

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİKARBOKSİLAT ESASLI
ADSORBENTLE KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN CEVAP
YÜZEY YÖNTEMİYLE OPTİMİZASYONU**

Rukiye TAŞDEMİR

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi S. Gamze ERZENGİN**

**II. Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Sibel YİĞİTARSLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2020**



© 2020 [Rukiye TAŞDEMİR]

TEZ ONAYI

Rukiye TAŞDEMİR tarafından hazırlanan "**Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Adsorpsiyonunun Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Dr. Öğr. Üyesi S. Gamze ERZENGIN**
Süleyman Demirel Üniversitesi

II. Danışman **Dr. Öğr. Üyesi Sibel YİĞİTARSLAN**
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Adnan ÇALIK**
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Mehmet GÖNEN**
Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Fatma Burcu ALP**
Süleyman Demirel Üniversitesi

Enstitü Müdürü **Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Rukiye TAŞDEMİR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Kurşun	2
1.1.1. Kurşunun tarihi, bulunuşu ve kullanımı	3
1.1.2. Kurşun kirliliği ve etkileri	4
1.2. Kadmiyum	5
1.2.1. Kadmiyumun tarihi, bulunuşu ve kullanımı	5
1.2.2. Kadmiyum kirliliği ve etkileri	6
1.3. Kurşun, Kadmiyum Limitleri ve Uzaklaştırma Yöntemleri.....	6
1.3.1. Koagülasyon ve flokülasyon.....	7
1.3.2. İyon değişimi	7
1.3.3. Yüzdürme	8
1.3.4. Membran filtrasyonu	8
1.3.5. Kimyasal çöktürme	9
1.3.6. Elektrokimyasal arıtma	9
1.3.7. Adsorpsiyon	10
1.4. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması.....	10
1.4.1. Adsorpsiyon işlemi ve mekanizması	10
1.4.2. Adsorpsiyon türleri	11
1.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	11
1.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	11
1.4.2.3. Değişim adsorpsiyonu	12
1.4.3. Adsorbentlerin sınıflandırması.....	12
1.4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	14
1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	15
1.4.6. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	16
1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Optimizasyonu.....	17
1.5.1. Klasik tekli optimizasyon.....	17
1.5.2. Çoklu optimizasyon	17
1.5.2.1. Cevap yüzey yöntemi.....	17
1.6. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Polimer Adsorbent.....	19
2. KAYNAK ÖZETLERİ	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Polimer Sentezi	27
3.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Polimerin Karakterizasyonu	29
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	29
3.3.1. Tekrarlanabilirlik	30
3.4. Polimer Yüzeyine Adsorplanan Metal İyonlarının Belirlenmesi.....	30
3.5. Klasik Tekli Optimizasyon Deneyleri.....	31
3.6. Çoklu Optimizasyon Deneyleri.....	32
3.6.1. Cevap yüzeylerinin oluşturulması	33

3.7. Desorpsiyon Deneyleri.....	34
3.8. Adsorbentin İyon Seçiciliği	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	36
4.1. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Polimer Adsorbentin Yapısı	36
4.2. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Adsorpsiyonunun Klasik Tekli Optimizasyonu	37
4.2.1. Başlangıç kurşun (II) konsantrasyonunun etkisi	37
4.2.2. Sürenin etkisi	38
4.2.3. Sıcaklık etkisi	40
4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi	42
4.2.5. pH etkisi	44
4.3. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonu	47
4.4. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Desorpsiyonu Sonuçları	54
4.5. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Adsorpsiyonunun Çoklu Optimizasyon Sonuçları	56
4.6. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) İyonlarının Seçici Adsorpsiyon Sonuçları	68
5. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	83
EK A.1. Desorpsiyon Deneylerinin Sonuçları	84
EK A.2. İndirgenmiş Kübik Modele Ait Çözümler	85
EK A.3. Maliyet Analizi.....	87
ÖZGEÇMİŞ	88

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇAPRAZ BAĞLI POLİKARBOKSİLAT ESASLI ADSORBENTLE KURŞUN (II) ADSORPSİYONUNUN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİYLE OPTİMİZASYONU

Rukiye TAŞDEMİR

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi S. Gamze ERZENİN

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sibel YİĞİTARSLAN

Kurşun, atık sulardan uzaklaştırılması gereken çevre ve insan sağlığı açısından son derece toksik bir ağır metaldir. Bu tez çalışmasında çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbent ile bir ağır metal iyonu olan kurşunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorbentin adsorpsiyon öncesi ve sonrası karakterizasyonu FTIR, SEM, EDS, XRD ile gerçekleştirilmiştir. Kurşun adsorpsiyonuna etki eden parametrelerden başlangıç kurşun konsantrasyonu, süre, sıcaklık, adsorbent miktarı ve pH kesikli deneylerle çalışılmış ve adsorpsiyon verimleri Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi sonuçlarıyla hesaplanmıştır. 25 ppm kurşun iyonu içeren çözelti için optimum pH 5, en uygun sıcaklık 25 °C, adsorbent miktarı 0,25 g ve süre bir saat olarak belirlenmiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerinin Cevap Yüzey Yöntemiyle (RSM) çoklu optimizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla Box-Behnken deney tasarımı yapılmıştır. ANOVA destekli Design Expert programı kullanılarak adsorpsiyon işlemini ifade eden yüzeyin indirgenmiş kübik modele uyduğu istatistiksel olarak doğrulanmıştır. Parametrelerin adsorpsiyon üzerindeki ortak etkileri belirlenmiş ve istenilen koşullarda gerçekleşecek kurşun giderimlerini ek deney gereksinimi olmadan öngörecek eşitlik elde edilmiştir. Çoklu optimizasyon sonucu 480,7 ppm başlangıç konsantrasyonu, pH 8 ve 25 °C için verim % 79,7'ye ulaşmıştır. Kurşun içeren atık sularda kadmiyum iyonu da birlikte bulunduğu için adsorbentin kurşun ve kadmiyum içeren sulu çözeltideki seçiciliği incelenmiştir. Adsorpsiyonun başlangıç konsantrasyonu fazla olan metal iyonu lehine olduğu bulunmuş ve iki iyonun konsantrasyonu eşitken elektronegativitenin etkisiyle kurşun daha fazla adsorplanmıştır. Kurşunun desorpsiyonu pH=2 olan HCl ortamında çalışılmıştır. Desorpsiyon sonuçları adsorpsiyon işleminin yüksek oranda kimyasal düşük oranda fiziksel olduğunu ve sadece fiziksel kısmının desorplandığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: polikarboksilat, çapraz bağ, adsorpsiyon, kurşun, Cevap Yüzey yöntemi

2020, 88 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

OPTIMIZATION OF LEAD (II) ADSORPTION ONTO CROSSLINKED POLYCARBOXYLATE BASED ADSORBENT BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Rukiye TAŞDEMİR

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. S. Gamze ERZENİN

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sibel YİĞİTARSLAN

Lead is a heavy metal that must be removed from waste water which is highly toxic to the environment and human health. In this thesis, the adsorption of a heavy metal ion lead and crosslinked polycarboxylate based adsorbent was investigated. Characterization of adsorbent before and after adsorption was carried out by FTIR, SEM, EDS, XRD. The initial lead concentration, time, temperature, amount of adsorbent and pH were determined by batch experiments. Optimum pH 5, optimum temperature 25 ° C, adsorbent amount 0.25 g and time as an hour for solution containing 25 ppm lead ion. Multiple optimization of initial lead concentration, pH and temperature parameters was studied by Response Surface Methodology (RSM). For this purpose, Box-Behnken experiment design was carried out. Using ANOVA supported Design Expert program, it was statistically confirmed that the surface representing the adsorption process conforms to the reduced cubic model. The common effects of the parameters on the adsorption were determined and the equation was obtained to predict lead removal under the desired conditions without the need for additional experiments. Multiple optimization results yielded an initial concentration of 480.7 ppm, a yield of 79.7 % for pH 8 and 25 ° C. Since cadmium ion was also present in lead-containing wastewater, the selectivity of adsorbent in lead and cadmium-containing aqueous solution was investigated. Adsorption was found to be in favor of metal ions with higher initial concentration and lead was adsorbed more by the effect of electronegativity when the concentration of two ions was equal. Desorption of lead was studied in HCl medium with pH = 2. Desorption results show that the adsorption process is highly chemical, low physical and only the physical part of it is desorbed.

Keywords: polycarboxylate, cross-link, adsorption, lead, Response Surface Methodology

2020, 88 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde bana yardımcı olan, yönlendirmeleriyle karşılaştığım problemleri çözmeme sağlayan, bilgi ve tecrübeleriyle desteklerini esirgemeyen değerli Danışman Hocalarım Dr. Sıddıka Gamze ERZENGİN ve Dr. Sibel YİĞİTARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Araştırmanın yürütülmesinde maddi ve manevi desteklerinden dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü bölüm başkanımız, değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Analiz işlemlerindeki katkılarından dolayı Yenilikçi Teknolojiler Eğitim ve Araştırma Merkezi personellerine teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında bana destek olan aileme ve sevgili eşim Turgay TAŞDEMİR'e teşekkür eder, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Rukiye TAŞDEMİR
ISPARTA, 2020

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri	14
Şekil 1.2. Box-Behnken dizaynı.....	18
Şekil 1.3. Üç boyutlu cevap yüzeyi (a) ve kontur grafiği çizimi (b).....	19
Şekil 3.1. Polimer hazırlamada kullanılan deney düzeneği	27
Şekil 3.2. Kuru ve öğütülmüş polikarboksilat esaslı polimer adsorbent.....	28
Şekil 3.3. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü çalkalamalı su banyosu	30
Şekil 4.1. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin kimyasal yapısı.....	36
Şekil 4.2. Adsorpsiyon veriminin başlangıç kurşun (II) konsantrasyonu ile değişimi	37
Şekil 4.3. Adsorpsiyon veriminin süre ile değişimi	39
Şekil 4.4. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık ile değişimi	41
Şekil 4.5. Adsorpsiyon veriminin adsorbent miktarı ile değişimi.....	43
Şekil 4.6. Adsorpsiyon veriminin pH ile değişimi.....	45
Şekil 4.7. Adsorpsiyon öncesi (A) ve sonrası (B) adsorbentin FTIR spektrumları	47
Şekil 4.8. Adsorbentin adsorpsiyon öncesi 30 µm (A), 5 µm (B) ve sonrası 30 µm (C), 5 µm (D) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) mikrografları.....	49
Şekil 4.9. Adsorpsiyon öncesi adsorbentin EDS spektrumu.....	50
Şekil 4.10. Adsorpsiyon sonrası elde edilen SEM görüntüsünde beyaz partikül üzerinden seçilen bölgeye ait EDS spektrumu.....	51
Şekil 4.11. Adsorpsiyon sonrası elde edilen SEM görüntüsünde adsorbent üzerinden seçilen bölgeye ait EDS spektrumu.....	51
Şekil 4.12. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin XRD kırınım profilleri	52
Şekil 4.13. Adsorpsiyon sonrası adsorbentin XRD kırınım profilinde kurşun eşleşmeleri.....	54
Şekil 4.14. Desorpsiyon sonuçları.....	55
Şekil 4.15. Öngörülen model ve gerçek modelin uyumu için elde edilen grafik	61
Şekil 4.16. Seçilen çözüm için rampa grafiği	64
Şekil 4.17. Başlangıç konsantrasyonu ve pH için elde edilen cevap yüzeyi ve kontur grafiği.....	65
Şekil 4.18. Sıcaklık ve pH için elde edilen cevap yüzeyi ve kontur grafiği	66
Şekil 4.19. Sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu için elde edilen cevap yüzeyi ve kontur grafiği	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Kurşun ve bazı diğer metallerin fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 1.2. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 3.1. Polimer adsorbent üretiminde kullanılan maddeler	28
Çizelge 3.2. Klasik tekli optimizasyonda çalışılan parametreler ve değerleri	31
Çizelge 3.3. Bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeleri	32
Çizelge 3.4. Box-Behnken dizaynında kullanılan deneysel tasarım	32
Çizelge 3.5. Optimizasyonda cevap ve parametreler için programda seçilen değerler.....	33
Çizelge 3.6. Program parametreleri ve uygunluk değerleri	34
Çizelge 3.7. İyon seçiciliği için çalışılan deney koşulları.....	35
Çizelge 4.1. Adsorpsiyon öncesi EDS spektrumuna ait elementel bileşim	50
Çizelge 4.2. Şekil 4.11.'deki EDS spektrumuna ait elementel bileşim.....	52
Çizelge 4.3. Parametrelerin çalışılan değerleriyle elde edilen adsorpsiyon verimleri	57
Çizelge 4.4. Cevap 1 üzerinde modellerin bireysel etkisini gösteren ANOVA tablosu	58
Çizelge 4.5. İndirgenmiş kübik model için ANOVA sonuçları	60
Çizelge 4.6. Seçilen model için istatistiksel program parametreleri ve değerleri.....	61
Çizelge 4.7. Parametreler için hesaplanan katsayıların değerleri	62
Çizelge 4.8. İndirgenmiş kübik model için elde edilen çözümler.....	63
Çizelge 4.9. Kurşun ve kadmiyum ortamında adsorpsiyon sonuçları.....	68
Çizelge A.1. Desorpsiyon deneylerinin sonuçları.....	84
Çizelge A.2. İndirgenmiş kübik modele ait çözümler.....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)
cal	Kalori
C_e	Denge anındaki çözelti derişimi (mg/l)
cm	Santimetre
C_o	Başlangıç çözelti derişimi (mg/l)
C_t	t anındaki çözelti derişimi (mg/l)
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
J/kJ	Joule/kilo Joule
K	Kelvin
KBr	Potasyum bromür
kg	Kilogram
l	Litre
m	Metre
m^2	Metrekare
M	Molarite
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
pH	Asitlik-bazlık derecesi
q_e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_m	Adsorpsiyon kapasitesi
R^2	Regresyon katsayısı
S	Saniye
SEM	Scanning Electron Microscope / Taramalı Elektron Mikroskobu
V	Hacim
XRD	X-Ray Diffractometer / X Işını Difraktometresi
μm	Mikrometre
ΔH°	Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔG°	Standart Gibbs Enerji değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Standart Serbest Entropi değişimi (kJ/mol.K)

1. GİRİŞ

Ağır metaller, büyük atom kütlelerine ve yüksek yoğunluklara sahip elementlerdir. Metal kaplama, pil üretimi, gübre, kağıt endüstrisi, madencilik ve böcek ilaçları gibi çeşitli sektörlerin atık sularından doğrudan veya dolaylı olarak çevreye deşarj edilmektedirler. Ağır metal iyonları, toksik ve/veya kanserojen olup diğer organik atıklar gibi biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda birikir (Fu ve Wang, 2011). Endüstriyel atık sularda yer alan çevre için zararlı ağır metallere başlıcaları; çinko, bakır, nikel, cıva, arsenik, kadmiyum, kurşun ve kromdur (Argun vd., 2007).

Ağır metaller ve organik bileşiklerden kaynaklı su kirliliği ciddi bir çevresel sorundur. Çevre ve insan sağlığı açısından zararlı etkilere sahip ağır metallere biri olan kurşun özellikle pil üretimi, metal kaplama, boya, baskı, mühimmat, tetraetil kurşun üretimi, cam ve seramik endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerde üretilmekte ve kullanılmaktadır (Amer vd., 2010). Kurşun birikimli etkisi sebebiyle zehirlenme, karaciğer ve beyinde hasar, böbrek rahatsızlıkları, merkezi sinir sistemi zararı ve davranışsal bozukluklar gibi birçok sağlık problemine yol açmaktadır. Kurşunun çevre ve insan sağlığı açısından bilinen zararları atık sularda bulunmasına belli sınırlamalar getirilmesini zorunlu kılmıştır (Yan vd., 2011).

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için çözücü ekstraksiyonu, membran ayırma, kimyasal çökeltme, ters ozmoz, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi ve kimyasal indirgeme gibi çeşitli ayırma yöntemleri yaygınlıkla kullanılmaktadır (Chen vd., 2008). Yöntem seçimi, atık suyun yapısına, içindeki ağır metallerin başlangıç konsantrasyonuna, yöntemin ayırma etkinliğine, sermaye, bakım ve işletme maliyetlerine, çevre etkisine, teknik uygulanabilirlik, güvenilirlik ve esnekliğine göre değişebilir. Adsorpsiyon, ayrılmak istenen maddenin adsorbent üzerindeki aktif alanlara fiziksel veya kimyasal olarak aktarıldığı bir ayırma yöntemidir. Adsorpsiyon işlemin basitliği, tasarımda esneklik, yüksek ayırma verimi ve adsorbentlerin rejenerasyonu ile daha avantajlıdır. Diğer teknikler büyük miktarda çamur oluşumu, düşük verim, malzeme ve ekipman maliyeti, hassas çalışma koşulları gibi dezavantajlara sahiptir (Fu ve Wang, 2011).

Yüksek yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, fonksiyonel gruplar ve adsorbentin polaritesi adsorpsiyonun etkinliğini belirleyen adsorbente ait özelliklerdendir. Adsorplama gücü yüksek bazı maddeler; aktif karbon, kömürler, kil mineralleri, zeolitler, metal filizleri, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitleri, karbon nanotüpler şeklinde sıralanabilir (Yang vd., 2003). Montmorillonit, üç değerlikli ve tetravalent metal fosfatlar, çeşitli atık maddeler, biyosorbentler, polimer bazlı adsorbentler, metal organik çerçeveler ve polimer-inorganik hibrit adsorbentler dahil adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılmışlardır. Ancak, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği ile yenilikçi ve gelecek vaat eden düşük maliyetli adsorbent geliştirme çabaları devam etmektedir (Li vd., 2002).

Bu tez çalışmasında, literatürden farklı olarak polikarboksilat esaslı çapraz bağlı yeni bir adsorbent sentezlenerek, karakterizasyonu yapılmış ve söz konusu adsorbentin kurşun adsorplama verimi incelenmiştir. Ayrıca, insan ve çevre için zararlı ağır metal iyonlarından biri olan kurşun iyonlarının adsorbent yüzeyinden desorpsiyonu da araştırılmıştır. Çalışmada, Cevap Yüzey Yöntemiyle adsorpsiyon sisteminin klasik tekli optimizasyon sonucu seçilen parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır. Bununla beraber, kurşun iyonuyla birlikte kadmiyum iyonu içeren çözeltilerden seçimli iyon adsorpsiyonu da incelenmiştir.

1.1. Kurşun

Kurşun periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan doğal oluşumlu bir ağır metal elementidir. Taze dökülmüş kurşun gümüş renginde olup yüzeydeki havanın oksidasyon etkisiyle mavimsi gri bir renk alır. Kurşun elektrik ve ısıyı iletir, donuk olmasına rağmen metalik bir parlaklığa ve diğer birçok metale kıyasla yüksek bir yoğunluğa sahiptir. Erime noktasının düşük olması sebebiyle döküm sırasında birleştirilmesi kolay olup dövülebilirlik ve korozyon dayanımı iyidir. Yüksek yoğunluğu sayesinde X ve gama ışınlarını zayıflatır (Thornton vd., 2001). Kurşunun ve bazı diğer metallerin fiziksel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Kurşun ve bazı diğer metallerin fiziksel özellikleri (Thornton vd., 2001)

Fiziksel özellik	Pb	Cu	Fe	Al	Zn	Sn
Yoğunluk (g/cm ³)	11.34	8.96	7.87	2.70	7.14	7.3
Erime Noktası (°C)	327.5	1084	1536	660	419.5	231.9
Kaynama Noktası (°C)	1750	2560	2860	2520	911	2270
Atom numarası	82	29	26	13	30	50
Atom kütlesi (g/mol)	207.19	63.54	55.85	26.98	65.37	118.69
Ortalama ısı kapasitesi (100°C'de)(J/kg. K)	129.8	386	456	917	394	226
Isıl iletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	34.9	397	78.2	238	119.5	73.2
Isıl genişleme katsayısı (0-100°C) (10 ⁻⁶).K ⁻¹	29.0	17.0	12.1	23.5	31	23.5
Elektriksel iletkenlik (20°C), (μ, ohm-cm)	20.6	1.69	10.1	2.67	5.96	12.6

Son katmanında dört yalnız elektronu bulunmasına rağmen kurşun son iki elektronu kolay iyonize olabildiği için bileşiklerinde +2 değerlik alır. Kurşun tetra etil veya tetrametil kurşun gibi kararlı bileşiklerinde doğrudan karbona bağlanır. Bu bileşikler renksiz sıvılar olup kaynama noktaları sırasıyla 110 °C ve 200 °C'dir. Çinko ve gümüş içeren sülfür minerali galen (PbS) kurşunun en sık rastlanan cevherlerindedir. Serüzit (PbCO₃) ve anglezit (PbSO₄) gibi cevherleri de çıkarılmaktadır (Lenntech, 2019).

1.1.1. Kurşunun tarihi, bulunuşu ve kullanımı

Kurşun yer kabuğunda az miktarda bulunmasına rağmen yaygın olarak kullanılan eski metallere aittir. Eski kurşun örneklerinin birçoğu bozulmadan bugüne kadar ulaşmıştır. M.Ö. 3000 yılına ait en eski kurşun örneğine tarihi Abydos şehrinin Dardanelles bölgesinde rastlanmıştır. Ayrıca Mısır'da kurşun lehim tarihi kurşun borularda ve çeşitli alanlarda kullanılmıştır (MTA, 1975). M.Ö. 2000'de Çin bölgesinde madeni para yapımında da kurşun kullanılmıştır. (Lenntech, 2019).

M.S. birinci yüzyılda, Roma'da kurşun üretiminin yılda yaklaşık 80.000 ton olduğuna inanılmaktadır. Yakın zamanlara kadar yaygın olarak kullanılan kurşun borular korozyona karşı dayanıklı olsa da kurşun zehirlenmesine yol açmıştır. Ortaçağ'da, Avrupa'nın bazı bölgelerinde ise kurşun yangına dayanıklılığı nedeniyle çatı malzemesi olarak kullanılmıştır. Korozyona dayanıklılığı nedeniyle gemi

gövdelerinde kurşunu koruyucu bir kaplama olarak ilk kez Yunanlılar kullanmıştır. Kurşun yüksek yoğunluğu nedeniyle mermiler için ideal bir malzeme olarak kabul edilmiş ve 17. yüzyıl ortalarında üretilmeye başlanmıştır. Kalay ve kurşun alaşımı daha sonraki zamanlarda özellikle kupa, tabak ve çatal bıçak takımı yapımında kullanılmıştır (Street ve Alexander, 1944).

1.1.2. Kurşun kirliliği ve etkileri

Yumuşaklık, dövülebilirlik, süneklik, zayıf iletkenlik ve korozyona direnç gibi önemli özelliklerine rağmen kurşun tehlikeli bir kimyasaldır. Biyolojik olarak parçalanamaz ve çevrede birikmektedir (An vd., 2001). Pil üretimi, asit metal kaplama, mühimmat, tetraetil kurşun üretimi, seramik ve cam endüstrisi, baskı, boya ve diğer endüstriler, radyasyon kalkanı, inşaat endüstrisi ve böcek ilaçları gibi faaliyetler başlıca kurşun kaynaklarıdır (Li vd., 2002). İnsan kurşun maruziyeti ise kurşunlu benzin, kurşunun eritme ve yakma prosesleri, kurşun esaslı boya ve tebeşirleme, çömlekçilik, tekne yapımı, lehim ve pirinç bağlantı parçaları, kurşun içeren borular, akü geri dönüşümü, ızgaralar, pigmentler, baskıcılık ve endüstriyel işlemler gibi çeşitli uygulamalardan kaynaklanmaktadır (Payne ve Abdel-Fattah, 2005).

Kurşun, vücuttaki neredeyse bütün organları etkilemektedir. Sinir sistemi çocuklarda ve yetişkinlerde kurşundan en fazla etkilenen sistemdir. Çocuklarda kurşun maruziyeti iç ve dış dokuların yumuşaklığı sebebiyle yetişkinlerden daha tehlikelidir. Bu maruziyet sonucu çocuklarda davranış sorunları, öğrenme eksiklikleri ve düşük IQ seviyeleri oluşabilmektedir. Yetişkinlerde uzun süre maruziyet, sinir sisteminin performansının düşmesine neden olabilir (Zhang vd., 2012).

Uzun süre kurşuna maruz kalmanın yaşlı ve orta yaşlılarda anemiye ve kan basıncının artmasına neden olduğu bildirilmiştir. Yüksek kurşun maruziyetinin yetişkinlerde ve çocuklarda beyin ve böbreklere ciddi hasar verdiği tespit edilmiştir ve ölümle sonuçlanabilmektedir. Bunun yanı sıra hamile kadınlarda düşük yapma tehlikesi oluşabilir. Yüksek kurşun maruziyeti sonucunda kurşun zehirlenmesi oluşabilmektedir. Kurşun zehirlenmesinin ise böbrek hasarına, sinirsel bozukluklara, karaciğer ve beyin hasarına, gastrointestinal problemlere ve davranış bozukluklarına neden olduğu bilinmektedir (Kabbashi vd., 2009).

1.2. Kadmiyum

Kadmiyum (Cd) periyodik cetvelde 2B grubunda yer alan yumuşak, bükülerek şekil verilebilen gümüş gibi parlak renkli bir metaldir. Kadmiyum geniş yayılım gösteren bir çevresel kirletici olup, çeşitli organlardaki toksisitesi ile bilinmektedir. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.2’de yer almaktadır (Gemici, 2016).

Çizelge 1.2. Kadmiyum elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Gemici, 2016)

Parametre	Özellik
Atom Numarası	48
Yoğunluk	8.65 g/cm ³
Erime Noktası	320.9 °C
Kaynama Noktası	765 °C
Spesifik Isısı	0.055 cal/g.°C
Buharlaşma Gizli Isısı	286.4 cal/g
Erime Gizli Isısı	13.2 cal/g
Atomlaşma Entalpisi	112 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	100 kJ/mol
Erime Gizli Isısı	13.2 cal/g

Kadmiyum bileşiklerinde +2 ve +1 değerlikli olur. Kadmiyum +1 değerlikli bileşikleri çok kararsızdır. Kadmiyumun en önemli bileşikleri oksijenli, halojenli ve kükürtlü olanlardır.

1.2.1. Kadmiyumun tarihi, bulunuşu ve kullanımı

Kadmiyum 1817’de Almanya’da Friedrich Strohmeyer tarafından çinko karbonat (kalamın) içerisinde keşfedilmiştir (Maciel vd., 2003). Çevre sorunu oluşturan maddelerin en önemlilerinden biri olan kadmiyumun atmosfere yayılmasında çeşitli endüstriyel uygulamalar önemli rol oynamaktadır. Başlıca kadmiyum uygulamaları; kurşun ve çinko rafinerileri, petrokimya ve çelik endüstrisi, gübre, insektisit ve antiparazitik ürünlerinin üretimi, plastik renklendirme ve fotoğrafçılık işlemleri, kurşun, bakır, gümüş ve alüminyum alaşımlarının üretimi, motorlu araç ve uçak

endüstrileri ve metal kaplama sanayileridir. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı ise nikel-kadmiyum, gümüş-kadmiyum ve civa-kadmiyum pilleridir (Gemici, 2016).

1.2.2. Kadmiyum kirliliği ve etkileri

Kadmiyum maruziyeti, yeme, içme ve teneffüs etme yoluyla ortaya çıkabilir. Diğer ağır metallerde olduğu gibi kadmiyum da neredeyse tüm sistemler üzerinde toksik etkiye sahiptir. Kadmiyum toksisitesinde en fazla etkilenen organlar, böbrekler ve akciğerlerdir. Kadmiyum böbreklerde dokuya zarar verebilir ve hipertansiyon meydana getirebilir. Bununla beraber böbrek taşlarının büyümesine de neden olabilir (Sağlam, 2002). Ayrıca kadmiyumun bazı bağışıklık fonksiyonlarını azalttığı bilinmektedir. Kadmiyumun akut veya kronik maruziyeti aynı zamanda osteoporoz, testis dokusu ve kırmızı kan hücrelerinin tahrip olmasına neden olmaktadır. Bazı enzimlerdeki çinko ile yer değiştirmesi sonucu enzimin stereo yapısını değiştirebilir ve katalitik aktivitesini bozabilir (Mahmud vd., 2016).

1.3. Kurşun, Kadmiyum Limitleri ve Uzaklaştırma Yöntemleri

Son yıllarda ağır metaller çevre ve sağlık açısından ciddi kirleticiler olarak kamuoyu için çözülmesi gereken konular arasında dikkat çekmektedir (Lugo-Lugo vd., 2009). Esnekliği, birikimi, biyolojik olarak parçalanamaması ve dayanıklılığı nedeniyle ağır metal kirliliği büyük bir çevresel endişe sebebidir. Ağır metaller sularda toksik hidratlı iyonlara dönüşebilir ve enzimatik olarak emilimi daha hızlı gerçekleşir. Sudaki kirliliği sınırlamak için, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), ağır metallerin çevreye deşarjı için kabul edilebilir deşarj limitleri belirlemiştir (Li vd., 2005). Kurşun ve kadmiyum da bu ağır metaller arasında en tehlikeli olanlardır. Dünya sağlık örgütünün (WHO) kurşun metali için belirlediği limit değer 0,05 mg/l'dir (Soltani vd., 2014). Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme suyu standartlarına göre, izin verilen kurşun miktarı 0,05 mg/l'dir, ancak 0,02 mg/l seviyesi önerilmiştir ve incelenmektedir (Bhat vd., 2015). EPA tarafından kadmiyum iyonu için güvenli içme suyu limiti olarak 0,005 mg/l seviyesi önerilmiştir (Mahmud vd., 2016). Bu nedenle başta kurşun ve kadmiyum olmak üzere ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ağır metallerin çevresel kaynaklardan uzaklaştırılması için çeşitli ayırma teknolojileri kullanılmaktadır. Kurşun ve kadmiyum gibi ağır metal iyonlarının giderimi için kullanılan başlıca uygulamalar; iyon değişimi, koagölasyon ve flokülasyon, yüzdürme, kimyasal çöktürme, ters ozmoz, adsorpsiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal arıtma işlemleridir (Yao vd., 2014).

1.3.1. Koagölasyon ve flokülasyon

Koagölasyon (pıhtılaşma) ağır metallerin karbonat, sülfür ve hidroksit gibi çözünlüğü daha düşük bileşikler oluşturmak için çöktürülmesi yöntemidir. Yoğunluğu arttırmak ve kolloidleri uzaklaştırmak için koagölasyon yöntemi uygulanır. Koagölasyonun etkinliği, koagölant tipine, miktarına, pH'a, sıcaklığa, alkaliniteye ve karıştırma koşullarına bağlı olarak değişir. Flokülasyon (topaklaşma), polimerlerin topaklar arasında köprü oluşturma ve parçacıkları büyük topaklara bağlama işlemidir (Fu ve Wang, 2011). Asılı kalan tanecikler daha büyük parçalar halinde topak oluşturduğunda süzme ya da yüzdürme ile ayrılması kolaylaşır.

1.3.2. İyon değişimi

İyon değişimi, metal iyonlarının bir diğerleriyle değiştirilmesi yoluyla gerçekteşen atık su arıtımında kullanılan yüksek verimli bir ayırma işlemidir (Motsa vd., 2011). Koagölasyon ile karşılaştırıldığında, iyon değişiminde çamur üretimi daha düşüktür. İyon değişiminde iyon değiştirici reçinelerle metallerin geri kazanımı ya da uzaklaştırılması sağlanır. Reçineler, işlevsel grupların reçine yapısına kovalent bağ ile katılan ve yapılarıdaki boşlukların etkisiyle iyonların uygun şekilde yer değiştirmesine izin veren çapraz bağlı polimerlerdir. Katyon ve anyon değişim reçineleri olmak üzere iki çeşittir. Anyonik değişim, anyon değiştirici reçinelerle; kation değişimi kation değiştirici reçinelerle gerçekteşirilir. İyon değiştirici reçinenin kimyasal reaktifler kullanılarak rejenerasyonu sonucu ikincil kirletici oluşumu bu işlemin en önemli dezavantajlarından biridir. Atık su arıtımı için endüstriyel olarak büyük ölçekte kullanılamaması ve yüksek işletme maliyeti diğer dezavantajlarıdır (Kang vd., 2004).

1.3.3. Yüzdürme

Yüzdürme işlemi, ağır metallerin atık sudaki küçük kabarcıklara yapışarak sudan ayrıldığı katı-sıvı ayırma teknolojisidir. Üst tarafta asılı kalan kabarcıklar ile hidrofobik maddeler uzaklaştırılabilir. Atık su arıtımı için çamur oluşumunun düşük olması ve yüksek verim sağlaması sebebiyle büyük bir potansiyele sahiptir. Fiziksel ve kimyasal yapısı değişkenlik gösteren bileşikler için en uygun yöntemlerdendir. Yüzdürme ile ayırma işleminin verimi kabarcık büyüklüğü, kabarcık hızı ve oluşum sıklığı gibi parametrelere bağlıdır. Ancak, yüzdürme işleminde işletme ve bakım maliyeti yüksektir (Barakat, 2011).

1.3.4. Membran filtrasyonu

Ağır metallerin atık sulardan ayrımında kullanılan basınçlı ayırma işlemidir. Membran filtrasyonu, partikül büyüklüğü, çözelti derişimi, pH ve uygulanan basınca göre farklılaşır. Membranlar, atık sulardan metal giderme özelliğine sahip gözenekli malzemelerden üretilir. Zarın yapısı çeşitli kimyasallarla modifiye edilerek filtrasyon mekanizması uyarılabilir. Membranın yapıldığı malzeme seramik ya da polimer olabilir. Polimerler, kimyasal dayanıklılığı sebebiyle endüstriyel atık sularda yaygınlıkla kullanılmaktadır ve ağır metallerle etkileşimleri yüksektir. Başlıca ticari membran malzemesi olarak kullanılan polimerler; polietilen, poliviniliden florür ve polipropilendir. Seramik malzemeler ise yapıları dolayısıyla maliyetli olup kimyasal olarak dayanıksızdır. Membran geçirgenliği membran gözenek boyutu ile ilgili bir özelliktir (Bruggen vd., 2003). Metal yapısına göre mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi basınçlı membran filtrasyon işlemleri kullanılmaktadır.

Ters osmoz teknolojisi, bilinen en hassas membran filtrasyonu teknolojisidir. Ters osmozda çözünmüş maddenin ayrılması için yalnızca suyu geçiren yarı geçirgen özellikte bir membran kullanılır. Ters osmoz ile ayırma verimi membran malzemesine, pH, sıcaklık, basınç ve membranın tıkanma özelliklerine bağlıdır. Membranın kirlenmesini azaltmak için bazı maddeler için ön işlem gerekebilir (Gunatilake, 2015). Bu bağlamda ultrafiltrasyon gibi birçok yöntem ön işlem olarak kullanılabilir. Organik

maddelerin, metallerin ve besinsel kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için ters osmoz kullanılabilir.

Membran filtrasyonu, verimliliği, kolaylığı ve daha az yer gereksinimi nedeniyle umut verici bir ayırma tekniğidir. Ancak membran proseslerinde ayırmadan sonra oluşan atığın bertaraf problemi, yüksek sermaye giderleri, membranın tıkanma riski ve yenilenme ihtiyacı gibi dezavantajları da vardır (Nghah ve Fatinathan, 2010).

1.3.5. Kimyasal çöktürme

Çeşitli endüstrilerde kullanılan ucuz ve etkili bir tekniktir. Metal çökeltisi oluşturmak için pH'ı değiştiren ve ortama çökeltilinin çözelti içinde çözünmesine izin vermeyen kimyasallar eklenir. Bu bağlamda çok fazla kimyasal gerekebilir. Genellikle, ağır metal içeren atık sulara uygulanmaktadır ancak düşük derişimlerde tercih edilmez ve aşırı miktarda çamur üretilebilir. Ayrıca oluşan çökeltiler için filtrasyon ve sedimentasyon uygulanması gerekebilir. Basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle, genellikle endüstriyel ölçekli uygulamalarda kullanımı yaygındır (Barakat, 2011).

1.3.6. Elektrokimyasal arıtma

Elektrokimyasal arıtma, ağır metallerin atık sudan ayrılmasında gelişmiş çok yönlü bir ayırma işlemidir. Bu yöntem için elektrokimyasal reaktörler kullanılır. Reaktördeki elektrotlar, elektronları değiştirerek kirletici maddenin uzaklaştırılmasını sağlar. Elektrokimyasal reaktörün etkinliği; elektrot malzemesi, akım yoğunluğu ve atık su bileşimi gibi parametrelere bağlıdır. Yan ürünleri serbest bırakmayan çeşitli kirleticiler için oldukça uygun bir yöntemdir. Bunun yanı sıra yüksek bakım giderleri ve elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Elektrot malzemesinin kısa ömürlü olması, düşük kütle aktarım hızı, işlem sırasında sıcaklık artışı diğer dezavantajlarıdır (Zhang vd., 2013). Elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrodpozisyon gibi elektrokimyasal işlemler mevcuttur.

1.3.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan madde içerisinde çözülmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey fazında gerçekleşen yüzeyde tutunma işlemidir. Adsorbent yüzeyine tutunmuş iyonların adsorbat çözeltisine transferiyle gerçekleşen ters işlemi ise desorpsiyon olarak adlandırılır. Günümüzde adsorpsiyon, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik temel işlemde önem taşımaktadır ve yaygınlıkla kullanılmaktadır. Diğer yöntemlere kıyasla adsorpsiyon; maliyet etkinliği, basitliği adsorbentlerin tekrar kullanılma potansiyeli ve ikincil kirliliğin olmaması nedeniyle en uygun olan prosestir (Sönmezay vd., 2012).

1.4. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması

Adsorpsiyon ağır metallerin atık sulardan giderimi için yaygınlıkla kullanılan yüksek verim sağlayan bir yöntemdir.

1.4.1. Adsorpsiyon işlemi ve mekanizması

Adsorpsiyon işlemi iyonların, atomların veya moleküllerin sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüzü gibi iki faz ara yüzeyine tutunmasını içeren bir kütle aktarım işlemidir. Adsorplanan maddeler tutundukları madde yüzeyinde bir film oluşturur ve bu film adsorbat olarak adlandırılır. Tutundukları maddeye ise adsorbent denir. Adsorbentler ve adsorbatların özellikleri oldukça özeldir ve bileşenlere bağlıdır (Gisi vd., 2016). Adsorbent-adsorbat-atık su üçlü sisteminde adsorpsiyonu kontrol eden ana etkileşim adsorbent ve adsorbat arasındaki afinitedir. Özellikle hidrofobik bileşikler düşük çözünürlüğünün etkisiyle su ortamında adsorbent yüzeyine itilme eğilimindedir (Crini vd., 2019).

Günümüzde adsorpsiyon işlemi, atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması için diğer teknolojilere kıyasla daha etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon işlemi, düşük işletme maliyetiyle iyi bir alternatiftir ve güvenlidir. Kirlenme riski düşük ve ekonomiktir (Badruddoza vd., 2013). Adsorpsiyon işleminde, adsorbent desorpsiyon işlemi ile yeniden oluşturulabilir, çünkü çoğunlukla adsorpsiyon işlemi geri dönüşümlüdür. Adsorbentin rejenerasyonu için malzemeye göre termal rejenerasyon, basınç salınımı

ve elektrokimyasal rejenerasyon gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Adsorbentin rejenerasyonu ve yeniden kullanımı sebebiyle adsorpsiyon çevre dostu bir ayırma tekniğidir.

1.4.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon işlemi fiziksel çekim, kimyasal bağ etkileşimi veya elektrostatik çekim nedeniyle gerçekleşebilir. Bu işlem adsorbent ile adsorbat arasındaki kuvveti göz önüne alarak iki temel sınıfa ayrılabilir: van der Waals kuvvetlerinin aktif olduğu fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimin kimyasal bağ enerjisine dayandığı kimyasal adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu çoğunlukla fiziksel adsorpsiyona dahil edilmektedir.

1.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde arasındaki etkileşim fiziksel bir yapıda ise, işleme fiziksel adsorpsiyon ya da fizisorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorbent yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, zayıf van der Waals kuvvetleridir. Adsorplanan madde ile adsorbent arasında mono-moleküler yüzey veya multimoleküler yüzey oluşabilir (Demir, 2014).

Fizisorpsiyon işlemi, adsorplanan maddenin kritik sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Pek çok madde için, özellikle düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup basınç ve sıcaklık gibi şartların değişmesiyle birlikte ters işlemi olan desorpsiyon meydana gelmektedir (Gisi vd., 2016). Yani adsorplanan madde, adsorbent yüzeyinden ayrılıp tekrar ortama geçebilir.

1.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi (iyonik bağ) ya da elektron paylaşımı (kovalent bağ) gibi kuvvetli kimyasal etkileşimlerle gerçekleşmişse kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adını alır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbentin yüzeyi tek tabaka şeklinde adsorbat ile tamamen kaplanır

ve adsorplama kapasitesi durur. Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan kuvvetli kimyasal bağlardan dolayı tersinmezdir ve yüzeye tutunan adsorbat molekülleri hareketsizdir (Balcı, 2018). Dolayısıyla adsorpsiyon sonunda adsorbent ve adsorbatın geri kazanımları söz konusu değildir (Elmas, 2014).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve birçok adsorpsiyon işleminde bu iki tip adsorpsiyon birlikte gerçekleşebilir (Gisi vd., 2016). Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler (Baral, 2007).

1.4.2.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu ya da iyonik adsorpsiyon, adsorlanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki elektriksel çekim etkisiyle meydana gelmektedir. Zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla ve atom çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanır (Elmas, 2014).

1.4.3. Adsorbentlerin sınıflandırması

Adsorbent madde, mineral, organik veya biyolojik olabilir. Bütün katı maddeler az da olsa adsorplama özelliğine sahiptir. Adsorbent olarak kullanılan katı maddeler çok çeşitli kimyasal formlar ve farklı geometrik yüzey yapılarına sahip olabilir. Katı yüzeyinde bulunan gözenekler por olarak bilinir. Por boyutu adsorbent maddeye göre farklılaşabilir. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin kimyasal karakteri, toplam por hacmi, por boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanına bağlı olarak değişir (Eynur, 2016).

Adsorbentler genellikle beş kategoride sınıflandırılabilir:

- (1) talaş, ahşap, toprak veya boksit gibi doğal malzemeler;
- (2) aktif karbon ve benzeri yapılar, aktif alümina veya silis jeli gibi işlenen doğal malzemeler;

- (3) polimerik reçine, zeolit veya alüminosilikat gibi sentetik maddeler;
- (4) zirai katı atıklar, uçucu kül gibi endüstriyel yan ürünler;
- (5) kitosan, mantar veya bakteri biyokütlesi gibi biyosorbentler (Crini vd., 2019).

Aktif karbon, sıklıkla kullanılan endüstriyel olarak tercih edilen, geleneksel bir adsorbenttir. Aktif karbon, atık suların kaynaklanan kirlenmelerin yanı sıra yer altı suları, göller, nehirler ve rezervuarlar gibi içme suyu kaynaklarından kirlenici maddelerin uzaklaştırılması için de kullanılmaktadır (Agarwal ve Singh, 2017). Ancak kömürden üretilen aktif karbonun pahalı olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır, ucuz ve bol miktarda bulunan fındık kabuğu, üzüm sapı gibi tarımsal atıklardan aktif karbon eldesi için çalışılmaktadır (Anirudhan ve Sreekumari, 2011).

Zeolitler ve kil mineralleri topraktaki önemli inorganik bileşenlerdir. Emme yetenekleri yüksek yüzey alanlarından ve değişim kapasitelerinden dolayı fazladır. Kil minerallerinin yapısındaki negatif yük, kile metal iyonlarını çekme özelliği sağlar (Babel ve Kurniawan, 2003).

Nanomalzemeler, yüksek ve aktif yüzey alanlarından ve fonksiyonel gruplarından dolayı ağır metallerin atık sudan uzaklaştırılması için etkili adsorbentlerdir (Gopalakrishnan vd., 2015). Grafen, iki boyutlu bir yapıya, geniş yüzey alanına ve iyi kimyasal stabiliteye sahip karbon bazlı bir nanomalzemedir. Saf grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi çeşitli formları vardır.

Lifler, pirinç kabuğu, orman yan ürünleri, kitosan ve tarımsal gıda atıkları gibi ölü biyokütlenin yanı sıra canlı bitkiler, mantarlar, algler ve bakteriler biyosorbent olarak literatürde kullanılmaktadır. Biyosorbentler genellikle yüksek afinite, kapasite ve seçicilik ile ucuz filtrasyon imkanı ve bol miktarda bulunması sebebiyle tercih edilmektedirler (Aksu, 2005).

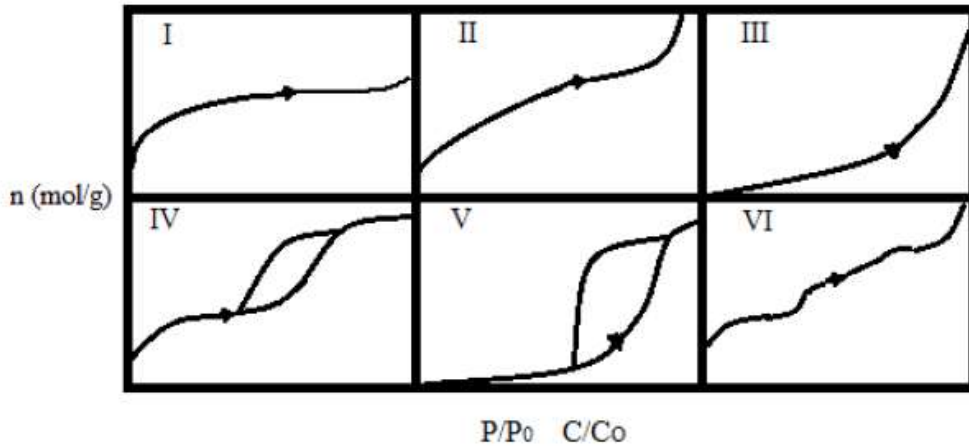
Kirlenici madde giderimi için geleneksel olmayan düşük maliyetli, verimli ve yeşil adsorbentlerin adsorplama özelliklerine dikkat çekilmiştir (Pollard vd., 1992). Polianilin, polietilenamin, poliprol ve kompozitleri gibi polimer esaslı adsorbentler iletkenliği, spesifik yüzey alanı, gözenekli yapıları, düşük maliyeti, sentezi,

rejenerasyonu, işletme, çevresel ve mekanik kararlılığı nedeniyle çeşitli ağır metallerin adsorpsiyonunda ilgi uyandırmıştır.

İz seviyelerindeki kirleticileri ortadan kaldırmak için daha ucuz ve daha etkili adsorbentlerin geliştirilmesi için çalışılmaktadır. Son otuz yılda, atıklardan veya doğal yan ürünlerden üretilen yeni karbonlar, doğal veya sentetik adsorbentler ve biyolojik maddeler veya biyosorbentler dahil olmak üzere yeni malzemeler geliştirilmektedir (Crini vd., 2019).

1.4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, çeşitli arayüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon olaylarını tanımlamak için önemli bir araçtır. İzoterm, sabit sıcaklıktaki adsorbat miktarı ile sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkisidir. Gözenekli bir malzemenin adsorpsiyon mekanizmasını yansıtan altı izoterm tipi Şekil 1.1'de verilmiştir (Özdemir, 2008).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Özdemir, 2008)

Tip I mikro gözenekli katılara aittir. Mikro gözenek boyutu küçüldükçe adsorpsiyon enerjisi artmakta, bağıl basınç ise azalmaktadır. Yatay bir platoya ulaşılması tek tabakalı adsorpsiyonun göstergesidir (Kralik, 2014).

Tip II izotermi tipik olarak düşük basınçlarda tek tabakada, yüksek basınçlarda çoklu tabaka adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşen adsorpsiyonu gösterir. Bu izoterm dağılık, gözeneksiz veya makro gözenekli katılarda gözlenebilir.

Tip III izoterm, adsorbat-adsorbent etkileşiminin, adsorbat-adsorbat etkileşimi ile karşılaştırıldığında küçük olduğu sistemlerde gerçekleşir (Yalçın, 2016).

Tip IV izoterm, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki histerez davranışı ile birlikte kılcal yoğunlaşmaya sahip mezo gözenekli malzemelerin adsorpsiyon davranışını ifade eder.

Tip V izotermi, adsorpsiyonun neredeyse dik orta bölümleri ve genellikle de faz değişiminin meydana gelebileceği mezoporların varlığını gösteren bağıl gaz basınçları civarında bulunan desorpsiyonun neredeyse dik orta bölümleri ile Tip IV eğrilerinden sapmaktadır. Adsorbent-adsorbat etkileşimi zayıftır.

VI tipi izoterm, kademeli olarak çok katmanlı adsorbe olur ve katmanlar düşük sıcaklıklarda daha belirgin hale gelir. Tip VI, çok katmanlı adsorpsiyon ve farklı boyutlarda mezo gözeneklere sahip adsorbentlerden bahseder (Güngör, 2010).

1.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon prosesi için serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonların değeri adsorpsiyon sisteminin tasarımı açısından oldukça önemlidir. Serbest enerji değişimi (ΔG) işlemin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini gösterir (Yılmaz, 2015). ΔG değeri negatif olarak ne kadar küçükse prosesin kendiliğinden gerçekleşme ihtimali de o kadar fazladır.

Entalpi değişimi (ΔH) adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla nasıl değiştiği hakkında bilgi verir. Pozitif ΔH değeri, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla arttığını ifade eder. ΔH değerinin negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve sıcaklıkla azaldığını gösterir. Bununla birlikte adsorplanan maddenin ayrışması ve benzeri faktörler adsorpsiyon sonrası entropi artışına neden olabilmektedir ($\Delta S > 0$).

1.4.6. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon prosesi karmaşık bir sistem olabilmektedir ve birçok parametre adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Laboratuvar uygulamalarında ve endüstriyel sistemlerde adsorbent seçiminde ve seçilen adsorbentle en iyi çalışma koşullarının belirlenmesinde parametrelerin hangisinin ne kadar etkiye sahip olduğunu bilmek önemlidir. Adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler; adsorbentin yapısı, yüzey alanı, adsorbentin boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorbent miktarı, ortam pH'ı, temas süresi ve sıcaklıktır (Kılıç, 2014).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiğinden yüzey alanı arttıkça adsorbentin adsorplama verimi artar. Tanecik boyutunun küçülmesi artan yüzey alanı ile birlikte adsorpsiyonu artırır (Elmas, 2014). Adsorbentin geniş gözenek yapısı adsorbatın adsorbent yüzeyine nüfuzunu kolaylaştırır ve adsorpsiyonu artırır.

Ortam pH'ı, çözelti içinde adsorbent ve adsorbat arasındaki kimyasal davranışı etkilemektedir. Genellikle düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif yüklendiği için negatif yüklü iyonların, yüksek pH değerlerinde ise negatif yüklenen yüzey pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonuna uygun hale gelmektedir (Doğan, 2001). Adsorbent ve adsorbat moleküllerinin aktif olduğu pH aralıklarının belirlenmesi en iyi verimin elde edilmesi açısından önemlidir.

Genellikle sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin adsorbent gözeneklerine sınır tabakasından difüzyon hızı artar. Ayrıca, sıcaklık değişimi adsorpsiyon işleminin denge kapasitesini değiştirebilir. Eğer adsorpsiyon ekzotermikse ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon artar. Adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı ile adsorpsiyon artar (Uslu, 2014). Ancak adsorbentin yapısına göre çok yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunma meydana gelebilir. Nem, adsorbent yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttığı için adsorpsiyonu azaltır (Türkyılmaz, 2011).

1.5. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Optimizasyonu

Adsorpsiyon veriminin adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden hangisine ne kadar bağılı olduğunun bulunabilmesi için optimizasyon yapılır. Adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu için klasik tekli optimizasyon ve modern çoklu optimizasyon yöntemleri yaygınlıkla kullanılmaktadır.

1.5.1. Klasik tekli optimizasyon

Adsorpsiyon parametrelerinin tekli optimizasyonu, bir defada parametrelerden sadece bir tanesinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulmasını içerir. Çok sayıda değişken içeren adsorpsiyon sisteminin tekli optimizasyonla en iyi şartlarının bulunması çok fazla deney gerektiren zaman alıcı bir yöntemdir (Aydın ve Aksoy, 2009). Alternatif olarak kullanımı ise çoklu optimizasyonla birlikte kullanıldığı durumda adsorpsiyonu en çok etkileyen parametrelerin seçilip onlara çoklu optimizasyon uygulanmasını içerir (Şahan ve Öztürk, 2014).

1.5.2. Çoklu optimizasyon

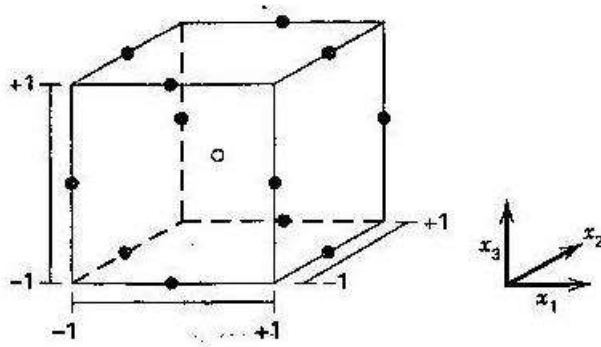
Çoklu optimizasyon yöntemi parametrelerin birkaç tanesinin birlikte değiştirilerek sonuca bileşik etkilerinin değerlendirilmesine dayanır. Çoklu optimizasyon kullanılarak tekli optimizasyondan daha güvenilir ve bir sisteme ait gerçek tepkileri yansıtan sonuçlar elde edilebilir. Birçok parametrenin toplu etkisinin birlikte değerlendirilmesi için çoğunlukla istatistiksel deney tasarım yöntemleri kullanılmaktadır. En önemli ve yaygınlıkla kullanılan deneysel tasarım yöntemlerinden bir tanesi de Cevap Yüzey Yöntemi'dir (Ravikumar vd., 2005).

1.5.2.1. Cevap yüzey yöntemi

Cevap Yüzey Yöntemi (RSM), herhangi bir işlem veya ürün tasarımını, herhangi bir sistemi veya herhangi bir deneyi geliştirmek, iyileştirmek ve optimize etmek için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir koleksiyonudur. Bu metodoloji, özellikle adsorpsiyon işlemini optimize etmek için kimya mühendisliğinde yaygın olarak kullanılır (Goel vd., 2005). Cevap Yüzey Yönteminin en önemli avantajı, çok

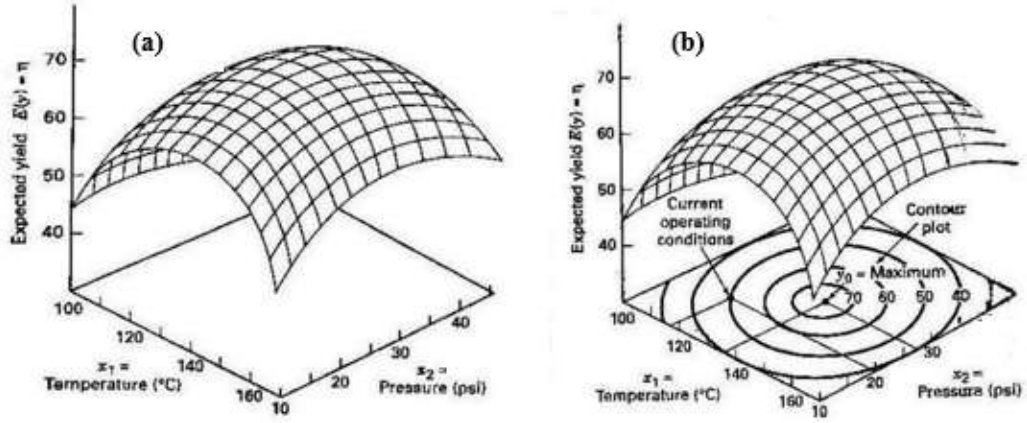
sayıda parametrenin etkisini değerlendirmek için gereken deney sayısını azaltmasıdır (Su vd., 2009). Çok sayıda faktör ve etkileşim içeren sistemlerde Cevap Yüzey Yöntemi istenen cevabı etkileyen faktörlerin araştırılmasında iyi bir araçtır. Sisteme uygun cevap yüzeylerini tanımlayan uygun model denkliği, deneysel çalışma ve istatistiksel analiz sonucu bulunabilir.

Üç seviyeli faktörlerin (bağımsız değişkenlerin) yer aldığı sistemler için model denkliğinde ikinci dereceden terimleri içeren sistemlerin tasarımı için kullanılan yöntemlerden biri de Box-Behnken dizaynidir. Box-Behnken tasarım modeli, değişkenlerin nispeten az kombinasyonuyla karmaşık cevap fonksiyonunu tahmin etmek için yeterli olup sıklıkla tercih edilir. Deney verilerine dayanan polinom denkleminin 10 katsayısını belirlemek için toplamda 15 deney gerekmektedir. Box-Behnken bütün noktaların bir küp üzerinde olduğu Şekil 1.2’de verilen dizayn yöntemidir. Her bir değişkenin alt ve üst sınırları ile kübik bir bölge oluşturulur. Bağımsız değişkenlerden bir nokta merkez seçilir ve dizaynda 0 noktasını temsil eder. Eşit uzaklıktaki noktalar ise +1 ve -1 ile gösterilir. Sistemin döndürülebilir olması için merkez noktasında üç veya beş tane deney gerçekleştirilir. (Duman, 2011).



Şekil 1.2. Box-Behnken dizaynı (Duman, 2011)

Cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirlenen üç parametrenin optimum değerleri merkez nokta olarak seçilir. Box-Behnken dizaynına uygun şekilde belirlenen koşullarda deneyler gerçekleştirildikten sonra modele ait parametrelerin katsayıları en küçük kareler yöntemi ile belirlenir. Bu şekilde elde edilen polinomun doğruluğu istatistiksel analizlerle test edildikten sonra bilgisayar destekli yazılım programı kullanılarak Şekil 1.3 (a) ve (b)’deki gibi cevap yüzeyi ve kontur grafikleri çizilir.



Şekil 1.3. Üç boyutlu cevap yüzeyi (a) ve kontur grafiği çizimi (b) (Türkyılmaz, 2011)

1.6. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Polimer Adsorbent

Son yıllarda polimerler günlük yaşantımızda ve birçok alanda yaygınlıkla kullanılmaktadır. Polimerler yapıtaşı olan monomerlerin kimyasal bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan büyük makromoleküllerdir. Hidroksil, amin, karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplar içeren maddeler ve çift bağ içeren, hetero halkalı bileşikler kullanılarak farklı polimerler elde edilebilir (Uzluk, 2008).

Polimerler kaynaklarına, kimyasal bileşimine, ısı ve çözücüye karşı davranışlarına, fiziksel özelliklerine ve sentez yöntemine göre sınıflandırılabilirler. Polimerin özelliği kimyasal yapısının yanı sıra fiziksel yapısına da bağlıdır. Polimerler molar kütlelerine bağlı olarak katı, yumuşak ve eriyik halde olabilirler. Polimerlerin amorflik ve kristallik hallerinin oranları farklı olabilir. Kristal oranı çok yüksek olan polimerler kristal, amorf oranı çok yüksek olan polimerler ise amorf polimerlerdir.

Çapraz bağlı polimerler mükemmel stabiliteleri nedeniyle önemli mühendislik malzemeleridir. Çapraz bağlı polimerler; sentez, özütlenme, doku mühendisliği, ilaç ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Mane vd., 2015). Mekanik mukavemet, termal kararlılık, camsı geçiş sıcaklığı, şişme, geçirgenlik, sağlamlık ve sertlik gibi polimer özellikleri çapraz bağlama ile önemli ölçüde iyileştirilebilir. Kimyasal, fiziksel ve biyolojik çapraz bağlama olmak üzere üç tür çapraz bağlama tekniği vardır. Kimyasal çapraz bağlama serbest radikal, yoğunlaşma, ultraviyole radyasyonu ile

sağlanabilir (Maitra ve Shukla, 2014). Çapraz bağlı polimerler, akışkan özellik kazanmazlar ve çözücülerde çözünmezler.

Genel olarak polikarboksilat esaslı polimer yapılar, ana zincirinde negatif yüklü karboksilik grupların yan zincirlerinde ise polietilen oksit makromonomerlerin yer aldığı kimyasal yapılardır. Yan zincirleri değişik uzunlukta ve yoğunlukta olmak üzere sentezlenebilmektedir. En yaygın kullanılan polikarboksilatlar; MPEG, poli metakrilik asit ana zinciriyle metoksi polietilen glikol yan zinciri olan çeşididir. Bunun dışında TPEG, izopentenil oksit polietilen glikol eter ve akrilik asit polimerizasyonu ile olan, APEG (α -allil- ω -metoksi polietilen glikol eter) ve akrilik asit monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilen ve VPEG yani vinil gruplarına sahip polietilen glikol gibi polikarboksilatlar vardır (Dizdar, 2018). Polikarboksilatlar çok çeşitli moleküler yapılara sahip olabilmekte ve kolaylıkla modifiye edilebilmektedirler. Omurga ve yan zincirlerin uzunlukları, yan zincirlerin sayısı ve omurgayı oluşturan monomer yapılarının çeşitliliği bakımından birçok çeşidi vardır. Gerçekleştirilen tez çalışmasında, polikarboksilat yapıların anyonik gövdesindeki fonksiyonel grupların kurşun gibi pozitif yüklü iyonlar ile güçlü bir etkileşim sağlayabileceği düşünülerek adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Seki ve Suzuki (1996), kompozit bir biyopolimer adsorbent geliştirerek kurşunun (II) asidik çözeltiden adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Hümik asit ve aljinat jeli içeren biyopolimeri suda hareketsizleştirilerek kuru ağırlıkça % 40 hümik asit ve % 20 aljinik asit içeren adsorbent elde etmişlerdir. Proton ve metal bağlama bölgesi sayısını, aljinik asit ayrışmasını ve kurşun-kompleksleşme sabitlerini belirlemek için bir metal-kompleksleşme modeli uygulamışlardır. Modelin aljinik asit için ayrışmasını ve kurşun-kompleksleşme özelliklerini başarıyla açıkladığını bulmuşlardır.

Ohto vd. (2001), kaliksaren tetrakarboksilik asit emdirilmiş Amberlit XAD-7 karboksilat reçineyi adsorbent olarak kurşun adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Reçine üzerine kurşun iyonun maksimum adsorpsiyon kapasitesini 0,33 mol/kg olarak bulmuşlardır. Çalışmada ayrıca kurşun ve çinko iyonlarının endüstriyel uygulamalar için kolon ayırımını gerçekleştirmişler ve fazla miktarda çinko iyonu ile eser miktarda kurşun iyonunun seçici adsorpsiyonunu sağlamışlardır. Reçinenin kurşun iyonu için adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olmasa da, yüksek kurşun seçiciliği gösterdiğini belirtmişlerdir.

Aşılınmış silikanın ağır metal adsorpsiyonu için kullanılabilirliği daha önce bulunmuştur. Chiron vd. (2003), 20 °C'de aşılınmış silika üzerine kurşun (II) ve bakır (II) adsorpsiyonunun izoterm ve kinetiğini araştırmışlardır. Bunun için ticari bir silikayı N-[3-(trimetoksisilil) propil] etilendiamin türeviyle aşıl原因 olarak kullanmışlardır. Langmuir izotermelerinden aşılınmış silika için Pb (II) ve Cu (II) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,184 mmol/g ve 0,261 mmol/g olup modifiye edilmemiş silikadan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Uygulanan sözde birinci derece, sözde ikinci derece, Langmuir ve ikinci dereceyi içeren dört kinetik modelden en iyi uyumu ikinci derece modelde elde etmişlerdir.

Payne ve Abdel-Fattah (2005), sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonu için farklı adsorbent tiplerinin karşılaştırmalı kullanımını değerlendirmek için kesikli adsorpsiyon kinetiği ve izoterm çalışması yapmışlardır. Aktif karbon ve doğal zeolitlerden klinoptilolit ve kabazit, fajüsit (13X) ve linde tip A (5A) gibi iyi karakterize edilmiş adsorbentleri kullanmışlardır. Kurşun iyon adsorpsiyonu

sıralamasını 13X>kabazit>klinoptilolit>5A>aktif karbon olarak elde etmişlerdir. Aynı zamanda kurşun adsorpsiyonu için pH değişimi, rekabetçi iyon ve sıcaklık etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucu, adsorpsiyon veriminin pH'tan önemli ölçüde etkilendiğini, farklı adsorbentlerin farklı pH aralıklarında daha iyi ayırma sağlayabildiğini belirtmişlerdir. Sıcaklık ve rekabetçi iyon varlığı aktif karbon ve zeolitler için farklı sonuçlar ortaya çıkarmıştır.

Coşkun ve Soykan (2006), akrilamidin (AAM) poli etilen tereftalat (PET) lifleri üzerine aşı kopolimerizasyonu ile reaktif elyafı bir adsorbent hazırlamış ve sulu çözültiden kurşun adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aşılama verimi, pH, adsorpsiyon süresi, başlangıç kurşun konsantrasyonu ve sıcaklığın kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonuna etkilerini incelemişlerdir. Kurşun (II) adsorpsiyonu aşılama verimi, çalkalama süresi, başlangıç kurşun konsantrasyonu ve sıcaklıkla arttığını belirlemişlerdir. pH değişiminin kurşun (II) adsorpsiyonunu önemli şekilde etkilediğini ifade etmişlerdir. Sonuçların Lagergren sözde ikinci dereceden adsorpsiyon mekanizmasına, adsorpsiyon izoterminin ise Langmuir tipine uygun olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon termodinamiğinin ise endotermik ve kendiliğinden olduğunu belirlemişlerdir.

Chen vd. (2008), bakır (II), çinko (II) ve kurşun (II) iyonlarının sulu çözültiden adsorpsiyonunda asetik asit çözültisi ile epiklorohidrinin homojen reaksiyonuyla sentezledikleri çapraz bağlı kitosanı adsorbent olarak kullanmışlardır. Çapraz bağlı kitosanı NMR (Nükleer manyetik rezonans), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve elementel analiz ile karakterize etmişler ve adsorpsiyon kapasitesine pH ve anyon etkisini incelemişlerdir. En yüksek adsorpsiyonu pH 7'de 0,5 mol oranında epiklorohidrin/kitosan ile çapraz bağlanmış kitosan için elde edilmiştir. Sonuç olarak adsorpsiyon dinamiğinin ikinci dereceden kinetik modele, denge izoterminin ise Langmuir izoterm denklemine iyi şekilde uyduğunu ifade etmişlerdir. Üç metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesini (Q_m) sırasıyla $Cu^{+2}>Pb^{+2}>Zn^{+2}$ olarak bulmuşlardır.

Lugo-Lugo vd. (2009), kurşun (II) iyonlarının sulu çözültülerden adsorpsiyonu için doğal, formaldehit ile işlem görmüş ve kopolimer aşılanmış portakal kabuklarının adsorbent olarak kullanımını araştırmışlardır. Kurşun adsorpsiyonu için en iyi pH

değerinin 5 olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon işleminin doğal ve formaldehit ile işlem görmüş biyokütle için oldukça hızlı bir şekilde 10 dakikada ve kopolimer aşılınmış biyokütle için ise 20 dakika içinde sorpsiyon kapasitesinin % 99'una ulaştığını belirlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını spektroskopisi sonuçları ile malzemelerin pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu ve metal adsorpsiyonunun yüzeyde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Formaldehit ile muamele edilen portakal kabuklarının kesikli adsorpsiyonda en yüksek adsorpsiyon hızına ve kapasitesine sahip olduğu sonucunu bildirmişlerdir. FTIR spektroskopisi metallerin yüzeye tutunmasını sağlayan -OH, -COOH ve -NH gruplarının varlığını doğrulamışlardır.

Ngah ve Fatinathan (2010), sentezledikleri kitosan-tripolifosfat (CTPP) boncuklarının karakterizasyonunu yapmışlar ve kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanmışlardır. İlk pH, çalkalama süresi, adsorbent miktarı, farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Deney verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu tek iyon içeren sistemde Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 57,33 ve 26,06 mg/g olarak bulmuşlardır. İki metal iyonunun çalışıldığı sistemde ise kitosan-tripolifosfat boncukların Pb (II) iyonlarına kıyasla Cu (II) iyonlarına daha yüksek seçicilik gösterdiği vurgulamışlardır. Bununla birlikte, ağır metal iyonlarının CTPP taneciklerine adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu bulmuşlardır.

Motsa vd. (2011), polipropilen (PP) ve klinoptilolitten (CLI) oluşan polimer kompoziti, bir reomikserde eriyik karıştırma bileşik tekniği kullanarak hazırlamışlar ve kurşun adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Polimer kompozitin karakterizasyonunu, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS), X-ışını difraktometresi (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile yapmışlardır. Temas süresi, pH, başlangıç kurşun konsantrasyonu, sıcaklık ve ön işlemin kurşun (Pb) adsorpsiyonuna etkisini incelemişlerdir. En iyi pH aralığının 6 ve 8 arasında olduğu durum için kurşun adsorpsiyon verimini % 95 olarak belirlemişlerdir. HCl ve NaCl ile yapılan ön işlemlerde, polimer kompozitlerin adsorpsiyon kapasitesinde küçük değişiklikler meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Zhang vd. (2012), bakır ve kurşun iyonlarının pamuklu protein-poli akrilik asit kopolimer (CP-PAA) hidrojel kompoziti üzerine adsorpsiyonunu tek iyon içeren sistemde incelemişlerdir. Kopolimer bileşimindeki pamuk tohumu proteini içeriğinin hidrojinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlar, başlangıç iyon derişiminin ve pH'ın bakır (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisini çalışmışlardır. Hidrojel kompozitin iki metal iyonu için de uygun bir adsorbent olduğunu rapor etmişlerdir. Bakır (II) ve kurşun (II) için adsorpsiyon dengesi verilerinin Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin ise sözde ikinci dereceden denkleme uyduğunu belirlemişlerdir. Sulu HCl çözeltisi ile desorpsiyon sonrası hidrojinin yeniden üretilip ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilceğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyondan sonra hidrojinin XRD (X Işını difraktometresi), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile karakterizasyonunu yapmışlar ve metal iyonlarının hidrojel kompozitin yüzeyinde biriktiğini doğrulamışlardır.

Sayar vd. (2014), 4-vinilaminopiridin-2,6-dikarboksilik asit (VPyDC) esaslı yeni bir manyetik iyon baskılı polimeri (IIP) Fe₃O₄ (demir (III) oksit) nano parçacıkları üzerine kaplayarak kurşun adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası kurşun iyonu konsantrasyon ölçümlerini alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit etmişlerdir. Çalışmada pH, adsorpsiyon/desorpsiyon süresi gibi çeşitli parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Bu manyetik iyon baskılı polimer adsorbentin kurşun iyonlarına karşı yüksek seçiciliği, kolay ayrılması ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi avantajlarının olduğunu bildirmişlerdir.

Rahimi vd. (2015), lepidokrosit ve goetit nanoparçacıkları sentezlemişler ve sulu çözeltilerden kurşun uzaklaştırılması için adsorbent olarak araştırmışlardır. Nanoparçacıkların adsorpsiyon performansını Taguchi deneysel tasarımı kullanarak değerlendirmişlerdir. Lepidokrosit ile goetit ve bunların karışımlarının, kurşun adsorpsiyonu için etkili adsorbentler olduğunu kanıtlamışlardır. Goetit nanoparçacıklarının, literatüre kıyasla yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle ümit verici bir adsorbent olduğu belirtmişlerdir. İki parametrelili bir izoterm modeli olarak Langmuir ve üç parametrelili bir izoterm modeli olarak Sipsin hem lepidokrosit hem de goetit nanomalzemeleri üzerine kurşun adsorpsiyonunu başarıyla tanımladığını ifade etmişlerdir.

Bhat vd. (2015), jel yanma metoduyla γ -Alümina üretmişler ve kurşunun sulu çözültiden adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanmışlardır. Sentezlenen γ -Alümina'nın amorf ve nano boyutta olduğu doğrulamışlardır. Adsorpsiyonun gerçekleştiğini hem adsorplanmamış hem de adsorplanmış γ -Alümina'nın SEM görüntüleri ile açıklamışlardır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu bulmuşlar ve tek tabakalı bir adsorpsiyon gerçekleştiği belirlemişlerdir. Parametrelerin etkisini belirlemek için Box-Behnken Yöntemi (BBM) yöntemi kullanmışlardır. pH'ın ve Pb (II) iyon konsantrasyonunun γ -Alümina üzerine kurşun adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. 200 ppm kurşun konsantrasyonu içeren çözültide pH 7'de 1 g/100 ml adsorbent miktarı için % 99 adsorpsiyon verimi bildirmişlerdir. Nötr ortamda az miktarda adsorbent ile yüksek konsantrasyonda Pb (II) iyonunun uzaklaştırılabileceğini vurgulamışlardır.

Liu vd. (2016), yeni bir adsorbent olan GO-HPEI (grafen oksit-hiper-dallanmış polietilenimin) jel üretilip karakterize etmişlerdir. GO-HPEI jellerinin daha önce bildirilen grafen oksit esaslı malzemelerden farklı olduğunu ve kurşun için üstün adsorpsiyon performansına sahip olduğunu belirtmişlerdir. GO-HPEI jellerinin morfolojisini ve yapısını FTIR, XRD, SEM, TEM, BET, TGA ve elementel analizlerle açıklamışlardır. Kurşunun GO-HPEI jelleri üzerine adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH gibi faktörlerin etkisini araştırmışlardır. GO-HPEI jelinin 438,6 mg/g'lık yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediğini ve optimum pH'ın atık su pH'ına yakın bir pH değeri (5,8) olduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyon işleminin kimyasal adsorpsiyon özelliği gösterdiğini, verilerin sözde ikinci dereceden kinetik ve Langmuir izoterm modelini desteklediğini bulmuşlardır. GO-HPEI jellerin kullanımları ve geri dönüşümleri açısından iyi kararlılık sergilediği, kurşun adsorpsiyonu için etkili ve ekonomik bir adsorbent olduğu bildirilmiştir.

Ge vd. (2016), poliakrilik asit aşılınmış ve çapraz bağlanmış kitosan sentezlemişler ve farklı ağır metal iyonları için adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Çeşitli değişkenlerin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kurşun adsorpsiyonu için optimum pH değerini 5, en uygun sıcaklığı 303 K olarak bildirmişler ve maksimum 734,3 mg/g adsorpsiyon kapasitesi bulmuşlardır. Adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden kinetiğe ve Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve EDTA ile % 92 desorpsiyon gerçekleştiğini eklemiştir.

Bagbi vd. (2017), yüksek kararlılığa sahip L-sistein fonksiyonelleştirilmiş manyetit nanopartikülleri sentezleyerek Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), zeta potansiyeli ve hidrodinamik boyut çalışmaları ile yapıyı karakterize ederek doğrulamışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir denklemi ile uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon dinamiği verilerinin en iyi sözde ikinci dereceden hız denklemine uyduğunu belirlemiştir.

Mohan vd., (2017), yeni nano hibrid GOMO (Grafen Oksit Magnezyum Oksit)'yu kurşunun sudan uzaklaştırılması için mükemmel bir adsorbent olarak tanımlamışlardır. GOMO'nun pH ve su sıcaklığında büyük bir değişiklik yapmadan kurşun (II) iyonunun içme suyundan uzaklaştırılması için kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Termodinamik ve izoterm çalışmaları ile kurşunun GOMO ile adsorpsiyonu için en uygun sıcaklığın ortam sıcaklığı olan 30 °C olduğunu belirlemiştir. Deneysel sonuçlar sözde ikinci dereceden kinetik ve Lagmuir izoterminin uygunluğunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Polimer Sentezi

Çapraz bağılı yeni polikarboksilat esaslı polimer malzeme serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Polikarboksilat esaslı polimerin sentezi için IKA C-MAG HS7 Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı kullanılarak yağ banyosu hazırlanmıştır. Polimer hazırlamada kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir. Polimer sentezinde kullanılan monomer metakrilik asit (MAA) ve 480 g/mol molekül ağırlığına sahip makromonomer metoksi polietilen glikol metil eter akrilat (mPEGA) Aldrich’ten temin edilmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak 560 g/mol molekül ağırlığına sahip Polipropilen glikol dimetakrilat ticari olarak satılan Aldrich firmasından satın alınmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan Amonyum persülfat (APS) Merck’ten temin edilmiştir. Hem monomerler hem de başlatıcıyı çözmesi için toplam 9 gram iyonlarından arındırılmış su kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Polimer hazırlamada kullanılan deney düzeneği

Önceden ısıtılmış yağ banyosunda miktarı ve özelliği Çizelge 3.1’de verilen maddeler hassas terazide tartılarak ağzı kapalı bir cam şişede karıştırılmıştır. Amonyum persülfat kullanım oranı % 0,72 g/g toplam monomer olarak tercih edilmiştir.

Çizelge 3.1. Polimer adsorbent üretiminde kullanılan maddeler

Kimyasal Adı	Molar oran	Molekül ağırlığı (g/mol)
Metakrilik Asit (MAA)	16,6	86,06
Metoksi polietilen glikol metil eter akrilat (mPEGA)	1,0	480
Polipropilen glikol dimetakrilat (PPGDMA)	1,0	560

Yağ banyosunda cam şişe içerisindeki karışımın termometre ile ölçülerek iç sıcaklığının 75 °C olması beklenmiştir. Daha sonra başlatıcı karışımı çözelti içerisine eklenip şişenin ağzı kapatılarak 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucu sentezlenen polimer malzeme önce % 99- 99,5 yüksek saflıkta etil alkolle ardından iyonlarından arındırılmış su ile yıkanıp filtre kağından süzülerek 50 °C’de Nüve FN 400 Model Sterilizatör etüvde 2 gün boyunca kurutulmuştur. Kuruyan malzeme havanda ezilerek elekten geçebilecek kadar küçük tanecikler haline getirilmiştir. Şekil 3.2’deki gibi elde edilmiş ve nem kapmaması için etüvde 45°C’de muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Kuru ve öğütülmüş polikarboksilat esaslı polimer adsorbent

3.2. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Polimerin Karakterizasyonu

Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer malzemenin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında malzeme yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerlerinin doğrulanması için Perkin Elmer Spectrum BX Model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Bunun için çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorpsiyon sonrasında adsorbat ortamından süzölmüş ve 2 gün boyunca 45 °C'de kurutulmuştur. FTIR spektrumlarının oluşturulmasında KBr Pellet metodu kullanılmış 400-4000 cm⁻¹ dalgasayısına karşı geçen ışın şiddetini gösteren % T değerleri elde edilmiştir. Yapıya ait kızılötesi spektrumları ile polimer yapısı açıklanmıştır.

Numunenin adsorpsiyon öncesi ve sonrasında fiziksel morfolojisi ve yüzey görünümünü belirlemek için FEİ Quanta FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Numuneler ince bir altın tabakası ile kaplanmış ve yüksek vakumda, 20 kV ivmelenme voltajı altında numunelerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası için görüntüleri elde edilmiştir. EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) ile numunenin adsorpsiyonda kullanılmadan önceki ve sonraki elementel bileşimi analiz edilmiştir. Bruker D8 Advance Twin-Twin X Işını Difraktometresi ile 2θ/s 0.1° aralıklarla Bragg Brentano ölçüm metoduyla numunenin adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısına ait kırınım profilleri elde edilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorbentin anyonik gövdesi etkisiyle kurşun (II) iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanımı incelenmiştir. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer malzeme ile kurşun adsorpsiyonuna ait parametrelerin tekli ve çoklu optimizasyonu yapılmıştır.

Kullanılan adsorbat 1000 ppm derişimde kurşun (II) içeren stok çözelti; Merck firmasına ait kurşun (II) nitrat, 1 litre iyonlarından arındırılmış suda çözülerek hazırlanmıştır. Bu stok çözelti iyonlarından arındırılmış su ile seyreltilerek gerekli kurşun (II) konsantrasyonları için hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kurşun (II) çözeltilerinin pH'ı hazırlanan 0,1 M, 1 M ve 5 M HCl ve 0,1 M, 1 M ve 5

M NaOH kullanılarak istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır. Adsorbat ortamının pH ölçümleri için Milwaukee Mi 150 pH Metre kullanılmıştır.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri, Şekil 3.3'te gösterilen sıcaklık kontrollü Memmert WNB 14 Model Çalkalamalı su banyosunda 150 rpm hızda bir saat boyunca çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü çalkalamalı su banyosu

3.3.1. Tekrarlanabilirlik

Deneylerin tekrarlanabilirliği için 25 ppm başlangıç konsantrasyonu için 0,15 g adsorbent miktarı ile 25 °C 150 rpm'de pH=6'daki adsorpsiyon 3 defa tekrarlanmıştır. Sonuçlar arasındaki standart sapmanın % 1,8 gibi oldukça küçük bir değere sahip olması doğrultusunda, bütçe ve zaman kısıtlamaları nedeniyle diğer deneyler tekrarlanmaksızın gerçekleştirilmiştir.

3.4. Polimer Yüzeyine Adsorplanan Metal İyonlarının Belirlenmesi

Adsorbent adsorpsiyondan sonra filtre kağıdından süzülerek ayrılmış süzüntüler Perkin Elmer AA 800 Model Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak alev modunda son derişimler belirlenmiştir. Kurşun (II) ölçüm aralığı 0 ppm ile 20 ppm arasındadır. Ölçümler 620 nanometre dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon verimleri Eşitlik 3.1'den hesaplanmış ve kullanılmıştır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte, C_0 ve C_t sırasıyla adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltideki kurşun (II) iyon derişimi (mg/l)'dir.

3.5. Klasik Tekli Optimizasyon Deneyleri

Çapraz bağı polikarboksilat esaslı adsorbentle kurşun (II) adsorpsiyon verimine etki eden başlangıç iyon konsantrasyonu, süre, sıcaklık, adsorbent miktarı ve pH parameterlerinden adsorpsiyona en çok etki edenlerinin belirlenmesi ve en uygun değerlerinin bulunması açısından parametrelerin tekli optimizasyon deneyleri kesikli olarak yürütülmüştür. Her parametre belirlenen aralıkta çalışılarak verimler hesaplanmış ve bir sonraki parametreye geçilmiştir. Parametrelerin tekli optimizasyonu için çalışılan deney şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Klasik tekli optimizasyonda çalışılan parametreler ve değerleri

Çalışılan parametreler ve değerleri	Sabit tutulan diğer parametreler ve değerleri
Başlangıç iyon konsantrasyonu (5-25-100-500 ppm)	Sıcaklık (T=25°C) Süre=60 dakika, pH=6 Çalkalama hızı=150 rpm Adsorbent miktarı=0,15 g/100 ml
Süre (3-6-9-20-30-40-50-60-90-120 dakika)	Başlangıç konsantrasyonu=25 ppm Sıcaklık (T=25°C), pH=6 Çalkalama hızı=150 rpm Adsorbent miktarı=0,15 g/100 ml
Sıcaklık (25-35-45-55-65-75 °C)	Başlangıç konsantrasyonu=25 ppm Süre=60 dakika, pH=6 Çalkalama hızı=150 rpm Adsorbent miktarı=0,15 g/100 ml
Adsorbent miktarı (0,025-0,075-0,15-0,25-0,5-1,0 g/100 ml)	Başlangıç konsantrasyonu=25 ppm Sıcaklık (T=25°C) pH=6, Çalkalama hızı=150 rpm Süre=60 dakika
pH (1-2-3-4-5-6-7-8)	Başlangıç konsantrasyonu=25 ppm Sıcaklık (T=25°C), Çalkalama hızı=150 rpm Süre=60 dakika Adsorbent miktarı=0,25 g/100 ml

3.6. Çoklu Optimizasyon Deneyleri

Tekli optimizasyon sonucunda parametrelerden en etkili üç tanesi çoklu optimizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Bu üç parametrenin birlikte adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için Box-Behnken metodu ile çoklu optimizasyon deney seti oluşturulmuştur. Tekli optimizasyon sonucu belirlenen üç parametre (bağımsız değişkenler) ve seviyeleri Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeleri

Bağımsız değişkenler (Faktör)	Kodlanmış seviyeleri		
	-1	0	+1
Başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu (X_1)	5	252,5	500
pH (X_2)	2	5	8
Sıcaklık ($^{\circ}$ C) (X_3)	25	45	65

Hazırlanan üç parametrelili, üç seviyeli, üç merkez deneyli Box-Behnken dizaynına göre yapılması gereken deneylerin deneysel tasarımı Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Box-Behnken dizaynında kullanılan deneysel tasarım

Deney numarası	Bağımsız değişkenler (Faktör)					
	Kodlanan değer			Gerçek değer		
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3
1	-1	0	1	5	5	65
2	0	1	-1	252,5	8	25
3	1	0	-1	500	5	25
4	0	1	1	252,5	8	65
5	0	0	0	252,5	5	45
6	-1	1	0	5	8	45
7	0	0	0	252,5	5	45
8	1	0	1	500	5	65
9	1	-1	0	500	2	45
10	0	0	0	252,5	5	45
11	0	-1	-1	252,5	2	25
12	1	1	0	500	8	45
13	-1	-1	0	5	2	25
14	-1	0	1	5	5	65
15	0	-1	1	252,5	2	65

Belirtilen deney seti rastgele olarak gerçek değerlerde yapılmış ve adsorpsiyon sonrasında süzüntülerin derişimleri AAS ile belirlenmiş ve adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

3.6.1. Cevap yüzeylelerinin oluşturulması

Optimizasyon, parametrelerin birbiriyle ilişkilerini belirleyerek istenilen cevabın (adsorpsiyon verimi) elde edilmesi için ilgili parametrelerin kesin değerlerinin bulunması amacıyla yapılmaktadır. Design Expert yazılım programı sayısal optimizasyon (numerical optimization), grafiksel optimizasyon (graphical optimization) ve nokta tahmini (point prediction) olmak üzere üç farklı optimizasyon için kullanılmaktadır. Bu amaçla deneysel çalışma sonrasında sayısal optimizasyon ile cevap yüzeylelerinin oluşturulması için Design Expert 12.0.3.0 StatEase Inc. Trial yazılımı kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılmış olan adsorpsiyon parametreleri ve cevap için seçilen değerler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5. Optimizasyonda cevap ve parametreler için programda seçilen değerler

Optimizasyon parametresi	Seçilen Değer
Başlangıç Konsantrasyonu	çalışma aralığında (in range)
pH	çalışma aralığında (in range)
Sıcaklık	çalışma aralığında (in range)
Adsorpsiyon verimi	Maksimum (maximum)

En uygun model eşitliğinin belirlenmesi için program parametrelerinin uygunluk değerleri Çizelge 3.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Program parametreleri ve uygunluk değerleri

Program parametreleri	Uygunluk Değerleri
Model	Anlamlı (significant)
Model uygunsuzluğu (Lack of fit)	Anlamsız (insignificant)
Bütün model terimleri	(Prob>F)<0.05
R ² (R_squared)	≈ 1
Düzeltilmiş R ² (adjusted R_squared)	≈ 1
Öngörülen R ² (predicted R_squared)	≈ 1
Düzeltilmiş R ² (adjusted R_squared)	≈ Öngörülen R ² (predicted R_squared)
Varyasyon katsayısı (C.V. %)	minimum

Adsorpsiyon verimini gösteren model eşitliğinin belirlenmesinde her bir model için Sıralı Kareler Toplamı (Sequential Model Sum of Squares) ve Model uyumsuzluğu (Lack of fit) testleri yapılmıştır. Her model için standart sapma (standart deviation), R² (R_squared), düzeltilmiş R² (adjusted R_squared) ve öngörülen R² (predicted R_squared) değerleri hesaplanmıştır. Program hesaplanan değerleri karşılaştırarak önerilen modeli belirlemektedir. Parametrelerin hepsini birlikte en iyi karşılayan model, adsorpsiyon veriminin parametrelere bağlılığını gösteren model olarak belirlenmiştir. Daha sonra, yazılım programında üç boyutlu cevap yüzeyleri ve kontur grafikleri çizdirilmiştir.

3.7. Desorpsiyon Deneyleri

400 mg/l başlangıç konsantrasyonu, pH=8, 25°C’de adsorpsiyon tekrarlanmış, adsorbent süzülerek yıkanmış ve kurutulmuştur. Adsorbentin adsorpladığı kurşunun ne kadarını geri bıraktığını ve yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için pH=2 olan HCl çözeltisinden 100 ml alınarak diğer şartlar sabit olacak şekilde üç döngü desorpsiyon deneyi yapılmıştır. Bu amaçla, adsorbent bir saat süre sonunda tekrar süzülerek ayrılmış, kurutulmuş ve aynı işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Süzüntüler analiz edilmiştir.

3.8. Adsorbentin İyon Seçiciliği

Kurşun içeren atık sularda bulunan diğer ağır metallerden birisi de kadmiyumdur. Adsorbentin kadmiyum ve kurşunu birlikte içeren sulu çözeltideki davranışının belirlenmesi için bu iki metali farklı konsantrasyonlarda içeren koşullarda çalışılmıştır. Çalışılan deneysel koşullar Çizelge 3.7’de verilmiştir.

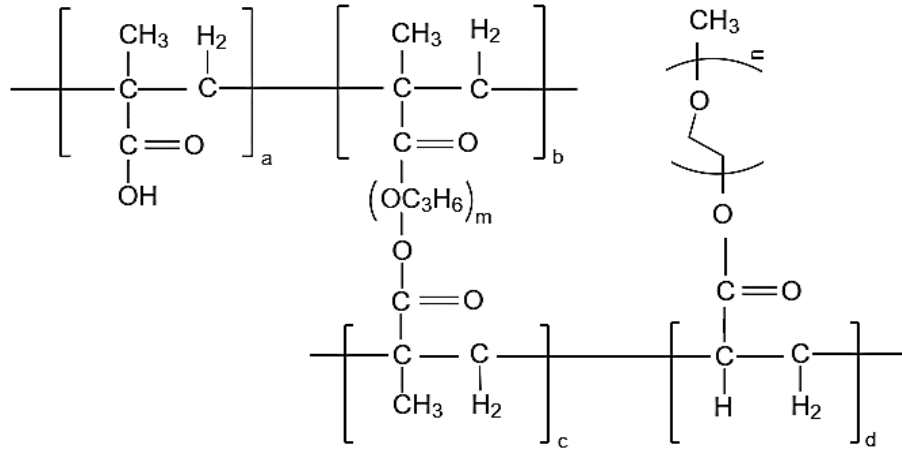
Çizelge 3.7. İyon seçiciliği için çalışılan deney koşulları

Başlangıç Pb ⁺² Konsantrasyonu (mg/l)	Başlangıç Cd ⁺² Konsantrasyonu (mg/l)	Diğer koşullar
300	100	Sıcaklık (T=25°C)
200	200	Süre=60 dakika
100	300	pH=8, Adsorbent miktarı=0,15 g/100 ml

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Polimer Adsorbentin Yapısı

Serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimere ait kimyasal yapı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin kimyasal yapısı

Kimyasal yapıdaki (a) ile gösterilen birim metakrilik asit (MAA) monomeri, (b) ve (c) alt birimlerini içine alan yapı çapraz bağlayıcı polipropilen glikol dimetakrilata (PPGDMA) ait olup polietilen glikol metil eter akrilat (mPEGA) yapısı (d) ile sembolize edilmiştir. Polimer adsorbentin yapısı bu birimlerin tekrarından oluşmaktadır. Polimer adsorbentin sentezi için maliyet analizi EK A.3’te verilmiştir.

Metal iyonlarının polimerlerle etkileşimleri temel olarak elektrostatik kuvvetlerden ve/veya koordinasyon bağlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır (Zhang vd., 2012). Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin açık kimyasal yapısından görülebileceği gibi içerdiği karboksil yapısı ve daha zayıf kararlılığa sahip çift bağlı grupların etkisiyle metal adsorpsiyonunda kullanılabileceği öngörülmüştür. Polimer-metal iyonu etkileşimlerini etkileyebilecek değişkenler polimere özgü olabileceği gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen parametrelere de bağlıdır. Çapraz bağlı polikarboksilat

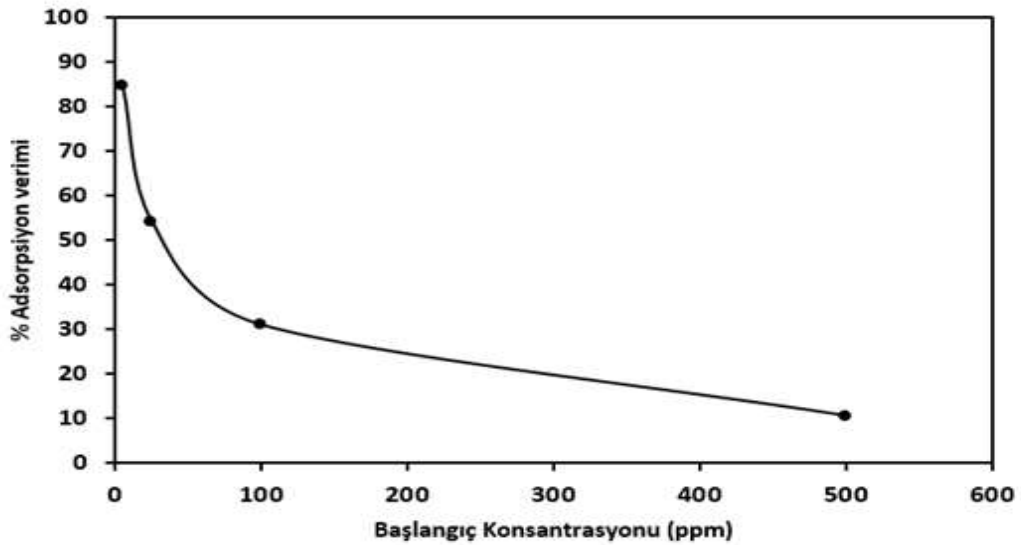
esaslı polimer yapının kurşun adsorpsiyonu için kullanılabilirliği adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler açısından çalışılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

4.2. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Adsorpsiyonunun Klasik Tekli Optimizasyonu

Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentle kurşun (II) adsorpsiyon parametrelerinin klasik tekli optimizasyon çalışmasına ait sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonunun, temas süresinin, sıcaklık, pH ve adsorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

4.2.1. Başlangıç kurşun (II) konsantrasyonunun etkisi

Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbentle başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu etkisi 5-500 mg/l arasında diğer koşullar sabit olacak şekilde çalışılmıştır. 60 dakika süre sonunda süzüntülerde kalan kurşun iyonu derişimleri kullanılarak verim değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.2'deki grafik elde edilmiştir.



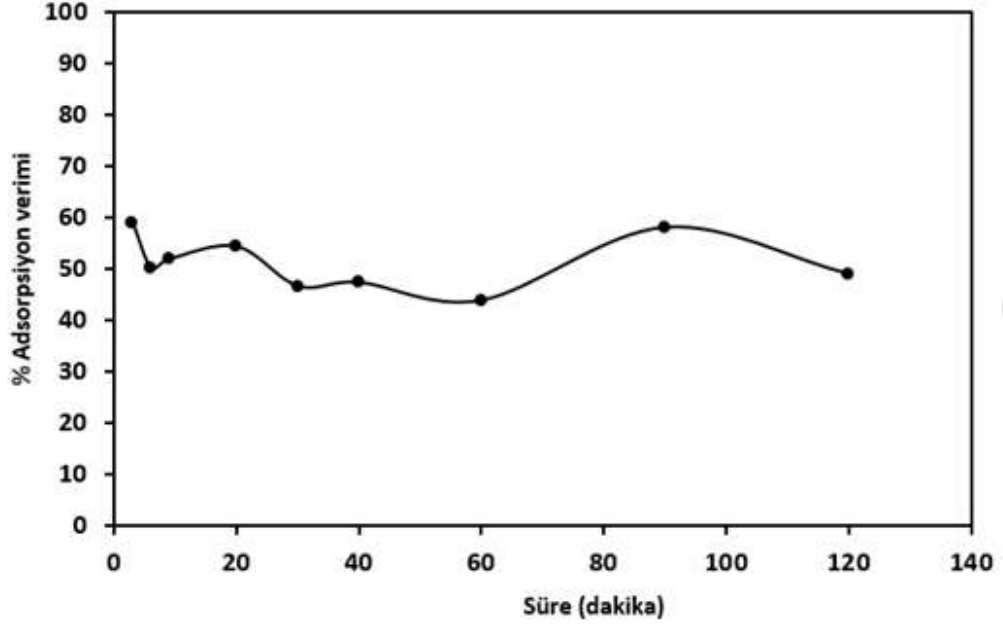
Şekil 4.2. Adsorpsiyon veriminin başlangıç kurşun (II) konsantrasyonu ile değişimi (25 °C, 150 rpm, 0,15 g adsorbent/100 ml, pH=6, 60 dakika)

Adsorpsiyon veriminin başlangıç konsantrasyonunun artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda aynı miktarda adsorbentin adsorplaması

için ortamdaki metal iyonu miktarı daha azdır. Dolayısıyla adsorbentin aktif bölgeleri metal iyonunun hızlı bir şekilde tutulmasıyla doldurulur; verim de buna bağlı oldukça yüksektir. Konsantrasyon arttıkça aynı miktarda aktif bölge için ortamda daha fazla metal iyonu bulunur. Adsorbentin aktif bölgeleri dolduktan sonra adsorbent-adsorbat doygunluğu oluşur ve sabit temas süresinde aynı miktarda adsorbentle daha fazla adsorpsiyon gerçekleşemez. Diğer araştırmacılar da benzer etkiyi bildirmişlerdir (Erentürk ve Malkoç, 2007; Saleh vd., 2013; Bhat vd., 2015). Yu vd. (2001), talaş kullanarak başlangıç konsantrasyonunun etkisini 5-50 mg/l arasında karşılaştırmış ve başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla kurşun adsorpsiyon veriminin azaldığını bulmuşlardır. Bu azalmanın sebebini adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşıp azalmasına bağlamışlardır. Talaş kullanarak yaptıkları bu çalışmada 25 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH ayarlaması olmadan 3 saat sonunda 40 g/l adsorbent konsantrasyonu için yaklaşık % 20-25 arası bir verim elde etmişlerdir. Erdem ve Özverdi (2005), yaptıkları çalışmada 10 g/l derişimdeki sideriti adsorbent olarak kullanarak 25 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH=2.93'te % 100 verim elde etmişlerdir. Bhat vd. (2015) alümina kullanarak çalışmalarında 10 ppm başlangıç konsantrasyonunda 0,5 g alümina ile pH=5'te 90 dakika temas süresi için % 86 kurşun adsorpsiyon verimi bildirmişlerdir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde 25 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu için daha az adsorbent derişimi ve atık su pH'ına yakın bir pH'ta çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentle bulunan % 54 kurşun adsorpsiyon verimi kıyaslanabilir bir sonuçtur. Diğer parametrelerin optimize edilmesiyle verim değeri arttırılabilir.

4.2.2. Sürenin etkisi

Temas süresi adsorpsiyon veriminin değerlendirilmesinde önemli bir faktördür ve maksimum adsorpsiyon hızını belirlemeye yardımcı olur (Yu vd., 2013). Sürenin etkisini incelemek için diğer adsorpsiyon koşulları sabit tutularak 3-120 dakika arasında çalışılmıştır. Adsorpsiyon verimleri ile süre arasındaki ilişki Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Adsorpsiyon veriminin süre ile değişimi (25 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu, 25 °C, 150 rpm, 0,15 g adsorbent/100 ml, pH=6)

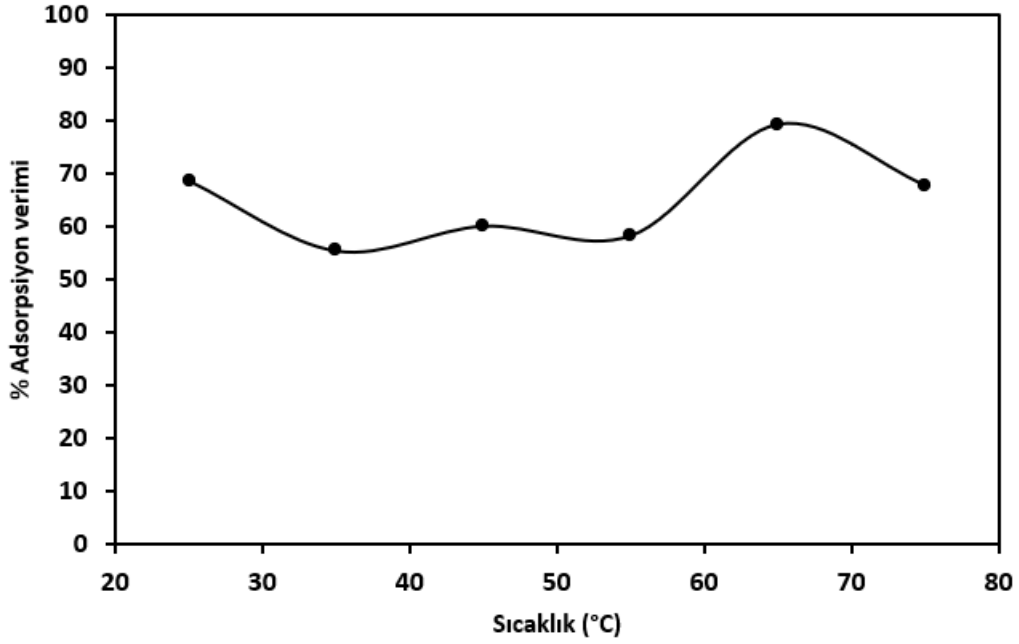
Polimerin fonksiyonel gruplarının kurşun iyonu ile etkileşime girerek üç dakika gibi hızlı bir sürede % 60'lık adsorpsiyon verimine ulaştığı görülmektedir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon verimi iki saat içinde belli bir değere ulaşacak şekilde % 50-60 arasında salınım yapmıştır. Başlangıçta adsorpsiyon veriminin oldukça fazla olması, başta adsorbentin mevcut boş aktif bölgelerine adsorplanacak kurşun iyonu konsantrasyon gradientinin en fazla olmasındandır. 3 dakikadan sonra adsorpsiyon verimi çok fazla değişmemiş % 50-60 arasında dengeye gelmiştir. Adsorpsiyon dengeye ulaşırken meydana gelen salınım ise yüzeye gevşek bağlanmış bazı kurşun iyonları için adsorpsiyon-desorpsiyon dönüşümünün gerçekleşmesine bağlanabilir. Bhat vd. (2015), artan temas süresiyle birlikte adsorpsiyon veriminin 40 dakikaya kadar artıp 90 dakikada dengelenip sabit kaldığı sonucunu bildirmişlerdir. Ek olarak, adsorpsiyon veriminde temas süresi ile artışın başlangıçta fazla olmasını ilk anda adsorbentin yüzeyindeki tüm alanların açık olması ve kurşun derişim farkının yani itici gücün nispeten daha yüksek olmasına bağlı olarak açıklamışlardır. Zaman geçtikçe boş bölgelerin dolması ve itici gücün azalmasıyla adsorpsiyon verimi daha az artmış ve dengelenmiştir. Saleh vd. (2013), çalışmalarında 0-140 dakika arasında temas süresinin adsorpsiyona etkisini incelemiş ve temas süresinin artışıyla adsorpsiyon veriminin kademeli olarak arttığını 80 dakika içinde kurşunun büyük bir kısmının

adsorplanarak dengeye ulaşıldığı sonucunu bildirmişlerdir. Dengeye ulaşıldığı noktada adsorbent üzerine adsorplanan kurşun miktarının, adsorbentten desorbe olan kurşun miktarı ile dinamik bir denge içinde olduğunu eklemiştir.

İlk 3 dakikada adsorbentin neredeyse % 60 adsorpsiyon verimine ulaşması literatüre kıyasla çok hızlı bir adsorpsiyon süresidir; bununla birlikte farklı adsorbentlerle başka kısa adsorpsiyon süreleri de bildirilmiştir. Li vd. (2015), pH 5'te 20 mg/L'lik bir başlangıç Pb (II) konsantrasyonunda ve adsorbent olarak 5 mg mezoporoz silika aşılınmış grafen oksit (GO-SBA-15) kullanarak adsorpsiyonun ilk 5 dakika içinde hızlı bir şekilde arttığı ve 10 dakika içinde dengeye ulaştığını bulmuşlardır. Han vd. (2006), atık bira mayası için adsorpsiyonun ilk 10 dakika boyunca hızlı bir şekilde artıp bir saat sürede dengeye ulaştığını belirlemiştir. Kurşun adsorpsiyonu yapılan çalışmalarda daha uzun adsorpsiyon denge süreleri de bildirilmiştir. Erdem ve Özverdi (2005), yaptıkları çalışmada 10 g/l derişimdeki siderit ile 25 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH=2,93'te 90 dakikada % 100 verim elde etmişlerdir. Sekar vd. (2004), adsorpsiyonun temas süresiyle birlikte arttığını, ilk yarım saatte kurşunun büyük miktarının adsorplandığını bulmuşlardır. Adsorpsiyonun 10 ve 20 ppm başlangıç konsantrasyonu için 105 dakikada ve 30, 40, 50 mg/l başlangıç konsantrasyonu için ise 120 dakikada dengeye ulaştığını belirlemiştir. Diğer koşulların etkisini belirlemek ve adsorpsiyonun dengeye ulaştığından emin olmak için iki saat temas süresi seçmişlerdir. Naiya vd. (2009), bir saatlik temas süresi bulmuş ve adsorpsiyon işleminin film difüzyonu, gözenek difüzyonu, gözenek yüzeyinde adsorpsiyon veya bunların kombinasyonu kontrolünde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada, adsorbentin ilk üç dakika içerisinde ortamdaki kurşunun çoğunu adsorplaması ve daha sonra adsorpsiyonun fazla değişmemesi nedeniyle 60 dakika temas süresi belirlenerek diğer koşulların etkisi araştırılmıştır. Elde edilen nispeten kısa olan temas süresi adsorpsiyonun hem fiziksel hem kimyasal doğası olabileceğini ve yüksek afiniteden dolayı sürecin kimyasal adsorpsiyon baskın olarak gerçekleştiğini düşündürmektedir.

4.2.3. Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 25-75 °C aralığında incelenmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon veriminin sıcaklık ile değişimi (25 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu, 150 rpm, 0,15 g adsorbent/100 ml, pH=6, 60 dakika)

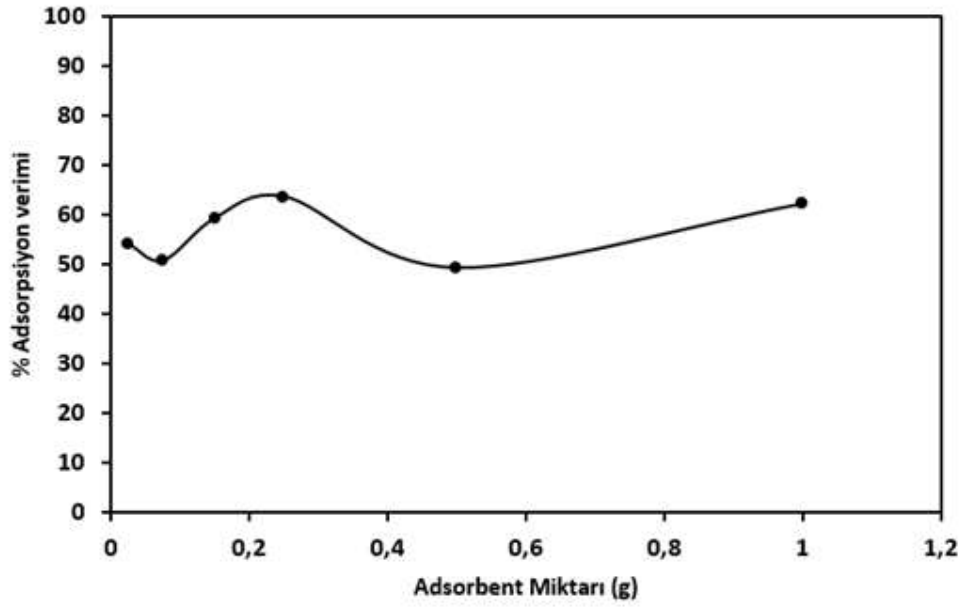
Sıcaklık çapraz bağlı polimer adsorbent üzerine kurşun adsorpsiyon verimini azaltmış ve 35-55 °C arasında ise verim çok fazla değişmemiştir. 65 °C’de verim artmıştır, bu etkinin sebebi sıcaklık artışıyla polimer yapının zincir hareketliliğinin artması sonucu hareketli zincirlerin ortamdaki kurşunu daha kolay yakalaması olabilir. 65 °C’den sonra deneyler sırasında adsorbentın şiştiği gözlenmiş, 75 °C’de bu şişmenin yanı sıra topaklaşma gözlenmiştir. Erentürk ve Malkoç, (2007) adsorbent partiküllerinde çözelti içinde bir araya gelme, toplanma eğilimi gerçekleşebildiğini rapor etmiştir. Bu durumda yüzey alanının düşmesi sonucu adsorpsiyon yolunun uzunluğunun artmasına bağlı adsorpsiyonun daha az olacağını belirtmişlerdir. Bu adsorpsiyonun bir avantajı da çalışılacak sisteme göre 25 °C veya 65 °C’de çalışılarak % 70-80 arası bir kurşun giderimi elde edilebilmesidir. Yüksek sıcaklıklarda çalışmak endüstriyel olarak maliyetli olacaktır ve tercih edilmez; bu nedenle en uygun sıcaklık 25 °C olarak seçilmiştir. Diğer yandan polimer yapısının yüksek sıcaklıklardan olumsuz etkilenebileceği de göz önünde bulundurulmuştur.

Genel olarak adsorpsiyonun adsorpsiyon bölgelerinin aktivasyonu ile birlikte sıcaklık artışıyla arttığı (endotermik) bulunmuştur (Payne ve Abdel-Fattah, 2005). Bağbi vd.

(2016), tekli dağılmış manyetit nanoparçacıkların kurşun adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimini 5-45 °C arasında çalışmışlardır. Kurşun adsorpsiyonunun sıcaklıkla arttığını ve prosesin endotermik olduğunu bildirmişlerdir. Bu artışın sebebinin difüzyon artışı ve parçacık kenarına yakın bazı iç bağların kopması sonucu adsorpsiyon bölgesi sayısının artışıyla açıklamışlardır. Naiya vd. (2009) pirinç kabuğu külü ile çalışmalarında 30-50 °C arasında adsorpsiyonun sıcaklıkla artmasını adsorbent aktif bölgeleri ile kurşun arasındaki adsorptif kuvvetlerin güçlenmesine dayandırmışlardır. Morris vd. (1997) N-izopropil akrilamid-akrilik asit kopolimer hidrojeller için sıcaklık etkisini pH=5 ve pH=8’de karşılaştırmışlardır. Sıcaklık etkisiyle iki pH değeri için de adsorpsiyonun fazla değişmediğini bildirmişlerdir. Bu etkinin sıcaklık etkisiyle mikrojellerin çapının değişip adsorpsiyon bölgelerinin değişmemesinden kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Chandra vd. (2005), talkı kurşun adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullandıkları çalışmada adsorpsiyonun 20-70 °C arasında sıcaklıkla azaldığını ekzotermik olduğu sonucunu bildirmişlerdir. Sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi adsorbent özelliğine ve çalışılan koşullara bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Farklı adsorbentlerle çalışılarak endotermik, ekzotermik ve optimum adsorpsiyon sıcaklığı bildiren çalışmalar mevcuttur.

4.2.4. Adsorbent miktarının etkisi

Adsorbent miktarı, pratik uygulamada önemli bir parametredir çünkü adsorbent maliyetini ve kapasitesini belirler (Yao vd., 2014). Adsorbent miktarı etkisini belirlemek için 100 ml adsorbat çözeltisine 0,025 g ile 1 g arasında adsorbent eklenerek çalışılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.5. Adsorpsiyon veriminin adsorbent miktarı ile değişimi (25 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu, 25 °C, 150 rpm, pH=6, 60 dakika)

Grafikten hareketle adsorpsiyon veriminin adsorbent miktarı etkisiyle % 50-60 arasında salınım yaptığı görülmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla etkileşime girmeye açık aktif bölgelerin hızlı bir şekilde kurşun adsorplayarak doyurulması sonucu adsorpsiyon artar. En uygun adsorbent miktarı en fazla adsorpsiyon elde edilen en az adsorbent miktarı 0,25 g olarak belirlenmiştir. En uygun adsorbent miktarının belirlenmesi uygulamada gereksiz yere daha fazla adsorbent kullanılmadan aynı oranda kurşun gideriminin sağlanması amacıyla önemlidir. Amorim vd. (2016) adsorbent miktarının etkisini 25-250 mg arasında 10 mg/l başlangıç konsantrasyonu pH=7 ve 20 dakika temas süresi ile çalışmış ve benzer şekilde salınımlı bir adsorpsiyon kapasitesi bildiren grafik elde etmişlerdir. Sonuç için adsorptif kapasitesinin 25 mg'dan 50 mg'a kadar arttığını daha sonraki salınımın küçük bir aralıkta çok fazla değişmemesi sebebiyle sabit kaldığını bildirmişlerdir. Adsorbent miktarı için zayıf etki görülmesini düşük metal iyon konsantrasyonlarında az miktarda adsorbentın yeterli olmasına bağlı olarak açıklamışlardır. Sonraki çalışmalar için 50 mg adsorbent miktarı seçmişlerdir.

Genellikle adsorbent miktarının artışıyla birlikte aynı konsantrasyonda kurşun içeren çözelti için daha fazla yüzey alanı ve daha fazla adsorpsiyon bölgesinin varlığı

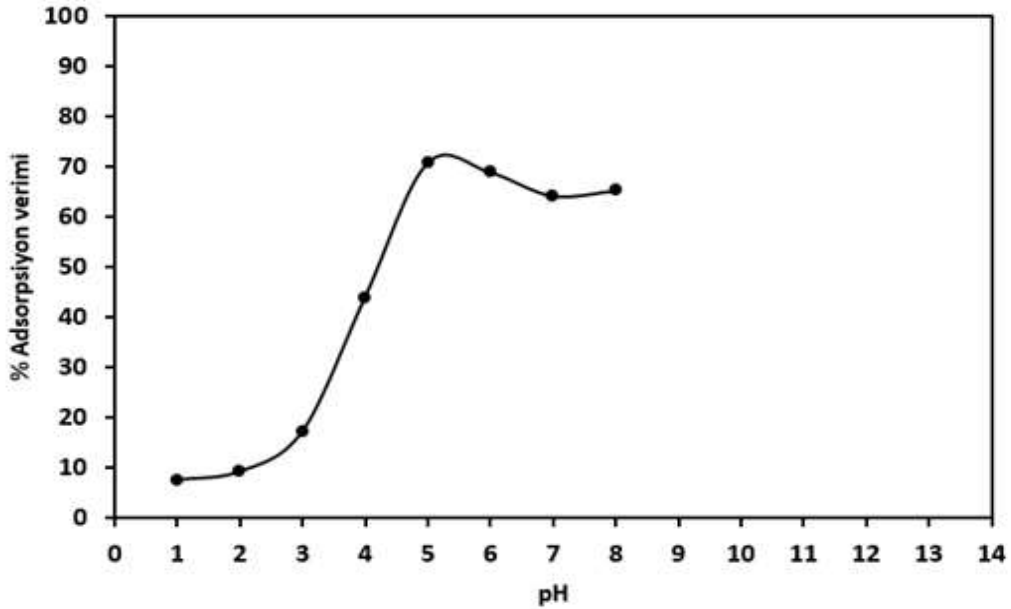
sebebiyle optimum değere kadar adsorpsiyon artar. Daha sonra sabit değere ulaşır. Adsorbent miktarının etkisine katkıda bulunabilen birçok dinamik faktör bildirilmiştir. Bunlardan ilki ve en önemlisi, adsorpsiyon bölgelerinin adsorpsiyon reaksiyonu sırasında doymamış kalmasıdır. Böylece adsorbent miktarının artışıyla birlikte daha az adsorptif kapasite kullanımı sonucu adsorpsiyonda daha az bir artış gözlenebilir. Daha fazla adsorbent miktarı gevşek bağlı metal iyonlarının bir kısmının adsorbent yüzeyinden desorbe olmasına da sebebiyet verebilir (Erentürk ve Malkoç, 2007).

Adsorbent miktarının optimizasyonu için farklı adsorbentler kullanılarak kurşun adsorpsiyonu incelenen çalışmalarda çoğunlukla adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin belli bir değere kadar arttığı daha sonra fazla değişmeyerek sabitlendiği bulunmuştur. Han vd. (2006), bira mayası üzerine kurşun adsorpsiyonu için adsorbent miktarının etkisini 60 dakika temas süresi, pH=5, 0,393 mmol/l başlangıç konsantrasyonu için 3-15 g/l arasında çalışmışlardır. Adsorbent miktarı arttıkça artan yüzey alanı ve adsorpsiyon bölgesi varlığı nedeniyle adsorpsiyonun arttığını bulmuşlardır. En uygun adsorbent konsantrasyonunu 15 g/l olarak belirlemiş diğer parametrelerin etkisini ise 8 g/l adsorbent konsantrasyonu ile araştırmışlardır. Momcilovic vd. (2011), çam kozalağından elde edilen aktif karbon miktarının etkisini 100 mg/l kurşun iyonu içeren ortamda 60 dakika temas süresi ile 0-2,5 mg/l arasında 2 mg/l adsorbent miktarına kadar adsorpsiyonun artıp daha sonra çok fazla değişmediğini bulmuşlar, optimum adsorbent dozajını % 43,72 verim elde ettikleri 2 mg/l olarak bildirmişlerdir. Bhat vd. (2015), γ -alümina ile çalışmalarında 100 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu, pH=5, 90 dakika temas süresi, adsorbent miktarını 0,1-0,5 g arasında çalışmış aynı yorumu yaparak optimumun 0,5 g olduğunu belirtmişlerdir. Naiya vd. (2009), pirinç kabuğu külü ile 1-25 g/l arasında adsorbent miktarı etkisini çalışarak 10 mg/l kurşun içeren sulu çözeltiden pH=5, iki saatlik temas süresi sonunda artan adsorbent miktarı ile adsorpsiyon veriminin arttığı sonucuna ulaşmışlardır. 5 g/l'den sonra adsorpsiyonun neredeyse değişmeden kaldığını belirtmişlerdir.

4.2.5. pH etkisi

Çözelti pH'ı adsorpsiyon işleminde ve afinitenin adsorpsiyon etkinliği üzerinde önemli bir rol oynar (Badruddoza vd., 2013). Aynı zamanda çözelti kimyasını etkileyen

çevresel faktörlerden biridir (Sekar vd., 2004). Adsorpsiyon verimine pH parametresinin etkisi pH=1 ile pH=8 arasında incelenmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde kurşun iyonlarının $Pb(OH)_2$ olarak çökmesinden dolayı çalışılmamıştır. Kurşun adsorpsiyonu için daha önce yapılan çalışmalarda da adsorpsiyon ortamında $Pb(OH)_2$ 'nin oluşup çöktüğü rapor edilmiştir (Sekar vd., 2004; Erdem ve Özverdi, 2005; Momcilovic vd., 2011; Saleh vd., 2013; Sayar vd., 2014; Bagbi vd., 2016). Kurşun adsorpsiyonuna pH etkisinin çalışıldığı diğer çalışmalarda da adsorpsiyon mekanizmasının karışması sebebiyle daha yüksek pH değerleri çalışılmamıştır. Şekil 4.6'da verilen grafikte adsorpsiyon verimi üzerine pH etkisinin sonuçları yer almaktadır.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon veriminin pH ile değişimi (25 ppm başlangıç kurşun konsantrasyonu, 25 °C, 150 rpm, 0,25 g adsorbent/100 ml, 60 dakika)

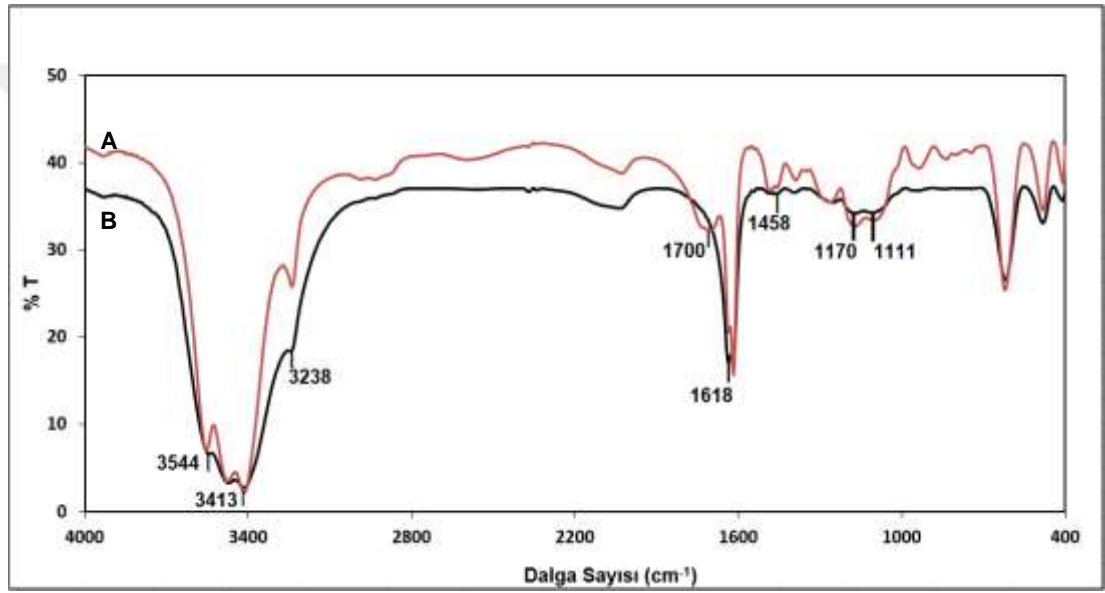
Asidik pH ($pH < 3$) değerlerinde adsorbent yapısındaki negatif yüklü polikarboksilat (COO^-) yapı için pozitif yüklü H^+/H_3O^+ ve Pb^{+2} rekabet ettiği için verim başlangıçta düşük gözlenmiştir. Yani düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyindeki negatif bölgeler ortamda fazlaca var olan H^+/H_3O^+ ile protonlanmış ve adsorbent yüzeyi pozitif yüklü hale gelmiştir. Bu durumda rekabeti kazanabilen kurşun iyonunun tutunması ancak arta kalan bölgelere, dolayısıyla daha az olarak gerçekleşmiştir. Zhang vd. (2012), ağır metal iyonların giderimi için pamuk tohumu proteini-

poliakrilik asit hidrojel kullanarak pH etkisini çalışmışlardır. Düşük pH değerlerinde yüzeydeki negatif grupların protonlanması nedeniyle adsorpsiyon veriminin azalmasını metal iyonlarıyla hidrojen arasındaki rekabetçi adsorpsiyonla açıklamışlardır. pH arttıkça H^+/H_3O^+ ortamda azalması ve buna bağlı protonasyonun azalmasıyla adsorbent yapısında yer alan negatif yüklü bölgelerle kurşun iyonlarının etkileşimi artmış ve adsorpsiyon verimi ($3 < pH < 5$) belirgin şekilde artmıştır. pH daha da arttıkça ($pH > 5$) ortamda artan OH^- iyonlarının etkisiyle adsorpsiyon veriminde bir azalma görülmektedir. Bu azalmanın sebebi artan pH değerlerinde kurşun iyonunun OH^- iyonuyla hidrolize olması ve $Pb(OH)^+$ ve $Pb(OH)_2$ gibi türlerin oluşmasındandır. Benzer şekilde, Saleh vd., (2013) kauçuktan elde ettikleri aktif karbonla kurşun adsorpsiyonuna pH etkisini inceledikleri çalışmalarında $6 < pH < 8$ için kurşunun hidrolize olup $Pb(OH)^+$ oluşturduğu ve $Pb(OH)_2$ şeklinde çökelediğini bildirmişlerdir. 25 ppm kurşun iyonu içeren çözelti için diğer koşullar sabitken en uygun pH değeri yaklaşık 5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Niu vd. (2007), çapraz bağlı karboksimetil konjak glukomannan kullanarak yaptıkları benzer bir çalışmada da kurşun adsorpsiyonu için en iyi pH değerinin 5 olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanı sıra literatürde kurşun adsorpsiyonunu inceleyen diğer araştırmalarda farklı adsorbentlerle farklı pH değerleri de bulunmuştur. Yu vd. (2001), talaş kullanarak kurşun adsorpsiyonu için optimum pH'ın 5 olduğunu; Naiya vd. (2009), bertaraf problemi olan pirinç kabuğu külünü adsorbent olarak kullanıp en iyi adsorpsiyonun pH'ın yaklaşık 5 değerinde elde edildiğini; Sekar vd. (2004), hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbon için en uygun pH'ı 4,5 olarak; Han vd. (2006), atık bira mayasını adsorbent olarak kullanarak en iyi pH değerini 6; Saleh vd. (2013), kauçuktan elde edilen gözenekli aktif karbon ile pH için optimum değer 5-6 arasında olduğunu; Bagbi vd. (2016), manyetit nanopartikülleri için en iyi pH'ın 5-6 arasında, Erentürk ve Malkoç (2007), *Viscum albüm L.* bitkisi için en iyi pH=3 ve Bhat vd. (2015), γ -alümina için optimum pH'ı 7 olarak bulmuşlardır.

pH etkisiyle adsorpsiyon veriminde belirgin bir değişiklik olması adsorpsiyon işleminin kimyasal olabileceğini düşündürmektedir. Saleh vd. (2013) pH ile adsorpsiyon veriminde belirgin bir değişiklik elde ettikleri kurşun adsorpsiyonu çalışması için bu sonucun yüksek oranda ve kimyasal bir adsorpsiyon olabileceğini düşündüğünü belirtmişlerdir.

4.3. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentin Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonu

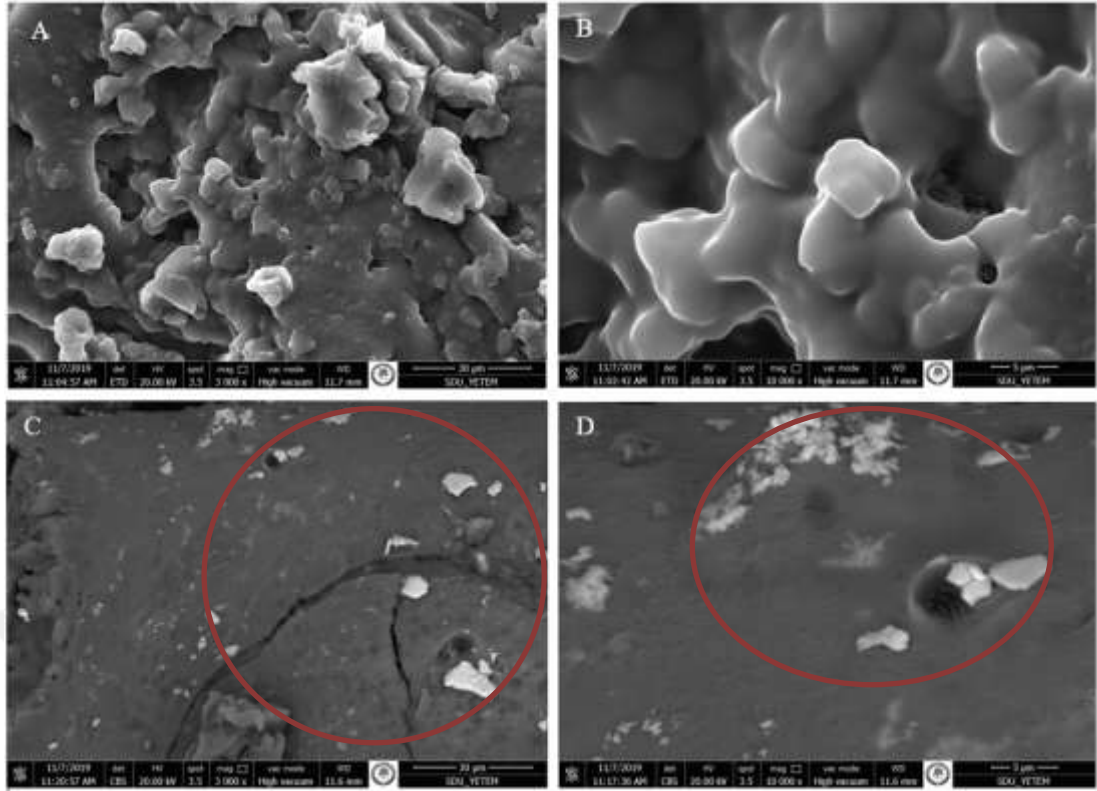
Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbentin yapısındaki değişiklikler için FTIR, SEM, EDS ve XRD ile analizler yapılmıştır. Ağır metallerin adsorpsiyonunda yapıdaki fonksiyonel grupların önemli olduğu bilinmektedir. Sentezlenen çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin fonksiyonel grupları ve adsorpsiyon sonrası yapısı FTIR spektrumuyla açıklanmıştır. Adsorpsiyon öncesi (A) ve sonrasındaki (B) FTIR sonuçlarını gösteren spektrumlar Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Adsorpsiyon öncesi (A) ve sonrası (B) adsorbentin FTIR spektrumları

Ağır metallerin herhangi bir adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu, adsorbent yapısında yer alan fonksiyonel gruplara atfedilir (Lugo-Lugo vd., 2009). Adsorbentin spektrumunda yer alan 3400-3500 cm^{-1} 'deki pikler O-H gerilme (Özdemir vd., 2011) ve 3238 cm^{-1} 'de görülen titreşimler ise C-H gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. C-H gerilmeleri 2933 cm^{-1} 'de, karboksilik asidin C=O gerilmeleri ise 1700 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Erdik, 2008). 1487 ve 1389 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimleri ve 1200 cm^{-1} civarı C-C gerilme titreşimleri yer almaktadır. 1172 ve 1104 cm^{-1} 'deki iki pik esterlerdeki C-O gerilmelerine atfedilebilir. 1458 cm^{-1} yer alan titreşimler karboksil gruplarının simetrik COO⁻ (karboksilat) gerilmelerine yorumlanabilir (Anirudhan vd., 2009).

Genel olarak adsorpsiyon sonrası bazı piklerin yoğunluğunda azalmalar, kaymalar ve düzleşme görülmektedir. Adsorpsiyon öncesi 1487 cm⁻¹'de ve 1458 cm⁻¹'deki piklerin adsorpsiyon sonrası şiddeti düşmüştür. 1700 cm⁻¹ civarında yer alan ve karboksilik asidin karbonil yapısına ait olduğu düşünülen C=O gerilmelerinin de şiddeti azalmıştır. Ayrıca 3400-3500 cm⁻¹ civarında yer alan O-H ve 1200 cm⁻¹'lerdeki C-C gerilmelerine ait piklerin şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. Kızılötesi spektrumdaki yapının değişmesi sebebiyle adsorpsiyon işleminin kimyasal bir doğası olabileceği düşünülmektedir. Amorim vd. (2016), pequi (*Caryocar brasiliense*) kabuklarını biyosorbent olarak kullanmış ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumundaki ana değişikliğin O-H ve C=O gruplarına ait piklerin yoğunluklarının değişmesi olduğunu bildirmişlerdir. Bu yoğunluk değişiminin O-H ve C=O gruplarının adsorpsiyon işlemine katılmasından kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Meitei ve Prasad, (2013) çalışmalarında ise *Spirodela polyrhiza* (L.) *Schleiden* biyokütlesinin adsorpsiyon sonrası spektrumunda C-H, C=O ve N-H germe titreşimlerinden kaynaklanan bantların metal adsorpsiyonundan sonra kaydığını gözlemlemişlerdir. Piklerin kaymasının ve şiddetlerinin azalmasının bu grupların adsorpsiyonda rol almasından dolayı olduğunu eklemişlerdir. Benzer şekilde Ribeiro vd. (2012) biyodizel üretiminde tarımsal bir yan ürün olan sitrik asitle muamele edilmiş turp keki (0,6CRC) ile sitrik asit ve NaOH ile muamele edilmiş turp keki (CNRC) için adsorpsiyon sonrası O-H ve C=O yoğunluğunun değişmesiyle ilgili aynı yorumu yapmışlardır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbentin yapısındaki morfolojik değişimi gösteren SEM mikrografları Şekil 4.8'de verilmiştir.

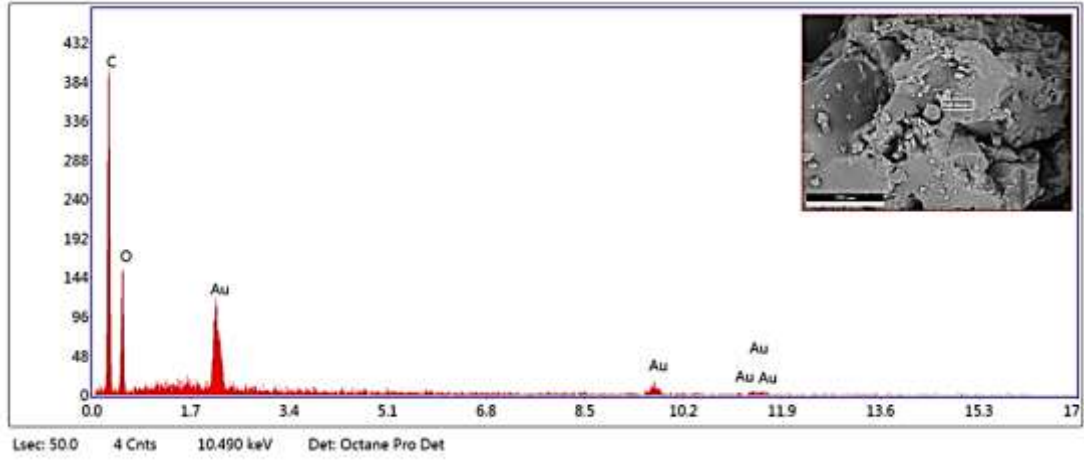


Şekil 4.8. Adsorbentin adsorpsiyon öncesi 30 µm (A), 5 µm (B) ve sonrası 30 µm (C), 5 µm (D) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) mikrografları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine dayanarak çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin adsorpsiyon öncesi (A) ve (B) mikrograflarında kırışık bir yüzeye ve buruşuk gözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Çapraz bağlı yapılarda çapraz bağlamanın etkisiyle gözenekli, iç içe geçmiş ağlar oluşturan kırışmış ve katlanmış bir yapı meydana geldiği daha önce bildirilmiştir (Liu vd., 2016). Adsorpsiyon sonrasındaki SEM mikrografları (C) ve (D) üzerinde kırmızı çemberi kapsayan bölgede tutunan beyaz renkte kurşun iyonları görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında adsorbentin buruşuk yüzey morfolojisinin düzleştiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonrasında yapının değişmesi FTIR sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde kimyasal bir tutunma söz konusu olduğu öngörüsü desteklenmektedir.

Adsorpsiyon öncesi adsorbente ait EDS spektrumu Şekil 4.9’da gösterildiği gibidir. Adsorpsiyon öncesi için elde edilen EDS spektrumu adsorbent yapısında karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinin yoğun bir şekilde yer aldığını doğrulamıştır. Analiz

sırasındaki altın kaplamadan dolayı spektrumda altın (Au) elementine ait pikler gözlenmiştir.



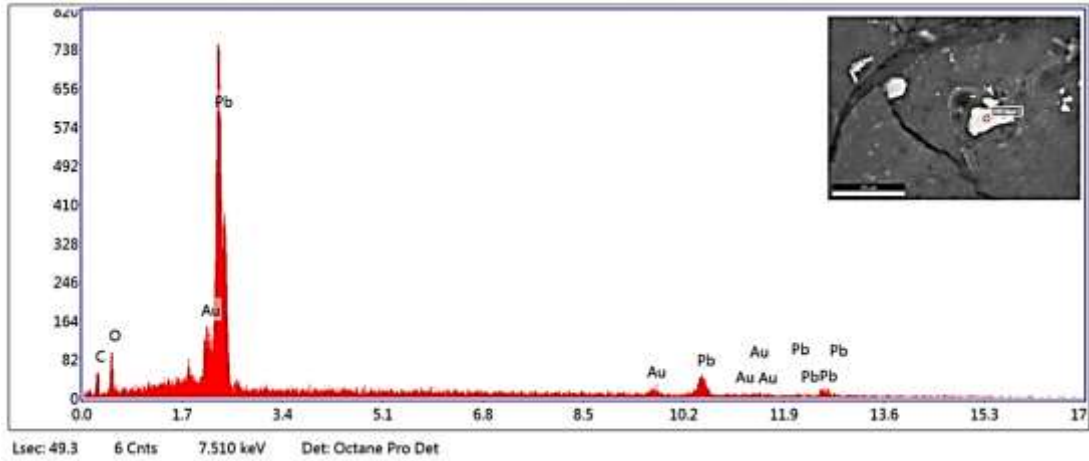
Şekil 4.9. Adsorpsiyon öncesi adsorbentın EDS spektrumu

Spektrumdaki elementel bileşime ait sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elementel bileşimde kütlece % 51,72 karbon (C) ve % 26,89 oksijen (O) yer aldığı ve altın kaplamadan dolayı % 21,68 altın (Au) varlığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Adsorpsiyon öncesi EDS spektrumuna ait elementel bileşim

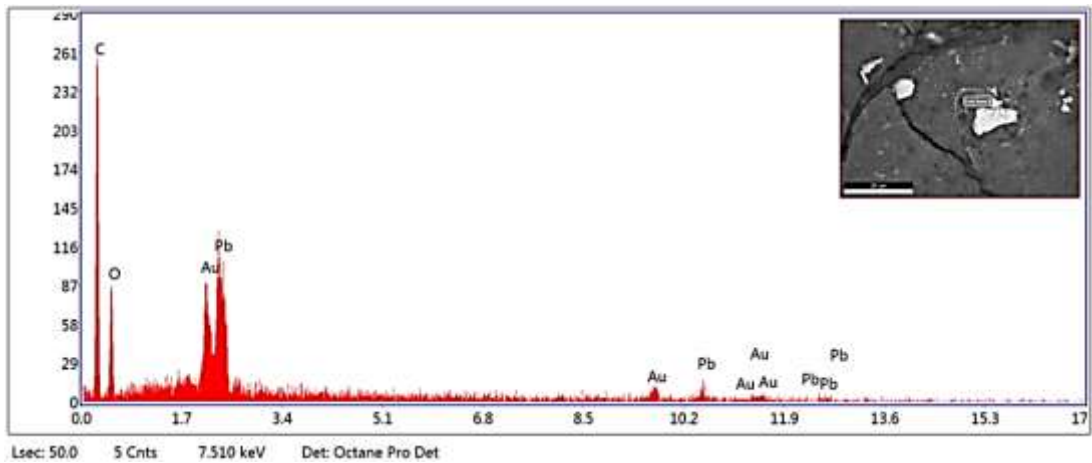
Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
C	51,72	70,84	8,30
O	26,89	27,84	13,32
Au	21,68	1,81	37,70

Adsorpsiyon sonrası kurşun olduğu düşünülen beyaz partikül üzerinden ve adsorbent üzerinden alınan EDS spektrumları sırasıyla Şekil 4.10’da ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Adsorpsiyon sonrası elde edilen SEM görüntüsünde beyaz partikül üzerinden seçilen bölgeye ait EDS spektrumu

Adsorpsiyon sonrasında SEM görüntüsünde kurşun (Pb) olduğu düşünülen beyaz partikül üzerinden seçilen bölgeye ait spektrumda büyük şiddette ve daha düşük şiddetlerde kurşun pikleri mevcuttur. Kurşun pikinin yanı sıra karbon ve oksijene ait piklerin de yer alması kurşun piklerinin bu iki elementi içeren bölgeye adsorlandığını göstermektedir.



Şekil 4.11. Adsorpsiyon sonrası elde edilen SEM görüntüsünde adsorbent üzerinden seçilen bölgeye ait EDS spektrumu

Verilen EDS spektrumunda adsorpsiyondan sonra adsorbent üzerinden seçilen bölgede karbon ve oksijenin yanı sıra kurşun elementine ait pikler de görülmekte ve adsorbent yapısına kurşunun adsorlandığını doğrulamaktadır. Liu vd. (2016) çapraz bağlı adsorbentle gerçekleştirdikleri çalışmada benzer şekilde EDS’de gözlenen

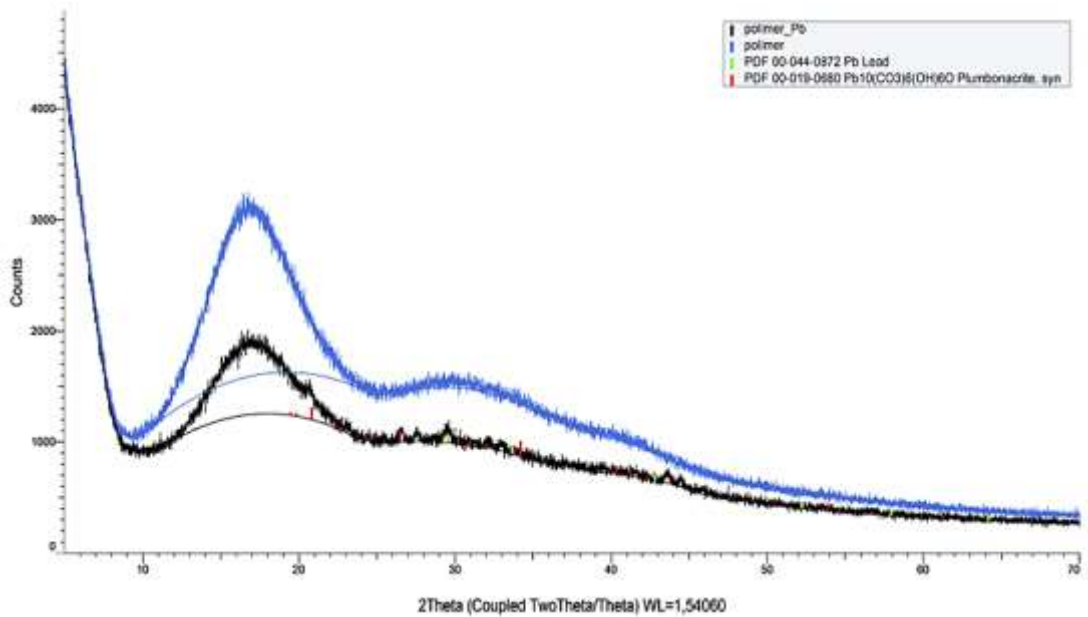
kurşun pikleriyle kurşun adsorpsiyonunu ve kurşunun yapıya dahil edildiğini tespit etmişlerdir. Adsorbent üzerinden alınan EDS spektrumunun elementel bileşimi Çizelge 4.2’de yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Şekil 4.11’deki EDS spektrumuna ait elementel bileşim

Element	% Ağırlık	% Atomik	% Hata
C	43,92	73,54	9,43
O	18,03	22,66	15,97
Pb	17,22	1,67	10,94
Au	20,83	2,13	41,85

Sonuçlara göre, adsorbent üzerinden seçilen bölge için yapıya adsorplanan kurşun kütlece % 17,22 seviyesindedir. Ayrıca adsorpsiyon sonrası seçilen yüzeyde karbon ve oksijen içeriğinin azaldığı anlaşılmaktadır. Amorim vd. (2016) çalışmalarında kurşun adsorpsiyonu sonrası EDS spektrumuna ait elementel bileşimde adsorbent yapısındaki C ve O bileşimindeki azalmayı bildirmişlerdir.

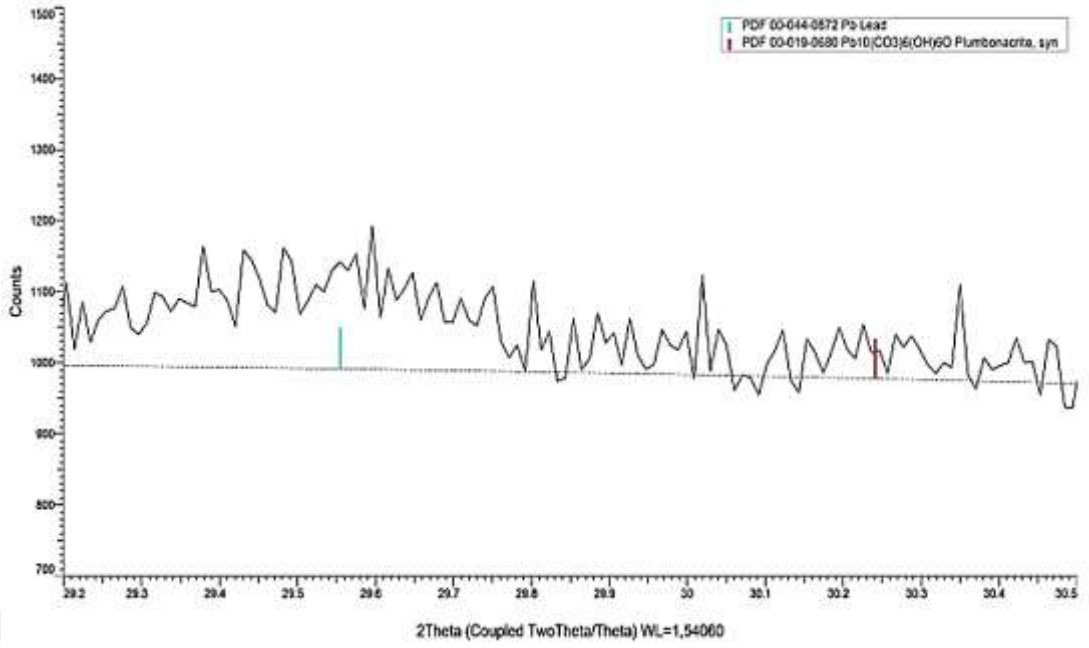
Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbent yapısına ait XRD kırınım profilleri Şekil 4.12’de gösterildiği gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin XRD kırınım profilleri

XRD kırınım profillerinden mavi renkle gösterilen adsorpsiyon öncesi, siyah renkle gösterilen XRD paterni ise adsorpsiyon sonrasına aittir. Adsorpsiyon öncesi çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer yapının kırınım profilinde 10-24° arasında polimer matrisin amorf özelliğini yansıtan geniş ve şiddetli bir tepe gözlenmiştir. Liu vd., (2016), çalışmalarında çapraz bağlı GO-HPEI (Grafen oksit-hiper-dallanmış polietilenimin) için XRD paterninde 21,6-22° arasında geniş ve zayıf tepe gözlemlenmiş bu pikin çapraz bağlı polimer matrisin amorf özelliğini gösterdiğini bildirmişlerdir.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD spektrumu birlikte değerlendirildiğinde adsorpsiyon sonrasında tepe noktasının ve tüm paternin kırınım yoğunluğundaki düşme göze çarpmaktadır. Adsorpsiyon sonrasında spektrumda kırınım yoğunluklarında düşmenin yanı sıra bazı zayıf titreşimler gözlenmiştir. XRD eşleştirme çalışması sonucunda kırınım profili üzerinde sırasıyla Pb (lead/kurşun) ve $Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6O$ (Plumbonacrite/Plumbonakrit) için eşleşmeler yeşil ve kırmızı renklerle belirtilmiştir. Wang vd. (2007), kurşun adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında adsorbe edilen Pb (II)'nin çoğunun, XRD'de kristal tepe noktaları gösteremeyen oksijenli fonksiyonel gruplarla reaksiyona girdiğini bildirmişlerdir. Arulkumar vd., (2011) ise Orange G boyası adsorpsiyonundan önce ve sonra XRD spektrumunda tepe noktalarının yoğunluğunda önemli bir fark gözlemlenmiş ve kırınım tepelerinin yoğunluğundaki azalmayı aktif karbon üzerine adsorplanan Orange G boyasına bağlamışlardır. Bu bilgilerden hareketle adsorpsiyon sonrasında belirtilen kurşun eşleşmeleri ve yoğunluk azalmaları göz önünde bulundurularak çapraz bağlı polimer adsorbent yüzeyine kurşun iyonunun hem fiziksel hem de $Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6O$ oluşumu dolayısıyla kimyasal olarak adsorplandığı söylenebilir. Adsorpsiyon sonrası XRD kırınım profilinde kurşun eşleşmesini gösteren seçilen aralıklardan bir tanesi Şekil 4.13'te verilmiştir.



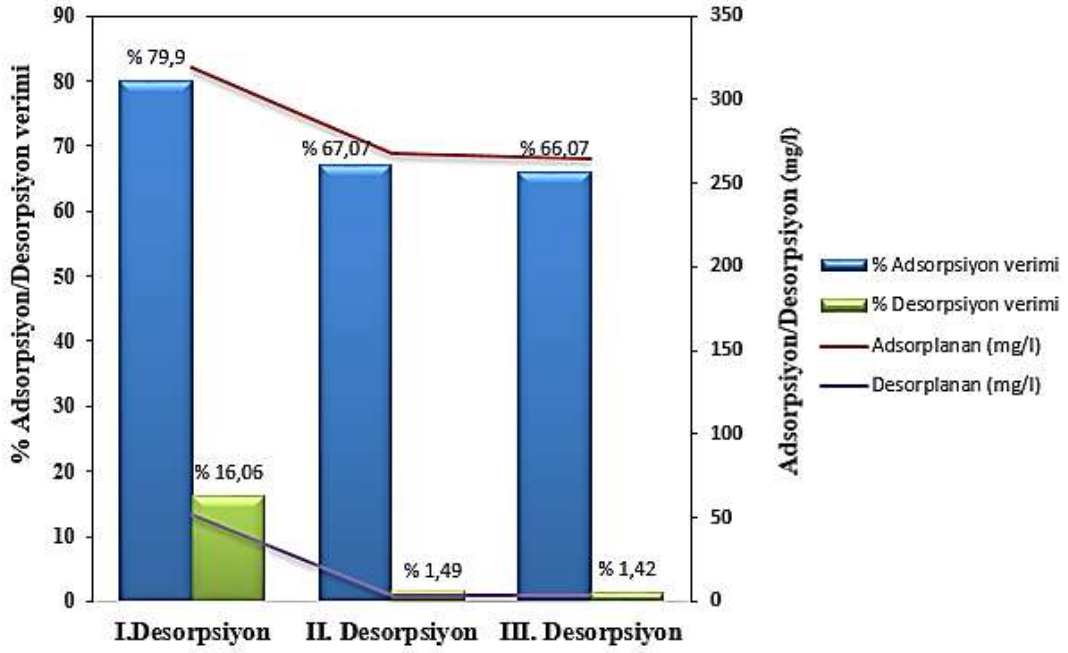
Şekil 4.13. Adsorpsiyon sonrası adsorbentin XRD kırınım profilinde kurşun eşleşmeleri

XRD profilinde yer alan kurşun eşleşmelerinin bulunduğu 29,2-30,5° aralığında verilmiştir. Pb (lead/kurşun), $Pb_{10}(CO_3)_6(OH)_6O$ (Plumbonacrite/Plumbonakrit) eşleşmeleri için yeşil ve kırmızı renklerle birlikte kırınım profili şekildeki gibi elde edilmiştir. Kurşun eşleşmeleri bu şekilde daha net görülebilmektedir.

4.4. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Desorpsiyonu Sonuçları

Desorpsiyon çalışması adsorpsiyon davranışını, kurşun (II) iyonlarının sulu çözeltilerden geri kazanımını, adsorbentin geri dönüşümünü ve endüstriyel atık su arıtımının pratik uygulamalarını aydınlatmaya yardımcı olur (İbrahim vd., 2010). Adsorbent yüzeyine adsorpsiyon fiziksel bağlanma, iyon değişimi veya her ikisinin birlikte görülmesinden dolayı olabilir. Adsorpsiyon mekanizması iyon değişimi veya kimyasal bağlanma ise, adsorbentin adsorbentten desorpsiyonu asit veya alkali çözeltileri gibi güçlü desorbentler kullanılarak yapılabilir (Meitei ve Prasad, 2013). Adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için üç döngü desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun büyük bir kısmının kimyasal olduğu düşünüldüğü için HCl çözeltisi ile desorpsiyonu çalışılmıştır. Polikarboksilat esaslı polimer

adsorbent pH=2 olan HCl çözeltisi ile üç döngü desorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Desorpsiyon sonuçları

0,25 g adsorbent adsorpsiyon sonucu % 79,9 verimle kurşunu adsorplamış fakat 1. desorpsiyon sonucunda % 16,06'sını geri bırakmıştır. 2. ve 3. desorpsiyon sonucu bu verim daha da azalmıştır. Adsorbentin desorptif özelliğindeki bu düşme adsorbent üzerine geri dönüşsüz bağlanan kurşun iyonlarından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, gerçekleşen desorpsiyonun adsorpsiyonun fiziksel kısmından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonuçlar adsorpsiyonun büyük bir kısmının (% 84) kimyasal olduğunu aynı zamanda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu durum çalışılan adsorbentin yeniden kullanılabilirliğini sınırlar fakat kurşuna karşı iyi bir afinitesi olduğunu gösterir. Literatürde benzer bir sonuç bulunan çalışmada Huang vd. (2006), poli (m-fenilendiamin) adsorbentini kullanarak kurşun iyonlarının desorpsiyonu için HCl çözeltisiyle ardışık beş desorpsiyon döngüsü gerçekleştirmişlerdir. Beş döngü ardışık desorpsiyon işleminden sonra, mikropartiküllerin yüksek kurşun adsorptivitesini koruduğunu ve desorpsiyon veriminin ikinci döngüden itibaren % 40'lardan % 10 seviyesine düşüp sabit kaldığı sonucunu bildirmişlerdir. Bu durumda adsorbente geri dönüşsüz olarak tutunan kurşun

iyonları nedeniyle kurşunun tekrar adsorpsiyonu için daha az adsorbent bölgesi olacağını eklemiştir. Bunun yanı sıra Deng vd. (2007) kurşun adsorpsiyonu için bir yeşil alg türünü adsorbent olarak kullandıkları çalışmalarında farklı çözeltilerin desorptif özelliklerini çalışmışlardır. Deiyonize su ile desorpsiyonun az olduğunu fakat HNO₃ ve EDTA ile desorpsiyonun arttığı sonucunu bildirmişlerdir. Bu etkinin biyokütleden desorpsiyona katkıda bulunan kurşun ile EDTA ve HNO₃ arasındaki koşullu oluşum sabitinin fazla olması nedeniyle olduğunu belirtmişlerdir. Martinez vd. (2006) ise, üzüm sapı atıklarını kullandıkları çalışmalarında 0,01 M HCl ve 0,001 M EDTA için üç döngülü desorpsiyon sonucunda kurşunun tamamen desorplanabildiğini bildirmişlerdir.

4.5. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) Adsorpsiyonunun Çoklu Optimizasyon Sonuçları

Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) üç adımdan oluşur: tasarım ve deneyler; regresyon yoluyla cevap yüzeyi modellemesi ve optimizasyon (Jain vd., 2011). Başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametreleri çoklu optimizasyonda kullanılacak parametreler olarak seçilmiştir. Murugesan vd. (2014) de çalışmalarında poli tiyoüre imin fonksiyonelleştirilmiş şelat reçinesi ile kurşun adsorpsiyonunun çoklu optimizasyonunu başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametrelerini seçerek çalışmışlardır. Çoklu optimizasyon işlemi için üç parametre faktör olarak seçilmiş ve Box-Behnken dizaynını kullanarak merkezde üç deney içeren bir deney tasarım seti oluşturulmuştur. Oluşturulan deney setindeki deneyler rastgele olarak yapılmış adsorpsiyon sonuçları Cevap 1 olarak Design Expert programına girilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Parametrelerin çalışılan değerleriyle elde edilen adsorpsiyon verimleri

Rastgele Deney No	Sıralı Deney No	Bağımsız Değişkenler (Faktör)						Cevap 1 % Adsorpsiyon verimi
		Kodlanan değer			Gerçek değer			
		x ₁	x ₂	x ₃	X ₁	X ₂	X ₃	
14	1	0	0	0	252,5	5	45	36
10	2	0	+1	-1	252,5	8	25	72,9
6	3	+1	0	-1	500	5	25	25,9
15	4	0	0	0	252,5	5	45	35,9
12	5	0	+1	+1	252,5	8	65	76,2
7	6	-1	0	+1	5	5	65	77,2
1	7	-1	-1	0	5	2	45	1
3	8	-1	+1	0	5	8	45	34,6
2	9	+1	-1	0	500	2	45	18,1
4	10	+1	+1	0	500	8	45	65,1
13	11	0	0	0	252,5	5	45	35,9
9	12	0	-1	-1	252,5	2	25	4,8
8	13	+1	0	+1	500	5	65	20,9
5	14	-1	0	-1	5	5	25	68,4
11	15	0	-1	+1	252,5	2	65	9,6

Cevap yüzey yönteminde deney verileri program tarafından önerilen modele uydurulmaktadır. Farklı cevaplar ile deneysel verileri ilişkilendirmek ve regresyon denklemini elde etmek için doğrusal, etkileşimli, ikinci dereceden ve kübik modeller kullanılmıştır. Modellerin yetkinliği, önemi ve uyumluluğu varyans analiziyle (ANOVA) kontrol edilmiştir. Çizelge 4.4'te modellere ait istatistiksel parametrelerin değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Cevap 1 üzerinde modellerin bireysel etkisini gösteren ANOVA tablosu

Cevap 1		Adsorpsiyon verimi				
Kaynak (Source)	p-value	Uygunsuzluk değeri (Lack of fit) p-value	Düzeltilmiş R ² (Adjusted R-Squared)	Öngörülen R ² (Predicted R-Squared)		
<u>Doğrusal (Linear)</u>	<u>0,0123</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0,5088</u>	<u>0,1759</u>		<u>(Önerilen) Suggested</u>
2FI	0,9765	< 0.0001	0,3408	-0,9954		
Karesel (Quadratic)	0,7637	< 0.0001	0,1467	-3,8761		
Kübik (Cubic)	< 0.0001		1,0000			(Karmaşıklık) Aliased
Sıralı Kareler Toplamı [Tip I]						
Kaynak (Source)	Kareler toplamı (Sum of Squares)	Serbestlik derecesi (dF)	Kareler ortalaması (Mean Square)	F değeri (F Value)	p-değeri (p-value)	
Mean vs Total	22620,42	1	22620,42			
<u>Linear vs Mean</u>	<u>6139,64</u>	<u>3</u>	<u>2046,55</u>	<u>5,83</u>	<u>0,0123</u>	<u>(Önerilen) Suggested</u>
2FI vs Linear	93,06	3	31,02	0,066	0,9765	
Karesel vs 2FI	719,06	3	239,69	0,39	0,7637	
Kübik vs Karesel	3047,28	3	1015,76	3,047E+005	< 0.0001	(Karmaşıklık) Aliased
Kalıntı	6,667E-003	2	3,333E-003			
Toplam	32619,47	15	2174,63			
Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit Tests)						
Kaynak (Source)	Kareler toplamı (Sum of Squares)	Serbestlik derecesi (dF)	Kareler ortalaması (Mean Square)	F değeri (F Value)	p-değeri (p-value) Prob > F	
<u>Doğrusal (Linear)</u>	<u>3859,40</u>	<u>2</u>	<u>428,82</u>	<u>1,286E+005</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>(Önerilen) Suggested</u>
2FI	3766,34	6	627,72	1,883E+005	< 0.0001	
Karesel (Quadratic)	3047,28	3	1015,76	3,047E+005	< 0.0001	
Kübik (Cubic)	0,000	0				(Karmaşıklık) Aliased
Saf hata	6,667E-003	2	3,333E-003			
Model Özet İstatistikleri (Model Summary Statistics)						
Kaynak	Standart sapma	R ² (R-Squared)	Düzeltilmiş R ² (Adjusted R-Squared)	Öngörülen R ² (Predicted R-Squared)	Öngörülen kalıntı hata kareler toplamı (PRESS)	
<u>Doğrusal (Linear)</u>	<u>18,73</u>	<u>0,6140</u>	<u>0,5088</u>	<u>0,1759</u>	<u>8240,17</u>	<u>(Önerilen) Suggested</u>
2FI	21,70	0,6233	0,3408	-0,9954	19952,05	
Karesel (Quadratic)	24,69	0,6952	0,1467	-3,8761	48756,54	
Kübik (Cubic)	0,058	1,0000	1,0000		+	(Karmaşıklık) Aliased

Elde edilen modellerin, adsorpsiyon sistemini tanımlama konusundaki yeterliliğine karar vermek için, bu çalışmada Sıralı Kareler Toplamı [Tip I] (Sequential Model Sum of Squares (Type I)), Model Uygunsuzluğu Testleri (Lack of fit tests) ile birlikte model özet istatistiklerine ait sonuçlar verilmiştir. Modelin matematiksel uygunsuzluğundan kaynaklanan hataya, model uygunsuzluğu (Lack of fit) denilmektedir. Oluşturulan modelin, deneysel verileri açıklayabilmedeki yetersizliğinin bir ölçüsüdür. İstatistiksel olarak önemsiz olması gerekir. Regresyon katsayısı (R^2), modelin deneysel verileri açıklayabilme oranıdır. PRESS değerinin (öngörülen kalıntı hata kareler toplamı), düşük olması modelin yeni tahminlemeleri rahatlıkla yapabileceğini gösterir. Veriler girildikten sonra her bir model için Standart sapma (Standard deviation), R^2 (R-squared), düzeltilmiş R^2 (adjusted R-squared) ve öngörülen R^2 (predicted R-squared) değerleri program ile elde edilmiştir.

Program sonuçlarında kübik (cubic) model fonksiyonu için karmaşıklık (aliased) söz konusudur. Model parametrelerinin uygunluk değerine göre doğrusal (linear) model önerilmektedir. Önerilen doğrusal model için R^2 değerleri 1'den oldukça uzak olup uygunluk değerlerine uymadığı için model uygunsuzluğu, düzeltilmiş R^2 ve öngörülen R^2 değerleri açısından karmaşıklık içermeyen yüksek dereceli fonksiyonlar da denenmelidir. Program parametreleri ve uygunluk değerleri göz önünde bulundurularak istatistiksel program aracılığıyla diğer model fonksiyonları da denenmiş ve İndirgenmiş Kübik Model (Reduced Cubic Model) için Çizelge 4.5'teki sonuçlar elde edilmiştir.

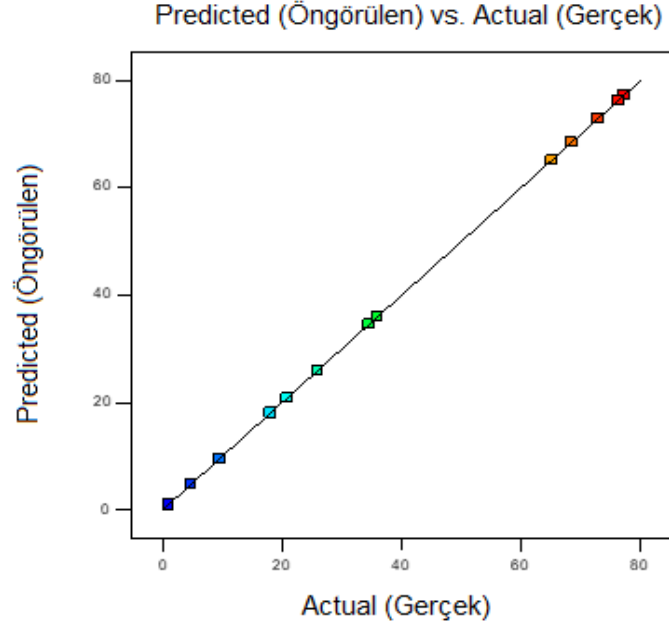
Çizelge 4.5. İndirgenmiş kübik model için ANOVA sonuçları

İndirgenmiş Kübik Model (Reduced Cubic Model)						
Varyans Analizi [Kısmi kareler toplamı (Partial Sum of Squares) - Tip III]						
Kaynak (Source)	Kareler toplamı (Sum of Squares)	Serbestlik derecesi (dF)	Kareler ortalaması (Mean Square)	F değeri (F Value)	p-değeri (p-value)	
					Prob > F	
Model	9999,05	12	833,25	2,500E+005	< 0.0001	Anlamlı (significant)
A-Başlangıç konsantrasyonu	2440,36	1	2440,36	7,321E+005	< 0.0001	
B-pH	4536,02	1	4536,02	1,361E+006	< 0.0001	
C-Sıcaklık	16,40	1	16,40	4920,75	0,0002	
AB	44,89	1	44,89	13467,00	< 0.0001	
AC	47,61	1	47,61	14283,00	< 0.0001	
BC	0,56	1	0,56	168,75	0,0059	
A ²	0,91	1	0,91	272,33	0,0037	
B ²	167,19	1	167,19	50158,17	< 0.0001	
C ²	502,92	1	502,92	1,509E+005	< 0.0001	
A ² B	365,85	1	365,85	1,098E+005	< 0.0001	
A ² C	2,31	1	2,31	693,38	0,0014	
AB ²	2679,12	1	2679,12	8,037E+005	< 0.0001	
Hata	6,667E-003	2	3,333E-003			
Toplam	9999,05	14				

Modelde A; Başlangıç konsantrasyonu (ppm), B; pH, C; Sıcaklık (°C) parametrelerini göstermektedir. Sistemi tanımlayan modelin anlamlı (significant) olması için Prob>F olarak ifade edilen olasılık değerinin 0,05'ten küçük olması gerekir. Model için F değerinin oldukça yüksek olması ve olasılık değerininin 0,0001'den küçük olmasından modelin anlamlı olduğu anlaşılmaktadır. Her bir parametrenin önem derecesi, o parametreye ait F değeri (F value) ve p değerlerinden (p-value) belirlenir. Genel olarak, F değeri ne kadar büyük ve p değeri ne kadar küçükse o katsayının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi o kadar fazladır (Rahimi vd., 2015). Çizelgeye göre adsorpsiyon verimi en çok başlangıç konsantrasyonu ve pH'tan etkilenmektedir. Ayrıca modeldeki bütün terimlerin (Prob>F)<0,05 şartını sağlaması, bütün terimlerin dolayısıyla modelin istatistiksel olarak geçerli olduğunu göstermektedir. Sistemi modelleyen fonksiyonun gerçek sistemle uyumunu gösteren öngörülen değerlere karşı gerçek değerlerin çizilmesiyle elde edilen grafik Şekil 4.15'te verilmiştir.

Design-Expert® Software
Adsorpsiyon verimi

Color points by value of
Adsorpsiyon verimi:



Şekil 4.15. Öngörülen model ve gerçek modelin uyumu için elde edilen grafik

Grafiğe göre, öngörülen değerlerle gerçek değerlerin 45 derecelik doğru üzerinde keşişmekte olması öngörülen değerlerle gerçek değerlerin çok iyi uyduğunu göstermektedir.

Seçilen model için ANOVA uygulanmasıyla elde edilen istatistiksel sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Seçilen model için istatistiksel program parametreleri ve değerleri

Standart sapma	0,058	R ²	1,0000
Ortalama	38,83	Düzeltilmiş R ²	1,0000
Varyasyon katsayısı (C.V.) %	0,15	Öngörülen R ²	N/A
PRESS	N/A	Yeterli Kesinlik (Adeq Precision)	1417,717

Standart tahmini hatanın gözlemlenen cevabın ortalama değerine % oranı olarak varyasyon katsayısı (% CV) modelin tekrarlanabilirliğini tanımlar. % CV değeri % 10'dan küçükse model tekrarlanabilir olarak kabul edilebilir (Agarwal vd., 2016). Yeterli Kesinlik (adequate precision) ise ölçümün yeterliliği, dolayısıyla verilerin

kesinliği ile ilgili bir değerdir. Sinyal/gürültü oranı olarak hesaplanır. 4 değerinden büyük olması gerekir. Seçilen model yeterli bir kesinliğe sahiptir. R^2 (R-squared) ve düzeltilmiş R^2 (Adjusted R-squared) değerleri 1'e eşit ve Varyasyon katsayısı (Coefficient of variation) % 0,15 olarak elde edilmiştir. İndirgenmiş Kübik Modelin (Reduced Cubic Model) adsorpsiyon verimini en iyi tanımlayan model olduğu görülmektedir.

Model belirlendikten sonra modeldeki parametrelerin etkilerini içeren eşitlikteki katsayıların değerleri programa hesaplatılmış ve Çizelge 4.7'deki değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Parametreler için hesaplanan katsayıların değerleri

Faktör	Katsayı (Coefficient)	Serbestlik derecesi (df)	Standart Hata (Standard Error)	95% Güven Aralığı (Confidence interval)	
				Düşük	Yüksek
Sabit (intercept)	35,93	1	0,033	35,79	36,08
A- Başlangıç konsantrasyonu	-24,70	1	0,029	-24,82	-24,58
B-pH	33,67	1	0,029	33,55	33,80
C-Sıcaklık	2,03	1	0,029	1,90	2,15
AB	3,35	1	0,029	3,23	3,47
AC	-3,45	1	0,029	-3,57	-3,33
BC	-0,37	1	0,029	-0,50	-0,25
A ²	0,50	1	0,030	0,37	0,63
B ²	-6,73	1	0,030	-6,86	-6,60
C ²	11,67	1	0,030	11,54	11,80
A ² B	-13,53	1	0,041	-13,70	-13,35
A ² C	-1,08	1	0,041	-1,25	-0,90
AB ²	36,60	1	0,041	36,42	36,78

Modeldeki her bir terimin katkısı, o terimin kareler toplamının (SS) tüm terimlerin toplamına olan oranıdır. Seçilen model fonksiyonu için adsorpsiyonun bağlı olduğu parametrelerin katsayıları (coefficient) tabloda verildiği gibi programla belirlenmiştir. Katsayının pozitif işareti sinerjistik bir etkiye karşılık gelirken, negatif işaret antagonistik bir etki gösterdiğini belirtir (Sharahi ve Shahbazi, 2017). pH, sıcaklık ve etkileşimli terimlerden başlangıç konsantrasyonu-pH, başlangıç konsantrasyonu², sıcaklık², başlangıç konsantrasyonu-pH² terimleri katsayılarının pozitif işareti

nedeniyle olumlu bir etkiye sahiptir. Başlangıç konsantrasyonu, başlangıç konsantrasyonu-sıcaklık, pH-sıcaklık, pH^2 , başlangıç konsantrasyonu²-pH ve başlangıç konsantrasyonu²-sıcaklık terimleri ise adsorpsiyon üzerine olumsuz önemli etkiler göstermiştir. Katsayıların belirlenmesine ilişkin standart hata ve güven aralıklarının düşük ve yüksek değerleri istenilen seviyededir. Sistemi modelleyen polinom, değişken faktörleri cinsinden Denklem 4.1. deki gibi elde edilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon verimi} = +35,93 - 24,70 \times x_1 + 33,67 \times x_2 + 2,03 \times x_3 + 3,35 \times x_1x_2 - 3,45 \times x_1x_3 - 0,37 \times x_2x_3 + 0,50 \times x_1^2 - 6,73 \times x_2^2 + 11,67 \times x_3^2 - 13,53 \times x_1^2x_2 - 1,08 \times x_1^2x_3 + 36,60 \times x_1x_2^2 \quad (4.1)$$

Burada, x_1 ile ifade edilen değer kodlanan faktörler cinsinden başlangıç konsantrasyonu, x_2 pH ve x_3 sıcaklıktır.

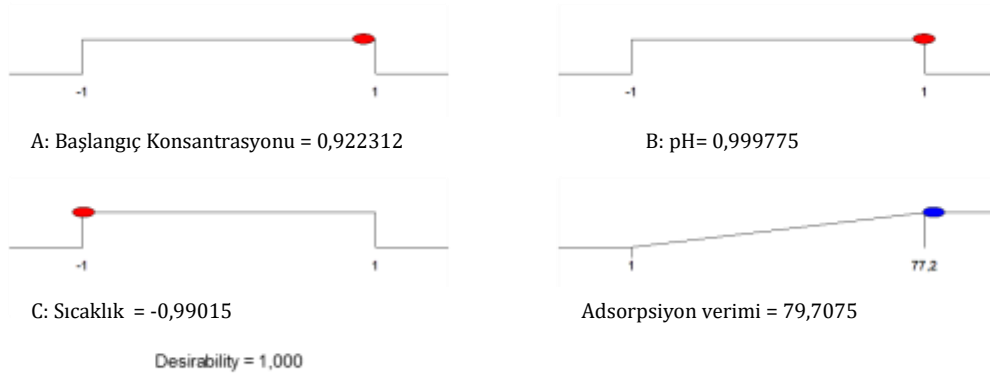
Optimizasyon için seçilen kriterlere bağlı istenebilirlik değeri (desirability) fonksiyonu yaklaşımı kullanılmaktadır. Daha sonra bunların geometrik ortalamaları alınarak tüm cevaplar için toplu bir istenebilirlik faktörü elde edilir. İndirgenmiş kübik model için parametreler çalışma aralığında seçilerek program çözümleri istenmiş ve Çizelge 4.8'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. İndirgenmiş kübik model için elde edilen çözümler

Çözümler (Solutions)					
Sıra	Başlangıç konsantrasyonu	pH	Sıcaklık	Adsorpsiyon verimi	İstenebilirlik (Desirability)
1	-0,971	0,229	0,985	77,753	1,000
2	0,518	0,991	-0,933	77,353	1,000
3	0,269	0,988	0,992	77,686	1,000
4	-0,991	0,103	0,974	77,519	1,000
5	-0,981	0,095	0,992	77,695	1,000
6	0,221	0,990	0,979	77,279	1,000
7	-0,971	0,229	0,975	77,475	1,000
8	-0,949	0,241	0,988	77,421	1,000
9	0,449	0,988	-0,997	78,178	1,000
10	0,714	0,999	0,993	77,233	1,000

Optimizasyon sonucu program çözümlerinde maksimum adsorpsiyon verimi % 79,71 olarak belirlenmiştir (Çizelge A.1). % 79,71 adsorpsiyon verimi elde edilen çözüm

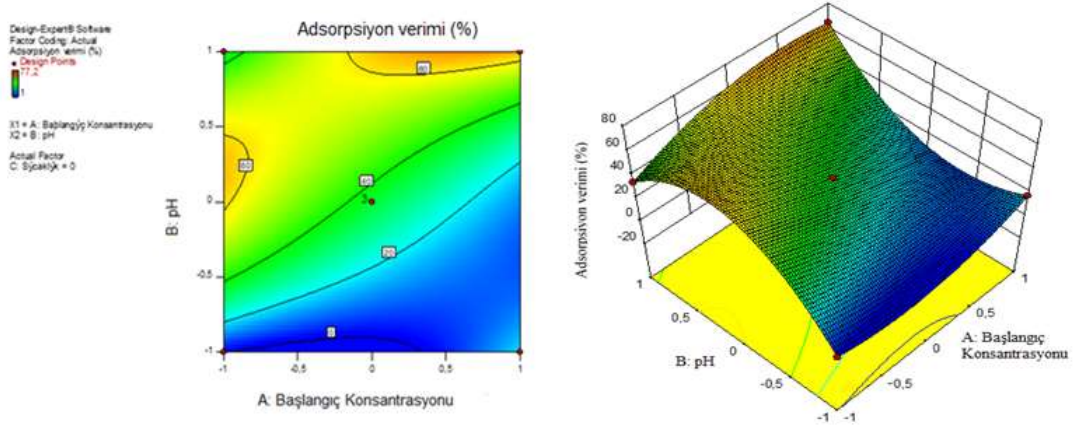
için adsorpsiyon parametrelerinin kodlanan değerlerini gösteren rampa grafiği Şekil 4.16'daki gibidir.



Şekil 4.16. Seçilen çözüm için rampa grafiği

Rampa grafiği parametrelerin kodlanan seviyeleri cinsinden hangi değerlerde çalışıldığında maksimum ne kadar verim elde edildiğini göstermektedir. Buna göre çalışma aralığında başlangıç konsantrasyonu 0,922 değerine karşılık gelen 480,7 ppm, pH 0,999 yani yaklaşık 8 iken sıcaklık ise -0,990 için 25 °C civarında çalışılarak sistemde maksimum % 79,7 kurşun giderimi sağlanabilir.

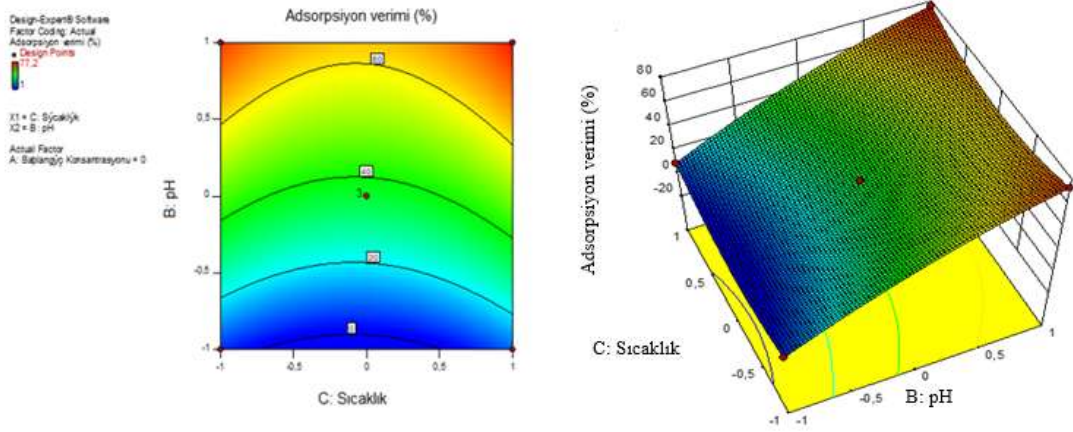
Üç boyutlu cevap yüzeyi ve iki boyutlu kontur grafikleri regresyon denkleminin grafiksel gösterimleridir. İki faktörün veya bağımsız değişkenin aynı anda cevap üzerindeki etkilerini gösterir (Rahimi vd., 2015). Bu nedenle, indirgenmiş kübik modele göre cevaplar için üç boyutlu cevap yüzeyi çizimleri oluşturulmuş, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki kontur çizimleri ile açıklanmıştır. Şekil 4.17'de adsorpsiyon verimi üzerinde başlangıç konsantrasyonu ve pH etkisini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafiği verilmiştir.



Şekil 4.17. Başlangıç konsantrasyonu ve pH için elde edilen cevap yüzeyi ve kontur grafikleri

Grafiğe göre, sıcaklık 45 °C’de sabit iken başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon verimi azalmakta, pH arttırıldığında ise optimum değere kadar artmaktadır. Verilen skala en düşük adsorpsiyon verimi ile en yüksek adsorpsiyon verimi arasındaki değerlerin maviden (düşük) kırmızıya (yüksek) doğru renklendirilmesiyle oluşan bölgeleri tanımlamaktadır. Kontur grafiği ile modellemeyen yararlanılarak adsorpsiyon verimini gösteren eş verim çizgisi üzerinde parametreler istenilen şekilde değiştirilip sisteme göre en uygun parametre değerleriyle çalışılabilir. Cevap yüzeyi grafikleri parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki bileşik etkisini üç boyutlu olarak ortaya koymaktadır. Başlangıç konsantrasyonu ve pH belli bir değere kadar birlikte arttırıldığında adsorpsiyon verimi yüksek değerlere çıkarılabilir. 45 °C’de başlangıç kurşun konsantrasyonuna göre pH’ı değiştirerek çözeltideki kurşunun % 60’a yakını uzaklaştırılabilir. Adsorpsiyon üzerinde pH değerinin optimum değerinde çalışılmasıyla daha belirgin bir etki ortaya çıktığı söylenebilir. Optimum pH değeri sistemde 5-6,5 arasında değişmiş ve adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonundan daha az etkilenmiştir. Literatürde kurşun adsorpsiyonunun başlangıç kurşun konsantrasyonu ve pH optimizasyonu için cevap yüzey yöntemi kullanılan çalışmalarda benzer etki bildirilmiştir (Zulkali vd., 2006; Sedighi vd., 2012; Murugesan vd., 2014; Bhat vd., 2015; Rahimi vd., 2015).

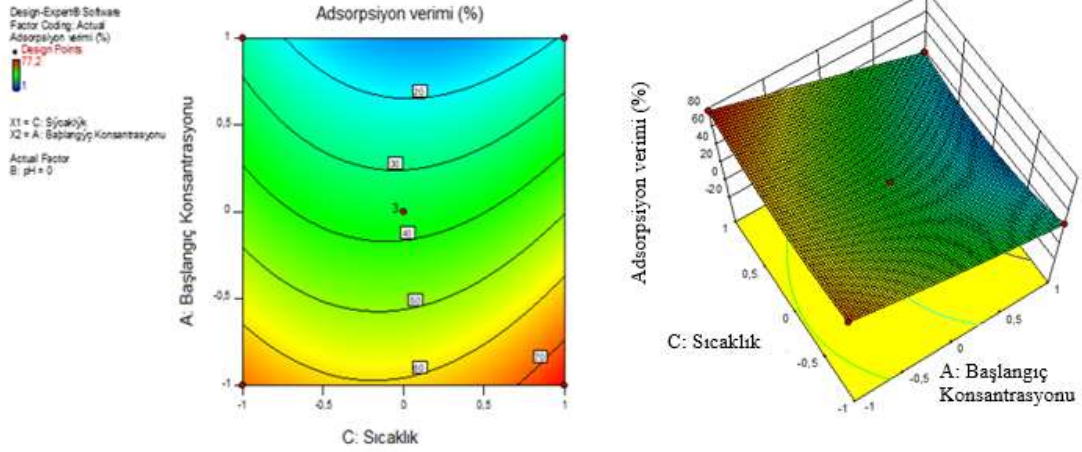
Adsorpsiyon veriminin sıcaklık-pH parametreleriyle etkileşimini gösteren cevap yüzeyi ve kontur grafikleri Şekil 4.18’deki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.18. Sıcaklık ve pH için elde edilen cevap yüzeyi ve kontur grafiği

Verilen grafikler başlangıç konsantrasyonunun 252,5 ppm olduğu durumda sıcaklık ve pH parametrelerinin ortak etkisini göstermektedir. Grafiklerden hareketle sıcaklık ve pH'ın sistemde birlikte arttırılmasıyla kırmızı bölgelere yani yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılabilirdiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyondaki artış polimer matrisin yüksek sıcaklıkta zincir hareketliliğinin artmasıyla kurşun iyonları ile yüzey arasındaki etkileşim arttığı içindir. Düşük pH değerlerinde kurşun iyonlarının ortamdaki H^+ iyonlarıyla rekabeti sonucu % 20 civarında düşük verim gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Murugesan vd. (2014) daha düşük pH değerlerinde poli (tiyoüre imin) fonksiyonelleştirilmiş şelat reçinesi (PTUI) yüzeyinin pozitif yüklü H^+ ile protonlanması sonucu çalışmalarında asidik pH'ta daha az bir adsorpsiyon (% 60'larda) bildirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon verimini (% 99) pH=6,5 için elde etmişlerdir. Bhat vd. 2015 alümina ile kurşun adsorpsiyonunun optimizasyonu için düşük pH değerlerinde gözlenen düşük verim için aynı yorumu yapmışlardır. pH artışı sonucu meydana gelen rekabet etkisinin azalmasıyla birlikte adsorpsiyonun arttığını eklemişlerdir. pH artışıyla sıcaklık birlikte çalışıldığında yüksek adsorpsiyon sağlanabilir.

Başlangıç konsantrasyonu-sıcaklık-adsorpsiyon verimi (%) ilişkisi ise Şekil 4.19'daki cevap yüzeyi ve kontur grafiğiyle açıklanmıştır.



Şekil 4.19. Sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu için elde edilen cevap yüzeyi kontur grafiği

Grafikten hareketle pH'ın 5'te sabit tutulduğu durumda başlangıç konsantrasyonu azaldıkça ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık ortak etkisi sistemde kontrol edilerek en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilebilir. Daha düşük başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonunda, ortamdaki kurşun iyonu için adsorpsiyon bölgelerinin bolluğu nedeniyle adsorpsiyon verimi en fazladır. Başlangıç kurşun konsantrasyonu arttıkça ortamda aynı miktarda adsorbent için daha fazla iyon bulunacağı için verim azalır. Verim başlangıç konsantrasyonunun en az, sıcaklığın 65 °C'ye yakın olduğu durumda % 70'lere kadar çıkabilmektedir. Polimer için optimum sıcaklık yaklaşık 65 °C'dir. Sıcaklık etkisiyle polimer zincirinin kurşun iyonlarıyla etkileşimi arttığı için daha fazla kurşun adsorplanabilir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık maliyetli olacağına 25 °C'de çalışılarak da % 60-70 arası adsorpsiyon elde edilebilir. Murugesan vd. (2014) çalışmalarında adsorpsiyonun başlangıç kurşun konsantrasyonu ile azaldığını ancak sıcaklık ile arttığını rapor etmişlerdir. Bunun sebebi olarak optimum sıcaklık ve başlangıç kurşun konsantrasyonunda adsorbent yüzeyin aktif bölgeleriyle kurşun etkileşiminin artmasını göstermişlerdir.

4.6. Çapraz Bağlı Polikarboksilat Esaslı Adsorbentle Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) İyonlarının Seçici Adsorpsiyon Sonuçları

Atık sular genellikle metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını etkileyebilecek ve rekabete neden olabilecek birden fazla ağır metal iyonunu içerebilir. Kurşun ve

kadmiyumun metalürjik alaşım, elektro kaplama, fotoğrafçılık, pigmentleme, tekstil boyama ve sanayi pilleri gibi işlemlerden kaynaklanan atık sularda bulunabileceği bildirilmiştir (Sönmezay vd., 2012). Literatürde kadmiyum ve kurşun iyonunun birlikte yer aldığı ortamlardaki adsorpsiyon davranışının incelendiği çalışmalar yer almaktadır (Fan vd., 2008; Sheela ve Nayaka, 2012). Adsorbentin kadmiyum (II) adsorpsiyonunda kullanılıp kullanılmayacağı ve adsorbentin bu iki iyon arasında seçiciliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmanın sonucunda Çizelge 4.9'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. Kurşun ve kadmiyum ortamında adsorpsiyon sonuçları

İlk Pb ⁺² derişimi (mg/l)	Başlangıç Cd ⁺² derişimi (mg/l)	Son Pb ⁺² derişimi (mg/l)	Son Cd ⁺² derişimi (mg/l)	Pb ⁺² için Adsorpsiyon verimi (%)	Cd ⁺² için Adsorpsiyon verimi (%)
300	100	34,23	76,36	88,59	23,64
200	200	45,05	90,86	77,25	54,57
100	300	58,11	55,99	41,89	81,34

Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbent üzerindeki adsorpsiyon davranışı Pb⁺², Cd⁺² metal iyonlarının bir karışımını içeren çözeltiler kullanılarak değerlendirilmiştir. Pb⁺² için adsorpsiyon verimi kurşun iyonunun fazla olduğu çözelti için (% 88,59) Cd⁺² için (% 23,64) olandan daha yüksektir. Aynı şekilde Cd⁺² için adsorpsiyon verimi kadmiyum iyonunun fazla olduğu çözelti için % 81,34 olup Pb⁺² için % 31,34'ten daha yüksektir. Eşit miktarda yer aldıkları çözeltilerde ise kurşun adsorpsiyonu daha fazla olmakla birlikte birbirine yakındır. Bu, adsorpsiyonun çalışılan metal iyonları arasında çözeltideki miktarı fazla olan iyon lehine gerçekleştiğini göstermektedir. Ağır metal uzaklaştırma sırasının iyonik yarıçapa ve elektronegativiteye bağlı olarak değişebileceği vurgulanmıştır (An vd., 2001). Elektronegativite, bir atomun kovalent bir bağda elektronları kendine doğru çekme yeteneğini tanımlayan kimyasal bir özelliktir. Yüzey kompleks reaksiyonu, yüzey yükü ve çözülmüş iyonlar arasındaki elektrostatik çekimden daha fazla etkilenir (Sönmezay vd., 2012).

Sönmezay vd. (2012) bir çeşit manganoksit minerali ile kadmiyum ve kurşun iyonları adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 9,8 ve 60 mg/g olduğunu bildirmişlerdir. İyonların adsorpsiyon kapasitesi iyon yarıçapı, yük, iyonik potansiyel, elektronegatiflik ve her metal iyonunun elektron konfigürasyonu gibi iyonik özelliklere bağlı değişebileceğini açıklamışlardır. Kadmiyum iyonu için adsorpsiyon kapasitesini kurşun iyonundan daha düşük elde etmelerini bu sebebe bağlamışlardır. Kurşunun (Pb^{+2}) elektronegatifliği 2,33 olup kadmiyumun (Cd^{+2}) elektronegatifliği 1,69'dan daha yüksektir. Dolayısıyla kurşun iyonlarının adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla elektrostatik olarak daha güçlü etkileşime girdiği söylenebilir. Fan vd. (2008) ve Sheela ve Nayaka (2012) da çalışmalarında kurşunun kadmiyumdan daha fazla adsorplandığı sonucunu bildirmişlerdir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması ile yeni bir malzeme olarak üretilen çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimerin çevre ve insan sağlığı açısından sorun teşkil eden ve endüstriyel atık sularından uzaklaştırılması gereken kurşun iyonunun adsorpsiyonunda adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla kurşun adsorpsiyonuna etki eden başlangıç konsantrasyonu, süre, sıcaklık, adsorbent miktarı ve pH parametrelerinin klasik tekli optimizasyonu ve bu parametrelerden üç tanesi başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık için Cevap Yüzey Yöntemi (RSM) ile çoklu optimizasyon yapılmıştır. Bunun yanı sıra adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbentın yapısal karakterizasyonları FTIR, SEM-EDS ve XRD ile gerçekleştirilmiş, adsorbent yapısı ve adsorpsiyon olayı açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

Adsorpsiyon sürecine etki eden parametrelerin tekli optimizasyonu sonucunda, adsorpsiyon veriminin başlangıç konsantrasyonu artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Bu etkinin sebebi, düşük konsantrasyonlarda aynı miktarda adsorbent aktif bölgesine kıyasla ortamdaki kurşun iyonunun daha az olması yüksek konsantrasyonlarda ise daha fazla olmasıdır. % 54 verim bulunan 25 ppm başlangıç konsantrasyonu ile diğer parametrelerin etkisi çalışılmıştır. Adsorbentın kurşuna karşı yüksek afinitesi sebebiyle ilk 3 dakikada çözeltideki kurşunun % 60'a yakın kısmını adsorpladığı ve adsorpsiyonun bir saat içinde dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Bu sonuç, adsorbentın boş aktif bölgeleriyle metal iyonunun etkileşimi sonucu adsorpsiyonun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşip daha sonra yavaşlayarak dengeye ulaşması sebebiyledir. Adsorpsiyonun büyük bir kısmının üç dakika gibi bir sürede hızlı bir şekilde gerçekleşmesi sebebiyle 65 °C'den daha düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon verimi çok fazla değişmemiştir. 65 °C'deki belirgin artışın sebebi polimerin zincir hareketliliğinin artmasıyla birlikte kurşunun adsorbentle etkileşiminin artmasındandır. Optimum sıcaklık; maliyet ve işletme açısından ortam koşullarına yakın olması sebebiyle 25 °C olarak belirlenmiştir. Adsorbent miktarı arttıkça aynı miktarda kurşun içeren ortamda daha fazla adsorbent olması sebebiyle adsorpsiyon belli bir değere kadar artmıştır. En fazla adsorpsiyon verimi elde edilen ilk değer olan 0,25 g en uygun değer olarak belirlenmiştir. Kurşun adsorpsiyonu ortam pH'ının artışıyla belirgin şekilde artmış ve optimum pH'tan sonra ise azalma eğilimi göstermiştir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin düşük olması kurşun iyonlarının adsorbent yüzeyindeki aktif

bölgeler için H^+ ile reketi ve yüzeyin protonlanması sebebiyledir. Optimum pH'a kadar protonasyonun azalmasıyla adsorpsiyonun belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiş ve optimum pH 5 olarak elde edilmiştir. Optimum değerden sonra pH artışı kurşun iyonlarının bir kısmının ortamdaki OH^- ile $Pb(OH)_2$ olarak çökmesi nedeniyle adsorpsiyonu azaltmıştır.

Adsorpsiyon öncesi adsorbentin FTIR spektrumu çapraz bağlı polikarboksilat yapının fonksiyonel gruplarıyla uyumlu olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumunda O-H, C=O, C-C ve COO^- gerilmelerine ait piklerin şiddetlerinin düştüğü gözlenmiştir. Genel spektrumdaki kayma ve pik şiddetlerindeki düşmeler yapıya kurşun adsorplandığını desteklemektedir. Adsorbentin SEM morfolojilerinde adsorpsiyon sonrasında öncesinde gözlenmeyen kurşuna ait beyaz partiküller gözlenmiştir. Kurşun adsorpsiyonundan sonra adsorbentin mevcut çapraz bağlı yapısını doğrulayan kırışık, gözenekli ve buruşuk morfolojisinin düzleştiği belirlenmiştir. EDS sonuçları, adsorbent üzerinden seçilen bölgede yapıda yer alan % 51,72 karbon ve % 26,89 oksijen elementlerinin varlığını doğrulamıştır. Adsorpsiyon sonrası adsorbent üzerinden seçilen bölgede EDS spektrumunda karbon ve oksijen içeriğinin azaldığı ve yapıya kütlece % 17,22'lik kurşun adsorplandığı tespit edilmiştir. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin adsorpsiyon öncesi XRD kırınım profili amorf yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon sonrası XRD spektrumunun şiddetinde düşmelerle birlikte kurşuna (Pb) ve plumbonakrite (Plumbonacrite) ait eşleşmeler gözlenmiştir.

Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbentin adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyonun büyük bir kısmının üç dakika içinde gerçekleşmesi sebebiyle çalışılmamıştır. Adsorbent-kurşun iyonu arasındaki afinitenin fazla olup adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesi kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon veriminin pH parametresinden güçlü bir şekilde etkilenmesi adsorpsiyonun büyük bir kısmının kimyasal adsorpsiyon olduğunu destekleyen bir sonuçtur. Adsorbentin rejenere edilip edilemediğinin ve tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi için desorpsiyonu çalışılmıştır. HCl çözeltisi ile pH=2'de adsorplanan kurşunun sadece fiziksel kısmının (% 16'sının) desorbe olduğu ve adsorpsiyonun büyük oranda kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Üç

döngü desorpsiyon sonucunda adsorbent kurşunu güçlü bir şekilde adsorpladığı için adsorptif etkinliğini korumuştur.

Adsorpsiyon işlemini etkileyen parametrelerden üçü; başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık için Cevap Yüzey Yöntemiyle çoklu optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Box-Behnken deney tasarımı ile deneyler gerçekleştirilip verilere uygun cevap (adsorpsiyon verimi) modeli İndirgenmiş Kübik model olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verimi için elde edilen model eşitliğinin başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametlerine bağlılığını belirten katsayılar program aracılığıyla bulunmuştur. Adsorpsiyon sisteminin model eşitliğinin belirlenmesi deney yapmaya gerek kalmadan istenilen oranda kurşun gideriminin sağlanması açısından önemlidir. Çoklu optimizasyon sonucunda, çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbent kullanılarak 480,7 mg/l'lik kurşun iyonu içeren ortamda pH=8 ve 25 °C'de maksimum % 79,7'lik kurşun giderimi sağlanabileceği bulunmuştur. Çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbentin kurşun adsorpsiyon kapasitesi ise 255,4 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun kadmiyum ve kurşun iyonlarını birlikte içeren ortamda konsantrasyonu fazla olan iyon lehine gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı konsantrasyonda kadmiyum ve kurşun içeren ortamda elektronegatifliğinin daha yüksek olması sebebiyle adsorbent kurşun iyonunu seçmiştir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer yapının kurşun adsorpsiyonu için alternatif ve 255,4 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip etkin bir adsorbent olarak kullanılabilmesi bulunmuştur. Bu çalışmanın en önemli avantajı, kurşun adsorpsiyon işleminin cevap yüzey yöntemiyle model eşitliğinin belirlenmesidir. Bununla birlikte, en iyi adsorpsiyon sıcaklığının ortam koşullarında (25 °C) bulunması, kadmiyum gibi farklı ağır metal iyonu içeren ortamdaki davranışının belirlenmesi ve hem asidik hem de bazik pH'larda kullanılabilmesi bakımından literatürdeki farklı çapraz bağlı polimer adsorbentlerle yapılan çalışmalardan avantajlıdır. Bu tez çalışmasında adsorpsiyon parametrelerinin etkisi araştırılmış olup daha sonraki çalışmalarda farklı monomerlerle üretilen adsorbentlerin çapraz bağ oranı gibi polimer yapısına bağlı özelliklerinin etkisi ve farklı ağır metal iyonları için kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Bagheri, A.R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Hajati, S., Bazrafshan, A.A., 2016. Rapid Adsorption of Ternary Dye Pollutants onto Copper (I) Oxide Nanoparticle Loaded on Activated Carbon: Experimental Optimization Via Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 1769-1779.
- Agarwal, R. M., Singh, K., 2017. Heavy Metal Removal from Wastewater Using Various Adsorbents: A Review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7 (4), 387-419.
- Aksu, Z., 2005. Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review. *Process Biochemistry*, 40 (3-4), 997-1026.
- Alibaba, 2020. Erişim tarihi: 4.01.2020. <https://www.alibaba.com/showroom/methacrylic-acid-manufacturers.html>
- Amer, M. W., Khalili, F. I., Awwad, A. M., 2010. Adsorption of Lead, Zinc and Cadmium Ions on Polyphosphate-Modified Kaolinite Clay. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2(1),1-8.
- Amorim, D. J., Rezende, H. C., Oliveira, E. L., Almeida, I. L.S., Coelho, N. M. M., Matosa, T. N., Araújo, C. S. T., 2016. Characterization of Pequi (Caryocar Brasiliense) Shells and Evaluation of Their Potential for the Adsorption of Pb Ions in Aqueous Systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (3), 616-623.
- An, H.K., Park, B.Y., Kim, D.S., 2001. Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. *Water Research*, 35(15), 3551-3556.
- Anirudhan, T.S., Divya, L., Suchithra, P.S., 2009. Kinetic and Equilibrium Characterization of Uranium (VI) Adsorption onto Carboxylate-Functionalized Poly(Hydroxyethylmethacrylate)-Grafted Lignocellulosics. *Journal of Environmental Management*, 90 (1), 549-560.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions From Industrial Effluents Using Activated Carbon Derived from Waste Coconut Buttons. *Journal of Environmental Sciences*, 23 (12), 1989-1998.
- Argun, M. E., Dursun, Ş. Özdemir, C., Karataş, M., 2007. Heavy Metal Adsorption By Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 77-85.
- Arulkumar, M., Sathishkumar, P., Palvannan, T., 2011. Optimization of Orange G Dye Adsorption By Activated Carbon of Thespesia Populnea Pods Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 827-834.

- Aydın, Y. A., Aksoy, N. D., 2009. Adsorption of Chromium on Chitosan: Optimization, Kinetics and Thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151 (1-3), 188-194.
- Babel, S., Kurniawan, T. A., 2003. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1-3), 219-243.
- Badruddoza, A. Zayed, M., Shawon, Z. B. Z., Tay, W. J. D., Hidajat, K., Uddin, M. S., 2013. Fe₃O₄/Cyclodextrin Polymer Nanocomposites for Selective Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 91 (1), 322-332.
- Bagbi, T., Sarswat, A., Mohan, D., Pandey, A., Solanki, P. R., 2016. Lead (Pb²⁺) Adsorption By Monodispersed Magnetite Nanoparticles: Surface Analysis and Effects of Solution Chemistry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (4), 4237-4247.
- Bagbi, Y., Sarswat, A., Mohan, D., Pandey, A., Solanki, P. R., 2017. Lead and Chromium Adsorption from Water Using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *Scientific Reports*, 7672 (2017), 15s.
- Balcı, A., 2018. Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 75s, Kilis.
- Barakat, M. A., 2011. New Trends In Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (4), 361-377.
- Baral, S. S., 2007. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Various Adsorbents. National Institute of Technology Rourkela, Ph.D. Thesis, 189p, India.
- Bhat, A., Megeri, G. B., Thomas, C., Bhargava, H., Jeevitha, C., Chandrashekar, S., Madhua, G.M., 2015. Adsorption and Optimization Studies of Lead from Aqueous Solution Using γ -Alumina. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 30-39.
- Bruggen, B. V., Vandecasteele, C., Gestel, T. V., Doyen, W., Leysen, R., 2003. A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. *Environmental Progress*, 22 (1), 46-56.
- Chandra, N., Agnihotri, N., Sharma, P., Bhasin, S., Amritphale, S. S., 2005. Separation of Lead Ions from Aqueous Solution By Adsorption At Talc Surface. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64 (2005), 674-678.
- Chen, A. H., Liu, S. C., Chen, C. Y., 2008. Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), And Pb(II) Ions in Aqueous Solution on The Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, 154(2008), 184-191.

- Chiron, N., Guilet, R., Deydier, E., 2003. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto A Grafted Silica: Isotherms and Kinetic Models. *Water Research*, 37(13), 3079-3086.
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., Crini, N. M., 2019. Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17 (1), 195-213.
- Coşkun, R., Soykan, C., 2006. Lead(II) Adsorption from Aqueous Solution By Poly(Ethylene Terephthalate)-G-Acrylamide Fibers. *Journal of Polymer Research*, 13(1), 1-8.
- Demir, M., 2014. Deniz ve Tatlı Su Makrofitleri Üzerine Etidyum Bromür'ün Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon kinetiğinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, Adana.
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X., Zhu, X., 2007. Sorption and Desorption of Lead (II) from Wastewater By Green Algae *Cladophora Fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2), 220-225.
- Dizdar, Z., 2018. Polikarboksilat Tipi Süperplastikleştiricilerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 88s, Kocaeli.
- Doğan, M., 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 165s, Balıkesir.
- Duman, N., 2011. Frükto-Oligosakkaritlerin Zeolitler Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 137s, Isparta.
- Elmas, A., 2014. Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, İstanbul.
- Erdem, M., Özverdi, A., 2005. Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Siderite. *Separation and Purification Technology*, 42 (3), 259-264.
- Erdik, E., 2008. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitabevi, 531s, Ankara.
- Erentürk, S., Malkoç, E., 2007. Removal of Lead(II) By Adsorption onto *Viscum Album L.*: Effect of Temperature and Equilibrium Isotherm Analyses. *Applied Surface Science*, 253 (10), 4727-4733.
- Eynur, S.Y., 2016. XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 112s, İstanbul.

- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X., 2008. Biosorption of Cadmium(II), Zinc(II) and Lead(II) By *Penicillium Simplicissimum*: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2-3), 655-661.
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Ge, H., Hu, T., Chen, X., 2016. Selective Adsorption of Lead on Grafted and Crosslinked Chitosan Nanoparticles Prepared By Using Pb^{2+} As Template. *Journal of Hazardous Materials*, 308 (2016), 225-232.
- Gemici, B.T., 2016. Atıksulardan Kadmiyum Gideriminin Destekli Sıvı Membran Elektrodializ Hibrit Sisteminde Araştırılması. Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 157s, Zonguldak.
- Gisi, S. D., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and Adsorption Capacities of Low-Cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9 (2016), 10-40.
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V. K., 2005. Removal of Lead(II) from Aqueous Solution By Adsorption on Carbon Aerogel Using A Response Surface Methodological Approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (7), 1987-1994.
- Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G., Kim, S. J., 2015. Removal of Heavy Metal Ions From Pharma-Effluents Using Graphene-Oxide Nanosorbents and Study of Their Adsorption Kinetics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 30 (2015), 14–19.
- Gunatilake, S.K., 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1(1), 12-18.
- Güngör, C., 2010. Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 103s, Eskişehir.
- Han, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., Shia, J., 2006. Biosorption of Copper and Lead Ions By Waste Beer Yeast. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (3), 1569-1576.
- Huang, M. R., Peng, Q. Y., Li, X. G., 2006. Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Microparticles. *Chemistry*, 12 (6), 4341-4350.
- Ibrahim, M. N. M., Ngah, W. S.W., Norliyana, M.S., Daud, W.R. W., Rafatullah, M., Süleyman, O., Hashim, R., 2010. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 377-385.

- Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2011. Investigation of Cr(VI) Adsorption onto Chemically Treated Helianthus Annuus: Optimization Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 102 (2), 600-605.
- Kabbashi, N. A., Atieh, M., Al-Mamun, A., Mirghami, M. E., Alam, M., Yahya N., 2009. Kinetic Adsorption of Application of Carbon Nanotubes for Pb(II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 539-544.
- Kang, S. Y., Lee, J.U., Ay, S. H., Kim, K. W., 2004. Competitive Adsorption Characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} By IRN-77 Cation Exchange Resin in Synthesized Wastewater. *Chemosphere*, 56 (2004), 141–147.
- Kılıç, E., 2014. Preparation of Chitosan-Zeolite Composites for Adsorption of Textile Dyes and Analyses of Adsorption Kinetics. İstanbul Technical University, M. Sc. Thesis, 73p, İstanbul.
- Kralik, M., 2014. Adsorption, Chemisorption and Catalysis. *Chemical Papers*, 68 (12), 1625-1638.
- Lenntech, 2019. Erişim Tarihi: 31.10.2019. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm>
- Li, Y., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., Wei, B., 2002. Lead Adsorption on Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 357(2002), 263-266.
- Li, N., Bai, R., Liu, C., 2005. Enhanced and Selective Adsorption of Mercury Ions on chitosan Beads Grafted with Polyacrylamide Via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, 21(25), 11780-11787.
- Li, X., Wang, Z., Li, Q., Ma, J., Zhu, M., 2015. Preparation, Characterization and Application of Mesoporous Silica-Grafted Graphene Oxide for Highly Selective Lead Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 273 (1), 630-637.
- Liu, Y., Xu, L., Liu, J., Liu, X., Chen, C., Li, G., Meng, Y., 2016. Graphene Oxides Cross-Linked with Hyperbranched Polyethylenimines: Preparation, Characterization and Their Potential As Recyclable and Highly Efficient Adsorption Materials for Lead(II) Ions. *Chemical Engineering Journal*, 285 (1), 698-708.
- Lugo-Lugo, V., Hernandez-Lopez, S., Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Bilyeu, B., 2009. A Comparative Study of Natural, Formaldehyde-Treated and Copolymer-Grafted Orange Peel for Pb(II) Adsorption Under Batch and Continuous Mode. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1255-1264.
- Maciel, C. J. C., Miranda, G. M., Oliveira, D. P., Siqueira, M.E. P. B., Silveira, J. N., Leite, E. M. A., Silva, J. B. B., 2003. Determination of Cadmium In Human

Urine By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 491 (2), 213-237.

- Mahmud, H. N. M. E., Huq, A. K. O., Yahya, R., 2016. The Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater/Aqueous Solution Using Polypyrrole-Based Adsorbents: A Review. *Royal Society of Chemistry Advance*, 2016 (6), 14778-14791.
- Maitra, J., Shukla, V. K., 2014. Cross-linking in Hydrogels - A Review. *American Journal of Polymer Science*, 4(2), 25-31.
- Mane, S., Ponrathnam, S., Chavan, N., 2015. Effect of Chemical Cross-Linking on Properties of Polymer Microbeads: A Review. *Canadian Chemical Transactions*, 3 (4), 473-485.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J., 2006. Removal of Lead(II) and Cadmium(II) from Aqueous Solutions Using Grape Stalk Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 203-211.
- Meitei, M. D., Prasad, M. N. V., 2013. Lead (II) and Cadmium (II) Biosorption on *Spirodela Polyrhiza* (L.) Schleiden Biomass. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3), 200-207.
- Mohan, S., Kumar, V., Kumar, D. S., Hasan, S. H., 2017. Effective Removal of Lead Ions Using Graphene Oxide-Mgo Nanohybrid from Aqueous Solution: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Modeling of Adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (3), 2259-2273.
- Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A., Randelović, M., 2011. Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions By Adsorption onto Pine Cone Activated Carbon. *Desalination*, 276 (1-3), 53-59.
- Morris, G. E., Vincenta, B., Snowden, M. J., 1997. Adsorption of Lead Ions onto N-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid Copolymer Microgels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 190 (1), 198-205.
- Motsa, M. M., Mamba, B. B., Thwala, J. M., Msagati, T. A. M., 2011. Preparation, Characterization and Application of Polypropylene–Clinoptilolite Composites for the Selective Adsorption of Lead from Aqueous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 210-219.
- MTA Enstitüsü, 1975. Dünya’da ve Türkiye’de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeleri II (Kurşun - Çinko). Erişim tarihi: 17.08.2019. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/mta-yayinlari>.
- Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Kalaiyani, S.S., Thiruvengadaravi, K.V., Ravikumar, L., Anuradha, C.D., Sivanesan, S., 2014. Modelling of Lead(II) Ion Adsorption onto Poly(Thiourea İmine) Functionalized Chelating Resin Using Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Water Process Engineering*, 3 (2014), 132-143.

- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K., Mandal, S., Das, S. K., 2009. The Sorption of Lead(II) Ions on Rice Husk Ash. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 1254-1264.
- Ngah, W. S. W., Fatinathan, S., 2010. Adsorption Characterization of Pb(II) and Cu(II) Ions onto Chitosan-Tripolyphosphate Beads: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental Management*, 91(4), 958-969.
- Niu, C., Wu, W., Wang, Z., Li, S., Wang, J., 2007. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution By Crosslinked Carboxymethyl Konjac Glucomannan. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 209-214.
- Ohto, K., Tanaka, Y., Yano, M., Shinohara, T., Murakami, E., Inoue, K., 2001. Selective Adsorption of Lead Ion on Calix[4]Arene Carboxylate Resin Supported By Polyallylamine. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 19(4), 725-741.
- Özdemir, Ç. S., 2008. Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 174s, Malatya.
- Özdemir, E., Duranoğlu, D., Beker, Ü., Avcı, A. Ö., 2011. Process Optimization For Cr(VI) Adsorption onto Activated Carbons By Experimental Design. *Chemical Engineering Journal*, 172 (1), 207-218.
- Payne, K. B., Abdel-Fattah, T. M., 2005. Adsorption of Divalent Lead Ions By Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature and Ionic Strength. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(9), 2275-2291.
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J., Perry, R., 1992. Low-Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review. *Science of the Total Environment*, 116 (1-2), 31-52.
- Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi L., Derakhshan, A. A., Keyhani M., 2015. Iron Oxide/Hydroxide (A,Γ-Fe₃O₄) Nanoparticles As High Potential Adsorbents for Lead Removal from Polluted Aquatic Media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25 (2015), 33-43.
- Ravikumar, K., Pakshirajan, K., Swaminathan, T., Balu, K., 2005. Optimization of Batch Process Parameters Using Response Surface Methodology For Dye Removal By A Novel Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 105 (3), 131-138.
- Ribeiro, R. L. F., Soares, V. C., Costa, L. M., Nascentes, C. C., 2012. Efficient Removal of Cd²⁺ from Aqueous Solutions Using By-Product of Biodiesel Production. *Journal of Hazardous Materials*, 237 (2012), 170-179.

- Sağlam, H. B., 2002. Çay Türlerinde İki Farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum ve Vanadyum Tayini. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 105 s, Sakarya.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K., Al-Saadi, A. A., 2013. Adsorption of Lead Ions From Aqueous Solution Using Porous Carbon Derived from Rubber Tires: Experimental and Computational Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396 (2013), 264-269.
- Sayar, O., Torbati, N. A., Saravani, H., Mehrani, K., Behbahani, A., Zadeh, H. R. M., 2014. A Novel Magnetic Ion Imprinted Polymer for Selective Adsorption of Trace Amounts of Lead(II) Ions in Environment Samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2657-2662.
- Sedighi, M., Ghasemi, M., Hassan, S. H. A., Daud, W. R. W., Ismail, M., Abdallah, E., 2012. Process Optimization of Batch Biosorption of Lead Using *Lactobacillus Bulgaricus* in An Aqueous Phase System Using Response Surface Methodology. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28 (5), 2047-2055.
- Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., 2004. Kinetics And Equilibrium Adsorption Study of Lead(II) onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279 (2), 307-313.
- Seki, H., Suzuki, A., 1996. Adsorption of Lead Ions on Composite Biopolymer Adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(4), 1378-1382.
- Sharahi, F. J., Shahbazi, A., 2017. Melamine-Based Dendrimer Amine-Modified Magnetic Nanoparticles As An Efficient Pb(II) Adsorbent for Wastewater Treatment: Adsorption Optimization By Response Surface Methodology. *Chemosphere*, 189 (2017), 291-300.
- Sheela, T., Nayaka, Y. A., 2012. Kinetics and Thermodynamics of Cadmium and Lead Ions Adsorption On Nio Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 191 (2012), 123-131.
- Sigma Aldrich, 2020. Erişim Tarihi: 4.01.2020. <https://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>
- Soltani, R. D. C., Khorramabadi, G. S., Khataee, A.R., Jorfi, S., 2014. Silica Nanopowders/Alginate Composite for Adsorption of Lead (II) Ions in Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 973-980.
- Sönmezay, A., Öncel, M. S., Bektaş, N., 2012. Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Manganoxide Mineral. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(12), 3131-3139.
- Street, A. & Alexander, W. O. 1944. *Metals in the Service of Man*. Penguin, 320p, New York.

- Su, S. N., Nie, H. L., Zhu, L. N., Chen, T. X., 2009. Optimization of Adsorption Conditions of Papain on Dye Affinity Membrane Using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*, 100 (8), 2336-2340.
- Şahan, T., Öztürk, D., 2014. Investigation of Pb(II) Adsorption onto Pumice Samples: Application of Optimization Method Based on Fractional Factorial Design and Response Surface Methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16 (5), 819-831.
- Thornton, I., Rautiu, R., Brush, S., 2001. *Lead the Facts*. IC Consultants, 184p, London.
- Türkyılmaz, H., 2011. Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, Isparta.
- Uslu, F. M., 2014. Akridin Oranj'ın Ulva Lactuca ve Lemna Gıbba Kullanılarak Sıvı Çözeltilerden Adsorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Adana.
- Uzluk, E., 2008. Bazı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 154s, Ankara.
- Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Hao, Y., Yang, J., 2007. Mechanism Study on Adsorption of Acidified Multiwalled Carbon Nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (2), 277-283.
- Yalçın, A., 2016. Adi Fiğ'den Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Konya.
- Yang, T.R., 2003. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley, 424p, New Jersey.
- Yan, H., Dai, J., Yang, Z., Yang, H., Cheng, R., 2011. Enhanced and Selective Adsorption of Copper(II) Ions on Surface Carboxymethylated Chitosan Hydrogel Beads. *Chemical Engineering Journal*, 174(2011), 586-594.
- Yao, Q., Xie, J., Liu, J., Kang, H., Liu, Y., 2014. Adsorption of Lead Ions Using A Modified Lignin Hydrogel. *Journal of Polymer Research*, 21(2014), 1-16.
- Yılmaz, E., 2015. Synthesis of Metal Organic Frameworks (MOF) By Using Different Solvents and Usage in Liquid Phase Adsorption As Catalyst. Ege University, Department of Chemical Engineering, 300p, İzmir.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L., 2001. The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions By Sawdust Adsorption — Removal of

Lead and Comparison of Its Adsorption with Copper. *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 83-94.

Yu, X., Tong, S., Ge, M., Wu, L., Zuo, J., Cao, C., Song, W., 2013. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution By Carboxylated Cellulose Nanocrystals. *Journal of Environmental Sciences*, 25 (5), 933-943.

Zhang, D. B., Cui, Y., Yin, G., Li, X., 2012. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) Ions onto Cottonseed Protein-PAA Hydrogel Composite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(6), 612-619.

Zhang, C., Han, B. C., Yao, X., Pang, L., Luo, X. G., 2013. Synthesis of Konjac Glucomannan Phthalate As A New Biosorbent for Copper Ion Removal. *Journal of Polymer Research*, 20(1), 1–14.

Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L., Norulakmal, N. H., 2006. *Oryza Sativa* L. Husk As Heavy Metal Adsorbent: Optimization with Lead As Model Solution. *Bioresource Technology*, 97 (1), 21-25.

EKLER

EK A.1. Desorpsiyon Deneylerinin Sonuçları

EK A.2. İndirgenmiş Kübik Modele Ait Çözümler

EK A.3. Maliyet Analizi



EK A.1. Desorpsiyon Deneylerinin Sonuçları

izelge A.1. Desorpsiyon deneylerinin sonuçları

Deney	Adsorplanan (mg/l)	Desorplanan (mg/l)	% Adsorplanan	% Desorplanan
1.Desorpsiyon	319,63	51,34	79,9	16,06
2.Desorpsiyon	268,29	4,00	67,07	1,49
3.Desorpsiyon	264,29	3,76	66,07	1,42

EK A.2. İndirgenmiş Kübik Modele Ait Çözümler

Çizelge A.2. İndirgenmiş kübik modele ait çözümler

Çözümler (Solutions)					
Sıra	Başlangıç konsantrasyonu	pH	Sıcaklık	Adsorpsiyon verimi	İstenebilirlik (Desirability)
1	-0,971	0,229	0,985	77,753	1,000
2	0,518	0,991	-0,933	77,353	1,000
3	0,269	0,988	0,992	77,686	1,000
4	-0,991	0,103	0,974	77,519	1,000
5	-0,981	0,095	0,992	77,695	1,000
6	0,221	0,990	0,979	77,279	1,000
7	-0,971	0,229	0,975	77,475	1,000
8	-0,949	0,241	0,988	77,421	1,000
9	0,449	0,988	-0,997	78,178	1,000
10	0,714	0,999	0,993	77,233	1,000
11	0,895	1,000	-0,906	77,741	1,000
12	0,434	0,988	-0,997	78,086	1,000
13	0,602	0,968	-0,999	77,834	1,000
14	0,992	1,000	-0,940	78,129	1,000
15	-0,969	0,132	0,984	77,493	1,000
16	-0,960	0,092	0,999	77,360	1,000
17	-0,987	0,316	0,982	77,395	1,000
18	-0,994	0,079	0,982	77,606	1,000
19	-0,960	0,218	0,980	77,424	1,000
20	-0,994	0,321	0,978	77,315	1,000
21	0,678	0,998	-0,901	77,629	1,000
22	0,751	0,998	-0,884	77,366	1,000
23	0,364	0,987	-0,999	77,487	1,000
24	-0,998	0,142	0,955	77,397	1,000
25	-0,980	0,193	0,958	77,216	1,000
26	-0,981	0,155	0,974	77,604	1,000
27	0,476	0,995	-0,985	78,464	1,000
28	-0,944	0,214	0,998	77,622	1,000
29	0,383	0,987	0,994	77,893	1,000
30	0,661	0,987	-0,957	78,165	1,000
31	0,966	0,999	-0,909	77,411	1,000
32	-0,993	0,058	0,980	77,295	1,000
33	-0,976	0,348	0,995	77,234	1,000
34	0,205	0,987	0,990	77,339	1,000
35	0,234	0,993	0,984	77,557	1,000
36	0,437	1,000	-0,992	78,569	1,000
37	0,469	0,985	-0,984	77,889	1,000
38	-0,989	0,266	0,989	78,019	1,000
39	0,140	0,991	1,000	77,285	1,000
40	-0,939	0,228	0,995	77,430	1,000
41	0,819	0,969	-0,995	77,805	1,000
42	0,481	1,000	-0,937	77,689	1,000
43	-0,975	0,171	0,971	77,424	1,000
44	0,459	1,000	-0,926	77,258	1,000
45	0,371	0,996	-0,982	77,586	1,000
46	0,252	0,987	1,000	77,798	1,000
47	-0,977	0,185	0,982	77,792	1,000
48	0,292	0,984	0,992	77,609	1,000
49	0,775	0,998	-0,879	77,235	1,000

50	-0,995	0,184	0,978	78,046	1,000
51	-0,992	0,325	0,997	77,771	1,000
52	-0,964	0,192	0,979	77,455	1,000
53	0,922	1,000	-0,990	79,708	1,000
54	-1,000	0,294	0,981	77,767	1,000
55	0,184	0,995	0,992	77,539	1,000
56	-0,995	0,360	0,998	77,382	1,000
57	0,453	0,987	0,977	77,456	1,000
58	0,600	0,998	0,987	77,784	1,000
59	0,315	1,000	0,953	77,412	1,000
60	0,819	0,994	-0,986	79,420	1,000
61	0,251	0,982	0,986	77,226	1,000
62	0,645	0,997	0,982	77,337	1,000
63	0,329	1,000	-0,997	77,696	1,000
64	0,401	0,985	0,969	77,213	1,000
65	-0,974	0,224	0,998	78,173	1,000
66	-0,961	0,236	0,976	77,312	1,000
67	-0,954	0,274	0,991	77,477	1,000
68	0,369	0,992	-0,990	77,572	1,000
69	-1,000	0,000	1,000	77,200	1,000
70	0,280	1,000	-1,000	77,195	1,000
71	0,847	1,000	-0,875	77,174	1,000
72	0,085	0,997	1,000	77,013	0,998
73	0,496	1,000	0,928	76,989	0,997
74	-0,923	0,365	1,000	76,544	0,991
75	0,202	1,000	-1,000	76,185	0,987
76	-0,854	0,435	1,000	75,008	0,971
77	0,116	1,000	-1,000	74,904	0,970
78	0,957	1,000	1,000	74,576	0,966
79	-0,149	1,000	1,000	74,127	0,960
80	0,790	1,000	0,804	72,942	0,944
81	-0,386	0,714	1,000	71,190	0,921
82	-1,000	0,197	-1,000	70,102	0,907
83	-1,000	0,190	-1,000	70,099	0,907
84	-0,999	0,205	-1,000	70,087	0,907
85	-1,000	0,193	-0,992	69,952	0,905
86	-1,000	0,207	-0,983	69,770	0,902
87	-1,000	0,203	-0,969	69,514	0,899
88	0,752	1,000	-0,237	68,001	0,879
89	0,599	1,000	0,207	67,674	0,875
90	-0,982	-0,060	-1,000	66,731	0,863
91	1,000	-1,000	-1,000	31,892	0,405
92	1,000	-0,901	-1,000	28,641	0,363
93	1,000	-1,000	1,000	27,646	0,350
94	1,000	-1,000	0,981	27,241	0,344
95	1,000	-0,994	-0,308	19,652	0,245

EK A.3. Maliyet Analizi

Bir parti üretimde çapraz bağlı polikarboksilat esaslı adsorbentten 7,02 g kuru polimer elde edilmektedir. 100 ml 480,7 ppm pH=8 25 °C’de kurşun içeren adsorbat çözeltisinden 0,15 g adsorbentle optimizasyon sonucunda %79,7 verimle;

$$\%79,7 = (C_0 - C_e) / C_0 \quad C_0 = 480,7 \text{ ppm (mg/l)} \quad C_0 - C_e = 383,1 \text{ mg/l}$$

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad m = 0,15 \text{ g polimer}$$

$$Q = 383,1 \cdot 0,1 / 0,15 \quad V = 100 \text{ ml} = 0,1 \text{ l}$$

$$Q = 255,4 \text{ mg/g}$$

1g polimer ile 255,4 mg kurşun uzaklaştırılabilir, 7,02 g polimer ile en fazla 1792,9 mg kurşun adsorplanabilecektir. Bir üretimde 7,02 g polimer için kullanılan madde miktarları;

Metakrilik asit (MAA)	4,002 g	-		
Metoksi polietilen glikol metil eter akrilat (mPEGA)	1,36 g	1,09g/ml	1,25ml	
Polipropilen glikol dimetakrilat (PPGDMA)	1,56 g	1,01g/ml	1,55ml	
Amonyum persülfat (APS)	0,05 g			

Sigma-Aldrich fiyatları (Sigma Aldrich, 2020);

MAA (% 99)	588 € /18 kg	3,27 €/g	0,218 TL/g	0,872 TL
mPEGA	271 € /1 l	0,271 €/ml	1,808 TL/ml	2,26 TL
PPGDMA	56,5 € / 250 ml	0,226 €/ml	1,507 TL/ml	2,34 TL
APS	39,4 € / 1 kg	0,0394 €/g	0,262 TL/g	0,013 TL
Toplam Maliyet:				5,483 TL/7,02 g

Alternatif olarak alibaba.com’den alınan en uygun fiyatlar (Alibaba, 2020);

MAA (% 99)	3,80 \$ /1 kg	0,0038 \$/g	0,023 TL/g	0,09 TL
mPEGA	525 \$ /25 kg	0,021 \$/g	0,12 TL/g	0,17 TL
PPGDMA	2 \$ / 1 kg	0,002 \$/g	0,012 TL/g	0,0187 TL
APS	20 \$ / 1 kg	0,02 \$/g	0,12 TL/g	0,006 TL
Toplam Maliyet:				0,285 TL/7,02 g

Uygun fiyatlı kimyasallar kullanılarak bir parti çapraz bağlı polikarboksilat esaslı polimer adsorbentin üretimi 0,285 TL’ye mal edilebilir. \$=5,97 TL ve €=6,67 TL (Erişim tarihi: 3.01.2020 <http://kur.doviz.com/serbest-piyasa/euro>)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Rukiye TAŞDEMİR

Doğum Yeri ve Yılı : Sakarya, 1994

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : rukiyeogutlu@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Figen Sakallıoğlu Anadolu Lisesi, 2012

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, 2016

Mesleki Deneyim

SDÜ Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Araştırma Görevlisi 2018-..... (halen)

Yayınlar

Uluslararası bir toplantıda sunulmuş özet şeklinde bildiri

Taşdemir, R., Erzenin S.G., Yiğitarıslan S., 2019. The Single Optimization of Lead (II) Adsorption Onto Crosslinked Polycarboxylate-Based Adsorbent. Erişim Tarihi: 28.10.2019. <http://nem2019.klu.edu.tr/download/Abstract-Book.pdf>