neden olabilir [21, 22].

Çevre dostu ve ekonomik yeni yöntemlerin kullanımının öneminin artması nedeniyle bu amaçla kullanılabilecek adsorbanların üretimine yönelik çalışmalar artmıştır. Birçok çalışmada adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal teknolojiler, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve diğer birçok teknik, kirli sudan ağır metal giderimi için etkili yöntemlerdir [23, 12, 15]. Ancak bahsedilen bu tekniklerden adsorpsiyon ekonomiklik, tasarım ve çalışma esnekliği, etkinlik, verimlilik ve yüksek kaliteli saflaştırılmış ürün açısından daha avantajlıdır. Adsorpsiyon tekniğinde kullanılan adsorbanların, uygulanan bazı işlemlerden sonra tekrar tekrar kullanılabilme yetenekleri de önemlidir [24, 25]. Bu avantajlarından dolayı diğer tekniklere göre ağır metallerin sudan/atık sudan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon tekniği ön plana çıkmaktadır [26]. Genel olarak ağır metal iyonları, Şekil 1'de gösterildiği gibi adsorbanın yüzeyine adsorbe edilebilir [27].



Şekil 1. Su arıtımı için kullanılan adsorpsiyon işlemi

Atık suyun metal iyonları, gözenekliliği nedeniyle yüksek bir yüzey alanına sahip olan nano gözenekli adsorbanların yüzeyine yapışır. Adsorpsiyon işlemi, bir veya daha fazla metal için diğerlerinden daha seçici olabilir. Regenerasyon işlemi, bir desorbsiyon ajanı

kullanılarak gerçekleştirilebilir. Karbonu farklı fonksiyonel gruplarla işlevselleştirmek için çeşitli modifikasyon teknikleri (yani nitrojenleme, oksidasyon ve sülfürleme) kullanılır. İşlevselleştirme, adsorpsiyon kapasitesini ve kararlılığı artırır. Kitosan (CS), amino ($-NH_2$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarına sahip olduğu için atık sulardaki kirleticilere karşı afinitesi olan doğal adsorban polimerdir. Eşsiz özelliklerine rağmen, rejenerasyonu verimsiz hale getiren düşük mekanik mukavemet ve zayıf kararlılığa sahiptir. Ayrıca, düşük gözenekliliği, düşük yüzey alanı, kütle transferine direnci ve yüksek kristallliği nedeniyle CS'yi toz veya pul formunda kullanmak zordur. Sonuç olarak, bu dezavantajların üstesinden gelmek için yapısal ve kimyasal modifikasyonlar önerilmiştir. Çapraz bağlanan kimyasal modifikasyon, polimer zincirleri ve fonksiyonel gruplar arasında köprü kurarak CS'ye güç verir.

Aşılama, CS omurgasında fonksiyonel grupların (amin ve hidroksil gibi) kovalent bağlanmasını içeren ve adsorpsiyon kapasitesinde dikkate değer bir artışa yol açan başka bir kimyasal modifikasyon yöntemidir. CS'nin diğer adsorban malzemelerle birleştirilmesinin de CS'nin adsorpsiyon kapasitesini, mekanik dayanımını ve termal kararlılığını arttırmak için önerilmiştir. Genel olarak, CS'lerin kullanılabilirliğini artırmak için alternatif yenileme yöntemleri ve modifikasyonları önerilmelidir [28].

1.5. DOĞAL ADSORBANLAR İÇEREN ÇEŞİTLİ AYIRMA YÖNTEMLERİ

Atık suların arıtılmasında doğal polimerik yapıda olan adsorban maddelerin kullanımına dair çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

Debbaudt ve diğer araştırmacılar, Cd(II) iyonlarını asidik çözeltilerden ayırmak için kitosan, pektin ve kitosan-pektin peletlerini kullanmışlardır. Petkinin adsorban olarak kullanıldığı çalışmada, Hg(II) adsorpsiyonu %15, Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu ise %4 olarak gerçekleşmiştir. Kitosan adsorbanı kullanıldığında ise Hg(II) iyonlarının %85-100, Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının ise %70-75 oranında adsorplandığı belirlenmiştir. Kitosan-pektin karışımının ideal pH koşullarında Hg(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını yüksek miktarda adsorbe ettiği, ancak kitosan ve pektin tek olarak kullanıldığında verimi düşük sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir [29].

Trimukhe ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, kitini diizosiyanatohekzan ile çapraz bağlama yöntemi kullanılarak metal iyonlarının amin grupları ile doğrudan etkileşime girmesini başarmışlardır. Çapraz bağlı olarak elde edilen

polimerik yapının Hg(II), Cd(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II), ve Cu(II) iyonları ile adsorpsiyon miktarlarını incelemişler. Çapraz bağlı yapı ile çapraz bağ yapmamış kitosanın metal iyonlarını aynı miktarlarda adsorbe ettiği ve amin gruplarının çapraz bağlanma sürecinde reaksiyona girmesinin benzer sonuçlara neden olduğu belirtilmiştir [30].

Zhiyuan Liu ve arkadaşlarının çalışmasında, aktif karbon (AC)'u KOH kimyasal aktivasyon yöntemiyle pirinç kabuğundan (RH) elde edildi. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyon sonuçları ile pirinç kabuğu aktivasyonlu karbonunun (RHAC) iyi gözenek yapısına ve oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğu gösterildi. Temas süresi, Hg(II) başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve iyonik kuvvetin cıva iyonu giderimine etkileri araştırıldı. Langmuir modeli, RHAC için en uygun adsorpsiyon izotermini sağladı ve Hg(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 55.87 mg/g olarak belirlendi [31].

1.6. HİDROJELLER

Hidrojeller, fiziksel ve kimyasal çapraz bağlara sahip olan, sulu ortamlarda şişebilen polimerik ağ yapılarıdır. Bu hidrojellerin, su emme miktarları oldukça yüksektir ve ağırlıklarının 100 katına kadar su absorbe edebilirler. Kimyasal veya fiziksel çapraz bağlar sayesinde çözünmez hale gelirler. Fiziksel çapraz bağlar, kristalleşme veya düşük (zayıf) etkileşimlere, örneğin hidrojen bağlarına veya Van der Waals kuvvetlerine engel oluşturabilir. Çapraz bağlar, hidrojellerin fiziksel bütünlüğünü sağlar ve ağ yapılar oluşturur. Bu durum, hidrojellerin dış çevrede şişme davranışına bağımlı olarak sentezlenmesine olanak sağlar. Son otuz yılda, fizyolojik ve çevresel tepkilere yanıt veren hidrojellerle yapılan çalışmalara büyük ilgi gösterilmiştir [32].

Hidrojeller, camsı ve elastik özelliklerini aynı anda bulundurmaları sebebiyle farklı uygulamalarda kullanılabilirler. Sensörler, ayırma membranları, adsorbanlar ve ilaç taşınımı gibi alanlarda kullanılmaları mümkün olup, modern teknolojiler kadar başarılı sonuçlar sunmaları ve bazı ekolojik ve biyolojik sorunların çözümünde etkili olmaları nedeniyle oldukça ilgi çekicidirler [33]. Hidrojeller, üzerlerindeki grupların iyonlaşması ile nötr veya iyonik yapıda olabilirler. Hem kristal hem de amorf ağ yapısına sahip olabilir. Ayrıca, hidrojel ağları, hidrojen bağları ve süpermoleküler yapıları

içerebilir. Bunun yanı sıra, ağ yapıları makrogözenekli, mikrogözenekli ve gözeneksiz jel formunda da olabilirler [32].

1.6.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller iyon yüklerine, fiziksel özelliklerine ya da hazırlanma şekillerine göre sınıflandırılabilirler.

İyonik yüklerine göre hidrojeller;

- Aniyonik hidrojeller
- Katyonik hidrojeller
- Nötral hidrojeller

• Amfolitik hidrojeller

Fiziksel yapılarına göre hidrojeller;

- Amorf hidrojeller
- Semikristalin hidrojeller
- Hidrojen bağ yapılı hidrojeller

Hazırlanış metoduna göre hidrojeller;

- Homopolimer hidrojeller
- Kopolimer hidrojeller
- Multipolimer hidrojeller
- İç içe geçmiş polimerik hidrojeller (IPN)



1.6.1.1. pH Değişimine Duyarlı Hidrojeller

pH değişimine duyarlı hidrojeller, hidrojel tipleri arasında geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu hidrojeller, serbest kalan asidik ve bazik grupların oluşturduğu iyonik etkileşimlerle şişme özelliği gösterirler. pH ve iyonik kuvvet değişimlerinde serbest kalan gruplar suda iyonize olabilir.

Nötr ağlarda kullanılan iyonik malzemeler birçok avantaj sağlar. Tüm iyonik malzemeler, pH ve iyonik kuvvete duyarlılık gösterir. Bu sistemlerde şişme gücü, noniyonik malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek olur. Bu artış, serbest kalan gruplardaki sabit yüklerin lokalizasyonu için uygun bir durumu ifade eder [1].

Tablo 1. pH'a karşı hassas hidrojellerin hazırlanması için kullanılan bazı monomerler [34].

Tür	Monomer	pH'a duyarlı gruplar
Asidik	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stirensülfonat	-SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sülfoksietil metakrilat	-SO ₃ -H
Bazik	Aminoetil metakrilat	-NH ₂
	N,N-dimetilaminoetil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-dietilamino metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂
	Vinilpiridin	C ₄ H ₅ N
	Trimetilamonyum klorür	N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻

1.6.1.2. Isı Değişimine Duyarlı Hidrojeller

Isıya duyarlı polimerler, çevresel etkileşimlere duyarlı hidrojellerin bir alt sınıfını oluşturur ve ilaç salınım uygulamalarında tercih edilir. Bu tür hidrojeller, polimer şişme ajanının ısı aralığına uygun olması ile birlikte ısıyla şişme özelliği gösterir. Isıya karşı duyarlı polimerler genellikle düşük çözelti sıcaklıklarında çözünme eğilimindedir. Bu sıcaklığın üzerinde ise polimerler genellikle hidrofobik hale gelir ve su içinde önemli ölçüde şişmez [1].

1.6.1.3. Kompleks Oluşturan Hidrojeller

Kompleks oluşturan hidrojellerin polimer kompleksleri oluşur ve kompleks oluşumundan kaynaklı çevreye karşı çok duyarlıdır. Polimer komplekslerinin çözünürlükleri çok iyi değildir, polimerler kovalent olmayan bağlanmalarla makro moleküler yapılar oluştururlar. Polimer kompleksleri polielektrot kompleksler ve hidrojen bağlı kompleksler olarak sınıflandırılır.

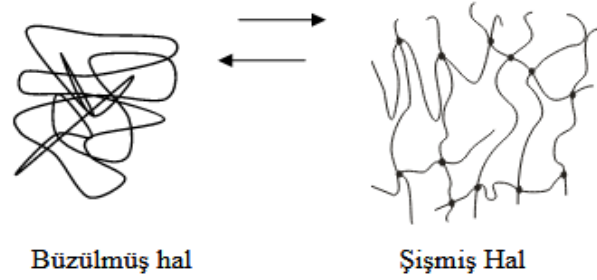
Hidrojeldeki etkili bir çeşitle çapraz bağlanma derecesinin artması ile birbirine geçmiş ağ boyutu artmaktadır bu da ilaç salınım için bu grup polimerlerin kullanımını artırmaktadır [1].

1.6.1.4. Manyetik Alana Karşı Duyarlı Hidrojeller

Manyetik alana karşı duyarlı hidrojeller, mikro boncuklar içeren kopolimer veya polimerlerden oluşan yapılar olarak tanımlanır. Bu hidrojel sistemleri genellikle polimerlerden hazırlanır ve en yaygın olarak kullanılan kopolimer, Poli(etilen-ko-vinil asetat)dır [1].

1.6.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Hidrojellerin karakteristik özelliği, su varlığında şişme ve suyun eksikliğinde ise büzülme yeteneğidir. Hidrojelin şişmesini kontrol eden en önemli faktörler, polimer zincirinin hidrofilikliği ve çapraz bağ yoğunluğudur. İstenilen özellikte hidrojel elde etmek için, ağ yapısına uyarlanabilir stimuli-hassas komonomerler veya asılı gruplar eklenebilir. Bu tür hidrojeller, şişme, büzülme, eğilme(bend) ve hatta parçalanma gibi özelliklere sahip olabilir. Bu tür stimuli-hassas hidrojellere "akıllı hidrojeller" denir. Çevresel koşullardaki küçük değişikliklerle dönüşümsel olarak şişebilir ve büzülebilirler. Hidrojellerin hacimlerinde ani değişikliklere neden olan faktörler arasında pH, sıcaklık, elektrik alan, iyonik kuvvet ve tuz etkisi bulunabilir.



Şekil 2. Jellerin şişmiş ve büzülmüş halleri [2]

1.7. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir fazdaki iyonlar, atomlar veya moleküllerin, temasta olduğu katı fazın yüzeyinde yoğunlaşarak miktarının artması işlemidir. Bu, maddenin dış yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin farklılığından kaynaklanır. Daha basit bir

ifadeyle, adsorpsiyon yüzeyde tutunma olayıdır. Derişim arttıkça "pozitif adsorpsiyon" olarak adlandırılırken, azaldıkça "negatif adsorpsiyon" olarak ifade edilir. Yüzeyde tutulan madde "adsorblanmış madde" veya "adsorbat" olarak adlandırılırken, adsorpsiyonu gerçekleştiren madde "adsorban" veya "adsorbent" olarak ifade edilir [35]. Adsorbat ile adsorban yüzey arasındaki etkileşim özellikleri ile adsorbanın yüzey karakteristikleri bir adsorpsiyon sürecinde oldukça etkilidir. Adsorpsiyon, bir maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengesizliği nedeniyle gerçekleşir. Sınır yüzeyindeki kuvvetlerin dengeye ulaşmasıyla adsorpsiyon olayı sona erer [36]. Sıvı fazdaki eser miktardaki maddelerin ayrılmasında ya da yeniden kazanılmasında, tehlikeli maddelerin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon teknikleri kullanılırlar. Adsorpsiyona benzer diğer ayırma teknikleri arasında destilasyon, absorpsiyon ve sıvı ekstraksiyonu bulunur. Her bir ayırma tekniği, maddelerin farklı özelliklerini kullanarak ayırma işlemini gerçekleştirir. Absorpsiyonda çözünürlük farkı destilasyonda kaynama noktası farkı ve ekstraksiyonda dağılım katsayısı farkı kullanılır. Adsorpsiyonda ise yüzey etkileşimlerinden faydalanılarak bir maddenin diğerlerine göre daha hızlı adsorplanması sağlanır [37].

1.7.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonun iki türü vardır: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbant Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla adsorban üzerine bağlanır. Ayrıca, elektrostatik kuvvetler de etkili olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık genellikle düşüktür. Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve hızlıdır. Ancak seçiciliği düşüktür ve tüm yüzeyde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban desorbe edilerek yeniden kullanılabilir.

Kimyasal tepkimeler yoluyla, kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Bu olay moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için geri dönüşümsüz tersinmez bir işlemdir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal tepkimelerle oluştuğundan fiziksel adsorpsiyona göre yavaştır ve reaksiyona ait belirli bir aktivasyon enerjisi vardır [35, 38].

Tablo 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çeşitlerinin karşılaştırılması

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf Van der Waals etkileri vardır.	Güçlü kimyasal bağlar vardır
Aktivasyon enerjisi yoktur	Aktivasyon enerjisi vardır.
Adsorpsiyon ısısı düşüktür.	Adsorpsiyon ısısı yüksektir.
Spesifik değildir.	Spesifiktir.
Birden fazla tabakalıdır.	Sadece tek tabakalıdır.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.	Geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.
Hızlı ve tersinirdir.	Yavaş ve tersinmezdir.
Elektron alışverişi yoktur.	Elektron alışverişi gerçekleşir

1.7.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorban özellikleri; Adsorbsiyon yüzeyde gerçekleştiğinden, adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu ve adsorban derişimi adsorbsiyon için önemlidir.

Adsorbant özellikleri; Adsorblanacak maddenin molekül özellikleri, hidrofilik özelliği, konsantrasyonu ve iyonlaşma derecesi adsorbsiyona etki etmektedir.

Adsorbsiyon ortamının özellikleri; Adsorbsiyon ortamın pH ve sıcaklığından etkilenmektedir. Ayrıca ortamdaki yabancı iyonlar adsorbsiyona etki eden bir diğer faktördür [39].

1.7.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta adsorbe edilen maddenin konsantrasyonu ile denge basıncı veya derişimi arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileştiğini açıklar ve bu nedenle adsorbanların optimize edilmesi için önemlidir [40]. Matematiksel olarak ifade edilebilen adsorbsiyon izotermi için birçok izoterm modeli oluşturulmuştur. Sulu çözeltilerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi gibi iki parametrelili izoterm modellerinin sıklıkla kullanıldığı ve uygun sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bir adsorpsiyonun hangi izoterm modeli ile daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel çalışmalar yapılarak tüm izoterm denklemleri grafiksel olarak uygulanır. Elde edilen verilerle doğrusal bir grafik oluşturulan izoterm modeli, o adsorpsiyon için en uygun olanı olarak kabul edilir. Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) denklemi, çok tabakalı adsorpsiyonu

temel alan bir izoterm modelidir ve Langmuir izotermelerinden türetilmiştir. Bu denklem oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir [41].

1.7.3.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, gazların katı yüzeyine adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiştir. Bu izoterm, adsorpsiyon enerjisinin sabit ve yüzeyden bağımsız olduğu varsayımına dayanır. Adsorpsiyon, yüzeydeki belirli bölgelerde moleküller arasında etkileşim olmadan gerçekleşir ve moleküller tek tabaka halinde adsorplanır. Tüm adsorpsiyon bölgeleri adsorplanan moleküllere eşit miktarda çekim yapar ve adsorbe olan bir molekül, absorbe olan başka bir molekülle etkileşime girmez. Langmuir izotermi, katı yüzeylerde aktif adsorpsiyon bölgelerindeki tutunmanın fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklar. Adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasına ulaşıldığında, yüzey tek tabaka ile kaplanır ve yüzeyde tutulan madde miktarı sabit kalır. Ayrıca tüm adsorpsiyonun aynı mekanizma ile gerçekleştiği ve yüzeyin tamamı aynı özellikte olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir [36].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (1.1)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/l)

q_e : birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorblama kapasitesine bağlı sabit (l/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (l/mg)

(a_L/K_L) : Tek tabakalı adsorbent kapasitesini ifade eder (mg/g).

C_e/q_e değeri ile C_e değerinin değişimi gösteren grafikteki doğrunun eğimi ve kesim noktası a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerini verir.

Heterojen adsorpsiyonlarda tek tabakalı adsorpsiyonun tam olarak açıklayamadığı durumlar söz konusu olduğunda, Langmuir izoterminin önemli özelliklerini açıklamak için birimsiz bir sabit olan dağılma faktörü (R_L) kullanılır. Hesaplanan R_L değeri,

adsorpsiyonun uygunluğu hakkında bilgi sağlar. R_L değeri aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (1.2)$$

Buradaki;

a_L : Adsorbsiyon enerjisi (L/mg)

C_0 : Maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)'dur.

Tablo 3. R_L değerine göre izoterm tipinin uygunluğu.

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L < 0$	Tersinmez

1.7.3.2. Freundlich İzotermi

Deneysel verileri açıklamada Langmuir ve B.E.T izotermilerinin yetersiz kaldığı durumlarda, Freundlich izotermi daha iyi bir adsorpsiyon denge eşitliği sunmuştur. Freundlich izotermi, adsorbanın yüzeyinde heterojen adsorpsiyon alanları olduğunu, yani farklı tipteki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu öne sürer. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir [37].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madden miktarı(mg/l)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (l/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında Freundlich izotermi doğrusal hale getirilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.4)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiği doğrusal bir ilişki gösterir ve bu doğru, y eksenine $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i temsil eder. "n" değerinin 1'den büyük olarak bulunması, adsorpsiyon işleminin uygun olduğunu gösterir [42].

1.7.3.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermine göre, moleküllerin adsorpsiyon ısısının azalması doğrusal bir şekilde gerçekleşir. Bu, adsorpsiyonun homojen bir bağlanma enerjisine sahip olduğunu gösterir [43]. İzotermi eşitliği aşağıdaki gibidir. Pozitif B_T değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir.

$$\begin{aligned} q_e &= \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \\ q_e &= \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \\ q_e &= B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \end{aligned} \quad (1.5)$$

Burada;

$B_T = RT/b$ dir.

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltideki madde miktarı (mg/l)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_T : Denge bağlanma sabiti (Lg^{-1})

b : Temkin izoterm sabiti

R : Gaz Sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

1.7.3.4. Dubinin- Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, heterojen bir yüzey üzerindeki potansiyel enerji değişimi teorisine dayanan bir izoterm modelidir [44]. (D-R) izotermi aşağıdaki denklem ile ifade edilir;

$$\begin{aligned}
q_e &= q_m \exp \left(-K_{DR} \left[RT \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \\
\ln q_e &= \ln q_m - K_{DR} \epsilon^2 \\
\epsilon &= RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \\
E &= \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Burada, R, gaz sabitini (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T, mutlak sıcaklığı (K), K_{DR}, adsorpsiyon enerjisine bağlı izoterm sabiti, q_m, teorik adsorpsiyon kapasitesi ve ε, Polanyi potansiyelini göstermektedir. Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyon mekanizmasını tahmin etmemize yardımcı olur. E değeri, 8-16 kJmol⁻¹ arasında ise, adsorpsiyonun iyon değişimi ile gerçekleştiği, E < 8 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyonun fiziksel gerçekleştiği, 20 < E < 40 kJmol⁻¹ ise adsorpsiyonun kimyasal gerçekleştiği söylenebilir [45].

1.7.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun Gibbs enerji değişimi (ΔG), sürecin spontanlığını değerlendirmek için kullanılır. ΔG'nin negatif değeri, sürecin spontan olduğunu gösterir. Denklem (1.7) kullanılarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

$$\Delta G = -RT \ln K_L \tag{1.7}$$

ΔG: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol) R: ideal gaz sabiti (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T: Sıcaklık (298 K)

1.8. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRESİ (ICP-MS)

ICP-MS, doğru, hassas ve hızlı bir şekilde katı ve sıvı numunelerdeki birçok elementin derişimini ölçebilen analitik bir analiz tekniğidir. ICP-MS sayesinde aynı anda 76 element analiz edilebilir. Günümüzde ICP-MS, çevre (içme suyu, deniz suyu, atıksu, toprak, çamur), gıda, silah sanayi (mermi izleri, zehirler) ve tıp (kan tahlilleri, idrar, doku, saç) gibi birçok alanda element analizlerinde kullanılmaktadır. Geniş konsantrasyon

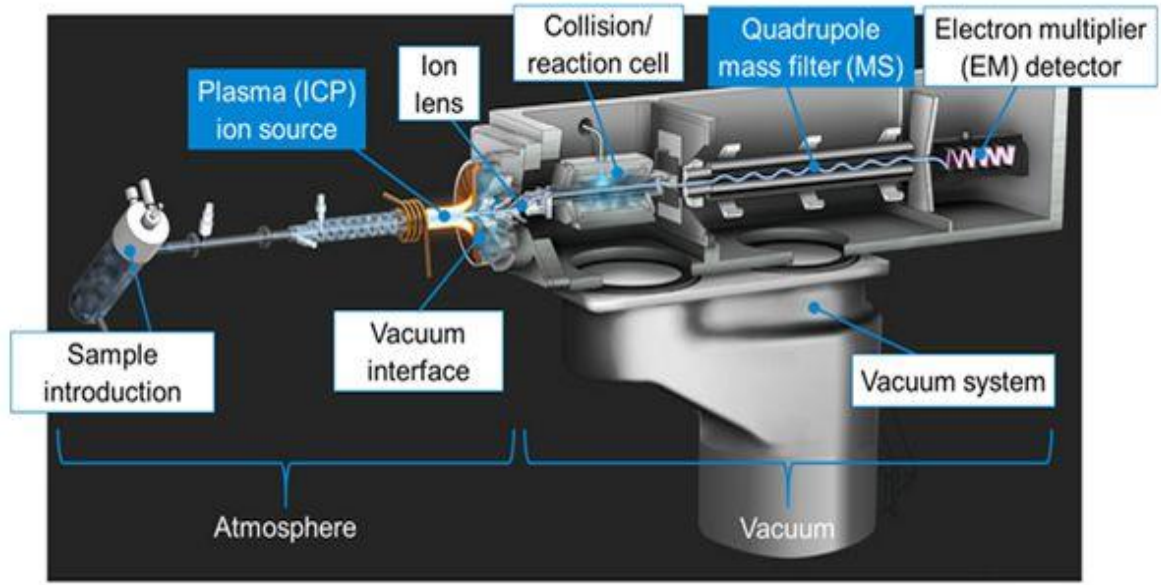
aralığındaki numunelerle çalışabilmesi nedeniyle araştırma ve özel laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-MS analizleri, ppt-ppm aralığında doğrusallık sağlayabilir. Ayrıca analiz süresinin kısa olması da birçok avantaj sağlar. Hidrürleşebilen Hg ve As gibi toksik metallerin ön işlem gerektirmeden doğrudan analiz edilebilmesi, bu yöntemin tercih edilmesini sağlar [46].

1.8.1. ICP-MS'in Çalışma Prensipleri ve Bileşenleri

ICP-MS cihazı, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) birleşiminden oluşan bir analiz cihazıdır. ICP, yüksek sıcaklık sağlayan bir iyon kaynağıdır. Örnekte bulunan moleküller plazmada atomlara ayrışır ve oluşan iyonlar bir kütle spektrometresi tarafından tespit edilir. Kütle spektrometresindeki dedektör, bir optik spektrofotometredeki monokromatörün işlevini yerine getirir. ICP-MS ölçümleri, kütle/yük (m/z) oranına dayanır.

ICP-MS cihazına çözelti halindeki örnek, bir enjektör aracılığıyla plazma ortamına yönlendirilir. Plazma sıcaklığı yaklaşık 6000-10000 K'dir. Numunedeki moleküller yüksek sıcaklığın etkisiyle atomlara dönüşür. Sonra bir elektronun kopmasıyla iyonlaşarak tek pozitif + yüklü hale gelir. Bu süreçte oluşan istenmeyen yabancı iyonlar ve atomlar çeşitli yöntemlerle ayklanır.

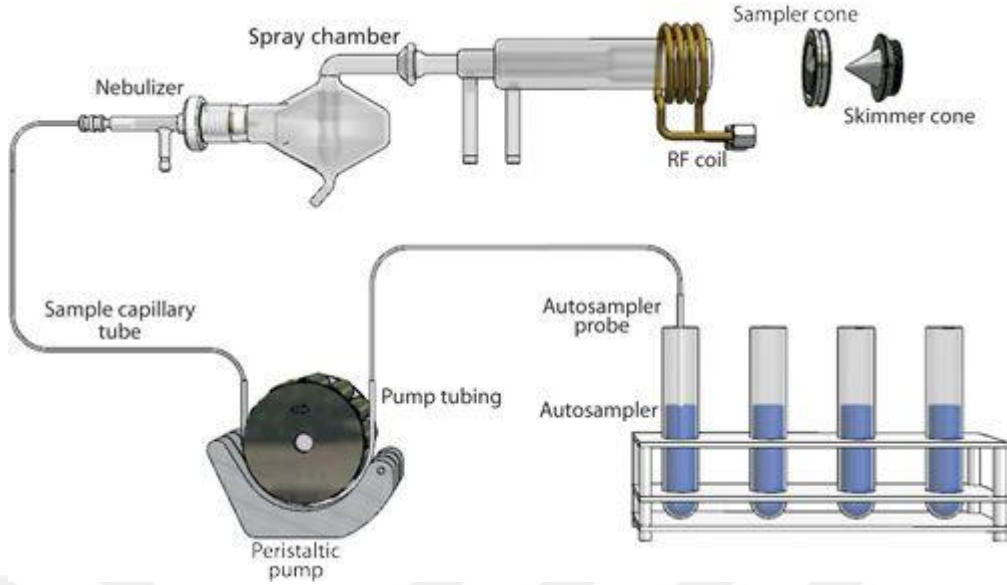
Oluşan + yüklü iyonlar, kütle filtresi yardımıyla kütle/yük oranlarına göre ayrıştırılır ve dedektöre iletilir. Dedektör, cihazda kullanılan bir bilgisayar yazılımı aracılığıyla saniyede gelen iyonları sayar ve ilgili element için sonuç verir [47].



Şekil 3. ICP-MS cihazının bileşenleri [48].

1.8.1.1. Örnek Girişi

ICP-MS sisteminde numuneler cihaza katı ve sıvı olarak verilebilir. Katı numunelerde doğrudan analiz Lazer Aşındırma sistemi denilen örnek giriş sistemleri ile yapılmaktadır. Bu sistem yüksek maliyetli sistemlerdir ve analizi yapılacak maddeden tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için maddenin her yerinde homojen özellik göstermesi gerekmektedir. ICP-MS cihazlarında genellikle sıvı numune giriş sistemleri kullanılmaktadır. Katı numune analizleri için çeşitli asitlerle ve mikrodalga destekli çözünürleştirme işlemleri yapılarak numune çözelti haline getirilip cihaza verilmektedir. Çözelti halindeki numuneler cihaza peristaltik pompa vasıtası ile taşınır. Genellikle 3 kanaldan oluşmaktadır. Peristaltik pompadan gelen numune doğrudan cihaza verilmez. Bunun için sıvı numuneyi argon taşıyıcı gazı ile sisleştirme yaparak çok küçük damlacıklar haline getiren nebulizer adı verilen bir püskürtücü kullanılır. Buradaki argon gazının akış hızı belirli aralıklarla optimize edilmelidir. Örnek, nebulizer ile sisleştirildikten sonra, sisleşme odası olarak adlandırılan bir bölge olan "spray chamber"e gider. Buradaki aerosoller büyük ve küçük damlacıklardan oluşur. Spray chamber'in konik yapısı sayesinde büyük damlacıklar aşağı doğru hareket ederken, küçük damlacıklar taşıyıcı gazın etkisiyle plazmaya ilerlerler.



Şekil 4. Numunenin plazmaya taşınması, Torch ve Konlar

1.8.1.2. Plazma (Atomlaştırıcı)

Elektrik akımını iletebilen, katyon ve elektronlardan oluşan plazma, gaz fazındaki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazma, pozitif yüklü iyonlar elde etmek için kullanılır [49]. Plazma oluşumu için argon gazı kullanılır. İç içe geçirilmiş kuartz tüplerin etrafını saracak şekilde yüksek saflıkta argon gazı geçirilir. Torch olarak adlandırılan kuartz malzemeden yapılmış bu malzemenin üst kısmına, plazma oluşumunu sağlayan bir indüksiyon bobini sarılır ve 27 MHz veya 41 MHz frekansında çalışan bir radyofrekans jeneratörüne (R-F Coil) bağlanır. Böylelikle torch'un üst kısmında elektrik ve manyetik alan oluşturulur. Argon gazının iyonizasyonu, bir tesla bobini aracılığıyla kıvılcım verilerek başlatılır. Bu kıvılcım ile birlikte argon atomlarından elektronlar koparılır. Kopan elektronlar manyetik alan etkisiyle hızlandırılır ve bakır sarmal tarafından enerji aktarımı gerçekleştirilir. Bu süreç indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) olarak bilinir. Yüksek enerjili elektronlar argon atomlarıyla çarpışarak daha fazla elektron üretir. Argon gazının çarpışmalı iyonizasyonu zincirleme bir reaksiyon şeklinde devam eder ve plazma oluşur. Bu olaya indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) iyonizasyonu denir [50].

Örnek aerosoller, plazmaya girdiğinde önce kurur ve ardından atomlara ayrışır ve iyonlara dönüşür. Bu işlem sırasında plazma sıcaklığı 10000 K'ye kadar yükselir. Bu, diğer atomlaştırma yöntemlerindeki sıcaklıklardan çok daha yüksek bir sıcaklıktır. Bu özellik, atomizasyon verimini artırırken kimyasal etkileşimlerin etkisini azaltır. Argon,

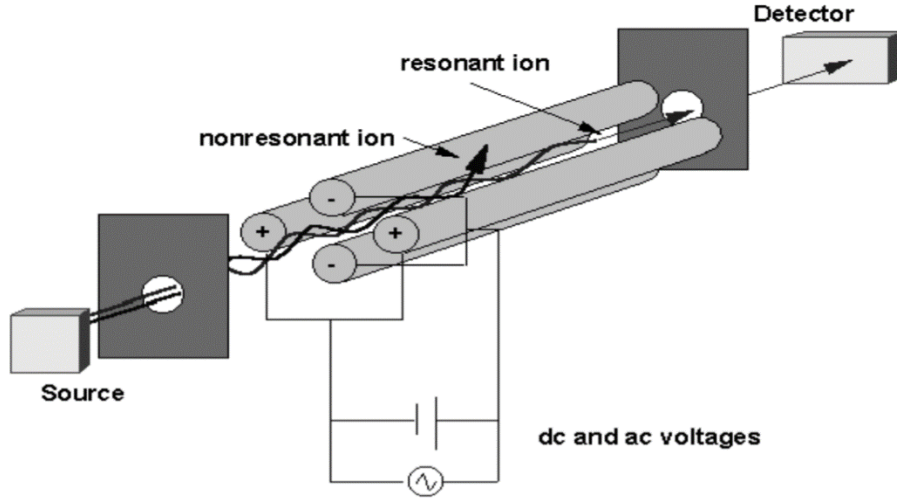
inert özelliği ve yüksek analitik saflıkta elde edilebilmesi nedeniyle plazmada taşıyıcı soğutucu ve yardımcı gaz olarak kullanılır [51].

1.8.1.3. Arayüz (Konlar)

Plazmada oluşan pozitif yüklü iyonlar ve istenmeyen fotonlar ile nötral türlerin süzülmesinin bir kısmı bu aşamada gerçekleşir. Arayüz olarak adlandırılan konlar, plazmada oluşan yüksek sıcaklığın diğer bölgelere yayılmaması için soğutma suyu ile soğutulur. Genellikle nikel veya asitlere dayanıklı platinden yapılan iki veya üç ayrı koniden oluşur. Koniler arasında uygulanan vakum sayesinde farklı yüklere sahip iyonlar ve nötr parçalar sistem içine doğru ilerler. Konilerdeki delikler, plazmada oluşan iyonların geçişine izin verir. Ancak bu delikler, numunelerdeki farklı iyonlardan, kullanılan asitlerden zamanla aşınır ve genişler. Kon delik çaplarının genişlemesi, sistem içine daha fazla oksit ve yabancı madde girmesine neden olarak olası etkileşimlerin artmasına neden olabilir. Oksit oranları düzenli olarak cihazda kontrol edilmelidir [47].

1.8.1.4. Kütle Spektrometresi

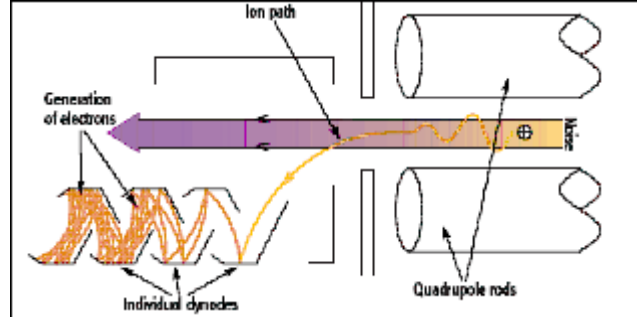
Kütle spektrometresi, hareket halindeki iyonların kütle/yük oranlarına göre ayrılmasını sağlayan bir cihazdır. Uçuş zamanlı, çift odaklı, kuadrapol gibi farklı tiplerde kütle spektrometreleri bulunmaktadır. ICP-MS cihazında sağlamlık, uzun ömür, kolay kullanım, yüksek tarama hızı ve geniş kütle aralığı gibi özelliklerden dolayı genellikle kuadrapol kullanılmaktadır. Kuadrapol, dört paralel silindirik çubuktan oluşan elektrotlarla yapılan bir yapıdır. Karşılıklı dairesel metal çubuklar elektriksel olarak birbirine bağlıdır. Bir çift doğru akım kaynağının pozitif ucuyla diğer çift ise negatif ucuyla bağlantılıdır. İyonları, çubuklar arasındaki boşlukta hızlandırmak için çubuk çiftlerine alternatif akım potansiyeli uygulanır. Doğru radyofrekans ve akım kaynaklarının voltajları uygun şekilde seçildiğinde, istenen kütle/yük oranına sahip iyonlar çubuklar arasından geçerek dedektöre ulaşırken, diğer iyonlar çubuklara çarparak nötral moleküllere dönüşür ve sistemden uzaklaştırılır [51].



Şekil 5. Kütle Spektrometresi-Kuadrapol [52].

1.8.1.5. Dedektör

ICP-MS'de, genellikle yüksek hassasiyet, geniş doğrusal çalışma aralığı ve düşük gürültü seviyesine sahip elektron çoğaltıcı dedektörler kullanılır. Bu dedektörlerde, dört kutuplu kuadrapol kütle sisteminin ayrılma noktasından ayrılan iyonlar, iç yüzeye doğru çekilir. Bu amaçla, koni veya boynuz şeklindeki bir yapı kullanılır ve bu yapıya belirlenmek istenen iyonun zıt yükü uygulanır. İyonlar, yüzeydeki dinotlara çarptıkça elektronlar serbest bırakır ve yüzey boyunca atlayarak daha fazla elektronun serbest bırakılmasını sağlar. Bu serbest bırakılan parçacıklarla birlikte sinyal artar ve ölçülebilir bir sinyal oluşur. Ölçülen sinyal, saniyede sayılan iyon sayısı olarak kaydedilir. Dedektörde, düşük konsantrasyonları algılayan Pulse modu ve yüksek konsantrasyonları algılayan Analog modu olmak üzere iki mod bulunur. Dedektör, sinyalin yoğunluğuna göre hem analog hem de pulse modunda okuma yapabilir. Ancak bu modların uyumlu bir şekilde çalışabilmesi için düzenli aralıklarla dedektör kalibrasyonu yapılması gerekmektedir.



Şekil 6. Elektron Çoğaltıcı Dedektörler [47]

1.8.2. ICP-MS Sisteminde Görülen Girişimler

ICP-MS ile gerçekleştirilen analizlerde, diğer atomik spektroskopik analitik tekniklerde olduğu gibi, çeşitli girişimler meydana gelebilir. Bu girişimler numune kaynaklı, örnek giriş sistemi kaynaklı veya plazma kaynaklı olabilir. Ayrıca, aynı atomik kütle veya kütle numarasına sahip olan izotopların, elementlerin spektral etkileşimlerinde de bazı girişimler gözlemlenebilir.

1.8.2.1. Numuneden Kaynaklı Girişimler

Örnek matriksinden kaynaklanan girişimler, ICP-MS analizlerinde sıklıkla karşılaşılan durumlardır. Karmaşık veya yüksek iyon yoğunluğuna sahip örnekler, iyonların koni deliklerine odaklanması, lenslere veya kütle filtresine transferi sırasında girişimlere neden olabilir. Bu girişimler genellikle aerosol taşınmasını etkileyen matriks etkileri veya plazmada oluşan iyonlardan kaynaklanır. Bu etkiler, genellikle analit sinyalinde azalmaya yol açar. Örnek kaynaklı girişimlerin azaltılması için farklı yöntemler kullanılabilir. Örneğin, daha seyreltik çözeltiler kullanılabilir, örnek verme yöntemi değiştirilebilir, birbirlerini etkileyen bileşenleri ayırma veya matriks eşleştirmesi için standart ekleme yapılarak girişimler en aza indirilebilir. Uygun bir iç standart kullanımı da matriks etkisini önemli ölçüde azaltabilir. Örneğin, deniz suyu örneklerinin analizinde, yapay deniz suyu ortamında hazırlanan standart çözeltiler, birçok örnek kaynaklı girişimi engellemeye yardımcı olur [53].

1.8.2.2. Spektroskopik Girişimler

Spektroskopik girişimler, ICP-MS analizlerinde aynı kütle/yük oranına sahip elementler veya bileşikler olduğunda ortaya çıkar. Bu girişimler genellikle izobarik girişimler, poliatomik iyon girişimleri ve oksit iyonlarının girişi olarak üç grupta incelenir.

İzobarik Girişimler

Kütleleri aynı ancak atom numaraları farklı olan elementler izobarik türlerdir. Birçok element için birden fazla izotop bulunmaktadır, bu nedenle kütle spektrumunda analiz edilecek olan elementin izotoplarıyla numunede bulunan diğer izotopların aynı kütlede çakışması sıkça görülen bir durumdur. Bu tür spektral girişimlere izobarik girişimler denir. İzotopların girişimlerden etkilenmeden doğru şekilde analiz edilebilmesi için izlenen yöntemlerden biri, girişim yapmayan başka bir izotopla çalışmaktır. Ancak bazı durumlarda, girişimden etkilenmeyen izotopların doğada bulunma yüzdesi çok düşük olabilir ve bu da düşük seviyelerde analiz yapmayı zorlaştırabilir [53].

Çok Atomlu İyonların Girişimleri

Atmosferde bulunan gazların veya plazmayı oluşturan argon gazının, matriksteki bileşenlerle veya diğer elementlerle etkileşimi sonucu oluşan spektral girişimler, izobarik girişimlerden çok daha önemlidir. Bu tür girişimler, birçok moleküler iyonun oluşmasına neden olabilir. Özellikle $^{40}\text{Ar}^{2+}$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{O}^{2+}$, $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$, $^{16}\text{OH}^+$, $^{14}\text{N}^+$ gibi bazı iyonlar önemli girişimlere yol açabilir. Bu durum ciddi analiz problemlerine sebep olabilir. Ancak bu tür girişimler, farklı bir analit izotopunun kullanılmasıyla düzeltilebilir. [53].

Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimleri

Analit, matriks bileşenleri, çözücü ve plazma gazlarının birleşimiyle oluşan oksitler ve hidroksitler, ICP-MS'de en önemli girişimlerden birini oluşturur. Örneğin, beş farklı izotopa sahip olan titanyumun tek yüklü oksitleri kütleleri sırasıyla 62, 63, 64, 65 ve 66'dır. Bu oksit türleri $^{62}\text{Ni}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{64}\text{Zn}^+$, $^{65}\text{Cu}^+$ ve $^{66}\text{Zn}^+$ analitik pikleri ile çakışarak girişime yol açar. Oksit oluşumu, radyofrekans gücü, numunenin giriş deliği boyutu,

plazma gaz bileşimi, enjektör akış hızı, oksijen giderme işlemi, numune sıyırıcı aralığı ve çözücü uzaklaştırma verimliliği gibi deneysel parametrelere bağlıdır. Bu parametrelerin ayarlanmasıyla oksit ve hidroksitlerin neden olduğu girişimler azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir [53].

1.8.3. Girişimlerin Engellenmesi için Çarpışma ve Reaksiyon Hücrelerinin Kullanılması

Çalışmalar, etkili bir reaksiyon gerçekleştirerek girişimlerin azaltılabileceğini göstermiştir. Girişimi ortadan kaldırmak için analiz edilecek analitin bir reaksiyon gazıyla reaksiyonu sonucu, girişim yapmayan başka bir kütleye dönüşümü yapılır. Reaksiyon hücresi, çarpışma gazıyla çarpışma reaksiyonlarının ve reaksiyon gazıyla kimyasal reaksiyonların aynı hücre içinde gerçekleştirildiği bir girişim engelleme hücresidir. Argon gazı dışında, reaksiyon hücresine aktif bir reaksiyon gazı gönderilir. Reaksiyon hücresi tamamen kapalı bir hücre olup, istenildiğinde farklı gazlarla analiz sırasında basınçlandırılabilir. Gaz akış hızının en uygun şekilde ayarlanması, girişimlerin engellenmesi ve dedektör sinyal kaybının önlenmesi açısından önemlidir.

Çok atomlu moleküllerin girişimlerini engellenmek için kullanılan bir başka yöntem, çarpışma gazı kullanılmasıdır ve reaksiyon hücresiyle aynı hücre içinde gerçekleşir. Ancak aktif reaksiyon gazları yerine reaksiyona girmeyen inert helyum gazı kullanılır.

Çarpışma hücresinde, hem numuneden kaynaklı girişimler hem de plazmadan kaynaklı girişimlerin etkisi azaltılabilir. Girişimlerin çarpışma yoluyla ayrılması, molekül büyüklüğü esasına dayanır. Bu ayırım sürecinde herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Poliatomik girişimlerin hepsi, girişim yaptıkları analitten daha büyük boyuta sahip olduklarından, helyum gazıyla daha fazla çarpışırlar. Bu çarpışmalar sonucunda çok atomlu iyonlar daha fazla enerji kaybeder ve hücreden çıkmak için gereken enerjiye ulaşamazlar. Bu şekilde çarpışma ile molekül ve iyonların hızlarını kaybederek girişimlerin azaltılmasına Kinetik Enerji Ayrımı denir [47].

2. METALYAL VE YÖNTEM

2.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Ultrapur Nitrik Asit (HNO_3) %60, Merck

Suprapur Hidroklorik Asit (HCl) %30, Merck

Mercury ICP standard, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 10%, Merck

Sodyum hidroksit pellets, Merck

Deiyonize Su

Kitosan, Sigma

Jelatin, Sigma

Halloysit, Esan Kimya

Toluene, Merck

3-merkaptopropiltrimetoksisilan, Sigma-Aldrich

Laktik asit, Sigma-Aldrich

2.2. KULLANILAN CİHAZLAR

ICP-MS, Agilent, 7850

FT-IR Spektrometre Cihazı, Perkin Elmer, Spectrum 100 ATR-FTIR

SEM, Carl-Zeiss, Evo40 scanning electron microscope.

TGA, NETZCH, STA 409 CD

Etüv, Nüve, EV018

Orbital Çalkalayıcı, Stuart, SSL2

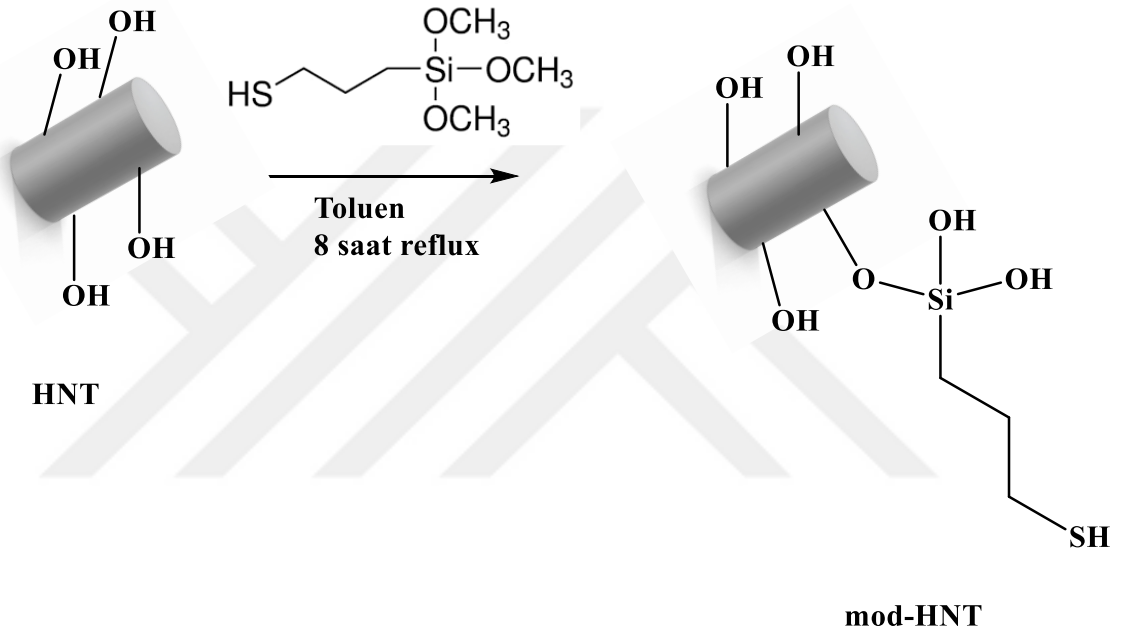
Dijital pH metre, Thermo Orion

Terazi, Mettler Toledo

2.3. YÖNTEM

2.3.1. Halloysitin Modifikasyonu

1g HNT 25 ml toluende karıştırıldı ve üzerine 2 ml 3-merkaptopropiltrimetoksisilan eklendikten sonra 8 saat reflux edildi ve sonrasında karışım süzüldü reaksiyona girmemiş 3-merkaptopropiltrimetoksisilan birkaç kez toluende yıkanarak uzaklaştırıldı.



Şekil 7. Halloysitin modifikasyonu

2.3.2. Hidrojellerin Hazırlanması

F0, Jelatin-kitosan hidrojelinin oluşturulması için, %2 konsantrasyonlu bir kitosan stok çözeltisi, kitosanın 100 ml suda karıştırılması ile hazırlanıp, üzerine %2 oranında laktik asit ilave edildi. Ardından %2'lik jelatin çözeltisi 100 ml suda hazırlandı. Daha sonra 1:1 oranda kitosan ve jelatin çözeltilerinin birleştirildiği bir karışım hazırlandı.

F1, Jelatin-kitosan-modifiye halloysit hidrojelinin oluşturulması için ise 100 ml suda %2 konsantrasyonlu bir modifiye halloysit stok çözeltisi hazırlandı ve ardından 1:1 oranda kitosan ve jelatin çözeltilerinden oluşan karışıma %10 oranında karıştırılarak eklendi.

Karışımlar homojen hale gelene kadar iyice karıştırıldı ve ardından petri kaplarına döküldü. Petri kaplarına dökülen karışımlar 10 dakika süreyle termal olarak kürlendi. Kalıptan çıkarılan hidrojel, vakum etüvünde 50 °C’ de kurutuldu. Hazırlanan hidrojellerin formülasyonları Tablo 4’te gösterilmektedir.



Şekil 8. Hidrojellerin hazırlanması

Tablo 4. Hazırlanan Hidrojellerin Formülasyon Tablosu

	Kitosan (%)	Jelatin (%)	Modifiye Halloysit (%)
F0	50	50	-
F1	50	50	10

2.3.3. Hidrojellerin Karakterizasyonu

2.3.3.1. FTIR Analizi

Modifiye edilen halloysitin ve hazırlanan hidrojellerin FTIR spektrumları, FTIR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir.

2.3.3.2. TGA Analizi

Hidrojel formülasyonlarının termogravimetrik analizleri, NETZCH marka TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Analizler, N₂ atmosferi altında yapıldı ve oda sıcaklığından 750°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirildi. Bu analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde gerçekleştirildi.

2.3.3.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Örnek görüntüleri JEOL marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elde edilmiştir.

2.3.3.4. Şişme Testi

Kurutulmuş hidrojellerin su içinde şişme testleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak hidrojellerin başlangıç kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonra hidrojeller suya bırakılarak belirli zaman aralıklarında hidrojeller alınmış ve süzgeç kâğıdı kullanılarak kurutulmuştur. Kurutulmuş hidrojellerin ağırlıkları tartılarak kaydedilmiştir. Dinamik olarak şişme süreci gözlemlenen hidrojellerde, zamanla değişmeyen bir ağırlık değeri elde edildiğinde şişme deneyi sonlandırılmıştır. Elde edilen tartım değerleri aşağıdaki eşitliğe yerleştirilerek % şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ şişme} = \left(\frac{wt - w_0}{w_0} \right) .100 \quad (2.1)$$

w₀: hidrojin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığını,

wt: hidrojin belirli t anındaki ağırlığını göstermektedir.

2.3.3.5. Hidrojeller ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Sertifikalı referans standart stok çözeltiden derişimi bilinen Hg²⁺ sulu çözeltileri hazırlanarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, sabit bir şekilde 250 rpm'de oda sıcaklığında çalkalama yapılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sürecinde başlangıç pH değerleri, adsorpsiyona ortam sıcaklığının etkisi, başlangıç metal miktarı ve temas süresi parametreleri etkileri araştırıldı. Hg²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması, İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi kullanılarak ölçüldü. Tüm adsorpsiyon çalışmalarında yaklaşık olarak 3 mg adsorban kullanılarak, 20 mg/L metal çözeltilerinden toplam 20 ml kullanıldı. pH ayarlamaları için seyreltik HNO₃ ve NaOH çözeltilerinin kullanıldığı 2 ile 6 arasındaki pH aralığında 6 saat boyunca gerçekleştirildi. Optimal temas süresi, sürecin 0,5 ile 10,5 saat arasında incelenmesiyle belirlendi. İzoterm

çalışmaları, pH 5'te 7.5 saat boyunca 5 ile 150 mg/L arasındaki Hg^{2+} iyon konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon prosesine yabancı iyonların etkisini incelemek için belirli derişimlerde Hg^{+2} iyonları dere suyu, deniz suyu, musluk suyu ve atık suyuna eklenmiştir.

Adsorpsiyon kapasiteleri eşitlik 2.2'e göre hesaplanmıştır.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m \cdot 1000} \right) \cdot V \quad (2.2)$$

q_e : Gram hidrojel başına adsorplanan milligram metal miktarı

C_0 : Başlangıçtaki metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

V : Kullanılan metal çözeltisinin hacmi (ml)

m : Hidrojelin ağırlığı (g)

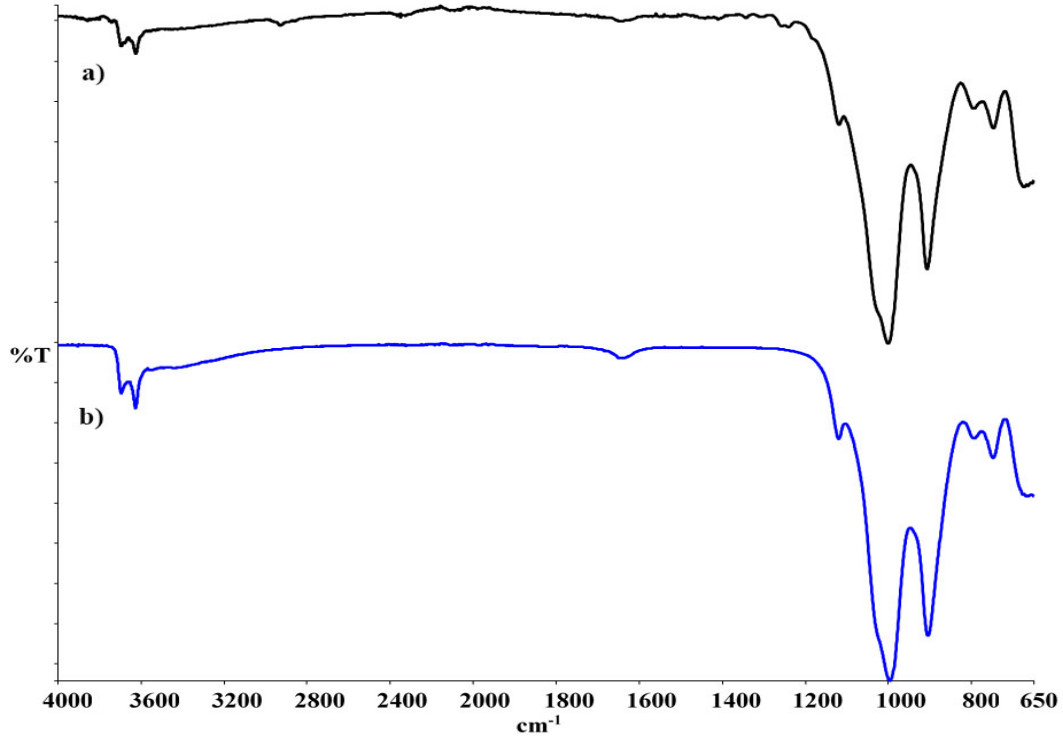
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

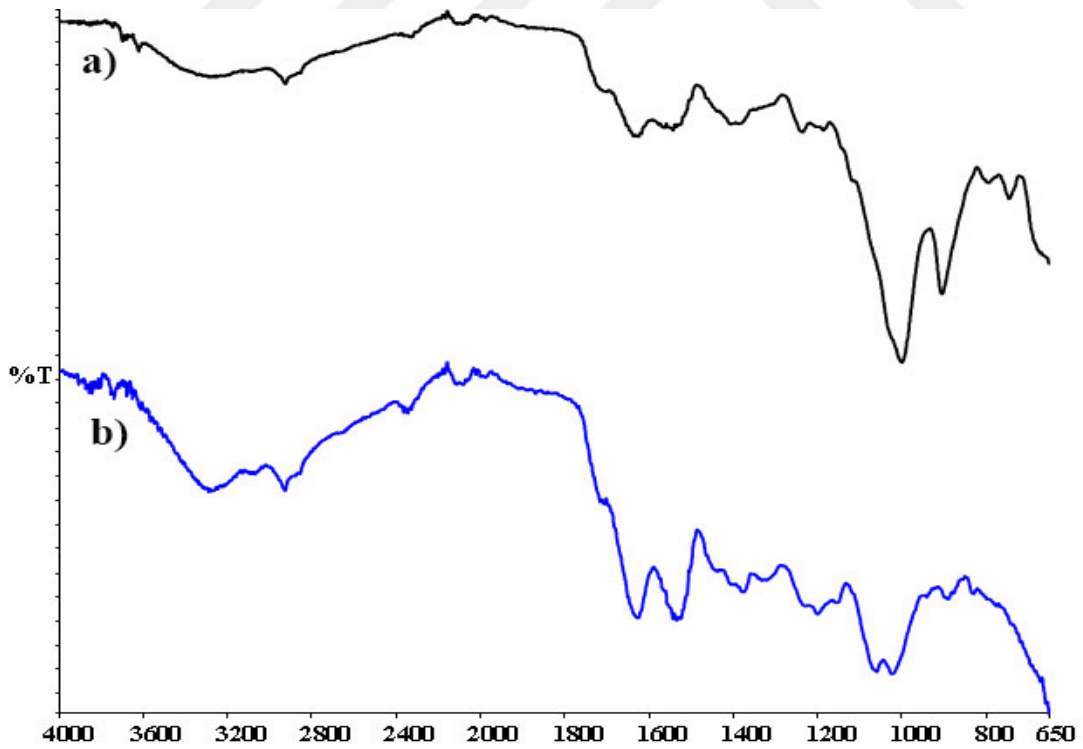
3.1.1. FTIR Analizi

Modifiye halloysitin yapısının FTIR spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır ve ne kadar modifiye olduğu TGA analizi ile hesaplanmıştır. Halloysit ve modifiye halloysite ait FTIR spektrumu şekil 9'da görülmektedir.

Spektrum incelendiğinde, Şekil 9'da verilen bant yapısında çeşitli titreşim pikleri gözlemlenir. OH bağına ait titreşim pikler $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülürken, C-H alifatik titreşim pikleri ise 3043 cm^{-1} konumunda yer alır. Ayrıca, $-C=O-$ bağının titreşim pikine 1700 cm^{-1} konumunda rastlanır. 2225 cm^{-1} 'deki pik $-SH$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu da modifikasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir [54]. Hazırlanan hidrojellerin FTIR spektrumları Şekil 10'da gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi hazırlanan hidrojeller benzer pikler vermektedir. Bu da beklenen bir durumdur.



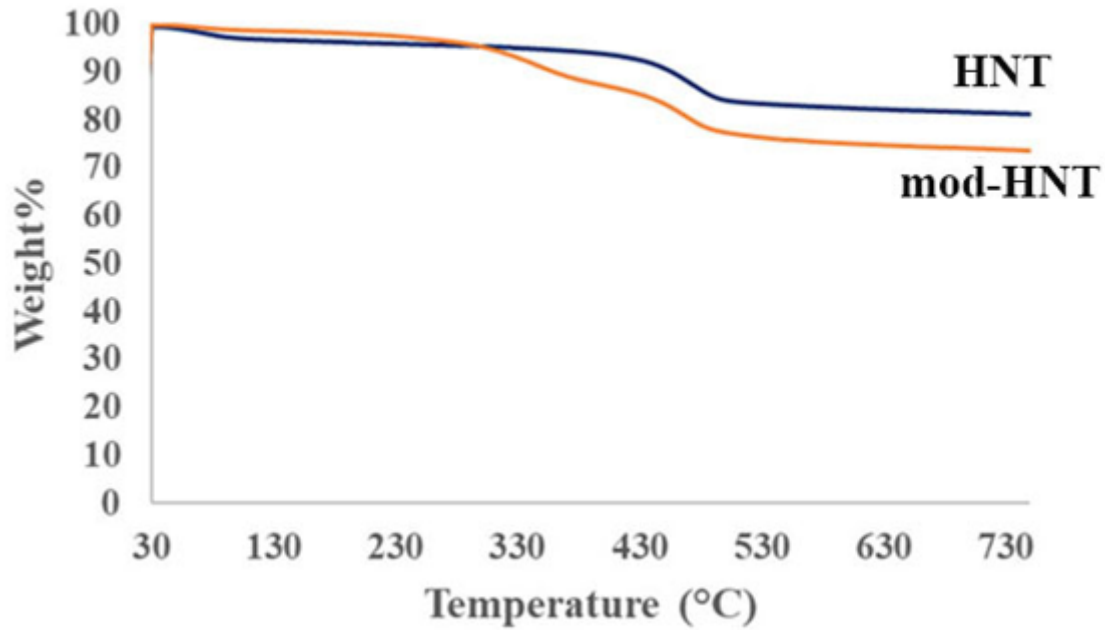
Şekil 9. a) Halloysit b) modifiye halloysit için FTIR spektrumları



Şekil 10. a) F0 b) F1 hidrojel formülasyonlarının FTIR spektrumları

3.1.2. TGA Analizi

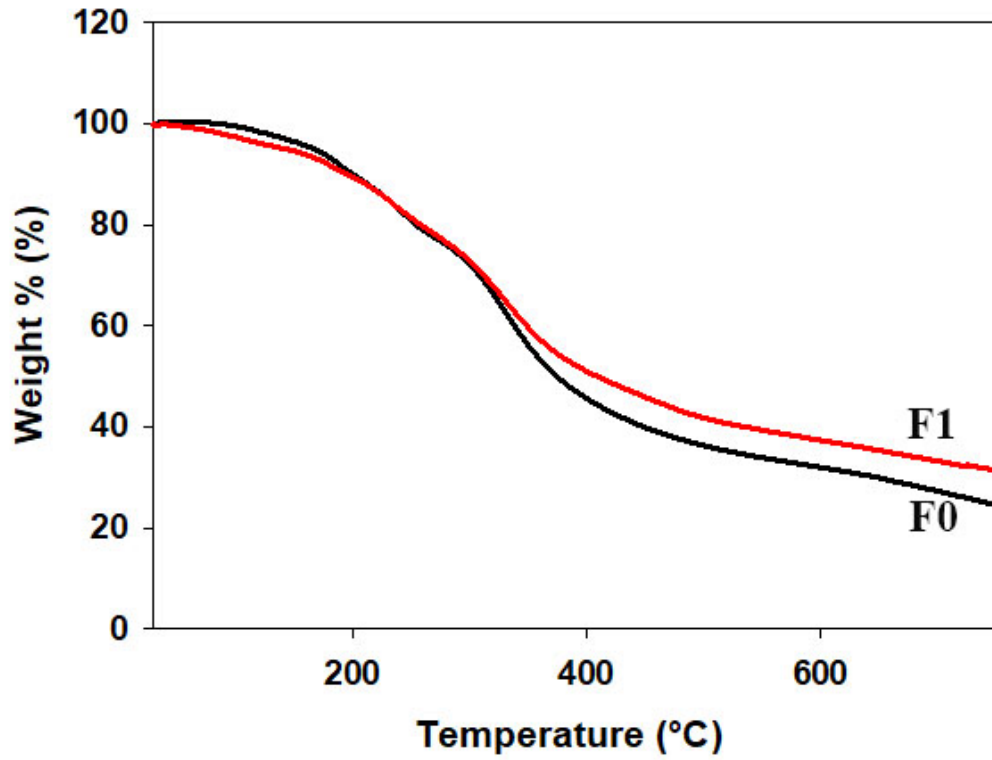
Modifiye halloysit ve modifiye edilmemiş halloysite ait analiz sonuçları ile hazırlanan hidrojelere ait analiz sonuçları Şekil 11, Şekil 12’de ve Tablo 5’de görülmektedir. Hazırlanan F0 ve F1 hidrojellerinin TGA termogramları benzer şekilde, termal bozunma sergilemiştir. F0 formülasyonunun maksimum bozunma sıcaklığı 308.18°C iken F1 formülasyonunun maksimum bozunması 306.39 °C’de gözlemlenmiştir. F0 formülasyonunun kül miktarı yaklaşık %25 iken F1 hidrojelinin kül miktarı %32 ve bu kül miktarındaki artış halloysitten kaynaklıdır ve bu da beklenen bir durumdur. Literatürde polimerik formülasyonlara halloysit eklendiğinde polimerik formülasyonların kül miktarlarını büyük ölçüde arttığı gözlemlenmiştir [55]. Tablodaki kül miktarlarından halloysitin %21 oranında modifiye edildiği hesaplanmıştır.



Şekil 11. Halloysit ve modifiye halloysite ait TGA termogramları

Tablo 5. Modifiye halloysit, modifiye edilmemiş halloysit ve hazırlanan hidrojellerin termal özellikleri

	T_{10} (°C)	T_{max}^a (°C)	Kül (%)
Halloysit	-	463,32	81,141
Modifiye Halloysit	-	436,96	73,576
F0	183	308	24,656
F1	227	306	31,33

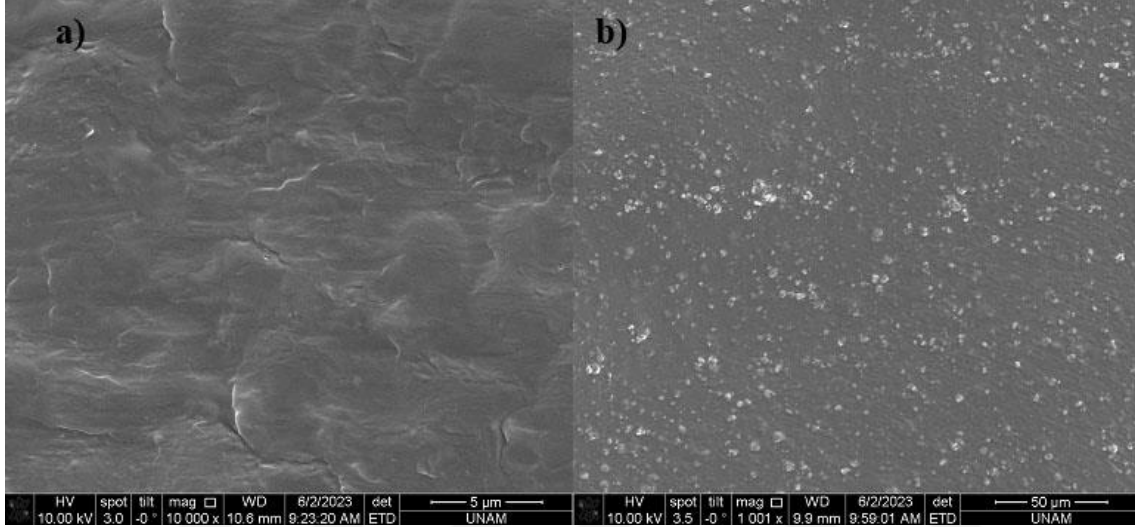


Şekil 12. F0 ve F1 formülasyonlarına ait TGA termogramları

3.1.3. SEM Analizi

Dolgu maddesinin bir matris içindeki dağılımının kalitesi, kompozit malzemenin özelliklerini belirleyen çok önemli bir faktördür [56]. Nanoparçacığın dispersiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla incelenmiştir. F0 ve F1 formülasyonlarının mikrografları Şekil 13'de gösterilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında modifiye halloysitlerin hidrojel içerisinde oldukça homojen bir şekilde

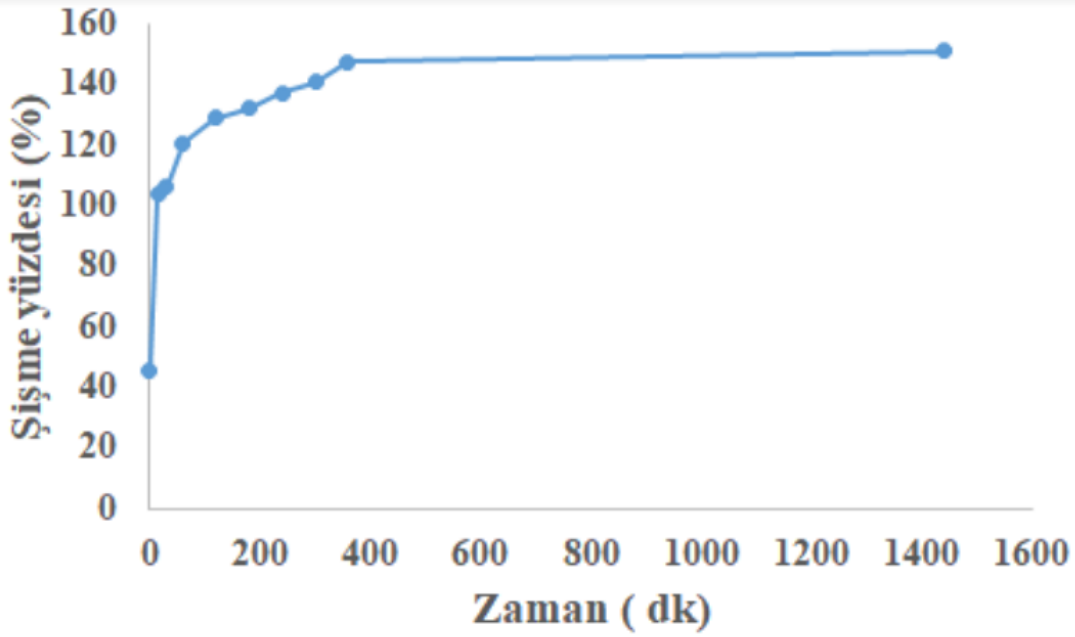
dağıldığı görünmektedir ve büyük topaklanmalar gözlemlenmemiştir (Şekil 13). Bu da HNT'lerin nispeten düşük tüp-tüp etkileşimlerine sahip olmasından, HNT'lerin yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarından ve boru şeklindeki morfolojilerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, nispeten yüksek en-boy oranına sahip boru şeklindeki morfolojiler, borular arasında geniş alan teması oluşturma olasılığını sınırlamaktadır [57, 58].



Şekil 13. a) F0 b) F1 formülasyonunun SEM görüntüleri

3.1.4. Şişme Testi

F1 formülasyonunun şişme yüzdesine karşı zaman grafiği Şekil 14'te gösterilmektedir. F1 formülasyonu 24 saat içinde kendi ağırlığının %150'sinden fazla su emmiştir. Ayrıca, F1 formülasyonunda 6 saatten sonra şişme çok değişmediğinden, halloysit içeren hidrojeller için su emiliminde bir eşik değeri olduğu söylenebilir.



Şekil 14. F1 formülasyonunun şişme yüzdesine karşı zaman grafiği

3.2. HİDROJELLER İLE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

3.2.1. Hg^{+2} İyonlarına Hidrojel Formülasyonlarının ve pH'ın Etkisi

Hidrojellerin adsorblama kapasitelerinde pH önemli bir faktördür. Kitosan ve jelatinin 1:1 oranında karışımı kullanılarak hazırlanan hidrojel (F0) ile bu karışıma %10 modifiye haloysit eklenerek oluşturulan hidrojinin (F1), Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerini belirlemek amacıyla pH 2, 3, 4, 5 ve 6 olacak şekilde 20 ppm'lik Hg^{+2} çözeltileri hazırlandı. Yaklaşık 1 mg tartılan F0 ve F1 hidrojelleri hazırlanan farklı pH'lardaki 20 ml hacmindeki çözeltilere eklenerek 6 saat boyunca 250 rpm de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra tüm çözeltiler 0,45 μm 'lik selüloz ester membran filtreden süzülerek pH<2 olacak şekilde HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Çözeltilerde kalan adsorplanmamış Hg^{+2} konsantrasyonu ICP-MS cihazında tayin edilmiştir.

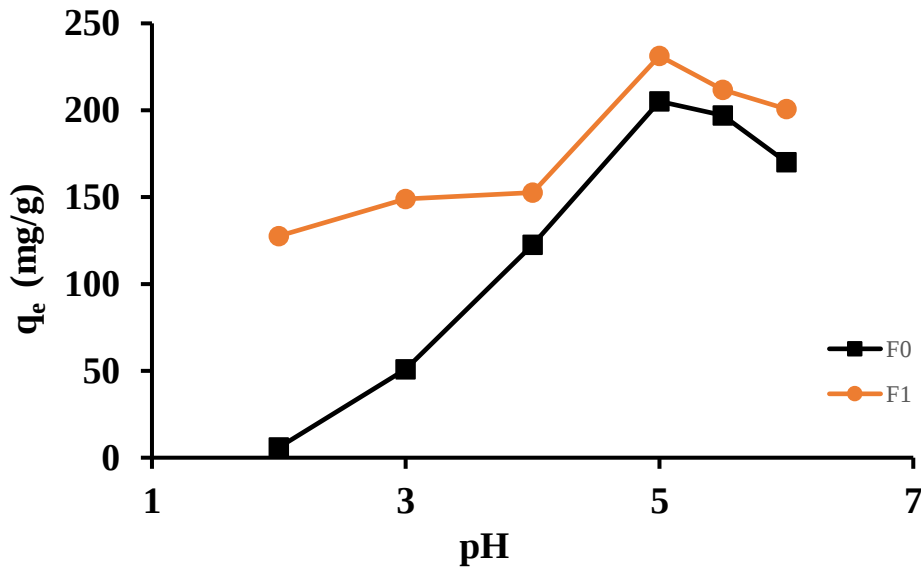
Tablo 6 ve Şekil 15'te hidrojellerin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine pH etkisi görülmektedir. pH 2 den 5'e kadar adsorpsiyonun arttığı, pH 6 dan sonra adsorpsiyonun tekrar düştüğü gözlemlenmiştir. Cıvanın bir kısmı, ortamdaki cıva miktarına bağlı olarak

pH 6'nın üzerinde çökelme yapabilmektedir. Bu nedenle, çalışma pH 6'nın üzerindeki koşullarda yapılmamıştır.

Kitosan ve jelatinin 1:1 oranında karışımına %10 modifiye haloysit eklenerek oluşturulan hidrojel (F1) adsorblama kapasitesinin daha fazla olduğu ve ayrıca adsorblama miktarının pH 5'te en fazla olduğundan dolayı sonraki çalışmalarda F1 hidrojel ile pH 5'te çalışılmıştır.

Tablo 6. F0 ve F1 hidrojellerinin farklı pH'larda Hg^{+2} iyonlarını adsorblama kapasiteleri

F1		F0	
pH	q_e (mg/g)	pH	q_e (mg/g)
2	127,61	2	5,93
3	148,98	3	50,94
4	152,65	4	122,5
5	231,27	5	205,1
5,5	211,7	5,5	197,1
6	200,7	6	170,2



Şekil 15. F0 ve F1 hidrojellerinin farklı pH'larda Hg^{+2} iyonlarını adsorblama kapasiteleri

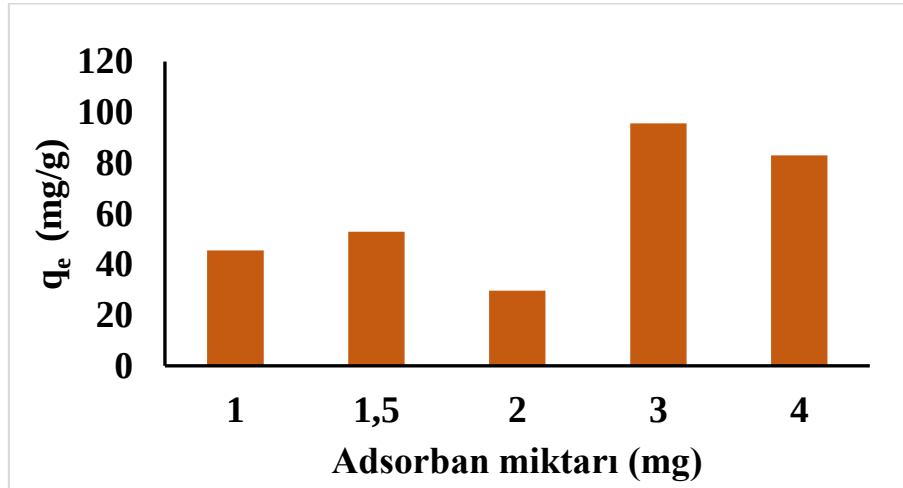
3.2.2. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Hg^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun adsorban miktarını tespit etmek için pH 5'te hazırlanan 20 ppm'lik Hg^{+2} çözeltilerinden 20 ml hacminde alınıp içerisine yaklaşık 1 mg ile 4 mg arasında değişen miktarlarda F1 hidrojel eklenmiştir. 6 saat 250 rpm'de çalkalayıcıda karıştırdıktan sonra tüm çözeltiler 0,45 μm 'lik selüloz ester membran filtreden süzülerek pH<2 olacak şekilde HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Çözeltilerde kalan adsorplanmamış Hg^{+2} konsantrasyonu ICP-MS cihazında tayin edilmiştir.

Tablo 7 ve Şekil 16'da F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine adsorban miktarının etkisi görülmektedir. En uygun adsorban miktarının yaklaşık 3 mg olduğu tespit edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda bu miktarda F1 hidrojel kullanılmıştır.

Tablo 7. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine adsorban miktarının etkisi

Adsorban Miktarı (mg)	q_e (mg/g)
1	45,48
1,5	52,84
2	29,56
3	95,56
4	82,91



Şekil 16. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine adsorban miktarının etkisi

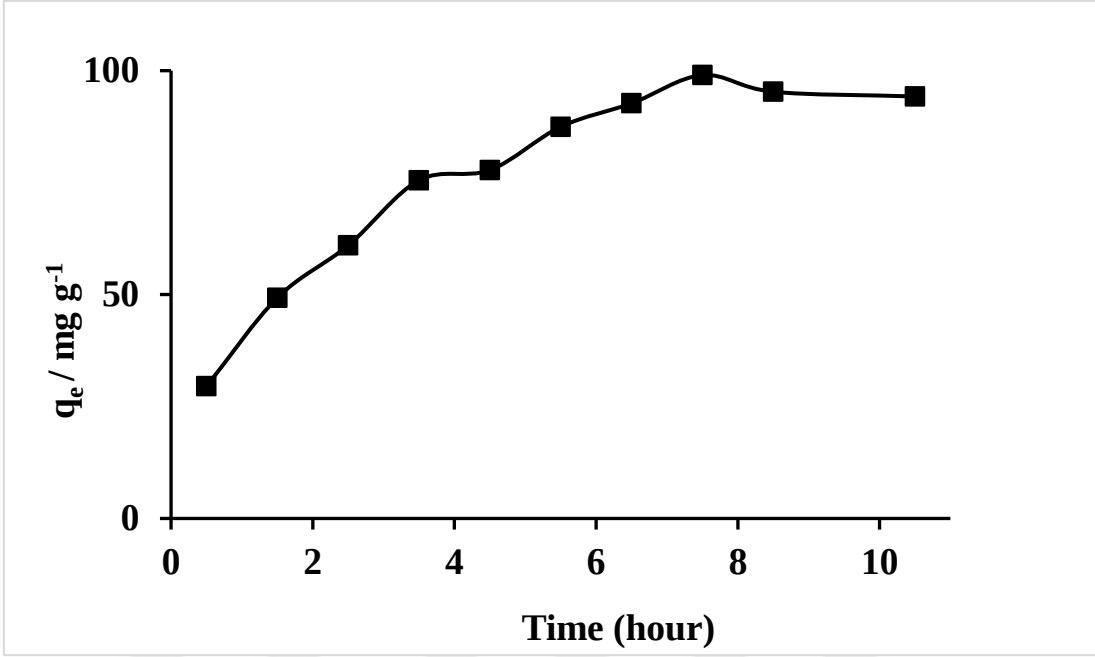
3.2.3. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna Sürenin Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde dengenin sağlanması için belirli bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Adsorbanın aktif yüzeyi kaplandığında daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmez ve sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesi zamana karşı değişmez. Adsorpsiyon için en uygun temas süresini tespit etmek için 20 ppm'lik Hg^{+2} çözeltisi hazırlanarak pH 5'e ayarlandı. F1 hidrojelinden yaklaşık 3 mg alınarak 20 ml hacminde alınan çözeltilere eklendikten sonra farklı sürelerde 250 rpm çalkalayıcıda karışması sağlandı. Farklı sürelerdeki adsorpsiyon işlemi sonrasında tüm çözeltiler 0,45 μm 'lik selüloz ester membran filtreden süzülerek pH<2 olacak şekilde HNO_3 ile asitlendirilmiştir. Çözeltilerde kalan adsorplanmamış Hg^{+2} konsantrasyonu ICP-MS cihazında tayin edilmiştir.

Tablo 8 ve Şekil 17'de F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine zamanın etkisi görülmektedir. Başlangıçta hızlı bir adsorplama gerçekleşirken 7.5 saatten sonra dengeye geldiği görülmüştür.

Tablo 8. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	q_e (mg/g)
0,5	29,51
1,5	49,28
2,5	60,97
3,5	75,53
4,5	77,79
5,5	87,47
6,5	92,70
7,5	99,00
8,5	95,29
10,5	94,24



Şekil 17. F1 hidrojelinin Hg⁺² iyonlarını adsorpsiyonuna sürenin etkisi

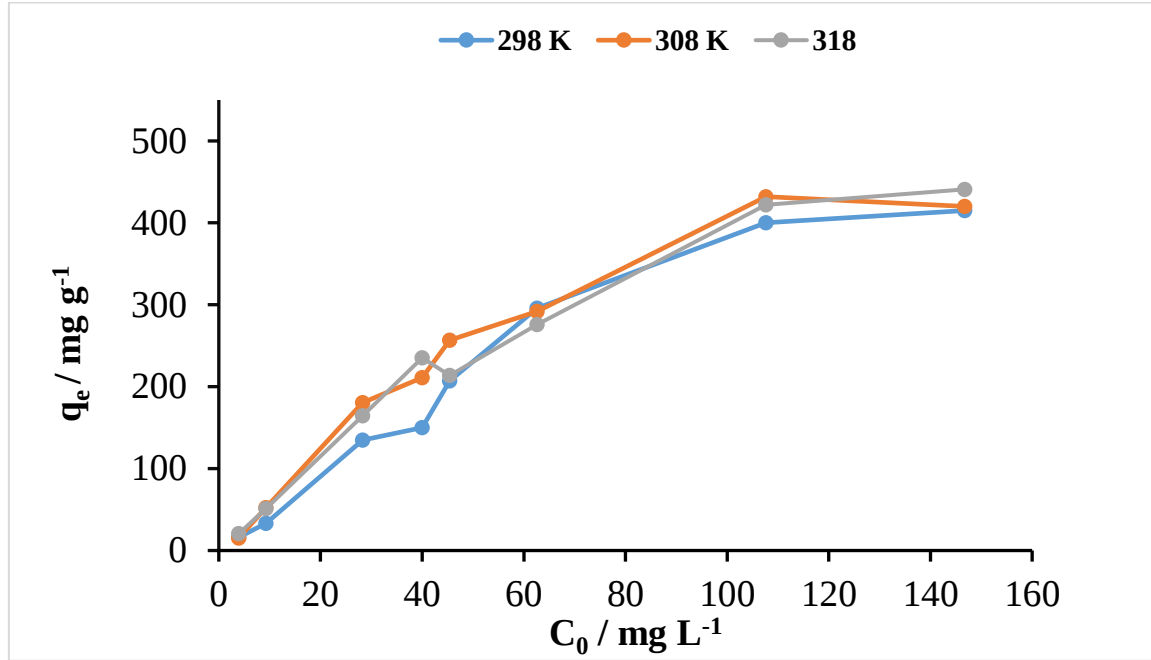
3.2.4. Hg⁺² İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

F1 hidrojelinin Hg⁺² iyonlarını adsorplama kapasitesine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla pH 5'te 20 ml hacimde, 5 mg/L ile 150 mg/L arasında farklı konsantrasyonlarda Hg⁺² çözeltileri ile farklı üç sıcaklıkta çalışılmıştır. Hazırlanan her bir çözeltiye her bir sıcaklıkta yaklaşık 3 mg F1 hidrojeli eklendi. 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda 7.5 saat 250 rpm'de çalkalayıcıda karıştırıldıktan sonra tüm çözeltiler 0,45 µm'lik selüloz ester membran filtreden süzülerek pH<2 olacak şekilde HNO₃ ile asitlendirilmiştir. Çözeltilerde kalan adsorplanmamış Hg⁺² konsantrasyonu ICP-MS cihazında tayin edilmiştir.

Tablo 9 ve Şekil 18'de F1 hidrojelinin Hg⁺² iyonlarını farklı sıcaklıklarda adsorplama kapasitelerine konsantrasyonun etkisi görülmektedir. Başlangıç derişimine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi belli bir noktaya kadar artmaktadır. 100 ppm'de adsorban doygunluğa ulaştığından adsorban kapasitesinde artış olmamıştır. Tüm sıcaklıklar için benzer sonuçlar elde edildiğinden adsorpsiyon üzerine sıcaklığın büyük bir etkisi gözlemlenmemiştir. Kalan çalışmalarda oda sıcaklığında çalışmaya devam edilmiş olup F1 hidrojeli için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 432mg/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 9. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine sıcaklığın etkisi

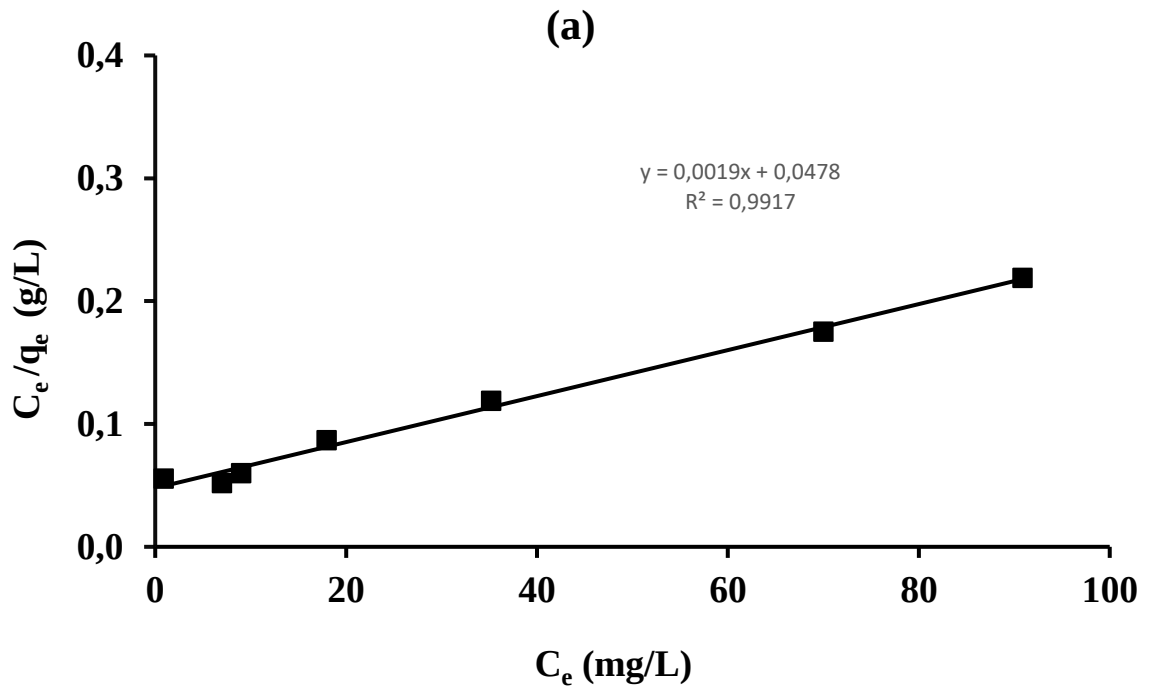
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	298 K q_e (mg/g)	308 K q_e (mg/g)	318 K q_e (mg/g)
3,92	16,21	15,33	20,66
9,29	33,35	52,45	51,06
28,29	135	180,59	164,64
40	150	211	213,8
45,42	207	256,88	235,33
62,6	296	292	276
107,65	400	432	422
146,73	415	420	440,89



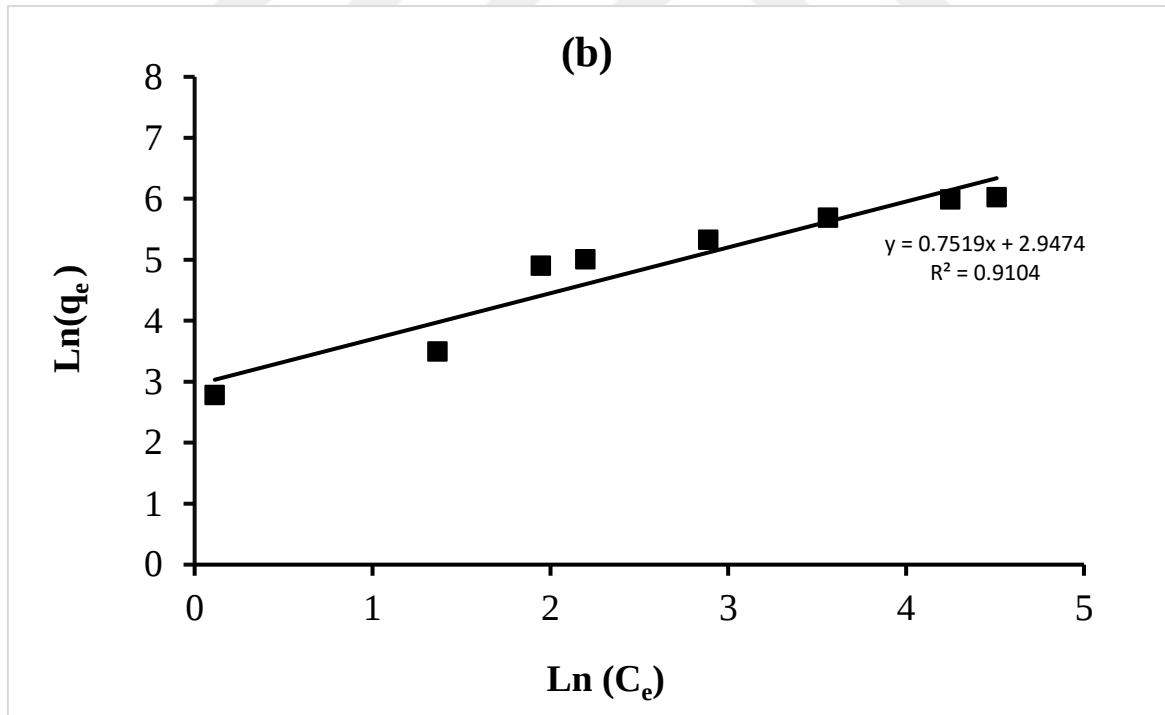
Şekil 18. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerine sıcaklığın etkisi

3.2.5. Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonuna İzotermelerin Uygulanması

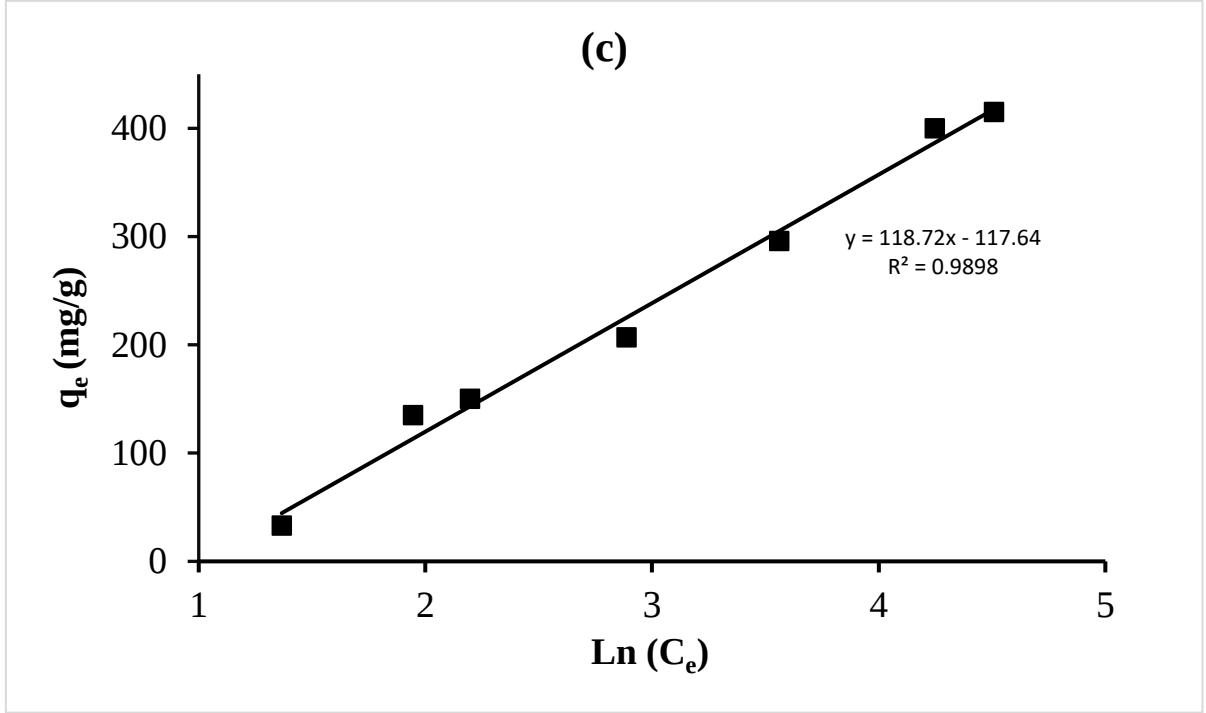
Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin adsorpsiyon izotermlerine ait eşitlikler kullanılarak izoterm grafikleri oluşturulmuş ve izoterm sabitleri bulunmuştur.



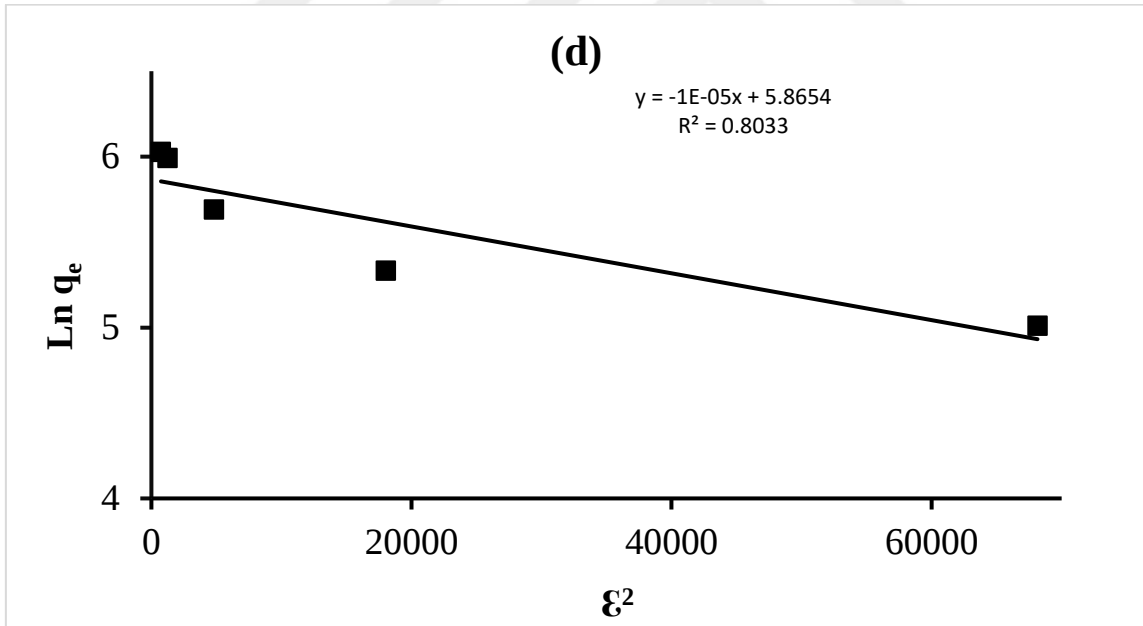
Şekil 19. (a) Langmuir İzotermin



Şekil 20. (b) Freundlich İzotermin



Şekil 21. (c) Temkin İzotermi



Şekil 22. (d) Dubinin-Redushkevich İzotermi

Tablo 10'da adsorpsiyon izotermlerine ait parametrelerin sonuçları toplu bir şekilde sunulmuştur. Deneysel verilere dayanarak, Hg^{2+} 'ın adsorpsiyon davranışının Langmuir modeli ile yüksek korelasyon katsayısıyla doğru bir şekilde temsil edilebildiği

bulunmuştur. Bu, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon sürecinin meydana geldiğini ve adsorbent üzerinde homojen adsorpsiyon bölgelerinin varlığını göstermektedir. Dubinin-Radushkevich verileri ayrıca $E < 8$ değerlerini ortaya koymuştur ve pozitif Temkin sabitleri (BT) göz önünde bulundurulduğunda, Hg^{2+} için adsorpsiyon sürecinin endotermik fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanabileceği sonucuna varılabilir.

Tablo 10. Adsorpsiyon izotermlerine ait parametrelerin sonuçları

İzoterm Modelleri ve Parametreler		
Langmuir	q_{max} (mg/g)	526.32
	K_L (L/mg)	0.397
	R^2	0.9917
Freundlich	1/n	0.7519
	$K_f ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	19.06
	R^2	0.9104
Temkin	B_T	118.72
	K_T (L/mg)	2.693
	R^2	0.9898
Dubinin-Radushkevich	q_{max} (mg/g)	352.62
	K_{DR} (mol^2/J^2)	1×10^{-5}
	R^2	0.8033
	E (kJ/mol)	0.224

3.2.6. Adsorbsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun Gibbs enerji değişimi (ΔG), sürecin spontanlığını değerlendirmek için kullanıldı. ΔG 'nin negatif değeri, sürecin spontan olduğunu gösterir. Hg^{2+} 'in hidrojel üzerine adsorpsiyonu için ΔG değeri -27.96 kJ/mol olarak bulundu, bu da oda sıcaklığında spontan adsorpsiyonu göstermektedir.

3.2.7. Farklı Metal İyonları İçeren Çevre Suları ile Hg^{+2} İyonlarının Adsorpsiyonun İncelenmesi

Çalışmamızda dere suyu, musluk suyu, deniz suyu ve atık su numunelerine bilinen miktarlarda Hg^{+2} iyonu eklenerek başlangıç ve son konsantrasyonlar ICP-MS cihazı ile tespit edilerek adsorblama miktarları yüzde olarak aşağıdaki Tablo 11’de gösterilmiştir.

Tablo 11. F1 hidrojelinin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitelerinin farklı çevre sularında tayini

Örnek	Eklenen Hg^{2+} (mg/L)	Bulunan (mg/L)	Geri Kazanım (%)	qe (mg/g)
Muskuk Suyu	0	-	-	-
	0,5	0,19	62	1,95
	1	0,38	62	3,43
	1,5	0,70	53	4,42
Dere Suyu	0	-	-	-
	0,5	0,19	63	1,20
	1	0,22	78	4,01
	1,5	0,59	61	5,12
Deniz Suyu	0	-	-	-
	0,5	0,37	27	0,70
	1	0,45	55	3,71
	1,5	0,83	45	3,86
Atık Su	0	-	-	-
	0,5	0,05	89	1,41
	1	0,19	82	4,05
	1,5	0,20	87	6,66

Elde edilen % geri kazanım değerleri incelendiğinde hidrojel deniz suyunda uygulanabilir olmakla birlikte yoğun iyon derişimden kaynaklı diğer matrislere kıyasla Hg^{2+} iyonu için daha düşük performans göstermiştir.

4. SONUÇLAR

Su ve atık sulardan ağır metal giderimi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu çalışmada su ve atık sulardan Hg^{2+} iyonu giderimi için ekonomik ve kolay uygulanabilirlik gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Adsorban olarak, kitosan, jelatin ve modifiye halloysit kullanılarak hazırlanan biyobazlı hidrojellerin karakterizasyon çalışmaları çeşitli teknikler kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan bu hidrojellerle Hg^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiş ve en uygun değerler belirlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan örnek çözeltiler dışında dere suyu, musluk suyu, deniz suyu ve atık su gibi farklı matrislerde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Adsorplanan Hg^{2+} iyonu miktarının tespit edilmesinde ICP-MS tekniği kullanılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, kitosan, jelatin ve modifiye halloysit içeren hidrojellerin termal dayanıklılıkları, FTIR ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği FTIR spektrumunda 2225 cm^{-1} 'deki $-SH$ gruplarından kaynaklı pikin oluşmasından anlaşılmaktadır ve halloysitin %21 oranında modifiye edildiği tespit edilmiştir. Hidrojellerin morfolojileri SEM ile belirlenmiştir. Halloysitlerin hidrojel içerisinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı SEM görüntüleri ile kanıtlanmaktadır.

pH değerinin belirlenmesi çalışmaları sonucunda F0 ve F1 kodlu hidrojellerinin Hg^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin en fazla pH 5'te olduğu tespit edilmiş ve F1 kodlu hidrojelin Hg^{2+} iyonlarını adsorblama kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Adsorban miktarının ve sürenin adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda, F1 hidrojel ile Hg^{2+} adsorpsiyonu için en uygun adsorban miktarının 3 mg olduğu ve denge süresinin 7,5 saat olduğu belirlenmiştir.

Başlangıç iyon konsantrasyonu ve ortam sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisini belirlemek için yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, F1 hidrojel ile Hg^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisinin gözlemlenmediği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum değeri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, 100 mg/L Hg^{2+} çözeltisiyle 432 mg/g olarak belirlenmiştir.

Yapılan izoterm çalışmaları sonucunda oluşturulan grafiklerden elde edilen veriler incelenmiştir. Deney verilerine dayanarak, Hg^{2+} 'ın adsorpsiyon davranışının Langmuir modeli ile (yüksek korelasyon katsayısı nedeniyle) uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiğini ve adsorbent üzerinde homojen adsorpsiyon bölgelerinin varlığını göstermektedir. Dubinin-Radushkevich izoterminden bulunan E değerinin < 8 olması adsorbsiyonun endotermik gerçekleştiğini ve Temkin sabiti B_T 'nin pozitif olması, Hg^{2+} için adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanabileceği sonucuna varılmıştır. ΔG değeri'nin negatif olması (-27.96 kJ/mol) adsorpsiyonun oda sıcaklığında kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Hidrojelin Hg^{2+} iyonlarını seçimliliğini belirlemek için farklı metal iyonlarını içeren farklı çevresel su örneklerinde (dere, deniz, musluk ve atık su) yapılan deneyler sonucunda hazırlanan hidrojelin Hg^{2+} iyonlarına karşı seçimli oldukları belirlenmiştir. Yapılan çalışmada atık sulardaki geri kazanım yüzdeleri %82 - %89 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar hazırlanan hidrojelin, atık sulardan cıvanın geri kazanımı için kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Fırlak, M. (2008) 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit bazlı hidrojellerle ağır metallerin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [2] Akdemir, Z. S. (2005). pH ve Sıcaklığa Duyarlı Faz Geçişi Gösteren İç İç Girmiş Polimerik Ağ Yapılarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [3] Fırlak, M. (2013). Tiyo-En Hidrojellerinin Sentezi: Altın ve Gümüş İyonlarının Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [4] Vikipedi, özgür ansiklopedi, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Cıva>, 10.07.2023.
- [5] MTA Genel müdürlüğü, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/cıva>, 10.07.2023
- [6] Özdil, H. E. (2012). Cıva önzenginleştirilmesinde schiff bazı kullanılması ve cıvanın AAS soğuk buhar tekniği ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- [7] Yavuz, C. I. (2020). Çevresel cıva maruz kalımı ve sağlık etkileri. Turkish Journal of Public Health 18(2), 204-217.
- [8] Leopold, K., Foulkes, M., & Worsfold, P. J. (2009). Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 28(4), 426-435.
- [9] Soleimani, M., Mahmodi, M. S., Morsali, A., Khani, A., & Afshar, M. G. (2011). Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. Journal of hazardous materials, 189(1-2), 371-376.
- [10] Öztürk, M. (2006). Cıva Kirliliğinin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- [11] Marnane, I. (2021) European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/tr/articles/cıva-cevre-ve-insan-sagligi> (10.07.2023)
- [12] O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. Bioresource Technology, 99:6709-6724.
- [13] Srivastava, N.K., Majumder, C.B., 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials, 151:1-8.
- [14] Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 4:361-377.
- [15] Fu, F.L., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management, 92:407-418.
- [16] Marques, P.A.S.S., Rosa, M.F., Pinheiro, H.M., 2000. pH effects on the removal of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution by waste brewery waste. Bioprocess Engineering, 23:135-141.
- [17] Jamil, M., Zia, M.S., Qasim, M., 2010. Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 32:370-378.

- [18] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152:686-692.
- [19] Singh, A., Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., 2010. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 48:611-619.
- [20] Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X.D., Yen, Y.F., 2004. Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches. *Chemosphere*, 57:839-851.
- [21] Li, Q., Yu, J., Zhou, F., Jiang, X., 2015. Synthesis and characterization of dithiocarbamate carbon nanotubes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482:306-314.
- [22] Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47(12):3931-3946.
- [23] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118:83-98.
- [24] Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., Zheng, S., 2009. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151:19-29.
- [25] Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X., 2011. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal*, 4:19-31.
- [26] Hua, M., Zhang, S., Pan B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212:317-331.
- [27] Muharrem, I. N. C. E., & Ince, O. K. (2017). An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: a critical review. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 10-19.
- [28] Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 36.
- [29] Debbaudt, A. L., Ferreira, M. L., & Gschaidt, M. E. (2004). Theoretical and experimental study of M²⁺ adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydrate Polymers*, 56(3), 321-332.
- [30] Trimukhe, K. D., & Varma, A. J. (2008). Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 66-73.
- [31] Liu, Z., Sun, Y., Xu, X., Qu, J., & Qu, B. (2020). Adsorption of Hg (II) in an aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk using KOH activation. *ACS omega*, 5(45), 29231-29242.
- [32] Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H., & Zhang, J. (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual review of biomedical engineering*, 2(1), 9-29.
- [33] Karadağ, E., Üzümlü, Ö. B., & Saraydin, D. (2002). Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, 38(11), 2133-2141.

- [34] Özyürek C. (2003), Maleik Asit ve İtakonik Asit Esaslı Poli(2-Hidroksietil metakrilat) Hidrojellerin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Uranil İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanımı, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye
- [35] Soydan B., Saraç S., Yıldırım H., Kilislioğlu A., ve Bereket G., (2013). Fizikokimya: Çözümlü ve Yanıtlı Problemleri, Der Yayınları, İstanbul.
- [36] Berkem, A. R., Baykut, S., & Berkem, M. L. (1994). Fizikokimya İkinci Cilt. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [37] Richardson, J. F., & Harker, J. H. (2002). Chemical Engineering-Volume 2: Particle Technology and Separation Processes. Butterworth-Heinemann, USA
- [38] Elmas, A. (2014). Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [39] insapedia.com, <https://insapedia.com/adsorpsiyon-nedir-turleri-ve-etki-eden-faktorler/>, (10.07.2023)
- [40] Gazigil, L., (2014). Düşük maliyetli sanayi atıkları ayçekirdeği kabuğu ile boyar madde gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.
- [41] Özsoy, M. (2019). Adsorbsiyon yönetimi ile sulu ortamlarada Cu (II) ve Cr (III) iyonlarının gideriminde adsorban olarak midye (Mytilus edulis) kabuğu kullanımının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, Türkiye.
- [42] F. L. Slejko, Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application, USA: Marcel Dekker. Inc, 1985.
- [43] Temkin, M.J. and Pyzhev, V. (1940) Recent Modifications to Langmuir Isotherms. Acta Physiochim URSS, 12, 217- 225.
- [44] Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., & Radushkevich, L. V. (1947). Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 21(3), 151-162.
- [45] OKUMUŞ, Z. Ç., & DOĞAN, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (15), 561-570.
- [46] Bakkal, G. (2014). Arkeolojik seramiklerin ICP-MS ve ESR ile incelenmesi ve ESR yaş tayini için en uygun örnek hazırlama metodunun belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye.
- [47] Caner, M. (2014). Icp-ms İle Demir Analizlerindeki Girişim Etkilerinin Gıda, Cam Ve Su Örneklerinde İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [48] Agilent.com, <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs>, (10.07.2023)
- [49] Soysal, B. (2019). Emülsiyon kırınımı ile ekstraksiyon yöntemi kullanılarak yenilenebilir yağlardaki eser elementlerin ICP-MS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- [50] Thomas, R. (2004). Practical Guide to ICP-MS, Scientific Solutions Gaithersburg, Marcel Dekker, USA.

- [51] Güngör, A. (2016). Marmara Denizindeki bazı balıklarda eser elementlerin biyoerişilebilirlik seviyelerinin araştırılması, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- [52] Nandan Technicals, <https://www.nandantechnicals.com/2021/05/quadrupole-mass-analyzer-principle.html> (10.07.2023).
- [53] Holler, F. J., Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2013). Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [54] Duan, Q., Wang, Y., Chen, S., Miao, M., Chen, S., & Zhang, D. (2019). Functionalized carbon nanotube films by thiol-ene click reaction. Applied Surface Science, 486, 144-152.
- [55] Kausar, A. (2018). Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 57(6), 548-564.
- [56] Ramesh, M., Rajeshkumar, L. N., Srinivasan, N., Kumar, D. V., & Balaji, D. (2022). Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: a review. e-Polymers, 22(1), 898-916.
- [57] Szpilska, K., Czaja, K., & Kudła, S. (2015). Halloysite nanotubes as polyolefin fillers. Polimery, 60.
- [58] Zubkiewicz, A., Szymczyk, A., Franciszczak, P., Kochmanska, A., Janowska, I., & Paszkiewicz, S. (2020). Comparing multi-walled carbon nanotubes and halloysite nanotubes as reinforcements in EVA nanocomposites. Materials, 13(17), 3809.

ÖZGEÇMİŞ

Harun BULUTCU, 2006 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden mezun olmuştur.

Evli ve dört çocuğu vardır.

