
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ENDÜSTRİYEL ATIK SUDA POLİMERLER KULLANILARAK ALÜMİNYUM GİDERİMİ

Nur Demet DOĞANLAR ÇAKMAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nur Demet DOĞANLAR ÇAKMAK

12/10/2023

ENDÜSTRİYEL ATIK SUDA POLİMERLERLER KULLANILARAK ALÜMİNYUM GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nur Demet DOĞANLAR ÇAKMAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2023

ÖZET

Türkiye ve dünyada son yıllarda su kirliliği ile ilgili büyük sorunlar yaşanmaktadır. Su kirliliğine büyük ölçüde sebep olan kaynaklar endüstriyel kaynaklı olmakta ve sanayi bölgelerindeki atık sularda çeşitli su kirlilikleri ortaya çıkmaktadır. Ağır metal kirlilikleri bu kirliliklerin arasında yer almaktadır. Ağır metal kirliliği insan sağlığı açısından ciddi tehlikeler oluşturmaktadır. Ağır metal kirlilikleri arasında yer alan, alüminyum kirliliği endüstriyel atık su kirliliği açısından üzerinde çok çalışılmamış bir konudur. İnsan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri ve deşarj sınır değerlerinin düşük olması nedeniyle bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda adsorpsiyon sistemleri kurularak alüminyumun atık sulardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Serbest radikal polimerizasyon tekniği ile poli-Hidroksi Metakrilat (pHEMA) kriyojelleri sentezlenmiştir. Eş zamanlı olarak boyar madde ligandı içeren pHEMA-Congo Red kriyojelleri de sentezlenmiştir. Sentezlenen kriyojeller ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kriyojellerin karakterizasyon çalışmaları Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme testi ile yapılmıştır. Karakterizasyon analizlerinden sonra adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları farklı pH ve farklı alüminyum derişim değerlerinde yapılmıştır. Bunun sonucunda adsorpsiyon verimlilikleri incelenerek alüminyum giderimi için kullanılabilecek optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Atık su analizleri indüksiyonla eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) cihazında yapılmıştır. Sentetik atık su ile yapılan çalışmalar endüstriyel atık sular kullanılarak tekrarlanmıştır. Başlangıç alüminyum derişiminin ve pH`ın, kriyojellerin adsorpsiyon hızına ve kapasitesine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen pHEMA ve pHEMA-CR kriyojellerinin alüminyum giderim performansları karşılaştırılmıştır. Tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile kriyojellerin tekrar kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu	:	91202
Anahtar Kelimeler	:	Atık su, kriyojeller, ağır metal kirliliği, alüminyum, adsorpsiyon
Sayfa Adedi	:	68
Danışman	:	Dr. Öğr. Üyesi Ceren OKTAR

ALUMINUM REMOVAL IN INDUSTRIAL WASTEWATER USING POLYMERS

(M. Sc. Thesis)

Nur Demet DOĞANLAR ÇAKMAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2023

ABSTRACT

In recent years, there have been major problems related to water pollution in Türkiye and in the world. The sources that cause water pollution are generally industrial wastewater. For this reason, various water pollution occurs in wastewater in industrial areas. Heavy metal pollution is among this pollution. Heavy metal pollution is a serious source of danger for human health. Aluminum pollution, which is among the heavy metals, is a parameter that has not been studied much in terms of industrial wastewater pollution due to its negative effects on human health and low discharge limit values, the studies carried out within the scope of this thesis aimed to remove aluminum from wastewater by setting up adsorption systems. Poly-Hydroxy Methacrylate (pHEMA) cryogels were synthesized using the free radical polymerization technique. Simultaneously, pHEMA-Congo Red cryogels containing dye ligands were also synthesized. Adsorption experiments were carried out with these cryogels. Characterization studies of the synthesized cryogels were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and swelling test. After characterization analyses, adsorption experiments were carried out. Adsorption studies were carried out at different pH and different aluminum concentration values. As a result, adsorption efficiencies were examined and optimum operating conditions that could be used for aluminum removal were determined. Wastewater analyses were performed on an induction-coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) device. Studies conducted with synthetic wastewater were repeated using industrial wastewater. The effect of initial aluminum concentration and pH on the adsorption rate and capacity of cryogels was examined. The aluminum removal performances of the synthesized pHEMA and pHEMA-CR cryogels were compared. It was observed that the cryogels were reusable with repeated adsorption/desorption cycles.

Science Code : 91202
Key Words : Waste water, cryogels, heavy metal pollution, aluminum, adsorption
Page Number : 68
Supervisor : Assist. Prof. Ceren OKTAR

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı planlayıp yöneten, çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla çalışmaları yönlendiren danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ceren OKTAR'a, tez yazma sürecinde her zaman yanımda olan sevgili eşim Coşkun ÇAKMAK'a, deney ve analiz çalışmalarını beraber yürüttüğüm değerli çalışma arkadaşım Demet HATAŞ'a, Duygu SARI AYDIN'a ve her zaman yanımda olan canım annem Leyla DOĞANLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... ıv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi
RESİMLERİN LİSTESİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR xiii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 5
2.1. Su Kirliliği 5
2.2. Atık Sular ve Genel Özellikleri 6
2.3. Endüstriyel Atık Sularda Kirletici Parametreleri 7
2.4. Ağır Metal Kirliliği 8
2.5. Ağır Metal Kirliliğine Sebep Olan Endüstri Kaynakları 9
2.6. Ağır Metal Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri 9
2.6.1. Alüminyum (Al) kirliliği 9
2.6.2. Bakır (Cu) kirliliği 10
2.6.3. Çinko (Zn) kirliliği 10
2.6.4. Arsenik (As) kirliliği 10
2.6.5. Kurşun (Pb) kirliliği 11
2.6.6. Civa (Hg) kirliliği 11
2.7. Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırılması 11
2.7.1. Kimyasal çöktürme 11
2.7.2. Membran filtrasyonu 12

Sayfa

2.7.3. İyon değişimi 12
2.7.4. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz) 13
2.7.5. Elektrodiyaliz 13
2.7.6. Biyosorpsiyon 14
2.7.7. Adsorpsiyon 14
2.8. Kriyojeller 21
2.8.1. Kriyojellerin tipik oluşum mekanizmaları 22
2.8.2. Kriyojellerin sentezlenmesinde kullanılan bileşenler 24
2.8.3. Boya ligandları 25
2.9. Atık suların Ağır Metal Analizleri 25
2.9.1. Atomik emisyon spektroskopisi 26
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler 35
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar 35
4.3. Deneysel Yöntem 35
4.3.1. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması 36
4.3.2. Karakterizasyon çalışmaları 38
4.3.3. Adsorpsiyon deneyleri 39
5. DENEYSEL BULGULAR 41
5.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları 41
5.1.1. pHEMA kriyojel FTIR analiz sonuçları 41
5.1.2. pHEMA-CR kriyojel FTIR analiz sonuçları 42
5.2. SEM Analiz Sonuçları 43
5.2.1. pHEMA kriyojel SEM analiz sonuçları 43
5.2.2. pHEMA-CR kriyojel SEM analiz sonuçları 44

Sayfa

5.3. Şişme Deneyi Analiz Sonuçları 44

5.3.1. pHEMA kriyojel diskler için şişme testi hesabı..... 44

5.3.2. pHEMA-Congo Red kriyojel diskler 45

5.4. Adsorpsiyon Deney Sonuçları..... 45

5.4.1. Zamanın alüminyum adsorpsiyonu üzerine etkisi..... 45

5.4.2. pHEMA kriyojel ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçları 46

5.4.3. pHEMA-Congo Red kriyojelleri ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçları..... 51

5.4.4. pHEMA ve pHEMA-Congo Red kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu ... 55

5.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi..... 56

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 59

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 68

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarjı için parametrelere göre belirlenen sınır değerler 6

Çizelge 5.1. pH 4.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları 46

Çizelge 5.2. pH 6.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları 46

Çizelge 5.3. pH 9.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları 47

Çizelge 5.4. 100 mg/L derişim için farklı pH değerleri için yüzde alüminyum adsorpsiyon değerleri 49

Çizelge 5.5. Endüstriyel atık suda farklı pH değerleri için yüzde adsorpsiyon verimleri (pHEMA) 50

Çizelge 5.6. pH 4.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları 51

Çizelge 5.7. pH 6.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları 51

Çizelge 5.8. pH 9.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları 52

Çizelge 5.9. Endüstriyel atık suda farklı pH değerleri için adsorpsiyon verimleri (pHEMA-CR) 53

Çizelge 5.10. Freundlich izotermi için kullanılacak veriler 56

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Kriyojel oluşum mekanizması 23

Şekil 2.2. pHEMA kriyojel yapısı 24

Şekil 2.3. Congo Red boyar maddenin kimyasal yapısı (Aydın, 2018) 25

Şekil 5.1. pHEMA FTIR spektrumu 41

Şekil 5.2. pHEMA spektrumu intensity değerleri 42

Şekil 5.3. pHEMA-CR FITR spektrumu 42

Şekil 5.4. pHEMA-CR spektrumu intensity değerleri 43

Şekil 5.5. pHEMA kriyojel SEM görüntüleri 43

Şekil 5.6. pHEMA CR kriyojel SEM görüntüsü 44

Şekil 5.7. Zaman ile adsorpsiyon verimin değişimi 46

Şekil 5.8. pHEMA kriyojel % adsorpsiyon veriminin başlangıç alüminyum derişimine göre değişimi 47

Şekil 5.9. pHEMA kriyojel % adsorpsiyon veriminin pH'a göre değişimi 48

Şekil 5.10. 100 mg/L derişimde farklı pH değerleri için yüzde alüminyum adsorpsiyon grafiği 49

Şekil 5.11. Farklı pH değerleri için endüstriyel atık suda alüminyum adsorpsiyon verimi 50

Şekil 5.12. pHEMA-CR kriyojel % adsorpsiyon veriminin başlangıç alüminyum derişimine göre değişimi 52

Şekil 5.13. pHEMA-CR kriyojel % adsorpsiyon veriminin pH'a göre değişimi 53

Şekil 5.14. Farklı pH değerleri için endüstriyel atık suda alüminyum adsorpsiyon verimi 54

Şekil 5.15. pHEMA-CR kriyojelleri için adsorpsiyon veriminin rejenerasyon döngü sayısı ile değişimi 55

Şekil 5.16. pHEMA kriyojelleri için adsorpsiyon veriminin rejenerasyon döngü sayısı ile değişimi 56

Şekil 5.17. Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği 57

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. Adsorpsiyon prosesi gerçekleşme mekanizması (Aysan, 2014) 15

Resim 2.2. Adsorban içinde ve yüzeyinde geçekleşen partikül ve film difüzyonu (Aysan, 2014) 16

Resim 2.3. ICP kaynağının temel bileşenleri (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997) 27

Resim 4.1. Sentezlenen pHEMA kriyojel ve disklerinin görüntüsü 37

Resim 4.2. pHEMA-Congo Red kriyojel diskler 38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
g	Gram
mg	Miligram
L	Litre

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
APS	Amonyum Persülfat
CR	Congo Red
HEMA	Hidroksietil Metakrilat
ICP-MS	İndüksiyonla birleşmiş plazma kütle spektroskopisi
ICP-AES	İndüksiyonla birleşmiş plazma kütle spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infrared
MBAA	(N,N'–metilen–bisakrilamid)
pHEMA	Poly hidroksietilmetakrilat Kriyojel
pHEMA-CR	Poly hidroksietilmetakrilat Kongo Red Kriyojel
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEMED	N,N,N′,N′-Tetramethylethylenediamine

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden sonra hızla gelişen teknoloji ve sanayileşmenin artması beraberinde çeşitli sorunlar getirmiştir. Su kirliliği bu sorunların en önemlileri arasında yer almaktadır. Endüstriyel atık suların deşarjı yoluyla toksik ağır metaller ile suların kirlenmesi tüm dünyanın karşı karşıya kaldığı bir sorundur. Endüstriyel atık sular içerdikleri kirletici parametrelerle su kalitesini bozmakta ve insan sağlığı için önemli tehditler oluşturmaktadır. Bu nedenle sulardan ağır metallerin giderilmesi son derece önemlidir.

Gübreler, zirai ilaçlar, madencilik, tabaklama, elektronik, galvanik kaplama, metal işleme, tekstil, pil üretimi, petrol arıtma, boya üretimi, böcek ilaçları, pigment üretimi büyük miktarlarda ağır metal üreten sanayi dallarıdır (Ahmaruzzaman, 2011). Krom (Cr), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), civa (Hg), bakır (Cu), alüminyum (Al), nikel (Ni) ve çinko (Zn) ise başlıca kirletici ağır metal elementleridir (Corbitt, 1999). Organik atıklardan farklı olarak ağır metaller biyolojik olarak parçalanamazlar ve canlı dokularda birikerek çeşitli hastalık ve rahatsızlıklara neden olabilirler. Bu nedenle ağır metallerin deşarj edilmeden önce giderilmeleri gerekmektedir. Bazı ağır metaller belli bir derişimden sonra tehdit oluşturabileceği gibi (Fe, Se, Cu, Zn, Al) bazı metaller ise başlangıç derişimlerinden itibaren toksik etki gösterebilmektedir (Hg, Cd) (Ahmaruzzaman, 2011).

Ağır metallerin insan vücudunda sebep olduğu toksik etki, hücre içindeki metabolik süreçler sonucunda ortaya çıkan bozukluklardan kaynaklanmaktadır. Ağır metaller insan vücuduna ağız, solunum ve deri yolları ile alınırlar. Oldukça düşük miktarlarda organizmaya nüfuz eden bu zararlı elementlerin metabolizmada bertaraf edilme süreci uzun bir zaman dilimine yayıldığı için organizmada birikerek insan sağlığı için tehlikeli boyutlara ulaşabilirler. Tehlikeli boyutlara ulaşan bu birikintilerin organizmada sebep olacağı olumsuz etkiler ağır metallerin;

- Derişim,
- Metal iyon yapısı,
- Çözünürlük değeri,
- Kimyasal yapısı,
- Redoks ve kompleks oluşturma yeteneği,

- Vücuda alınış şekli,
- Çevrede bulunma sıklığı gibi özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Metabolizmada biriken ağır metaller vücutta toksik etkiye sebep olarak ileri derece tanı ve tedavi gerektiren kronik hastalıklar ve kanserlere sebep olabilirler (Özbolat ve Tuli, 2016).

Ağır metallerin oluşturduğu kirliliklerin önüne geçmek için devletin uygulayacağı politikalar oldukça önemlidir. Türkiye Cumhuriyeti'nin su kaynaklarının en verimli biçimde korunması, optimum şekilde kullanılması ve kirlenmesinin önlenmesi konuları devlet politikası haline gelmiştir. Bu politikanın çerçevesi ve teknik esasları Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) ile belirlenmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004). Yönetmelikte yer verilen ve atık su uygunluğunu sınırlayan parametrelerin belirlenen değer aralıklarında olma durumunun tespiti amacıyla endüstriyel atık sular, kapsamı belirli izleme süreçlerine tabi tutulmaktadır. Bu kapsamda her sanayi tesisinden, üretim konusu, ürün girdi çıktılarına göre önceden belirlenmiş parametreler üzerinden numune alınmaktadır.

Ankara 1. Organize Sanayi Bölgesinde yer alan sanayi tesislerinden alınan atık su numuneleri ile yapılan analizler sonucunda, alüminyum parametresinin bazı sanayi kuruluşlarında oldukça yüksek seviyelerde kirletici olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Bu atık suların herhangi bir ön arıtma yapılmadan direk alıcı ortama deşarj edilmeleri ana çıkış noktalarındaki suyun da ciddi anlamda kirlenmesine sebep olmaktadır. Kirleticilerin kaynağında belirli seviyelere çekilerek deşarj edilmeleri en akılcı çözüm olarak görünmektedir (Xiang, Min, Tang, Sillanpää ve Zhao, 2022).

Atık sulardaki bu ağır metal kirliliğinin giderilmesi konusunda optimum yöntemin bulunması için birçok çalışma mevcuttur. Ağır metallerin giderilmesi için kullanılan başlıca yöntemler, kimyasal çökeltme, iyon değişimi, sementasyon, pıhtılaşma ve flokülasyon, kompleks oluşturma, biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve membran prosesleridir (Ahn et al., 2009). Adsorpsiyon metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılması için etkili bir yöntemdir. Ekonomik olmasıyla birlikte uygulanabilirliği yüksek potansiyele sahiptir.

Bu tez kapsamında poly 2-hydroxyethyl methacrylate (pHEMA) temelli kriyojeller kullanılarak adsorpsiyon sistemi kurulmuştur. Yapılan analizlerden alınan sonuçlardaki adsorpsiyon verimini arttırmak amaçlanarak tekstil boyası olarak kullanılan Congo Red

boyar maddesi ligand olarak eklenmiştir. Hazırlanan kompozit matrikslerin karakterizasyon analizleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme testi ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra, sulu çözeltilerden alüminyum adsorpsiyonu sürekli sistemde incelenmiştir. Atık su analizleri ise indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile yapılmıştır. Adsorpsiyon hızına ve kapasitesine; başlangıç alüminyum derişiminin ve pH`ın etkisi incelenmiştir. Sentezlenen pHEMA ve pHEMA-CR kriyojellerinin alüminyum giderim performansları karşılaştırılmıştır. Tekrarlanan adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile kriyojellerin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği suda bulunması istenmeyen maddelerin suya girmesi ve suyun kalitesini düşürmesiyle oluşur. Su insan hayatı için oldukça önemli bir yere sahiptir. Suyu hayatımızın her alanında ve aşamasında kullanmaktayız. Özellikle tüketim amaçlı suların kalitesi günümüzde gittikçe düşmektedir. Kullanılan suyun hijyenik olması kriteri kadar diğer kirletici parametreleri içermemesi de dikkat edilmesi gereken bir husustur. Su kirliliği için literatürde birçok tanımlama yer almaktadır. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) bu tanımı su kalitesi üzerinden yapmıştır. EPA'ya göre su kirliliği; nehir, göl, ırmak, deniz gibi su kaynaklarının kalitesinin tespit edilebilir düzeyde kötüleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Bayhan, 1996). Atık suların kirliliği üç başlık altında ele alınabilir. Bunlar, fiziksel kirlilik, kimyasal kirlilik ve biyolojik kirliliktir (Gupta, Ali ve Saini, 2004).

Fiziksel kirlilik suyun fiziksel özelliklerinin bozulmasıdır. Bunlar suyun sıcaklığı, pH'ı, rengi ve içerisinde bulunan katı madde derişimidir.

Kimyasal kirlilik ise endüstride proses boyunca kullanılan suyun kirlenmesi ile oluşmaktadır. Kullanılan soğutma suları, çözücü olarak kullanılan kimyasallar, boyar maddelerin sulara karışması gibi sebepler bu kirlenme çeşidine iyi birer örnektir. Kimyasal kirlilikler, ağır metaller, fosfor, kükürt, oksijen, hidrojen, sülfür, azot, metan proteinler, yağlar, yüzey reaktifleri, fenoller, klorür gibi organik ve inorganik kökenli maddelerin varlığı ile oluşmaktadır. Sulardaki inorganik kirletici olarak sayılan ağır metal kirlikleri, bir zincir reaksiyon gibi ilerlemekte ve insan sağlığını derinden etkilemektedir. Endüstriyel atık suların deşarjı ile toprak, topraktan yetişen yiyecekler, yiyeceklerden insan bedenine ulaşan ve biyolojik birikime sebep olan bir tehlike mevcuttur.

Biyolojik kirlilik ise suda bulunan zararlı mikroorganizmalar tarafından meydana gelmektedir.

2.2. Atık Sular ve Genel Özellikleri

Atık sular kullanıldıkları kaynaklara göre çeşitlilik gösterir. Atık sular evsel, endüstriyel ve tarımsal ve diğer faaliyetler sonucunda kirlenmiş sular olarak sınıflandırılabilir. Üretim gerçekleştiren bir tesiste üretim esnasında suyun kullanılmadığı, dolayısıyla üretim faaliyetleri sırasında atık su çıkışının olmadığı, tesisin deşarj suyunun yalnızca insani faaliyetler sonucu oluştuğu durumlarda ortaya çıkan atık su "evsel atık su" olarak değerlendirilmekte ve evsel atık su standartlarına göre uygulamaya tabi tutulmaktadır. Endüstriyel atık su, sanayi bölgelerinin ve ticari işletmelerin çeşitli faaliyetlerinin sonucunda ortaya çıkan atık sulardır. Bu tipte yer alan atık sular ise SKKY'de yer alan parametre ve sınır değerlerine göre değerlendirilmektedir.

Atık suların her bir deşarj noktasında karakterizasyon analizleri yapılmaktadır. Bu analizler yapılırken atık suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri de ortaya çıkmaktadır. Renk, koku, sıcaklık, kimyasal oksijen ihtiyacı, uçucu organik bileşikler, yağ-gres ve ağır metaller başlıca endüstri kirletici parametreleridir. Atık suların karakterizasyonu sonrası içerdikleri kirletici parametreler tespit edilerek analizleri gerçekleşir ve atık su standartlarına göre değerlendirmeye alınır. ASO 1.OSB'nin bünyesinde bulunan kuruluşlardan çıkan atık sular bir artıma olmaksızın deşarja bağlandığı için, bu kuruluşlardan çıkan atık suların uygunluk değerlendirmesi ASKİ 'nin belirlemiş olduğu Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Standartlarına göre yapılır.

Çizelge 2.1. Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarjı için parametrelere göre belirlenen sınır değerler

Parametre	Atık Su Numunesinde Müsaade Edilen Maksimum Değer	Birim
Sıcaklık	40	°C
pH	6-10	-
Askıda Katı Madde (AKM)	400	mg/L
Yağ ve Gres	200	mg/L
Toplam Azot	20	mg/L
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	1000	mg/L
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	500	mg/L
Klorür	5000	mg/L
Florür	50	mg/L
Serbest Klor	5	mg/L
Fenol	10	mg/L

Çizelge 2.1. (devam) Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarjı için parametrelere göre belirlenen sınır değerler

Katran ve Petrol Kökenli Yağlar	50	mg/L
Bor (B)	3	mg/L
Gümüş (Ag)	5	mg/L
Antimon (Sb)	3	mg/L
Deterjan	5	mg/L
Kalay(Sn)	5	mg/L
Arsenik (As)	3	mg/L
Toplam Siyanür (CN)	10	mg/L
Kalay(Sn)	5	mg/L
Kurşun (Pb)	3	mg/L
Toplam Demir (Fe)	5	mg/L
Kadmiyum (Cd)	2	mg/L
Çinko (Zn)	5	mg/L
Toplam Krom (Cr)	5	mg/L
Krom^{+6} (Cr^{+6})	1	mg/L
Alüminyum (Al)	2	mg/L
Civa (Hg)	0,2	mg/L
Nikel (Ni)	5	mg/L
Bakır (Cu)	2	mg/L
Sülfat	1000	mg/L
Toplam Sülfür	2	mg/L
Toplam Fosfor	20	mg/L

2.3. Endüstriyel Atık Sularda Kirletici Parametreleri

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde kategorize edilmiş olan endüstri çeşitlerine göre kirletici parametreleri sanayi sektörlerine göre değişiklik göstermektedir. Atık suların alıcı ortama deşarjlarında her sektöre göre farklı parametreler ve farklı sınır değerleri göz önüne alınmaktadır. SKKY'ye göre sektörler tekstil sanayi, maden sanayi, kömür hazırlama, gıda sanayi, işleme ve enerji üretme tesisleri, içki sanayi, petrol sanayi, cam sanayi, deri ve deri mamulleri sanayi, selüloz, kâğıt, karton ve benzeri sanayi, metal sanayi**,** kimya sanayi, ağaç mamulleri ve mobilya sanayi, seri makine imalatı, yedek parça sanayi, elektrik makineleri taşıt fabrikaları ve tamirhaneleri, küçük ve büyük organize sanayi bölgeleri ve sektör belirlemesi yapılamayan diğer sanayiler olarak sınıflandırılmıştır.

Bu sanayi sektörlerinin atık sularda sebep olduğu başlıca kirletici parametreler, kimyasal oksijen ihtiyacı, askıda katı madde, yağ gres, toplam fosfor, krom, kadmiyum, kurşun, demir, kurşun alüminyum, çinko, bakır, civa, renk, pH, siyanür olarak sıralanabilir.

2.4. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metaller yoğunluğu 5 g/cm³'ten yüksek olan metaller olarak tanımlanır. Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, alüminyum, çinko ve civa olmak üzere çok sayıda metal ağır metal olarak sınıflandırılır. Bu elementler doğada farklı bileşikler oluşturarak bulunurlar. Ağır metaller genellikle yeryüzünde karbonat, oksit ve silikat bileşikleri ile yer alırlar (Etci, 2008).

Ağır metaller canlı organizmalar üzerinde toksik etkilere sebep olurlar. Bu etkilere sebep olan ağır metaller "toksik metaller" olarak da adlandırılabilir. Ağır metaller günümüzde karşımıza çıkan en önemli kirletici parametrelerdir. Bu metallerin eser miktarda bulunanları bile toksik etkilere sebep olabilirler. Gümüş (Ag), bakır (Cu), civa (Hg), kadmiyum (Cd), arsenik (As), çinko (Zn), mangan (Mn), krom (Cr), selenyum (Se), kurşun (Pb), nikel (Ni), alüminyum (Al) vb. elementler kirletici parametreler arasında en önemli grubu oluştururlar. Bu metaller toksik etkiye sebep olabilecekleri gibi canlı organizmalarda birikme yapabilir (Şahan, 2008).

Ağır metallerin sağlık üzerindeki etkileri uzun süredir bilinmesine rağmen ağır metal maruziyeti devam etmektedir. Ağır metal kirliliği başlıca, metal ergitme, dökümhaneler, metal madenciliği ve diğer metal endüstriler, çiftlik hayvanları ve tavuk gübresi tesisleri, akıntılar, otomobil endüstrisi ve yol çalışmaları gibi antropojenik kaynaklı faaliyetlerden meydana gelir.

Metaller metabolizmaya alındıktan sonra biyolojik bir parçalanmaya uğramazlar. Organizmalar aktif elementi bir protein içine alarak saklarlar. Organizma boşaltımı ile dışarıda atılabilir. Ağır metaller vücudumuz tarafından yutulduğunda veya solunduğunda sistemimizde biyolojik olarak birikirler. Yaşam için belirli miktarlarda gerekli olsalar da yüksek miktarda maruz kalındıklarında vücut üzerinde toksik etkilere sebep olurlar.

Ağır metaller, belirli derişimlerde karaciğer, akciğerler, böbrekler, merkezi sinir sistemi, gastrointestinal ve kardiyovasküler sistemler, endokrin bezleri ve kemiklere zarar verebilecek kadar toksiktir. Ağır metallere kronik maruz kalma, çok sayıda dejeneratif hastalığa ve bazı kanser risklerinde artışa neden olmuştur (Şahan, 2008).

Mitokondri, çekirdek, lizozom, hücre zarı ve enzimler gibi hücre organelleri ve hücre bileşenlerinin ağır metallerden etkilenerek, iyonik formlarının DNA ve nükleer proteinlerle etkileşime girerek DNA hasarına neden olduğu ve sonuç olarak hücre döngüsü modülasyonuna, apoptoza veya karsinojeneze yol açtığı ortaya çıkmıştır (Baş & Demet, 1992).

2.5. Ağır Metal Kirliliğine Sebep Olan Endüstri Kaynakları

Atık sularda metal kirliliğinin büyük bir kısmı sanayi kaynaklıdır. Maden ve metal endüstrileri ağır metal kirliliğine sebep olan başlıca endüstrilerdir. Maden ocaklarından madenin çıkarılması sırasında açığa çıkan asidik drenaj suları yüksek ve düşük derişimlerde ağır metaller içerir. Maden cevherlerinin açığa çıkarılması, temizlenmesi öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında yüksek miktarda su kullanılır. Kullanılan bu sularında ağır metal kirliliği oldukça yüksek olmaktadır. Demir-çelik, krom, çinko gibi endüstrilerde süreç boyunca oldukça fazla su kullanılmakta ve buradan çıkan sular ağır metaller içererek ağır metal kirliliği kaynağı oluşturmaktadır (Ekmekyapar, 2009).

2.6. Ağır Metal Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri

2.6.1. Alüminyum (Al) kirliliği

Alüminyum bileşikleri yalnızca çoğu su kaynağına değil, aynı zamanda birçok işlenmiş gıdaya ve ilaca da eklendiğinden maruz kalınması kaçınılmaz bir ağır metaldir. Alüminyum bilinen bir nörotoksiktir. Beyne girer ve burada diyaliz ensefalopatisi, osteomalazi ve osteodistrofi dâhil olmak üzere bazı nörodejeneratif hastalıklara, özellikle de üremik deneklerin diyaliz tedavisiyle ilgili olanlara katkıda bulunur (Martin, 1986).

Alüminyum, Alzheimer hastalığına katkıda bulunabilir (Wills & Savory, 1983). Alüminyum ayrıca insanlarda kemiklerde ve hematopoietik sistemde toksisiteye yol açabilir. Pozitif

yüklü su ve hidroksi monomerik formlarının, dünyadaki canlı organizmalar için en zehirli alüminyum türleri olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, içme suyu genellikle yüksek seviyelerde doğal kaynaklı ve/veya su arıtma işleminden elde edilen alüminyum içerir (Martyn ve diğerleri, 1989).

2.6.2. Bakır (Cu) kirliliği

Suda bulunan bakır suyun tadını olumsuz yönde etkiler. Bakırın düşük miktarlarda zararlı olmamasına karşın suyun tadında sebep olduğu bu etki nedeniyle bakırın suda bulunması istenmeyen bir durumdur. Bakır vücutta birikme yaparak sağlık üzerinde birçok olumsuz etkiye sebebiyet verir. Bunlar arasında karaciğer tahribatı, görme bozuklukları ve kan hastalıkları yer alır.

Bakırın sularda fazla bulunması doğal dengeye de etki ederek toksik etki oluşturur. Suda fazla bulunan bakır balıklar, deniz yosunları, bakteriler ve mantarlar için olumsuz etki yapmaktadır (Aksu ve Kutsal, 1991).

2.6.3. Çinko (Zn) kirliliği

İnsan metabolizmasında çinko yetersizliği önemli sağlık problemlerine sebep olur. Fazla miktarda alınan çinkoda olumsuz etkilere sebep olur. Çinkoya maruz kalınması yiyeceklerin bulunduğu kaplardaki çinkonun çözünmesiyle kirlenen besin kaynaklı olabilmektedir. Çinko ve çinko tozuna çeşitli çalışma alanlardaki meslekler ile de maruz kalınabilmektedir. Sağlık üzerinde olumsuz etkileri deri ve akciğer hastalıkları olarak sayılabilir (Korkmaz, 2017).

2.6.4. Arsenik (As) kirliliği

Elementel halde bulunan arsenik toksik etkiye sahip değildir. Arsenik oluşturduğu bileşikler ile toksik hale gelmektedir.

Mesleki maruziyet veya arsenik içeren sulardan kaynaklı zehirlenmelerde deri hastalıkları gözlemlenir. Melanoziste ve Hyperpigmentasyon arseniğin sebep olduğu yaygın toksik etkiler arasında yer almaktadır (Baş ve Demet, 1992).

2.6.5. Kurşun (Pb) kirliliği

Mesleki maruziyet ile ortaya çıkan etkiler görülebilmektedir. Anemi, kurşunun sebep olduğu en önemli bozukluklar arasında yer almaktadır. Hemoglobin metabolizması üzerinde olumsuz etkilere sebep olur.

Kurşun merkezi sinir sistemi üzerinde de olumsuz etkiye sahiptir. Merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz etkiler yaratarak nörolojik sorunlara yol açabilmektedir (Baş ve Demet, 1992).

2.6.6. Civa (Hg) kirliliği

Civa bileşikleri suda erimezler ve bu sebeple kolayca yayılım gösterirler. Bu sebeple su ortamında sebep olduğu kirlilikler sebebiyle ayrıca öneme sahiptirler. Nörolojik boyutlarda toksik etkiye sebep olurlar (Martin, 1986).

2.7. Ağır Metallerin Atık Sulardan Uzaklaştırılması

2.7.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme yönteminin temeli, atık sudaki ağır meal iyonlarını uzaklaştırması işleminin suda çözünmüş halde bulunan bileşikleri, kimyasal ekleyerek çözünmez forma dönüştürmesine dayanır. Metal parametrelerinin çökeltilmesi için uygun koşullar sağlandığı takdirde hidroksit olarak çökelirler. Çökelme türlerinin arasında sülfür ve karbonat çökeltimi de kullanılan yöntemlerdendir. Çökeltici olarak eklenecek kimyasal, ağır metal iyonlarıyla reaksiyona girerek çözünmeyen çökelti oluşturur. Sulu ortamdaki ağır metal iyonlarının, çökelti oluşturabilmesi için ağır metal için seçilen çökeltici madde ile reaksiyona girmesi gerekir. Çökelti oluşumundan sonra çökeltinin uzaklaştırılması için filtreden süzme veya çöktürme yöntemi kullanılabilir. Kimyasal çöktürme işlemi sonrasında toksik çamur meydana gelmektedir. Bu yöntemin kolay, basit ve ucuz olmasına karşın toksik çamurun oluşumu bu yöntemin seçimi için sorunlar teşkil etmektedir. Düşük derişimli ağır metal içeren ortamlarda ağır metallerin giderilmesi amacıyla kullanıldığında tatmin edici sonuçlar vermediği bilinmektedir (Shrestha ve diğerleri, 2021).

2.7.2. Membran filtrasyonu

Membran sistemleri çeşitli ayırma teknikleri için alternatif oluşturan bir ayırma yöntemidir. Absorpsiyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon ve destilasyon yöntemleri bunlara örnek olarak sayılabilir. Ağır metallerin sudan uzaklaştırılması yarı geçirgen membran tarafından sağlanır. Membran sistemleri renk, koku, askıda katı madde ve organik bileşiklerin giderilmesi için de kullanılabilir. Membran filtrasyon teknikleri membran büyüklüğüne göre üç ana grupta incelenir. Bunlar, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon olarak adlandırılır. Etkin bir yöntem olmasına karşın bir kirlilik oranına sahip olması önemli bir problem meydana getirmektedir.

Saflaştırma, arıtma, filtrasyon gibi çeşitli ayırım amaçları için kullanılan membranlar cam, metal, polimerik ve sıvı malzemelerden hazırlanırlar. Oluşturulan membranlar faklı yapılarda bulunurlar. Gözenekli, gözeneksiz, kompozit, simetrik-asimetrik formları ile mevcutturlar (Bozkurt, 2012).

Membranlar gözenek çapları küçük olan ince zar yapılarıdır. Membran sistemler basınç uygulayarak çalıştırılan filtre sistemleri gibi değerlendirebilir. Derişim, basınç, sıcaklık ve gerilim farkları membran sistemlerinin çalışmasını sağlayan etmenlerdir.

Membran proseslerinde osmoz ve diyaliz gerçekleşebilir. Osmoz çözücünün membranın içerisinden geçerek ilerlemesidir. Diyaliz ise çözünebilen maddenin membranın içinden geçmesidir. Membran sistemler içme suyu arıtımında oldukça sık kullanılan yöntemlerdendir.

2.7.3. İyon değişimi

İyon değişimi, atık suda bulunan ve giderilmek istenen iyonların, katı yüzeye bağlı hâlde bulunan iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir. Bu değişim genellikle tersinir olarak gerçekleşir. İyon değişimi; kullanılacak katı reçinelerin iyon tutma gücü, pH, iyonik yük, reçinenin gözenek boyutu ve sıklığı, kolon yüksekliği ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır. İyon değişimi işlemi sırasında kullanılan reçineler zaman içerisinde kapasitesini azaltarak çalışır. Bu sebeple etkin değişim kapasitesine sahip reçineler bu proseslerde tercih edilir. İyon değişiminde kullanılan sentetik iyon değiştiriciler maliyeti çok artırmaktadır. Bu

sebeple doğal iyon değiştiriciler tercih edilmektedir. Günümüzde iyon değiştiriciler olarak zeolitler de tercih edilmektedir (Soylu ve Gökkuş, 2017).

2.7.4. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)

Hiperfiltrasyon hassas bir membran filtrasyon yöntemidir. Bu yöntem, membranların geliştirilmesi fikrine dayanan bir atık su arıtım yöntemidir. Hiperfiltrasyon sistemleri yüksek basınç altında çalışmaktadırlar. Suyun içinde bulunan organik ve inorganik maddelerinin uzaklaştırılması için kullanılırlar. Poliamid, polieter ve selüloz gibi membranlar bu sistemlerde filtrasyonu sağlamak için sisteme dâhil edilirler.

Filtrasyona etki eden birçok etmen mevcuttur. Bu etmenler, çalışma süresi, basınç, pH ve serbest enerji olarak sayılabilir. Çalışılacak atık su, ters osmoz sisteminde yüksek basınç ile membranların üzerinden geçmeye zorlanır. Su molekülleri ve bazı inorganikler bu membranların üzerinden geçebilirken su içerisinde yer alan birçok madde bu geçişi sağlayamaz. Sistem dışında elde edilen su, temiz su olarak elde edilmiş olur. Makro ve mikro düzeyde polar olmayan, iyonik ve toksik maddeler içeren çözünebilir kirleticileri atık sudan uzaklaştırmak için ters osmoz çok uygun bir ayırma tekniğidir. Ayrıca ters osmoz arıtma tekniği ekonomik açıdan tercih edilebilir bir yöntem olarak görülmektedir (Çınar Acar ve Acar, 2022).

2.7.5. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, elektrokimyasal bir ayırma prosesidir. Elektrik potansiyel farkı kullanılarak elektrik yüklü membranlar ile ayırım sağlanır. Bu yöntem genellikle pH kontrolü, tuzlu su arıtımı, ağır metal geri kazanımında kullanılır.

Elektrodiyaliz prosesi geliştirilmiş iyon seçici membranlar ile diyaliz hızını arttırmayı hedefleyen bir prosestir. Sistemde bulunan elektrolit çözeltilerindeki elektrotlalar ile doğru akım uygulayarak diyaliz hızı arttırması amaçlanır. Sistemde iyonik çözeltiler membran hücrelerine doğru pompalanır. Anot ve katot arasında elektriksel bir potansiyelin oluşması durumunda pozitif yüklü iyonlar katoda yönelirken negatif yüklü iyonlar anoda doğru yönelirler. Membran hücrelerinden geçen bu iyonların bir kısmı çözeltide iyon derişimini

artırarak sistemden ayrılır. Böylece kalan diğer çözeltinin iyon derişimin tamamına yakın kısmı uzaklaştırılmış olur (Bayhan, 1996).

Elektrodiyaliz prosesleri pH'ın ayarlanmasına uygun olarak yapılmalıdır. pH değişiminde tasarım için en önemli parametre pH'ın değişim yapısıdır.

2.7.6. Biyosorpsiyon

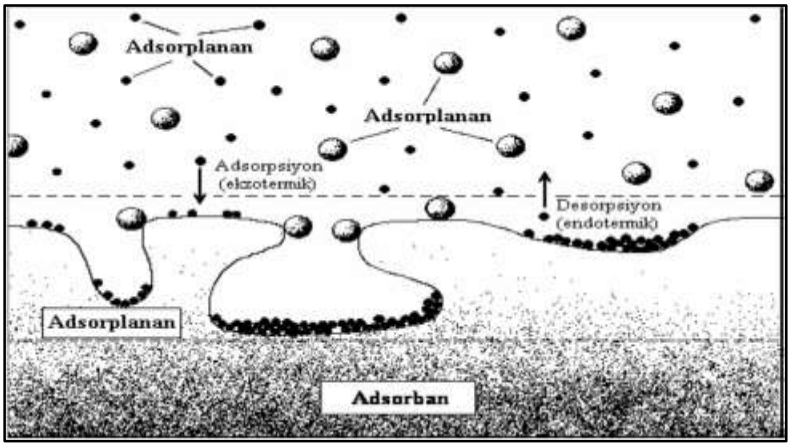
Adsorpsiyon işleminin mikrobiyal kütleler tarafından gerçekleştirildiği prosesler biyosorpsiyonu oluşturur. Adsorpsiyon yöntemi kullanılarak ortamdan bertaraf edilmek istenen maddeler mantarlar, algler, ölü bakteriler, mayalar kullanılarak adsorbe edilirler (Etci, 2008).

Biyosorpsiyon mekanizması fizikokimyasal bir mekanizmadır. Tersinir bir reaksiyon olarak açıklanabilir. Adsorpsiyon, iyon değişimi, mikro çökelme, kompleksleşme gibi birçok giderim yönteminde biyosorpsiyon prosesleri kullanılabilir. Biyopolimerlerden amino, karbosilik ve fosfat gruplarının birleşmesi ile oluşurlar. Bu yapıların metallerin yapısına bağlanma kapasitesi yüksektir. Bu sebeple atık suların iyileştirilmesi ağır metal parametrelerinin sudan uzaklaştırılması amacıyla sık sık kullanılmaktadır (Şahan, 2008).

2.7.7. Adsorpsiyon

Akışkan yapıda çözünmüş olarak bulunan belirli maddelerin katı adsorbent yüzeyine tutulması prensibine dayanan tutunma olayı adsorpsiyon olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosesinde bulunan adsorbe edilen yüzeyde tutulan maddeler adsorbant, maddelerin tutulduğu adsorbe edildiği yüzeye sahip faz adsorban olarak adlandırılır (Fırat, 2007).

Katı ve sıvı fazdaki moleküller çekim kuvvetlerince dengededir. Ancak fazlar arası yüzey oluşumu başladığında bu çekim kuvvetleri arasındaki denge bozulur. Bu dengenin bozulması ile katı yüzey, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çeker ve yeniden denge oluşumu sağlanır. Bu şekilde çözelti içerisinde belirlenmiş olan maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur (Ekmekyapar, 2009).



Resim 2.1. Adsorpsiyon prosesi gerçekleşme mekanizması (Aysan, 2014)

Atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticiler katı bir adsorban yüzeyine adsorbe edilerek, adsorpsiyon prosesi işletilerek giderilirler. Bu yöntem atık suların iyileştirilmesinde sıkça kullanılan bit yöntemdir (Ekmekyapar, 2009). Bu süreçle ilgili birçok çalışma mevcuttur. Adsorpsiyon sürecinde, adsorbanlar en önemli parametre belirleyicilerdir. Ağır metal giderilmesi için kullanılacak Adsorbentin manyetik özelliğe sahip olması veya manyetik özellik kazandırılmış olması adsorpsiyon verimini pozitif yönde artıracaktır.

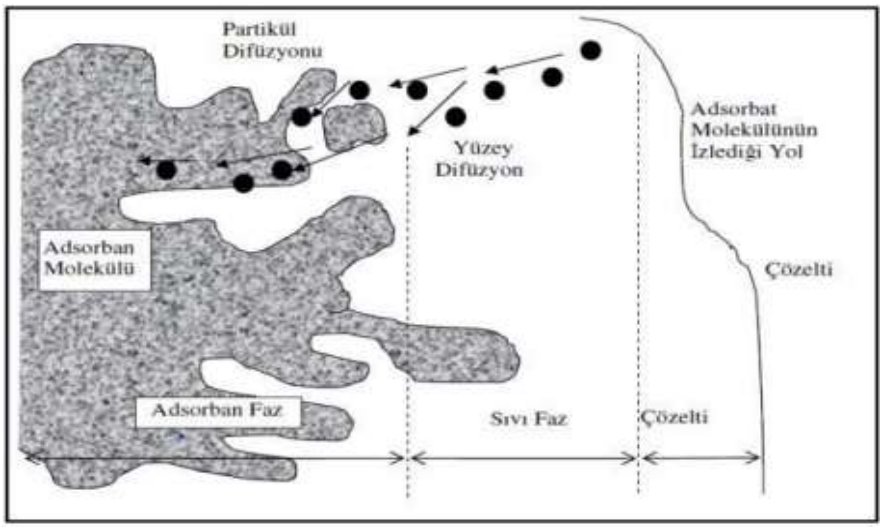
Adsorpsiyon prosesi sistemin içerisinde 3 oluşumun meydana gelmesi ile gerçekleşir. Bunlar;

1) Film difüzyonu,
2) Por difüzyonu,
3) Fiziksel kuvvetler

ile yüzeye bağlanmadır.

Adsorbe edilecek adsorbanın yüzeyine tutulacak çözünmüş maddeler, adsorbanın yüzeyini kapsayan bir çözücü film tabakası içerisinden geçer. Bu geçiş film difüzyondur.

Adsorbanın yapısında bulunan gözeneklerin iç taraflarına doğru bir geçişin olması da beklenir. Bu geçişte por difüzyonu olarak adlandırılır. Por ve film difüzyon işlemleri gerçekleştikten sonra çözünen madde adsorplayıcı yüzeye fiziksel kuvvetler ile bağlanarak adsorpsiyon işlemi tamamlanmış olur (Karpuzcu, 1991).



Resim 2.2. Adsorban içinde ve yüzeyinde geçekleşen partikül ve film difüzyonu (Aysan, 2014)

Adsorpsiyon içme suyu ve atık su arıtımında ve iyileştirilmesinde önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında çok çeşitli amaçlar ile kullanılabilir.

- İstenmeyen kötü koku ve tatların bertaraf edilmesi
- Biyolojik arıtma sistemlerinde bulunan bakterisid, insektisid gibi pestisidlerin arıtma sistemi içerisinde arıtılmadan tesisten çıktıktan sonra alıcı ortama karışmaması için üçüncü bir arıtma olarak adsorpsiyon yönteminin kullanımı,
- Sularda bulunan ve toksik etkiye sebep olacak bileşiklerin bertarafında,
- Deterjan kullanımının sebep olduğu artıkların sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atık suların bünyesinde bulunan organik bileşiklerin ve rengin giderilmesi
- Özel organik maddelerin (nitro, kloro bileşikleri vb.) uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması.

Adsorpsiyon proseslerinde adsorbe edilen maddelerin yüzeyde tutulması çeşitli kuvvetler ile sağlanır. Bu kuvvetler fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere 3 farklı şekilde incelenirler (Aşkal, 2014).

Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsrobe edilen moleküller arasında, van der waals kuvvetlerinin oluşumu ile gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Tutunma olayı çok tabakalı

olarak gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Adsorplanan madde katı adsorbanın yapısını değiştirmez fakat tüm yüzeyini kaplar. Van der wals kuvvetlerinin oluşturduğu çekim ile gerçekleşen etkileşimlerin kuvvetleri düşüktür. Bir taneciğin fiziksel olarak adsorplanması sırasında dışarıya saldığı enerji yoğunlaşma entalpisiyle aynı değere sahiptir. Adsorpsiyon entalpisi ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Bağların zayıf olması adsorpsiyonun tersinir olarak gerçekleşmesine, desorpsiyonun gerçekleşmesine sebep olabilir (Akın, 2006; Ekmekyapar, 2009).

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplayıcı katı yüzey ile adsorbe edilecek maddenin arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi sonucu gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Yüksek sıcaklık değerlerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleşir. Adsorpsiyon gerçekleşirken kovalent bağ ile meydana gelen kimyasal bağlar oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon prosesleri tersinmezdir. Sıcaklık arttırılarak adsorpsiyon hızı da arttırılabilir. Fiziksel adsorpsiyon ile karşılaştırıldığında kimyasal adsorpsiyon daha spesifik özelliklere sahiptir (Akın, 2006).

İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, bir iyonun katı yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle tutulmasıyla oluşur. Çekim kuvvetleri iyonik güçler ve moleküler büyüklüklere göre şekillenir. İyonların yüklerin aynı olması durumunda küçük iyonlar seçilir. Yüzeye tutulan iyonlar eş yüklü başka iyonlar ile yüzeyden uzaklaşması sürecine iyon değişimi olarak adlandırılır.

İyon değişimi daha kompleks bir yapıdır fakat genel teknikler ve elde edilen sonuçlara bakılarak adsorpsiyona yakın bir yöntemdir ve bu şekilde değerlendirebilir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında ayrım yapmak zordur. Adsorpsiyon proseslerinde bu 3 etkileşim eş zamanlı veya art arda oluşabilmektedir (Ross ve Oliver, 1964).

Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorbanın yapısal özellikleri, gözenek büyüklüğü, yüzey alanı, ortamın pH'ı ve sıcaklığı adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen faktörlerdir.

Adsorbanın yüzey alanı

Adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon olumlu yönde artış gösterir. Etkileşim alanı arttıkça adsorbe edilen miktarda doğru orantılı olarak artış gösterecektir.

Adsorbanın gözenek büyüklüğü

Adsorbanın gözenek büyüklüğü çok olduğunda adsorbe edilmek istenen moleküller bu boşluklara daha rahat tutunabilirler. Gözenek büyüklüğünün artması, adsorpsiyonlanan gözeneklere tutunma ihtimalini artırır. Gözenek büyüklüğü adsorpsiyona pozitif yönde etki yapmaktadır.

Adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorbatın molekül büyüklüğü arttıkça yüzeyde tutulma ve yüzeyde kalma ihtimali azalacaktır. Adsorplanacak molekülün kütlesi küçükse adsorpsiyon genellikle daha hızlı olarak gerçekleşir. Molekül büyüklüğü azaldıkça adsorpsiyon artış yönünde eğilim gösterir.

Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonladır. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi artış göstermektedir. Endotermik adsorpsiyon reaksiyonlarında da sıcaklık artışı ile adsorpsiyon artış gösterecektir.

pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'tır. Adsorpsiyon gerçekleştirilecek ortamın nötr olması adsorpsiyon hızını arttıran bir etki göstermektedir. Artan ve azalan pH değerlerinde hidrojen ve hidroksit iyonlarının varlığı artacaktır. Bu iyonlar oldukça yüksek adsorplanma kapasitesine sahiptirler. Ortamda bulunan hidroksit ve hidrojen iyonları arttıkça adsorbe edilmek istenen iyonlar ile yüzeyde tutulma yarışına gireceklerdir. Bu durumlar, adsorbe edilmek istenen iyonlar yüzeyde daha az tutularak adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olurlar (Etci, 2008).

Karıştırma hızı

Karıştırma hızı film ve gözenek difüzyonunu etkileyen bir parametredir. İyi bir karıştırma gözenek difüzyonu destekleyici etki yapar. Düşük karıştırma hızlarında, film difüzyonu aktif ise adsorban çevresinde dolaşan yüzey film kalınlığı artarak difüzyona karşı direnç oluşumu gözlemlenir (Önal, 2005) .

Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon endüstriyel alanlarda çok çeşitli amaçlar ile kullanılabilen bir yöntemdir. En çok saflaştırma ve ayırma amaçlı olarak kullanılır. Çözünmüş olarak bulunan ve uzaklaştırılmak istenen maddenin adsorpsiyonu 3 adımda gerçekleşir.

1. Adsorplanacak maddenin adsorbanın dış yüzeyine taşınması
2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyondan sonra Adsorplanacak maddenin gözenek içlerine difüzyonunun gerçekleşmesi
3. Çözeltinin adsorban maddenin iç yüzeylerine adsorpsiyonu (Fırat, 2007).

Adsorpsiyon prosesi için farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Bunlar doğal ve sentetik adsorbanlar olarak 2'ye ayrılır. Doğal adsorbanlar olarak zeolit, bentonit, hematit, perlit, klinoptilolit, dolomit, antrasit, sepiyolit sayılabilir. Sentetik olanlar ise silika jel, aktif karbon, aktif kil, alümina, kırmızı çamurdur (Girgin, 2019).

Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izotermleri adsorbanın yüzeyi ile ağır metal iyonları arasında gerçekleşen etki mekanizmalarını açıklamak için kullanılır. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH'ta, sistem dengedeyken sulu çözeltiden uzaklaştırılan adsorbat miktarını gösterecektir. Adsorpsiyon başladıktan sonra yeterli süre geçince adsorbat çözeltisi ile adsorban arasında denge sağlanır (Hasanpour ve Hatami, 2020; Kumar, Gayathri ve Rathi, 2021). Birçok izoterm değerlendirme yöntemi literatürde bulunmaktadır.

Adsorpsiyon sistemlerinde, uygun izotermin tahmin edilmesi, adsorpsiyon prosesi, adsorbat ve adsorbanın optimize edilmesi ve tasarlanmasında kritik aşamadır. İzotermlerden elde

edilen verilerin analizi, sonuçların doğru bir tanımını sağlayan denklemlerin geliştirilmesine yardımcı olur. Oluşturulan denklemler, proses parametreleri tasarımı ve optimizasyonu için faydalıdır. İki parametreli izotermler olarak adlandırılan Langmuir ve Freundlich izotermleri katı-sıvı fazlı sistemlerin incelenmesinde en çok kullanılan izotermlerdir (Haripriyan, Gopinath ve Arun, 2022; Liosis, Papadopoulou, Karvelas, Karakasidis ve Sarris, 2021).

Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat derişimi ile doğru orantılıdır ve adsorbat derişimi arttıkça adsorpsiyonda doğrusal olarak artış gösterir. Sistem dengeye ulaştığında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış olur ve yüzey tek tabakayla kaplanır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu kabul eder. Adsorpsiyon enerjisi tek düze bir dağılım gösterir.

Langmuir izoterm eşitliği Eşitlik 1'de verilmiştir.

$$C_e/q_e = (1/Q^0 b) + (1 + Q^0)\, C_e \qquad (2.1)$$

$C_{e:}$ Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)
q_e: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/gr)
b: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/gr)
Q_0: Adsorbentin makimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

İzotermin uygunluğunun değerlendirilmesi için, C_e/q_e oranının, C_e değişkenine göre değişimini gösteren grafik çizilir. Bu grafikte oluşan doğrunun eğim değeri $Q_{0,}$ aynı doğrunun y eksenini kestiği noktadaki değeri ise b sabit değeri olarak bulunur. İzoterm denge durumu, tek tabakalı adsorpsiyon gözlemlenen heterojen sistemlerde, bu izoterm modeli tarafından net olarak açıklanamaz. Adsorpsiyonun uygunluğunu tespit edebilmek için boyutsuz (RL) dağılma sabiti Eş. 2 kullanılarak hesaplanır ve elde edilen değerin 0 ila 1 arasında yer alması adsorpsiyonun elverişliliği durumunun sağlanabileceğini gösterir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \qquad (2.2)$$

b: Langmuir sabiti (L/mg)

C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

R_L değerleri – İzoterm Tipi;

R_L>1 Elverişli Olmayan

R_L=1 Lineer

0<R_L<1 Elverişli

R_L=0 Tersinmez olabilir (Armbruster & Austin, 1938).

Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm modeli heterojen yüzeylerde kurulan dengeyi tanımlar. Tek tabaka kapasitesini varsaymaz. Freundlich izotermi Eş. 3 kullanılarak ifade edilir.

$$q_e = K_F\ C_e^n \tag{2.3}$$

Denklemde yer alan K_F (L/g) ve n (birimsiz) değerleri Freundlich sabitleridir. K_F adsorbent kapasitesini tanımlar. n ise heterojenik faktörü değerini verir. K_F ve n değerlerinin hesaplanabilmesi için Eş. 3'te yer alan denklemin her iki tarafının logaritması alınır. Eşitlik bu işlem sonrasında doğrulaştırılmış olur.

$$log q_e = \log K_F + n log C_e \tag{2.4}$$

$logq_e$ değerlerine karşılık gelen $logC_e$ değerleri kullanılarak bir doğru grafiği elde edilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi 1/n değeridir. Aynı doğrunun y eksenini kestiği nokta ise $logK_F$ değerini verir. Adsorpsiyon prosesinin freundlich izotermine göre elverişli olduğu sonucuna ulaşılması için "n" değerinin 1'den küçük bir değer olarak hesaplanması gerekir.

2.8. Kriyojeller

Kriyojeller, polimerik veya monomerik öncüllerin orta derecede donmuş çözeltilerinde oluşan jel matrisleridir. Kriyojeller karakteristik olarak birbirine bağlı makro gözeneklere veya süper makro gözeneklere sahiptir ve bu durum hemen hemen her boyuttaki çözünen maddelerin engelsiz difüzyonunun yanı sıra nano ve hatta mikro partiküllerin toplu taşınmasına izin verir. Kriyojeller düşük veya yüksek molekül ağırlığına sahip monomer

çözeltilerin donma noktaları altında meydana gelen kriyojenik uygulama yöntemi ile hazırlanır (Lozinsky ve diğerleri, 2003).

Kriyojeller çeşitli kimyasal yollar ile hazırlanabilir. Kovalent, non-kovalent veya iyonik bağlar bu kimyasal oluşumlardır.

Bir kriyojel sentezlemenin ilk aşaması, monomer ya da polimer ile çözücü içeren homojen karışımın dondurulmasıdır. Donmuş yapıda donmuş çözeltinin polikristalleri oluşur. Polikristallerle beraber donmamış mikrofaz da yapı içinde bulunur. Daha sonra bu yapı kontrollü bir şekilde erimeye bırakılır. Bu işlem sırasında kriyojellerin polimerik iskeleti meydana gelir. Kriyojellerin polimer fazlarının oluşumu sırasında mikro gözenekler oluşur (Biçen, 2009).

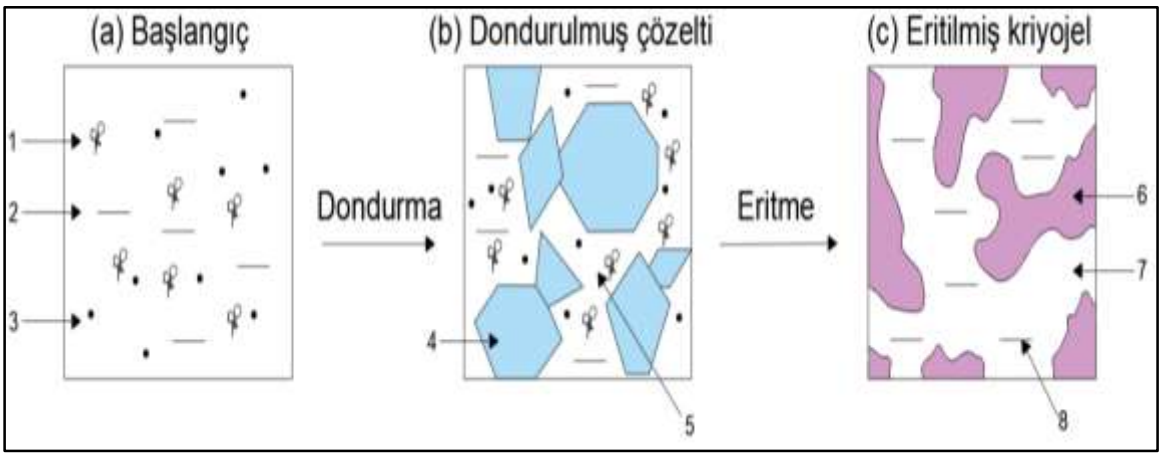
Kriyojeller geniş gözenekli yapılara sahiptir. Bu yapıları basınç düşmelerini engelleyerek yüksek viskoziteli ortamlarda çalışma problemini ortadan kaldırmaktadır. Kriyojellerin adsorpsiyon proseslerinde kullanımlarında bağlama kapasitesini artırmak büyük öneme sahiptir. Kriyojellere manyetik ya da manyetik olmayan partiküllerin gömülmesi önemli uygulamalardandır (Le Noir, Plieva, Hey, Guieysse ve Mattiasson, 2007).

Kriyojellerin diğer önemli özellikleri arasında yüksek esneklik ve sünger morfolojisine sahip olmaları vardır. Kriyojeller esnek ve süngerimsi yapıları sebebiyle, düşük ve yüksek molekül ağırlığına sahip öncülerle, sulu ortamda serbest radikal polimerizasyon ile hazırlanırlar. Polimerizasyon oluşumu eksi sıcaklıklarda gerçekleşir (Bereli et al., 2010). Kriyojellerin süngersi yapıları poliakrilamid (pAAM), polihidroksimetakrilat (pHEMA), polietilenglikol (PEG), dekstranmetakrilat, polivinilalkol yapılarının temeline dayanır (Plleva, Galaev ve Mattiasson, 2007).

2.8.1. Kriyojellerin tipik oluşum mekanizmaları

Kriyojellerin benzersiz olmalarının nedeni çok basit bir yöntemle sentezlenebilmeleri ve polimerlerin türüne bağlı olarak çok çeşitli amaçlarla kullanılabilir olmalıdır. Kriyojellerin yapısı taramalı elektron mikroskobu, mikro-bilgisaraylı tomografi ve konfokal mikroskopla belirlenebilir. Polimer matriksin gözenek boyutu monomerik veya polimerik öncülerin

türüne, derişimine ve polimerin donma sıcaklığına bağlı olarak 10 µm ile 200 µm arası değişebilir.



Şekil 2.1. Kriyojel oluşum mekanizması

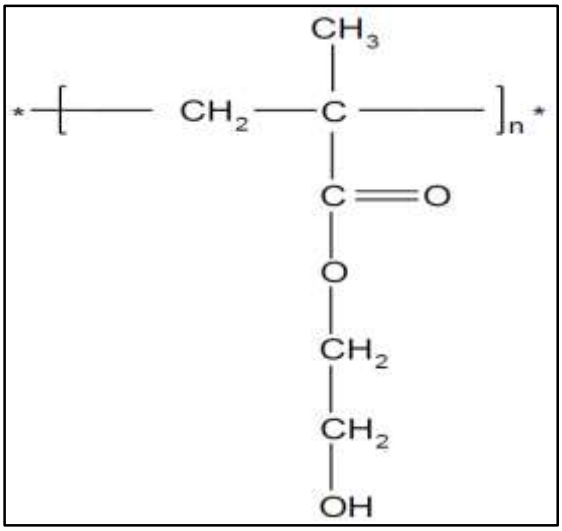
1: çözeltideki makromoleküller
2: çözücü
3: düşük molekül ağırlıklı çözünen moleküller
4: donmuş çözücünün poli kristalleri
5: donmamış sıvı mikrofaz
6: kriyojelin polimerik iskeleti
7: makrogözenekler
8: çözücü (Lozinsky ve diğerleri, 2003).

Kriyojellerin benzersiz olmalarının nedeni çok basit bir yöntemle sentezlenebilmeleri ve polimerlerin türüne bağlı olarak çok çeşitli amaçlarla kullanılabilir olmalıdır. Kriyojellerin yapısı taramalı elektron mikroskobu, mikro-bilgisaraylı tomografi ve konfokal mikroskopla belirlenebilir. Polimer matriksin gözenek boyutu monomerik veya polimerik öncülerin türüne, Derişimine ve polimerin donma sıcaklığına bağlı olarak 10 µm ile 200 µm arası değişebilir.

Kriyojeller yapay veya doğal polimerlerden ve bu yapıların bir dizi birleşiminden oluşabilirler. Polimer ağların oluşumu fiziksel ve kimyasal çapraz bağlanmalar ile meydana gelir. Kriyojellerden en çok kullanılan ve karaterizasyonu tam olarak yapılmış olanları poliakrilamidlerdir. Bu tip kriyojeller çözelti kriyojel içinde kolay bir hareket sağlayabilir.

Kütle aktarımı rahatça gerçekleşir. Hem difüzyon hemde taşınım ile bu hareket sağlanmış olur.

Son zamanlarda litaratürde yapılan çalışmalarda görülmektedir ki, çeşitli polimerik malzemeler, monolitler, kriyojeller, moleküler baskılı polimerler gibi yeni adsorbanların geliştirilmesi ve karakterizasyonu önem kazanmıştır (Augusto ve diğerleri, 2010). Yapısal esneklik, geniş gözenekler ve kısa difüzyon yolları gibi birçok avantaja sahip olan kriyojeller, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için seçilebilecek adsorbantlar olarak yer almaktadır. Bu avantajların yanı sıra, kriyojeller ucuz olmaları, üretilmelerinin basit olması ve çevreye toksik etki yapmamaları sebebiyle de tercih edilmektedir (Tekin, Uzun, Şahin, Bektaş ve Denizli, 2011). Bununla birlikte, adsorpsiyon işleminde düşük adsorpsiyon kapasitesine neden olan nispeten düşük spesifik yüzey alanına sahiptirler. Bu dezavantaj, kompozit kriyojellerin istenen ayırma ve saflaştırmaya uygun parçacıkların gömülmesi ile giderilebilir (Kirsebom, Topgaard, Galaev ve Mattiasson, 2009, 2010).



Şekil 2.2. pHEMA kriyojel yapısı

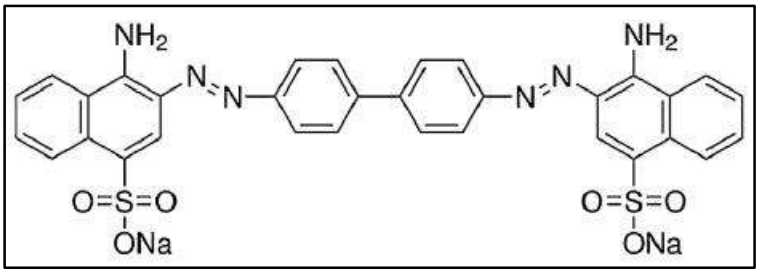
2.8.2. Kriyojellerin sentezlenmesinde kullanılan bileşenler

Serbest radikal kopolimerizasyonunda monovinil- divinil komonomer çiftleri kullanılır. Daha çok akrilamid, N,N'- dietilakrilamid, N,N- dimetilakrilamid, akrilik asit, N-izopropilakrilamid, 2-hidroksi etilmetakrilat ve N,N-metilen (bis) akrilamid, poli(etilenglikol diakrilat) kullanılır. Çapraz bağlayıcı olarrak biyobozunur amonyum persülfat ve başlatıcı olarak N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin (TEMED) sistemi kullanılır.

Çözücü olarak saf su kullanılır. Başlatıcı eklenmeden önce çözeltilerin iyice karıştırılması gerekir. Çözeltilerin homojen olarak karışması, oluşucak kriyojelin yapısının homojen olması için önemlidir. Kriyojellerin sentez aşamasında eklenecek mikro ve nano partiküller, elastiklik özelliği arttırılmış hibrit kriyojel oluşumunu sağlayabilirler (Kavoshchian, 2015).

2.8.3. Boya ligandları

Tekstil sektöründe üretilen malzemelerin renklendirilmesinde boyar maddeler kullanılır. Boyar maddeler organik bir yapıdadırlar. Tekstil ürünleriyle çeşitli etkileşimlere girerek, yapısal bir değişime sebep olmaksızın, tekstil ürünlerinin renklenmesini sağlarlar. Bu etkileşimler kimyasal, fiziko kimyasal ve elektriksel etkileşimler olabilmektedir (Gezen, 2007). Tekstil boyaları, çözünürlük, boyama özelliği ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Reaktif boyalar olarak sınıflandırılan tekstil boyaları boya-ligand affinite sistemlerinde kullanılırlar. Reaktif boyalar suda çözünebilirler. Yapılarında reaktif bir gruba bağlı kromofor bulunur. Sulu ortamlarda gereken çözünürlüğü oluşturabilmek için sülfonik gruplarını da yapılarında bulundururlar. Boya ligandları kolay temin edilebilir ve ucuzdurlar. Kolay bağlanabilme özellikleri ile afinite ligandları olarak kullanımları yaygındır (Denizli ve Pişkin, 2001).



Şekil 2.3. Congo Red boyar maddenin kimyasal yapısı (Aydın, 2018)

2.9. Atık suların Ağır Metal Analizleri

Atık suların metal analizleri ICP-MS VE ICP-AES cihazlarında yapılabilir. ICP-MS daha düşük çalışma limitlerine sahiptir. ICP-AES'te ise daha yüksek derişimler daha geniş çalışma aralığına analiz edilebilir. Her iki cihazda analiz öncesi, atık sular yakma işlemine tabi tutulur. Analiz metotları önceden belirlenir ve metotta belirtilen sıcaklık ve süreler ile yakma işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra 40 mikron gözenekli filrelerden süzülür. Filtrasyon

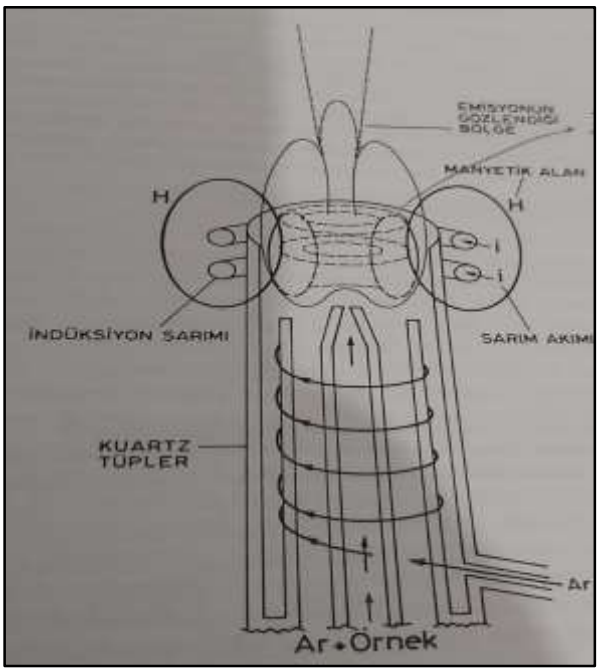
analizin gerçekleşmesi için önemlidir. Filtrasyon yapılmaz ise sıvı akışı sırasında cihazda tıkanmalar meydana gelebilir. Yakma ve filtrasyon işlemi sonrasında numuneler analize hazır hale gelir ve her bir ağır metal için önceden belirlenmiş dalga boyunda analizi yapılır.

2.9.1. Atomik emisyon spektroskopisi

Atomik emisyon spektroskopi yönteminin temelini, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların ve tek atomlu iyonların sahip oldukları enerjiden daha düşük enerjili düzeylere geçişleri sırasında etrafa yaydıkları görünür bölge ve ultraviyole ışımasının ölçülmesi oluşturur. Atomik emisyon spektroskopilerinde, analiz edilmek istenen numunelerin atomlaştırılması ve uyrarılması amacıyla plazma ve alev dışındaki elektronlar kullanılır. Geçmiş zamanlarda atomik emisyon spektroskopisinde uyarılma ve atomlaştırma için elektron boşalımına dayanan bir yöntem kullanırlırken bu yöntem günümüzde yerini plazmanın kullanıldığı spektroskopi yöntemlerine bırakmıştır. ICP (Inductively Coupled Plasma) günümüzde en çok kullanılan plazma türüdür. Plazmayı gaz haline getirilmiş iyon akımı oluşturur. ICP tekniğinde plazma argon gazı ile oluşturulur. Argon gazının tercih edilmesinin sebebi kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olmasıdır. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkündür. Bu yöntemle plazma argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans jeneratörüyle etkileştirilmesiyle elde edilir. Analiz edilmek istenen numune ve argon çözeltisi birleştirilerek silindirik kuvartz bir tüp içerisinden geçerek plazmaya depolanır. İlk silindirik kuvartz tüpün içerisinden geçen çözelti çapı ilk silindirik tüpten daha büyük olan bir kuvartz silindirin içerisinde ilerlemeye devam eder ve plazmaya depolanır. En dış kısımda bulunan silindirin uç kısmında çeşitli sayılarda indüksiyon sarımları bulunur. Bu sarımlar bir radyofrekans jeneratörüne bağlanmıştır. İndüksiyon sarımlarıdan geçen akımlar elektromanyetik bir alan oluşturur.

Argon gazı akımının içerisindeki ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı ile sağlanmaktadır. İndüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alan sayesinde elektronlar hızlanır ve argon atomlarıyla çapışırlar. Hızla gerçekleşen bu çarpışmalar sonucunda ortamda çok fazla sayıda elektron oluşur. Gerçekleştirilen bu prosesin devamlı olarak tekrarı sağlandığında plazma oluşumu gözlemlenir. Oluşturulan plazma manyetik alanda ki mevcut enerjiyi içerisine absorbe ederek yüksek sıcaklıklara ulaşır. Bu sıcaklık 600 ile 10000 K arasında değişmektedir. Tez çalışması boyunca kullanılan ICP-AES cihazında bu sıcaklık

900 K'dir. Oluşan plazmanın içerisine giren çözelti atomlaşır ve uyarılır (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997).



Resim 2.3. ICP kaynağının temel bileşenleri (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997)

ICP yönteminin en önemli avantajları, analiz edilecek çözeltinin plazma içerisinde uzun alıkonma sürelerine sahip olması, yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi ve analiz için gerekli olan atomlaştırma ve uyarma işlemlerinin inert bir sistemde gerçekleşiyor olmasıdır.

Analiz sırasında ulaşılabilen yüksek sıcaklıklar çok kararlı bileşikleri bile atomlarına ayrıştırır. Sitem içerisinde oluşan yüksek elektron yoğunluğu iyonlaşmayı büyük ölçüde engellemektedir. Analiz edilecek elementin iyonlaşması önemli bir engelleme oluşturur. İyonlaşan atomların emisyon yaptıkları dalga boyu ile nötral haldeki emisyon dalga boyları farklılık göstermektedir. Alminyum elementi için dalga boyu 396,2 nm olarak seçilir. Bu dalga boyu alüminyum elementinin en şiddetli emisyonunu gerçekleştiği dalga boyudur (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997)

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Denizli, Say ve Pişkin çalışmalarında mpHEMA'ya Alizarin-yellow kovalent olarak bağlanmış ve Al(III) iyonunun adsorpsiyonu incelemiştir. 80-120 µm arasındaki boyutlarda manyetik pHEMA kürecikleri polimerizasyon dağılım tekniği kullanılarak sentezlemişlerdir. Alizarin yellow yüklemesi adsorpsiyon kapasitesini arttırarak bu kapasiteyi 23 mmol/g polymer den 420 mmol/g polymere çıkartmıştır. Maksimum Al(III) adsorpsiyonu pH 5.0'te gözlenmiştir. Adsorbe edilen Al(III) iyonlarının%90'ından fazlası 2 M HNO_3 çözeltisi kullanılarak başarıyla desorbe edilmiştir. Bu da polimerin Adsorpsiyon kapasitelerinde büyük kayıplar olmadan yeniden kullanılabilmesini geçerli kılmıştır (Denizli ve diğerleri, 2003).

Denizli, Salih, Kavaklı ve Pişkin boya içeren poli (etilen glikol dimetakrilat-hidroksietil metakrilat) (poli (EGDMA-HEMA)) mikroküreleri üzerine alüminyum adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı miktarlarda Al(III) iyonları içeren sulu çözeltilerden boya mikroküreleri üzerinde maksimum AI(III) adsorpsiyonu, Congo Kırmızısı, Cibacron Mavisi F3GA ve Alkali Mavisi için yaklaşık olarak 28 mg/g, 17 mg/g ve 12 mg/g polimerdir. Maksimum AI(III) adsorpsiyonu tüm durumlarda pH 7.0'da gözlenmiştir. Bütün durumlarda desorpsiyon için 0,1 M HNO_3 çözeltisi kullanılarak verimlilik % 95 oranında tespit edilmiştir (Denizli ve diğerleri, 1997).

An ve diğerleri, Al(III) iyonunu toprak çözeltisinden seçici olarak adsorbe etmek üzere bir yüzey baskı tekniği ile iyonik baskılı, poliamin ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel sentezlemiş ve sorbent olarak kullanılmıştır. IIP-PEI / $Si0_2$'nin güçlü adsorpsiyon afinitesi, spesifik tanıma kabiliyeti Al(III) iyonu için mükemmel seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon maddesi olarak seyreltilmiş hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak IIP-PEI (ionic imprinted /polymers Polyethyleneimine)/ $Si0_2$ kolayca rejenere edilmiştir (An ve diğerleri, 2013).

Goher ve diğerleri çalışmalarında, granüler aktif karbon (GAC) ve Amberlite IR-120H (AIR-120H) olarak iki farklı sorbent üzerinde Al, Fe ve Mn adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı dozajlama miktarları ve farklı pH larda analizler gerçekleştirilmiştir. Al ve Fe için maksimum giderim kapasitesi pH 5.0 ve 10 dakika alıkonma süresiyle elde edilmiştir. Mn

için pH 7.0 ve 30 dakika alıkonma süreleriyle optimum sonuçlar elde edilmiştir. Her bir parametre ve her bir sorbent için 2 mg/L dozajlamada maksimum verim elde edilmiştir. Al^{+3} > Fe^{+2} > Mn^{+2} olacak şekilde GAC ve AIR-120H için sırasıyla %99,2; %99,02 ve %79,05 ve %99,55; %99,42 ve %96,65 metal giderimi elde edilmiştir (Goher ve diğerleri, 2015).

Ghazy ve El-Morsy, çesitli sulara spike edilerek hazırlanan numunelerde Al(III) sulu çözeltilerden toz haline getirilmiş aktif karbon (PAC) üzerine çıkarılmasını incelenmiştir. Sorpsiyon işlemini etkileyen ana parametreler için karşılaştırma analizleri yapılmıştır. Bunlar başlangıç çözeltisinin pH'ı, Al^{3+} iyon derişimleri, karıştırma süreleri ve farklı sıcaklıklardır. 200 mg of PAC kullanılarak pH 5.0'te ve 200 rpm ve 20 dakika karıştırma süresinde en iyi verim elde edilmiştir. Adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmiştir. Farklı su numunelerinde Al^{+3} giderimi relatif standart sapma değerleri ile ortaya konulmuştur (Ghazy ve El-Morsy, 2007).

Wang, Yang ve Huang çalışmalarında, karbon nanotüp (CNT) ve grafen oksitin (rGO) atık sudaki P ve Al adsorpsiyonlarındaki potansiyelleri incelenmiştir. CNT / rGO ve oksiyanyonlar arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri adsorpsiyona etkisi olduğu varsayılmıştır. Buna göre, CNT ile hidrojen bağı oluşturduğu bilinen bir farmasötik bileşik olan asetaminofen de (AAP) adsorpsiyon işlemine dahil edilerek inceleme yapılmıştır. Çalışmada kullanılan CNT ve rGO'nun, toplam çözünmüş Al'ın %65.6'sına ve P %98.9'unun çıkardığı gözlenmiştir. Asetaminofen (AAP) ile yapılan deneylerde Al ve P adsorpsiyonunu CNT ve rGO ile sırasıyla%9,3 -%18,4 ve %11,2 -%18,2 oranında azalttığını göstermiştir (Wang ve diğerleri, 2019).

Aysan, doğal mineral olan şabaziti kullanarak adsoprsiyon yöntemi ile Ni (II) ve Cr (VI) giderimi üzerinde çalışmıştır. Adsoprisyon üzerinde, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, derişim ve pH parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Yapılan analiz sonuçları incelendiğinde Cr (VI) giderimi, 100 mg/L derişiminde, pH = 3.0, adsorban miktarı 20 g/lt ve 120 dk süre ile verim %79 olarak elde edilmiştir. Aynı parametreler Ni (II) giderimi için incelendiğinde 100 mg/L derişimde, pH = 8.0, adsorban miktarı 1,5 g/lt ve 90 dk süre ile %75 olarak sağlanmıştır. Bu sonuçlar ile kullanılan şabazit mineralinin adsorplama kapasitesinin yeterli olduğu görülmüştür (Aysan, 2014).

Yazoğlu, ‘Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması’ adlı çalışmasında, yüksek maliyetlere sahip olan aktif karbonun yerine kullanılabilecek alternatifler araştırmış ve kalsiyum silikat-aktif karbon, aktif karbon, pirinç kabuğu külü ve tekrar yakılmış pirinç kabuğu küllerini adsorban olarak kullanarak bu adsorbanların çinko, bakır ve kurşun giderim kapasitelerini incelemiştir. Temas süresi ve derişim parametreleri için analizler yapılmıştır. Bakır parametresi için en yüksek kapasiteli adsorbanın %99,78 verim ile kalsiyum silikat olduğu görülmüştür. Kurşun parametresinin aktif karbon ile %100 verim ile giderimi gerçekleşmiş sistem 15 dakika içinde dengeye gelmiştir. Çinko iyonları için kalsiyum silikat adsorbanın verimi %98 olmuştur. Aktif karbon gibi kalsiyum silikatında alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür (Yazoğlu, 2010).

Korkmaz, çalışmasında sentetik olarak hazırlanmış atık sulardan Cu(II) ve Ni(II) ağır metal parametrelerinin mantar – kriyojel kompozit sistemlerindeki biyosorpsiyonunu incelemiştir. Biyosorbent olarak Funalia trogii türü beyaz çürükçül mantar kullanılmıştır. Hazırlanan mantar–pHEMA Kompozit kriyojel sistemlerinin karakterizasyonu için çalışmalar yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmları taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve şişme testi ile yapılmıştır. Adsorpsiyon sistemi sabit sıcaklıkta, değişen pH ve derişim parametreleri için incelenmiştir. 25^{o}C sabit sıcaklıkta çalışılmıştır. pH parametresi için 4 ile 7 arasındaki değerler için çalışmalar yapılmış, derişim aralığı 50 mg/L ile 300 mg/L olarak belirlenmiştir. Cu(II) ve Ni(II) parametrelerinden her ikisi içinde en yüksek adsorplanma verimi pH 7.0 ve 300 mg/L derişim değerlerinde elde edilmiştir. Adsorplanma miktarları Cu(II) için 61 mg/g, Ni(II) için 14,6 mg/g olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon işlemi için 0,1 M, 10 mL HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi sonucunda sentezlenen kriyojellerin desorpsiyondan sonra tekrar kullanılabildiği görülmüştür (Korkmaz, 2017).

Girgin, çalışmasında atık sulardan bor geri kazanımı için kompozit kriyojel sistemleri ile çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Kriyojel olarak pHEMA-Aktif Karbon kompozit kriyojel sistemleri lullanılmıştır. Sentezlenen pHEMA-Aktif Karbon kompozit kriyojelleri kullanarak sularda bulunan borun geri kazanımı için adsorpsiyonu farklı derişim ve farklı pH değerleri için incelemiştir. Sentezlenen Kriyojellerin karektarizasyon analizi için şişme deneyleri yapılmış şişme oranları %750 ve 7,5 gr H_2O/ gr kriyojel olarak hesaplanmıştır Adorpsiyon çalışmaları 50 mg/L bor derişiminde pH 6.0‘da en yüksek kapasite ile gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 8,38 mg B/gr kriyojel olarak belirlenmiştir. pH

6'dan sonra artan pH değeleriyle adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve artan pH değerleine karşın borun adsosrpsiyon veriminde düşmeler gözlemlenmiştir. pHEMA ve pHEMA–Aktif karbon kompozit kriyojellerin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Kompozit kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu için 0,1 M, 10 mL HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon çalışmaları 1 saate yakın bir sürede tamamlanmştır. Adsorspiyon-Desorpsiyon döngüsü 5 kez tekrar edilmiştir (Girgin, 2019).

Bozkurt, çalışmasında farklı nem içeriklerindeki farklı kahve telveleri kullanarak atık sulardan ağır metal giderimini incelemiştir. Yapılan deneylerde adsorban olarak kullanılan kahvenin çeşidi, adsorpsiyon süresi ve kullanılan adsorban miktarlarının etkisi incelenmiştir. Deneyler orbitel çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Kolon adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Metal parametresi olarak Cu^{+2} ve Zn^{+2} paramtreleri incelenmiştir. Adsorsban olarak 5 farklı çeşit kahve telvesi kullanılmıştır. Telvelerin nem içerikleri %60-65 aralığında değişim göstermiştir. Adsorpsiyon verimi çalkalamalı sistemde gerçekleştiğinde %5,64-8,67 arasında kalmıştır. Bu düşük verim sebebiyle çalışmalara adsorpsiyon kolonu ile devam edilmiş ve yüksek başarı sağlanmıştır. Nemli ve kuru telveler kullanılmış adasopsiyon verimi ile karşılaştırıldığında %0,62-12,80 değerleri elde edilmiştir. Kuru telve adsorpsiyon çalışmalarının verimsiz olduğu görülmüştür (Bozkurt, 2012).

Etci, çalışmasında Cd^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının beydellit ile giderimi üzerinde çalışılmıştır. Çeşitli etkenlerin adsorpsiyon üzerinde etkisi incelenmiştir. Adsorbent dozajı, sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon üzerinde etkisi incelenmiştir. Maksimum adsopsiyon verimliliği için optimum koşullar belirlenmiş, bu şartlar ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının beydellit ile giderimi için adsospsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği için çalışmalar yapılmıştır. Langmuir izoterminin bu adsorpsiyon sistemi için uygun olduğu görülmüştür. Sistem Kinetik modelleme açısından incelendiğinde her iki parametre içinde yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmüştür. Optimum adsorbetin ağırlığı 0,2 g, Optimum pH 6.0 ve optimum sıcaklığında 45°C olduğu tespit edilmiştir (Etci, 2008).

Fırat, çalışmasında atık sularda çok miktarda rastlanan Pb^{2+} ve Cu^{2+} parameterleri üzerinde çalışmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile yumurta kabuğu kullanılarak bu parametrelerin giderimi incelenmiştir. Yumurta kabuğu yüzey özellikleri açısında incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda izoterm açısından sonuçlar incelendiğinde Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon üzerinde etkisi olan pH, sıcaklık ve

başlangıç çözelti derişim değişikliği ayrı ayrı oluşturulan proseslerde incelnmiştir. Pb^{2+} ve Cu^{2+} için maksimum adsorplama miktarları sırasıyla 2,87 mg metal iyonu/g adsorban ve 2,26 mg metal iyonu/g adsorban olarak bulunmuştur. Pb^{2+} için pH 6.0 ve 20°C çalışma şartları tespit edilmiştir. Cu^{2+} için pH 10.0 ve 18,5°C olarak tespit edilmiştir (Fırat, 2007).

Aşkal çalışmasında, ağır metal parametelerinden olan Ni^{2+} iyonun sulu çözeltilerden giderimini, boyar maddeler (azo reaktif boyaları: Everzol Red [E.RED] ve katyonik bazik boya: Maxilon Red-BR-46 (M.RED) zeolit adsorbent, aktif çamur ve anaerobik çamuru biyosorbent olarak kullanılarak araştırmıştır. Başlangıç derişimi, pH, zeolit/aktif/anaerobik çamur miktarı, sıcaklık ve temas süresi değişkenlerinin adsorpsiyon/biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kinetik modellemede yalancı ikinci dereceden model ile açıklanmıştır (Aşkal, 2014).

Keleş, İnanan, Tüzmen ve Denizli, insan plazmasından Cd^{+2} iyonun uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Poli-(Hidroksi etil metakrilat) kriyojel diskleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Ardından Cibacron Blue F3GA (CB), Reactive Green 19 (RG) ve Congo Red (CR) boya ligandları disklere bağlanmıştır. Adsorpsiyon analizleri 60 dakika boyunca incelenmiştir. Sentezlenen kriyojellerin karakterizasyon analizleri Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Şişme deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi maksimum değerine pH 7.0 de poly(HEMA)-CB için 25.5 mg/g, poly(HEMA)-RG için 48 mg/g ve poly-(HEMA)-CR için 28,5 mg/g olarak hesaplanmıştır (Keleş ve diğerleri, 2015).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, HEMA, TEMED, MBAA ve APS MERCK firması aracılığı ile temin edilmiştir. Congo Red, NaCl, Na_2C0_3 katıları Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümünden temin edilmiştir.

Analizlerde kullanılan standart ağır metal çözeltileri $AlCl_3*6H_2O$ katısı kullanılarak hazırlanmıştır. pH etkisini görebilmek için hazırlanan tampon çözeltiler için kullanılan katı kimyasallar, NaOH ve HNO_3 Aso-Kosgeb Çevre Laboratuvarından temin edilmiştir. Analizlerde ultra saf su kullanılmıştır. Suyun saflaştırılmasında Direct-Q 3UV marka ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Hazırlanan pHEMA kompozit kriyojel sisteminin yüzey ve yığın yapısı Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Araştırma Enstitüsünde bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Moleküler bağ karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan ağır metal çözeltileri adsorpsiyon deneyleri öncesi ve sonrasında analiz edilmiştir. Analizler Aso-Kosgeb Çevre Laboratuvarında Variant marka ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi) cihazında analiz edilmiştir. Binder marka etüv ve behr marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

4.3. Deneysel Yöntem

Adsorpsiyon deneyleri farklı deney şartları altında tekrar edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin ne kadar süre ile yapılacağı ortam koşullarının nasıl olacağı deneysel yöntem olarak belirlenmiştir.

4.3.1. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan sentetik atık su örnekleri tampon çözeltiler içerisinde hazırlanmıştır. Kriyojellerin sentezlenmesi, belirli alüminyum derişiminde ki çözeltilerin hazırlanmasında belirli prosedürler izlenmiştir.

pH tampon çözeltilerinin hazırlanması

Tampon çözeltileri potasyum di hidrojen fosfat (KH_2PO_4) ve di potasyum hidrojen fosfat (KH_2PO_4) katılarının farklı ağırlıklar ile tartılıp saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Ağır metal standart çözeltilerinin hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan farklı derişimlerde alüminyum içeren çözeltiler $AlCl_3*6H_2O$ katı kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. 241,43 g/mol molekül ağırlığına sahip $AlCl_3*6H_2O$ içerisinde 26,96 g/mol alüminyum içermektedir.

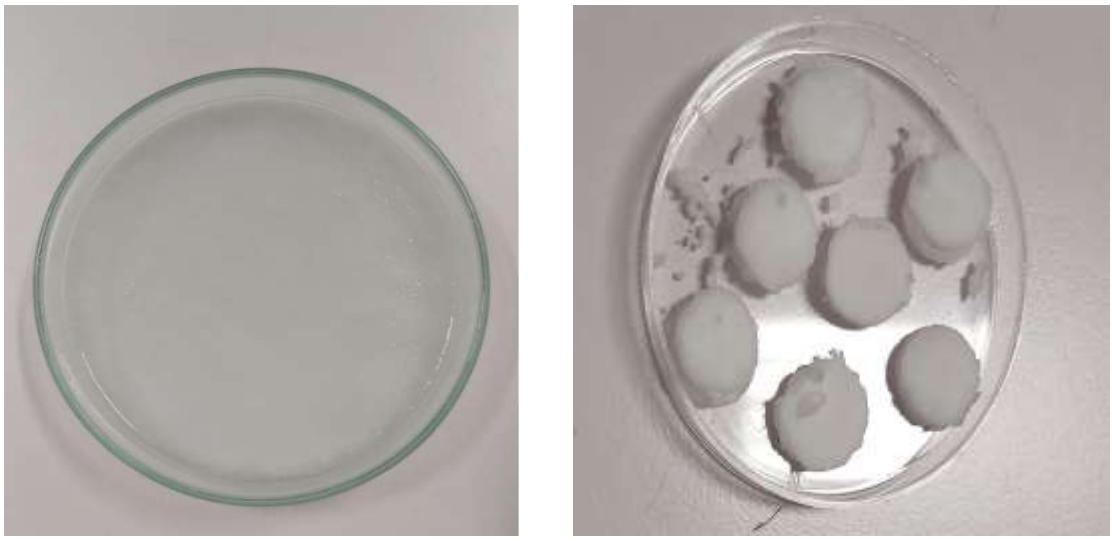
1000 mg/L derişimde alüminyum içeren çözelti hazırlamak için 8,95 g $AlCl_3*6H_2O$ tartılıp ultra saf su ile çözülmüş çözelti hacmi 1000 mL'ye tamamlanmıştır**.**

1000 mg/L çözelti kullanılarak, farklı derişimlerdeki çözeltiler seyreltilerek hazırlanmıştır.

pHEMA kriyojellerin hazırlanması

1. 1,6 mL HEMA (hidroksietil metakrilat) monomeri 5 mL saf su içerisinde manyetik karıştırıcıda homojen bir çözelti oluşana kadar çözülmüştür.
2. Çapraz bağlayıcı MBAA (N,N’ – metilen – bisakrilamid) 'dan 0,3 g alınarak 5 mL saf su içerisinde manyetik karıştırıcıda çözülmüştür.
3. Monomer ve çapraz bağlayıcı çözeltileri derişim %16 (w/v) olacak şekilde aynı beher içerisine aktarılarak yaklaşık 5 dakika süre ile karıştırılmıştır.
4. APS (amonyum persülfat) ve TEMED (N,N,N’,N’ – tetrametil etilendiamin) çifti eklenerek serbest radikal polimerleşmesi oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak 20 mg olacak şekilde eklenmiştir. Aktive edici olarak ise 20 µL TEMED eklenmiştir.

5. Hazırlanan homojen çözelti petri kabına aktarılarak dondurma işlemi için dondurucya koyulmuştur.
6. –16^{o}C ‘de 24 saat boyunca dondurucu içinde bekletilen kriyojeller dondurucudan çıkarılarak 25^{o}C getirilmiştir. 25^{o}C’de kriyojellerin içerisinde donmuş halde bulunan su eriyerek, makrogözenekli yapının oluşumunu sağlamaktadır.
7. Reaksiyona girmeyerek dışarda kalan monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için kriyojelin yüzeyi su ile yıkanmıştır.
8. Makrogözenek yapı oluşumu sağlanan kriyojeller bir perfaratör yardımıyla 1 cm çapında kesilmiştir.
9. Elde edilen membran kriyojeller, adsorpsiyon deneylerine başlamak üzere +4^{o}C‘de %0,02 sodyum azit (NaN_3) çözeltisinde saklanmıştır.



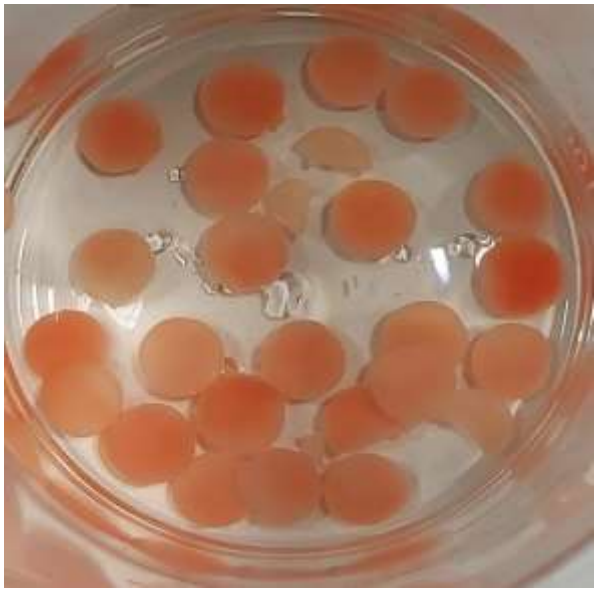
(a) (b)

Resim 4.1. Sentezlenen pHEMA kriyojel ve disklerinin görüntüsü

<u>pHEMA-Congo Red Kriyojel disklerin hazırlanması</u>

1. 0,1 g Congo Red 30 mL saf su içerisinde çözüldü.
2. pHEMA kriyojel diskler üzerine yukarıda hazırlanan çözelti eklendi 60°C’de 30 dakika çalkalandı.
3. 1,5 g NaCl eklendi. Bu çözelti 60°C’de 60 dakika daha çalkalandı.
4. 0,15 g Na_2CO_3 eklendi. Reaksiyon sıcaklığı 80°C’ye yükseltildi ve 2 saat çalkalamaya devam edildi.

5. Kriyojeller 2 litre su ve 1 M NaCl ile yıkama çözeltisi renksiz oluncaya kadar yıkanmıştır (Kasai, 1993).



Resim 4.2. pHEMA-Congo Red kriyojel diskler

4.3.2. Karakterizasyon çalışmaları

Moleküler bağ karakterizasyonu FTIR analizi

Kriyojel sisteminin moleküler bağ karakterizasyonu, yapısındaki fonksiyonel grupları, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerlerinin belirlemek amacı ile yapılmıştır. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde analizler gerçekleştirilmiştir.

Yüzey morfolojisi SEM analizi

Kriyojel sisteminin yüzey ve yığın yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Araştırma Enstitüsü Elektron Mikroskobu Laboratuvarında bulunan SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analiz edilecek kriyojel numuneleri öncesinde kurutulmuş vakum altında kaplama cihazı ile altın kaplanmıştır. SEM analizi için iletken yüzey oluşturulmuş ve analiz gerçekleştirilmiştir.

Şişme testi

Kompozit kriyojel disklerin şişme oranları distile suda belirli süre beklettirilerek belirlendi. Kriyojel disk numunesi, yıkama solüsyonu berrak olana kadar gözenekli filtre kâğıdı üzerinde yıkandı. Daha sonra etüvde 60 ºC'de sabit kütle ağırlığına kadar kurutuldu ve sabit tartıma gelene kadar (±0,0001 g hassasiyet ile) işleme devam edildi. Sabit tartıma gelen kriyojel numunesi, distile su içeren 50 mL'lik bir erlene yerleştirildi. Erlen, 2 saat süreyle sabit sıcaklıkta (25 ± 0,5°C) bir izotermal su banyosuna konuldu. Kriyojel ortamdan çıkarıldı, filtre kâğıdı ile süzüldü ve tekrar tartımı alındı. Şişme oranı ıslak ve kuru örneklerin ağırlıkları kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre %şişme oranı hesaplandı.

$$\%Şişme\ Oranı = \frac{(W_s - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (4.1)$$

W_0 = Kriyojelin ilk ağırlığı (gr)

W_S = Kriyojelin son ağırlığı (gr)

4.3.3. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon prosesi zaman taraması yapılarak incelenmiştir. Derişimi 50 mg/L alüminyum çözeltisi ile adsorpsiyon deneyleri başlatılmış ve 5, 10, 20, 40, 60 ve 90. dakikada adsorpsiyon prosesinden numuneler alınarak analiz edilmiştir.

Başlangıç derişimin etkisi, çözelti derişimleri 100 - 50 - 30 - 20 - 10 mg/L olacak şekilde 5 farklı noktada incelenmiştir. Her bir çözelti içinde pH değerleri 4.0-6.0-9.0 değerleri içinde analiz edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 25 mL'lik numune kaplarına ayrılmıştır. Farklı başlangıç alüminyum derişiminde ve pH'larda hazırlanan çözeltilerden kriyojeller eklenmeden analiz edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilere sentezlenen, kriyojellerden 1 cm çapında kesilerek 3'er adet kriyojel disk, analiz için hazırlanan çözeltilerin içerisine eklenmiştir. Bu çözeltiler 25ºC sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda 150 rpm 'de 1,5 saat süre ile karıştırılmıştır. İşlem sonunda çözeltilerden alınan örnekler ASO-KOSGEB Çevre Laboratuvarında ICP–AES cihazı ile analiz edilmiştir. Cihazda okunan intensity değerlerine göre derişimler elde edilmiştir. Derişimler sonucunda kriyojellerin ağırlığı başına adsorplanan metal iyonları miktarları ve yüzde adsorpsiyon değeri belirlenmiştir.

Sentetik atık su hazırlanarak analiz edilen, alüminyum parametresi giderimi için yapılan işlemler gerçek endüstriyel atık su içinde tekrar edilmiştir. Endüstriyel atık su numunesi ASO 1.Organize Sanayi Bölgesi bünyesinden bulunan bir fabrika çıkışından alınan örnek atık su numunesidir. Endüstriyel atık sudan alüminyum giderimi, farklı pH noktalarında kriyojellerin adsorpsiyonu için incelenmiştir. Endüstriyel atık su numunesi alındıktan sonra ICP-AES cihazında analiz edilmiş ve pH'ı ölçülmüştür. Alınan atık suyun alüminyum derişimi 88,68 mg/L, pH'ı 12.0 olarak bulunmuştur. Numuneden 25 mL alınmış içerisine 3 adet kriyojel disk eklenmiş ve 150 rpm hızında karıştırılarak 1,5 saat süreyle adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Endüstriyel atık suyun pH'ı hazırlanan 0,01 N HNO_3 çözeltisiyle ile 9.0 ve 6.0 değerlerine düşürülmüştür. Adsorpsiyon prosesi tekrar edilerek endüstriyel atık sudan alüminyum giderimin de pH'ın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası numuneler ICP-AES cihazında analiz edilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneyleri pHEMA ve pHEMA-CR kriyojelleri için tekrar edilmiştir.

Adsorpsiyon verimi hesaplaması

Adsorpiyon deneyleri farklı pH noktalarında, farklı alüminyum derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ortamdaki alüminyum iyonlarının derişimi adsorpsiyon verimini hesaplamak için kullanılır. Yüzde adsorpsiyon verimi Eş. 6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon Verimi \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} * 100 \qquad (4.2)$$

C_e = Çözeltide kalan metal Derişim miktarı (mg/L)
C_0 = Başlangıç derişim miktarı (mg/L)

Birim adsorban üzerine adsorbe edilen madde miktarı olarak hesapla Eş. 7 kullanılarak yapılmaktadır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_{çöz}}{W_s} \qquad (4.3)$$

q_e = Birim adsorban üzerinden adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_e = Çözeltide kalan metal iyon derişimi (mg/L)
C_0 = Başlangıç derişim miktarı (mg/L)
W_s = Adsorban madde miktarı (g)
$V_{çöz}$ = Çözelti hacmi (L)

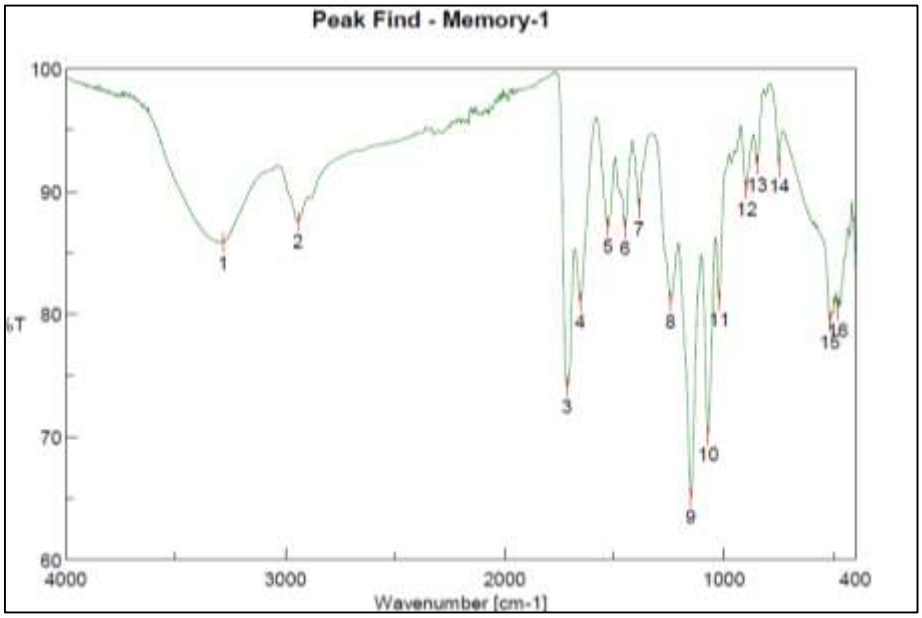
5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Sentezlenen Kriyojellerin Moleküler bağlanması ve yüzey morfolojisi incelenerek karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Alınan sonuçlar değerlendirildiğinde uygun spektrum ve görüntüler elde edilmiştir. Şişme testi gerçekleştirilerek kriyojellerin yüzde şişme oranları da belirlenmiştir.

5.1.1. pHEMA kriyojel FTIR analiz sonuçları

pHEMA kriyojelleri yaklaşık 3432 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşim spektrumu, 1717 cm^{-1} 'de C=O titreşimi, 2930 ve 2886 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimleri için spektrum pikleri gösterirler (Keleş ve diğerleri, 2015). Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen pHEMA kriyojelleri için aynı titreşim spektrumları 3284, 1715 ve 2943 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. pHEMA kriyojellerin yapısında bulunan kimyasal bağ yapılarını bize göstermiştir.



Şekil 5.1. pHEMA FTIR spektrumu

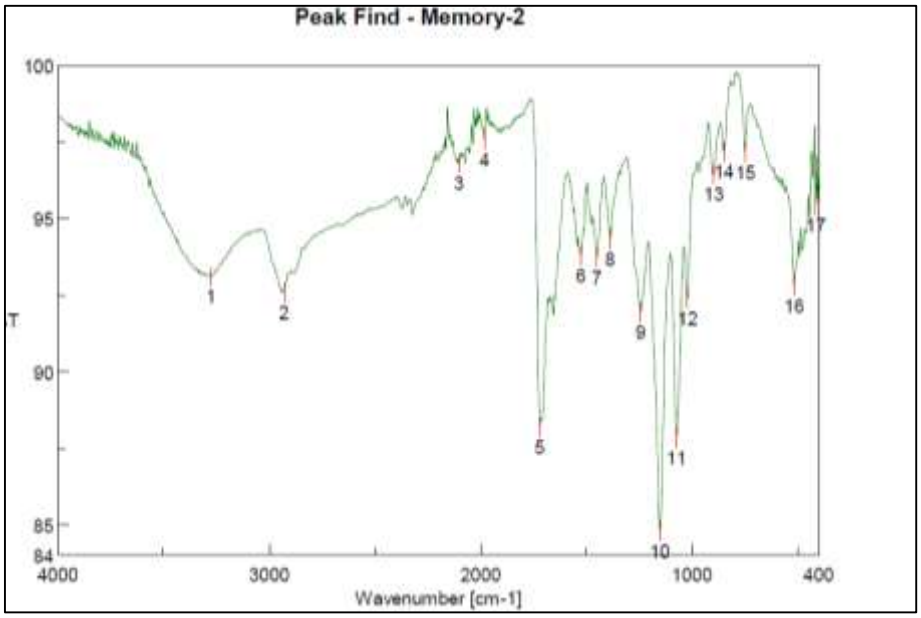
[Result of Peak Picking]

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3284.18	85.7984	2	2942.84	87.4917
3	1715.37	74.0846	4	1654.62	80.9857
5	1528.31	87.0974	6	1450.21	86.9493
7	1386.57	88.6145	8	1241.93	81.0258
9	1150.33	65.0785	10	1072.23	70.1672
11	1022.09	81.1205	12	896.737	90.138
13	848.525	92.1322	14	748.245	92.0183
15	516.829	79.2903	16	481.153	80.2971

Şekil 5.2. pHEMA spektrumu intensity değerleri

5.1.2. pHEMA-CR kriyojel FTIR analiz sonuçları

Boyalar ligand olarak bağlandığı pHEMA kriyojellerinde titreşim spektrumları 1055 cm^{-1} ve 1075 cm^{-1} aralığında yer alır. Bu aralıktaki gerilme titreşimleri –S=O ve $–SO_3H$ gerilme titreşimlerine karşılık gelir. pHEMA-CR kriyojelleri ile yapılan FTIR analizlerinde 1073 ve 1151 cm^{-1} değerlerinde titreşim spektrumları görülmüştür. bu spektrumlar bize boya ligandlarının kriyojeller ile bağlandığı bölümleri göstermektedir.



Şekil 5.3. pHEMA-CR FITR spektrumu

[Result of Peak Picking]

No.	Position	Intensity	No.	Position	Intensity
1	3274.54	93.0901	2	2930.31	92.567
3	2101.06	96.783	4	1981.5	97.5544
5	1718.26	88.1709	6	1526.38	93.778
7	1449.24	93.7231	8	1386.57	94.3162
9	1241.93	91.9451	10	1151.29	84.7642
11	1073.19	87.8275	12	1022.09	92.3659
13	896.737	96.4273	14	849.49	97.1744
15	748.245	97.1334	16	516.829	92.7735
17	413.656	95.4358			

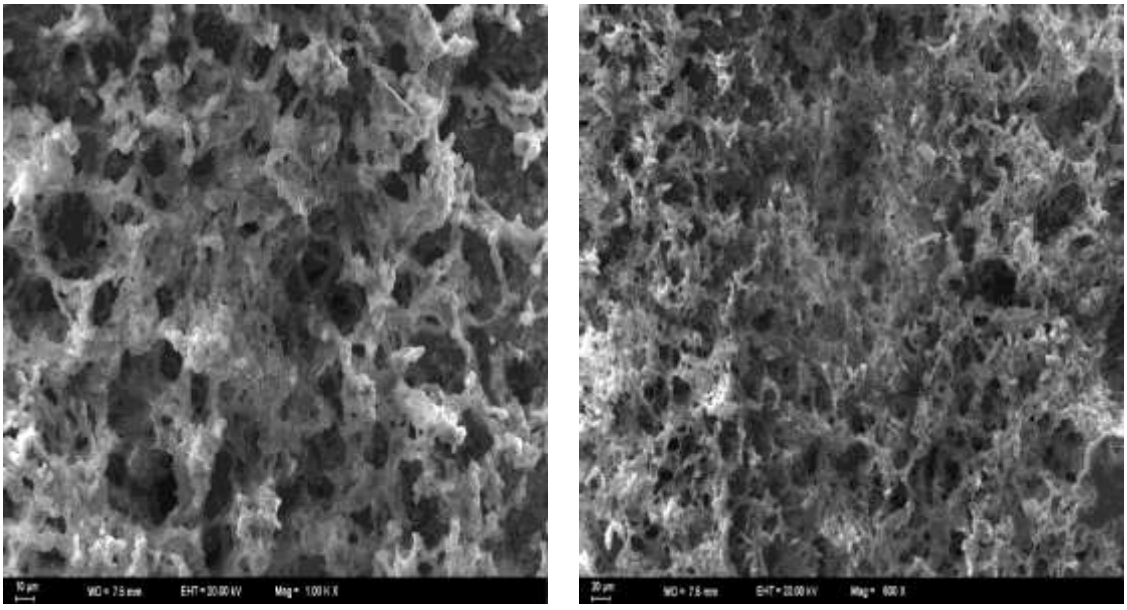
Şekil 5.4. pHEMA-CR spektrumu intensity değerleri

5.2. SEM Analiz Sonuçları

pHEMA ve pHEMA-Congo Red kriyojellerin yüzey morfolojisi ve yığın yapısı SEM analizleri yapılarak incelenmiştir.

5.2.1. pHEMA kriyojel SEM analiz sonuçları

pHEMA kriyojeller ile yapılan SEM analizleri sonucunda 10-100 µm arasında gözenekler görülmüştür. Bu gözenekli yapı kriyojeller üzerinde homojen dağılım göstermiştir.

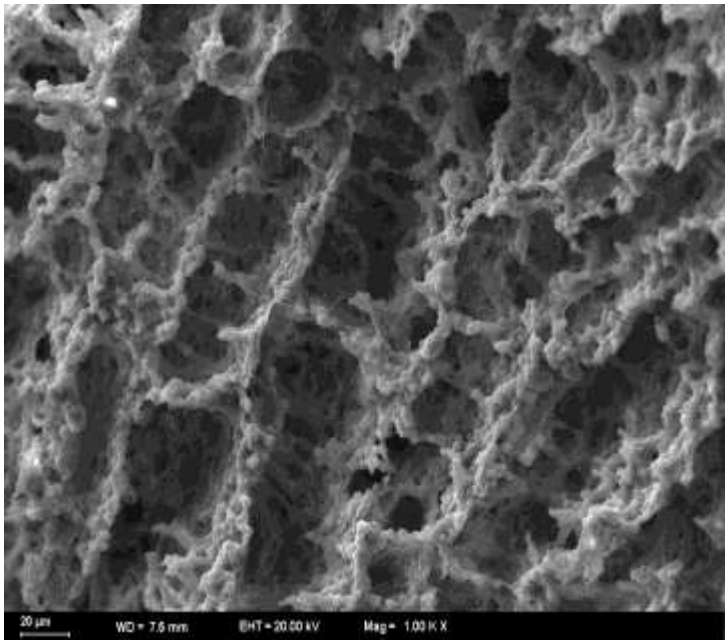


(a) (b)

Şekil 5.5. pHEMA kriyojel SEM görüntüleri

5.2.2. pHEMA-CR kriyojel SEM analiz sonuçları

pHEMA-CR kriyojeller ile yapılan SEM analizleri sonucunda 10-100 µm arasında gözenekler görülmüştür. Bu gözenekli yapı kriyojeller üzerinde homojen dağılım göstermiştir. Gözlemlenen bağıl akış kanalları ve süper makro gözenekli yapı metal iyonlarının yapıya kolay difüzyonunu sağlar. Metal iyonları ile kriyojeller arası etili bir etkileşim gözlemlenir.



Şekil 5.6. pHEMA CR kriyojel SEM görüntüsü

5.3. Şişme Deneyi Analiz Sonuçları

Kriyojel disklere şişme deneyi için belirlenen prosedür uygulandı ve Eş. 5 kullanılarak % şişme sonuçları hesaplandı.

5.3.1. pHEMA kriyojel diskler için şişme testi hesabı

W_0 = 0,0842 gr

W_S = 0,6904 gr

$\%Şişme\ Oranı = \frac{(0{,}6904 - 0{,}0842)}{0{,}0842} \times 100 = 719{,}95$

pHEMA kriyojel şişme oranı = %720

5.3.2. pHEMA-Congo Red kriyojel diskler

W_0 = 0,0890 gr

W_S = 0,6240 gr

$\%Şişme\ Oranı = \frac{(0,6240 - 0,0890)}{0,0890} \times 100 = 622,47$

pHEMA-CR kriyojel şişme oranı = %622

Kriyojellerin sentez aşamasında dondurulan kriyojellerin yapısının oluşumu sırasında buz kristali yapılar meydana gelmiştir. Dondurma işleminden sonra 25°C'ye getirilen kriyojellerin yapısında tekrar çözünmeler başlamış bu çözünmeler makro gözenek yapıların oluşumunu sağlamıştır.

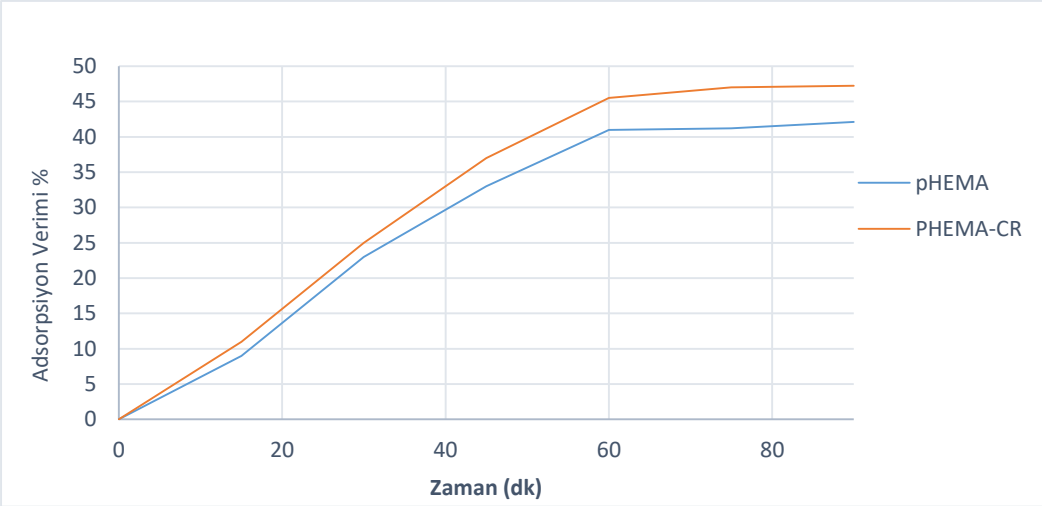
Sentezlenen kriyojellerin gözenek boyutları 10-100 μm arasındadır. Meydana gelen bu gözenekli yapıların şekilleri ve büyüklükleri donma işlemi sırasında meydana gelen yapıların özelliklerine göre değişim göstermektedir. Oluşan bu gözenekli yapı sayesinde alüminyum kriyojellerin içine daha kolay difüzlenmiş ve adsorspiyon verimli bir şekilde gerçekleşmiştir.

5.4. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce pHEMA ve pHEMA-CR kriyojeller ile 50 mg/L alüminyum derişiminde pH 6.0'da zaman taraması yapıldı. Optimum adsorpsiyon süresi belirlendikten sonra farklı pH'lar ve farklı alüminyum derişimleri için deneyler tekrar edildi. Sentetik ve endüstriyel atık sular ile deneyler yapıldı.

5.4.1. Zamanın alüminyum adsorpsiyonu üzerine etkisi

Adsorpsiyon deneyleri için optimum süreyi belirlemek amacıyla zaman taraması yapılmıştır. 90 dakika adsorsiyon süresi pHEMA ve pHEMA-CR kriyojelleri için optimum süre olarak belirlenmiştir. 90 dakikadan sonra sistemin doygunluğa ulaştığı ve çözeltideki alüminyum derişiminde değişim olmağı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7. Zaman ile adsorpsiyon verimin değişimi

5.4.2. pHEMA kriyojel ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçları

Alüminyum derişiminin, yüzde adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için 10, 20, 30, 50, 100 mg/L başlangıç alüminyum derişim değerlerinde hazırlanan tampon çözeltiler ile çalışılmıştır. Hazırlanan tampon çözelti pH ları 4.0, 6.0 ve 9.0'dur. Deneysel çalışmalar 25°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Her bir pH değeri için deneyler tekrarlı olarak yapılmıştır. Analizler numune hacimleri 25 mL alınarak yapılmıştır.

Çizelge 5.1. pH 4.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
10,20	9,05	11,27
21,30	17,50	17,84
30,05	23,80	20,80
49,60	40,74	17,86
101,05	69,35	31,37

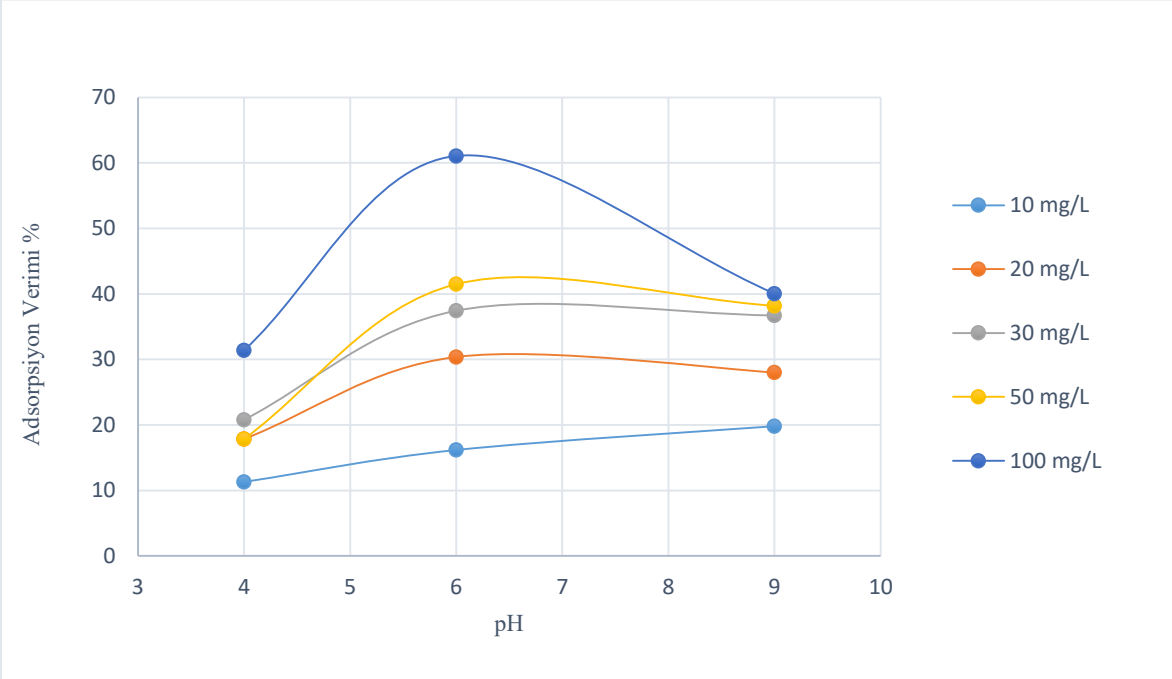
Çizelge 5.2. pH 6.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
10,08	8,45	16,17
22,40	15,60	30,36
31,00	19,40	37,42
48,70	28,50	41,48
99,90	38,90	61,06

Çizelge 5.3. pH 9.0 için pHEMA adsorpsiyon verimi sonuçları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
11,10	8,90	19,82
22,50	16,20	28,00
31,20	19,75	36,70
50,15	35,05	30,11
101,00	60,55	40,05

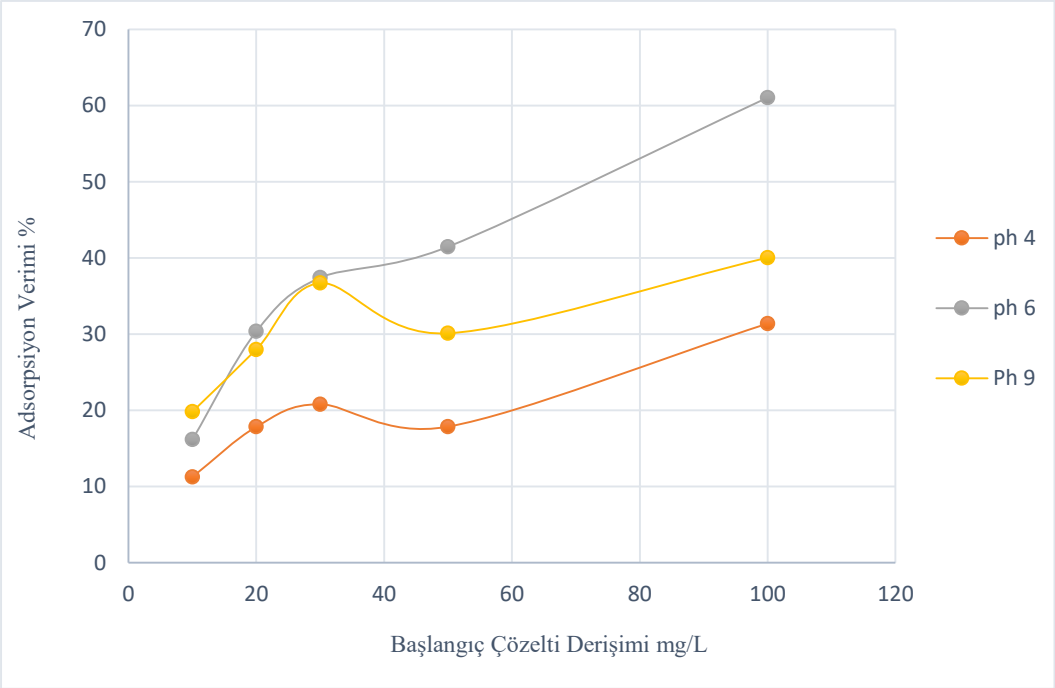
Şekil 5.8'deki gibi sonuçlar gözlemlenmiştir. En yüksek alüminyum derişiminde 100 mg/L'de en yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 5.8. pHEMA kriyojel % adsorpsiyon veriminin başlangıç alüminyum derişimine göre değişimi

pH 6.0' da 100 mg/L derişim ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarını Eş. 6. kullanılarak %61 olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği çözeltilerdeki pH değerinin değişiminin adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelenmiştir. Deneyler pH 4.0, 6.0 ve 9.0 noktalarında ve başlangıç 10 ile 100 mg/L alüminyum içeren tampon çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9'da verilmiştir.



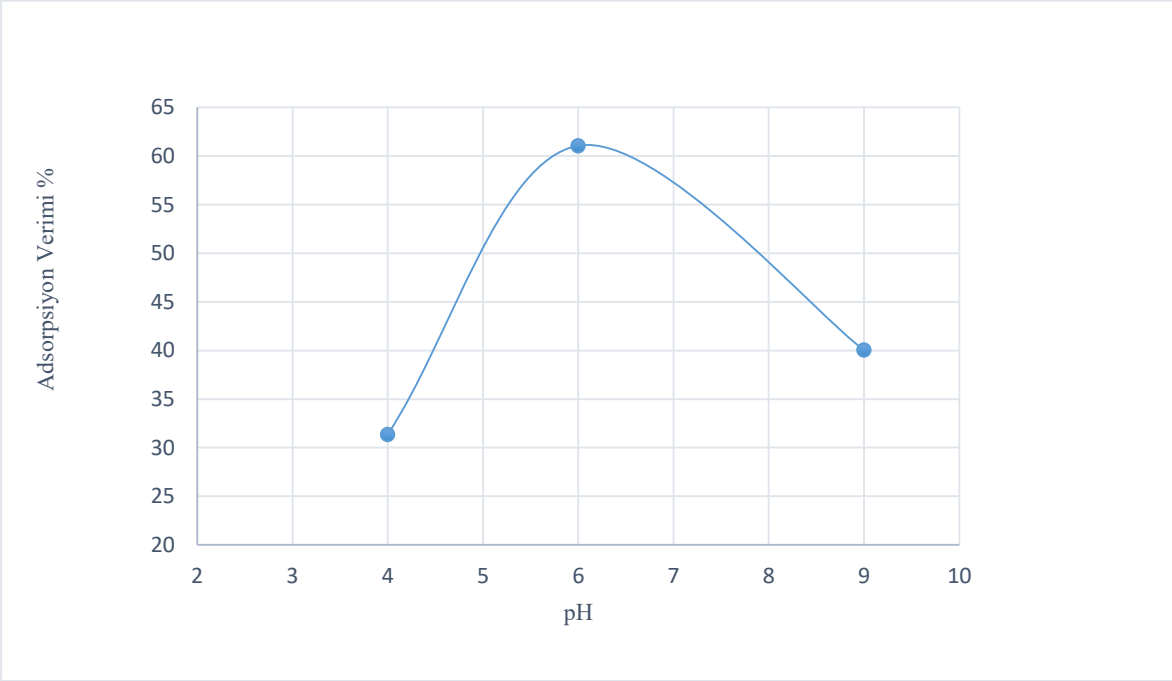
Şekil 5.9. pHEMA kriyojel % adsorpsiyon veriminin pH'a göre değişimi

Sonuçlar incelendiğinde düşük pH değerlerinde yani asidik ortamlarda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmüştür. Kriyojellerin dejenerasyonunda asitlerin kullanılması dejenerasyonda sonra kriyojelleri tekrar kullanılabilecek olması kriyojellerin gözenekleri içiresinde hapsettiği alüminyum iyonlarını serbest bırakması bu sonuçları öngörebilmeyi sağlamıştır. pH 6.0'da gerçekleştirilen çalışmalarda verimin maksimum seviyelere ulaştığı görülmüştür. Kullanılan çözeltilerde pH değeri arttıkça alüminyum giderimi verimliliğinde düşüşler gözlenmiştir.

Hazırlanmış tampon çözeltiler ile yapılan deneylerin sonucunda pH'a bağlı olarak adsorbatın yüzey özellikleri ve ortamın iyonik yükü farklılıklar göstermiştir. Kuvvetli asidik ortamlarda H^+ iyonu derişimi fazla bulunmaktadır. Pozitif yüke sahip alüminyum iyonlarının da yüzeye tutunma ihtimali bu sebeple azalmaktadır (Girgin,2019).

Çizelge 5.4. 100 mg/L derişim için farklı pH değerleri için yüzde alüminyum adsorpsiyon değerleri

Derişim (mg/L)	pH	Adsorpsiyon Verimi (%)
100	4.0	31,37
100	6.0	61,06
100	9.0	40,05



Şekil 5.10. 100 mg/L derişimde farklı pH değerleri için yüzde alüminyum adsorpsiyon grafiği

pHEMA kriyojeller için 100 mg/L ve pH 6.0'da adsorpsiyon verimliliği en yüksek değerine ulaşmıştır.

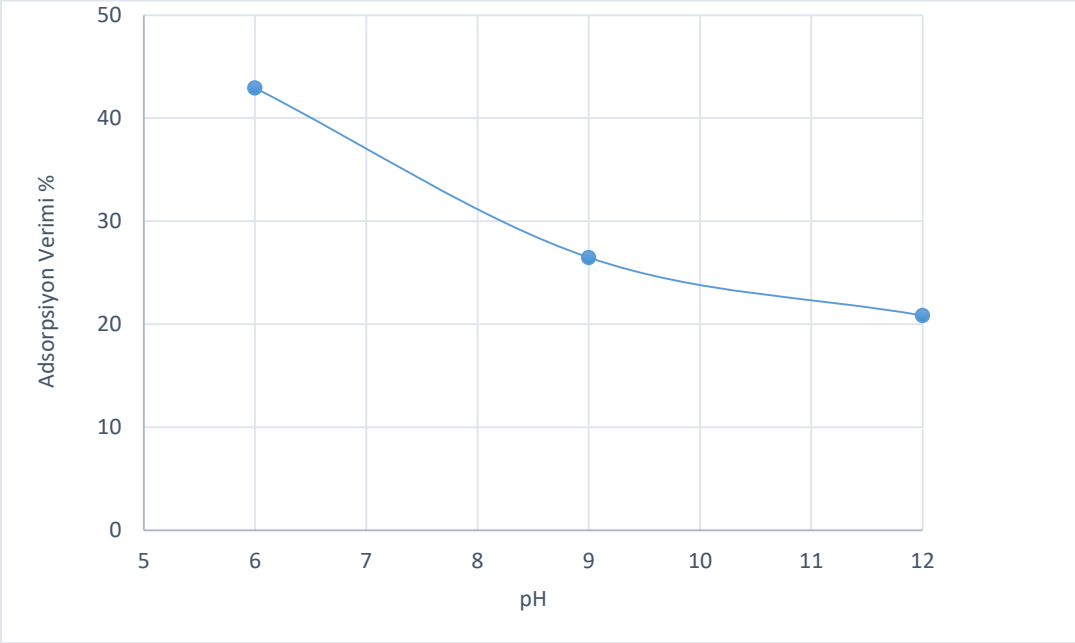
Adsorpsiyon deneyleri farklı derişimlerde $AlCl_3{*}6H_2O$ katısından hazırlanarak incelenmiştir. Aynı deneyler endüstriyel atık su ile tekrar edilmiştir. ASO 1.Organize Sanayi Bölgesi bünyesinde hizmet veren bir alüminyum işleme fabrikasından, deşarja verilmeden önce çıkan atık sudan bir numune alınmıştır. Alınan numunenin pH'ı 11.80 olarak ölçülmüştür. Bu atık su numunesi ile yapılan analiz sonucunda alüminyum derişimi 88,68 ppm olarak bulunmuştur.

Endüstriyel atık su üzerinde de farklı pH'lar için alüminyum giderimi incelenmiştir. Numunenin pH'ı oldukça yüksek olduğu için çözeltiye herhangi bir müdahale yapılmadan pHEMA kriyojelleri ile muamele edilmiştir. 25°C 200 rpm karıştırma hızında 1,5 saat boyunca numune kriyojel ile temas ettirilmiştir. Bunun sonucunda çözeltideki alüminyum Derişiminin 70,20'ye düştüğü gözlenmiştir. Adsorpsiyon yüzde verimi pHEMA kriyojel için %21 olarak elde edilmiştir.

Sentetik atık su ile yapılan çalışmalardan daha düşük bir verim elde edilmiştir. Bunun sebebi ham atık suyun sahip olduğu pH değerinin çok yüksek olması olarak değerlendirilebilir. Sentetik atık sularda da aynı şekilde artan pH değerlerine karşı düşen adsorpsiyon verimleri gözlenmiştir. pH 6.0 ve 9.0 için analiz tekrar edilmiştir.

Çizelge 5.5. Endüstriyel atık suda farklı pH değerleri için yüzde adsorpsiyon verimleri (pHEMA)

pH	Adsorpsiyon sonrası Alüminyum Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
6.0	50,60	42,94
9.0	65,20	26,48
12.0	70,20	20,84



Şekil 5.11. Farklı pH değerleri için endüstriyel atık suda alüminyum adsorpsiyon verimi

Sentetik atık suda olduğu gibi pH 6.0‘da verim daha yüksek gerçekleşmiştir. pH 6.0, 9.0, 12.0 için endüstriyel atık sudan alüminyum giderimi sırasıyla %43, 26 ve 21 olarak gerçekleşmiştir.

5.4.3. pHEMA-Congo Red kriyojelleri ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçları

Alüminyum derişiminin, yüzde adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için 10, 20, 30, 50, 100 mg/L başlangıç alüminyum derişim değerlerinde hazırlanan tampon çözeltiler ile çalışılmıştır. Hazırlanan tampon çözelti pH ları 4.0, 6.0 ve 9.0’dur. Deneysel çalışmalar 25°C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Her bir pH değeri için deneyler tekrarlı olarak yapılmıştır. Analizler numune hacimleri 25 mL alınarak yapılmıştır.

Çizelge 5.6. pH 4.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
10,20	8,5	16,67
22,04	16,22	21,30
30,05	23,34	22,33
53,69	39,45	26,52
95,71	55,59	41,92

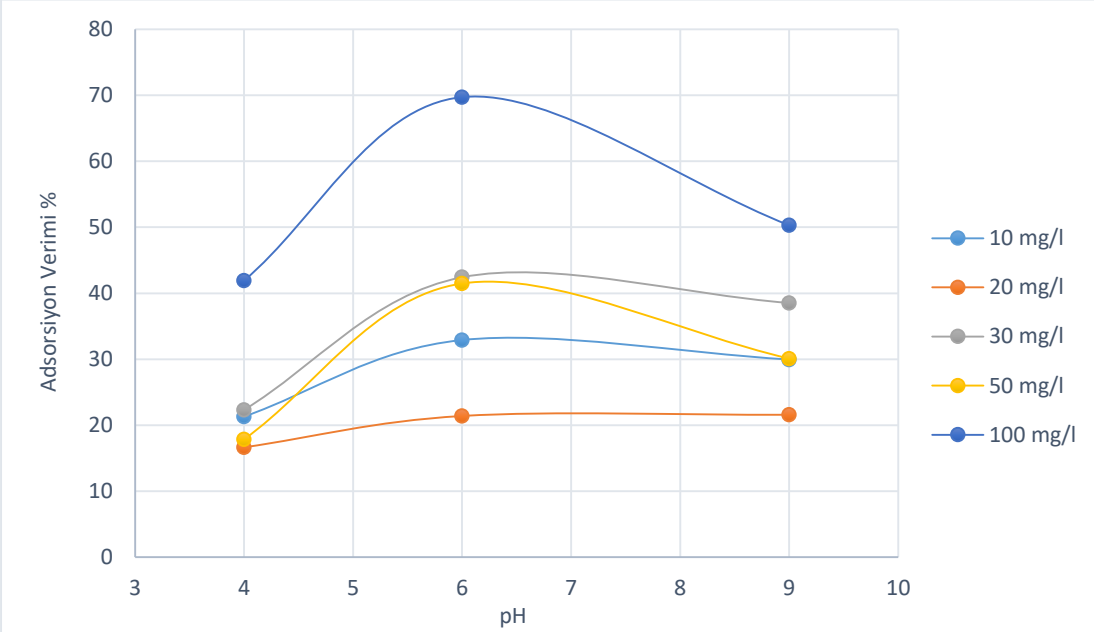
Çizelge 5.7. pH 6.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon Sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
9,80	7,70	21,43
20,45	13,72	32,91
30,40	17,50	42,43
48,75	25,80	47,08
99,85	30,25	69,70

Çizelge 5.8. pH 9.0 pHEMA-Congo Red için adsorpsiyon sonuçları

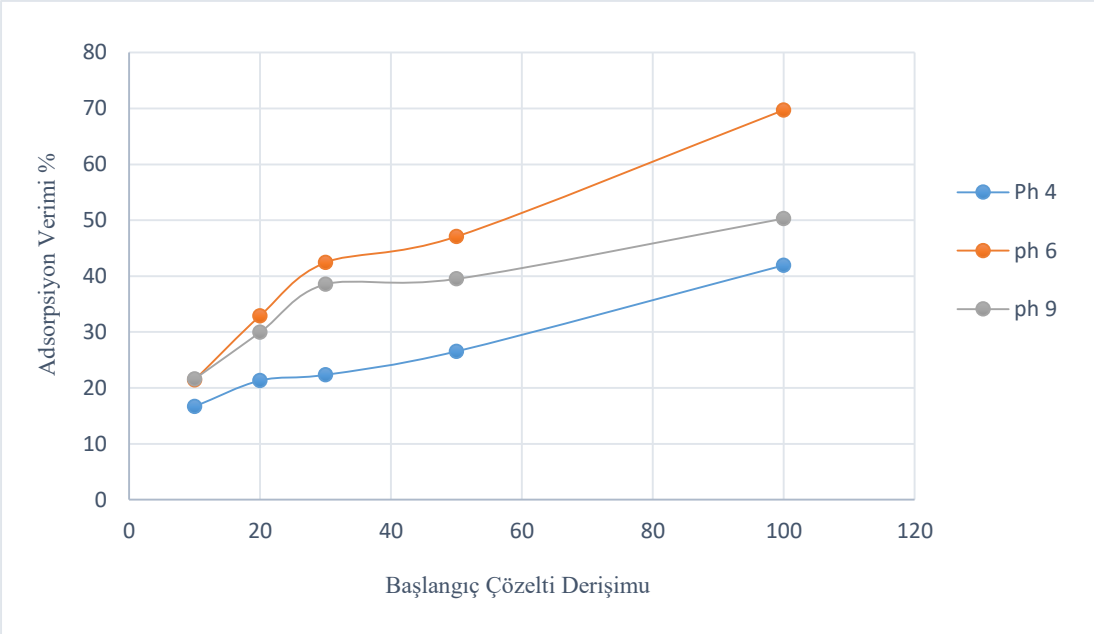
Başlangıç Derişimi (mg/L)	Adsorpsiyon sonrası Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
11,8	9,25	21,61
21,7	15,2	29,95
31,4	19,3	38,54
50,75	30,7	39,51
100,9	50,15	50,30

pHEMA-Congo Red kriyojelleri ile farklı derişim değerlerinde yapılan deneylerde en yüksek alüminyum adsorpsiyon verimi 100 mg/L'de gerçekleşmiştir.



Şekil 5.12. pHEMA-CR kriyojel % adsorpsiyon veriminin başlangıç alüminyum derişimine göre değişimi

pHEMA-Congo Red kriyojeller ile yapılan çalışmalarda pH 6.0 'da ve 100 mg/L alüminyum derişiminde adsorpsiyon verimi en yüksek değerde gerçekleşmiştir. pHEMA-Congo Red ile yapılan adsorpsiyon deneylerini tümünde adsorpsiyon verimi pHEMA kriyojellere göre artış göstermiştir. En yüksek verimin gerçekleştiği deney şartlarında verim %61'den %70 değerine yükselmiştir. Sisteme eklenilen ligand adsorpsiyon verimliliğinde artışa sebep olmuştur.

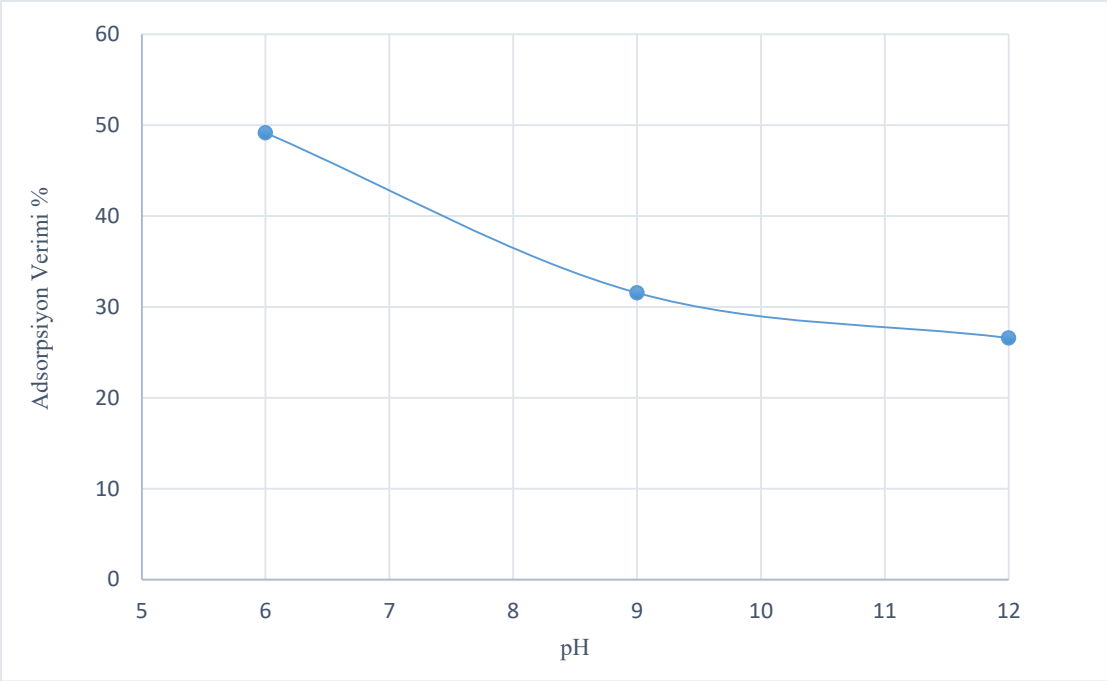


Şekil 5.13. pHEMA-CR kriyojel % adsorpsiyon veriminin pH'a göre değişimi

Endüstriyel atık su üzerinde pHEMA-CR kriyojellerin giderim performansları incelenmiştir. Analizlerde pHEMA kriyojelleri ile aynı atık su kullanılmıştır. 25°C 150 rpm karıştırma hızında 1,5 saat boyunca numune kriyojel ile temas ettirilmiştir. Bunun sonucunda çözeltideki alüminyum derişiminin 88,28 mg/L'den 65,10 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon yüzde verimi pHEMA-CR kriyojel için %27 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 5.9. Endüstriyel atık suda farklı pH değerleri için adsorpsiyon verimleri (pHEMA-CR)

pH	Adsorpsiyon sonrası Alüminyum Derişim (mg/L)	Adsorpsiyon Verimi (%)
6.0	45,10	49,14
9.0	60,70	31,55
12.0	65,10	26,58



Şekil 5.14. Farklı pH değerleri için endüstriyel atık suda alüminyum adsorpsiyon verimi

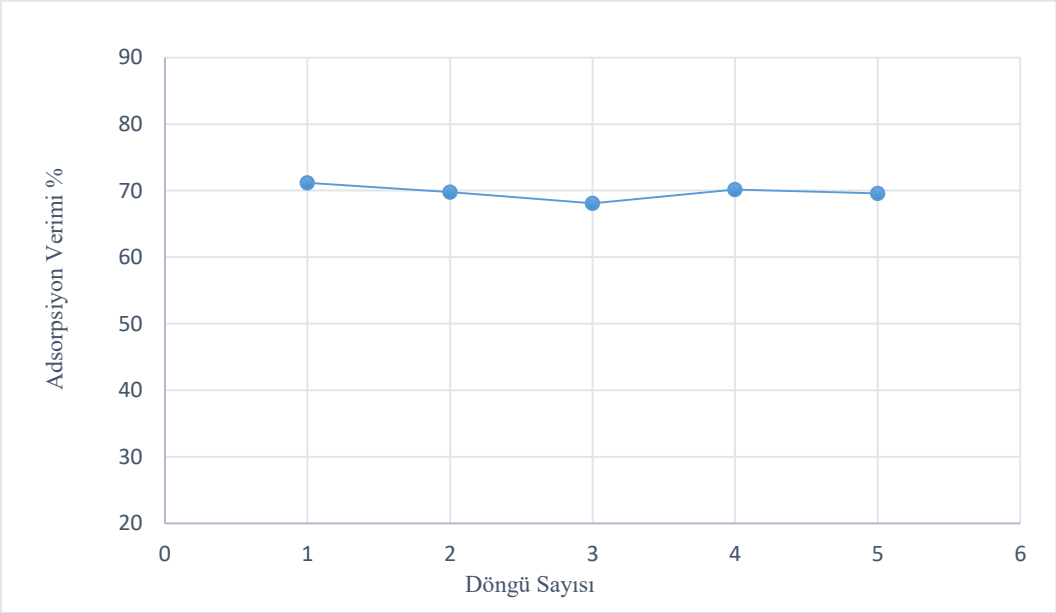
Sentetik atık su ile yapılan çalışmalardan daha düşük bir verim elde edilmiştir. Bunun sebebi ham atık suyun sahip olduğu pH değerinin çok yüksek olması olarak değerlendirilebilir. Sentetik atık sularda da aynı şekilde artan pH değerlerine karşı düşen adsorpsiyon verimleri gözlenmiştir. pH 6.0 ve 9.0 için analiz tekrar edilmiştir.

Endüstriyel atık sular içerisinde birçok kirletici parametre bulundurur. Çeşitli engellemeler ve girişimler sebebiyle analiz edilmek istenen parametre değerlerinde sapmalar gözlemlenebilir. Kimyasal oksijen ihtiyacı parametresinde klor engelleyici olarak bulunurken, ağır metal analizlerinde ise metal iyonlar girişim yaparak birbirleri gibi davranabilirler.

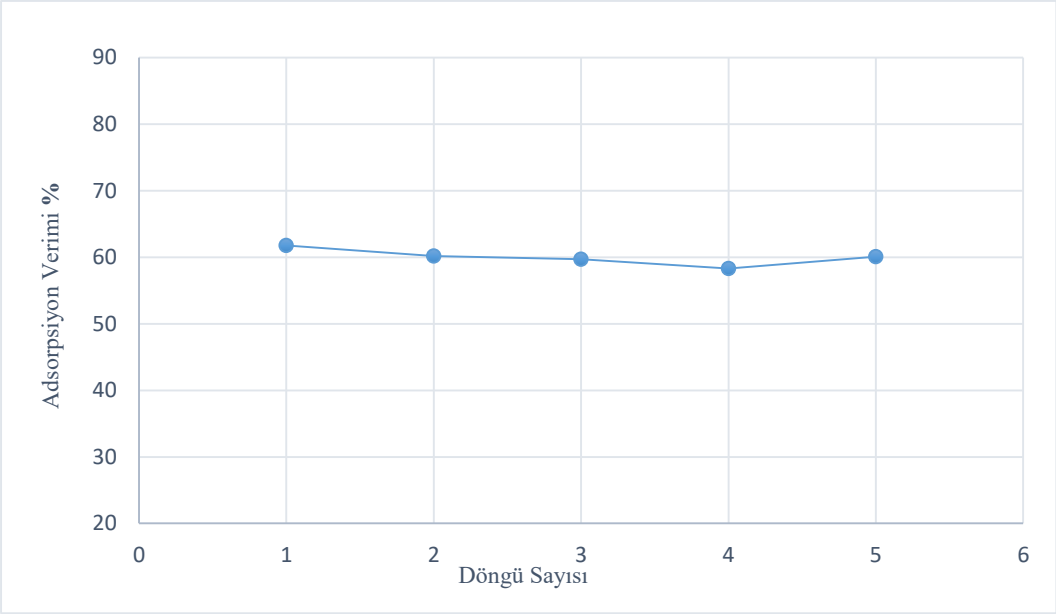
Bu çalışmada kriyojellerin yüzeyine alüminyum iyonu tutulması amaçlanmıştır, endüstriyel atık suların içerdikleri kirletici parametreleri çok çeşitli olması sebebiyle kriyojeller farklı kirletici parametreleri de yüzeylerinde tutabilirler. Kriyojeller atık suda farklı kirlilik kaynaklarını da adsorbe ederek giderebilirler. Bu da kriyojellerin sadece alüminyum iyonu bulunan bir ortamdaki adsorpsiyon kapasitesinde düşüşlere sebep olur.

5.4.4. pHEMA ve pHEMA-Congo Red kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu

pHEMA kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu için 0,1 M 10 mL HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemi 60 dakika süreyle yapılmıştır. Literatür çalışmaların 5 adsorpsiyon döngüsünden sonra sonuçlarda önemli bir değişiklik olmaması sebebiyle 5 döngü için desorpsiyon işlemi tekrarlanmıştır. Nitrik asitle çözeltisinde kalan kriyojeller daha sonra 1 N 50 mL NaOH çözeltisinde yıkanmıştır. Kriyojeller en son saf su ile yıkanmış ve yeniden kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.15. pHEMA-CR kriyojelleri için adsorpsiyon veriminin rejenerasyon döngü sayısı ile değişimi



Şekil 5.16. pHEMA kriyojelleri için adsorpsiyon veriminin rejenerasyon döngü sayısı ile değişimi

Adsorpsiyon verimin %60-70 değerleri arasında değişen analiz koşulları ile rejenerasyon işleminin yapıldığı kriyojeller tekrar kullanıldığında, adsorpsiyon verimin yine aynı yüzdelerde gerçekleştiği görülmüştür. Bu sonuçlar sistemin geri kullanılabilirliği açısından elverişli olduğunu göstermektedir.

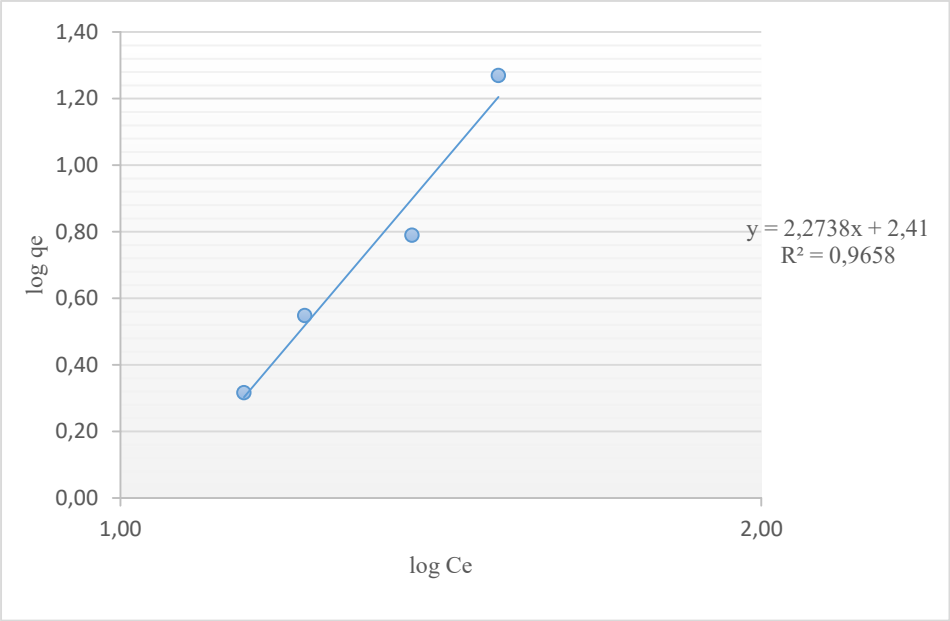
5.5. Adsorpsiyon İzotermlerinin Değerlendirilmesi

Sentetik atık su için gerçekleştirilen pHEMA-CR ile yapılan adsorpsiyon analizlerin sonucunda pH 6.0 ve 100 mg/L ‘de en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Bu sebeple adsorpsiyon izoterm incelemesi de bu analizler için yapılmıştır.

Çizelge 5.10. Freundlich izotermi için kullanılacak veriler

C_o	C_e	C_0-C_e	q_e	log C_e	log q_e
10,08	8,45	1,63	0,50	0,93	0,30
22,40	15,60	6,80	2,07	1,19	0,32
31,00	19,40	11,60	3,54	1,29	0,55
48,70	28,50	20,20	6,16	1,45	0,79
99,90	38,90	61,00	18,60	1,59	1,27

Çizelge 5.10’daki veriler kullanılarak log q_e’ye karşılık log C_e grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.17. Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Elde edilen grafikten 1/n değeri 2,2738 olarak bulunmuştur, n değeri ise 0,44 olarak hesaplanır. n<1 olması sebebiyle çalışılan adsorpsiyon prosesinin incelemesinin freundlich izotermine uygun olduğu söylenebilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yaptığımız çalışmalarda pHEMA ve pHEMA-CR kriyojelleri sentezlenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kriyojellerin FTIR, SEM analizleri gerçekleştirilmiş şişme deneyine tabi tutulmuş ve şişme oranları belirlenmiştir. Kriyojellerin moleküler bağlanma yapıları ve yüzey morfolojileri belirlendikten sonra adsorpsiyon deney çalışmalarına başlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında sentetik ve gerçek endüstriyel atık su ile çalışmalar yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörlerden başlangıç derişimi ve pH'ın etkisi incelenmiştir.

pHEMA ve pHEMA-CR kriyojelleri karakterizasyon çalışmaları için şişme testine tabi tutulmuştur. Etüvde 60°C'de kurutulup sabit tartıma getirilmiş daha sonra saf suyun içinde 24 saat bekletilmiştir. pHEMA kriyojelin şişme oranı %720 pHEMA-CR şişme oranı %622 olarak bulunmuştur. Karakterizasyon çalışmalarından SEM analizi Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Araştırma Enstitüsünde yapılmıştır. Kriyojellerin gözenek boyutlarının 10–100 μm arasında olduğu görülmüştür. FTIR analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda beklenilen spektrumlar gözlenmiştir.

Sentetik atık sular, $AlCl_3*6H_2O$ katısından ultra saf suyla 10, 20, 30, 50 ve 100 mg/L derişimlerinde hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler ICP-AES cihazında analiz edilerek derişimleri belirlenmiştir. Her bir derişim için 3 farklı pH noktasında adsorpsiyon işlemi tekrar edilmiştir. pH 4.0, 6.0, 9.0 değerleri için her bir derişimde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Adsorpsiyon süresi belirlenmesi amacı ile 50 mg/L alüminyum derişiminde ve pH 6.0'da pHEMA ve pHEMA-CR kriyojeller için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 60 dakika sonunda sistemin doygunluğa ulaştığı ve 90 dakika sonunda alüminyum derişiminde bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan tüm adsorpsiyon deneylerinde, deney süresi 90 dakika olacak şekilde belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkisi olan pH'ın değişimi incelendiğinde pH 4.0 olduğu ortamlarda adsorpsiyon veriminin düştüğü, nötr ortamlarda en yüksek değerine ulaştığı bazik ortamlarda verimin tekrar düştüğü görülmüştür.

Başlangıç alüminyum derişiminin değişiminin, adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, yüksek alüminyum derişimlerinde adsorpsiyon veriminin yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. 100 mg/L alüminyum derişiminde yapılan adsorpsiyon deneylerinde pHEMA ve pHEMA-CR kriyojelleri için en yüksek adsorspsiyon verimleri elde edilmiştir.

pH 6.0 ve 100 mg/L alüminyum derişiminde yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon verimi pHEMA kriyojelleri için %61 pHEMA-CR kriyojelleri için %70 olarak hesaplanmıştır.

Endüstriyel atık su için gerçek atık su örneği kullanılmıştır. Endüstriyel atık suyun başlangıç derişimi 88.28 mg/L olarak analiz edilmiştir. pH etkisini incelemek için endüstriyel atık suyun çözeltileri tampon çözeltide hazırlanamamıştır. Alınan numunenin pH 12.0 olarak ölçülmüş ve pH 12.0 den başlayarak 9.0 ve 6.0 değerlerine getirilerek adsorpsiyon işlemi tekrar edilmiştir. Endüstriyel atık suyun pH değeri asit çözeltisi kullanılarak indirilmiştir. Sentetik atık suyla yapılan analizlerde asidik ortamda adsorpsiyon veriminin düşük olması sebebiyle pH 6.0'ya çekilmiştir.

Endüstriyel atık suyla yapılan analizlerde en yüksek verim pH 6.0 değerinde gerçekleşmiştir. pH 6.0 'da pHEMA kriyojelleri için adsorpsiyon verimi %43, pHEMA-CR kriyojelleri için %49 olarak hesaplanmıştır.

Endüstriyel atık sular kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde sentetik atık suya göre daha düşük verim elde edilmiştir. Bunun sebebi atık suyun ham halinin sahip olduğu pH değeri ve pH değerini 6'ya çekmek için kullanılan asit çözeltisi olduğu düşünülebilir. Bir diğer sebep olarak, atık suların çeşitli kirleticileri içerisinde barındırması ve bu kirleticilerin adsorpsiyon prosesini etkilemesi olarak gösterilebilir. Bu kirlilikler analiz sırasında girişime sebep olabileceği için analiz sonuçlarında farklılaşmalar olabilmektedir.

Kriyojellerin tekrar kullanılabilmesi, hem çevre kirliliği hem de kullanılan kimyasalların azaltılması açısından önemlidir. Bu sebeple kriyojellerin rejenerasyonu incelenmiş adsorpsiyon için kullanılan kriyojellerin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Döngü sayısı 5 olarak belirlenmiş ve 5 döngü için rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır. 50 mg/L derişim için tekrar kullanabilir hale getirilen kriyojeller kullanılmıştır. pHEMA ve pHEMA-CR kriyojellerde hesaplanan adsorpsiyon verim değerleri değişmemiştir. Tekrarlanan adsorpsiyon deneyleri %60-70arasında gerçekleşmiştir.

Sentezlenen kriyojellerin alüminyum ağır metal parametresinin giderimi için uygun olduğu görülmüştür. Laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen deney ve analizlerin sürekli sistemlerde uygulanabilirliği önemli bir araştırma konusudur Sürekli sistemler için kolon kriyojeller sentezlenip sürekli atık su akışıyla tekrar çalışmalar yapılması atık sularda alüminyum kirliliği için önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), 36–59.

Ahn, C. K., Kim, Y. M., Woo, S. H. Park, J. M. (2009). Removal of cadmium using acid-treated activated carbon in the presence of nonionic and/or anionic surfactants. *Hydrometallurgy*, 99(3–4), 209–213.

Akın, A. H. (2006). *Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Aksu, Z. ve Kutsal, T. (1991). A bioseparation process for removing lead(II) ions from waste water by using C. vulgaris. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 52(1), 109–118.

An, F., Gao, B., Huang, X., Zhang, Y., Li, Y., Xu, Y., Zhang, Z., Gao, J. Chen, Z. (2013). Selectively removal of Al(III) from Pr(III) and Nd(III) rare earth solution using surface imprinted polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 73(1), 60–65.

Armbruster, M. H. ve Austin, J. B. (1938). The adsorption of gases on plane surfaces of mica. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 467–475.

Aşkal, M. (2014). *Atık Sulardan Tekstil Boyalarının ve Ağırmetalin Doğal Maddeler Kullanılarak Gideriminin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

Augusto, F., Carasek, E., Silva, R. G. C., Rivellino, S. R., Batista, A. D. Martendal, E. (2010). New sorbents for extraction and microextraction techniques. *Journal of Chromatography A*, *1217*(16), 2533–2542.

Aysan, H. (2014). *Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Krom (Vı) ve Nikel Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Baş, A. L. ve Demet, Ö. (1992). Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. *Ekoloji*, *5*, 42–46.

Bayhan, Y. K. (1996). *Çapraz Akış Mikrofiltrasyon Sistemi Kullanılarak S. Cerevisiar ile Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metal Giderimi.* Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Bereli, N., Şener, G., Altintaş, E. B., Yavuz, H. ve Denizli, A. (2010). Poly(glycidyl methacrylate) beads embedded cryogels for pseudo-specific affinity depletion of albumin and immunoglobulin G. *Materials Science and Engineering C*, 30(2), 323–329.

Biçen, Ö. (2009). *Moleküler Baskılanmış Polimer Tabanlı Kriyojel Ayırma Sistemleri ve Biyo-Ayırma Uygulamaları.* Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Bozkurt, B. (2012). *Kahve Telvesiyle Atık Sulardan Ağır Metal Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Çınar Acar, B. ve Acar, B. (2022). Kimyasal Yöntemlerle Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi. *Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 3(1), 1–13.

Corbitt, R. A. (1999). *Standard Handbook of Environmental Engineering* (Second Edition). USA: McGraw-Hill, 1-1216.

Denizli, A. ve Pişkin, E. (2001). Dye-ligand affinity systems. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 49(1–3), 391–416.

Denizli, A., Salih, B., Kavakli, C. ve Pişkin, E. (1997). Dye-incorporated poly (EGDMA-HEMA) microspheres as specific sorbents for aluminum removal. *Journal of Chromatography B: Biomedical Applications*, 698(1–2), 89–96.

Denizli, A., Say, R. ve Pişkin, E. (2003). Removal of aluminium by Alizarin Yellow-attached magnetic poly (2-hydroxyethyl methacrylate) beads. *Reactive and Functional Polymers*, 55(1), 99–107.

Ekmekyapar, Z. (2009). *Doğal ve İşleme Tabi Tutulmuş Adsorbentler ile Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Etci, Ö. (2008). *Ağır Metal İçeren Atık Sulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Fırat, B. (2007). *Atık Sulardan KurşUn(II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu ile Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi.* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Gezen, M. C. (2007). Tekstil Boyar Maddelerin İncelenmesi. *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 169, 32–37.

Ghazy, S. E. El-Morsy, S. M. (2007). *Removal of aluminum from water samples by sorption onto powdered activated carbon prepared from olive stones.* 8(3), 191–198.

Girgin, H. D. (2019). *Atık Sulardan Bor Ayırımı için Kompozit Kriyojel Sisteminin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Goher, M. E., Hassan, A. M., Abdel-moniem, I. A., Fahmy, A. H., Abdo, M. H. El-sayed, S. M. (2015). Removal of aluminum , iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 155–164.

Gupta, V. K., Ali, I. Saini, V. K. (2004). Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. *Environmental Science and Technology*, 38(14), 4012–4018.

Haripriyan, U., Gopinath, K. P. Arun, J. (2022). Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review. *Materials Letters*, 312, 131670.

Hasanpour, M. Hatami, M. (2020). Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water / wastewater : A review study. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102247.

Karpuzcu, M. (1991). *Çevre kirlenmesi ve kontrolü* (M. Karpuzcu (ed.); (3.Baskı). İstanbul: Kubbealtı.

Kasai, K. (1993). Immobilized affinity ligand techniques. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 616(2), 355–356.

Kavoshchian, M. (2015). *Bilirubin Uzaklaştırılması için Hsa Takılı Phema Kriyojellerin Hazırlanması.* Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Keleş, B., Inanan, T., Tüzmen, N. ve Denizli, A. (2015). Cadmium removal performances of different dye ligands attached cryogel disks. *Croatica Chemica Acta*, 88(2), 139–149.

Kirsebom, H., Mattiasson, B. Galaev, I. Y. (2009). Building macroporous materials from microgels and microbes via one-step cryogelation. *Langmuir*, *25*(15), 8462–8465.

Kirsebom, H., Topgaard, D., Galaev, I. Y. Mattiasson, B. (2010). Modulating the porosity of cryogels by influencing the nonfrozen liquid phase through the addition of inert solutes. *Langmuir*, 26(20), 16129–16133.

Korkmaz, N. (2017). *Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarını Uzaklaştırmak için Modifiye Edilmiş Mantar-Kriyojel Kompozit Adsorbentlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kumar, P. S., Gayathri, R. Rathi, B. S. (2021). A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste. *Chemosphere*, 285, 131438.

Le Noir, M., Plieva, F., Hey, T., Guieysse, B. Mattiasson, B. (2007). Macroporous molecularly imprinted polymer/cryogel composite systems for the removal of endocrine disrupting trace contaminants. *Journal of Chromatography A*, 1154(1–2), 158–164.

Liosis, C., Papadopoulou, A., Karvelas, E., Karakasidis, T. E. Sarris, I. E. (2021). Heavy metal adsorption using magnetic nanoparticles for water purification : a critical review. *Materials*, 14(24), 7500.

Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H. Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445–451.

Martin, R. B. (1986). The chemistry of aluminum as related to biology and medicine. *Clinical Chemistry*, 32(10), 1797–1806.

Martyn, C. N., Osmond, C., Edwardson, J. A., Barker, D. J. P., Harris, E. C. Lacey, R. F. (1989). Geographical relation between alzheimer's disease and aluminium in drinking water. *The Lancet*, 333(8629), 61–62.

Önal, Ö. (2005). *Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğunda Ağır Metal Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Özbolat, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502–521.

Plleva, F. M., Galaev, I. Y. Mattiasson, B. (2007). Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications. *Journal of Separation Science*, 30(11), 1657–1671.

Ross, S. Oliver, J. P. (1964). *On Physical Adsorption.* Washington: Interscience Publishers, John Wiley and Sons.

Şahan, T. (2008). *Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu*. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y. Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 1–23.

Soylu, M. ve Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki doğal zeolitler ve iyon değışimi uygulamaları. *Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 6(1), 11–20.

Tekin, K., Uzun, L., Şahin, Ç. A., Bektaş, S. ve Denizli, A. (2011). Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers*, 71(10), 985–993.

Wang, Y., Yang, Q. Huang, H. (2019). Science of the Total Environment Effective adsorption of trace phosphate and aluminum in realistic water by carbon nanotubes and reduced graphene oxides. *Science of the Total Environment*, 662, 1003–1011.

Wills, M. R. Savory, J. (1983). Aluminium poisoning: dialysis encephalopathy, osteomalacia, and anaemia. *The Lancet*, 322(8340), 29–34.

Xiang, H., Min, X., Tang, C. J., Sillanpää, M. Zhao, F. (2022). Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review. *Journal of Water Process Engineering*, 49.

Yazoğlu, P. T. (2010). *Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yıldız, A., Genç, O. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümental analiz yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.



Gazili olmak ayrıcalıktır