

T.C.  
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALJİNAT BAZLI HİDROJEL MİKRO KÜRELERİN SENTEZİ VE AĞIR METAL  
GİDERİMİNDE KULLANIMI

HANDAN AKÜLKER

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN  
2018

Her hakkı saklıdır.

## ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.



26/01/2018

Handan Akülker

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ALJİNAT BAZLI HİDROJEL MİKRO KÜRELERİN SENTEZİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Handan Akülker

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Elif Hatice Gürkan

Ağır metal kirliliği çoğunlukla endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan önemli bir çevre problemidir. Membran filtrasyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal yöntem, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılarak ağır metallerin giderimi sağlanır. Bu çalışmada; kalsiyum aljinat mikro kürelerle bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve dozaj gibi parametrelerin bu ağır metallerin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri denenmiştir. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich, çinko iyonlarının adsorpsiyonunun ise Temkin izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri çalışılmıştır. Hem bakır hem çinko iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Van't Hoff eşitliği ile bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi 30,58 kJ/mol ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi 0,10 kJ/(molK) ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi 5,47 kJ/mol ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi 0,01 kJ/(molK) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak; bakır iyonlarının kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzeyine tutunma isteğinin; çinko iyonlarınınkinden çok daha büyük olduğu görülmüştür.

Ocak 2018, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aljinat, Ağır metal giderimi, adsorpsiyon, mikro küreler



## ABSTRACT

Master's Thesis

### SYNTHESIS OF ALGINATE BASED HIDROGEL MICRO SPHERES AND USAGE OF THEM IN REMOVAL OF HEAVY METALS

Handan Akülker

Ondokuz Mayıs Üniversitesi  
Graduate School of Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Elif Hatice Gürkan

Heavy metal pollution is an important environmental problem that arises mostly from industrial activities. Removal of heavy metals is provided by methods such as membrane filtration, ion exchange, chemical precipitation and electrochemical method, adsorption. In this study; the adsorption of copper and zinc ions on calcium alginate micro spheres was investigated. The effects of parameters such as pH, temperature, contact time, initial concentration and dosage on the recovery efficiency and adsorption capacity of these heavy metals have been investigated. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models have been tried. Dubinin-Radushkevich's adsorption of copper ions and Temkin's isotherm model of adsorption of zinc ions. Pseudo first and pseudo second order kinetic models, Elovich and intra-particle diffusion kinetic models have been studied. It has been found that the adsorption kinetics of both copper and zinc ions are appropriate for pseudo-second-order kinetic models. With the Van't Hoff equation, the  $\Delta H^\circ$  standard enthalpy change for adsorption of copper ions is 30.58 kJ/mol,  $\Delta S^\circ$  standard entropy change is 0.10 kJ / (mol K) and the  $\Delta H^\circ$  standard enthalpy change for adsorption of zinc ions is 5.47 kJ /mol and  $\Delta S^\circ$  standard entropy change was calculated as 0.01 kJ / (mol K). As a result; the desire of copper ions to attach to the calcium alginate micro spheres' surface is much larger than that of zinc ions.

January 2018, 80 pages

Key Words: Alginate, removal of heavy metals, adsorption, micro sphere



## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik eğitim sürecimin bir üst noktası olan yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Elif Hatice Gürkan'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmamın analiz kısımlarında yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Semra Çoruh'a çok teşekkür ederim.

Değerli tecrübelerini benimle her daim paylaşan Doç. Dr. Selim Ceylan'a ve ekipman ihtiyacı dahil her türlü sorunda desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Berker Fıçıcılar'a çok teşekkür ederim.

Varlığımın sebebi ve kişiliğimin mimarı canım anneme ve babama, hayattaki en büyük zenginliklerim ablalarımaya sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen, tez yazarken benimle birlikte sabahlayan ve tüm sıkıntılı ve stresli hallerime katlanan canım eşime çok teşekkür ederim.

Her çalışmamda bana destek olan ve özellikle tez yazım aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen canım arkadaşım Buğçe Özoğul'a çok teşekkür ederim. Deney düzeneğimi hazırlarken teknik desteğiyle ve samimiyetiyle yanımda olan arkadaşım Bilal Genez'e çok teşekkür ederim. Huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan ve tez çalışması boyunca dalgın hallerimi alttan alan M. Candan Karaevvaz, Gülce Çakman, Nahide Narin Ögen ve Agah Yıldız arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması PYO.MUH. 1904.17.016 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2018, Samsun

Handan Akülker



## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderimi.....	3
2.1.1. Ağır metallerin özellikleri, kaynakları ve sınıflandırılması.....	3
2.1.2. Çinkonun insan sağlığına etkileri.....	5
2.1.3. Bakırın insan sağlığı üzerine etkileri.....	6
2.1.4. Atık sulardan ağır metal giderim yöntemleri.....	7
2.2. Adsorpsiyon.....	11
2.2.1. Adsorpsiyon teoremi ve adsorpsiyon türleri.....	11
2.2.2. Adsorpsiyon izotermi.....	15
2.2.3. Adsorpsiyon kinetiği.....	18
2.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	21
2.3. Aljimatlar.....	23
2.3.1. Aljimatların kimyasal yapısı.....	23
2.3.2. Aljimat bazlı hidrojel sentezi.....	24
2.3.3. Aljimatların adsorpsiyon dışında kullanım alanları.....	25
2.3.4. Aljimatların adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı.....	26
2.4. Kaynak Özetleri.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kalsiyum Aljimat Mikro Kürelerin Sentezi.....	33
3.2. Kalsiyum Aljimat Mikro Kürelerin Karakterizasyonu.....	34
3.2.1. Şişme testi.....	34
3.2.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	35



3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometresi (SEM-EDS) .....	35
3.2.4. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA) .....	36
3.2.5. Yüzey karakterizasyon cihazı (BET) .....	36
3.3. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Ağır Metal Gideriminde Kullanılması....	37
3.3.1. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	37
3.3.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	37
3.3.3. Kalsiyum aljinat mikro küre miktarı değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	38
3.3.4. pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	38
3.3.5. Temas süresi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	39
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	39
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	39
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	41
4.1. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Karakterizasyonu .....	41
4.1.1. Şişme testi sonuçları .....	41
4.1.2. FTIR sonuçları .....	42
4.1.3. SEM-EDS analiz sonuçları .....	43
4.1.4. TG analizi sonuçları .....	47
4.1.5. BET analizi sonuçları .....	48
4.2. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Ağır Metal Gideriminde Kullanılması....	48
4.2.1. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi .....	49
4.2.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	50
4.2.3. Kalsiyum aljinat mikro küre miktarı değişiminin adsorpsiyona etkisi ..	52
4.2.4. pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	53
4.2.5. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	55
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	57



4.3.1. Langmuir izotermi	57
4.3.2. Freundlich izotermi	58
4.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi	59
4.3.4. Temkin izotermi	59
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	61
4.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli	61
4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	62
4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli	63
4.4.4. Elovich kinetik modeli	63
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	65
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### SİMGELER

Cu	Bakır
Zn	Çinko
-SO <sub>3</sub> H	Sülfonik asit grubu
-COOH	Karboksil grubu
Fe	Demir
C <sub>e</sub>	Denge konsantrasyonu
q <sub>e</sub>	Adsorpsiyon denge kapasitesi
q <sub>m</sub>	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
K <sub>L</sub>	Langmuir sabiti
K <sub>F</sub>	Freundlich sabiti
ε	Polanyi sabiti
k	Dubin-in-raduskevich sabiti
T	Mutlak Sıcaklık
R	İdeal gaz sabiti
k <sub>1</sub>	Yalancı birinci dereceden hız sabiti
k <sub>2</sub>	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
q <sub>t</sub>	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi
α	Elovich adsorpsiyon sabiti
β	Elovich desorpsiyon sabiti
α <sub>s</sub>	Yüzeğe tutunan adsorbat kapasitesi
α <sub>e</sub>	Adsorplanmayan adsorbat kapasitesi
K	Adsorpsiyon denge sabiti
ΔG°	Standart serbest enerji değişimi
ΔH°	Standart entalpi değişimi
ΔS°	Standart entropi değişimi
v <sub>s</sub>	Adsorplanan adsorbatın aktiflik katsayısı
v <sub>e</sub>	Adsorplanmayan adsorbatın aktiflik katsayısı

### KISALTMALAR

SEM-EDS	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometresi
BET	Yüzey ve gözenek karakterizasyonu
FTIR	Fourier transform kızılötesi spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dört farklı arayüz tipi.....	13
Şekil 2.2. Karbondioksit molekülünün fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	13
Şekil 2.3. Aljinatların yapısı .....	23
Şekil 2.4. Aljinat polimerinin yumurta kabuğu modelinin şematik gösterim.....	24
Şekil 3.1. Kalsiyum aljinat sentezinin temsili gösterimi .....	33
Şekil 3.2. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin sentezine ait deney düzeneği.....	34
Şekil 3.3. Çalışma düzeni akış şeması.....	40
Şekil 4.1. A. Kurutma işlemi yapılmamış çapı 4 mm olan bir mikro kürenin görünümü B. Kurutma öncesi tüm mikro kürelerin görünümü .....	41
Şekil 4.2. Kalsiyum aljinat mikro kürenin FTIR spektrumu .....	42
Şekil 4.3. a. Adsorpsiyon öncesi kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü b. Bakır iyonlarının adsorpsiyonu sonrası kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü c. Çinko iyonlarının adsorpsiyonu sonrası kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.4. Adsorpsiyon öncesi kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu .....	44
Şekil 4.5. Kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzey görüntüsü (T: 25°, C <sub>0</sub> : 20 ppm bakır çözeltisi, t: 2 saat) .....	45
Şekil 4.6. Kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu (T:25°, C <sub>0</sub> :20 ppm bakır çözeltisi, t: 2 saat) .....	46
Şekil 4.7. Kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzey görüntüsü (T: 25°, C <sub>0</sub> : 20 ppm çinko çözeltisi, t: 2 saat) .....	47
Şekil 4.8. Kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu (T: 25°, C <sub>0</sub> : 20 ppm çinko çözeltisi, t: 2 saat) .....	47
Şekil 4. 9. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin TG eğrisi .....	48
Şekil 4.10. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5g/L).....	50
Şekil 4.11. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L).....	50
Şekil 4.12. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklığın etkisi (Temas süresi: 2 saat, C <sub>0</sub> =20 ppm, dozaj: 5 g/L, çalkalama hızı: 125 rpm).....	51
Şekil 4.13. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi (Temas süresi: 2 saat, C <sub>0</sub> =20 ppm:20 ppm, dozaj:5 g/L, çalkalama hızı:125 rpm) .....	52
Şekil 4.14. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine kalsiyum aljinat mikro küre miktarının etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm).....	53



Şekil 4.15. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine kalsiyum aljinat mikro küre miktarının etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm) .....	53
Şekil 4.16. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine pH'ın etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L).....	54
Şekil 4.17. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L).....	55
Şekil 4. 18. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L) .....	56
Şekil 4.19. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C, C <sub>0</sub> =20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L).....	57
Şekil 4.20. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	58
Şekil 4.21. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	58
Şekil 4.22. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izotermi .....	59
Şekil 4.23. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Temkin adsorpsiyon izotermi .....	60
Şekil 4.24. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun Lagergren yalancı birinci dereceden kinetiği .....	62
Şekil 4.25. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği .....	62
Şekil 4.26. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiği .....	63
Şekil 4.27. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiği.....	64
Şekil 4.28. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği .....	65



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır metal giderim yöntemleri avantajları ve dezavantajları .....	11
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar.....	14
Çizelge 2.3. Aljinatların adsorpsiyonda kullanımının avantaj ve dezavantajları .....	27
Çizelge 4. 1. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin şişme testi sonuçları.....	42
Çizelge 4. 2. Kalsiyum aljinat mikro kürenin FTIR analizi bulguları.....	43
Çizelge 4. 3. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	49
Çizelge 4. 4. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri .....	51
Çizelge 4. 5. Farklı dozajlarla elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri .....	52
Çizelge 4. 6. Farklı pH değerlerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri .....	54
Çizelge 4.7. Farklı temas sürelerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri .....	56
Çizelge 4.8. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının giderimine ait izoterm modellerin parametreleri.....	61
Çizelge 4.9. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının giderimine ait kinetik modellerin parametreleri .....	65
Çizelge 4.10. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır ve çinko giderimine ait standart serbest enerji değişimi değerleri.....	65
Çizelge 4.11. Bakır ve çinko giderimine ait standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi değerleri .....	66



## 1. GİRİŞ

Ağır metaller, yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten ve atom ağırlığı 50'den büyük elementler olarak sınıflandırılırlar. Bu elementler yer kabuğunda dünyanın oluşumundan itibaren var oldukları için bozunmazlar ve yok edilemezler. İz element oldukları için canlı hayatının devamı için elzemdirler; fakat aşırı miktarda alındıklarında ölüme sebep olabilmektedirler.

Ağır metal kirliliği; endüstriyel faaliyetlerden, arıtılmamış evsel ve tarımsal atıkların çevreye verilmesinden kaynaklanan önemli bir çevre problemidir. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırıldıkları için ağır metallerin giderimi üzerine çalışmalar daha da artmıştır. Ağır metal giderimi çalışmalarında, kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları; membran filtrasyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Ağır metal giderimi için en etkin biçimde kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon; bir katı madde veya bir sıvının yüzeyinde bir gaz veya sıvı eriyiği birikmesiyle, moleküler veya atomik bir film oluşmasını içeren bir yöntemdir. Adsorpsiyon; yürütülmesi kolay, maliyeti düşük ve seçiciliği yüksek bir ayırma yöntemidir. Bu yöntemin uygulanması için, giderimi yapılacak ağır metale uygun adsorban belirlemek önemlidir. Bu adsorbanın ucuz, piyasadan kolay temin edilebilir olması ve mümkünse tekrar kullanılabilirliğinin olması gerekir.

Bakır; makine, inşaat, ulaşım, askeri silah yapımında, kozmetikte ve kuyumculuk işlerinde kullanılmaktadır. Bakır toksisitesi, beyin ve diğer organlarda hasar bırakarak ve karaciğer sirozuna neden olmaktadır.

Çinko pil yapımında, plastik, kozmetik, fotokopi kağıdı, duvar kağıdı, baskı mürekkepleri gibi maddelerin üretiminde pigment olarak kullanılır. Çinko toksisitesi karın ağrısı, mide bulantısı, kusma, letarji, anemi ve baş dönmesi ve nöronal zedelenmelere sebep olmaktadır.

Bu çalışmada; kalsiyum aljinat mikro kürelerle, bakır ve çinko iyonlarının giderimi incelenmiştir. Çalışmamızda adsorban olarak; sentezlenmesi kolay, metal seçiciliği yüksek ve çevre dostu bir biyopolimer olan kalsiyum aljinat kullanılmıştır.

pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi parametrelerin bu ağır metallerin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Bu deneysel parametreler ve adsorpsiyon mekanizması incelenerek, çinko ve bakıriyonlarının, giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon verilerinin, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri çalışılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



## **2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ**

Bu çalışmada, kalsiyum aljinat mikro kürelerinin ağır metal iyonlarının gideriminde etkileri inceleneceği için; kuramsal temellerde sularda ağır metal kirliliği ve giderimi, adsorpsiyon ve aljinat biyopolimeri hakkında teorik bilgiler sunulmuştur. Bu bölümün sonunda ise benzer çalışmalara ait kaynak özetlerine yer verilmiştir.

### **2.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderimi**

Sularda ağır metal kirliliği ve giderimi bölümünde öncelikle ağır metallerin özellikleri, kaynakları ve sınıflandırılması açıklanmıştır. Daha sonra, üzerinde çalışılan bakır ve çinko gibi ağır metal iyonlarının giderimine ait güncel bilgiler verilmiştir. Son olarak, ağır metal iyonlarının giderim yöntemlerine yer verilmiştir.

#### **2.1.1. Ağır metallerin özellikleri, kaynakları ve sınıflandırılması**

Ağır metaller, yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten ve atom ağırlığı 50'den büyük olan elementlerdir. Bakır, demir, çinko, kurşun, civa, kobalt, krom, nikel ve kadmiyum gibi metallerin de dahil olduğu ağır metal grubu elementleri, doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapsolmuş biçimde bulunurlar. Bu elementler, yer kabuğunda kendiliğinden bulunduğu için, bozulmazlar ya da yok olmazlar. (Duruibe vd, 2007).

Ağır metaller, biyolojik sistemlerdeki döngülerde kullanılma şekillerine göre yaşamsal açıdan alınması zorunlu olanlar ve yaşamsal önem taşımayanlar olarak ikiye ayrılırlar. Yaşamsal açıdan alınması zorunlu olan ağır metallerin, organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunması gereklidir. Bakır, çinko ve selenyum gibi ağır metaller yaşamsal önem taşıyan ağır metallere örnektir. Mesela bunlardan bakır; katalaz, süperoksit dismutaz, peroksidaz, sitokrom c oksidazlar, ferrokسيدazlar, monoamin oksidaz ve dopamin  $\beta$  monooksijenaz gibi çeşitli oksidatif strese bağlı enzimler için temel bir kofaktör görevi görür. Bu nedenle, hemoglobin oluşumu, karbonhidrat metabolizması, katekolamin biyosentezi ve kollajen, elastin ve saç keratininin çapraz bağlanmasına katılan bir dizi metaloenzimin içine dahil edilen temel bir elementtir.

Ağır metallerin yaşamsal açıdan zorunlu olması durumu, bir canlıdan başka bir canlıya farklılık gösterir. Örneğin; nikel bitkiler üzerinde toksik etki yaparken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gereklidir.

Canlıların, yaşamsal açıdan zorunlu olan ağır metalleri beslenme yoluyla düzenli olarak almaları gerekir; fakat bu metallerin fazlası canlı metabolizmasına zarar verebilmekte ve toksik etki yapabilmektedir. Bu ağır metallerin canlı metabolizmasındaki etkisi ya da etkileri, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu yanısıra metal iyonunun yapısına, çözünürlük değerine, redoks ve kompleks oluşturma kapasitesine, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değerine gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır (Plum vd, 2010; Tchounwou vd, 2012).

Yaşamsal önem taşımayan ağır metaller, çok düşük konsantrasyonda bile metabolizmaya olumsuz yönde etki eder. Bu gruba en iyi örnek, kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Cıva; termometrelerin, barometrelerin, difüzyon pompalarının ve daha birçok laboratuvar gerecinin yapımında kullanılır. Bazı reklam ışıklandırmaları, şalterler, diş hekimliğinde kullanılan bazı alaşımlar, koruyucu boyalar, böcek öldürücü ilaçlar ve piller de cıva içermektedir. Çok küçük miktarda bile cıvaya maruz kalmak sinir, sindirim ve bağışıklık sistemi ile akciğer, böbrekler, cilt ve göz gibi organları etkiler. Cıvadan sonra toksik etkisi en yüksek ağır metallerden biri kurşundur. Sanayide; pil yapımında, benzin için katkı maddesi olarak, boyalarda, lehimde, folyolardaki alaşımlarda kullanılmaktadır. Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobinin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve lme neden olmaktadır. Özellikle ocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara sebep olmaktadır. Çocukluk döneminde kronik kurşun maruziyeti, yetişkinlikte kalıcılaşan obeziteye yol açabilmektedir (Tchounwou vd, 2012).

Ağır metallerin kaynakları belirlenirken, öncelikle içme sularının nasıl ve nereden temin edildiği gözden geçirilmelidir. İçme suları; suyun az olduğu bölgelerde desalinasyon yöntemiyle yüzey sularından, yer altı sularından ve tuzdan arındırılmış deniz suyundan üretilir. Kaynak suyu ve hasat edilen yağmur suyu da bu bölgelerde içme suyu olarak kullanılmaktadır. Bu su kaynaklarına topraktaki metalin çözünmesiyle ulaşan kirlilik ve su temininde kullanılan borulardaki metal korozyonu,

içme sularında ağır metallerin yoğunlaşmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel süreçler sonunda oluşan atıkların çevreye verilmesi de bu kirliliği arttırmaktadır. Endüstriyel faaliyetler, özellikle elektrokaplama, metal eritme ve kimyasal endüstriler ve imalat prosesleri, antropojenik ağır metal kaynaklarıdır. Ayrıca, yeterince arıtıma uğramamış evsel ve tarımsal atık sular, gelişmekte olan ve gelişmiş ülkelerin çoğunda, çevreye yüksek konsantrasyonlarda ağır metal taşımaktadır.

Yapılan çalışmalarda; içme sularındaki ağır metal kaynaklarının, ağır metalin türüne göre farklılık gösterdiği ortaya konulmuştur. Örneğin, arseniğin başlıca kaynakları, su altındaki sedimanlardan kaynaklanan toprak altı kontaminasyonlarıdır. Diğer yandan; içme suyundaki bakır, kurşun, krom, demir ve çinko kirliliğinin temel kaynakları boruların, boru kaplamalarının, soğutucuların ve su depolarının korozyonudur. Nikel kontaminasyonu ise su arıtma tesislerinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır (Chowdhury vd, 2016).

Ağır metaller; denizlerin, yer altı sularının, endüstriyel ve hatta arıtılmış atıksuların başlıca kirleticileridir. Atık suda bulunan ağır metallerin çoğu toksik ve kanserojendir; bu nedenle ağır metaller insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Doğada bulunan ağır metaller, biyolojik olarak çözünmezliği nedeniyle besin zincirine katılan tüm canlı organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Bu birikimin sonucunda toksik etkilerinin daha da artması, ağır metalleri bitki, hayvan ve insan yaşamı için büyük bir tehlike haline getirmiştir (Lakherwal, 2014).

### **2.1.2. Çinkonun insan sağlığına etkileri**

Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasında 23. sırada yer alır. Parlak mavimsi açık gri renkli bir metaldir. Periyodik tablonun 2B grubunda bulunur. Sıradan sıcaklıklarda kristaldir; ancak 110 °C ile 150 °C arası sıcaklıklarda ısıtıldığında yumuşar ve şekillendirilebilir. Oksijen ve diğer ametallerle birleşik oluşturma isteği yüksek, oldukça reaktif bir metaldir. Çinkonun kullanımı, çelik pillerin galvanizlenmesinden elektrik pillerindeki negatif plakanın üretilmesine kadar çeşitlilik gösterir. Parlak rengi nedeniyle plastik, kozmetik, fotokopi kağıdı, duvar kağıdı, baskı mürekkepleri gibi maddelerin üretiminde pigment olarak kullanılır. Kauçuk üretiminde nihai üründe bir ısı dağıtıcı olarak işlev görür. Çinkonun antioksidan özelliklere sahip olduğu ve cilt kaslarının erken yaşlanmasına karşı koruma

sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle kozmetik endüstrisinde kremlerde önemli bir katkı maddesi olarak da kullanılır (Gakwisiri vd, 2012).

İnsan vücudu 2-3 g çinko içerir ve yaklaşık % 90'ı kas ve kemikte bulunur. Bunların dışında çinko içeren diğer organlar; prostat, karaciğer, gastrointestinal sistem, böbrek, cilt, akciğer, beyin, kalp ve pankreasır. Vazgeçilmez bir iz element olan çinkoya oral yolla alımı, hayatta kalmak için şarttır. Çinko için önerilen günlük alım erkekler için 11 mg/gün ve kadınlar için 8 mg/gün'dür. Düşük vücut ağırlıkları nedeniyle bebekler için (2-3 mg / gün) ve çocuklar (5-9 mg/gün) önerilmektedir.

Vücuttaki varlığı hayati fonksiyonlar için zorunlu olsa da, çok miktarda çinko alımı insan sağlığına olumsuz yönde etki etmektedir. Toksik miktarda çinko alındıktan sonra hastalarda görülen ilk semptomlar karın ağrısı, mide bulantısı ve kusmadır. İlave etki olarak letarji, anemi ve baş dönmesi de görülebilir. Kronik çinko maruziyeti, çoğunlukla bakır eksikliğini beraberinde getirir. Aşırı doz çinko nöronal zedelenmelere sebep olur. Çinko, iskemi, nöbetler ve kafa travmasından sonra ortaya çıkan eksitotoksik basamakların kritik bir bileşeni olarak tanımlanmıştır (Plum vd, 2010).

### **2.1.3. Bakırın insan sağlığı üzerine etkileri**

Bakır 1B grubunda bulunan bir ağır metaldir, bileşiklerinde +1 ya da +2 değerlik alır. Kırmızımsı ve parlak kendine has bir rengi vardır. Dövülüp çekilebildiğinden işlenmeye elverişli bir metaldir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Metaller arasında gümüşten sonra elektriği en iyi ileten metaldir. Bakır; makine, inşaat, ulaşım ve askeri silahlarda bir metal veya alaşım olarak kullanılmaktadır ve taklit takı için kullanılan beyaz altın ve diğer alaşımların önemli bir bileşenidir. Bakır aynı zamanda intrauterin cihazlarda ve kozmetikte kullanılır (Gaetke ve Chow, 2003).

Bakır hem insanlarda hem de hayvanlarda önemli bir iz elementtir. Bir geçiş metali olarak, birçok redoks enziminin bir kofaktörüdür. Örneğin; demir metabolizmasında etkin rol oynayan Seruloplazmin, bakıra bağlı oksidasyon aktivitesi bulunan bir ferroksohidraz enzimidir. Ayrıca bakır; antioksidan savunma, nöropeptid sentezi ve bağışıklık fonksiyonu gibi sayısız biyolojik sürecin de zorunlu elemanıdır (Bost vd, 2016).

İçme suyundaki bakırın ana kaynağı, asidik su nedeniyle bakırdan yapılan su borularından ve bakır içeren pirinç ve bronz alaşımlardan yapılan banyo armatürlerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. Yetişkinler için tavsiye edilen günlük bakır dozu 0,9 miligramdır. İçme suyunda artan bakır konsantrasyonu ile, insanlar aşırı dozda bakıra ihtiyaç duymaktadır. Uzun süre emniyetli olarak en yüksek seviyede alım 10 mg/gündür. Bu doz aşıldığında çeşitli komplikasyonlar oluşmaya başlar. Akut zehirlenme, bulantı, kusma ve karın ağrısı gibi semptomlarla geçici gastrointestinal sıkıntıya neden olabilir.

Bakırın oksidasyon hali, Cu (II) ve indirgenmiş hal Cu (I) arasında dönme kabiliyeti, redoks reaksiyonlarına katılan insan vücudundaki cuproenzimler tarafından kullanılır. Bununla birlikte, Cu (II) ve Cu (I) arasındaki geçişler süperoksit ve hidroksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlanabileceğinden, bakırın toksik etki gösterme potansiyeli vardır. Ayrıca bakıra aşırı maruz kalınması, insanlarda Wilson hastalığına yol açan hücrel hasarlara yol açmaktadır. Kronik bakır toksisitesi öncelikle karaciğeri etkiler, çünkü bakırın kana girdikten sonra ilk depolanma yeri karaciğerdir. Bakır toksisitesi tipik olarak hemoliz atakları ve renal tübüller, beyin ve diğer organlarda hasar bırakır ve karaciğer sirozu gelişimiyle kendini gösterir. Belirtiler komaya, hepatik nekroza, vasküler çöküşe ve ölüme kadar ilerleyebilir (Gaetke ve Chow, 2003; Mahurpawar, 2015).

#### **2.1.4. Atık sulardan ağır metal giderim yöntemleri**

Metal kaplama tesisleri, madencilik işlemleri, gübre endüstrileri, tabakhaneler, piller, kağıt endüstrileri ve zirai ilaçlar gibi endüstrilerin hızla gelişmesi, ağır metal içeren atık suların; özellikle gelişmekte olan ülkelerde, doğrudan ya da dolaylı olarak çevreye deşarj edilmesini arttırmaktadır. Organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller biyolojik olarak parçalanabilir değildir ve canlı organizmalarda birikim eğilimindedir ve birçok ağır metal iyonunun toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir. Endüstriyel atık suların arıtılmasında özellikle endişe duyulan zehirli ağır metaller çinko, bakır, nikel, cıva, kadmiyum, kurşun ve kromdur.

Son yıllarda çevre konularına ilişkin yönetmeliklerde kirleticilerin sınıflandırılması daha kapsamlı hale getirilmiştir. Bu yönetmeliklerde ağır metaller, “öncelikli kirleticiler” olarak nitelendirilmiştir. İnsanlar ve çevreyi korumak için bu

toksik ağır metaller atık sulardan uzaklaştırılmalıdır. Ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan birçok yöntem arasında kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran filtrasyon ve elektrokimyasal arıtım teknolojileri bulunmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

### Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, diğer yöntemlere oranla basit ve işletilmesi ucuz olduğu için, endüstride en yaygın kullanılan yöntemdir. Çöktürme proseslerinde kimyasal maddeler, ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girerek çözünmez çökelti oluştururlar. Şekillendirme çöktürmeleri sedimantasyon veya süzme ile sudan ayrılır. Arıtılmış su daha sonra uygun şekilde boşaltılır veya tekrar kullanılır. Geleneksel kimyasal çöktürme işlemleri, hidroksit ve sülfür çöktürmesinden meydana gelir (Ku ve Jung, 2001).

En yaygın kullanılan kimyasal çöktürme tekniği; basit, düşük maliyetli ve pH kontrolünün kolay olması nedeniyle hidroksit çöktürme tekniğidir. Çeşitli metal hidroksitlerin çözünürlükleri 8,0-11,0 pH aralığında minimize edilir. Metal hidroksitler floksilasyon ve sedimantasyon ile uzaklaştırılır. Atık sudan metallerin çöktürülmesi için, düşük maliyetli oluşu ve kullanım kolaylığı nedeniyle en çok tercih edilen baz kireçtir (MacIngova ve Luptakova, 2012).

### İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme prosesleri; yüksek işleme kapasitesi, yüksek uzaklaştırma etkinliği ve hızlı kinetik gibi birçok avantajları nedeniyle atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Arıtılacak sular reçinelerden geçirildiğinde; sülfonik gruptaki veya karboksilik asit grubundaki hidrojen iyonları atık sulardaki pozitif yüklü metal iyonlarıyla yer değiştirir. En yaygın katyon değiştiricileri, sülfonik asit gruplarına (-SO<sub>3</sub>H) sahip güçlü asidik reçineler ve karboksilik asit gruplarına (-COOH) sahip zayıf asit reçineleridir. (Li vd, 2017).

Sentetik reçinelerin yanı sıra doğal zeolitler ve silikat mineralleri; düşük maliyetleri ve bol bulunmaları nedeniyle, ağır metalleri sulu çözeltilerden

uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Birçok araştırmacı zeolitlerin, farklı deney koşulları altında ağır metal iyonları için katyon değişim kapasitelerinin güçlü olduğunu yayınlarında göstermiştir. Klinoptilolit, ağır metal seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle üzerinde en çok çalışılan doğal zeolitlerden biridir. Yapılan son çalışmalarda, amorf Fe-oksit eklenmesiyle, klinoptilolitin değişim kapasitesinin önemli ölçüde geliştirileceği gösterilmiştir (Doula, 2009).

### Membran filtrasyon yöntemi

Farklı membran türlerine sahip membran filtrasyon teknolojileri; yüksek verimlilik, kolay kullanım ve prosesin gerçekleşeceği lokasyondan tasarruf sağlaması nedeniyle ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için tercih edilen bir yöntemdir. Atık sudan metalleri uzaklaştırmak için kullanılan membran işlemleri; ultrafiltreleme, ters osmoz, nano süzme ve elektrodializdir. Ultrafiltrasyon, çözünmüş ve kolloidal maddeleri uzaklaştırmak için düşük basınçlarda çalıştırılan bir membran tekniğidir. Ultrafiltrasyon membranlarının gözenek boyutları, hidratlanmış iyonlar veya düşük molekül ağırlıklı kompleksler formundaki çözünmüş metal iyonlarından daha büyük olduğu için, bu iyonlar ultrafiltrasyon zarlarından kolaylıkla geçerler. Metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesini arttırmak için, misel ultra filtrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Misel ultra filtrasyon yönteminde, yüzey aktif maddeler kullanılır. Atık sulara yüzey aktif maddeler ilave edilir. Sulu çözeltilerdeki yüzey aktif molekülleri, metal iyonlarını büyük metal yüzey aktif yapıları oluşturmak üzere bağlayabilen miseller halinde toplar. Metal iyonları içeren bu miseller, gözenek boyutları misel boyutlarından daha küçük olan bir ultrafiltrasyon membranı tarafından tutulabilirken, tutulmamış olanlar kolaylıkla ultrafiltrasyon zarını geçer (Landaburu-Aguirre vd, 2009).

Membran filtrasyon yönteminde en sık kullanılan ters osmozdur. Ters osmoz işleminde yarı geçirgen bir zar kullanılır. Ters osmoz, kimya ve çevre mühendisliği uygulamalarında giderek popüler olan bir atık su arıtma tekniğidir. Dünyadaki suyun tuzdan arındırılması işlemlerinin %20'sinden fazlası ters osmoz tekniği ile yapılmaktadır (Shahalam AM, Al-Harthy A, 2002). Örnek olarak, bakır ve nikel giderimi bu yöntemle %99,5 oranla sağlanmıştır (Mohsen-Nia vd, 2007). Ters osmoz yönteminin en büyük dezavantajı, pompalama basınçlarına bağlı yüksek güç tüketimi

ve membranların zamanla restorasyona ihtiyaç duyması; bununla da birlikte maliyetin artmasıdır (Dialynas ve Diamadopoulos, 2009).

### Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, katot yüzeyinde metal iyonlarının kaplanması ve metalleri elementel metal halde geri kazanma yöntemidir. Elektrokimyasal atık su teknolojileri nispeten büyük sermaye maliyeti ve yüklü elektrik masrafı nedeniyle yaygın olarak uygulanmamaktadır. Bununla birlikte, atık su deşarjı ile ilgili çevresel düzenlemelerle, elektrokimyasal teknolojiler son yirmi yılda dünya çapında önemini tekrar kazanmıştır. Elektrokimyasal yöntemler; elektrokoagülasyon, elektrofiltrasyon ve elektrodepozisyon gibi yöntemlerden oluşur.

Elektrokoagülasyon, alüminyum ya da demir elektrotlarından alüminyum ya da demir iyonlarını elektrikle çözündürerek yerinde koagülant üretimidir. Metal iyonu oluşumu anotta gerçekleşir ve hidrojen gazı katottan salınır (Chen, 2004).

Elektrofiltrasyon, suyun elektroliziyle üretilen küçük hidrojen ve oksijen gazı baloncukları ile kirleticileri su gövdesinin yüzeyinde tutan katı/sıvı ayırma işlemidir. Elektrofiltrasyon, endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde geniş uygulama alanlarına sahiptir. Yapılan çalışmalarda, alüminyum elektrotlu elektrofiltrasyon tekniği ile atık suyun berraklaştırılması incelenmiştir. Demir, nikel, bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum gibi bazı ağır metal iyonlarının %99 verimle uzaklaştırılabileceği bildirilmiştir (Belkacem vd, 2008; Sun vd, 2009).

Elektrodepozisyon, bir katyon değişim membranı ile ayrılan iki odacıklı bir hücrede nitrilotriasetik asit ve sitrat gibi kompleks yapıcı kenetleme maddeleri içeren sulu solüsyonlardan metallerin geri kazanımı yöntemidir. Atık sulardan metallerin geri kazanılması için sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde ağır metaller uzaklaştırıldığında, yöntemin yan ürünü olarak kalıcı kalıntılar oluşmaz; bu nedenle temiz bir teknolojidir. Giderim yüzdeleri bakımından değerlendirildiğinde, metallerin geri kazanımının metalin türüne bağlı olarak %40 ile %90 arasında değiştiği bildirilmiştir (Oztekin ve Yazicigil, 2006).

Ağır metal giderim yöntemlerinin her birinin kendi içinde avantajlı ve dezavantajlı olduğu noktalar vardır. Çizelge 2.1.'de bahsedilen yöntemlerin avantaj ve dezavantajları sıralanmıştır:

Çizelge 2. 1. Ağır metal giderim yöntemleri avantajları ve dezavantajları (Hamutoğlu vd, 2012)

Ağır Metal Giderim Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Çöktürme	Basit ve ucuz	Yüksek konsantrasyonda uzaklaştırma zor Atık çamur oluşumu
İyon Değişirme	Etkin uzaklaştırma ve saf ağır metalin geri kazanımı	Reçinelerin küçük partiküllere hassasiyeti Reçine değişim maliyeti
Membran Filtrasyon Yöntemi	Geri dönüşüm için saf atık elde edilmesi	Yüksek basınç Membran boyutu Yüksek maliyet
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali yeniden kullanılabilir düzeyde geri elde edebilme	Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin Pahalı
Adsorpsiyon	Ucuz ve uygulanması kolay bir yöntem olması	Her metale karşı duyarlı adsorban üretiminin zorluğu

## 2.2. Adsorpsiyon

Atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Diğer ağır metal giderim metotları arasında, basitliği ve maliyet düşüklüğü nedeniyle atık su arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bölümde adsorpsiyon yöntemine ilişkin detaylı bilgiler verilmiştir.

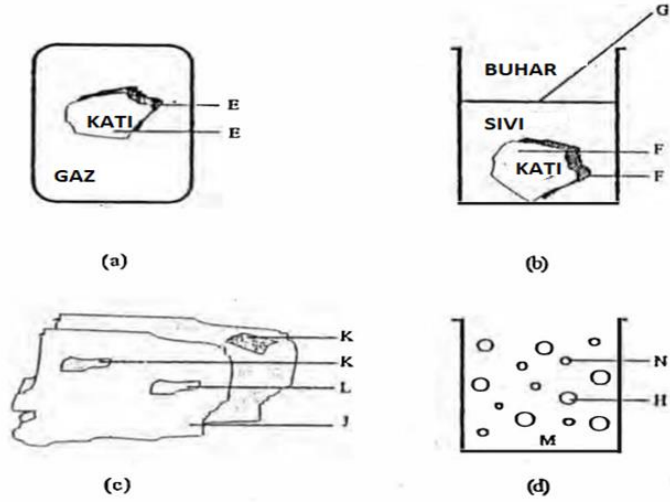
### 2.2.1. Adsorpsiyon teoremi ve adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon, bir katı madde veya bir sıvının (adsorban) yüzeyinde bir gaz veya sıvı eriyiği birikmesiyle, moleküler veya atomik bir film (adsorbat) oluşmasını içeren bir yöntemdir. Adsorpsiyon işlemi genel olarak dört farklı şekilde görülebilir. Şekil 2.1.a'da görüldüğü gibi bir katı-gaz sisteminde katı yüzeyinde arayüz oluşabilir. Şekil 2.1.b'de olduğu gibi katı-sıvı-buhar sisteminde hem sıvının yüzeyinde buhar adsorpsiyonu hem de katının yüzeyinde sıvı adsorpsiyonu görülebilir ya da Şekil 2.1.c'de görüldüğü gibi katı-katı arayüz oluşabilir. Son olarak Şekil 2.1.d'de görüldüğü gibi sıvı-sıvı bir sistemde ara yüz oluşabilir (Lakherwal, 2014).

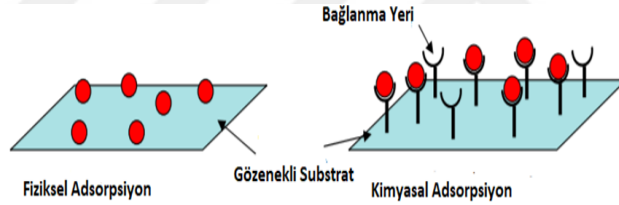
Adsorpsiyon lokalize-yerleşmemiş, negatif-pozitif ve statik-dinamik adsorpsiyon gibi sınıflandırılabilir; fakat en yaygın sınıflandırma biçimi adsorpsiyondaki bağlanma kuvvetlerine dayalı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılmasıdır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında Van der Waal kuvvetleri ve hidrojen bağı görülürken, kimyasal adsorpsiyonda elektrostatik veya kovalent etkileşimler görülmektedir. Örnek olarak, Şekil 2.2’de karbondioksit molekülü gözenekli substrat yüzene direkt tutulduğu durum fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilirken; karbondioksitin substrat yüzeyindeki bağlanma yerlerine kimyasal bağ oluşturarak tutunması kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirilir (Bajpai ve Rajpoot, 1999).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, termodinamik ve kinetik özellikler bakımından önemli farklılıklara sahiptir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek adına, uygulanacak adsorpsiyon prosesinde kimyasal mı fiziksel mi etkiler olduğunu bilmek çok önemlidir. Böylelikle sistemde tabakalaşma var mı yok mu, tersinirlik olur mu olmaz mı belirlenebilir. Adsorpsiyona ait mekanizmanın çok iyi analiz edilmesi gerekir; çünkü mekanizmanın nasıl işlediği iyi anlaşılırsa, adsorpsiyon sisteminin adsorbat tutma kapasitesini arttırmaya yönelik adımlar daha kolay tayin edilebilir ve sistemin optimizasyon süreci kısaltılabilir.

Adsorpsiyon, ya Van der Waals etkileşimlerinden (fiziksel adsorpsiyon) kaynaklı olabilir ya da kimyasal proses karakterine sahip olabilir (kimyasal adsorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonun aksine; kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabaka şeklinde oluşur. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatların yüzeyde yoğunlaşması şeklinde olur; tersinir bir prosestir. İstenilen şartlarda, hem fiziksel hem kimyasal adsorpsiyon aynı anda ya da dönüşümlü gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon sisteminin serbest enerjisi ve entropisi azalır; bu nedenle fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir (Dąbrowski, 2001).



Şekil 2.1. Dört farklı arayüz tipi a: Katı-gaz arayüzü (E-E arası) b: Katı-sıvı arayüzü (F-F arası) c: Katı-katı arayüzü (K-K arası) ve J katısı üzerinde L katısının topları (Dökme demirin içindeki grafit gibi) d: Sıvı-sıvı arayüzü (H-H arası) ve M sıvısı içinde N sıvısının damlaları (Sudaki yağ gibi) (Bajpai ve Rajpoot, 1999)



Şekil 2.2. Karbondioksit molekülünün fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu (Berger ve Bhowm, 2011)

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar Çizelge 2.2.'de açıkça gösterilmiştir.

Adsorpsiyon çoklu parametrel bir prosestir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığı, pH'ı, adsorbat konsantrasyonu, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, adsorbanın türü (yüzey alanı büyük olan malzemeler öncelikli tercih sebebidir), adsorbatın türü bu parametrelerden bazılarıdır (Hamutoğlu vd, 2012).

Çizelge 2. 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılıklar (Králik, 2014)

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ Tipi	Van Der Waals	Kimyasal Bağ
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Adsorpsiyona Bağlı Kimyasal Değişim	Yok	Bir yüzey bileşiğinin oluşması
Tersinirlik	Tamamen tersinir; adsorbatın desorpsiyonu, yüzeyi çevreleyen akışkan içindeki adsorban aktivitesini azaltarak gerçekleşir.	Tersinmez
Aktivasyon Enerjisi	Çok düşük, sifıra yakın	Yüksek, bir kimyasal reaksiyonunki kadar yüksek
Sıcaklığın etkisi	Negatif	Bazı sıcaklık aralığında pozitif
Çoklu tabaka oluşumu	Evet	Hayır

Adsorpsiyon prosesinde uygun adsorban seçimi çok önemlidir. Endüstriyel alanda kullanılan birçok adsorban türü vardır. Adsorbanlar, genel olarak ticari olarak satılan ve doğal yollardan elde edilen olmak üzere iki ayrılır. Ticari adsorbanlar, aktif karbon, karbon nanotüp, silika jel, alümina vb. gibi büyük ölçekte ticari olarak üretilen adsorbanlardır. Doğal adsorbanlar, biyolojik materyallerden veya atıklardan elde edilmiş ve nispeten ucuzdur. Maliyet analizi, atık suyun ağır metal gideriminde adsorban seçimi için önemli bir kriterdir. Adsorpsiyon işleminin maliyeti, adsorbanın maliyetine bağlıdır (Renu vd, 2017).

Aktif karbon adsorbanları, ağır metal kirleticilerinin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanışlılığı, büyük mikro gözenek ve mezo gözenek hacimlerinden ve sonuçta oluşan yüksek yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Günümüzde, kömür temelli ticari kömür kaynaklarının tüketilmiş olması, aktif karbonun fiyatının artmasına neden olmuştur. Aktif karbonun, adsorban olarak kullanım maliyetini düşürmek için aljinat, tannik asit ve çeşitli yüzey aktif maddeleri kullanılarak kompozit malzemeler sentezlenmiştir. Daha ucuza üretilen bu kompozitlerin ağır metal iyonlarının giderimi araştırılmış ve bazılarında istenilen yüksek giderim değerleri kaydedilmiştir.

Karbon nanotüpler, ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan yapay adsorbanlardan biridir. Giderim kapasitesini arttırmak adına karbon nanotüpler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kimyasallarla aktifleştirilmektedir. Etkin bir adsorban olmasına rağmen, insan sağlığı için kanserojenik etkiye sahip olduğuna

yönelik araştırmalar gündemde olduğu için; kalsiyum aljınatları kompozitleri üretilmiştir. Bu kompozitler, karbon nanotüplerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir doğal adsorbanlar; alg, mantar ve bakteri gibi organizmalar, zeolit, kil, selüloz, kitosan gibi doğal materyaller, fındık kabuğu, pirinç kabuğu gibi biyokütleler ya da tarımsal atıklar, endüstriyel atık ve yan ürünlerdir (Fu ve Wang, 2011; Renu vd, 2017) .

### **2.2.2. Adsorpsiyon izotermi**

Sulu ortamdaki kirleticilerin taşınması ve tutulması işlemlerini geliştirmek açısından adsorpsiyon prosesinin önemi artmıştır. Adsorpsiyon denge bilgisi, bir adsorpsiyon işleminin doğru bir şekilde anlaşılması önemlidir. Adsorpsiyon izotermi anlaşılması ve yorumlanması, adsorpsiyon mekanizmasının iyileştirilmesi ve etkin tasarımı için kritik önem taşır. Deneysel adsorpsiyon izotermi doğru yorumlanması matematiksel denklemler yardımıyla yapılabilir. Bu denklemler, adsorpsiyonun fiziksel modelini dikkate alan varsayımlarla türetilir. Bu varsayımlarla deneysel gözlemlerin sonucu ortaya koyulur (Dąbrowski, 2001).

İzoterm modelleri kendi içinde tek, iki, üç, dört ve beş parametrelilik üzere sınıflara ayrılır. Tek parametrelilik adsorpsiyon izotermi, Henry izotermidir. İki parametrelilik izotermi; Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Hill, Halsey, Harkin-Jura, Jovanovic, Flory-Huggins Elovich ve Kiselev izotermi örnektir. Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Carrigan, Kahn, Radke-Prausniiz, Langmuir-Freundlich izotermi ise üç parametrelilik izotermilerdir. Baudu, Weber-Van ve Marczewski-Jaroniec dört parametrelilik izoterm örnekleridir. Fritz-Schlunder hem dört parametrelilik hem de beş parametrelilik izoterm modelleri geliştirmiştir. Bu çalışmada kullanılacak izoterm modelleri aşağıda alt başlıklar altında irdelenmiştir (Ayawei vd, 2017).

#### Langmuir izotermi

Langmuir, homojen katı yüzeylerde tek tabaka adsorpsiyonu açıklayan ilk bilim insanıdır. Langmuir'un bu hipotezi bazı kısıtlamalarla birlikte fiziksel adsorpsiyona uygunabilirse de genelde kimyasal adsorpsiyona uygun bir hipotezdir. Langmuir denkleminin sabit parametreleri, Freundlich denkleminin ampirik parametrelerinden

farklı, somut bir anlam taşır. Bu somut anlamın varlığı, daha sonra Volower ve Fowler'ın ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda bu denklemin termodinamik anlamda türetilmeye uygun olduğunun belirlenmesiyle kesinlik kazanmıştır.

Langmuir, daha sonra hipotezine heterojen katı adsorbanlı ve çok katmanlı sistemleri dahil etmeye çalışmıştır; fakat homojen sistemleri temel varsayım olarak kabul eden hipotezinin homojen olmayan adsorpsiyon sistemleri için uygun olmadığını görmüştür; çünkü heterojen yüzeylerin tutunma bölgelerindeki adsorbatların farklı enerji seviyelerine sahip olduğunu belirlemiştir.

Langmuir gaz adsorpsiyonu üzerine de çalışmalar yapmış, tutunma yüzeylerindeki reaksiyon kinetiklerinin genel bir formülasyona dönüştürülebileceğini keşfetmiştir. Langmuir, yüzel kataliz olayının genellikle kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştirildiğini farketmiş ve yüzel kataliz reaksiyonun kinetiğinin tek tabakalı olduğunu varsaymıştır (Dąbrowski, 2001).

İlk olarak gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için tasarlanan Langmuir adsorpsiyonu, çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için de kullanılır. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki dinamik dengeyi ilişkilendirir. Bu modelde; adsorpsiyon açık yani kaplanmamış adsorban yüzeyiyle orantılıyken, desorpsiyon kaplanmış yüzeyle orantılıdır. Langmuir izoterm denklemi:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.1)$$

şeklinde. Bu denklemde  $C_e$  denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu,  $q_e$  denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg/g ya da mol/g),  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve  $K_L$  (L/mg ya da L/mol) ise Langmuir sabitidir.

### Freundlich izotermi

Freundlich izoterm denklemi, deneysel veriler doğrultusunda oluşturulmuş olup teorik olarak ispat edilemeyen bir denklemdir. Denklemi ilk öneren isim Bemmelen olmasına rağmen, onun kullanımını yaygınlaştıran ve popüler haline getiren isim Freundlich olduğu için Freundlich'in adıyla anılır. Bu model, yüzey heterojenliğini ve çoklu tabaka oluşumunu öngören bir modeldir. Freundlich denklemi:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.2)$$

şeklinindedir. Bu denklemde  $C_e$  denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu,  $q_e$  denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg/g ya da mol/g),  $K_F$  Freundlich sabiti ve  $(1/n)$  adsorpsiyon yoğunluğudur.

### Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin Radushkevich izoterm modeli, adsorpsiyon mekanizmasını heterojen yüzeylerdeki Gauss enerji dağılımıyla açıklayan bir modeldir. Bu izoterm modeli, yalnızca orta düzey adsorbat konsantrasyonu için uygundur çünkü bu model çok düşük basınçlarda Henry yasasını öngöremez ve hayali asimptotik davranışlar görülebilir. Model denklemi gözenekleri doldurma mekanizmasını takip eden bir adsorpsiyona ait yarı deneysel bir denklemdir. Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu çoklu tabaka oluşumunu varsayan bu model; mikroporlu adsorbanların yüzeyinde meydana gelen gaz ve buharların adsorpsiyonunu niceliksel şekilde tanımlar. Dubinin-Radushkevich izotermi genellikle metallerin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmek için kullanılır. Bu izotermin en belirgin farklılığı sıcaklığa bağlı bir izoterm modeli olmasıdır. Yani; izoterm birim adsorban başına düşen adsorbat miktarının doğal logaritmasının, sistemin potansiyel enerjisinin kareköküne karşı grafiği çizilerek bulunur. Buradaki potansiyel enerji (Polanyi potansiyeli) sıcaklığa bağlı bir parametredir.

Dubinin-Radushkevich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.3)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.4)$$

Bu denklemde  $C_e$ ; denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu,  $q_e$ ; denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarı (mg/g ya da mol/g),  $q_m$ ; maksimum adsorban kapasitesi,  $T$  mutlak sıcaklık,  $R$  gaz sabiti ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $k$  (L/mg ya da L/mol) Dubinin-Radushkevich sabiti,  $\varepsilon$  Polanyi potansiyelidir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k}} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'te  $E$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ); ortalama adsorplama enerjisidir.

## Temkin izotermi

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinde adsorbat-adsorbatın etkileşimlerinin dolaylı etkilerini hesaplar. Bu modelde, yüzeye tutunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, yüzey kaplanmasının artmasıyla lineer olarak azaldığı varsayılmıştır. Temkin izotermi yalnızca orta seviyedeki iyon konsantrasyonları için geçerlidir. Temkin izotermi için lineer denklemi:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.6)$$

şeklinde. Bu denklemde, T mutlak sıcaklık, R ideal gaz sabiti (8,314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), b (Jmol<sup>-1</sup>) sorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabitidir, K<sub>T</sub> Temkin sabiti (Lg<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> denge durumundaki adsorbat konsantrasyonu, q<sub>e</sub> (mg/g ya da mol/g) denge durumunda birim adsorban başına düşen adsorbat miktarıdır (Ayawei vd, 2017).

### **2.2.3. Adsorpsiyon kinetiği**

Metal iyonlarının yığın halde bulunduğu bir çözeltilerden adsorban yüzeyine geçişleri ve o yüzeyde birikmeleri esnasındaki hızları adsorpsiyonun kinetiğini belirler. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için bir bakış açısı oluşturur. Adsorban yüzeyinde tutunan bir maddenin alıkonma süresi, prosesin tamamlanıp tamamlanmayacağını ve yüzeydeki toplam tutunmayı belirlemeye yarayan önemli bir parametredir. Tüm bu bilgiler, sulardaki farklı kontaminasyonları uzaklaştırmak için kullanılacak gerçek boyuttaki tesislerin tasarımı için gereklidir. Enerji ve stokiyometri boyutuyla adsorbat-adsorbat etkileşimini belirlemek ya da adsorpsiyonu başlatan temel adımları içeren bir hız denklemine ulaşmak çok zordur. Adsorpsiyonun kinetik hesaplamalarına, bir de gözenekli katılardaki adsorbat dağılımının kinetiği eklendiğinde, prosesi yorumlamak çok daha zor hale gelmektedir. Bu nedenle, adsorpsiyonun hızını belirlemek etkileşimleri ve mekanizmayı anlamak için gereklidir.

Katı yüzeydeki adsorpsiyonun üç adımda gerçekleştiği kabul edilir. Birinci adım; yığın halde bulunan adsorbatın, adsorbanın dış yüzeyine taşınmasıdır. İkincisi, adsorbatların, adsorban yüzeyinde oluşan sıvı filme geçişidir. Son adım ise adsorbat ve yüzey etkileşimidir. Gözenekli katılarda ise, ekstra bir adım meydana gelir: Sıvı

filmi geçen adsorbatlar yavaşça gözeneklere dağılmaya ve tutunmaya başlarlar. Bu adımlardan herhangi biri en yavaş basamak olabilir ve toplam hızı etkileyebilir (Thomas ve Crittenden, 1998).

Ağır metallerin, adsorpsiyon kinetiğini inceleyen birçok model oluşturulmuştur. Bu modellerin her biri belirli varsayımlara bağlı çıkarımlardır. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, Elovich kinetik modeli, partikül içi difüzyon kinetik modeli, sıvı film difüzyonu kinetik modeli, yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin Azizian modifikasyonları gibi farklı kinetik modeller mevcuttur (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

#### Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik denklemi, sıvı faz sistemlerdeki adsorpsiyonun hızını belirlemek için kullanılan muhtemelen en eski yöntemdir ve aynı zamanda en sık kullanılan modellerden biridir. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik denklemi:

$$dq_t / dt = k_1[q_e - q_t] \quad (2.7)$$

şeklindedir. Bu denklemde  $k_1$  ( $\text{mgg}^{-1}\text{dk}^{-1}$  ya da  $\text{mgg}^{-1}\text{sa}^{-1}$ ) Lagergren yalancı birinci dereceden hız katsayısıdır. Denklem (2.7)'nin  $t=0, q_t=0$  ve  $t=t, q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrali alınır;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

denklem (2.8) elde edilir (Lagergren, 1898) . Burada,  $q_e$  ve  $q_t$ ; sırasıyla dengede ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanan miktarın adsorban kütesine oranıdır.  $k_1$  değeri,  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağlı grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Denklemde  $k_1$  değerini bulmak için öncelikle  $q_e$  değerini bulmak gereklidir.  $q_e$  değerini doğru bir şekilde belirlemek oldukça zordur çünkü birçok adsorbat-adsorban etkileşiminde, kimyasal adsorpsiyon ani ve hızlı bir cevabın ardından çok yavaş gerçekleşir. Böyle durumlarda sistemin dengeye ulaşp ulaşmadığını kestirmek zordur. Bu nedenle, sistemin dengeye geldiği an olan  $t$  zamanı, belli bir hata değerine sahiptir. Lagergren yalancı birinci derece modeli yalnız başlangıçtaki 20-30 dakika arası için uygundur, bu model adsorpsiyonun tamamına uymaz.  $k_1$  değeri adsorbatın

başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır ki bu da bir sistemden diğerine değişir.  $k_1$  değeri genellikle adsorbatın başlangıç konsantrasyonu değerinin artmasıyla azalır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

#### Yalancı İkinci Dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi;

$$dq_t / dt = k_2 [q_e - q_t]^2 \quad (2.9)$$

şeklindedir.  $k_2$  ( $\text{gmg}^{-1}\text{dk}^{-1}$  ya da  $\text{gmg}^{-1}\text{sa}^{-1}$ ) ikinci dereceden hız katsayısıdır. Denklem (2.9) çeşitli modifikasyonlarla ve  $t=0$ ,  $q_t=0$  ve  $t=t$ ,  $q_t=q_t$  sınır koşullarına göre integrasyonla;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10)$$

şekline dönüşür (Ho ve Mckay, 1999). Burada,  $q_e$  ve  $q_t$ ; sırasıyla dengede ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanan miktarın adsorban kütlesine oranıdır.  $q_e$  ve  $k_2$  değerleri,  $t/q_t$ 'nin zamana bağlı grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından bulunur.

Hem teorik araştırmalar hem de deneysel çalışmalar göstermiştir ki;  $k_2$  değeri adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır.  $k_2$  hız katsayısı adsorbatın başlangıç konsantrasyonu arttıkça azalır, bu nedenle  $k_2$  zaman ölçeklendirme faktörü olarak yorumlanır. Bu da demektir ki daha yüksek başlangıç konsantrasyonu daha uzun dengeye gelme süresidir. Sıcaklık ve pH faktörlerinin  $k_2$  üzerine etkileri teorik olarak henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

#### Partikül içi difüzyon modeli

Gözenekli adsorbanlar için, adsorbat moleküllerinin ya da iyonlarının gözeneklere dağılımının da hesaba katıldığı bir kinetik modeldir. Çoğu durumda, partikül içi difüzyon adsorbatın yüzeye çekilme hızını kontrol eder. En basit haliyle partikül içi difüzyon kinetik denklemi:

$$q_t = k_{id} t^{0,5} \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemde  $q_t$ ,  $t$  anında adsorplanan adsorbat derişimi,  $k_{id}$  difüzyon hız katsayısıdır ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-0,5}$ ).

$q_t$ 'nin ( $t^{0.5}$ )'e grafiğinin en önemli özelliği bu grafiğin sıfır noktasını kesmesidir. Bu grafiğin eğiminden  $k_{id}$  kolayca hesaplanır. Bu denklem çok basit bir varsayım ile oluşturulmuş bir denklemdir. Bu modelde gözenek boyutları ihmal edilmiştir (Weber ve Morris, 1963).

#### Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi gerçek katı yüzeylerin enerjetik olarak heterojen olduğunu ve düşük seviyedeki yüzey tutunmalarında; ne desorpsiyonun ne de adsorplanan maddeler arasındaki etkileşimin, adsorpsiyonu şiddetli bir şekilde etkileceğini varsayar. Gaz-katı sistemlerde yüzeyin enerjetik heterojenitesinin dengeye etkisi yapılan araştırma gösterilmiştir; fakat bu etkinin sıvı-katı sistemlerdeki uzantısı henüz bilinmemektedir (Rudzinski ve Everett, 1992). Elovich denklemi ;

$$dq_t/dt = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.12)$$

şeklindedir (Rudzinski ve Panczyk, 2002). Denklem 2.12 düzenlenerek,

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t) \quad (2.13)$$

denklemi elde edilir.  $\alpha$  ve  $\beta$  Elovich katsayıları sırasıyla başlangıç adsorpsiyon hızı ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-2}$ ) ve desorpsiyon katsayısıdır ( $\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ). Elovich katsayıları,  $q_t$ 'nin  $\ln(t)$  grafiğinden hesaplanır (Chien ve Clayton, 1980).

#### **2.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği**

Adsorpsiyon denge sistemlerindeki genel varsayım, adsorplanan tabakaya yığın fazdan farklı bir faz olarak bakılması gerektiğidir. Adsorbatın adsorplanan yüzey tabakası, yığın çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak dikkate alınır. Diğer yandan, adsorbanlar termodinamik açıdan inert olarak kabul edilir.

Adsorbatların adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dengeye ulaşır ve daha sonra hem adsorpsiyon yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunda hem de çözeltideki adsorbat konsantrasyonunda herhangi bir değişim meydana gelmez bunun nedeni dengedeki Gibbs serbest enerji değişiminin sıfır olmasıdır ( $\Delta G=0$ ). Sistem dengedeysen, adsorbatların adsorban yüzeyine adsorpsiyon hızları, yüzeyde tutunmuş adsorbatların desorpsiyon hızlarına eşittir. Yani, adsorbatın adsorban yüzeyindeki konsantrasyonu ve yığın çözeltideki konsantrasyonu sabittir. Adsorpsiyon denge sabiti

olan  $K$ , adsorbata katı adsorbant yüzeyindeki etkin konsantrasyonunun sıvı çözeltideki etkin konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır:

$$K = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s C_s}{v_e C_e} \quad (2.14)$$

şeklinde gösterilir. Burada,  $a_s$  ve  $a_e$ , sırasıyla denge durumunda adsorbantın yüzeyine tutunan adsorbata ve yığın çözeltide bulunan adsorplanmayan adsorbata aktiviteleridir.  $v_s$  ve  $v_e$ , adsorplanan adsorbata ve çözeltideki adsorplanmayan adsorbata aktiflik katsayılarıdır.  $C_s$ ; adsorbant yüzeyindeki adsorbata denge konsantrasyonu ve  $C_e$ ; adsorbata yığın çözeltideki denge konsantrasyonudur. Denklemdaki aktiflik katsayılarının aynı olduğu düşünülürse denklem;

$$K = \frac{C_s}{C_e} \quad (2.15)$$

şekline dönüşür. Denge durumundayken klasik Van't Hoff reaksiyon izoterm denklemi:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.16)$$

şeklinde dir.  $\Delta G^\circ$ , standart serbest enerji değişimidir.  $R$  ideal gaz sabitidir,  $T$  mutlak sıcaklık ( $K^\circ$ ) ve  $K$  adsorpsiyon denge sabitidir. Denge durumundayken,  $\Delta G$  sıfıra eşit olduğu için denklem:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.17)$$

şeklinde kısaltılır. Bu denklem, adsorpsiyon fizibilitesini tahmin etmeye yarayan adsorpsiyon termodinamiği çalışmalarında kullanılan en önemli denklemdir. Denklemdaki standart serbest enerji değişimi, adsorbata ve adsorbantın aktif bölgelerinin birim konsantrasyonlarındaki serbest enerji değişimidir. Standart serbest enerji değişimi:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir.  $\Delta H^\circ$ , standart entalpi değişimi ve  $\Delta S^\circ$ , standart entropi değişimidir. Adsorpsiyon denge denklemi, bu iki önemli parametreyi hesaplayabilmek adına aşağıdaki şekilde düzenlenir:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (2.19)$$

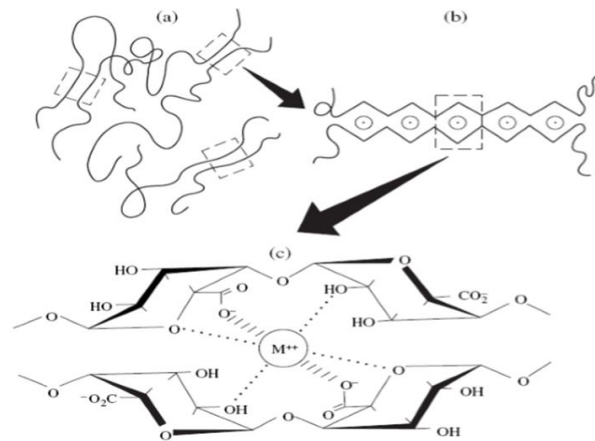


olduğu durumlarda maksimum viskozite elde edilir. Elde edilecek jelin kullanım yerine göre viskozitesi ayarlanabilir. Hücresel yapılarda kullanılacaksa viskozitesinin fazla olması istenilmez. Diğer yandan, mekanik dayanıklılık özelliklerinden yararlanılacaksa elastik modülüs değeri viskozitesinin artmasıyla artacağı için; moleküler ağırlığı büyük olan aljinatlar tercih edilebilir (Lee ve Mooney, 2012).

### 2.3.2. Aljinat bazlı hidrojel sentezi

Aljinatlar iki değerlikli katyonlarla şelat oluşturarak hidrojel meydana getirebilirler. Jel formasyonu iki değerlikli katyonlar varlığında güçlü bağ oluşturabilecek G blokları arasında meydana gelmektedir. G bloklarına ek olarak MG blokları da bağ oluşturabilir; ancak bu bağlar G bloklarınıninkine oranla zayıftır. Bu nedenle, yüksek G bloğuna sahip olan aljinatlar daha güçlü jeller oluştururlar. Aljinatların jel oluşturma isteği iki değerlikli iyonların türüne göre farklılık gösterir. Örnek olarak; kurşun>bakır>kadmiyum>baryum>stronsiyum>kalsiyum>çinkodur. Bunlardan kalsiyum en sık kullanılan iki değerlikli katyondur (Pawar ve Edgar, 2012).

İki değerlikli katyon varlığında G-blokları arasında kurulan zincirler Şekil 2.4.b'deki gibi köprüler oluşturur ve kinetik olarak kararlı olan jel yapısı “yumurta kutusu modeli-egg box” meydana gelir. Köprülerin her birinin ortasında Şekil 2.4.c'de “M” olarak adlandırılmıştır iki değerlikli katyon bulunur (Grant vd, 1973).



Şekil 2.4. Aljinat polimerinin yumurta kabuğu modelinin şematik gösterimi:  
a) Çapraz bağ oluşmadan önceki hali b) Çapraz bağlı köprüler  
c) Yumurta kabuğu modelindeki köprülerden her biri (Khotimchenko vd, 2001)

Kalsiyumla çapraz bağı, suda çözünmeyen aljinat bazlı jel sentezi iki şekilde yapılır. Birinci yöntem, çapraz bağ ajanının bir dış rezervuardan aljinat çözeltisine transfer edilmesiyle yapılan “difüzyon” metodudur. Bu yöntemde, hazırlanan sodyum aljinat çözeltisi, kalsiyum klorür çözeltisine damla damla aktarılır. Bu yöntemde kalsiyum konsantrasyonu jelin kalınlığını belirleyen bir etmendir. Birinci yöntemde jel oluşma hızı kontrol edilemez. İkinci yöntemde ise jel oluşma hızını kontrol etmeye yarayan bir mekanizmadan mevcuttur. Bu metotta, kalsiyum karbonat gibi çözünmemiş kalsiyum tuzları kalsiyum kaynağı olarak kullanılır. Nötr durumda kalsiyum karbonat çözünmez. Aljinatlı kalsiyum karbonat ortamına glukon- $\delta$ -laktone eklenir ve bu maddenin yavaşça hidroliz olmasıyla ortamın pH’ı değişir. pH değişimi kalsiyum karbonatın çözünmesini tetikler ve kalsiyum iyonları serbest kalmaya başlar. Böylelikle jel oluşum hızı ayarlanabilir (Pawar ve Edgar, 2012).

Aljinatlarla iki değerlikli katyon varlığında hidrojel sentezi gerçekleşir. Bununla birlikte aljinatlar genellikle polietilenglikol varlığında kovalent çapraz bağı hidrojel oluşturabilirler. Bu yöntem çoğunlukla doku mühendisliği uygulamalarında kullanılır. Yöntemin geliştirilme amacı, iyonik çapraz bağlama yoluyla elde edilen hidrojellerde şişme kapasitesi veya elastik modülüs gibi fiziksel özelliklerin geliştirilmesinde karşılaşılan zorluklardır. Kovalent çapraz bağı hidrojel sentezinde ise hidrojinin şişme kapasitesi ve elastik modülüs değeri çapraz bağ ajanının miktarının değiştirilmesi ile değiştirilebilir (Lee ve Mooney, 2012).

### **2.3.3. Aljinatların kullanım alanları**

Dünya sağlık örgütü tarafından yayınlanan toksikoloji raporlarında aljinat kullanımının güvenli olduğu kanıtlanmıştır. Yapılan birçok bilimsel çalışmada biyouyumlu olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle aljinatlar; biyoteknoloji, ilaç ve gıda sanayinde yaygın olarak kullanılır. Özellikle gıda katkı maddesi olarak, emülgatör, stabilizatör, yoğunlaştırıcı, jelleştirici ve kıvam arttırıcı ajan olarak piyasada önemli bir yer tutmaktadırlar.

Doku mühendisliğinde karşılaşılan en büyük sorun, insan vücuduna uyumlu hücre kültürüne elverişli doku iskeleleri sentezleyebilmektir. Son yıllarda doku mühendisliği alanında yapılan çalışmalarda, aljinatların üzerinde/içinde hücre büyümesine olanak sağladığı ortaya konulmuştur. Yapay sinir hücresi, yapay kan

damarı, yapay kalp kapakçığı ve yapay kemik üretimi gibi doku mühendisliği uygulamalarında başarılı sonuçlar ortaya konulmuştur.

Aljimatların, ilaç sanayisinde kontrollü ilaç salınımına olanak veren özellikleri incelenmiştir. Özellikle küçük boyuttaki ilaçların ve protein ilaçlarının yapısına dahil edilerek ilaçların hedef organlarına ulaşmasını sağlamaktadırlar.

Aljimatların sodyum gibi tek değerlikli iyonlarla oluşturdukları tuz formları suda çözünürler; fakat kalsiyum, baryum ya da magnezyum gibi iki değerlikli iyonlarla oluşturdukları bileşikler suda çözünmezler. Tekstil endüstrisinde aljimatların kalsiyumlu formlarının suda çözünmeyen yapıları sebebiyle bandaj yapımında kullanılmaktadırlar. Aljimatlar, çeşitli kimyasallarla modifiye edilerek ateşe dayanıklı itfaiyeci kıyafetleri yapımında da kullanılmaktadırlar. Ayrıca, kağıt endüstrisinde de ıslanmaz kağıt yapımında kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Gök, 2010; Lee ve Mooney, 2012).

#### **2.3.4. Aljimatların adsorpsiyon çalışmalarında kullanımı**

Literatürde, alglerin ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonunda yüksek giderim verimlerine sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışmaların devamında ise alglerin hücre duvarı yapı malzemesi olan aljimatların ağır metal tutma kapasitesinin yüksek olduğu ile ilgili sonuçlar ortaya konulmuştur.

Aljimatların, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı radyoaktif elementlerin adsorpsiyonu ile başlar. Özellikle uranyum, toryum, amerisyum gibi radyoaktif elementlerin atık sulardan ya da mide muhteviyatından giderimiyle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Diğer yandan; bakır, kurşun, kadmiyum gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda da aljimatlar kullanılmıştır. Ayrıca, bazı antibiyotiklere karşı duyarlı bir yapıya sahip aljimatlar, antibiyotiklerin atık sulardan uzaklaştırılması çalışmalarında da kullanılmaktadır.

Aljimatlar, hem küre formuna getirilerek hem de dağınık jel formuyla adsorpsiyonda kullanılabilir. Küre formuna getirmek, aljimatların yüzey alanını büyüteceğinden adsorpsiyon verimini arttırmaya katkı sağlamaktadır (Güler ve Türkay, 2016; Gök, 2010; Papageorgiou vd, 2009). Aljimatların, adsorpsiyon çalışmalarında kullanımının avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.3'te detaylı bir şekilde verilmiştir:

Çizelge 2.3. Aljinatların adsorpsiyonda kullanımının avantaj ve dezavantajları (Gök, 2010)

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajları</b>
Ekonomik olması	Biyoteknoloji, gıda ve tekstil gibi birçok alanda talep edilmesi nedeniyle yaşanan fiyat dalgalanmaları
Yüksek performansı	Prosesin yavaş olması
Yüksek seçicilik	Metal alım mekanizmalarının tam olarak anlaşılammış olması
Düzensiz şekilli ve küçük boyutta olmaları	Piyasada adsorban olarak pek tanınmaması
Atık çamur oluşturmamaları	
Kolon çalışmalarına uyumluluğu	
Basit ve kolay yürütülebilir bir proses oluşu	
Farklı sıcaklık ve pH aralıklarında çalışmaya uygun oluşu	
Desorpsiyonla yeniden kullanıma uygun oluşu	

#### 2.4. Kaynak Özetleri

Kalsiyum aljinat kürelerin, ağır metal iyonlarının gideriminde kullanımı öncelikle radyoaktif elementlerin giderimiyle başlamıştır ve diğer ağır metallerle yapılan çalışmalarla zenginleşmiştir. Radyoaktif elementlerin gideriminin artırılması ve adsorpsiyon koşullarının iyileştirilmesi adına çalışmalar devam etmektedir. Örneğin, Yu vd (2017) çalışmalarında kalsiyum aljinatı yalnızca uranyum gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada pH ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla giderim veriminde düşüş görülmüştür. Ayrıca, pH'ın 7 olduğu durumda maksimum giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışmada, birçok izoterm modeli denenmiştir ve en uygun modelin Redlich-Peterson izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar yürütülmüş ve adsorpsiyonun yalancı birinci dereceden kinetik modele uygun olduğu ortaya konulmuştur. Kalsiyum aljinat adsorbanının ulaştığı maksimum adsorpsiyon kapasitesi 237,15 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın en dikkat çeken yanı ise adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin 2 dakika kadar kısa bir süre olmasıdır.

Uranyum adsorpsiyonu üzerine yapılan bir diğer çalışmada Basu vd (2017) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kitosan-kalsiyum aljinat mikro küre kompozitleri üretilmiştir. Kitosan-kalsiyum aljinat, kitosan tozu ve kalsiyum aljinat mikro kürelerin uranyum giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Kitosan tozunun uranyuma oldukça duyarlı olduğu ayrıca kitosan-kalsiyum aljinat kompozitinin de

kitosan nedeniyle uranyum gideriminde yüksek verim sağladığı görülmüştür. Kalsiyum aljinat mikro kürelerinin verimi farklı başlangıç konsantrasyonu denemelerinde %70'i geçemezken, kitosanın hem kompozit formunun hem de toz formunun giderim verimi %95'in altına düşmemiştir. Sentezlenen kompozitin, pH'a bağlı giderim verimi incelendiğinde, pH'ın 4,5 olduğu değerinde maksimum giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Çalışmada, kompozitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 34,7 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Görüldüğü gibi, ağır metal iyonu giderim verimini yükseltmek adına farklı malzemeler kullanılarak kalsiyum aljinat kompozit küreleri elde edilmeye çalışılmıştır. Buna diğer bir örnek Yi vd (2018)'nin çalışmasıdır. Çalışmada, kitosan klorür kaplı kalsiyum aljinat mikro kürelerin içine magnetik bir nanopartikül olan ferro-ferrik oksit hapsedilerek yeni bir kompozit üretilmiştir. Bu kompozitle, sulu çözeltilerden bakır ve uranyum iyonlarının giderimi incelenmiştir. Çeşitli izoterm ve kinetik modeller denenmiştir. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli sisteme en uygun modeller olarak belirlenmiştir. Kompozitin maksimum bakır iyonu adsorpsiyon kapasitesi 143,276 mg/g ve maksimum uranyum iyonu adsorpsiyon kapasitesi 392,692 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Radyoaktif elementlerin sulardan giderimi üzerine yapılan çalışmalar uranyumla sınırlı değildir. Örneğin; Hong vd (2018), Fukushima nükleer patlaması sonrası okyanus suyunda kirliliğe sebep olan stronsiyumun deniz suyundan giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bunun için zeolit-aljinat bazlı bir köpük üretmişlerdir. Çalışmada, aljinat kürelerinin sadece stronsiyumun olduğu ortamdaki giderimde başarılı olduğu görülürken; deniz suyu gibi kompleks ortamlarda giderim veriminin düştüğü görülmektedir. Aljinat köpük makro gözenekli oluşu sebebiyle adsorpsiyon verimini arttırmıştır. Aljinat köpüğe zeolit eklemenin, stronsiyuma olan hassasiyeti ve seçiciliği arttırdığı belirlenmiştir. Zeolit-aljinat kompozit köpüğün boş aljinat köpüğe oranla 1,5 kat daha fazla giderim verimine sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Fukushima nükleer patlaması sonrası okyanus sularında kirliliğe sebep olan diğer bir radyoaktif element sezyumdur. Zheng vd (2017), amonyum montmorillonit kobalt ferrit kompozitini kalsiyum aljinat kürelerinin içine hapsederek magnetik özellik gösteren yeni bir kompozit elde etmişlerdir. Bu çalışmada, elde edilen

magnetik kompozitin sezyumun okyanus suyundan giderim verimine etkileri incelenmiştir. Okyanus suyu ortamında, kompozite adsorbe olacak ve sezyumla rekabete girecek en etkili element sodyumdur. Çalışmanın sonucunda, sezyumun sodyum varlığında bile hızlıca okyanus suyundan ayrıldığı belirtilmiştir. Kompozitin ulaşabildiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi 86,86 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmada farklı izoterm ve kinetik modelleri denenmiştir. Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin bu adsorpsiyon modeline uygun olduğu görülmüştür.

Kalsiyum aljınatların ağır metal iyonlarının gideriminde kullanımı yalnızca radyoaktif elementlerin sulardan giderimi ile sınırlı değildir. Wang vd (2016), çalışmalarında alg biyokütlesini kalsiyum aljınat kürelere hapsederek ve bu alg yapılı kürelere polietilenimin ekleyerek iki farklı kompozit sentezlemişlerdir ve bu kompozitleri kurşun ve bakır gideriminde kullanmışlardır. Çalışmadaki giderim verimleri incelediğinde; kalsiyum aljinata alg hapsedmenin kalsiyum aljınat kürelerinin bakır ve kurşun adsorpsiyon kapasitelerini düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca, alg içeren aljınat kürelerine polietileniminin eklenmesiyle her iki ağır metalin giderim verimlerinin daha da düştüğü görülmüştür.

Literatürdeki diğer bir çalışmada Nastaj vd (2016), kalsiyum aljınat küreleri kullanarak nikel, kurşun ve çinko iyonlarının giderimini ayrı ayrı incelemişlerdir. pH, dozaj, başlangıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresi gibi parametrelerin giderim verimine etkileri incelenmiştir. pH aralığı 3-7 arasında tutulmuştur. pH değişimi en az kurşun iyonunun giderim verimini etkilemiştir. En yüksek giderim verimi %99 oranla kurşun iyonu adsorpsiyonunda elde edilmiştir. Nikel ve çinko iyonlarının giderimi ise pH artışıyla artmış ve pH 6'dan sonra sabitlenmeye başlamıştır. En düşük giderim, nikel iyonu adsorpsiyonunda görülmüştür. Nikel iyonu adsorpsiyonunda ulaşılan maksimum giderim yüzdesi %70'tir. Kalsiyum aljınat kürelerin dozajının artırılması, kurşun iyonu giderim veriminde değişik olmazken, diğer iki ağır metal iyonunun giderim verimi arttırmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde, her üç metal iyonu için başlangıç konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde artışlar görülmüş ve fakat belirli bir başlangıç konsantrasyonu değerinden sonra bu değerler sabitlenmiştir. Son olarak adsorpsiyon süresi incelendiğinde, 100 dakikadan sonra giderim veriminin sabitlendiği ve adsorpsiyon sistemlerinin dengeye geldiği görülmüştür.

Kalsiyum aljinattan sadece hidrojel sentezlenmez. Literatürde kalsiyum aljinat kullanarak aerogel üretip, bu aerojelleri ağır metal iyonlarının gideriminde kullanmış araştırmacıların yayınları mevcuttur. Örneğin; Wang vd (2016), kalsiyum aljinat aerojelleri sentezleyerek kurşun ve bakır iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada sıcaklık, pH ve zaman parametrelerinin kurşun ve bakır giderim verimine etkileri incelenmiştir. Sıcaklık arttırıldıkça her iki ağır metal iyonu için de giderim veriminin arttığı görülmüştür. pH 1-3 aralığında, pH değerlerindeki artış aerogelin her iki metali adsorplama kapasitesini arttırmıştır. pH 3-7 aralığında ise pH değerlerindeki değişim adsorpsiyon kapasitesini etkilememiştir. Her iki ağır metalin adsorpsiyonun 60. dakikasından itibaren sisteme dengeye başlamıştır. Bu çalışmada ayrıca kurşunun, bakır, demir, çinko, nikel, krom ve kobalt gibi sudaki diğer ağır metallere oranla kalsiyum aljinat aerogele duyarlılığı incelenmiştir. Kurşunun, bu ağır metallerle kıyaslandığında 10 katı oranla seçicilik gösterdiği ortaya konulmuştur.

Kalsiyum aljinat kürelerin, ağır metal giderim veriminin arttırmak için kürelere aktifleştirici ajanlar eklenmiştir. Mahmood vd (2017) çalışmalarında, kalsiyum karbonatlı aljinat küreler sentezleyerek bu küreleri kadmiyum gideriminde kullanmışlardır. Çalışmada; zaman, dozaj, pH, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi parametrelerin kadmiyum giderimine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon süresinin 120 dakika, dozajın 1,5 g, başlangıç konsantrasyonunun 10 ppm, pH'ın 6, karıştırma hızının 150 rpm olduğu koşullarda optimum sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Yapılan izoterm çalışmaları sonucunda, sistemin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Kinetik modellerden ise yalancı birinci dereceden kinetik modelin sistemin kinetik parametrelerini tanımlamaya yardımcı olabileceği ortaya konulmuştur. Ayrıca, yapılan termodinamik çalışmalarda sistemin endotermik karakter gösterdiği görülmüştür.

Diğer bir örnek ise Yu vd (2017)'nin aljinatın ferro-ferrik oksit ve hindistan cevizi kabuğunun biyokömürüyle aktifleştirildiği çalışmadır. Çalışmada iki farklı kompozit, sentezlenerek bakır iyonunun gideriminde kullanılmıştır. Birinci kompozit, aljinat, ferro-ferrik oksit ve biyokömürden elde edilen kompozittir. İkincisi ise, biyokömürün bazı demir çözeltileriyle aktifleştirilerek sentezlenen manyetik biyokömürdür. Çalışmada açıkça görülmüştür ki aljinat, ferro-ferrik oksit ve biyokömür içerikli kompozitin bakır iyonu giderim verimi manyetik biyokömürle sentezlenen kompozitten 3 kat daha fazladır. Bu çalışmada ulaşılan maksimum

adsorpsiyon kapasitesi 40,42 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca; bakır iyonu giderim veriminin, kompozitin 4. kez yeniden kullanımından sonra bile %80.6 olduğu görülmüştür.

Manyetik özellik gösteren aljinat bazlı kompozitlerle ilgili başka bir çalışma da Verma vd (2017) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, ferro-ferrik oksit nanopartikülleri glisin ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirilen nanopartikül kalsiyum aljinatın içine hapsedilerek küreler sentezlenmiştir. Elde edilen bu küreler, kurşun gideriminde kullanılmıştır. Giderim çalışmalarında, sistemin izoterm ve kinetik modeli incelenmiş ve pH'ın giderim verimine etkisi araştırılmıştır. pH çalışması 2-6 aralığında gerçekleştirilmiştir ve bu aralıkta pH artışı giderim verimini arttırmıştır. Giderim pH 4-6 aralığında sabitlenmiştir. Giderim çalışmalarında ilk on dakika sonunda %92,8'lik kurşun giderimi sağlanmıştır; fakat sistemin dengeye gelmesi 100 dakika sürmüştür. Dengeye ulaşılan maksimum giderim verimi %99,8'dir. Sistemin kinetik modelinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. İzoterm modeli olarak Langmuir izoterm modelinin sisteme en çok uyan model olduğu belirlenmiştir. Çalışmada ulaşılan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 555,5 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Wang vd (2016)'nin aljinatın, kendi biyolojik kaynağı olan alg ile birlikte çalışmaya benzer bir çalışma da Demey vd (2018) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, iki farklı kompozit mikro küre sentezlenmiştir. Birincisi; aljinat, *Fucus vesiculosus* türünde bir alg ve polietilenimin kullanarak hazırlanmıştır. İkinci ise sadece aljinat ve polietilenimin kullanılarak hazırlanmıştır. Bu iki farklı kompozit; kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve nikel iyonlarının gideriminde kullanılmıştır. Her iki kompozit için yürütülen adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, Sips izoterm modelinin her iki sisteme de en çok uyan izoterm modeli olduğu görülmüştür. Kinetik çalışmalarda ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelin her iki sistem için en uygun kinetik model olduğu ortaya konulmuştur. Birinci kompozitin en yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği ağır metalin bakır (1,44 mmol/g) olduğu, en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ağır metalin ise kadmiyum olduğu görülmüştür. Birinci kompozitin çalışılan tüm ağır metallerdeki adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin, ikinci kompozitinkinden yüksek olduğu ortaya konulmuştur.

Görüldüğü gibi literatürde kalsiyum aljinatın ağır metal gideriminde kullanımına dair çok sayıda çalışma mevcuttur. Her bir çalışmada ya kalsiyum aljinat mikro kürelerinden farklı kompozitler yapılmıştır ya da farklı adsorpsiyon koşulları incelenmiştir. Bu çalışmada, kalsiyum aljinat mikro küreleri sentezlenmiştir ve bu küreler çinko ve bakır iyonlarının gideriminde kullanılmıştır. pH (2-12), sıcaklık (25°-60°C), temas süresi (30 dakika-24 saat), başlangıç konsantrasyonu (20-200 ppm) ve dozaj (1-15 g/L) gibi parametrelerin bu ağır metallerin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin sınır koşulları geniş tutulmuştur. Tüm bu parametrelerdeki çinko ve bakır iyonlarının giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

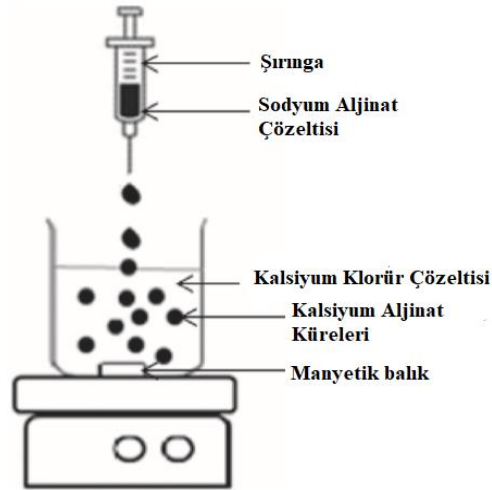
Elde edilen adsorpsiyon verilerinin, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, Yalancı birinci dereceden, Yalancı ikinci dereceden Elovich ve Partikül içi difüzyon kinetik modelleri çalışılmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal ve yöntem bölümü üç temel başlık halinde açıklanmıştır. Öncelikle, ağır metal iyonu gideriminde kullanılan adsorban mikro kürelerin sentezine yer verilmiş daha sonra bu kürelere uygulanan karakterizasyon analizleri açıklanmıştır. Son olarak, kalsiyum aljinat mikro kürelerin ağır metal iyonu giderimi çalışmaları incelenmiştir.

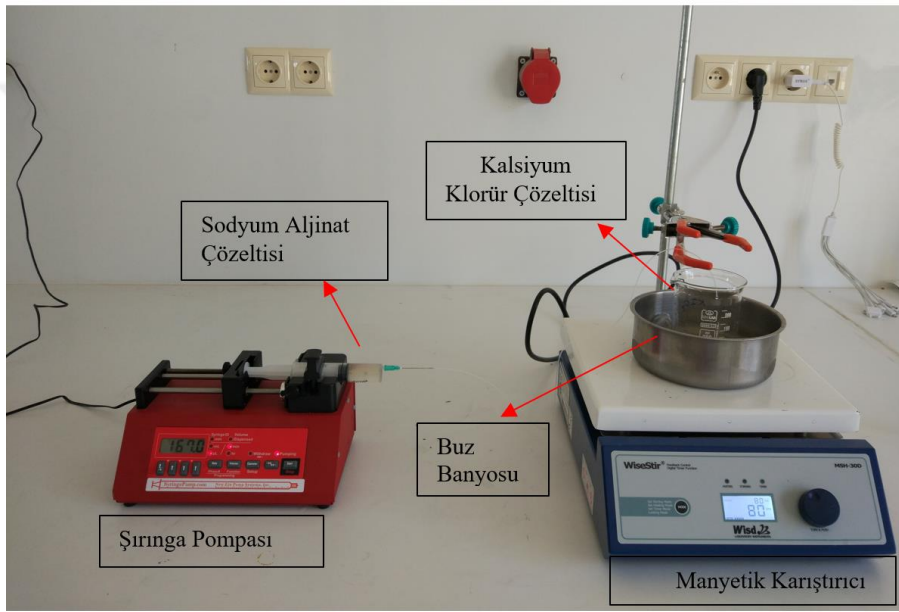
#### 3.1. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Sentezi

Sigma Aldrich marka sodyum aljinat (Na-Alg) ve Merck marka kalsiyum klorür dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) kimyasalları piyasadan temin edilmiştir. Saf su kullanılarak % 2'lik 100 ml sodyum aljinat çözeltisi ve 0.5 M 250 ml kalsiyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Sodyum aljinat çözeltisi suda uzun sürede çözündüğü için, hazırlanan aljinatlı çözelti bir gece oda sıcaklığında kendi halinde çözünmeye bırakılmıştır. Her iki çözelti, kullanımdan önce 250 rpm karıştırma hızıyla manyetik karıştırıcıda birer saat karıştırılmıştır. Kalsiyum klorür çözeltisi, sentez süresince buz banyosunda tutulan bir behere aktarılmıştır. Beherin içine bir adet manyetik balık atılıp ve beher manyetik karıştırıcıda 80 rpm'de sentez süresince karıştırılmıştır. Şekil 3.1.'de temsilen gösterildiği gibi, şırıngaya boşaltılan sodyum aljinat çözeltisi karıştırılmakta olan kalsiyum klorür çözeltisine damlatılmıştır.



Şekil 3.1. Kalsiyum aljinat kürelerin sentezi (Basu vd, 2017)

Sodyum aljinatın damlama hızını düzenleyebilmek için şırınga pompası kullanılmıştır. Şırınga pompasının akış hızı 10 ml/dakika olarak ayarlanmıştır. Şırıngadaki sodyum aljinat çözeltisi bittikten sonra, kürelerin olgunlaşması ve şekillerinin sabitlenmesi için kalsiyum klorür çözeltisi 1 saat kadar daha karıştırılmıştır. Ardından, kalsiyum klorür çözeltisi süzülerek kalsiyum aljinat mikro küreler elde edilmiştir. Küreler, safsızlıkları gidermek için 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Süzme işleminden sonra küreler 2 gün oda sıcaklığında kurutulmuş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.2’de kalsiyum aljinat mikro kürelerin sentezi için kurulan deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin sentezine ait deney düzeneği

### 3.2. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Karakterizasyonu

Bu bölümde kalsiyum aljinat mikro kürelerin şişme kapasitesi, organik bileşenleri, termogravimetrik eğilimi ve yüzey alanı gibi özellikleri belirlemede kullanılan tekniklere yer verilmiştir.

#### 3.2.1. Şişme testi

Homojen görünümde 30 adet mikro küre seçilmiş ve çapları ölçülüp ortalaması alınarak ortalama çap değeri hesaplanmıştır. Seçilen 30 tane kürenin kütleleri ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınarak ortalama küre kütlesi hesaplanmıştır. Daha sonra

küreler, içinde su bulunan beherde 48 saat bırakılarak şişmeleri gözlemlenmiştir. 48 saatin sonunda küreler beherden çıkarılmış ve kürelerin yüzeyindeki su damlacıkları oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kürelerin şiştikten sonraki kütleleri ve çapları ölçülerek ortalama kütle ve çap değerleri hesaplanmıştır. Şişme testinden önceki ve sonraki değerler arasında fark % cinsinden denklem 3.1 ve denklem 3.2'den hesaplanmıştır.

$$\text{Kütle değişimi (\%)} = \left( \frac{m_{\text{şişmiş}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Çap değişimi (\%)} = \left( \frac{r_{\text{şişmiş}} - r_{\text{kuru}}}{r_{\text{kuru}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.2. Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrumu organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan kızılötesi bölgede çalışan bir spektromdur. Optik izomerler dışındaki tüm bileşiklerin kendine özgü kızılötesi spektrumu vardır. Kızılötesi bölgesi; dalga boyu 4000-450 cm<sup>-1</sup> olan ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alan bölgedir. FTIR spektrumunda analiz edilen maddenin organik yapısı hakkında bilgiler edilebilir; fakat maddenin saf olup olmadığı hakkında bilgi vermez (Bacsik vd, 2004).

### 3.2.3. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı spektrometresi (SEM-EDS)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) temel prensip, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların, yüksek vakum ortamında numune üzerine odaklanmasıdır. Numune üzerinde odaklandırılan bu elektron demeti, numunenin yüzeyinde elektron ve numune atomları arasında çeşitli etkileşimler meydana getirir. Bu etkileşim ürünleri uygun detektörlerde toplanır ve nihayetinde ekrana aktararak görüntü elde edilir. Enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) ise katı maddelerden seçilen küçük alanların ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) elementel ve kimyasal analizini yapar. Bu tekniğin temeli ise odaklanmış elektron demetinin X-ışınlarını uyarmasına dayanır. Bu teknik ile numunedeki elementlerden gelen karakteristik X-ışınlarının yoğunluğu/şiddeti standart numunelerinkiyle kıyaslanarak %1'lik hata payıyla nicel konsantrasyonlar belirlenebilir. Bununla birlikte, karakteristik X-ışını sayesinde elementlerin foton enerjileri ya da dalga boyları nitel olarak tespit edilebilir. Belirlenen elementlerin numune içindeki nicel dağılımları % biçiminde hesaplanabilir. Bu elementlerin

yüzeyde nasıl dağıldığını gösteren iki boyutlu haritalar ile elementel konsantrasyonlar elde edilebilir (ODTÜ, 2017). SEM-EDS analizi adsorpsiyon öncesi, bakır iyonlarının adsorpsiyonu sonrası ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu sonrası elde edilen 3 farklı mikro küreye uygulanmıştır. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini görebilmek için bu yöntem izlenmiştir.

#### **3.2.4. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)**

Termogravimetrik analiz, malzemelerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. İncelenecek numune, sabit ısıtma hızında istenilen sıcaklık aralığında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Ayrıca; numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Malzemenin ısı karşısında kütle kaybına neden olan reaksiyonlar bozunma reaksiyonları, yükseltgenme reaksiyonları veya malzemenin bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlelerin (% kütle olarak ifade edilir) zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine TG eğrisi adı verilir. Malzemenin termal kararlılığının belirlenmesinde TG eğrilerinden yararlanılır (Pan vd, 2016). Kalsiyum aljinat mikro kürelerin TG analizi azot atmosferinde 10°C/min ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar sıcaklığın arttırılmasıyla yapılmıştır.

#### **3.2.5. Yüzey karakterizasyon cihazı (BET)**

BET cihazı; katı veya toz numunelerin azot ortamında fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle adsorpsiyon izoterm eğrisinin elde edilmesini ve bu izoterm eğrisiyle de numunenin tek ya da çok noktalı yüzey alanın, gözenek boyutunun ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesini sağlar. Analiz, düşük basınçlarda yürütülür. Deney öncesinde numunelere degaz işlemi denilen saflaştırma ve sudan arındırma gibi ön hazırlık işlemleri uygulanır. Degaz işlemi 300°C'ye kadar vakumlu ısıtma yapan ünitelerde gerçekleştirilir. Degaz işleminden sonra numuneler, azot sıcaklığında azot adsorpsiyonuna maruz bırakılır (Brunauer vd, 1938). Bu çalışmada, kalsiyum aljinat mikro küreler için belirlenen degaz sıcaklığı 130°C ve degaz süresi 8 saattir. Degaz sıcaklığı, TG eğrisinden tahmin edilmiştir. Mikro kürenin içinde hapsediği suyun

buharlaştığı; fakat kimyasal bozunmanın başlamadığı ortalama bir sıcaklık değeri alınmıştır.

### **3.3. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Ağır Metal Gideriminde Kullanılması**

Bu bölümde başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, giderimde kullanılan mikro kürelerin miktarı, pH ve temas süresi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

#### **3.3.1. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Çalışma sıcaklığı 25°C, kalsiyum aljinat miktarı 5 g/L, temas süresi 2 saat tutularak 20, 50, 75, 100, 150, 200 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip 6 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışma, hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Farklı başlangıç konsantrasyonları hazırlanırken önce her iki ağır metal için de 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmış, sonra istenilen başlangıç konsantrasyonları bu stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Çinko stok çözeltisi çinko sülfattan, bakır stok çözeltisi ise bakır sülfat pentahidrattan hazırlanmıştır. Her bir adsorpsiyon çalışması, 125 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Her bir sistemdeki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç konsantrasyonuna bağlı giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri grafikleri çizilmiştir.

#### **3.3.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 20 ppm, kalsiyum aljinat miktarı 5 g/L, temas süresi 2 saat tutularak 25°C, 35°C, 45°C, 55°C ve 60°C adsorpsiyon sıcaklıklarına sahip 5 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her bir adsorpsiyon çalışması, 125 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları atomik adsorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve

adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri grafikleri çizilmiştir.

### **3.3.3. Kalsiyum aljinat mikro küre miktarı değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 20 ppm, sıcaklık 25°C, temas süresi 2 saat tutularak kalsiyum aljinat miktarı (dozajı) 1, 2,5, 5, 10 ve 15 g/L olan 5 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her bir adsorpsiyon çalışması, 125 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekteştirilmiştir. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütölmüştür. Adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki sistemdeki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Kalsiyum aljinat mikro küre miktarına bağlı giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri grafikleri çizilmiştir.

### **3.3.4. pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 20 ppm, kalsiyum aljinat miktarı 5 g/L, temas süresi 2 saat, sıcaklık 25°C tutularak, pH'ı 2, 4, 7, 10 ve 12 olan 5 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. 20 ppm çinko çözeltilisinin kendi pH'ı 5,8 ölçölmöşürken, 20 ppm bakır çözeltilisinin pH'ı 5,9 olarak ölçölmöşür. İstenilen pH değerlerine ulaşmak için 0,1 M hidroklorik asit ve 0,1 M sodyum hidroksit çözeltileri hazırlanmıştır. Asidik değerlere ulaşmak için adsorpsiyon ortamına damla damla hidroklorik asit eklenmiştir ve pH değeri pH-metre ile ölçölmöşür. Aynı şekilde; bazik değerlere ulaşmak için adsorpsiyon ortamına damla damla sodyum hidroksit eklenmiştir ve pH değeri pH-metre ile ölçölmöşür. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütölmöşür. Her bir adsorpsiyon çalışması, 125 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda adsorpsiyona gerçekteştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları, atomik absorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. pH'a bağlı giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri grafikleri çizilmiştir.

### **3.3.5. Temas süresi değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi**

Çalışmada başlangıç konsantrasyonu 20 ppm, kalsiyum aljinat miktarı 5 g/L, sıcaklık 25°C tutularak temas süresi yarım saat, 1, 2, 4, 6, 8, 12 ve 24 saat olan 8 farklı adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her bir adsorpsiyon çalışması, 125 rpm karıştırma hızına sahip çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyon sonrası ağır metal iyonlarının denge konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektroskopisiyle belirlenmiştir. Her bir çalışmadaki sistemdeki giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri hesaplanmıştır. Zamana bağlı giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri grafikleri çizilmiştir.

### **3.4. Adsorpsiyon İzotermi**

Bölüm 3.3.1'den elde edilen farklı başlangıç koşullarındaki adsorpsiyon kapasitesi değerleri kullanılarak Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich izoterm modelleri çalışılmıştır. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Her bir izoterm modeline ait adsorpsiyon izoterm eğrisi incelenmiş determinasyon katsayıları kıyaslanmış ve 1'e en yakın değer uygun izoterm modeli olarak belirlenmiştir.

### **3.5. Adsorpsiyon Kinetiği**

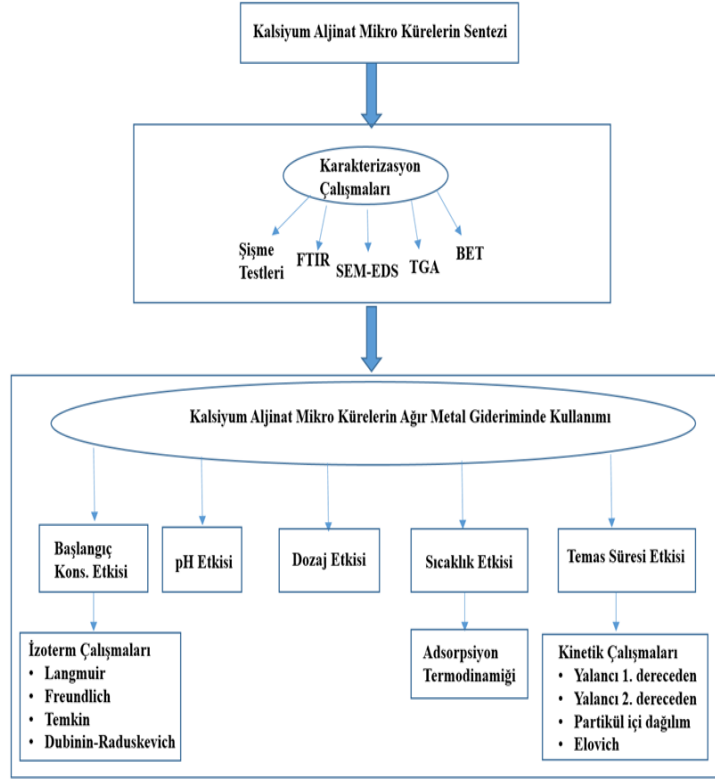
Bölüm 3.3.5'ten elde edilen farklı temas sürelerindeki adsorpsiyon kapasitesi verileri kullanılarak yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modelleri çalışılmıştır. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Her bir kinetik modelin grafiğinin determinasyon katsayıları kıyaslanmış ve 1'e en yakın değer uygun kinetik modeli olarak belirlenmiştir.

### **3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği**

Bölüm 3.3.2'den elde edilen farklı sıcaklık değerlerindeki adsorsiyon kapasitesi verileri bölüm 2.2.4'te bahsedilen Van't Hoff denkleminde kullanılarak adsorpsiyon

termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Bu çalışma hem çinko hem bakır iyonlarının adsorpsiyonu için ayrı ayrı yürütülmüştür. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olup olmadığı belirlenmiştir.

Bu tezdeki tüm çalışmaların özetini içeren çalışma düzeni akış şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışma düzeni akış şeması

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

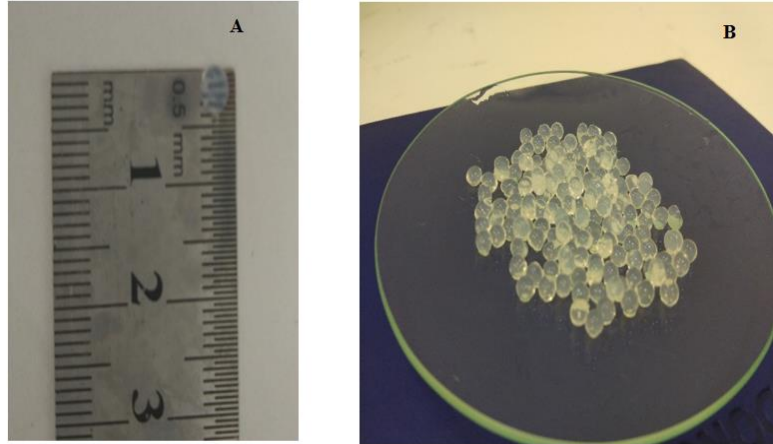
Bu bölümün ilk kısmında sentezlenen kalsiyum aljinat mikro kürelerin karakterizasyon analizi sonuçlarına yer verilmiştir. İkinci kısmında ise adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları incelenmiştir. Üçüncü kısımda çalışılan kinetik ve izoterm modellerinin grafikleri ve hesaplanan parametreler gösterilmiştir. Son olarak adsorpsiyon termodinamik parametreleri incelenmiştir.

### 4.1. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Karakterizasyonu

Kalsiyum aljinat mikro kürelerin karakterizasyonu için kullanılan şişme testi, FTIR, SEM-EDS, TGA ve BET analizi sonuçlarına yer verilmiştir.

#### 4.1.1. Şişme testi sonuçları

Sentezlenen mikro küreler Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Kürelerin süzme işleminden sonraki kurutma işleminden önceki halleri aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.1. a. Kurutma işlemi yapılmamış çapı 4 mm olan bir mikro kürenin görünümü

b. Kurutma öncesi tüm mikro kürelerin görünümü

Kurutma işleminden sonra mikro kürelerin ortalama çapı 2 mm olarak hesaplanmıştır. Mikro kürelerin şişme testi sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Şişme testi sonucunda kütle değişimi %10,5 ve çap değişimi de %5 bulunmuştur.

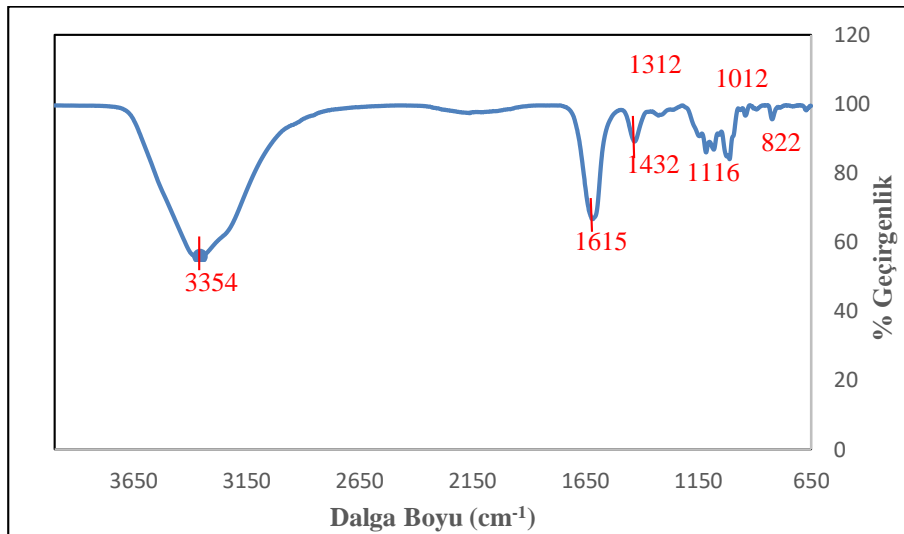
Kalsiyum alinat mikro kürelerin hidrojel özelliği olmasına rağmen şişme testi çok az şişip büyüdüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin şişme testi sonuçları

Parametre	Şişme sonrası	Şişme öncesi	% Değişim
Kütle <sub>(ortalama)</sub> (g)	0,0042	0,0038	10,5
Çap <sub>(ortalama)</sub> (mm)	2,1	2,0	5,0

#### 4.1.2. FTIR sonuçları

Kalsiyum aljinat mikro küreye ait FTIR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; kalsiyum aljinat mikro küre, 1615 ve 1432  $\text{cm}^{-1}$ ’de iki karakteristik pike sahiptir. Bu pikler sırasıyla karboksil grubunun asimetric gerilme titreşimlerine ve simetric gerilme titreşimlerine ait piklerdir. Ayrıca 1312  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O gerilme, 1116  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-C gerilme, 1012  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-O-C gerilme piklerine ve 822  $\text{cm}^{-1}$ ’de karboksilik asit grubuna ait pike sahiptir. Kalsiyum aljinat mikro küre; dalga boyunun 3354  $\text{cm}^{-1}$  olduğu yerde serbest O-H gruplarına ait pike sahiptir. Mikro kürenin sahip olduğu bu pik ve 1615  $\text{cm}^{-1}$ ’de sahip olduğu karboksil grubunun asimetric gerilme piki, aljinik asitin çapraz bağ yaptığının ve kalsiyum aljinatın sentezlendiğinin açık bir kanıtıdır (Gök, 2010; Hong vd, 2016)



Şekil 4.2. Kalsiyum aljinat mikro kürenin FTIR spektrumu

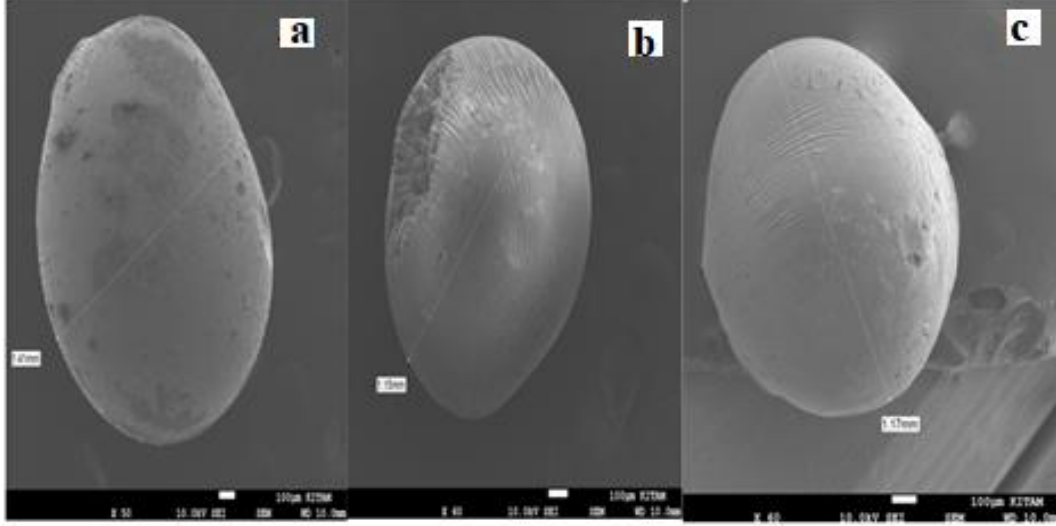
Çizelge 4. 2. Kalsiyum aljinat mikro kürenin FTIR analizi bulguları

Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> )	Gruplar
3354	Serbest O-H grupları
1615	C=O gerilmesi
1432	C-OH gerilmesi
1312	C-O gerilmesi
1116	C-C gerilmesi
1012	C-O-C gerilmesi
822	Karboksilik asit

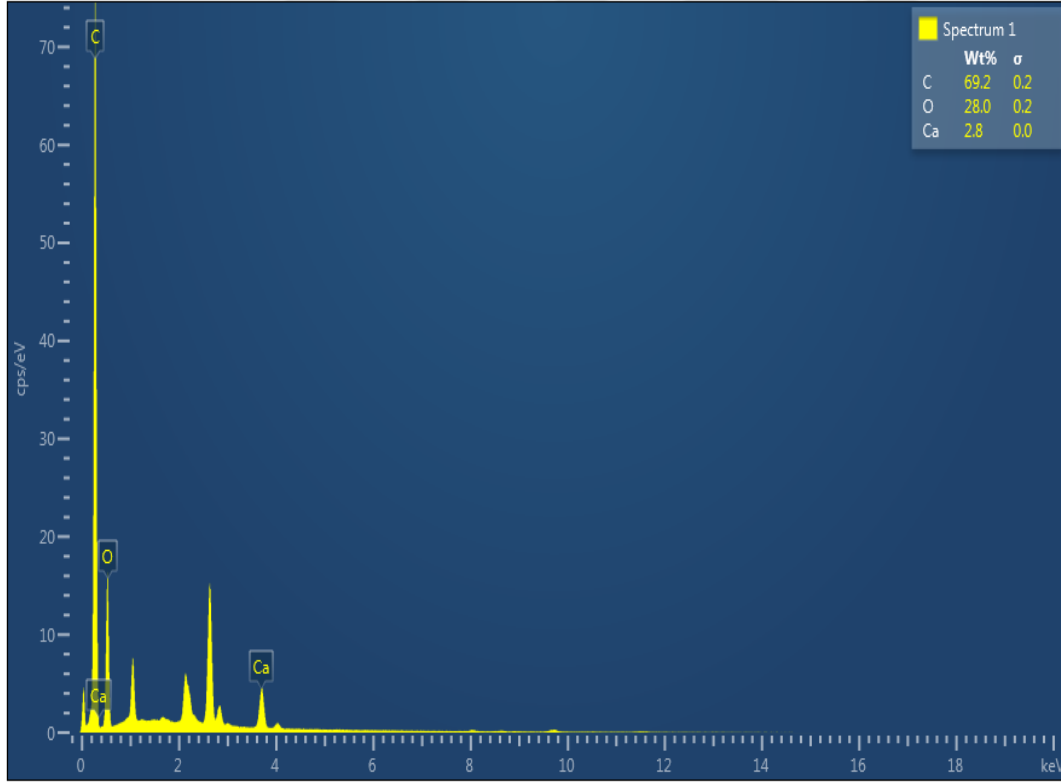
#### 4.1.3. SEM-EDS analizi sonuçları

Mikro kürelerin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası içyapısındaki özellikler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş ve yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.3'te sırasıyla mikro kürelerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Kurutma işleminden sonraki mikro kürelerin ortalama çapı 2 mm iken Şekil 4.3.a' daki çapı 1,41 mm olarak belirlenmiştir. Bakır ve çinko adsorpsiyonunda kullanılan mikro kürelerin çaplarının; sırasıyla 1,15 mm ve 1,17 mm olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında hidrojel özelliği gösteren bu mikro kürelerin çaplarının bir miktar artması beklenirken, mikro kürelerin çaplarının küçülmüş olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni taramalı elektron mikroskopu uygulanmasından önce, iletken olmayan malzemeler için yapılan altın-paladyum kaplama ön işlemidir. Kaplama işlemi esnasında, içinde nem muhafaza eden maddelerin tuttuğu su buharlaşır. Görüntülenen bu üç mikro kürenin içlerinde muhafaza ettikleri su molekülleri uçarak mikro kürelerin çapını belirgin bir biçimde küçültmüştür. Sentezlemenin son basamağı olan kurutma işleminin yeterince uygulanmasına rağmen mikro kürelerin yapılarında halen bir miktar su molekülü tutulduğu gözlenmiştir.

SEM-EDS analizi ile kalsiyum aljinat mikro kürelerin yüzey bileşenlerinin oranları belirlenmiştir. Şekil 4.3'te adsorpsiyon öncesi bir kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzey bileşenlerinin kalsiyum, oksijen ve karbon olduğu gözlenmiştir. Bu, kalsiyumun aljinat çözeltisindeki serbest aljinatla çapraz bağ yaparak yapıya katılması ile istenilen kalsiyum aljinat polimerlerinin sentezlendiğinin göstermektedir.

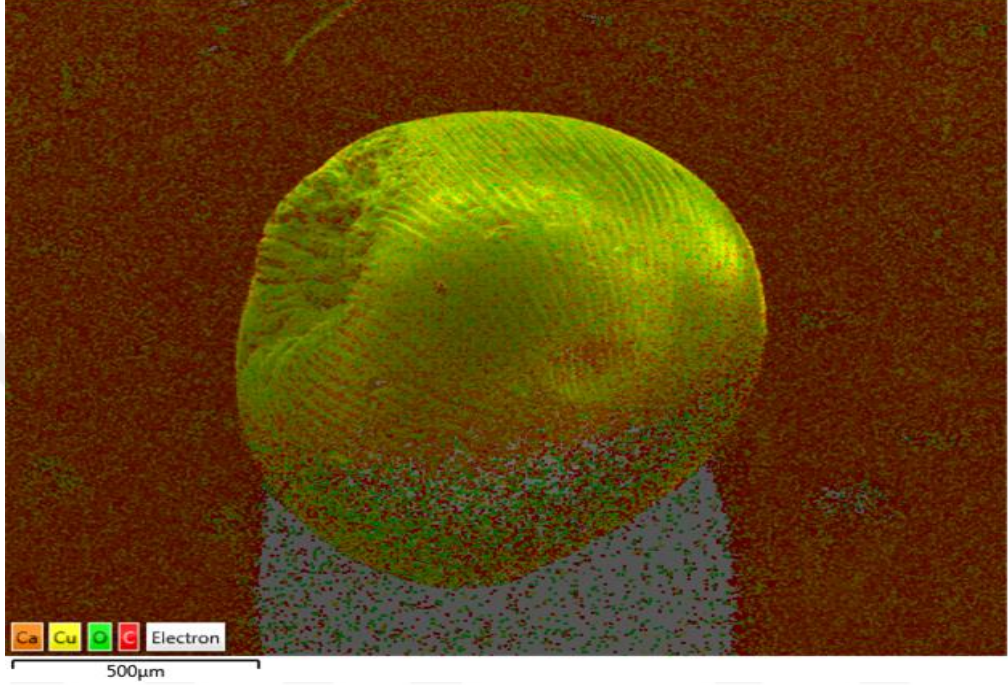


Şekil 4.3. a. Adsorpsiyon öncesi kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü b. Bakır iyonlarının adsorpsiyonu sonrası kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü c. Çinko iyonlarının adsorpsiyonu sonrası kalsiyum aljinat mikro kürenin SEM görüntüsü

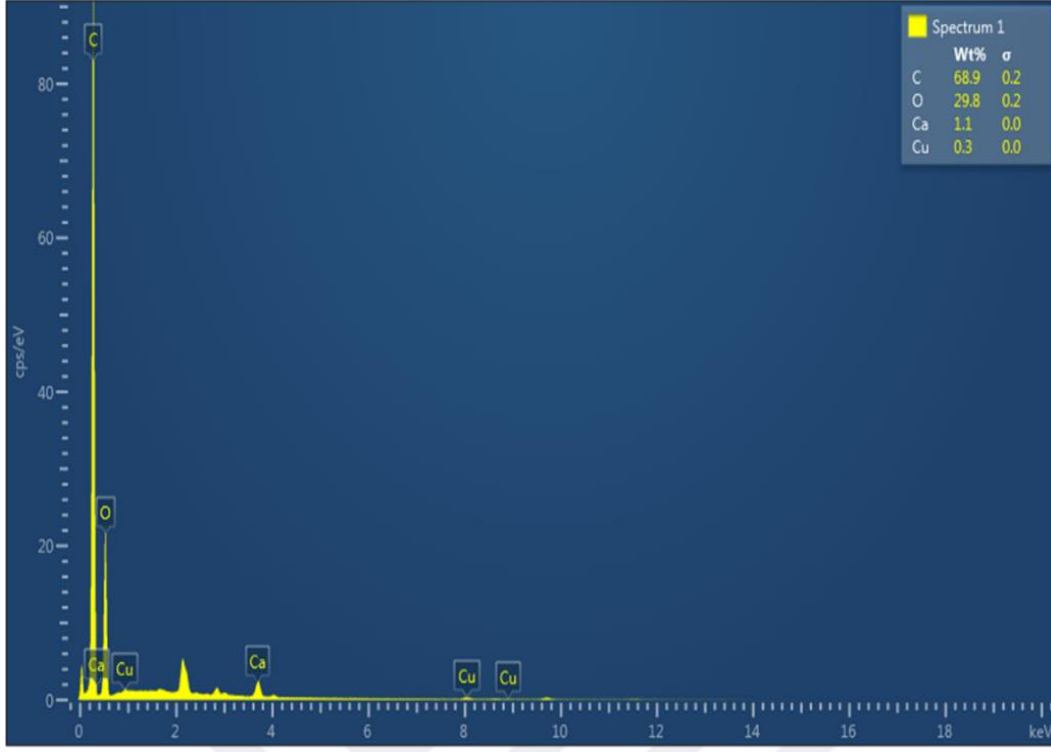


Şekil 4.4. Adsorpsiyon öncesi kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu

25°C’de 20 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip bakır çözeltilisine uygulanan 2 saatlik adsorpsiyonda kullanılmış bir mikro kürenin yüzey görüntüsü ve bileşenleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kürenin hemen hemen tüm yüzeyi bakır metaliyle kaplanmıştır. Bu, bakırın iyonlarının kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

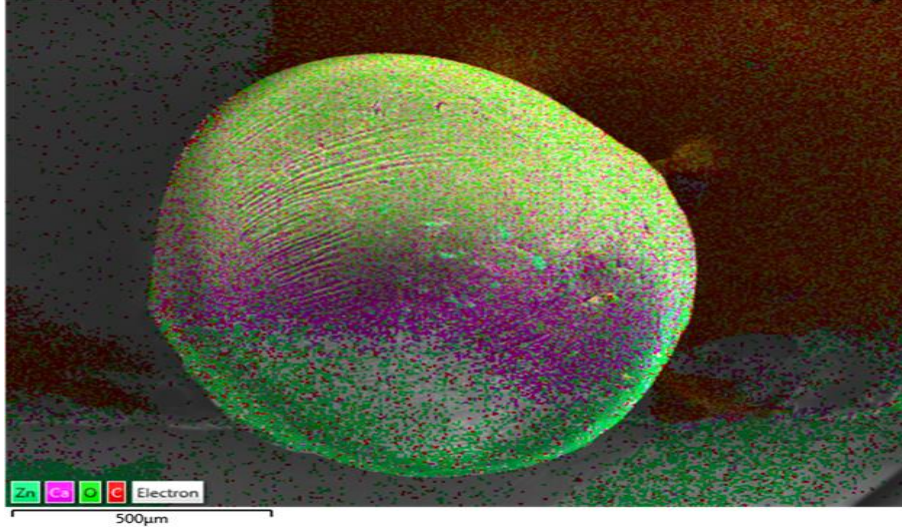


Şekil 4.5. Kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzey görüntüsü (T: 25°, C<sub>0</sub>: 20 ppm bakır çözeltisi, t: 2 saat)

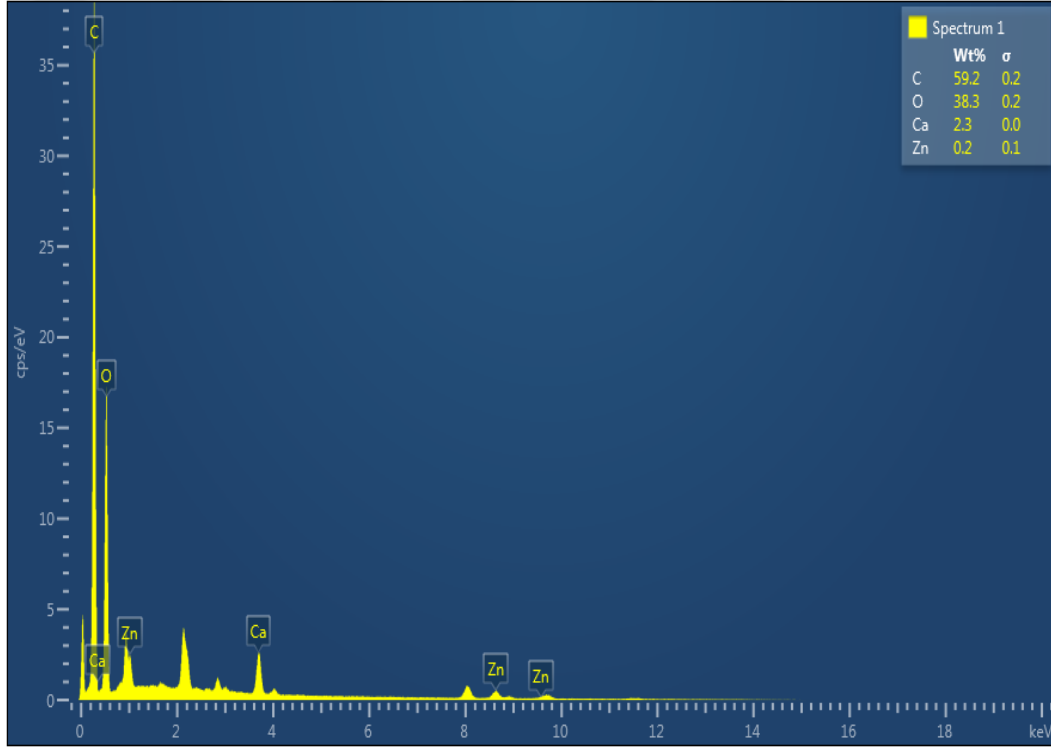


Şekil 4.6. Kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu (T:25°, C<sub>0</sub>:20 ppm bakır çözeltisi, t:2 saat)

25°C’de 20 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip çinko çözeltisine uygulanan 2 saatlik adsorpsiyonda kullanılmış bir mikro kürenin yüzey görüntüsü ve bileşenleri Şekli 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kürenin yüzeyinde çinko metalleri tutulmuştur; fakat bakır adsorpsiyonu ile kıyaslandığında yüzeyin daha az kaplandığı hem yüzey görüntüsünden hem de bileşen oranlarındaki farktan açıkça görülmektedir.



Şekil 4.7. Kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzey görüntüsü (T: 25°, C<sub>0</sub>: 20 ppm çinko çözeltisi, t: 2 saat)

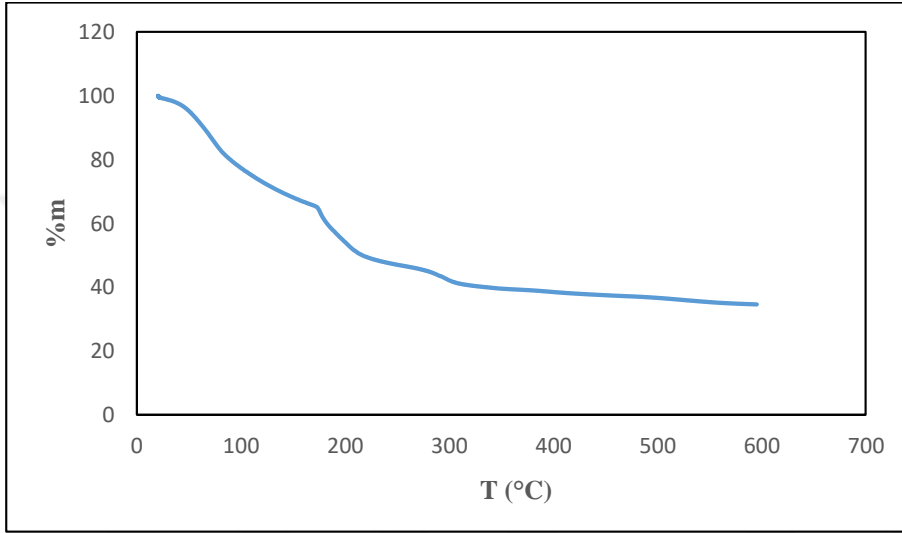


Şekil 4.8. Kalsiyum aljinat mikro kürenin EDS spektrumu (T: 25°, C<sub>0</sub>: 20 ppm çinko çözeltisi, t: 2 saat)

#### 4.1.4. TG analizi sonuçları

Kalsiyum aljinat mikro kürelerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı Şekil 4.9'da gösterilmiştir. 180 °C'ye kadarki sıcaklık aralığında yaklaşık %35'lik bir kütle kaybı

meydana gelmiştir. Bu kaybın mikro kürenin hidrojel özelliği taşıması nedeniyle içinde muhafaza ettiği suyun kaybı olduğu düşünülmektedir. 180°C-300°C sıcaklık aralığında ise kimyasal bir reaksiyon olduğu ve mikro kürenin yapısının bozulduğu düşünülmektedir. 300°C-600°C arasında ise kütle sabitlenmeye başlamıştır ve en az kütle kaybı bu sıcaklık aralığında görülmüştür. Elde edilen bu TG eğrisi literatürdeki diğer kalsiyum aljinat çalışmalarında elde edilen TG eğrileriyle benzerlik göstermektedir (Gogoi ve Chowdhury, 2014; Pal vd, 2014).



Şekil 4.9. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin TG eğrisi

#### 4.1.5. BET analizi sonuçları

Çok noktalı BET analizi ile kalsiyum aljinat mikro kürelerin yüzey alanı 1,953 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değer, Yu vd (2017) çalışmalarında elde ettikleri kalsiyum aljinat mikro kürelerin yüzey alanı değeri olan 2,72 m<sup>2</sup>/g değerine çok yakındır. Çalışmada sentezlenmiş olan kalsiyum aljinat mikro kürelerin, kaynak özetlerinde bahsedilen literatürdeki diğer çalışmalarda sentezlenen kompozit mikro kürelere oranla çok daha düşük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

#### 4.2. Kalsiyum Aljinat Mikro Kürelerin Ağır Metal Gideriminde Kullanılması

Bu bölümde başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, giderimde kullanılan mikro kürelerin miktarı, pH ve temas süresi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkilerinin bulguları

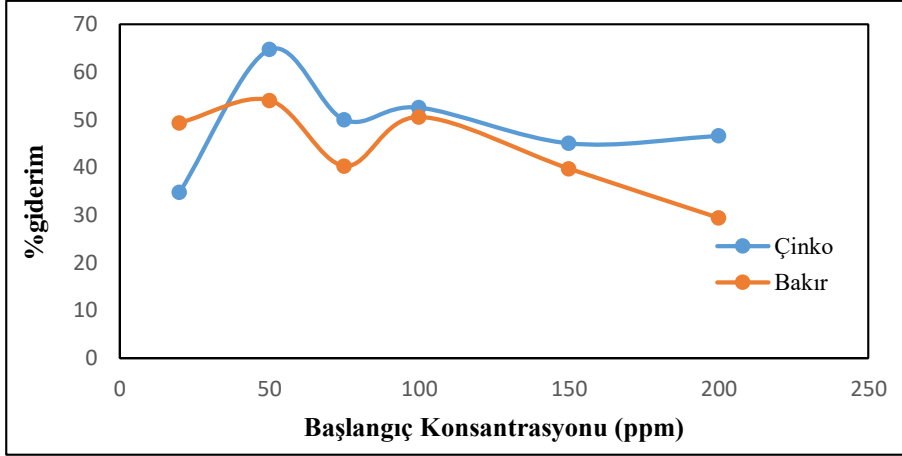
verilmiştir. Bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslanmıştır.

#### 4.2.1. Başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla elde edilen bakır ve çinko iyonlarının giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafikler Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, hem bakır hem çinko iyonlarının adsorpsiyonu için en yüksek giderim verimi, 50 ppm başlangıç konsantrasyonu ile çalışıldığında görülmüştür. Çinko iyonlarının adsorpsiyonu için yüksek başlangıç konsantrasyonlardaki giderim verimleri bakır iyonlarınınkine oranla daha büyüktür. Bakır iyonlarının 20 ppm başlangıç konsantrasyonundaki giderim verimi ise bu başlangıç konsantrasyonundaki çinko iyonlarının giderim veriminden daha büyüktür.

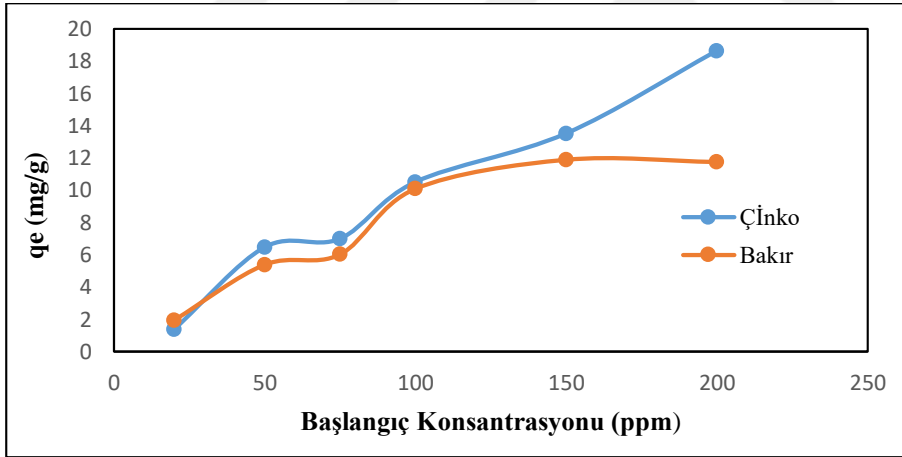
Çizelge 4. 3. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	% Giderim (Zn)	qe(mg/g) (Zn)	% Giderim (Cu)	qe(mg/g) (Cu)
20	34,80	1,39	49,30	1,97
50	64,70	6,47	54,00	5,40
75	50,00	7,00	40,27	6,04
100	52,55	10,51	50,50	10,10
150	45,06	13,52	39,70	11,90
200	46,60	18,64	29,40	11,76



Şekil 4.10. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5g/L)

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi çinko iyonlarının adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunda ise başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüş; fakat 150 ppm’den itibaren dengeye ulaşılmıştır.



Şekil 4.11. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine başlangıç konsantrasyonunun etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L)

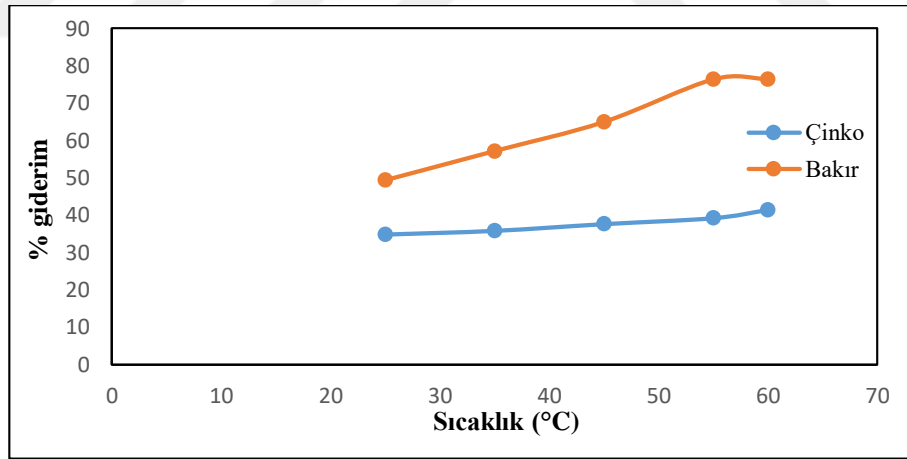
#### 4.2.2. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Farklı sıcaklıklarda elde edilen bakır ve çinko iyonlarının giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.4’te verilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafikler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de görüldüğü gibi sıcaklık arttırıldıkça hem çinko hem de bakır iyonlarının adsorpsiyonundaki giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Bakır iyonlarının adsorpsiyonundaki

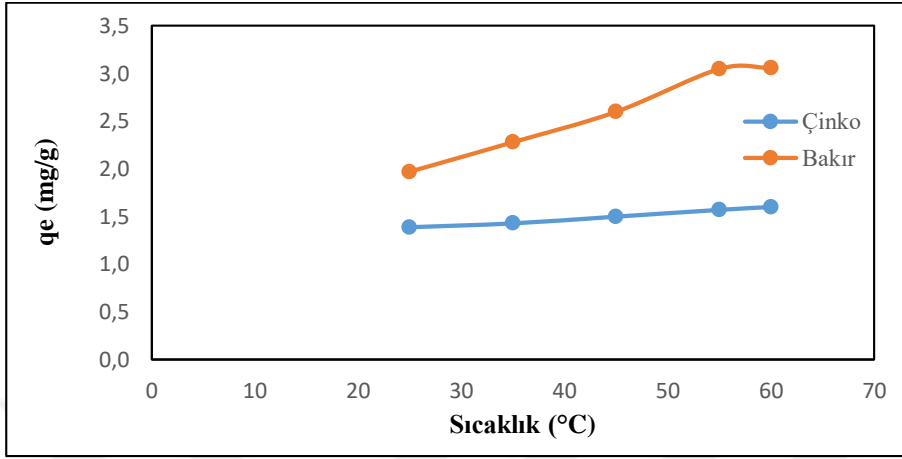
giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri tüm sıcaklık değerlerinde çinkonunkinden büyüktür.

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Sıcaklık (°C)	% Giderim (Zn)	qe(mg/g) (Zn)	% Giderim (Cu)	qe(mg/g) (Cu)
25	34,80	1,39	49,30	1,97
35	35,80	1,43	57,10	2,28
45	37,60	1,50	64,90	2,60
55	39,20	1,57	76,30	3,05
60	41,40	1,60	76,40	3,06



Şekil 4.12. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine sıcaklığın etkisi (Temas süresi: 2 saat,  $C_0=20$  ppm, dozaj: 5 g/L, çalkalama hızı: 125 rpm)



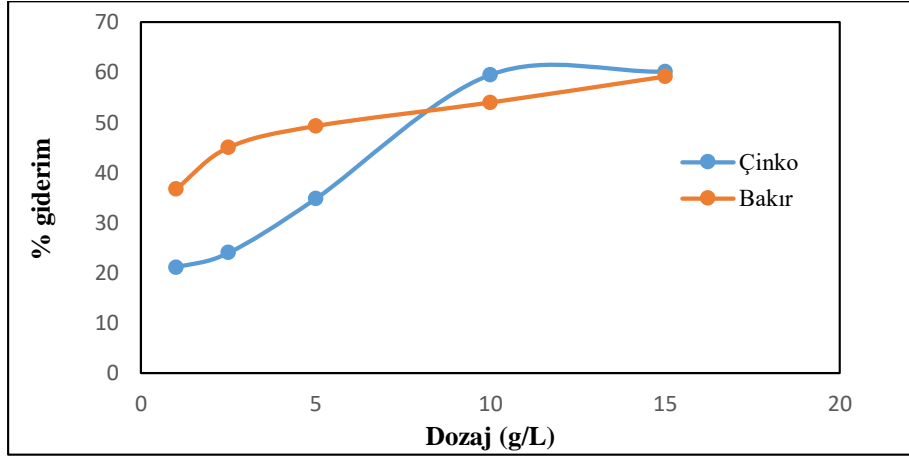
Şekil 4.13. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi (Temas süresi: 2 saat, C0=20 ppm:20 ppm, dozaj:5 g/L, çalkalama hızı:125 rpm)

#### 4.2.3. Kalsiyum aljinat mikro küre miktarı değişiminin adsorpsiyona etkisi

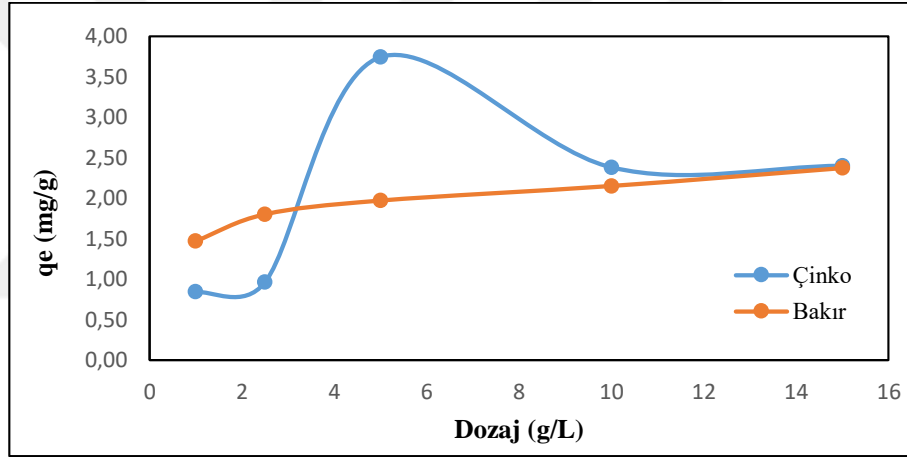
Farklı dozajlarla elde edilen bakır ve çinko iyonlarının giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafikler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi dozaj arttırıldıkça her iki metal iyonunun giderim verimleri artmaktadır. Bu artış çinko iyonlarının adsorpsiyonunda bakır iyonlarınınkine göre daha belirgindir. Şekil 4.15'teki grafik incelendiğinde, çinko iyonlarının 5 g/L dozaj değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken, bakır iyonlarının 15 g/L dozajda maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı dozajlarla elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Dozaj (g/L)	% Giderim (Zn)	qe(mg/g) (Zn)	% Giderim (Cu)	qe(mg/g) (Cu)
1	21,10	0,84	36,70	1,47
2,5	24,00	0,96	45,00	1,80
5	34,80	3,74	49,30	1,97
10	59,50	2,38	54,00	2,15
15	60,10	2,40	59,20	2,37



Şekil 4.14. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine kalsiyum aljinat mikro küre miktarının etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C<sub>0</sub>=20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm)



Şekil 4.15. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine kalsiyum aljinat mikro küre miktarının etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C<sub>0</sub>=20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm)

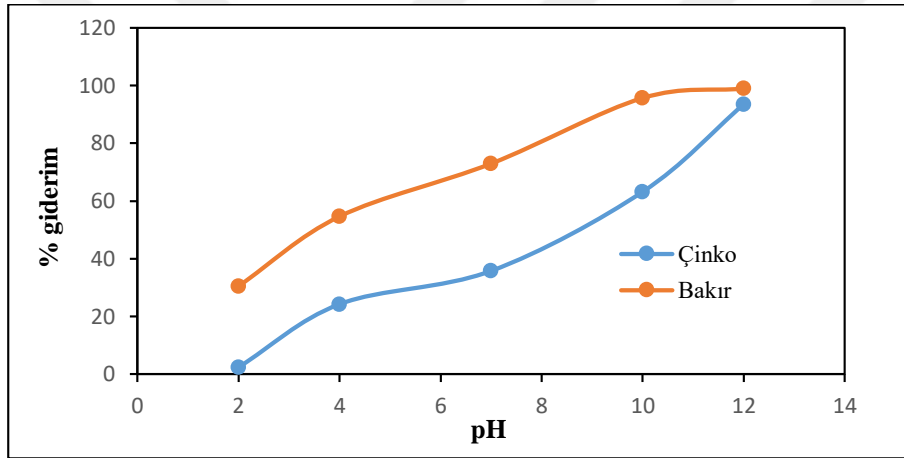
#### 4.2.4. pH değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

pH değişimine bağlı giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafikler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. pH'ın 2-7 arası olduğu asidik bakır ve çinko çözeltilerinde, ortamdaki H<sup>+</sup> iyonları kalsiyum aljinatın yapısındaki karboksil gruplarına tutunabilmek için Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> iyonlarıyla mücadeleye girerler ve bu katyonların kalsiyum aljinatına tutunmasını

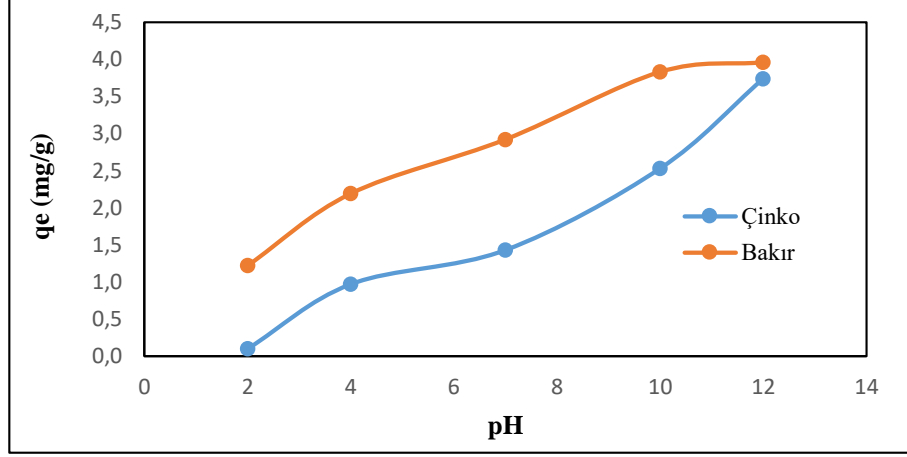
engellerler. Bu nedenle bu pH aralığında giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi deęerleri oldukça dūşüktür.

Çizelge 4.6. Farklı pH değerlerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

pH	% Giderim (Zn)	qe(mg/g) (Zn)	% Giderim (Cu)	qe(mg/g) (Cu)
2	2,50	0,10	30,55	1,22
4	24,30	0,97	54,70	2,19
7	35,80	1,43	73,00	2,92
10	63,20	2,53	95,74	3,83
12	93,50	3,74	99,00	3,96



Şekil 4.16. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine pH'ın etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C<sub>0</sub>=20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L)



Şekil 4.17. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi (Temas süresi: 2 saat, T: 25°C, C<sub>0</sub>=20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L)

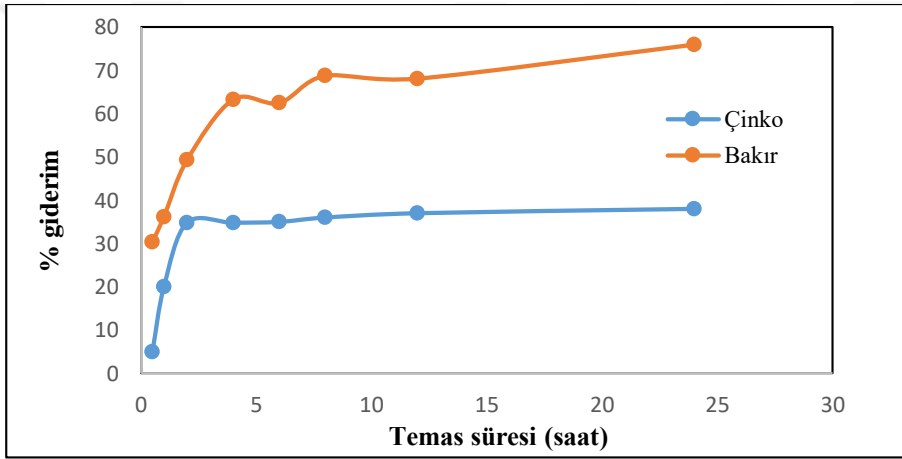
pH'ın 7'den büyük olduğu bazik durumlarda ise ortamdaki H<sup>+</sup> iyonlarının sayısı azaldığı için metal iyonlarının tutunmaları kolaylaşır. Bu nedenle pH'ın 10 olduğu durumlarda, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunda giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri yüksektir. pH'ın 12 olduğu çinko ve bakır iyonlarının adsorpsiyon koşullarında giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Giderim verimindeki yükseklik, metal iyonlarının çökmesinden de kaynaklı olabilir. Metallerin yüksek pH'da çökelti oluşturma yatkınlığı vardır (Petrucci vd, 2002). Çalışılan tüm pH değerlerinde, bakır iyonlarının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi, çinko iyonlarınınkinden daha fazladır.

#### 4.2.5. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Temas süresine bağlı giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu verilerle elde edilen grafikler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi temas süresi arttıkça bakır iyonlarının giderim verimi sürekli artarken; çinko iyonlarının giderim verimi 2. saatten itibaren ihmal edilebilir artışlarla birlikte sabitlenmeye başlamıştır.

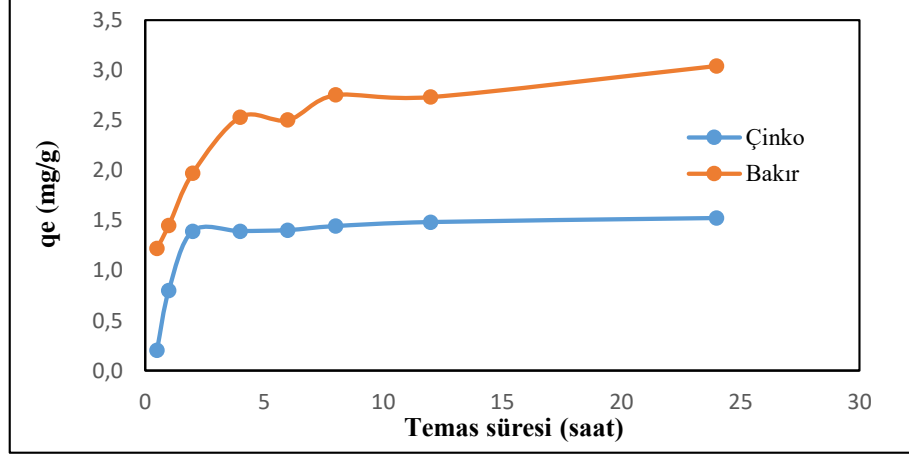
Çizelge 4.7. Farklı temas sürelerinde elde edilen bakır ve çinko giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri

Temas Süresi (saat)	% Giderim (Zn)	qe(mg/g) (Zn)	% Giderim (Cu)	qe(mg/g) (Cu)
0,5	5,00	0,20	30,40	1,22
1	20,00	0,80	36,20	1,45
2	34,80	1,39	49,30	1,97
4	34,80	1,39	63,30	2,53
6	35,00	1,40	62,50	2,50
8	36,00	1,44	68,80	2,75
12	37,00	1,48	68,14	2,73
24	38,00	1,52	76,00	3,04



Şekil 4.18. Bakır ve çinko iyonlarının giderim verimine temas süresinin etkisi (T: 25°C, C<sub>0</sub>=20 ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L)

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi temas süresi arttıkça bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi sürekli artarken; çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi tıpkı giderim veriminde olduğu gibi 2. saatten itibaren ihmal edilebilir artışlarla birlikte dengeye ulaşmıştır.



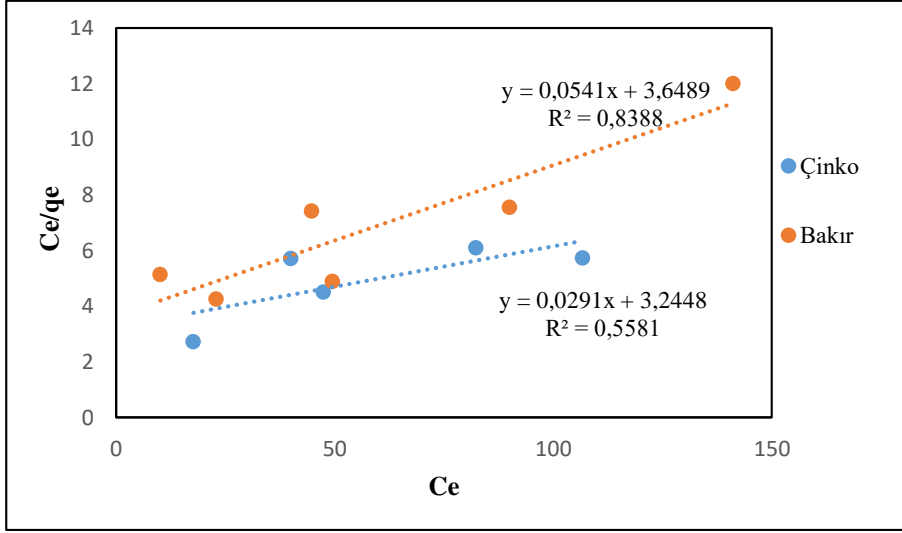
Şekil 4.19. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine temas süresinin etkisi (T: 25°C,  $C_0=20$  ppm, çalkalama hızı: 125 rpm, dozaj: 5 g/L)

### 4.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bu bölümde; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich ve Temkin izoterm modelleri çalışılmıştır. İzoterm modellerine ait tüm parametreler ve determinasyon katsayıları Çizelge 4. 8’de verilmiş ve hangi izoterm modelinin adsorpsiyon sistemine uygun olduğuna karar verilmiştir.

#### 4.3.1. Langmuir izotermeleri

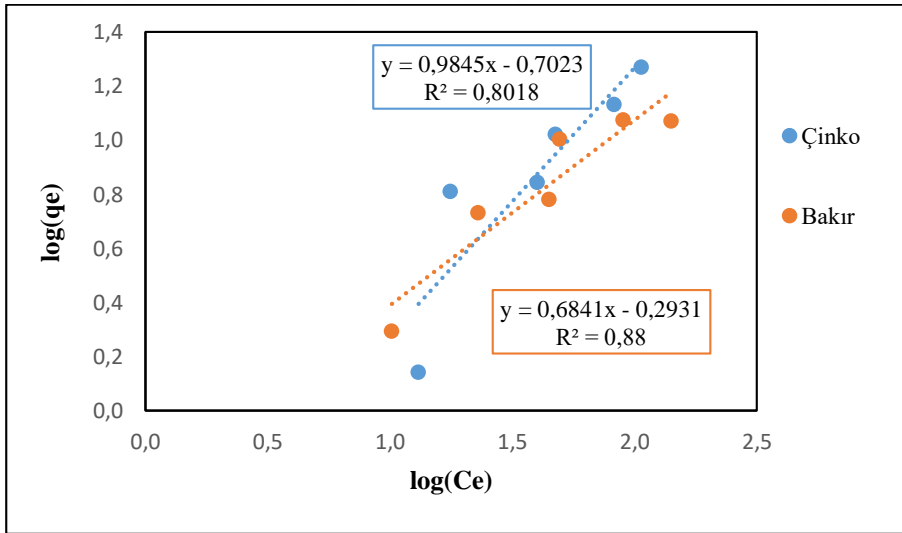
Langmuir izoterm eğrileri Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Grafik çizimine, 20 ppm çinko çözeltisi başlangıç konsantrasyonuyla elde edilen  $q_e$  ve  $C_e$  değeri dahil edilmemiştir; çünkü dahil edilmesi eğrinin eğimini ve  $q_m$  değerini negatif yapacaktır ki bu da fiziksel olarak anlamsız olacaktır. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Langmuir eğrilerinin determinasyon katsayıları sırasıyla; 0,8388 ve 0,5581 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.20. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Langmuir adsorpsiyon izotermi

#### 4.3.2. Freundlich izotermi

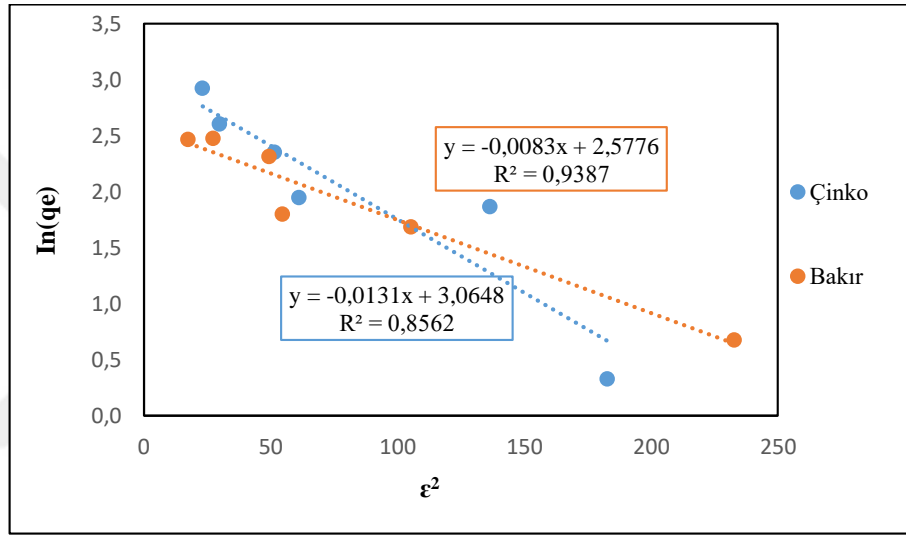
Freundlich izoterm eğrileri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Freundlich eğrilerinin determinasyon katsayıları sırasıyla; 0,8800 ve 0,8018 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Freundlich adsorpsiyon izotermi

### 4.3.3. Dubinin-Radushkevich izotermi

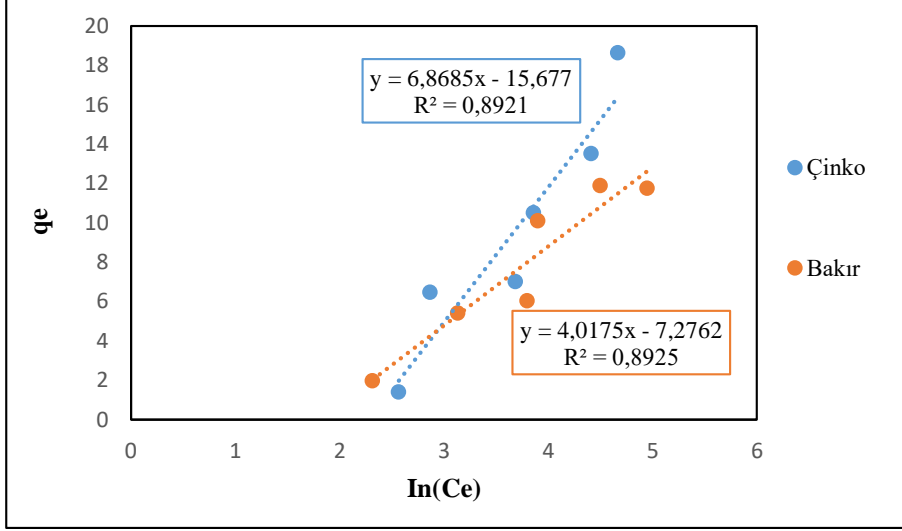
Dubinin-Radushkevich izotermelerini belirleyebilmek için gerekli mutlak sıcaklık, izoterm çalışmalarının yürütüldüğü sıcaklık olan 25°C yani 298,15 °K olarak hesaplamalara dahil edilmiştir. Elde edilen izoterm eğrileri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izoterm eğrilerinin determinasyon katsayıları sırasıyla; 0,9387 ve 0,8562 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi

### 4.3.4. Temkin izotermi

Temkin izoterm eğrileri Şekil 4.23’te gösterilmiştir. Temkin izotermine ait hesaplamalarda mutlak sıcaklık, izoterm çalışmalarının yürütüldüğü sıcaklık olan 25°C yani 298,15 °K ve R ideal gaz sabiti  $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak alınmıştır. Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm eğrilerinin determinasyon katsayıları sırasıyla; 0,8925 ve 0,8921 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının gideriminin Temkin adsorpsiyon izotermi

Çalışılan tüm izoterm modellerindeki parametreler hesaplanarak Çizelge 4.8'de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin determinasyon katsayılarına bakıldığında; bakır iyonlarının adsorpsiyonu için 1'e en yakın değerin Dubinin-Radushkevich modelinde elde edildiği görülmüştür. Yani, bakır iyonlarının adsorpsiyonu, Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin varsayımlarına uymaktadır. Bu modeldeki temel varsayım; adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu ve çok katmanlı tabakalaşma meydana geldiğidir. Bu izoterm modeli fiziksel adsorpsiyonun varlığını işaret etmektedir. Bu model, metallerin fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu ayırt etmede kullanılan en önemli modeldir.

Çinko iyonlarının adsorpsiyon izotermelerinin determinasyon katsayıları incelendiğinde; 1'e en yakın değerin Temkin izoterm modelinde elde edildiği görülmüştür. Yani, çinko iyonlarının adsorpsiyonu Temkin izoterm modelinin varsayımlarına uymaktadır. Bu modelde, yüzeye tutunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, yüzey kaplanmasının artmasıyla lineer olarak azaldığı varsayılmıştır (Ayawei vd, 2017).

Çizelge 4.8. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının giderimine ait izoterm modellerin parametreleri

İzoterm Modelleri	Bakır		Çinko	
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0,0148	$K_L$ (L/mg)	0,0090
	$q_m$ (mg/g)	18,4843	$q_m$ (mg/g)	34,3643
	$R^2$	0,8388	$R^2$	0,5581
Freundlich	$K_F$ (L/mg)	0,7459	$K_F$ (L/mg)	0,4954
	$n$	1,4618	$n$	1,0157
	$R^2$	0,8800	$R^2$	0,8018
Dubinin-Raduskevich	$k$ (L/mg)	0,0083	$k$ (L/mg)	0,0131
	$q_m$ (mg/g)	13,1655	$q_m$ (mg/g)	21,4302
	$E$ (J/mol)	0,1949	$E$ (J/mol)	0,1527
Temkin	$R^2$	0,9387	$R^2$	0,8562
	$b$ (J/mol)	617,0054	$b$ (J/mol)	360,8967
	$K_T$ (L/mg)	0,1635	$K_T$ (L/mg)	0,1020
	$R^2$	0,8925	$R^2$	0,8921

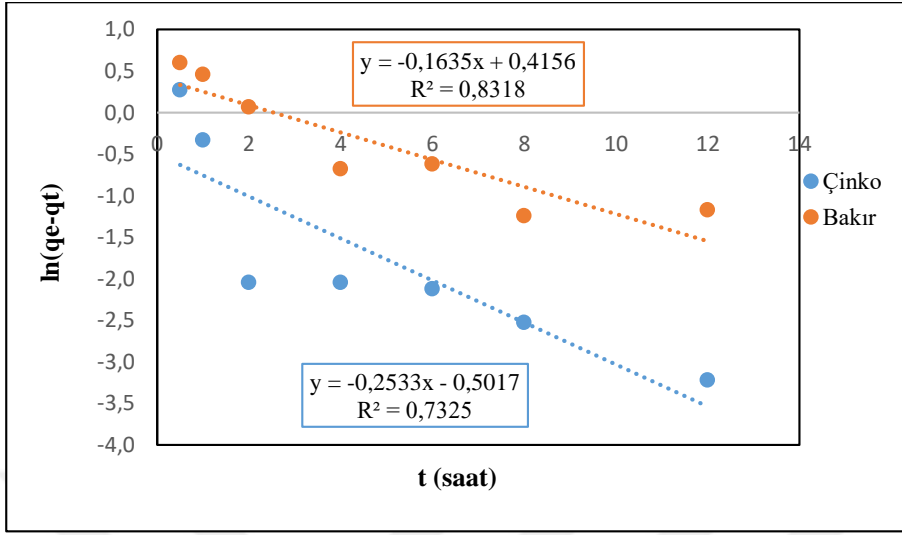
#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Bu bölümde; Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, partikül içi dağılım ve Elovich kinetik modelleri çalışılmıştır. Kinetik modellere ait tüm parametreler ve determinasyon katsayıları Çizelge 4. 9’da verilmiş ve hangi kinetik modelin adsorpsiyon sistemine uygun olduğuna karar verilmiştir.

##### 4.4.1. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait grafik Şekil 4.24’te gösterilmiştir. Hesaplamalardaki  $q_e$  değeri tahmini bir değerdir. Hesaplamalarda, denge durumuna 24 saatlik süre sonunda ulaşıldığı varsayılmıştır, bu nedenle  $q_e$  değeri hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonunda 24 saatlik süre sonunda ulaşılan adsorpsiyon kapasitesi değeri olarak alınmış ve hesaplamalarda bu şekilde

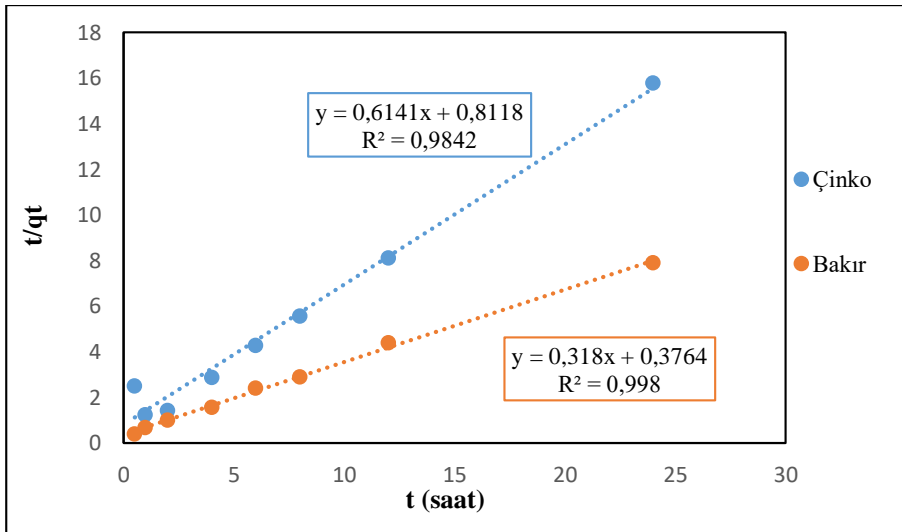
kullanılmıştır. Dolayısıyla; 24 saatlik süre sonunda hesaplanan  $q_t$  değeri,  $\ln(q_e - q_t)$  değerinin anlamsız çıkmaması için modeldeki grafik çizimine dahil edilmemiştir.



Şekil 4.24. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun Lagergren yalancı birinciden kinetiği

#### 4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

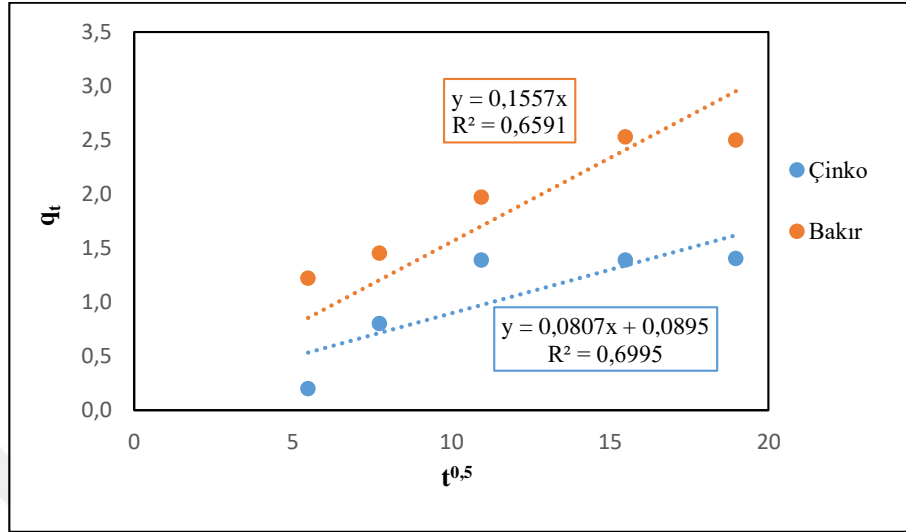
Bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik modeli Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği

#### 4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

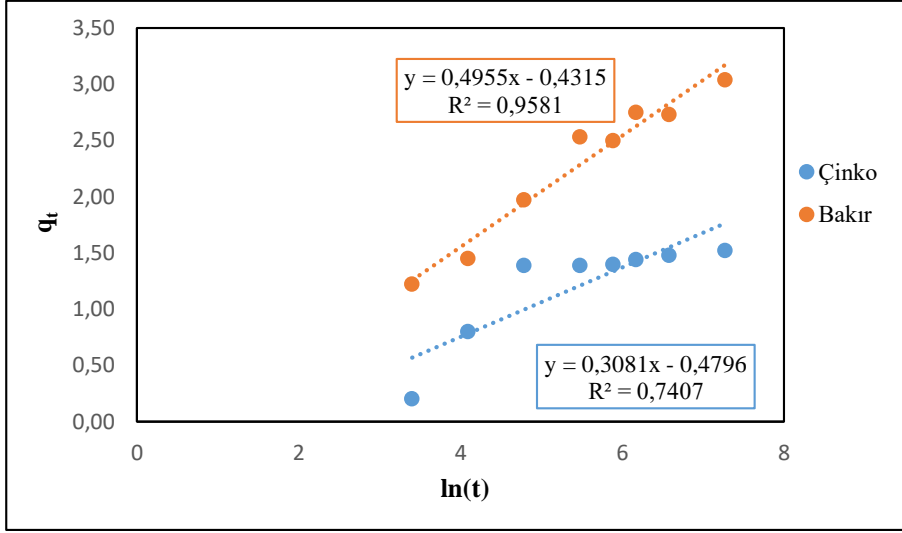
Partikül içi difüzyon kinetik modeline ait grafik Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Temas süresi değerlerinin hepsi dakika birimine çevrilerek hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.26. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon kinetiği

#### 4.4.4. Elovich kinetik modeli

Elovich kinetik modeline ait grafik Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Temas süresi değerlerinin hepsi dakika birimine çevrilerek hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.27. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun Elovich kinetiği

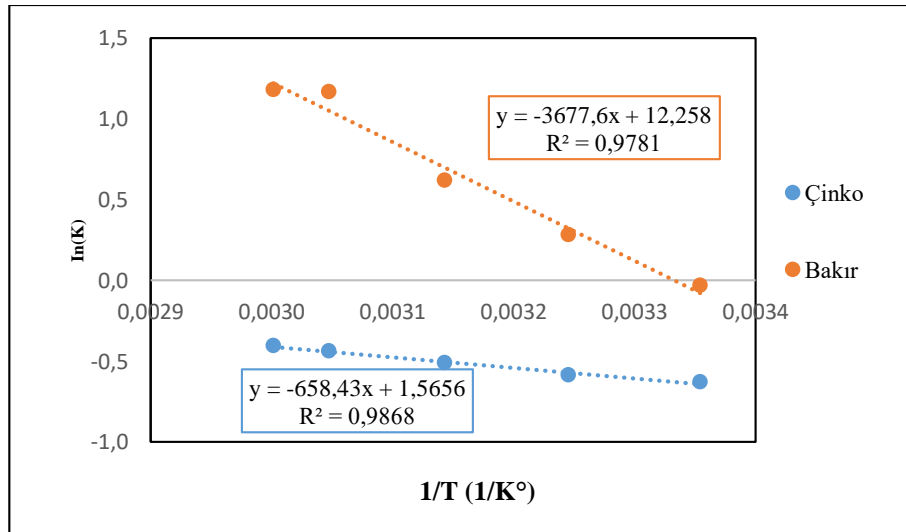
Çalışılan tüm kinetik modellere ait determinasyon katsayıları ve parametreler Çizelge 4.9’da gösterilmiştir. Çizelgedeki determinasyon katsayıları incelendiğinde, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyon kinetiği modellerindeki 1’e en yakın determinasyon katsayıları sırasıyla 0,9980 ve 0,9842’dir. Buna göre, hem bakır hem de çinko iyonlarının adsorpsiyonuna en uygun kinetik modelin Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu görülmüştür. Bu modeldeki  $k_2$  değeri, adsorbatın başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır.  $k_2$  hız katsayısı adsorbatın başlangıç konsantrasyonu arttıkça azalır. Lagergren yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun kinetik çalışmalarında sıklıkla karşılaşılan bir kinetik modeldir (Verma vd, 2017; Yi vd, 2018).

Çizelge 4.9. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının giderimine ait kinetik modellerin parametreleri

Kinetik Model	Bakır	Çinko
Lagergren Yalancı	$q_e(\text{mg/g})$	$q_e(\text{mg/g})$
Birinci Dereceden	$k_1(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_1(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{s}^{-1})$
	$R^2$	$R^2$
Yalancı İkinci Dereceden	$q_e(\text{mg/g})$	$q_e(\text{mg/g})$
	$k_2(\text{g}m\text{g}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_2(\text{g}m\text{g}^{-1}\text{s}^{-1})$
	$R^2$	$R^2$
Partikül İçi Difüzyon	$k_{id}(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{d}k^{-0,5})$	$k_{id}(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{d}k^{-0,5})$
	$R^2$	$R^2$
Elovich	$\alpha(\text{g}m\text{g}^{-1}\text{d}k^2)$	$\alpha(\text{g}m\text{g}^{-1}\text{d}k^2)$
	$\beta(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{d}k^{-1})$	$\beta(\text{m}g\text{g}^{-1}\text{d}k^{-1})$
	$R^2$	$R^2$

#### 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Denklem 2.20’de verilen Van’t Hoff eşitliğine göre  $\ln(K)$ - $1/T$  grafiği çizilmiş ve Şekil 4.28’de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği

Denklem 2.20 ve Şekil 4.28’deki grafikteki veriler kullanılarak, çalışılan her bir sıcaklıktaki  $\Delta G^\circ$  değerleri hesaplanmıştır ve Çizelge 4.10’da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 10. Farklı sıcaklık değerlerinde bakır ve çinko giderimine ait standart serbest enerji değişimi değerleri

Sıcaklık (°C)	$\Delta G^\circ$ (J/mol) (Zn)	$\Delta G^\circ$ (J/mol) (Cu)
25	1561,77	74,37
35	1501,90	-722,09
45	1351,18	-1637,42
55	1191,74	-3182,31
60	1123,06	-3269,18

Bakır ve çinko giderimine ait standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 11. Bakır ve çinko giderimine ait standart entalpi değişimi ve standart entropi değişimi değerleri

Termodinamik Parametreler	Bakır	Çinko
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	30,58	5,47
$\Delta S^\circ$ (kJ/molK)	0,10	0,01

Bir adsorpsiyon prosesinin termodinamik açıdan gerçekleşebilir ya da gerçekleşemez olduğu, o sıcak değerlerindeki standart serbest enerji değişiminin ( $\Delta G^\circ$ ) sıfırdan büyük ya da küçük olmasına bağlıdır. Eğer  $\Delta G^\circ$  sıfırdan küçük ise, adsorpsiyon prosesi termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleşir. Eğer  $\Delta G^\circ$  sıfırdan büyükse, adsorpsiyon prosesi o sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşemez, bu durumda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışardan enerji alması gerekir (Doke ve Khan, 2013). Çizelge 4.10’da görüldüğü gibi, çalışılan her bir sıcaklık derecesinde çinko iyonlarının adsorpsiyonunun standart serbest enerji değişimi değerleri sıfırdan büyüktür. Ayrıca, bakır iyonlarının adsorpsiyonunun standart serbest enerji değişimi değeri 25°C sıcaklıkta sıfırdan büyüktür. Bu durumun termodinamik olarak, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunun bu sıcaklık değerlerinde kendiliğinden gerçekleşmeyeceği ve yalnızca dışardan enerji alması durumunda gerçekleşebileceği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi Van’t Hoff eşitliği kullanılarak bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi 30,58 kJ/mol ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi 0,10 kJ/(molK) olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$  değerinin sıfırdan büyük olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir. Entropinin pozitif olması, adsorpsiyon prosesi

sırasında bakır çözeltileri ile kalsiyum aljinat mikro küre ara yüzeyinde rastgele tutunmanın ve düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Aynı şekilde Van't Hoff eşitliği kullanılarak çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi 5,47 kJ/mol ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi 0,01 kJ/(molK) olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$  değerinin sıfırdan büyük olması adsorpsiyon prosesinin tıpkı bakır iyonlarının adsorpsiyonunda olduğu gibi endotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını ifade etmektedir. Aynı şekilde entropinin pozitif olması da, adsorpsiyon prosesi sırasında çinko çözeltileri ile kalsiyum aljinat mikro küre ara yüzeyinde rastgele tutunmanın ve düzensizliğin arttığını göstermektedir. Bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait standart entalpi değişimi çinko iyonlarınınkinden büyüktür. Yani, bakır iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için sistem, çinko iyonlarının ihtiyacı olan enerjiden daha büyük bir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca, bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait standart entropi değişimi, çinko iyonlarınınkinden oranla 9 kat büyüktür. Bu, bakır iyonlarının adsorbana ilgisinin ve ara yüzeyde tutunma aktivitelerinin çinko iyonlarınınkinden göre çok daha büyük olduğu anlamına gelmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Aljinat bazlı hidrojel mikro kürelerin sentezi ve ağır metal gideriminde kullanımı başlıklı tez çalışmasına ilişkin sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir:

Bu çalışmada; adsorban olarak kullanılmak üzere sodyum aljinat ve kalsiyum klorür çözeltileri kullanılarak yumurta kutusu modeline uygun kalsiyumla çapraz bağlı aljinat bazlı kalsiyum aljinat mikro küreler sentezlenmiştir. Sentezlenen kalsiyum aljinat mikro kürelerin fiziksel, spektroskopik ve termal analizlerle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen kalsiyum aljinat mikro kürelerin fiziksel yapısı incelendiğinde, kuru haldeki kürelerin ortalama çapı 2 mm olarak ölçülmüştür. Kalsiyum aljinat mikro kürelere uygulanan şişme testinde, şişme süresi 48 saat gibi uzun bir süre tutulmasına karşın kütle ve çap değişim yüzdeleri çok düşük bulunmuştur. Kalsiyum aljinat mikro kürelerin yapısı, FTIR, SEM-EDS, TGA ve BET analizi ile belirlenmiştir. FTIR spektrumundan adsorban yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenerek, literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. FTIR spektrumunda  $3354\text{ cm}^{-1}$  olduğu yerde serbest hidroksil gruplarına ait pik ve  $1615\text{ cm}^{-1}$ 'de karboksil grubunun asimetric gerilme pikinin varlığı gözlenmiştir. Bu durum, sentezlenen mikro kürelerin adsorpsiyon için kullanılabilirliği göstermektedir. EDS spektrumunda görülen yüksek orandaki kalsiyum piki ve FTIR sonuçları, sentezlenen kalsiyum aljinat mikro kürelerindeki çapraz bağın varlığının kanıtıdır.

Kalsiyum aljinat mikro küreler ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu öncesi ve sonrası SEM-EDS analizi yapılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde kalsiyum aljinat mikro kürelerin, gözenekli ve homojen bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. SEM-EDS sonuçları bakır ve çinko iyonları mikro kürelerin yüzeyine tutunduğunu göstermiştir. EDS spektrumundaki bileşen dağılım yüzdeleri incelendiğinde; bakır iyonlarının mikro küre yüzeyine tutunma oranının, çinko iyonlarınınkinden fazla olduğu görülmüştür. SEM-EDS analizinin ön hazırlık işleminde mikro küreler altın-paladyum ile kaplanmıştır. Bu işlem esnasında, mikro kürelerin çaplarında küçülme meydana gelmiştir. Çaplarda meydana gelen bu küçülmenin, ön işlem esnasında açığa çıkan ısı sebebiyle kürelerin içinde hapsolmuş

suyun buharlaşmasından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Bu olay, kalsiyum aljinat mikro kürelerin içinde su hapsettiğinin bir diğer kanıtıdır.

Kalsiyum aljinat mikro kürelerin termogravimetrik analizi yapılmıştır. TG eğrisi incelendiğinde, kalsiyum aljinat mikro kürelerin içinde su hapsettiği ve 180°C'ye gelindiğinde mikro kürelerin içinde hapsettiği suyu tamamen kaybettiği görülmüştür. BET analizi için degaz sıcaklığı, TG eğrisinde görülen kimyasal bozunmanın başladığı sıcaklık değerinin yaklaşık %70'ine isabet eden sıcaklık değeri olan 130°C kabul edilmiştir.

Kalsiyum aljinat mikro kürelerin çok noktalı BET analiziyle yüzey alanı 1,953 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen mikro kürelerin yüzey alanı beklenildiği kadar yüksek çıkmamıştır. Çalışmanın devamı için yüzey alanını genişletecek kompozit sentezlemek önerilebilir.

Kalsiyum aljinat mikro kürelerin bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, kalsiyum aljinat mikro küre miktarı, pH ve temas süresi parametrelerin bakır ve çinko iyonlarının giderimine etkileri gözlenmiştir. 50 ppm başlangıç konsantrasyonuyla çalışıldığında hem bakır hem çinko iyonlarının adsorpsiyonu için en yüksek giderim veriminin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, çinko iyonlarının adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonu artırılmasının adsorpsiyon kapasitesini yükselttiği görülmüştür. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunda ise başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinde önce yükseliş görülmüş; fakat 150 ppm'den itibaren dengeye ulaşılarak adsorpsiyon kapasitesi sabitlenmiştir.

Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde; sıcaklık arttırıldıkça hem çinko hem de bakır iyonlarının adsorpsiyonundaki giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Bakır ve çinko kendi içinde kıyaslanacak olursa, tüm sıcaklık değerlerinde bakır iyonlarının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi daha büyüktür.

Kalsiyum aljinat mikro küre miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde; dozaj arttırıldıkça her iki metal iyonunun giderim verimleri arttığı görülmüştür. Çinko iyonlarının 5 g/L dozajla maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken, bakır iyonlarının 15 g/L dozajla maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmektedir.

pH değişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelendiğinde; pH'ın 2-7 arası olduğu asidik bakır ve çinko çözeltilerinde, giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri oldukça düşük olduğu görölmüştür. Bunun nedeni, metal iyonlarıyla mücadele ederek onların tutunmalarını zorlaştıran asidik çözeltilerdeki hidrojen iyonlarının varlığıdır. pH'ın 10 ve 12 olduğu durumlarda ise bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunda giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri yüksektir. Bunun iki neden olabilir. Birincisi, metal iyonlarıyla rekabete giren hidrojen iyonlarının bazik ortamda etkinliğinin azalmasıdır. İkincisi ise metallerin yüksek pH'da çökelti oluşturma yatkınlığının olmasıdır. Bu nedenle, pH 10 ve 12 değerlerindeki gerçek adsorpsiyon kapasitesini ve giderim verimini hesaplamak oldukça zordur.

Son olarak, temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde; temas süresi arttırıldıkça bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin sürekli arttığı; çinko iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin ise tıpkı giderim veriminde olduğu gibi 2. saatten itibaren dengeye ulaştığı görölmüştür.

Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının giderimi için elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Bakır iyonlarının adsorpsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich izoterm modeline, çinko iyonlarının adsorpsiyon verilerinin ise Temkin izoterm modeline uyduğu görölmüştür. Dubinin-Radushkevich modelinde, Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu ve çok katmanlı tabakalaşmanın olduğu fiziksel adsorpsiyonun varlığı kabul edilmektedir. Diğer yandan, Temkin izoterm modelinde ise yüzeye tutunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, yüzey kaplanmasının artmasıyla lineer olarak azaldığı varsayılmaktadır.

Kalsiyum aljinat mikro küreleri ile bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen kinetik verilere Lagerge yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modeller uygulanmıştır. Hem bakır hem çinko iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görölmüştür. Bu modeldeki hız sabiti değeri, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu arttırıldıkça azalır. Adsorpsiyonun hızı başlangıç konsantrasyonunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir.

Adsorpsiyon çalışmasına ait termodinamik parametreler incelenmiştir. Deneysel verilerden hesaplanan entalpi değişimi  $\Delta H^\circ$  değerinin, pozitif değerlikli olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^\circ$ 'ın negatif değerlikli olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve termodinamik olarak istemli olduğunu gösterir.  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif oluşu, atık döküm kumu ile boyarmadde çözeltileri ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çalışılan her bir sıcaklık derecesinde çinko iyonlarının adsorpsiyonunun standart serbest enerji değişimi değerlerinin sıfırdan büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca, bakır iyonlarının adsorpsiyonunun standart serbest enerji değişimi değerinin  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sıfırdan büyük olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık değerlerinde bakır ve çinko iyonlarına ait adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşmeyeceği ve sistemin dışardan enerji alması durumunda prosesin gerçekleşebileceği anlaşılmıştır. Van't Hoff eşitliği ile bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi  $30,58 \text{ kJ/mol}$  ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi  $0,10 \text{ kJ/(molK)}$  ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimi  $5,47 \text{ kJ/mol}$  ve  $\Delta S^\circ$  standart entropi değişimi  $0,01 \text{ kJ/(molK)}$  olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$  değerinin sıfırdan büyük olması her iki ağır metal iyonunun adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, yüksek sıcaklıklarda bakır ve çinko iyonlarının mikro küreye ilgisinin artacağını göstermektedir. Entropinin pozitif olması ise, adsorpsiyon esnasında metal çözeltileri ile kalsiyum aljinat mikro küre ara yüzeyinde rastgele tutunmanın ve düzensizliğin arttığını göstermektedir. Ayrıca, bakır iyonlarının adsorpsiyonuna ait standart entropi değişimi, çinko iyonlarınınkine oranla 9 kat büyüktür. Bu durum; bakır iyonlarının kalsiyum aljinat mikro kürenin yüzeyine tutunma isteğinin; çinko iyonlarınınkinden çok daha büyük olduğu anlamına gelmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarındaki giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri incelendiğinde; termodinamik çalışmanın sonuçlarıyla giderim çalışmalarının sonuçlarının birbirini tamamlar nitelikte olduğu görülmektedir. Bakır iyonlarına ait giderim verimi ve adsorpsiyon kapasite değerlerinin, çalışılan farklı adsorpsiyon şartlarında, çinko iyonlarının giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarının tümü incelendiğinde; her iki ağır metal için de maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $200 \text{ ppm}$  başlangıç konsantrasyonuyla çalışıldığında elde edilmiştir. Bakır iyonlarının ulaşabildiği maksimum adsorpsiyon

kapasitesi 11,86 mg/g iken çinko iyonlarının ulaşabildiği maksimum adsorpsiyon kapasitesi 18,64 mg/g'dır.

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar.

Etkili ve ekonomik bir yöntem olan adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin gideriminde klasik fizikokimyasal proseslere göre daha fazla ilgi görmektedir. Adsorpsiyon; adsorbanın yüzey alanı, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi fizikokimyasal faktörlerin etkisindedir. Yöntemi cazip kılan kullanılan adsorbanın ekonomik ve doğal bir materyal olmasıdır.

Çevreye zararlı etkisi olmayan, ekonomik ve doğal bir adsorban olan kalsiyum aljinat, bu özellikleri nedeniyle uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, kalsiyum aljinat mikro kürelerinin, bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonu için düşük verimli olduğu saptanmıştır. Sonraki çalışmalarda adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için; kalsiyum aljinat mikro küreler bu metallerin ilgisini çekebilecek düşük maliyetli malzemelerle kompozit yapılabilir. Kompozit malzemesi olarak metal ilgisi olan atık maddeler araştırılmalıdır. Böylelikle; hem bir atık bertarafı gerçekleştirilmiş, hem de başka bir atık türü olan ağır metallerin giderimi sağlanmış olur.



## KAYNAKLAR

- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. and Wankasi, D. 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1-11. doi:10.1155/2017/3039817
- Bacsik, Z., Mink, J. and Keresztury, G. 2004. FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. Principles and methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3), 295–363. doi:10.1081/ASR-200030192
- Bajpai, A. K. and Rajpoot, M. 1999. Adsorption Techniques -A Review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 58, 844–860.
- Basu, H., Singhal, R. K., Saha, S. and Pimple, M. V. 2017. Chitosan impregnated Calcium alginate: a new hybrid material for removal of uranium from potable water. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(3), 1905–1914. doi:10.1007/s10967-017-5514-5
- Belkacem, M., Khodir, M. and Abdelkrim, S. 2008. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*. doi:10.1016/j.desal.2007.10.013
- Berger, A. H. and Bhowan, A. S. 2011. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.089
- Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F. and Margaritis, I. 2016. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. doi:10.1016/j.jtemb.2016.02.006
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. 1938. Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 309–319. doi: citeulike-article-id:4074706
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006
- Chien, S. H. and Clayton, W. R. 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils1. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x
- Chowdhury, S., Jafar Mazumder, M. A., Al-Attas, O. and Husain, T. 2016. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569570, 476–488. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.166

- Dąbrowski, A. 2001. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- Demey, H., Vincent, T. and Guibal, E. 2018. A novel algal-based sorbent for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*, 332, 582–595. doi:10.1016/j.cej.2017.09.083
- Dialynas, E. and Diamadopoulos, E. 2009. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 238(1–3), 302–311. doi:10.1016/j.desal.2008.01.046
- Doke, K. M. and Khan, E. M. 2013. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. doi:10.1007/s11157-012-9273-z
- Doula, M. K. 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research*, 43(15), 3659–3672. doi:10.1016/j.watres.2009.05.037
- Draget, K. I. and Taylor, C. 2011. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*. doi:10.1016/j.foodhyd.2009.10.007
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, C. and Egwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112–118. Retrieved from <http://www.academicjournals.org/IJPS>
- Fu, F. and Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Gaetke, L. M. and Chow, C. K. 2003. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189, 147-163. doi:10.1016/S0300-483X(03)00159-8
- Gakwisiri, C., Raut, N., Al-Saadi, A., Al-Aisri, S. and Al-Ajmi, A. 2012. A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 1, 3–8.
- Gogoi, N. and Chowdhury, D. 2014. Novel carbon dot coated alginate beads with superior stability, swelling and pH responsive drug delivery. *Journal Materials Chemistry Biology*, 2(26), 4089–4099. doi:10.1039/c3tb21835j
- Gök, C. 2010. Uranyum ve Toryum Adsorpsiyonu için Aljinat Biyopolimerlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, 136, Denizli .
- Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C. and Thom, D. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Letters*, 32(1), 195–198. doi:10.1016/0014-5793(73)80770-7

- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. 2011. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.cis.2010.12.004
- Güler, Ü. A. ve Türkay, M. 2016. Aljinat-TiO<sub>2</sub> -Alg Kompozitinin Sentezi ve Sulu Çözeltilerden Tetrasiklin Gideriminde Kullanılabilirliği ve Karakterizasyonu. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 130–135.
- Hamutoğlu, R., Berk, D., Cansaran Duman, D. ve Aras, S. 2012. Derleme/Review Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(694), 235–253. doi:10.5505/TurkHijyen.2012.94914
- Ho, Y. and Mckay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Hong, H. J., Kim, B. G., Ryu, J., Park, I. S., Chung, K. S., Lee, S. M. and Ryu, T. 2018. Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium(90Sr) removal from seawater and evaluation of Sr adsorption performance. *Journal of Environmental Management*, 205, 192–200. doi:10.1016/j.jenvman.2017.09.072
- Hong, H. J., Ryu, J., Park, I. S., Ryu, T., Chung, K. S. and Kim, B. G. 2016. Investigation of the strontium (Sr(II)) adsorption of an alginate microsphere as a low-cost adsorbent for removal and recovery from seawater. *Journal of Environmental Management*, 165, 263–270. doi:10.1016/j.jenvman.2015.09.040
- Khotimchenko, Y. S., Kovalev, V. V., Savchenko, O. V. and Ziganshina, O. A. 2001. Physical-Chemical Properties, Physiological Activity, and Usage of Alginates, the Polysaccharides of Brown Algae. *Russian Journal of Marine Biology*, 27(1), 53–64. doi:10.1023/a:1013851022276
- Králik, M. 2014. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68 (12) 1625–1638 doi:10.2478/s11696-014-0624-9
- Ku, Y. and Jung, I. L. 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35(1), 135–142. doi:10.1016/S0043-1354(00)00098-1
- Lagergren, S. 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39.
- Lakherwal, D. 2014. Adsorption of Heavy Metals: A Review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), 2249–3131. Retrieved from <http://www.ripublication.com/ijerd.htm>
- Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E. and Keiski, R. L. 2009. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*, 240(1–3), 262–269. doi:10.1016/j.desal.2007.11.077

- Lee, K. Y. and Mooney, D. J. 2012. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37, 106–126. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003
- Li, Q., Fu, L., Wang, Z., Li, A., Shuang, C. and Gao, C. 2017. Synthesis and characterization of a novel magnetic cation exchange resin and its application for efficient removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 165, 801–810. doi:10.1016/j.jclepro.2017.06.150
- MacIngova, E. and Luptakova, A. 2012. Recovery of metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 28, 109–114. doi:10.3303/CET1228019
- Mahmood, Z., Amin, A., Zafar, U., Amir, M. R., Hafeez, I. and Akram, A. 2017. Adsorption studies of phosphate ions on alginate-calcium carbonate composite beads. *Applied Water Science*, 7, 915–921. doi: 10.1007/s13201-015-0302-2
- Mahurpawar, M. 2015. Effects of Heavy Metals on Human Health. *International Journal of Research*, 1–7.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P. and Modarress, H. 2007. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217(1–3), 276–281. doi:10.1016/j.desal.2006.01.043
- Nastaj, J., Przewloca, A. and Rajkowska- Myśliwiec, M. 2016. Biosorption of Ni (II), Pb (II) and Zn (II) on calcium alginate beads : equilibrium , kinetic and mechanism studies. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 81–87.
- ODTÜ. 2017. Elektron Mikroskopi Laboratuvarı Elektron Taramalı Mikroskobu. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/EML.pdf> (Erişim tarihi: 29.12.2017)
- Oztekin, Y. and Yazicigil, Z. 2006. Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination*, 190, 79–88. doi:10.1016/j.desal.2005.07.017
- Pal, P., Banat, F. and Edathil, A. 2014. Removal of total organic acid anions and heavy metal ions from industrial lean amine solvent using biopolymeric calcium alginate. *2014 AIChE Annual Meeting*, 751. Atlanta.
- Pan, S. Y., Chang, E. E., Kim, H., Chen, Y. H. and Chiang, P. C. 2016. Validating carbonation parameters of alkaline solid wastes via integrated thermal analyses: Principles and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 307, 253–262. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.065
- Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K., Kouvelos, E. P. and Kanellopoulos, N. K. 2009. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1347–1354. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.022
- Pawar, S. N. and Edgar, K. J. 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33, 3279–3305. doi:10.1016/j.biomaterials.2012.01.007

- Petrucci, R. H., Harwood, W. S. and Herring, F. G. 2002. *General Chemistry* (8th ed.). Prentice Hall.
- Plum, L. M., Rink, L. and Hajo, H. 2010. The essential toxin: Impact of zinc on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342-1365. doi:10.3390/ijerph7041342
- Renu, A., M. and Singh, K. 2017. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*. doi:10.2166/wrd.2016.104
- Rudzinski, W. and Everett, D. H. 1992. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. London: Academic Press.
- Rudzinski, W. and Panczyk, T. 2002. The Langmuirian adsorption kinetics revisited: A farewell to the XXth century theories? *Adsorption*, 8(1), 23–34. doi:10.1023/A:1015214406179
- Shahalam, AM., Al-Harthy, A. and Al-Zawhry, A. 2002. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East. *Desalination*, 150, 235–245.
- Sun, L., Miznikov, E., Wang, L. and Adin, A. 2009. Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization. *Desalination*, 249, 832–836. doi:10.1016/j.desal.2009.01.040
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. and Sutton, D. J. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 1–30. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4
- Thomas, W. J. and Crittenden, B. 1998. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science & Technology Books.
- Verma, R., Asthana, A., Singh, A. K., Prasad, S. and Susan, M. A. B. H. 2017. Novel glycine-functionalized magnetic nanoparticles entrapped calcium alginate beads for effective removal of lead. *Microchemical Journal*, 130, 168–178. doi:10.1016/j.microc.2016.08.006
- Wang, S., Vincent, T., Faur, C. and Guibal, E. 2016. Alginate and algal-based beads for the sorption of metal cations: Cu(II) and pb(II). *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9). doi:doi.org/10.3390/ijms17091453
- Wang, Z., Huang, Y., Wang, M., Wu, G., Geng, T., Zhao, Y. and Wu, A. 2016. Macroporous calcium alginate aerogel as sorbent for Pb<sup>2+</sup> removal from water media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3185–3192. doi:10.1016/j.jece.2016.06.032
- Weber, W. J. and Morris, J. C. 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal Sanitary Engineering Division Proceedings.*, 89, 31–60.
- Yi, X., He, J., Guo, Y., Han, Z., Yang, M., Jin, J. and Xu, X. 2018. Encapsulating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for

removal of Cu (II) and U (VI) from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 699–707. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.09.036

Yu, C., Wang, M., Dong, X., Shi, Z., Zhang, X. and Lin, Q. 2017. Removal of Cu(II) from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-alginate modified biochar microspheres. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7(84), 53135–53144. doi:10.1039/c7ra10185f

Yu, J., Wang, J. and Jiang, Y. 2017. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Alginate Beads. *Nuclear Engineering and Technology*, 49, 534–540. doi:10.1016/j.net.2016.09.004

Zheng, X.-M., Dou, J.-F., Xia, M. and Ding, A.-Z. 2017. Ammonium-pillared montmorillonite-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite caged in calcium alginate beads for the removal of Cs<sup>+</sup> from wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 167, 306–316. doi:10.1016/j.carbpol.2017.03.059



## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Handan Akülker

Doğum Yeri : Mersin

Doğum Tarihi : 18.02.1987

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : MTSO Anadolu Lisesi (2005)

Lisans : Yeditepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2011)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2015- 2018)

### Çalıştığı Kurumlar/Yıl

DSİ Kalite Kontrol Laboratuvarı :2013-2016

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği: 2016- Halen

### Yayınlar

#### Bildiri

Akülker H., Gürkan E.H. 2017. Full factorial design to removal of Zinc(II) ions from water by using hydrogel micro spheres. 4th World Congress and Expo on Recycling, July 27-29.