

**T.C.  
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI  
KİMYA BİLİM DALI**

**PROTEİN NANOFLOWER YAPILARIN ELDESİ,  
KARAKTERİZASYONU VE BU HİBRİT YAPILARIN  
SULARDAN ÇEŞİTLİ METAL İYONLARININ GİDERİMİNDE  
KULLANIMI**

**Cansu AKGÖL**

**Danışman  
Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM**



**MANİSA-2019**

## TEZ ONAYI

**Cansu AKGÖL** tarafından hazırlanan "**Protein Nano Flower yapıların eldesi, karakterizasyonu ve bu hibrit yapıların sulardan çeşitli metal iyonlarının gideriminde kullanımı**" adlı tez çalışması 19/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Analitik Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Şerif TARGAN**  
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Özlem ÖTER**  
Dokuz Eylül Üniversitesi

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Cansu AKGÖL**



# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ .....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ÖZET .....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Kazein.....	2
2.1.1. Kazeinin Hazırlanması .....	6
2.1.1.1. Kazeinin İzoelektrik Çöktürülmesi .....	6
2.1.1.2. Rennet Enzimi ile Pıhtılaştırma.....	7
2.2. Hibrit Nano Çiçek .....	8
2.2.1. Hibrit Nano Çiçeklerin Sınıflandırılması .....	9
2.2.2. Hibrit Nano Çiçeklerin Yapısal Özellikleri .....	9
2.2.2.1. Cu <sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek .....	10
2.2.2.2. Ca <sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek .....	10
2.2.2.3. Mn <sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek .....	10
2.2.2.4. Cu <sup>2+</sup> İyonları ve DNA ile Oluşan Hibrit Nano Çiçek.....	11
2.2.2.5. Cu <sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Kapsül Hibrit Nano Çiçek .....	11
2.2.2.6. Zn <sup>2+</sup> Bazlı Hibrit Nano Çiçek .....	11
2.3. Adsorpsiyon.....	12
3. DENEYSEL KISIM ( veya MATERYAL VE YÖNTEMLER) .....	13
3.1. Materyal.....	13
3.1.1. Kullanılan Araç Gereçler .....	13
3.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	13
3.1.2.1. PBS Tamponu Hazırlanışı .....	13
3.1.2.2. 100 mM CuSO <sub>4</sub> Hazırlanışı .....	13
3.1.2.3. Stok Kurşun (II) Çözeltisi Hazırlanışı .....	14
3.1.2.4. Ara Stok Kurşun (II) Çözeltisi Hazırlanışı .....	14
3.1.2.5. Stok Kadmiyum (II) Çözeltisi Hazırlanışı.....	14
3.1.2.6. Ara Stok Kadmiyum (II) Çözeltisi Hazırlanışı.....	14
3.1.2.7. Asetat Tamponu Hazırlanışı .....	15
3.1.2.8. Tris-HCl Tamponu Hazırlanışı .....	15
3.1.2.9. Fosfat Tamponu Hazırlanışı .....	15
3.1.2.10. Amonyum-Amonyak Tamponu Hazırlanışı .....	15
3.2. Metod.....	16
3.2.1. Hibrit Nano Çiçek Sentezi (HNF) .....	16
3.2.2. Optimizasyon Çalışmaları .....	21
3.2.2.1. Süre Optimizasyonu .....	21
3.2.2.2. Adsorban Miktarı Optimizasyonu .....	21
3.2.2.3. pH Optimizasyonu .....	21
3.2.2.4. Sıcaklık Optimizasyonu.....	22

3.2.3. Konsantrasyon Etkisi .....	22
3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	22
3.2.5. Karakterizasyon Çalışmaları .....	22
3.2.5.1. SEM Analizi .....	23
3.2.5.2. FTIR-ATR Analizi .....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	24
4.1. HNF Sentezinde İnkübasyon Süresi ve CuSO <sub>4</sub> Miktarı Etkisi .....	24
4.2. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi .....	25
4.3. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi .....	29
4.4. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi .....	32
4.4.1. Termodinamik Parametreleri .....	35
4.5. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> Konsantrasyon Etkisi .....	39
4.5.1. Langmuir ve Freundlich İzotermlerinin Hesaplanması .....	42
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	48
4.6.1. Pseudo First Order (Yalancı Birinci Dereceden) Kinetik Modeli ...	48
4.6.2. Pseudo Second Order (Yalancı İkinci Dereceden) Kinetik Modeli	51
4.6.3. Intraparticle Diffusion (Parçacık içi Difüzyon) Kinetik Modeli .....	53
4.7. SEM Analizi (ETD, BS ve EDX) .....	56
4.8. FTIR-ATR Analizi .....	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	72
KAYNAKLAR .....	75
ÖZGEÇMİŞ .....	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta H^\circ$	Adsorpsiyon Entalpisi
$\Delta S^\circ$	Adsorpsiyon Entropisi
$NH_4OH$	Amonyum Hidroksit
$CH_3COOH$	Asetik Asit
$Ac/NaOAc$	Asetik Asit/Sodyum Asetat
<b>AAS</b>	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
<b>BSED</b>	Backscattered Dedektör
$CuSO_4$	Bakır Sülfat
<b>DNA</b>	Deoksiribonükleik asit
$K_2HPO_4$	Dipotasyum Hidrojen Fosfat
<b>EDX (EDS)</b>	Enerji Dağılımlı X-Ray Dedektörü
<b>FT-IR</b>	Fourier Dönüşümlü (Infrared) Kızılötesi Spektrofotometresi
<b>GC-MS</b>	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
$\Delta G^\circ$	Gibbs Serbest Enerjisi
<b>HNF</b>	Hibrit Nano Çiçek
$Cd^{2+}$	Kadmiyum İyonu
$Ca(OH)_2$	Kalsiyum Hidroksit
<b>CS</b>	Kitosan
<b>CCP</b>	Kolloidal Kalsiyum Fosfat
$Pb^{2+}$	Kurşun İyonu
$Pb(NO_3)_2$	Kurşun Nitrat
<b>LC-MS</b>	Likit (Sıvı) Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
$KH_2PO_4$	Potasyum di hidrojen Fosfat
<b>KOH</b>	Potasyum Hidroksit
<b>KCl</b>	Potasyum Klorür
<b>NaOH</b>	Sodyum Hidroksit
$CH_3COONa$	Sodyum Asetat
<b>NaCl</b>	Sodyum Klorür
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TPP</b>	Tripolifosfat
<b>PBS</b>	Tuzlu Fosfat Tamponu
<b>HPLC</b>	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Schmidt tarafından 1982'de önerilen alt misellerden oluşan kazein miseli ve alt misel yapısı.....	4
Şekil 2.2 Wastra tarafından 1999'da önerilen alt misellerden oluşan kazein miseli yapısı.....	4
Şekil 2.3. Holt tarafından 1994'te modifiye edilmiş kazein miselinin modeli ...	5
Şekil 2.4. Horne tarafından 1998'de önerilen kazein miselinin çift bağ. modeli	5
Şekil 2.5. Asit ve alkalinin kazein üzerine etkisi .....	7
Şekil 2.6. Adsorpsiyon İşlemi .....	12
Şekil 3.1. Protein hibrit nano çiçek sentez aşamaları.....	16
Şekil 3.2. Protein-hibrit çiçek oluşum mekanizması.....	17
Şekil 3.3. İdeal HNF oluşumu için süre optimizasyonu .....	18
Şekil 3.4. İdeal HNF oluşumu için $CuSO_4$ miktarı optimizasyonu .....	19
Şekil 3.5. Opt. koşullar altında (12 sa ink.) sentezlenen HNF SEM görüntüleri	20
Şekil 4.1. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi .....	27
Şekil 4.2. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (%Ads.).....	27
Şekil 4.3. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi .....	28
Şekil 4.4. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (%Ads.).....	28
Şekil 4.5. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi .....	30
Şekil 4.6. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi (%Ads.).....	30
Şekil 4.7. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi .....	31
Şekil 4.8. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi (%Ads.) .....	31
Şekil 4.9. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi.....	33
Şekil 4.10. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (%Ads.) .....	33
Şekil 4.11. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi .....	34
Şekil 4.12. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (%Ads.).....	34
Şekil 4.13. $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	36
Şekil 4.14. $Cd^{2+}$ adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	37
Şekil 4.15. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi .....	40
Şekil 4.16. $Pb^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (% Ads.).....	40
Şekil 4.17. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi.....	41
Şekil 4.18. $Cd^{2+}$ iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (%Ads.) .....	41
Şekil 4.19. $Pb^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu için Langmuir grafiği.....	43
Şekil 4.20. $Pb^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	44
Şekil 4.21. $Cd^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu için Langmuir grafiği .....	46
Şekil 4.22. $Cd^{2+}$ iyonu adsorpsiyonu için Freundlich grafiği.....	47
Şekil 4.23. $Pb^{2+}$ için Pseudo First Order kinetik modeli grafiği .....	49
Şekil 4.24. $Cd^{2+}$ için Pseudo First Order kinetik modeli grafiği.....	50
Şekil 4.25. $Pb^{2+}$ için Pseudo Second Order kinetik modeli grafiği.....	51
Şekil 4.26. $Cd^{2+}$ için Pseudo Second Order kinetik modeli grafiği .....	52
Şekil 4.27. $Pb^{2+}$ için Intraparticle diffusion kinetik modeli grafiği.....	54
Şekil 4.28. $Cd^{2+}$ için Intraparticle diffusion kinetik modeli grafiği .....	55
Şekil 4.29. Hibrit nano çiçek SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.30. 20 mg/L $Pb^{2+}$ iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.31. 20 mg/L $Pb^{2+}$ iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX görüntüsü .....	58

Şekil 4.32. 20 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım götüntüsü .....	58
Şekil 4.33. 20 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’nin elektron görüntüsü ....	59
Şekil 4.34. 20 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları .....	59
Şekil 4.35. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri .....	60
Şekil 4.36. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX görüntüsü ....	61
Şekil 4.37. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım götüntüsü .....	61
Şekil 4.38. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’nin elektron görüntüsü ..	62
Şekil 4.39. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları .....	62
Şekil 4.40. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.41. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX görüntüsü.....	64
Şekil 4.42. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım götüntüsü .....	64
Şekil 4.43. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’nin elektron görüntüsü ....	65
Şekil 4.44. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları .....	65
Şekil 4.45. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.46. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX görüntüsü....	67
Şekil 4.47. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım götüntüsü .....	67
Şekil 4.48. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’nin elektron görüntüsü..	68
Şekil 4.49. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları .....	68
Şekil 4.50. Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’ye ait FT-IR Spektrumları.....	69
Şekil 4.51. Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’ye ait FT-IR Spektrumları .....	70
Şekil 4.52. Ads. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonlarına ait karşılaştırmalı FTIR Spekt .....	71



## TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Süt proteinlerinin sınıflandırılması .....	2
Tablo 2.2. Farklı kazein fraks. teknik geri kazanımı için ana adımlar .....	3
Tablo 2.3. Organik-İnorganik hibrit nano çiçek özellikleri .....	9
Tablo 4.1. Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri .....	26
Tablo 4.2. Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri .....	26
Tablo 4.3. Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi verileri .....	29
Tablo 4.4. Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi verileri .....	29
Tablo 4.5. Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri .....	32
Tablo 4.6. Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri .....	32
Tablo 4.7. Pb <sup>2+</sup> için Kd dağılma katsayısı verileri .....	35
Tablo 4.8. Cd <sup>2+</sup> için Kd dağılma katsayısı verileri .....	37
Tablo 4.9. Termodinamik parametreleri .....	38
Tablo 4.10. Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi verileri .....	39
Tablo 4.11. Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi verileri .....	39
Tablo 4.12. Pb <sup>2+</sup> Ads. için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri .....	43
Tablo 4.13. Cd <sup>2+</sup> Ads. için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri .....	45
Tablo 4.14. Pb <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonlarının HNF'de ads. için izoterm sabitleri .....	48
Tablo 4.15. Pb <sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli .....	49
Tablo 4.16. Cd <sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli parametreleri .....	50
Tablo 4.17. Pb <sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli parametreleri .....	51
Tablo 4.18. Cd <sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli parametreleri .....	52
Tablo 4.19. Pb <sup>2+</sup> için Intraparticle Diffusion kinetik modeli parametreleri .....	53
Tablo 4.20. Cd <sup>2+</sup> için Intraparticle Diffusion kinetik modeli parametreleri .....	54
Tablo 4.21. Adsorpsiyon kinetiği verileri .....	55
Tablo 4.22. 20 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü .....	59
Tablo 4.23. 800 mg/L Pb <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü .....	62
Tablo 4.24. 20 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü .....	65
Tablo 4.25. 800 mg/L Cd <sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü .....	68

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM' a, bilgi ve tecrübesi ile lisans ve lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Ali ÇELİK' e, yüksek lisans eğitimim sırasında her türlü olanaktan faydalanmamı sağlayan E.Ü. ARGEFAR'a ve her türlü destek için ARGEFAR Laboratuvar Sorumlusu Sayın Dr. Veysel Umut ÇELENK'e çalışmalarım sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim nişanlım Kahraman ELDEMİR'e, canım kuzenim Gülhan HACİFAZLIOĞLU'na, enerjime enerji katan çok değerli mesai arkadaşlarım Damla AYKAÇ, Sibel ÇALIŞKANLAR ve Uğur DUMAN'a, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Cansu AKGÖL  
Manisa, 2019

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

**Protein Nano Flower yapıların eldesi, karakterizasyonu ve bu hibrit yapıların sulardan çeşitli metal iyonlarının gideriminde kullanımı**

**Cansu AKGÖL**

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Analitik Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM**

Eser miktarı dahi yüksek toksiteye sahip  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarından kaynaklanan su kirliliği canlılar üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. Atıkların çevreye salınımı öncesi bu ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının giderimine yönelik kullanılan yöntemlere alternatif bir seçenek olarak ve doğa dostu olması açısından kazein hibrit nano çiçek sentezlenmiştir ve  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  giderimi için adsorban olarak ilk kez kullanılmıştır.

Adsorpsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresi, pH, sıcaklık ve konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 60 dakikalık temas süresi, tamponsuz ortam ve oda koşulları (25 °C) optimum parametreler olarak bulunmuştur.

Performans kriterleri ardından termodinamik parametreleri, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiğine ait veriler hesaplanmıştır Langmuir izoterm modeli ve Pseudo Second Order'a uyumluluk göstermiştir. Optimum koşullar altında  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  giderimi için Langmuir izoterminden hesaplanan kapasiteler sırasıyla 769.23 ve 156.25 mg/g 'dir.

Ayrıca SEM-EDX, BSED, FT-IR analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler: kazein, nanohibritflower, nanoflower, adsorpsiyon, kurşun, kadmiyum**

**2019, 78 sayfa**

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

**Protein Nano Flower structures, characterization and use of these hybrid structures in the removal of various metal ions from water**

**Cansu AKGÖL**

**Manisa Celal Bayar University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Analytical Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. V. Nüket TİRTOM**

Water pollution caused by heavy metal ions such as  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ , which have high toxicity even in trace amounts, has many negative effects on living things. These heavy metal ions must be removed before the waste is released into the environment. Casein hybrid nano flower was synthesized as an alternative to the methods used for the removal of heavy metal ions and was used for the first time as adsorbent for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  removal.

The effects of contact time, pH, temperature and concentration on the adsorption performance were investigated. As a result of the studies, 60 minutes contact time, buffer-free environment and room conditions (25 °C) were found to be the optimum parameters.

The performance criteria were followed by thermodynamic parameters, adsorption isotherms and adsorption kinetics data were calculated. Langmuir isotherm model and Pseudo Second Order were compatible with. The capacities calculated from Langmuir isotherm for  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  removal under optimum conditions are 769.23 and 156.25 mg /g, respectively.

In addition, with SEM-EDX, BSED, and FT-IR analysis characterization studies were performed.

**Keywords: casein, nanohybrid flower, nanoflower, adsorption, lead, cadmium**

**2019, 78 pages**

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstrileşmenin artışı ile modern sanayi toplumlarındaki en önemli sorunlardan biri, eser miktarda bile yüksek toksiteye sahip  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  vb. gibi ağır metal iyonlarından kaynaklanan olduğu su kirliliğidir [1].

Bu metal iyonlarının sulu sistemden uzaklaştırılması son derece önemlidir ve çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Ağır metal gideriminde kullanılan en yaygın yöntemlerden bazıları; filtrasyon, ters ozmos, koagülasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleridir [2]. Adsorpsiyon yöntemi; etkinlik, yüksek performans, ucuzluk ve işlem kolaylığı nedenleriyle diğer giderim yöntemlerine göre nispeten daha öne çıkmıştır [3]. Modifiye edilmiş grafen/grafen oksit, zeolitler, aktif karbon, poliglutamik asit vb. birçok adsorban atık sudan ağır metal iyonları ve boyar maddelerin uzaklaştırılması için kullanılabilir.

Adsorban kullanımında karşılaşılabilecek en büyük dezavantajlar; adsorban ile nispeten zayıf etkileşim, ayırma zorlukları, yavaş adsorplama kinetiği, düşük adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek maliyettir. Hızlı ve sıkı adsorpsiyon, adsorbanların yapısal bütünlüğü ve tutulan katyonların geri kazanımı çok önemlidir. Bu nedenle sentezlenen adsorbanların; yüksek performanslı, uygun maliyetli ve çevre dostu olmaları gerekmektedir.

Bu açıdan gözenekli, nano ölçekli yapı bloklarına sahip, üç boyutlu çiçek benzeri biyo-hibrit yapılar; yüksek yüzey alanı, aktif adsorpsiyon bölgeleri, toksik olmayan biyolojik köken ve kolay ayrılmaları nedeniyle ağır metal iyonlarına karşı çok etkili bir adsorban olabilir [1, 3].

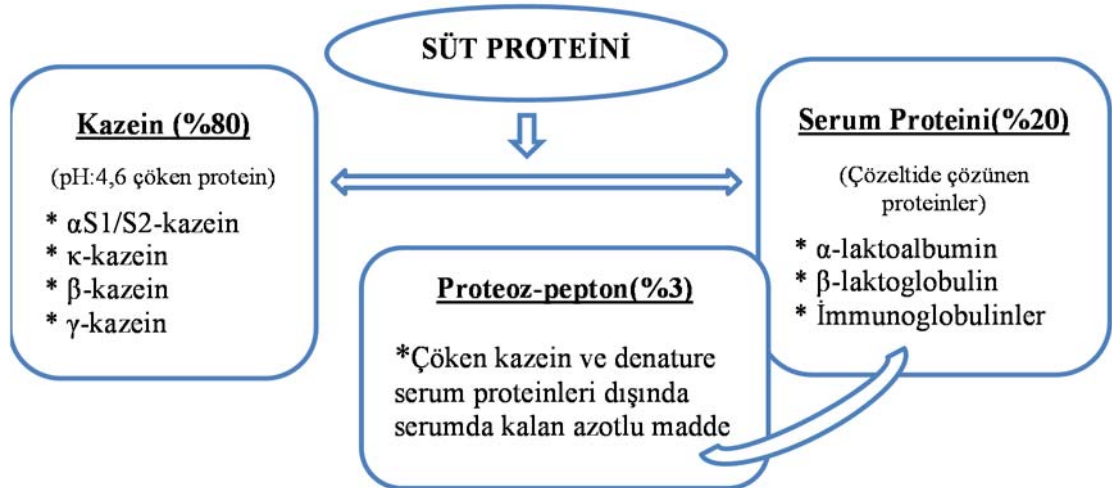
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kazein

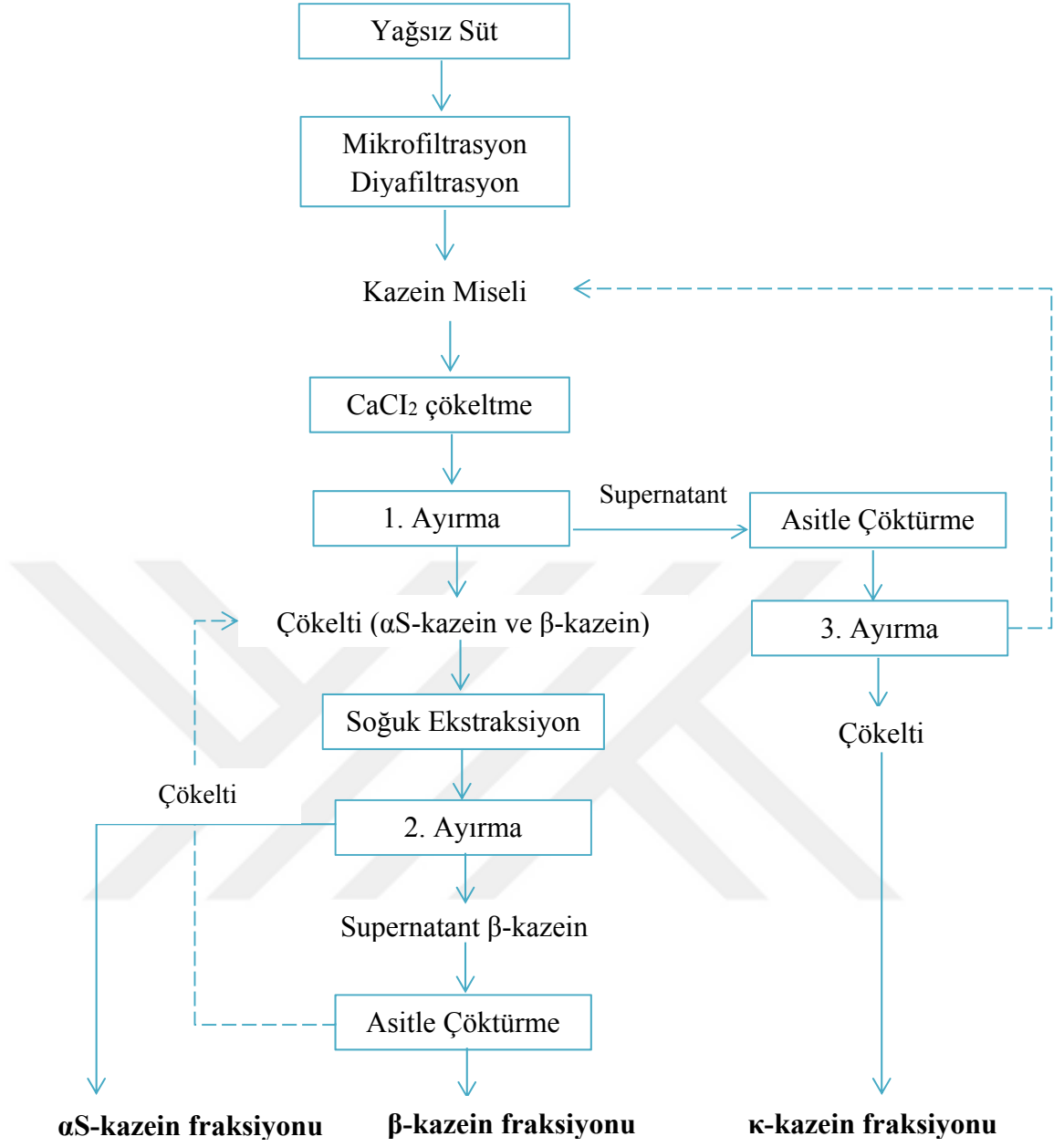
Süt proteinleri üzerine ilk makale, 1814 yılında J.J. Berzelius tarafından yayımlandı. “Kazein” terimi ise ilk olarak yaklaşık 1830'da, H. Braconnot tarafından sütten asit ile çöktürmeyle protein elde edilmesi için geliştirdiği yöntemde kullanıldı [4]. Kazein, sütte bulunan (özellikle tam yağlı inek sütü) bir protein türüdür [5, 6].

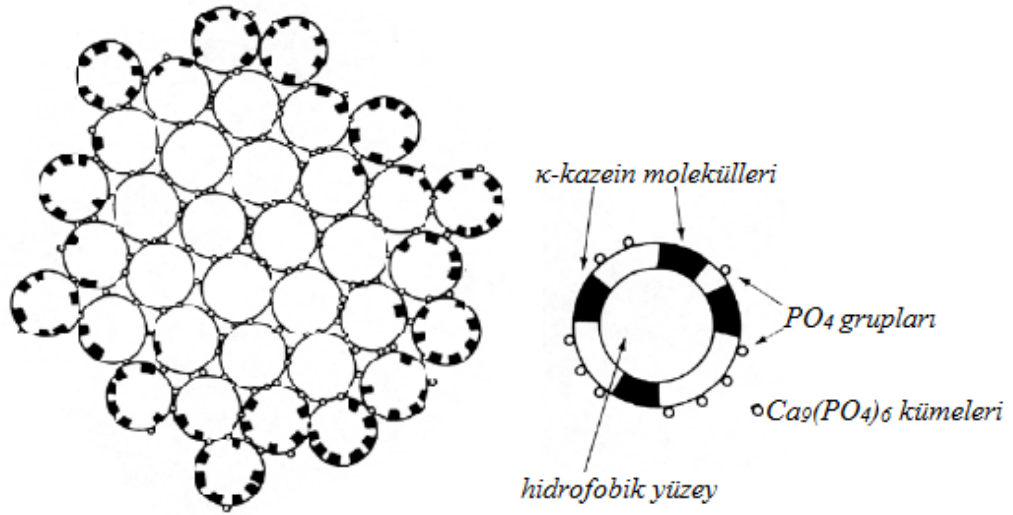
Kazein, süt içerisinde misel adı verilen parçacıklar halinde bulunur. Misellerin %93'ünü kazein, geri kalan kısmını inorganik maddeler (kalsiyum, magnezyum, fosfat, sitrat, potasyum) oluşturur. Her kazein miseli  $\alpha$ S1-kazein (~38%),  $\alpha$ S2-kazein (~10%),  $\kappa$ -kazein (~15%) ve  $\beta$ -kazein (~34%) ( $\beta$ -kazeinden türetilen  $\gamma$ -kazein de mevcuttur) olmak üzere dört ayrı kazein molekülünden oluşur [6, 7]. Yapısında hem asidik (-COOH), hem de bazik (-NH<sub>2</sub>) gruplar bulundurduğundan amfoter özellik gösterir. Çapı 10-15 nm olan alt miseller, kazein misellerinin yapıtaşlarıdır ve birbirileri arasındaki iyonik bağlar kalsiyum köprüleri ile oluşturulur. Alt misellerin çekirdek kısmında  $\alpha$ S1-kazein ve  $\beta$ -kazein, yüzey kısmında çoğunlukla  $\kappa$ -kazein bulunur [7].

**Tablo 2.1.** Süt proteinlerinin sınıflandırılması [7].

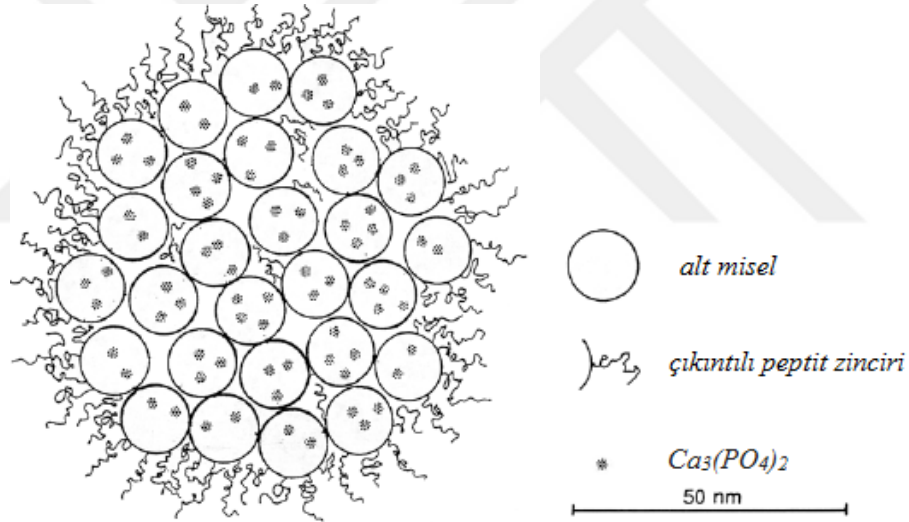


**Tablo 2.2.** Farklı kazein fraksiyonlarının teknik geri kazanımı için ana adımlar [6].





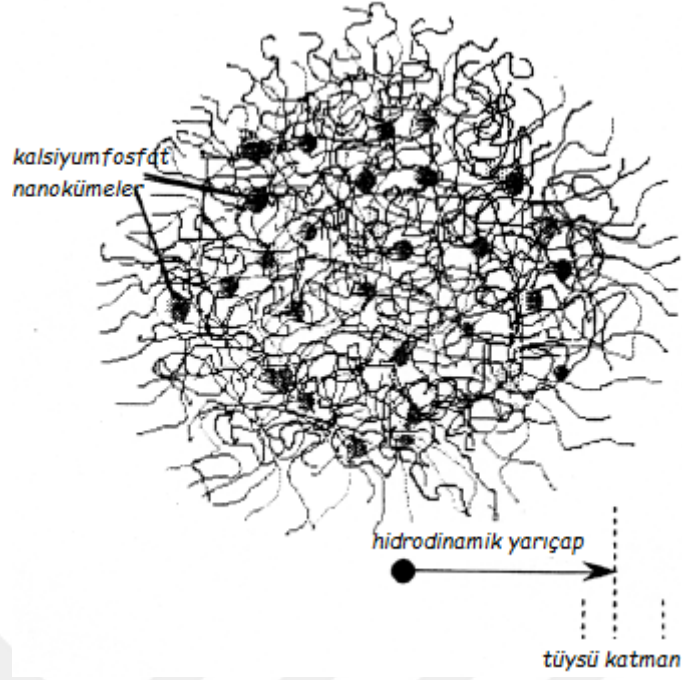
**Şekil 2.1.** Schmidt tarafından 1982'de önerilen alt misellerden oluşan kazein miseli ve alt misel yapısı [8, 9].



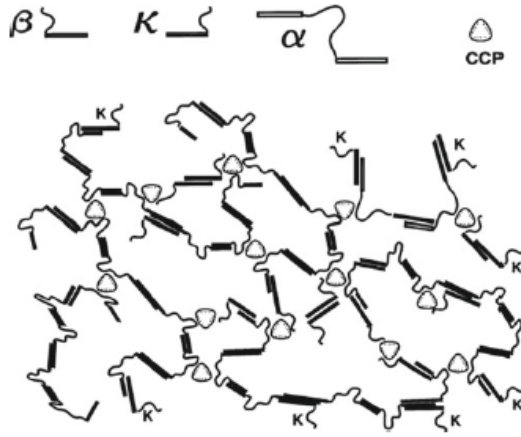
**Şekil 2.2** Wastra tarafından 1999'da önerilen alt misellerden oluşan kazein miseli yapısı [8, 9].

Wastra (1999) tarafından geliştirilen misel alt kazein modeli yaygın olarak kabul edilmiş olmasına rağmen, iki alternatif model iç yapı kategorisi, Holt (1992) ve Horne (1998) tarafından önerilmiştir [9].





**Şekil 2.3.** Holt tarafından 1994’te modifiye edilmiş kazein miselinin modeli [4, 8, 9].



**Şekil 2.4.** Horne tarafından 1998’de önerilen kazein miselinin çift bağlanma modeli [4, 8, 9].

Kazein misel yapısı için daha yeni bir model, Horne (1998) tarafından önerilen “çift bağlayıcı” modeldir. Bu model, misel yapısının bir hidrofobik etkileşimler dengesi ve hidrofilik bölgelerin CCP aracılı çapraz bağlanması ile yönetildiğini göstermektedir [4].

Kazeinin yapısında çokça etkileşime girmemiş prolin peptitleri vardır ve disülfid bağlarının olmaması sonucu, ikincil ve üçüncül protein yapısı küçüktür. Bu yüzden de denatüre olamaz. Süte asit ilave ederek izoelektrik noktasının pH:4,6'ya düşürülmesi ile veya süten kendi kendine ekşimesi ile yavaş yavaş çöker. Kazein süttten asitle izoelektrik noktaya ulaşınca çökerken, rennin (rennet enzim) ilavesiyle izoelektrik noktaya varmadan nötral (pH:7,0) noktada parakazein durumunda çökerek elde edilir [5, 6].

### **2.1.1. Kazein Hazırlanması**

İzoelektrik çökteltme, süt proteininin kazein ve diğer fraksiyonlarını ayırmak için en yaygın kullanılan yöntem olmasına rağmen, bazı durumlarda başka yöntemler de kullanılabilir. Protein fraksiyonları tam yağlı veya yağsız süttten hazırlanabilir, ancak yağsız süt kullanımı tercih edilmektedir.

#### **2.1.1.1. Kazeinin İzoelektrik Çöktürülmesi**

Sütün pH değeri ~4,6'ya düşürüldüğünde kazeinler toplanmaya başlar. Bu toplanma (agregasyon) tüm sıcaklıklarda meydana gelir fakat, <6 °C ise agregaller çok incedir düşük hızla santrifüjleme ile çöktürülebilir. 30-35 °C arasındaki sıcaklıklarda agregaller daha kaba yapıdadır, kolayca çökebilirler. ~45 °C üstünde ise çökteltide ipsi-telli bir forma dönüşmeye başlar ve kullanım zorluğu vardır.

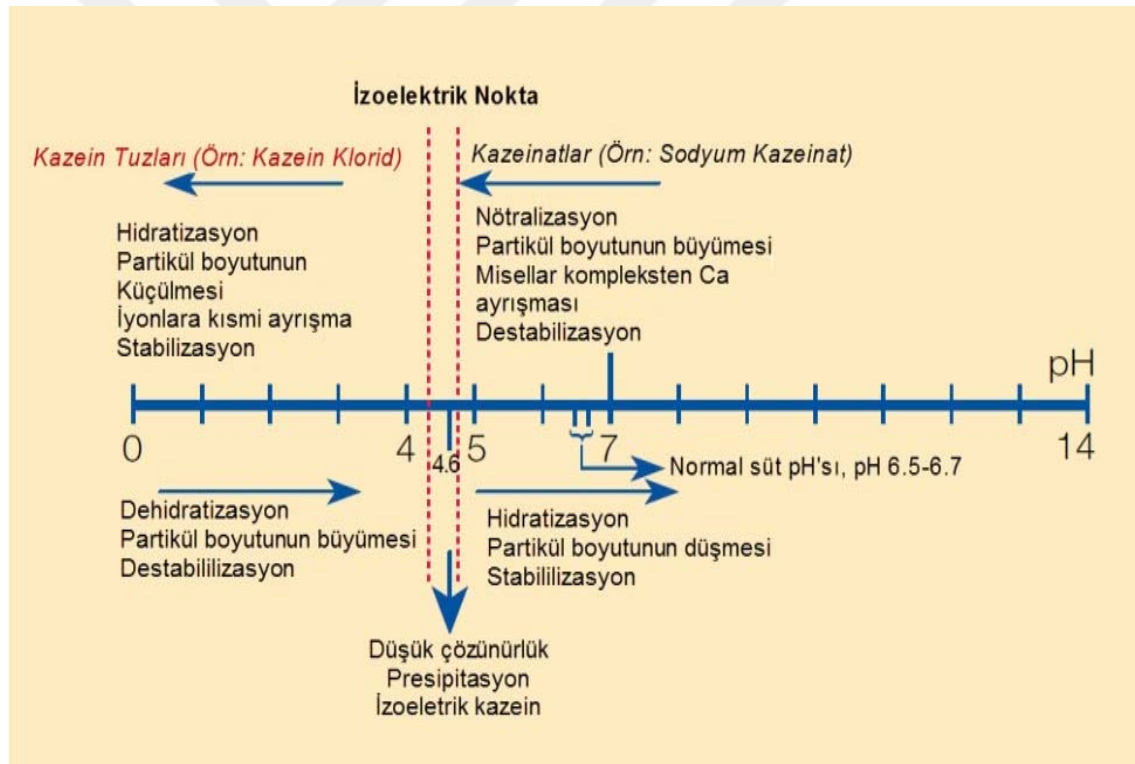
Laboratuvarda asitlendirme için genellikle HCl kullanılır ancak, asetik asit ve laktik asit de kullanılabilir. HCl, endüstriyel olarak en yaygın kullanılan asitlendiricidir.

En iyi sonuçlar, 4°C'de pH: 4,6'ya asitlendirilmesi sonucu en az 30 dakika bekletilmesi ardından, ~35 °C'ye ısıtılmasıyla elde edilir. Süt asitlendirildiğinde CCP çözünür. Dengenin oluşması için yeterli zaman verilirse tamamen çözünme gerçekleşir. 4°C'de bekletilme nedeni CCP'nin tamamen çözünmesi içindir. Kullanılan asit orta derecede seyreltik olmalıdır (~1M). Konsantre bir asit, homojen olmayan çökelmelere neden olabilir. Peynir altı suyu uzaklaştırılır, kazein ayrılır. Ayrılan kazeinden laktoz ve tuzların giderilmesi için iyice yıkanır.

### 2.1.1.2. Rennet Enzimi ile Pıhtılaştırma

Peynir mayası (rennin/rennet); geviş getiren hayvanların henüz süt emme çağında olan yavrularının (buzağı, kuzu, oğlak ve malak) midelerinin dördüncü kısmından (şirden) özütleme (ekstraksiyon) yoluyla kazanılan bir enzimdir [10].

Kazein miselleri  $Ca^{2+}$  varlığında çökeltilir veya pıhtılaştırılır. Bu şekilde çöken kazein özellikleri izoelektrik kazeinden çok farklıdır. Rennet kazeinin bazı özellikleri, belirli gıda uygulamaları için çok uygundur. İzoelektrik kazein ve diğer kazein uygulamalarından bazıları suda çözünmezler, suda çözünen form olan kazeinatlara dönüştürülür (NaOH ile pH: ~6,7). KOH,  $NH_4OH$  veya  $Ca(OH)_2$  de kullanılabilir.



Şekil 2.5. Asit ve alkalinin kazein üzerine etkisi [7].

Diğer kazein üretim yöntemleri; Ultra santrifüj, kalsiyum ile zenginleştirme sonrası santrifüj, tuzlama yöntemleri, membran filtrasyon, jel filtrasyon, etanolle çöktürme ve dondurarak çöktürme örnek olarak verilebilir [4].

## 2.2. Hibrit Nano Çiçek

20. yüzyılın son on yılından itibaren bir dizi nano parçacık keşfiyle nano teknoloji patlaması olmuştur [11]. Farklı morfolojilere sahip birçok nanomalzeme geliştirilmiştir (nano tüpler, nano teller, nano çubuklar, nano plakalar, nano koniler, nano kompozitler...). Bu yeni nano yapılar arasında nano çiçeklerin topografik özellikleri bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. Küresel yapıdaki nano partiküllere kıyasla daha yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir ve bu durum yüzey reaksiyonlarının verimliliğindeki artış için çok önemlidir. Bu nedenle nano çiçeklerin uygulamalarına odaklanan çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [11, 12].

Çiçek şeklindeki inorganik nano kristaller, kataliz ve analitik bilimindeki uygulamalar için kullanılmaya başlanmış ancak, Zare R. N. ve arkadaşlarının 2012'deki çalışmalarından önceye kadar organik bileşenlerden yapılmış bir "nano çiçek" bildirilmemiştir. Yapılan çalışmada, inorganik bileşen olarak bakır (II) iyonları ve organik bileşen olarak çeşitli proteinler kullanarak hibrit organik-87inorganik nano çiçeklerin sentez yöntemleri rapor edilmektedir. Protein molekülleri, bakır iyonları ile kompleksler oluşturur ve bu kompleksler, birincil bakır fosfat kristalleri ile çekirdeklenme bölgeleri haline gelir. İkinci büyüme aşamasında, metal-protein kristalleri ile büyük protein molekülleri toplanır ve primer yapraklar oluşur. Protein ve bakır iyonları arasındaki etkileşim daha sonra nano ölçekli özelliklere sahip, çiçek yaprakları şeklinde olan mikro büyüklükte parçacıkların oluşmasını sağlar [12, 13].

Bu işlemle üretilen çiçek benzeri hibrit nano malzemeler "organik-inorganik hibrit nano çiçekler" veya "hibrit nano çiçekler" olarak adlandırılır. Sentez mekanizmaları, fiziksel özellikleri, protein aktiviteleri, stabiliteleri ve tekrar üretilebilirlikleri yoğun bir şekilde incelenmiştir ve şu ana kadar bu türler serbest enzimlerden önemli ölçüde daha iyi özellikler sergilemiştir [12].


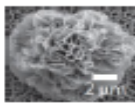

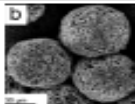





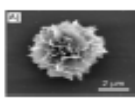

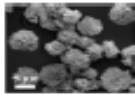

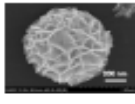

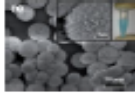
### 2.2.1. Hibrit Nano Çiçeklerin Sınıflandırılması

Hibrit nano çiçekler, Tablo 2.3.'de gösterildiği gibi şekil, boyut, yüzde protein/toplam ağırlık oranı ve enzim verimliliği gibi özelliklere göre sınıflandırılabilir.

### 2.2.2. Hibrit Nano Çiçeklerin Yapısal Özellikleri

Hibrit nano çiçeklerin boyutu protein konsantrasyonuna bağlı olarak değişir ve varyasyon aralığı sınırlıdır yaklaşık  $\pm 3$   $\mu\text{m}$  civarındadır. Optimize edilmiş verilerdeki ortalama boyutlara dayanarak, nano çiçekler 2 ile 30  $\mu\text{m}$  arasında değişirler ve gözenek boyutları yaklaşık olarak 0.1  $\mu\text{m}$ 'dir.

**Tablo 2.3.** Organik-İnorganik hibrit nano çiçek özellikleri [12].

Shape	SEM image	Size ( $\mu\text{m}$ )	Protein ratio	Enzyme efficiency
		3	–	Laccase: 650% Carbonic anhydrase: 260% Lipase: 95%
		20	–	GOx & HRP: 400%
		$27 \pm 3$	9~12.6%	Trypsin: 270%
		$17 \pm 3$	17.2%	HRP: 506%
		$4 \pm 0.5$	20.16%	$\alpha$ -Amylase: 1000%
		$4 \pm 1$	25.6%	Catalase: 85%
		2	–	–
		10	FPSH : 27.2% PSH : 66.5%	Catalase: 11%

### **2.2.2.1. Cu<sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek**

Zare ve ark. 2012 yılında ilk önce hibrit nano çiçeğini keşfetti, bakır iyonu ve proteinin etkileşimiyle yeni bir tür parçacık oluşturduğunu doğruladı. Daha sonra a-laktalbümin, lakkaz, karbonik anhidraz ve lipaz kullanılarak dört çeşit hibrit nano çiçek türü sentezlediler. Sentezlenen hibrit nano çiçekler, fenollerin tespitinde ve katekolaminlerin oksidasyonunda kullanılmıştır. Nano çiçeklerin her bir veriminin, serbest enzim çözeltilerinkilerle aynı veya daha yüksek (% 95-650) olduğu bulunmuştur.

### **2.2.2.2. Ca<sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek**

Wang ve ark. 2014 yılında kalsiyum fosfat kristalleri ile bakır nano çiçeklerin sentezi için kullanılan yöntemi kullanarak nano çiçek sentezledi ve çiçek benzeri morfoloji onaylandı. Son bir çalışmada da kalsiyum iyonları kullanan bir hibrit nano çiçeği de sunulmuştur. 2015 yılında Hou ve ark. protein çözeltisi kullanan önceki sentez yöntemlerinden farklı olarak, iyonik bağlanma yoluyla bir jel biçimli kompozitin imal etmek istemiş ve bunun için kitosan (CS) ve tripolifosfat (TPP) kullanmışlardır. Nano çiçek oluşum mekanizması aynıdır. Kalsiyum iyonları ve TPP, kalsiyum fosfat kristalleri oluşturur. Bu kristallerin ve CS-TPP jel kompleksinin reaksiyonu ile nano çiçek elde edilir. Bu teknik, çeşitli organik ürünler kullanarak nano çiçeğin oluşumunu kolaylaştıran yeni bir yaklaşım sağlamaktadır.

### **2.2.2.3. Mn<sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Hibrit Nano Çiçek**

Zhang ve ark. insanlar tarafından tüketilip zehirlenmelere neden olabilecek raktopamin tespiti için yeni bir elektrokimyasal biyosensör uygulamak için mangan fosfat hibrit nano çiçekleri sentezlediler. LC-MS, GC-MS, HPLC gibi pek çok analitik yöntem olmasına rağmen maliyet ve uzun süreli analizler nedeniyle bazı sınırlar vardır. Geliştirilen elektrokimyasal biyosensörlerin tespit limitleri önceki farklı yöntemlerin tespit limitleriyle karşılaştırıldığında, bu sonuçlar hibrit nano çiçek kullanan elektrokimyasal yöntemlerin daha duyarlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışma, hibrit nano çiçeğin, katalizör veya ilaç dağıtım maddesi olacak şekilde elektrokimyasal araç olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

#### **2.2.2.4. Cu<sup>2+</sup> İyonları ve DNA ile Oluşan Hibrit Nano Çiçek**

Hu ve ark. hibrit nano çiçek sentezi için protein yerine DNA kullanmıştır. DNA'nın sulu ortamda yüksek oranda çözünür olması ve protein gibi yapısında yüksek miktarda azot atomu bulundurmasından dolayı, metal iyonlarının bağlanmasıyla hibrit nano çiçeklerin sentezinde kullanılabilir. Sonuç olarak, hücreleri etkilemeyen uzun dalga boylu ışık kullanan boyalar arasındaki Floresans Rezonans Enerji Transferine (FRET) dayalı yüksek çözünürlüklü bir görüntü elde edebildiler. Ayrıca canlı hücrelerde ilaç dağıtım yolu, boyalar tarafından yayılan ışığın izlenmesi ile başarılı bir şekilde izlenmiştir. Böylece, Hu ve ark. DNA hibrit nano çiçek sentezinin fizibilitesini göstererek birçok alana uygulanabileceğini öne sürmüştür.

#### **2.2.2.5. Cu<sup>2+</sup> İyonları ve Proteinden Oluşan Kapsül Nano Çiçek**

2010-2014 yılları arasında kapsül nano çiçek Jiang ve ark. tarafından sentezlendi. Bir metal fosfat ve proteinden sentezlenen ilk hibrit nano çiçek ile karşılaştırıldığında kapsüller nano çiçeği, biyomimetik mineralizasyon yaklaşımı ile protamin ve silika ile ilave bir sarımla ve metalin çekirdekten çıkarılmasıyla sentezlenmiştir. Kataliz ve ilaç dağıtımını gibi biyokimyasal uygulamalarda verimi arttırmak için uygulanabilir ve kullanışlı bir çözüm sağlar [12].

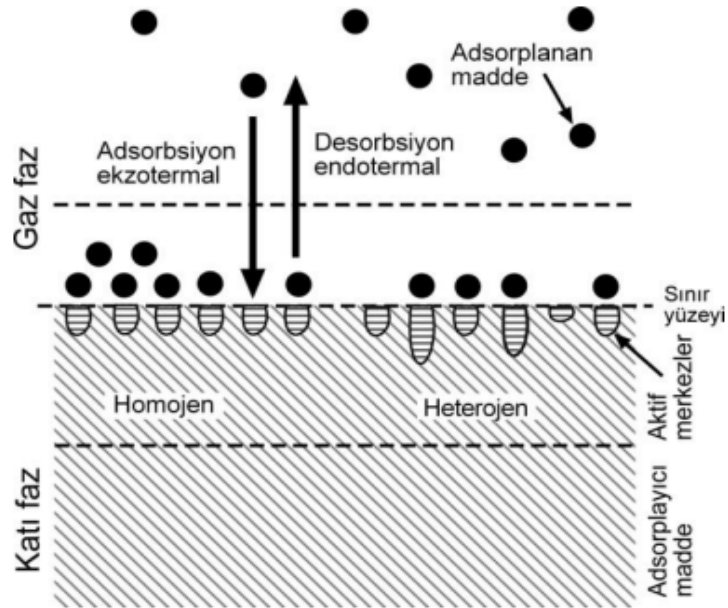
#### **2.2.2.6. Zn<sup>2+</sup> Bazlı Hibrit Nano Çiçek**

Bakır iyonu kullanan hibrit nano çiçeklerinin sentezi, kolay, basit, doğa dostu ve düşük enerji tüketimi sürecini temsil etmekte olsa da 1-3 gün arası inkübasyon süresine ihtiyaç duymaktadır. Hibrit nano çiçeklerin daha kısa bir sürede imal edilmesi için, Zhang ve ark., 2018'de lipaz / Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hibrit nano çiçekten oluşan yeni bir immobilize enzim nanobiyokatalizör oluşturdu. Elde edilen hibrit çiçek benzeri nanoyapıların çiçekleri, önemli ölçüde arttırılmış bir enzim aktivitesi (% 147) ve serbest lipaza kıyasla mükemmel stabilite göstermiştir [14].

### 2.3. Adsorpsiyon

Ağır metal gideriminde yaygın kullanılan bir yöntem olan adsorpsiyon işlemi, atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyinde tutunması temeline dayanır. Yüzeyde tutunan maddeye (iyon, atom, molekül...) adsorbat veya adsorplanan madde, üzerinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiği katı ise adsorban olarak adlandırılır. Kimyasal, fiziksel ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyon yöntemi vardır [15].

- **Fiziksel Adsorpsiyon**: Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Moleküller arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkilidir ve tersinirdir.
- **Kimyasal Adsorpsiyon**: Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi ya da paylaşımının olduğu, daha kuvvetli kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon çeşididir.
- **İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon**: Zıt elektrik yüklerine sahip adsorban ile adsorbent yüzeyinin birbirini çekmesi ile olmaktadır [15, 16].



Şekil 2.6. Adsorpsiyon İşlemi [16].



### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan materyaller; kazein (Sigma-Aldrich),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck), Tuzlu fosfat tamponu (PBS) için NaCl (Merck), KCl (Merck),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Carlo-Erba) ve  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Carlo-Erba) birlikte çökeltme için öncü reaktifler olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri için  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich) ve  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma-Aldrich, Merck ve Carlo-Erba firmalarından temin edilmiştir. Tüm denemelerde kullanılan su bidistiledir. Milipore saf su cihazında üretilmiştir.

##### 3.1.1. Kullanılan Araç-Gereçler

$\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  tayinleri için Vario marka 220 FS model AAS (Pb, Cd oyuk katod lambası), IR Spektrumları için Shimadzu marka FTIR-ATR (E.Ü. ARGEFAR), SEM görüntüleri için Quanta 250FEG marka taramalı elektron mikroskobu (İYTE MAM), pH çalışmaları için WTW marka pH-720 model pH metre, kurutma işlemleri için Nüve EN400 marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için IKA marka yellow line model hotplate, tartım için sartorius marka 4 digit analitik terazi, çözelti aktarımları için transferpette marka mikropipet kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

###### 3.1.2.1 PBS Tamponu Hazırlanışı

8 g NaCl, 0.2 g KCl, 0.24 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 1.74 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  bir miktar saf suda çözülür ve toplam hacim 1 L'ye tamamlanıp pH:7.4'e ayarlanır [6].

### 3.1.2.2. 100 mM CuSO<sub>4</sub> Hazırlanışı

1.2339 g CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O bir miktar saf suda çözülür ve toplam hacim 50 mL'ye tamamlanır.

### 3.1.2.3. Stok Pb<sup>2+</sup> Çözeltisi Hazırlanışı

1000 mg/L Pb<sup>2+</sup> çözeltisi hazırlamak için, 1.5990 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bir miktar saf suda çözülür ve toplam hacim 1 L'ye tamamlanır.

### 3.1.2.4. Ara Stok Pb<sup>2+</sup> Çözeltisi Hazırlanışı

100 mg/L Pb<sup>2+</sup> çözeltisi hazırlamak için, 1000 mg/L stok Pb<sup>2+</sup> çözeltisinden 5 mL alınır ve toplam hacim 50 mL'ye tamamlanır.

*Kalibrasyon İçin Kullanılacak Pb<sup>2+</sup> Çözeltilerinin Hazırlanışı ;* 100 mg/L Pb<sup>2+</sup> ara stok çözeltisinden 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L Pb<sup>2+</sup> hazırlamak için pipetle sırasıyla 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25 mL alınır ve toplam hacim 25 mL'ye tamamlanır.

### 3.1.2.5. Stok Cd<sup>2+</sup> Çözeltisi Hazırlanışı

1000 mg/L Cd<sup>2+</sup> çözeltisi hazırlamak için, 3.4230 g CdSO<sub>4</sub>.8/3H<sub>2</sub>O bir miktar saf suda çözülür ve toplam hacim 500 mL'ye tamamlanır.

### 3.1.2.6. Ara Stok Cd<sup>2+</sup> Çözeltisi Hazırlanışı

100 mg/L Cd<sup>2+</sup> çözeltisi hazırlamak için, 1000 mg/L stok Cd<sup>2+</sup> çözeltisinden 5 mL alınır ve toplam hacim 50 mL'ye tamamlanır.

*Kalibrasyon İçin Kullanılacak Cd<sup>2+</sup> Çözeltilerinin Hazırlanışı;* 100 mg/L Cd<sup>2+</sup> ara stok çözeltisinden 5, 10, 15, 20 ve 25 mg/L Cd<sup>2+</sup> hazırlamak için pipetle sırasıyla 1.25, 2.50, 3.75, 5.00, 6.25 mL alınır ve toplam hacim 25 mL'ye tamamlanır.

Konsantrasyon etkisi ve adsorpsiyon kinetiği için kullanılan Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> çözeltileri, (20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L) ana ve ara stoklardan seyreltilerek hazırlanmıştır.

### 3.1.2.7. Asetat Tamponu Hazırlanışı

$$pH = pKa + \log \frac{A^-}{HA} \quad (3.1)$$

Handerson Hasselbach eşitliği kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

50 mM, Ac/NaOAc tamponu hazırlamak için (pH=4.0), 1.4400 g CH<sub>3</sub>COONa, 109 µL CH<sub>3</sub>COOH alınır, 250 mL'ye tamamlanır. pH metre ile kontrol edilir.

### 3.1.2.8. Tris-HCl Tamponu Hazırlanışı

50 mM Tris-HCl tamponu hazırlamak için (pH=8.5) 1.0800 g Tris, 108 µL HCl alınır, 250 mL'ye tamamlanır. pH metre ile kontrol edilir.

### 3.1.2.9. Fosfat Tamponu Hazırlanışı

50 mM H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> / HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tamponu hazırlamak için (pH=7.0), 1.044 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve 0.8400 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> tartılır, 250 mL'ye tamamlanır.

### 3.1.2.10. Amonyum-Amonyak Tamponu

50 mM NH<sub>4</sub>Cl / NH<sub>3</sub> tamponu hazırlamak için (pH=9.0), 0.2397 g NH<sub>4</sub>Cl, 155 µL NH<sub>3</sub> alınır 250 mL'ye tamamlanır.

### 3.2. Metod

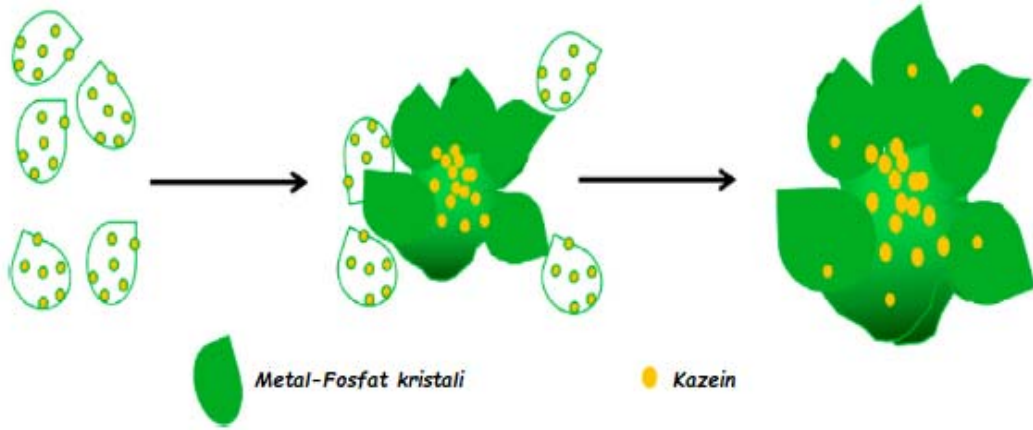
Adsorpsiyon işlemleri Batch (kesikli) yöntem kullanılarak yapılmıştır.

#### 3.2.1. Hibrit Nano Çiçek Sentezi (HNF)



Şekil 3.1. Protein hibrit nano çiçek sentez aşamaları.

0.5 mg/mL kazein proteini içeren 4 mL PBS (pH: 7.4) tamponu içerisinde 100 mM 200 µL susuz CuSO<sub>4</sub> çözeltisi yavaş yavaş ilave edilir [1, 3]. Hafifçe birkaç dakika karıştırıldıktan sonra 25 °C’de 12 saat inkübe edilir. Beherin alt yüzeyine biriken açık mavi renkli çökelekler hibrit çiçeğe aittir. Çökelekler süzülüp bolca saf su ile yıkanır, oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Yöntem Koley P. ve arkadaşlarının (2016) 1 ve 3 numaraya atıf yapılan kaynaktaki çalışmalarından modifiye edilerek geliştirilmiştir.



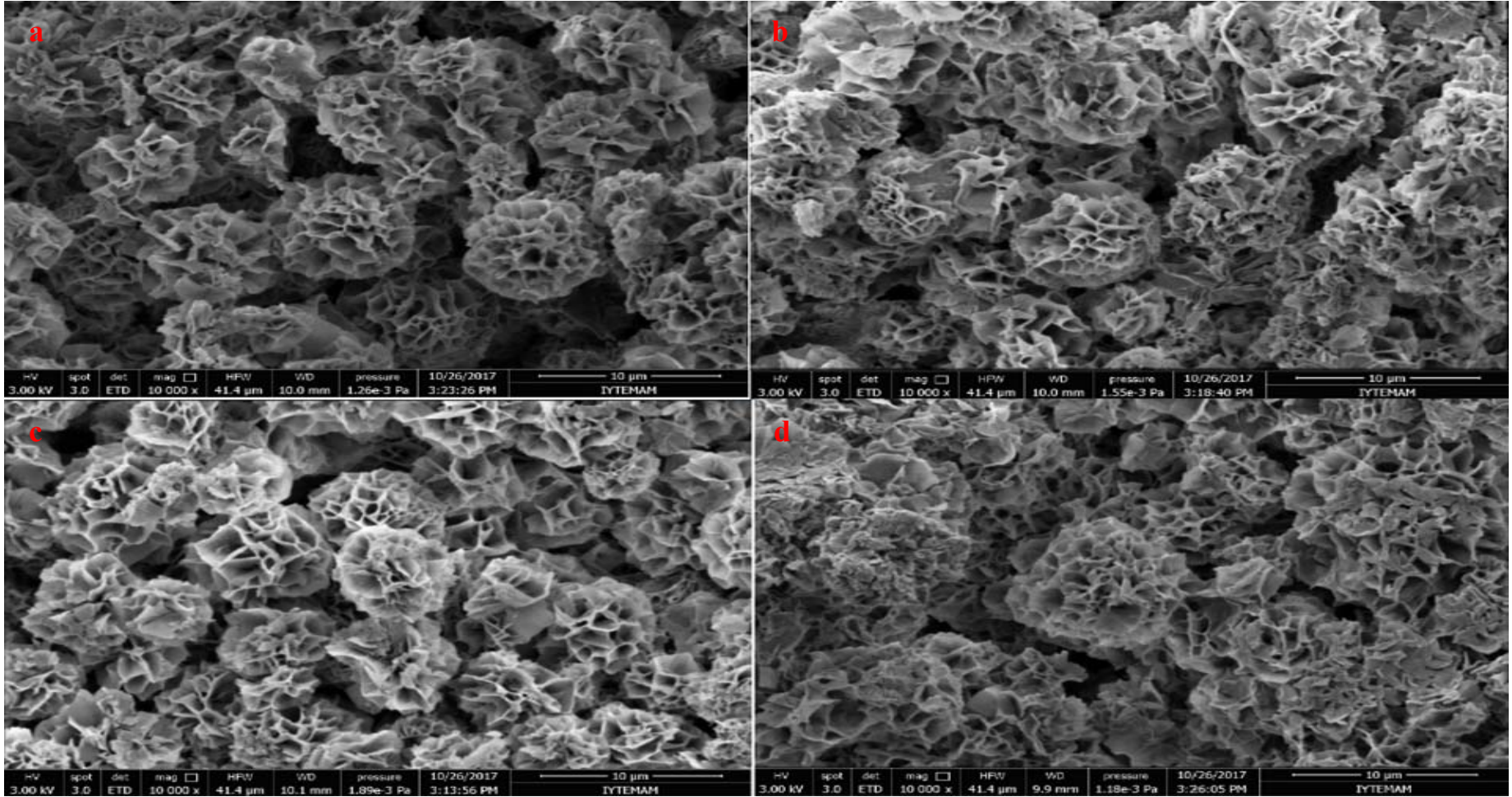
**Şekil 3.2.** Protein-hibrit çiçek oluşum mekanizması [17].

Hibrit nano çiçeklerin oluşumu üç adımda gerçekleşmektedir.

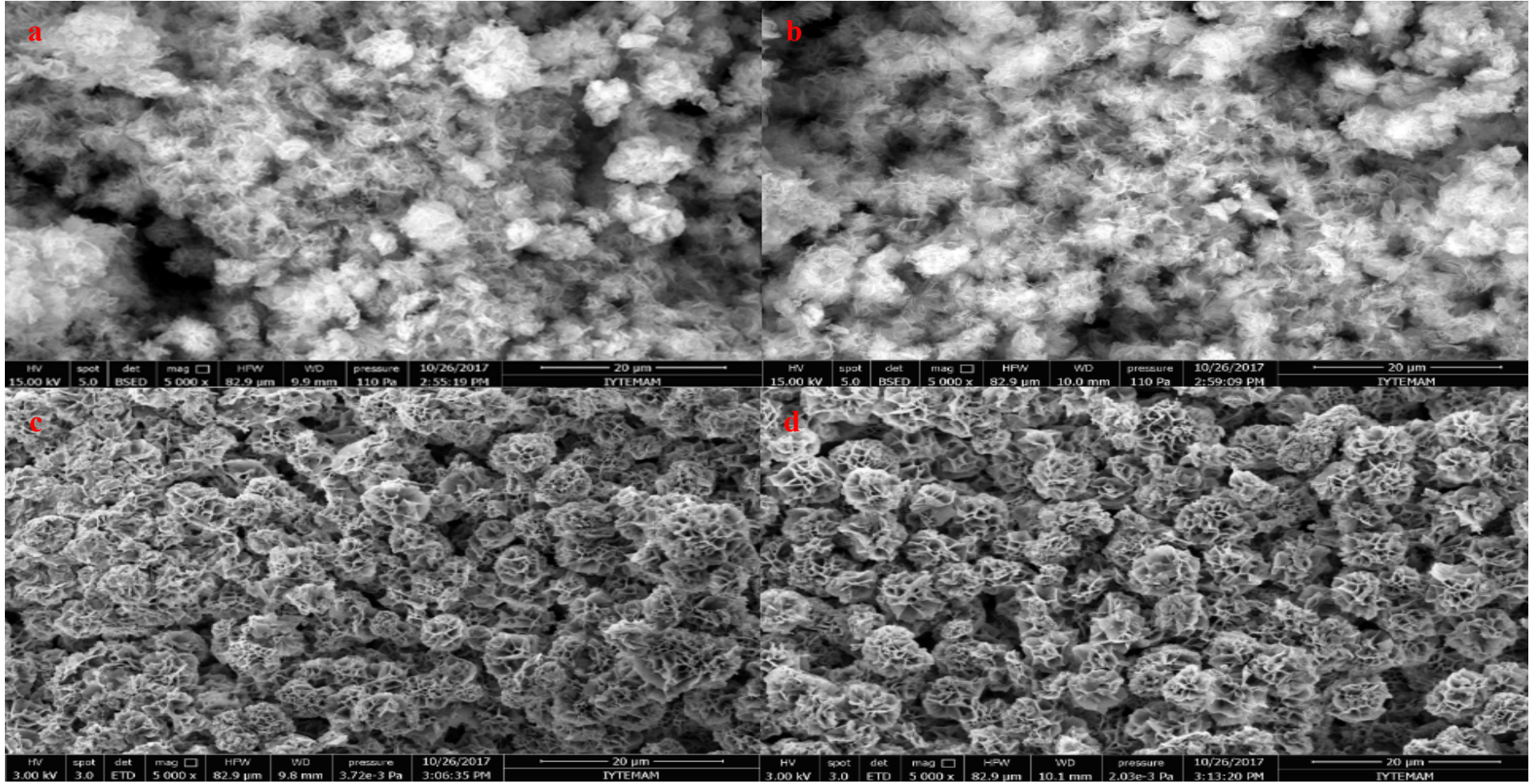
1. Birincil kristallerin çekirdeklenme ve oluşum aşamaları,
2. Kristallerin büyüme evresi,
3. Nano çiçeklerin oluşum aşaması.

$\text{Cu}^{2+}$  iyonları, fosfat grupları ile reaksiyona girerek bakır fosfit kompleksleri ( $\text{Cu}_3\text{P}$ ) yapar [18]. Kazein molekülleri, çekirdeklenmeye başlamak için amin grupları yoluyla birincil bakır fosfit nano kristallerine bağlanır ve birincil bakır fosfit kristalleri ile çekirdeklenme bölgeleri haline gelir. İkinci büyüme aşamasında, metal-protein kristalleri ile büyük protein molekülleri toplanır ve primer yapraklar oluşur. Bu oluşumda fosfat,  $\text{Cu}^{2+}$  ile nanokristalleri oluşturmak için tamamlayıcı bir bileşen olarak kullanılır.  $\text{Cu}^{2+}$  hem nanokristallerin hem de hibrit nano çiçeklerin bir araya gelmesi için bir köşe deposu görevi görür. Kazein, nanokristal üzerinde birbirine bağlı yaprakları oluşturmak için büyüme sürecinde tutkal olarak önemli bir rol oynamaktadır. [12, 13, 17, 19].

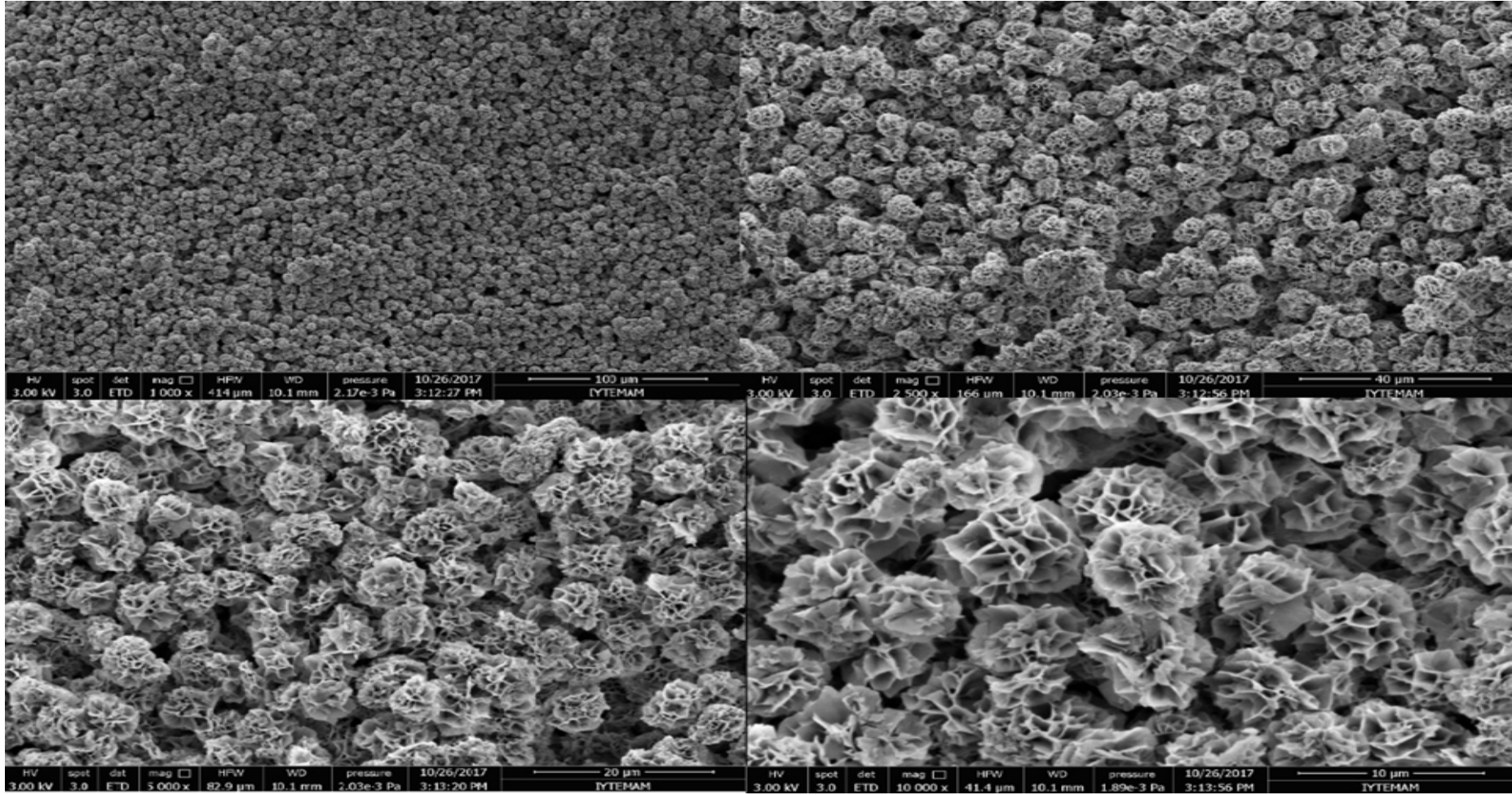
Çalışmada adsorban olarak kullanılacak olan hibrit nano çiçeğe ait çökeleğin elde aşamasında ilk önce  $\text{CuSO}_4$  miktarı ve ideal hibrit nano çiçek oluşum süresi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.3. İdeal HNF oluşumu için süre optimizasyonu. a)1, b)5, c)12, d)18 saat temas (PBS, kazein,  $\text{CuSO}_4$ ) (SEM görüntüleri)



Şekil 3.4. İdeal HNF oluşumu için  $\text{CuSO}_4$  miktarı optimizasyonu. a)10, b)20, c)40, d)50  $\mu\text{L}$   $\text{CuSO}_4$  ilavesi (SEM görüntüleri)



Şekil 3.5. Optimum koşullar altında (12 saat inkübasyon) sentezlenen HNF SEM görüntüleri



PBS tamponu, protein ve CuSO<sub>4</sub> farklı sürelerde (1, 3, 5, 10, 12, 18 ve 24 saat) temas ettirilmiş, ideal oluşuma SEM varlığında karar verilmiştir.

HNF oluşumu için süre optimizasyonu ardından CuSO<sub>4</sub> miktarı farklılaştırılmış (1 mL PBS tamponu varlığında 10, 20, 30, 40, 50 µL CuSO<sub>4</sub>), ideal miktara SEM varlığında karar verilmiştir. Bknz. Şekil 3.3 , 3.4 , 3.5.

### **3.2.2. Optimizasyon Çalışmaları**

#### **3.2.2.1. Süre Optimizasyonu**

##### ***Metal + hibrit çiçek adsorban teması süre optimizasyonu;***

10 mg hibrit çiçeğe ait çökelek ile 20 mg/L 25 mL Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler farklı sürelerde (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 30, 60 ve 120 dk) temas ettirilir. Belirlenen süreler ardından çözelti ve adsorban (HNF) ayrılır, kalan solüsyondaki metal iyonlarının konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği süre tespit edilir.

#### **3.2.2.2. Adsorban Miktarı Optimizasyonu**

Farklı miktarlardaki (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mg) hibrit çiçeğe ait çökelek ile 20 mg/L 25 mL Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler 60 dakika (optimum süre) temas ettirilir. Çözelti ve adsorban (HNF) ayrılır, kalan solüsyondaki metal iyonlarının konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği adsorban miktarı tespit edilir.

#### **3.2.2.3. pH Optimizasyonu**

10 mg hibrit çiçeğe ait çökelek ile farklı pH'larda hazırlanan 20 mg/L 25 mL Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler 60 dakika temas ettirilir. Çözelti ve hibrit çiçeğe ait adsorban (HNF) ayrılır, kalan solüsyondaki metal iyonlarının konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği pH tespit edilir.

#### 3.2.2.4. Sıcaklık Optimizasyonu

10 mg hibrit çiçeğe ait çökelek ile 20 mg/L 25 mL Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40 °C) 60 dakika temas ettirilir. Çözelti ve adsorban (HNF) ayrılır, kalan solüsyondaki metal iyonlarının konsantrasyonları Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayin edilir. Maksimum adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği sıcaklık tespit edilir. Adsorbanın Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları giderimine ilişkin performans kriterleri incelenmesi ardından  $\Delta H^\circ$  (adsorpsiyon entalpisi),  $\Delta S^\circ$  (adsorpsiyon entropisi) ve  $\Delta G^\circ$  (Gibbs serbest enerjisi) değerleri hesaplanmıştır.

#### 3.2.3. Konsantrasyon Etkisi

Farklı başlangıç derişimlerine ait (20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 800, 1000 mg/L) Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler sağlanan optimum koşullarda (60 dk, 10 mg hibrit çiçek, pH ~7.0, 25 °C) hibrit çiçeğe ait çökelek ile temas ettirilir. Ulaşılan denge derişimleri ile birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermlere geçiş yapılmıştır. Adsorpsiyon dengesi, yaygın olarak uygulanan iki matematiksel ifade kullanılarak tanımlanmıştır: Langmuir, Freundlich izoterm modelleri.

#### 3.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Denge derişimleri tespit edildikten sonra adsorban (HNF) ile o derişime ait Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları içeren sulu çözeltiler, optimum süreye kadar olan farklı sürelerde (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 15, 30, 60 dakika) temas ettirilir. Adsorpsiyon işlemlerini tanımlamak için yalancı birinci derece (Pseudo First-order), ikinci derece (Pseudo Second-order) ve intrapartikül difüzyonunu içeren kinetik model kullanılmıştır.

#### 3.2.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen hibrit nano çiçeklerin yapılarının karakterize edilmesi için SEM-BSED, EDX(EDS), FT-IR analizleri yapıldı.

### **3.2.5.1. SEM Analizi**

Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu, elektron demetinin örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanmaktadır. Elektron ve numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir.

Hibrit nano çiçeğe ait SEM görüntüleri IYTE-MAM'da bulunan Quanta 250FEG marka taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

### **3.2.5.2. FTIR-ATR Analizi**

FT-IR analizi, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar, bağlanma noktaları, bağ durumları yapının aromatik ya da alifatik olma durumu, iki bileşiğin aynı olup olmaması hakkında bilgi verir.

ATR, FTIR analizinde örnekleme tekniğidir. ATR sistemli bir FTIR Spektrofotometresi ile numune hazırlık işlemi en aza indirilip, doğrudan katı veya sıvı halde inceleme yapılmasına olanak sağlar.

Hibrit çiçeğe ait IR Spektrumları E.Ü.-ARGEFAR'da Shimadzu marka IRTraser-100 model FTIR-ATR ile elde edilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. HNF Sentezinde İnkübasyon Süresi ve CuSO<sub>4</sub> Miktarı Etkisi

HNF sentezi için ideal oluşum şartları (inkübasyon süresi ve CuSO<sub>4</sub> miktarı) tespitinde SEM analizinden yararlanılmıştır.

Şekil 3.3. incelendiğinde farklılaştırılan PBS+Kazein+CuSO<sub>4</sub> temas süresinin HNF oluşumundaki değişimler görülmektedir.

\*a ile işaretlenen SEM görüntüsü 1 saatlik inkübasyon süresine aittir. Nano çiçeğin çekirdeklenme aşamasının gerçekleştiği, büyümenin devam ettiği görülmektedir. Homojen bir dağılım yoktur primer yapraklar oluşmaya devam etmektedir.

\*b ile işaretlenen SEM görüntüsü 5 saatlik inkübasyona ait olup homojen dağılımın arttığı, büyüme aşamasının hala devam etmekte olduğu görülmüştür.

\*c ile işaretlenen SEM görüntüsü 12 saatlik inkübasyona ait olup, homojen dağılmış bir morfoloji gözlenmektedir. Büyüme aşaması tamamlanmış, primer yapraklar oluşmuştur. Çalışmalar 12 saat inkübasyon ile devam ettirilmiştir.

\*d ile işaretlenen SEM görüntüsü 18 saatlik inkübasyona ait olup, homojen dağılım gözlenmiş fakat yapılarda yer yer bozulmaların başladığı görülmüştür.

Şekil 3.4. incelendiğinde farklılaştırılan CuSO<sub>4</sub> miktarı ile HNF oluşumundaki değişimler görülmektedir.

\*a ile işaretlenen SEM görüntüsü 10 µL,

\*b ise 20 µL CuSO<sub>4</sub> ilavesine aittir. Çiçek oluşumu gözlenmemiş CuSO<sub>4</sub> miktarı yetersiz gelmiştir.

\*c ile işaretlenen SEM görüntüsü 40 µL,

\*d ise 50 µL CuSO<sub>4</sub>'a aittir. Çiçek oluşumları tamamlanmış, homojen dağılımlar gözlenmektedir. Çalışmalar 40 µL CuSO<sub>4</sub> ile devam ettirilmiştir.

2012'de Zare ve ark. Cu-HNF'yi yanlışlıkla sığır albümini (BSA) içeren fosfat tamponlu tuzlu suya (PBS pH=7.4) CuSO<sub>4</sub> ilave ederek oda koşullarında üç günlük inkübasyonla keşfetti [13, 14].

Şekil 3.5'te tercih edilen optimum inkübasyon süresi (12 saat) ve CuSO<sub>4</sub> miktarına (40 µL) ait SEM görüntüsü bulunmaktadır. 1000 kat yaklaşımda da görüldüğü üzere homojen dağılım mevcuttur.

#### 4.2. Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Denemeler 3.2.2.1. süre optimizasyonu konu başlığı altında anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılarla (4.1 ve 4.2) yapıldı. Adsorplama performansına, temas süresinin etkisine ilişkin veriler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. İlgili değişimler Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te görülmektedir.

$$\% A = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

$$qe = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (4.2)$$

C<sub>i</sub> : Başlangıçtaki Pb (II), Cd (II) Miktarı (mg)

C<sub>e</sub> : Çözeltide kalan Pb (II), Cd (II) Miktarı (mg)

V : Hacim (L)

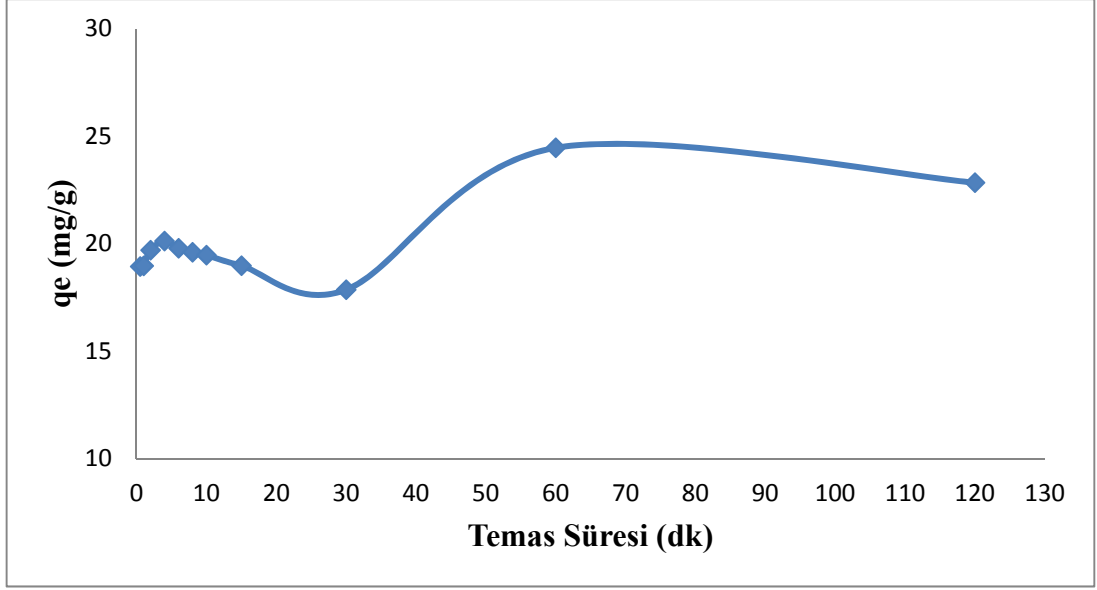
m : Adsorban (HNF) miktarı (g)

**Tablo 4.1.** Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri

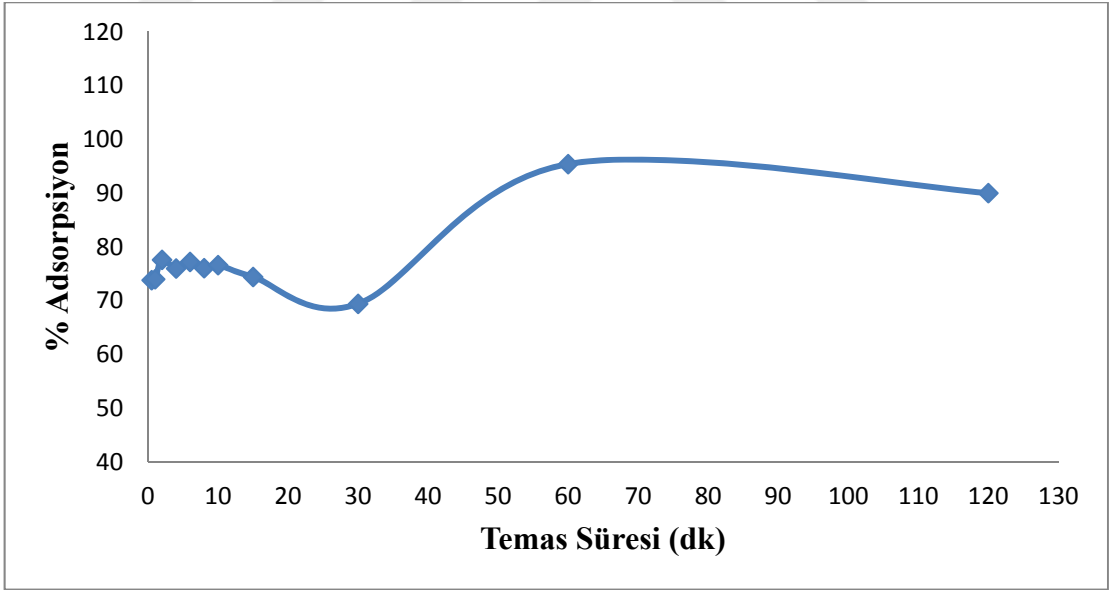
Temas Süresi (dk)	Adsorplanmadan kalan Pb <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
0.5	5,23	18,94	73,8
1	5,20	18,97	74,0
2	4,48	19,70	77,6
4	4,63	20,12	76,0
6	4,56	19,79	77,2
8	4,79	19,6	76,1
10	4,66	19,47	76,6
15	5,12	18,98	74,4
30	6,21	17,86	69,4
60	0,92	24,46	95,4
120	1,91	22,84	90,0

**Tablo 4.2.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresi etkisi verileri

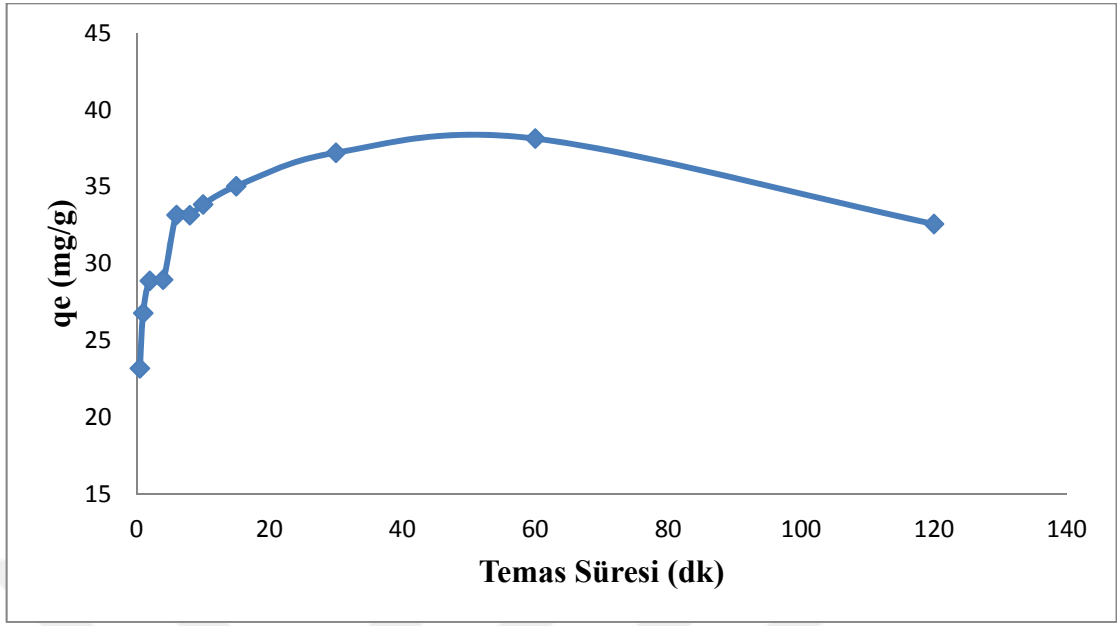
Temas Süresi (dk)	Adsorplanmadan kalan Cd <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
0.5	10,54	23,19	47,30
1	9,18	26,78	54,10
2	8,56	28,88	57,20
4	8,30	28,95	58,50
6	5,31	33,16	73,46
8	6,14	33,15	69,3
10	6,33	33,84	68,28
15	5,85	35,03	70,72
30	5,39	35,95	73,02
60	2,98	38,13	85,20
120	6,83	32,57	65,86



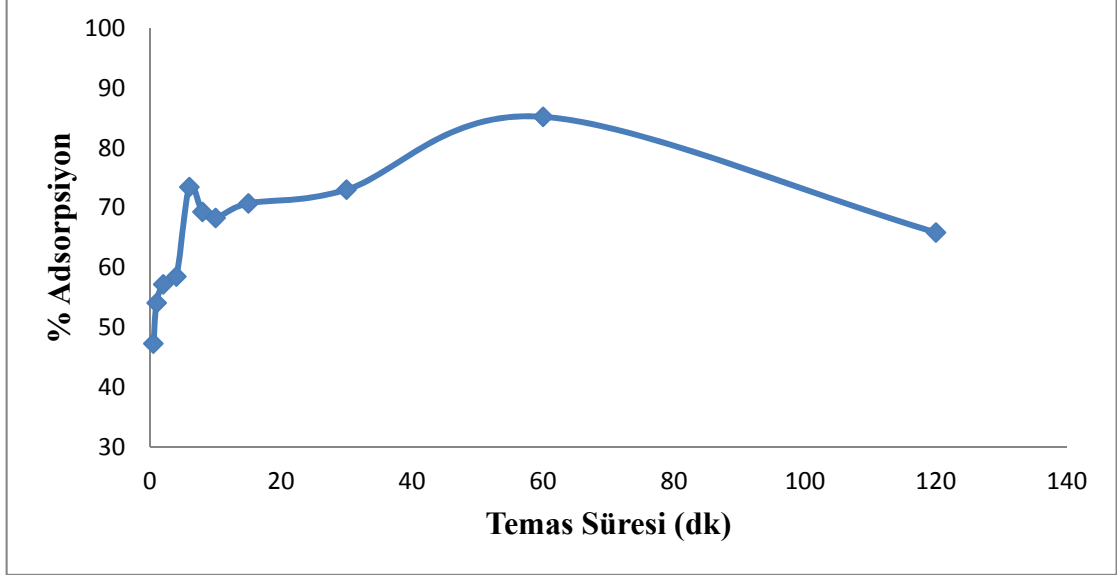
Şekil 4.1. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



Şekil 4.2. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (% Adsorpsiyon)



**Şekil 4.3.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi



**Şekil 4.4.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (%Adsorpsiyon)

Her iki metal iyonu için de optimum temas süresi 60 dk olarak tespit edilmiştir.



### 4.3. Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi

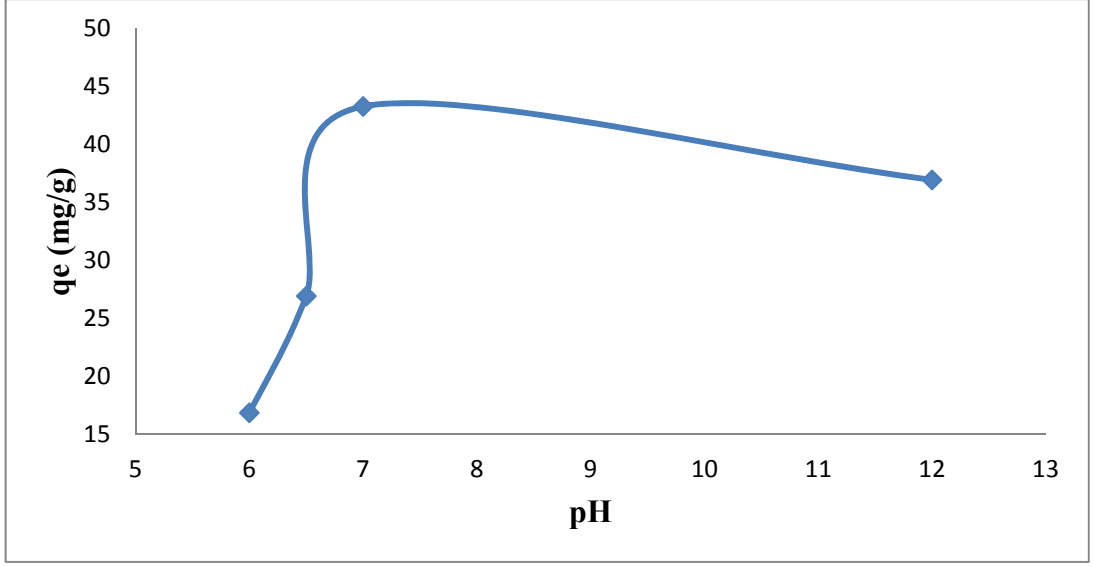
Denemeler 3.2.2.3. pH optimizasyonu konu başlığı altında anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Gerekli hesaplamalar ilgili bağıntularla yapıldı. Adsorplama performansına, pH'ın etkisine ilişkin veriler Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir. İlgili değişimler Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de görülmektedir.

**Tablo 4.3.** Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi verileri

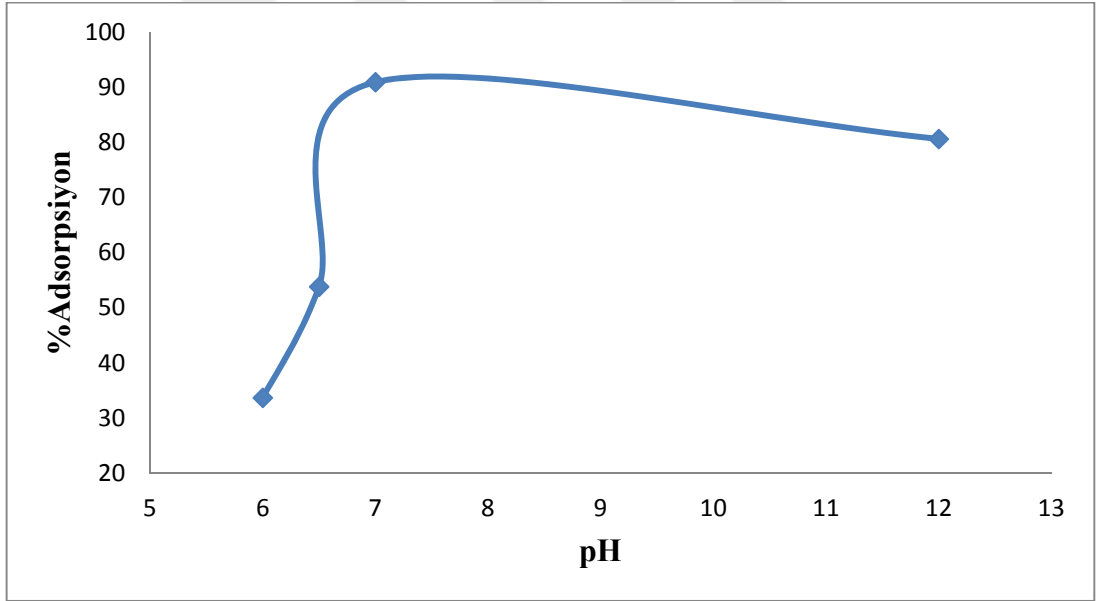
pH	Adsorplanmadan kalan Pb <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	qe (mg/g)	% Adsorpsiyon
1,5	Çözünme görülmüştür.		
2,5	Çözünme görülmüştür.		
3	Çözünme görülmüştür.		
4	Çözünme görülmüştür.		
6	13,26	16,84	33,68
6,5	9,24	26,91	53,82
7	1,82	43,29	90,90
12	Çökeltme görülmüştür.		

**Tablo 4.4.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi verileri

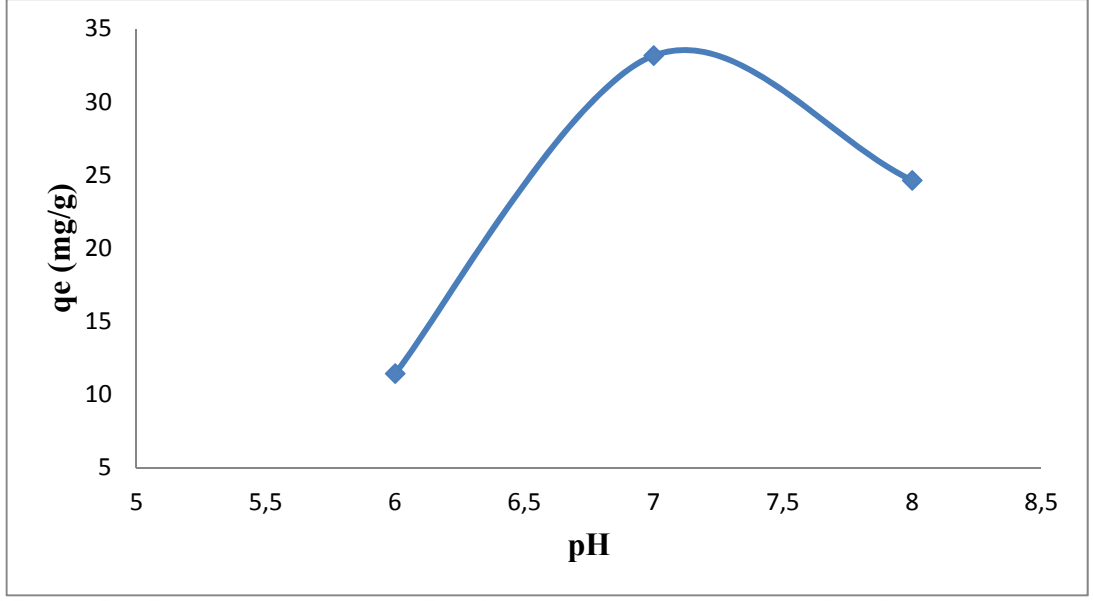
pH	Adsorplanmadan kalan Cd <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	qe (mg/g)	% Adsorpsiyon
1,5	Çözünme görülmüştür.		
2,5	Çözünme görülmüştür.		
3	Çözünme görülmüştür.		
4	Çözünme görülmüştür.		
6	15,43	11,43	22,86
7	6,07	33,16	69,65
8	10,05	24,63	49,75
12	Çökeltme görülmüştür.		



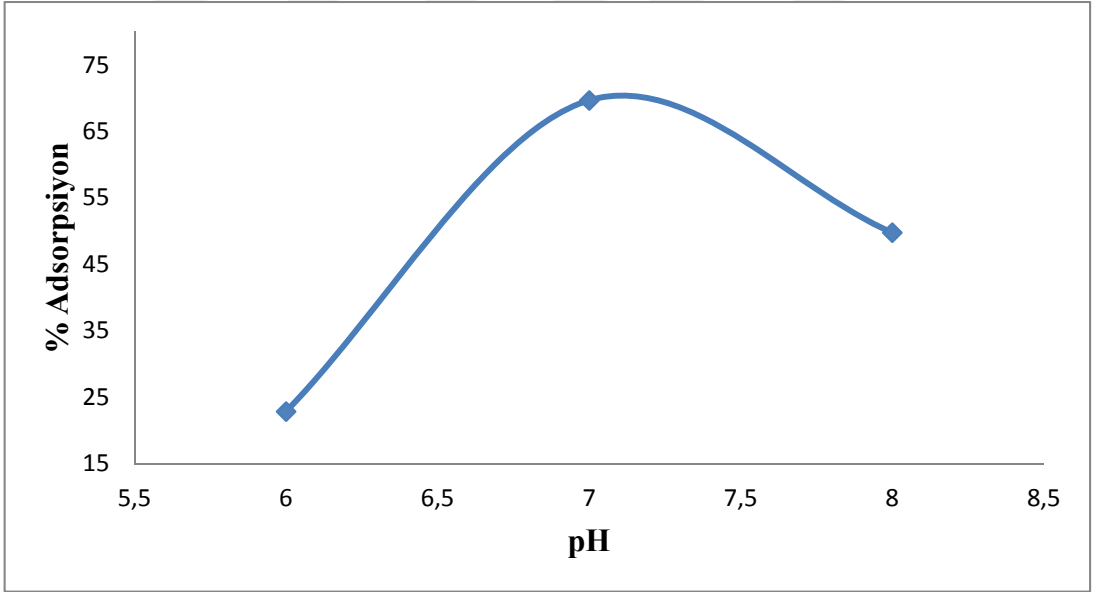
Şekil 4.5.  $Pb^{2+}$  iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 4.6.  $Pb^{2+}$  iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi (%Adsorpsiyon)



Şekil 4.7.  $Cd^{2+}$  iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi



Şekil 4.8.  $Cd^{2+}$  iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi (%Adsorpsiyon)

Her iki metal iyonu için de ideal pH değerinin tamponsuz ortam olduğu tespit edilmiş, çalışmalar saf su ile devam ettirilmiştir.

#### 4.4. Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi

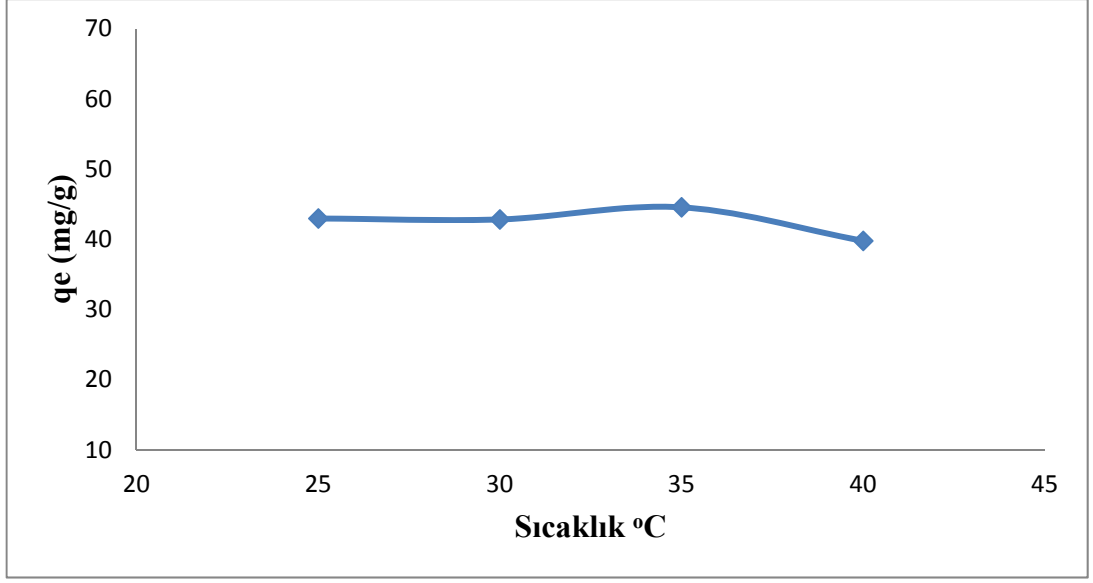
Denemeler 3.2.2.4. sıcaklık optimizasyonu konu başlığı altında anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Gerekli hesaplamalar ilgili bağıntılarla yapıldı. Adsorplama performansına, temas süresinin etkisine ilişkin veriler Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir. İlgili değişimler Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de görülmektedir.

**Tablo 4.5.** Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri

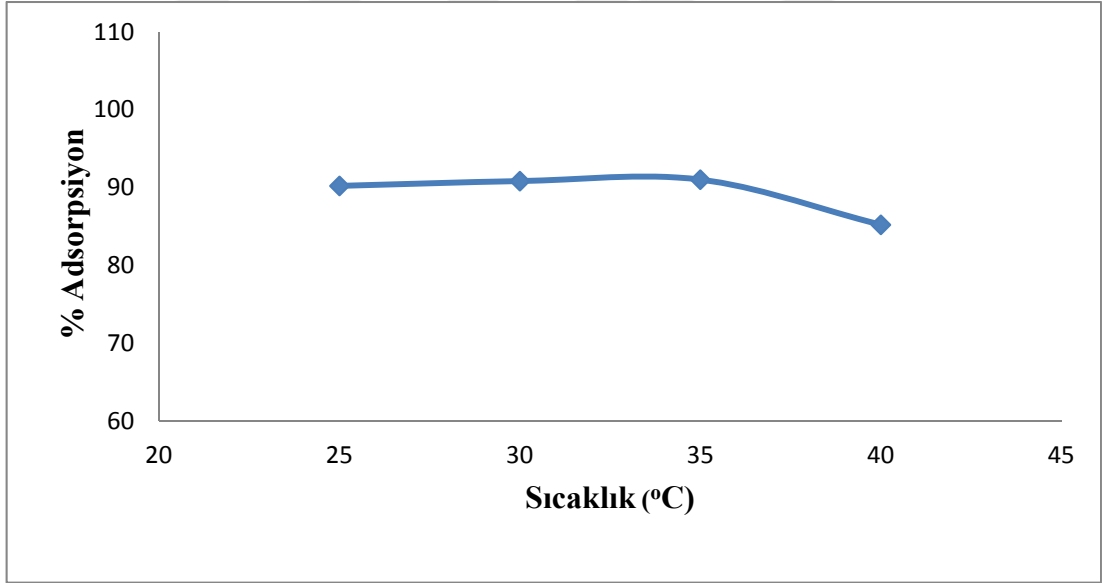
Sıcaklık (°C)	Adsorplanmadan kalan Pb <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
25 °C	1,96	42,95	90,2
30 °C	1,84	42,83	90,8
35 °C	1,82	44,55	91,0
40 °C	2,98	39,77	85,2

**Tablo 4.6.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi verileri

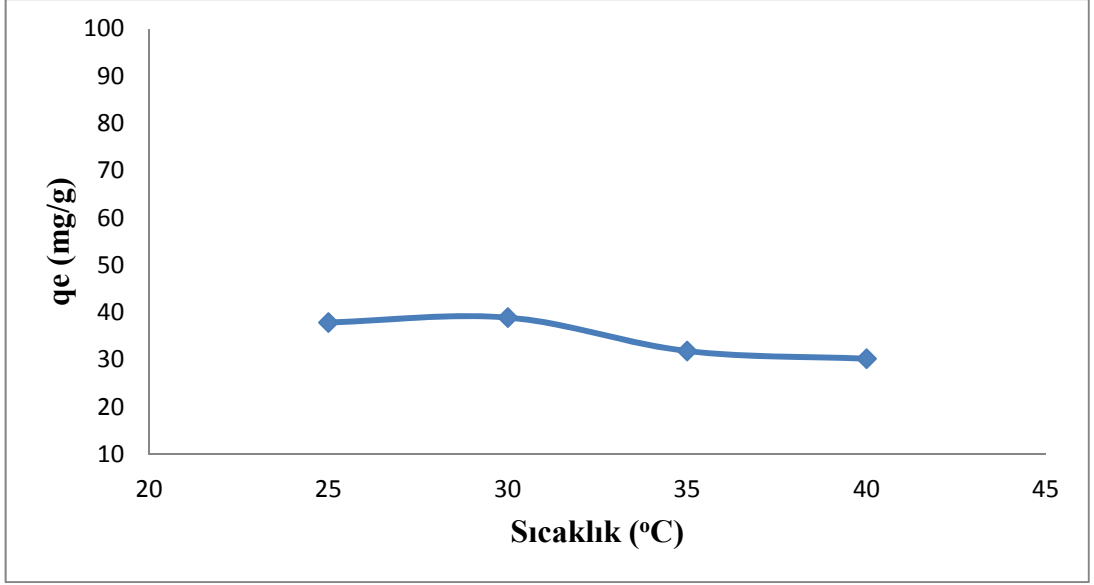
Sıcaklık (°C)	Adsorplanmadan kalan Cd <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
25 °C	4,409	37,87	77,96
30 °C	4,119	38,92	79,41
35 °C	6,626	31,84	66,87
40 °C	5,918	30,21	70,41



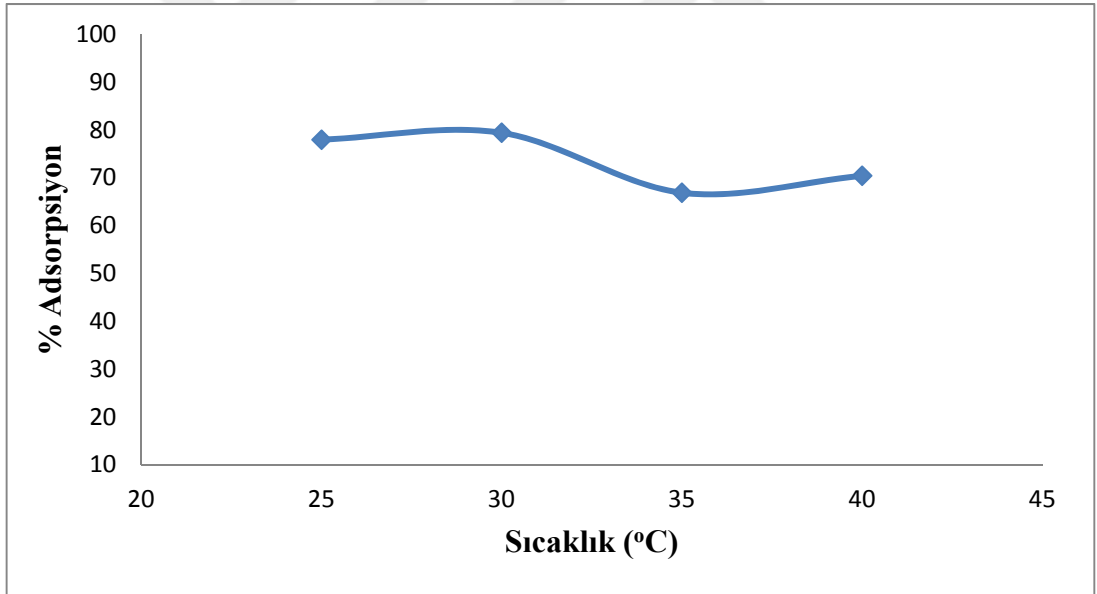
Şekil 4.9. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



Şekil 4.10. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (% Adsorpsiyon)



Şekil 4.11. Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi



Şekil 4.12. Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna sıcaklık etkisi (% Adsorpsiyon)

Pb<sup>2+</sup> iyonları için optimum sıcaklığın 35°C, Cd<sup>2+</sup> iyonları için ise 30 °C olduğu tespit edilmiş olup, oda koşullarındaki (25 °C) adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olması sebebiyle çalışma oda koşullarında devam ettirilmiştir.

#### 4.4.1. Termodinamik Parametreleri

Adsorban (HNF) üzerine  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı Kd dağılım katsayısı 4.3'te verilen eşitlikten hesaplanmış olup, ilgili veriler tablo 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

$$Kd = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \quad (4.3)$$

$C_i$  : Başlangıçtaki  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  Miktarı (mg)

$C_e$  : Çözeltide kalan  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  Miktarı (mg)

Adsorbanın (HNF)  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  adsorpsiyonuna ait performans kriterleri 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilen eşitliklerden hesaplanmıştır.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln Kd \quad (4.5)$$

$$\ln Kd = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (4.6)$$

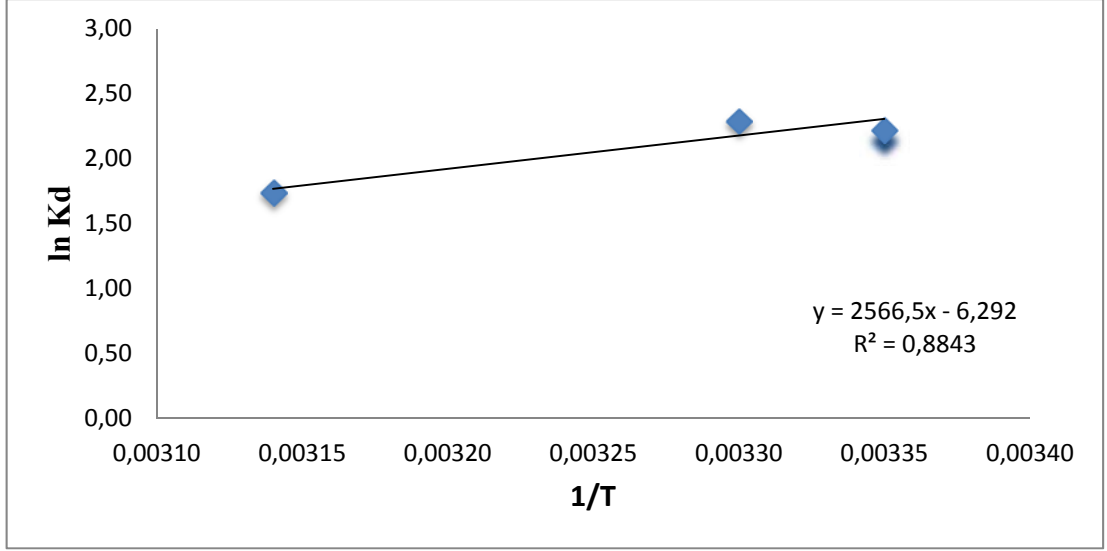
Kd : Adsorpsiyon dağılım katsayısı (mL/g)

R : İdeal Ggaz sabiti ( 8.314 j mol K<sup>-1</sup>)

T : Sıcaklık (K)

**Tablo 4.7.**  $Pb^{2+}$  için Kd dağılıma katsayısı verileri

Sıcaklık (°C)	T (K)	1/T	Kd	ln Kd
25 °C	298,15	$3,35 \times 10^{-3}$	9,20	2,22
30 °C	303,15	$3,30 \times 10^{-3}$	9,87	2,29
35 °C	308,15	$3,25 \times 10^{-3}$	9,98	2,30
40 °C	318,15	$3,14 \times 10^{-3}$	5,71	1,74



**Şekil 4.13.** Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonu için ln Kd'ye karşı 1/T grafiği

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait entalpi ( $\Delta H$ ), Şekil 4.13'deki grafik denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 2566,5x - 6,292 \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7'de x'in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.6'da " $-\Delta H/R$ " ye denk gelir.

$$-\frac{\Delta H}{8,314} = 2566,5$$

$$\Delta H = 21337,881 \text{ J.mol}^{-1}$$

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait entropi ( $\Delta S$ ), şekil 4.13 grafiğın y eksenini kestiği noktadan " $\Delta S$ " hesaplanır.

$$\frac{\Delta S}{8,314} = - 6,292$$

$$\Delta S = - 52,310 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



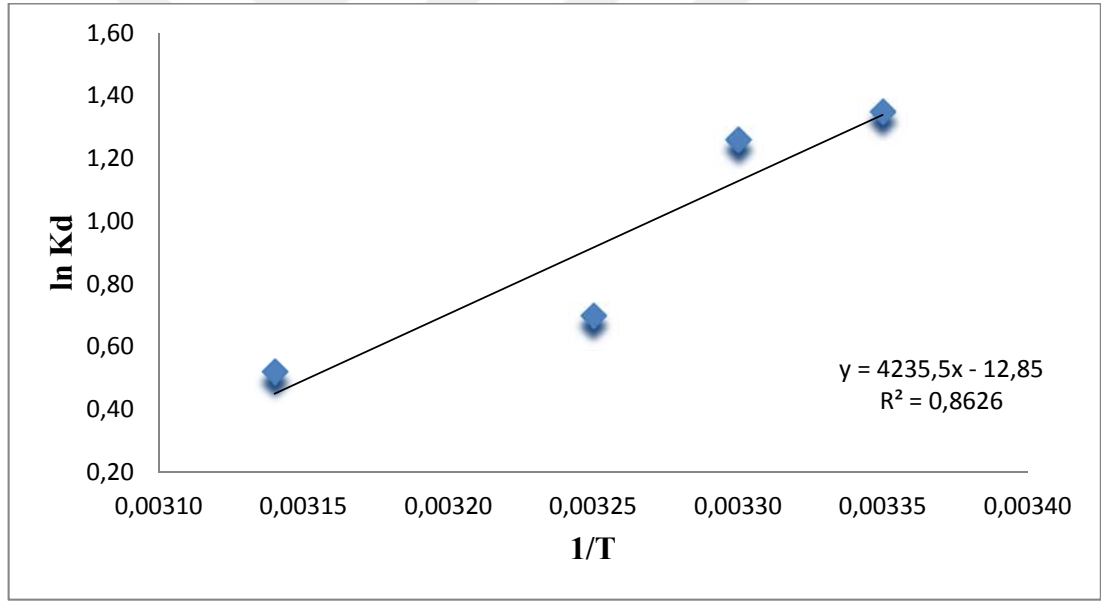
$Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G$ ), eşitlik 4.4 'ten hesaplanır. ( $Pb^{2+}$  için optimum sıcaklık 35 °C 'dir.)

$$\Delta G = 21337,881 - (-52,310 \times 308,15)$$

$$\Delta G = 37457,208 \text{ J.mol}^{-1}$$

**Tablo 4.8.**  $Cd^{2+}$  için Kd dağılma katsayısı verileri

Sıcaklık (°C)	T (K)	1/T	Kd	ln Kd
25 °C	298,15	$3,35 \times 10^{-3}$	3,86	1,35
30 °C	303,15	$3,30 \times 10^{-3}$	2,70	1,26
35 °C	308,15	$3,25 \times 10^{-3}$	2,02	0,70
40 °C	318,15	$3,14 \times 10^{-3}$	1,69	0,52



**Şekil 4.14.**  $Cd^{2+}$  adsorpsiyonu için ln Kd'ye karşı 1/T grafiği

$Cd^{2+}$  adsorpsiyonuna ait entalpi ( $\Delta H$ ), grafik 4.14 denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 4235,5x - 12,85 \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8'de x'in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.6'da “ $-\Delta H/R$ ” ye denk gelir.

$$-\frac{\Delta H}{8,314} = 4235,5$$

$$\Delta H = 35213,947 \text{ J.mol}^{-1}$$

$\text{Cd}^{2+}$  adsorpsiyonuna ait entropi ( $\Delta S$ ), şekil 4.14 grafiğin y eksenini kestiği noktadan “ $\Delta S$ ” hesaplanır.

$$\frac{\Delta S}{8,314} = - 12,85$$

$$\Delta S = - 106,835 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$\text{Cd}^{2+}$  adsorpsiyonuna ait Gibbs Serbest Enerjisi ( $\Delta G$ ), eşitlik 4.4 'ten hesaplanır. ( $\text{Cd}^{2+}$  için optimum sıcaklık 30 °C 'dir.)

$$\Delta G = 35213,947 - (-106,835 \times 303,15)$$

$$\Delta G = 67600,977 \text{ J.mol}^{-1}$$

**Tablo 4.9.** Termodinamik parametreleri

	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\text{Pb}^{2+}$	35.457208	21.337881	-0.052310
$\text{Cd}^{2+}$	67.600977	35.213947	-0.106835

#### 4.5. Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> Konsantrasyon Etkisi

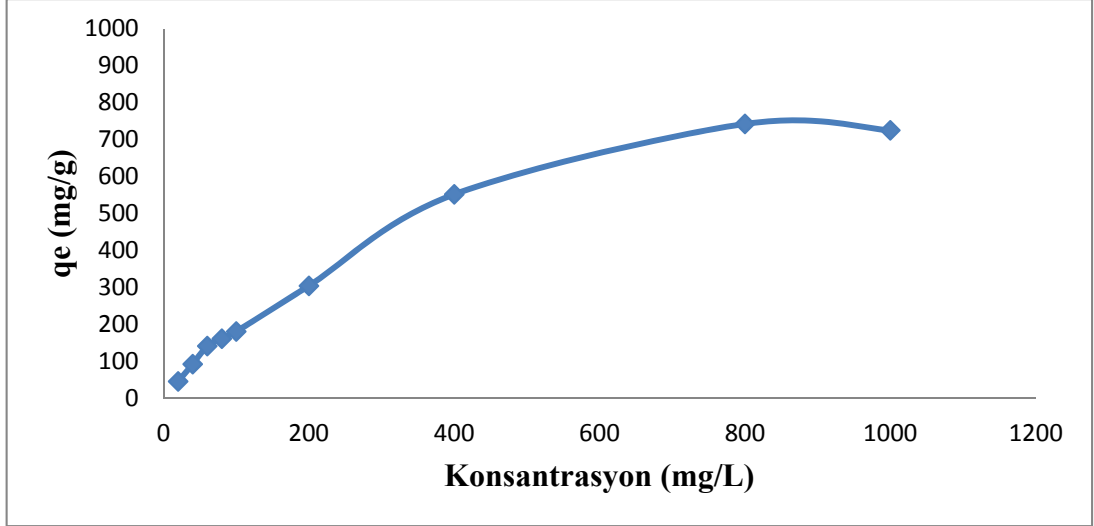
Denemeler 3.2.3. konsantrasyon etkisi konu başlığı altında anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Gerekli hesaplamalar ilgili bağıntularla yapıldı. Adsorplama performansına, konsantrasyonun etkisine ilişkin veriler Tablo 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. İlgili değişimler Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18 görülmektedir.

**Tablo 4.10** Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi verileri

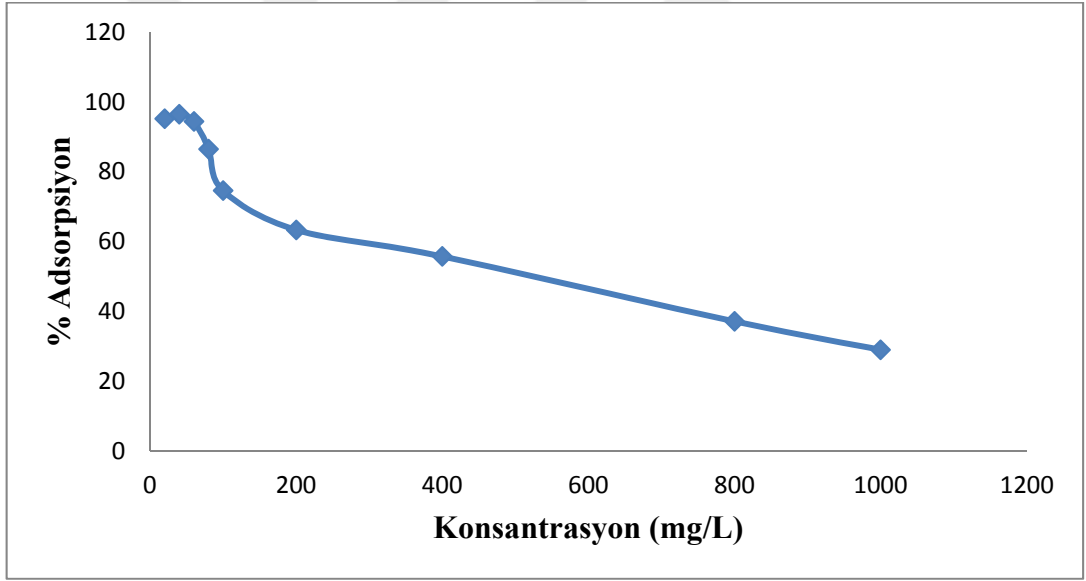
Pb <sup>2+</sup> derişimi (mg/L)	Adsorplanmadan kalan Pb <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
20	1,61	46,00	95,20
40	1,40	92,79	96,50
60	3,39	141,50	94,40
80	10,80	161,68	86,50
100	25,40	181,07	74,60
200	73,30	304,57	63,36
400	177,00	551,98	55,75
800	503,00	742,50	37,15
1000	702,00	725,00	29,00

**Tablo 4.11.** Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi verileri

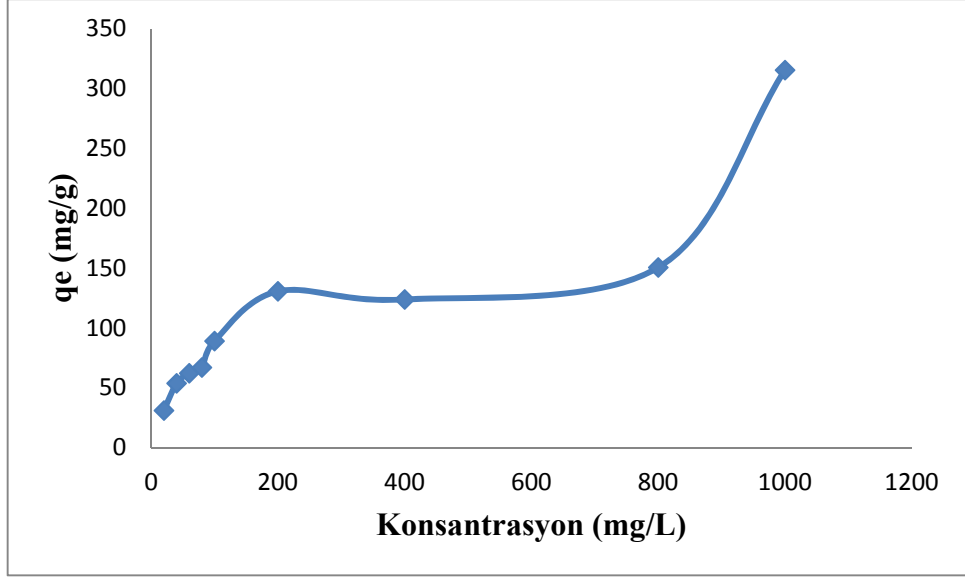
Cd <sup>2+</sup> derişimi (mg/L)	Adsorplanmadan kalan Cd <sup>2+</sup> miktarı (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% Adsorpsiyon
20	5,41	30,95	72,95
40	18,11	53,66	54,72
60	34,91	62,10	41,83
80	51,10	66,90	36,13
100	62,99	88,97	37,01
200	145,67	130,60	27,17
400	347,00	123,83	13,25
800	739,80	150,50	13,78
1000	868,80	315,40	13,12



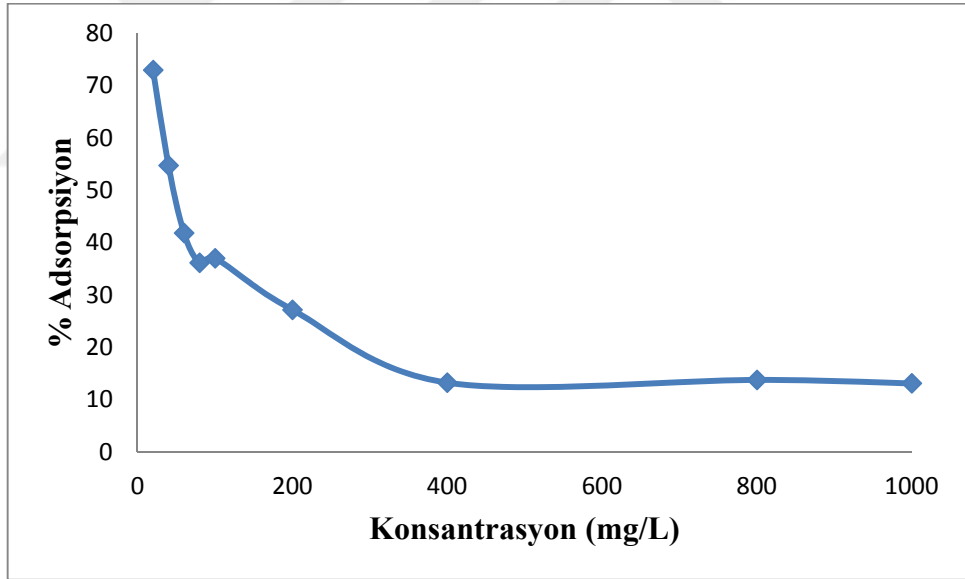
Şekil 4.15. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi



Şekil 4.16. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (% Adsorpsiyon)



Şekil 4.17. Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi



Şekil 4.18. Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisi (% Adsorpsiyon)

#### 4.5.1. Langmuir ve Freundlich İzotermilerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon izotermi için önerilen modellerden bazıları, Langmuir, Freundlich, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğer izotermelere göre daha çok kullanılmaktadır.

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanmıştır. Adsorpsiyonda yüzeyde yer yer örtülmeler oluşur, adsorpsiyon enerjisi yüzeyin her tarafında aynıdır ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşim yoktur [20]. Langmuir için adsorpsiyon sabitleri eşitlik 4.9'dan hesaplanmış olup, ilgili veriler Tablo 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ} C_e + \frac{1}{bQ^\circ} \quad (4.9)$$

$C_i$  : Başlangıçtaki  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  Miktarı (mg)

$C_e$  : Çözeltide kalan  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  Miktarı (mg)

$Q^\circ$  : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Freundlich modeli, adsorpsiyon yüzeyinin heterojen olduğunu, adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşimlerin olabileceğini ve çok katmanlı adsorpsiyonun mümkün olduğunu varsayar [21]. Freundlich adsorpsiyon sabitleri eşitlik 4.10'dan hesaplanmış olup, tablo 4.12 ve 4.13 verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.10)$$

$C_e$  : Çözeltide kalan  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  Miktarı (mg)

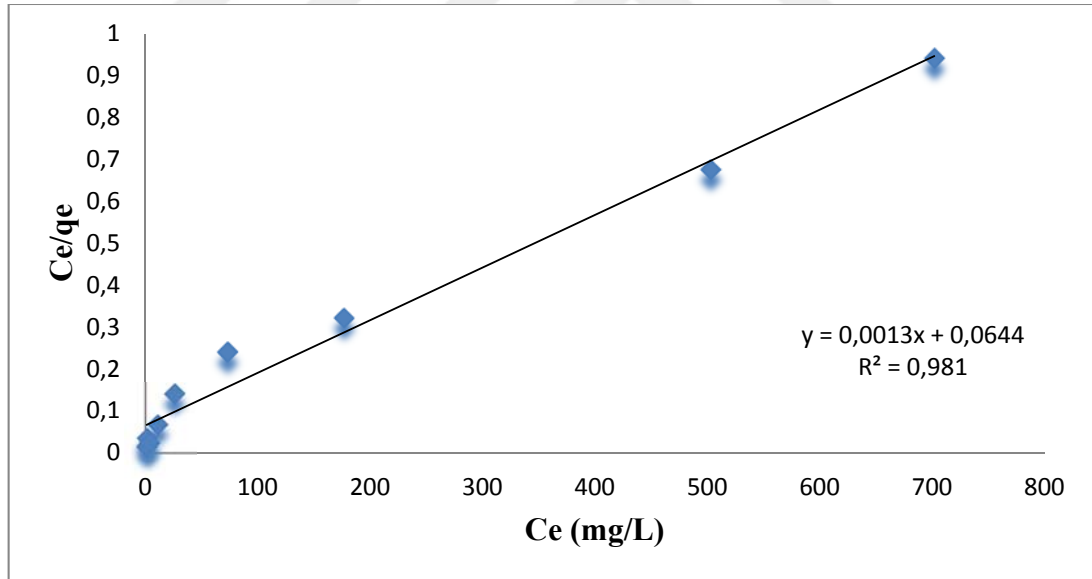
$K_f$  : Adsorpsiyon kapasitesi

$n$  : Adsorpsiyon şiddeti

log Ce'ye karşı log qe grafiği çizilir, doğrunun eğiminden n ve y eksenini kestiği noktadan Kf adsorpsiyon sabitleri bulunur.

**Tablo 4.12.** Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri

Pb <sup>2+</sup> derişimi (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log Ce	log qe	Ce/Qe
20	1,61	46,00	0,21	1,66	0,035
40	1,40	92,79	0,15	1,97	0,035
60	3,39	141,50	0,53	2,15	0,024
80	10,80	161,68	1,03	2,21	0,067
100	25,40	181,07	1,40	2,26	0,140
200	73,30	304,57	1,87	2,48	0,241
400	177,00	551,98	2,25	2,74	0,321
800	503,00	742,50	2,70	2,87	3,673
1000	702,00	725,00	2,85	2,86	0,970



**Şekil 4.19.** Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

Ce'ye karşı Ce/qe grafiği çizilir, doğrunun eğiminden Q<sup>o</sup> ve y eksenini kestiği noktadan b adsorpsiyon sabitleri bulunur. Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir Q<sup>o</sup> sabiti Şekil 4.19'daki grafik denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 0,0013x + 0,0644 \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11’de x’in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.9’da “1/Q°”a denk gelir.

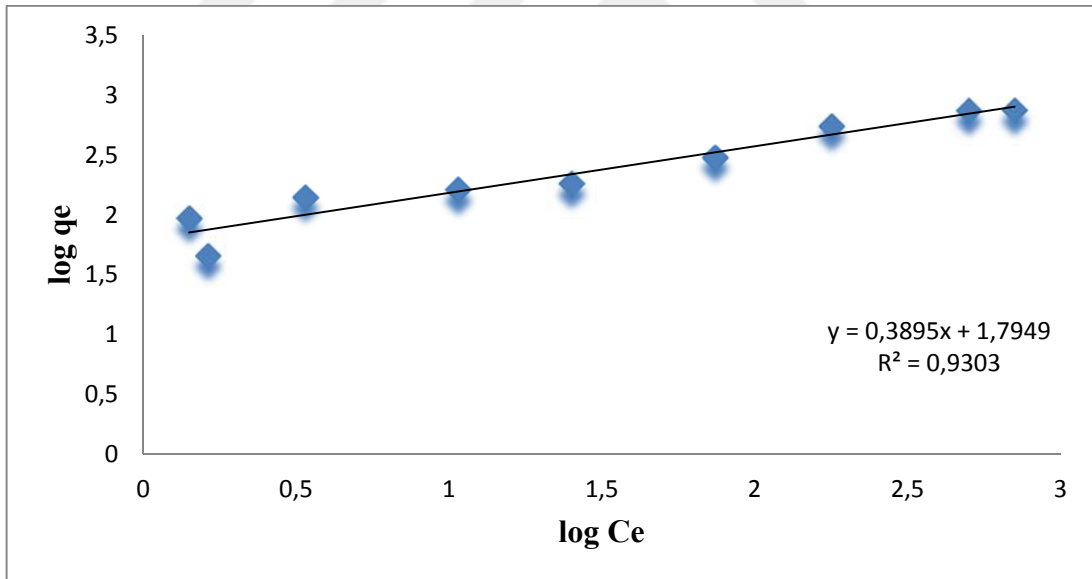
$$\frac{1}{Q^\circ} = 0,0013$$

$$Q^\circ = 769,23 \text{ mg/g}$$

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir b sabiti Şekil 4.19’daki grafik denkleminde y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{bQ^\circ} = 0,0644$$

$$b = 0,0202$$



**Şekil 4.20.** Pb<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

log Ce’ye karşı log qe grafiği çizilir, doğrunun eğiminden n ve y eksenini kestiği noktadan Kf adsorpsiyon sabitleri bulunur. Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich n sabiti Şekil 4.20’deki grafik denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 0,3895x + 1,7949 \quad (4.12)$$



Eşitlik 4.12’de x’in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.10’da “1/n”ye denk gelir.

$$\frac{1}{n} = 0,3895$$

$$n = 2,57$$

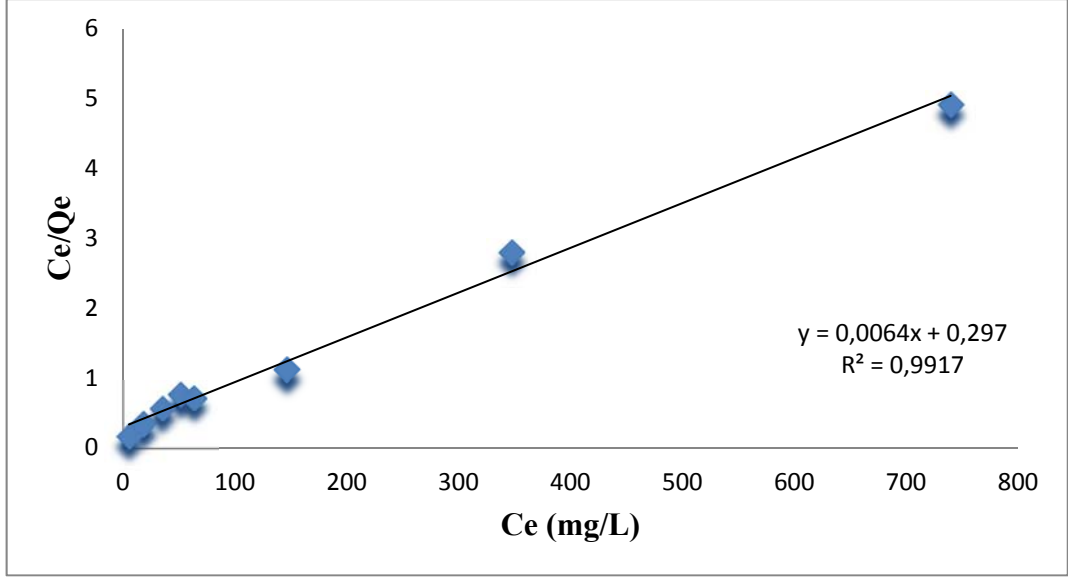
Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich *K<sub>f</sub>* sabiti Şekil 4.20’deki grafik denkleminde y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

$$\log K_f = 1,7949$$

$$K_f = 62,36$$

**Tablo 4.13.** Cd<sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich İzoterm verileri

Cd <sup>2+</sup> derişimi (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log Ce	log qe	Ce/Qe
20	5,41	30,95	0,73	1,49	0,17
40	18,11	53,66	1,26	1,73	0,34
60	34,91	62,10	1,54	1,79	0,56
80	51,10	66,90	1,71	1,83	0,76
100	62,99	88,97	1,80	1,95	0,71
200	145,67	130,60	2,16	2,12	1,12
400	347,00	123,83	2,54	2,09	2,80
800	739,80	150,50	2,87	2,18	4,92
1000	868,80	315,40	2,94	2,50	2,75



Şekil 4.21. Cd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Langmuir grafiği

Ce'ye karşı Ce/qe grafiği çizilir, doğrunun eğiminden Q<sup>o</sup> ve y eksenini kestiği noktadan b adsorpsiyon sabitleri bulunur. Cd<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir Q<sup>o</sup> sabiti Şekil 4.21'deki grafik denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 0,0064x + 0,297 \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.13'de x'in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.9'da "1/Q<sup>o</sup>"a denk gelir.

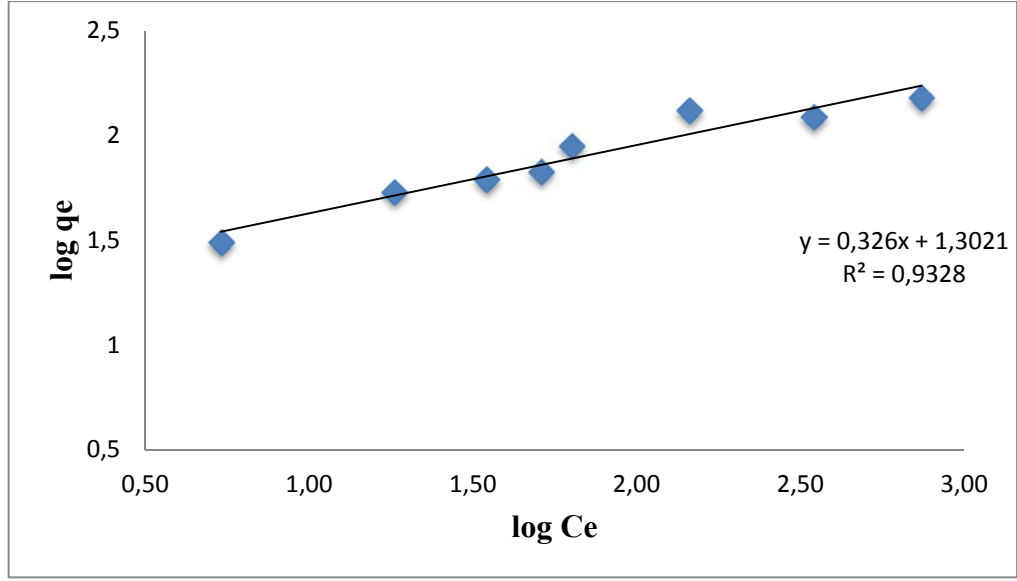
$$\frac{1}{Q^o} = 0,0064$$

$$Q^o = 156,25 \text{ mg/g}$$

Cd<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir b sabiti Şekil 4.21'deki grafik denkleminde y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{bQ^o} = 0,297$$

$$b = 0,0215$$



**Şekil 4.22.** Cd<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonu için Freundlich grafiği

log Ce'ye karşı log qe grafiği çizilir, doğrunun eğiminden n ve y eksenini kestiği noktadan  $K_f$  adsorpsiyon sabitleri bulunur. Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich n sabiti Şekil 4.22'deki grafik denkleminin eğiminden hesaplanmıştır.

$$y = 0,326x + 1,3021 \quad (4.14)$$

Eşitlik 4.14'de x'in katsayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.10'da "1/n"ye denk gelir.

$$\frac{1}{n} = 0,3895$$

$$n = 3,07$$

Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Freundlich  $K_f$  sabiti Şekil 4.22'deki grafik denkleminde y eksenini kestiği noktadan hesaplanmıştır.

$$\log K_f = 1,3021$$

$$K_f = 20,05$$

**Tablo 4.14.** Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının HNF'de adsorpsiyonu için izoterm sabitleri

	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri		
	R <sup>2</sup>	Q(mg g <sup>-1</sup> )	b	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n
Pb <sup>2+</sup>	0,9810	769,23	0,020186	0,9303	62,36	2,57
Cd <sup>2+</sup>	0,9917	156,25	0,021549	0,9328	20,05	3,07

Tablo 4.14 incelendiğinde sentezlediğimiz HNF'in Langmuir modeli ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanmıştır.

#### 4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, işlemleri optimize etmek ve adsorpsiyonun farklı koşullar altında meydana gelmesini sağlamak için gereklidir. Ayrıca, bir katı-çözelti ara yüzeyinde adsorbatın kalma süresini kontrol eden, çözünen alım oranını belirlemek mümkündür. Çözeltide kütle transferi ve kimyasal etkileşimler gibi adsorpsiyon sürecini kontrol eden mekanizmaları anlamak için deneysel verileri yorumlamak için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir [22].

##### 4.6.1. Pseudo First Order (Yalancı Birinci Dereceden) Kinetik Modeli

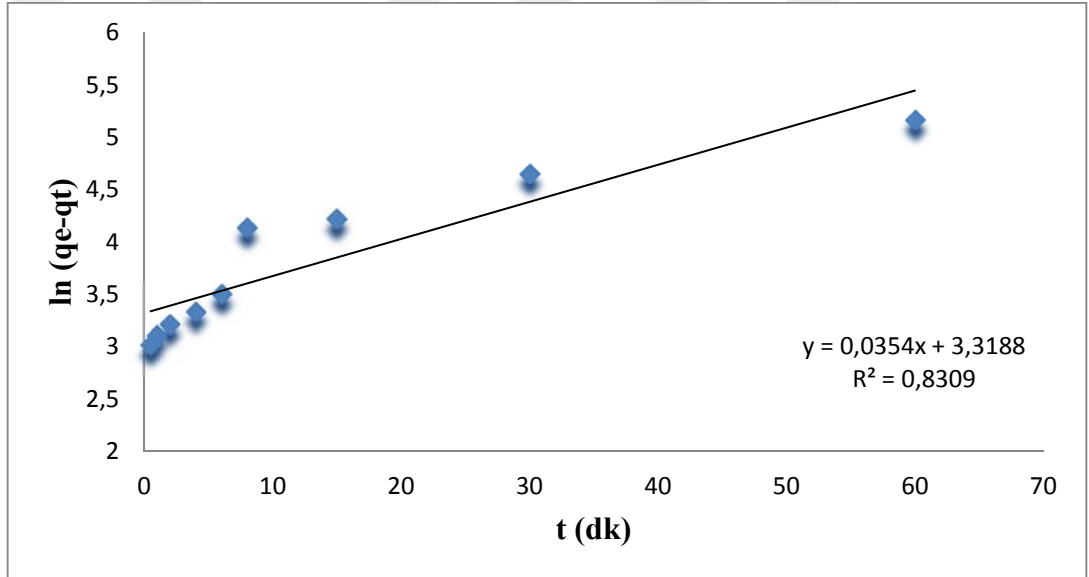
İlk kinetik model, Pseudo First Order (yalancı birinci derece) 4.15 ve 4.16 eşitlikleriyle hesaplanır.

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.15)$$

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 t \quad (4.16)$$

**Tablo 4.15.** Pb<sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli.

t (dk)	q <sub>e</sub> (mg/g)	(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
0,5	49,76	20,5	1,31	3,02
1	53,71	23,5	1,35	3,11
2	60,10	25,0	1,40	3,21
4	64,22	28,0	1,45	3,33
6	74,32	33,0	1,52	3,50
8	139,51	62,5	1,80	4,14
15	168,32	68,0	1,83	4,22
30	259,90	105,0	2,02	4,65
60	424,40	175,5	2,24	5,17



**Şekil 4.23.** Pb<sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli grafiği

t'ye karşı ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) grafiği çizilir, doğrunun eğiminden k<sub>1</sub> ve y eksenini kestiği noktadan ln q<sub>e</sub> bulunur.

$$y = 0,0354x + 3,3188 \quad (4.17)$$

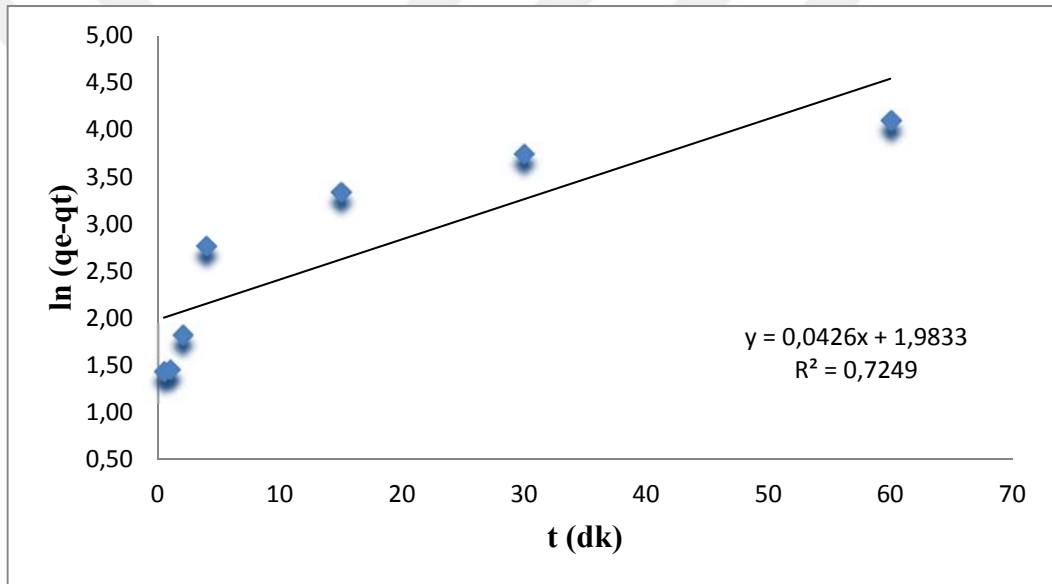
$$\ln q_e = 3,3188$$

$$q_e = 27,6272$$

$$k_1 = 0,0354$$

**Tablo 4.16.** Cd<sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli parametreleri

t (dk)	q <sub>e</sub> (mg/g)	(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
0,5	10,5	4,22	0,62	1,44
1	10,14	4,31	0,63	1,46
2	15,5	6,17	0,79	1,82
4	39,60	15,96	1,20	2,77
8	57,38	23,81	1,38	3,17
15	65,65	28,22	1,45	3,34
30	101,67	24,05	1,38	3,18
60	150,5	60,95	1,78	4,10



**Şekil 4.24.** Cd<sup>2+</sup> için Pseudo First Order kinetik modeli grafiği

t'ye karşı ln (q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) grafiği çizilir, doğrunun eğiminden k<sub>1</sub> ve y eksenini kestiği noktadan ln q<sub>e</sub> bulunur.

$$y = 0,0426x + 1,9833 \quad (4.18)$$

$$\ln q_e = 1,9833$$

$$q_e = 7,27$$

$$k_1 = 0,0426$$

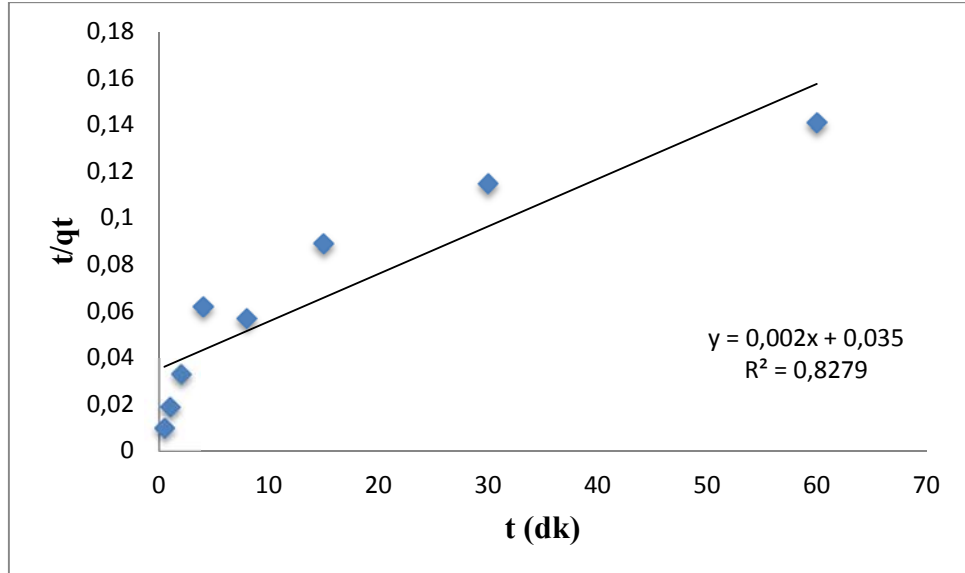
#### 4.6.2. Pseudo Second Order (Yalancı İkinci Dereceden) Kinetik Modeli

İkinci kinetik modeli, Pseudo Second Order (yalancı ikinci dereceden) 4.19'deki eşitlikle hesaplanır.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2(qe)^2} + \frac{1}{qt} \quad (4.19)$$

**Tablo 4.17.** Pb<sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli parametreleri

t (dk)	qe (mg/g)	t/qt
0,5	10,5	0,010
1	10,14	0,019
2	15,5	0,033
4	39,60	0,062
8	57,38	0,057
15	65,65	0,089
30	101,67	0,115
60	150,5	0,141



**Şekil 4.25.** Pb<sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli grafiği

t'ye karşı t/qt grafiği çizilir, doğrunun eğimi 1/qe 'ye eşittir.

$$y = 0,002x + 0,035 \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{qe} = 0,002$$

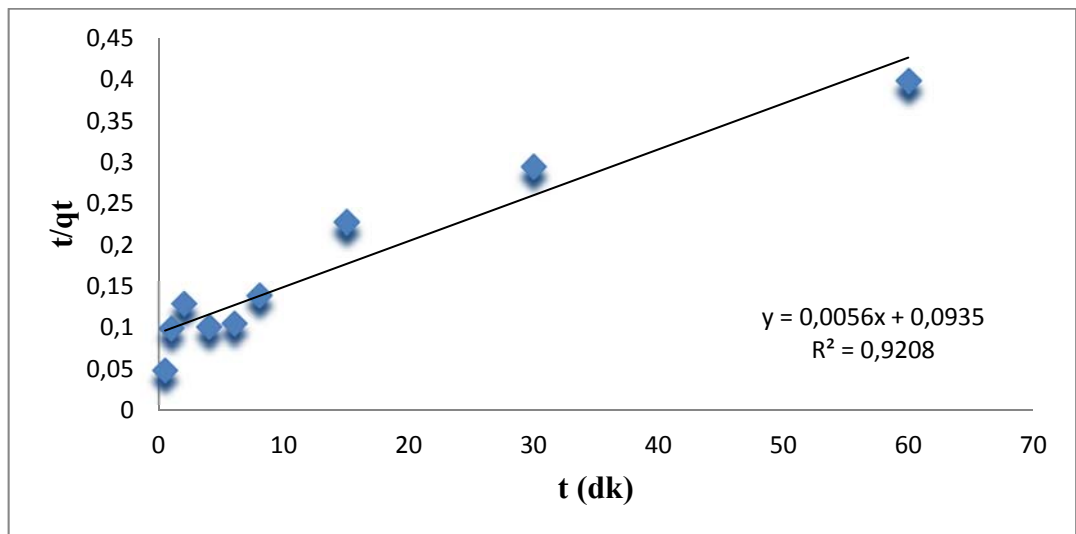
$$qe = 500$$

$$\frac{1}{k_2(qe)^2} = 0,035$$

$$k_2 = 0,00011$$

**Tablo 4.18.** Cd<sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli parametreleri

t (dk)	qe (mg/g)	t/qt
0,5	10,5	0,049
1	10,14	0,099
2	15,5	0,129
4	39,60	0,101
8	57,38	0,139
15	65,65	0,228
30	101,67	0,295
60	150,5	0,399



**Şekil 4.26.** Cd<sup>2+</sup> için Pseudo Second Order kinetik modeli grafiği



$$y = 0,0056x + 0,0935 \quad (4.21)$$

$$\frac{1}{qe} = 0,0056$$

$$qe = 178,57$$

$$\frac{1}{k_2(qe)^2} = 0,0935$$

$$k_2 = 0,00034$$

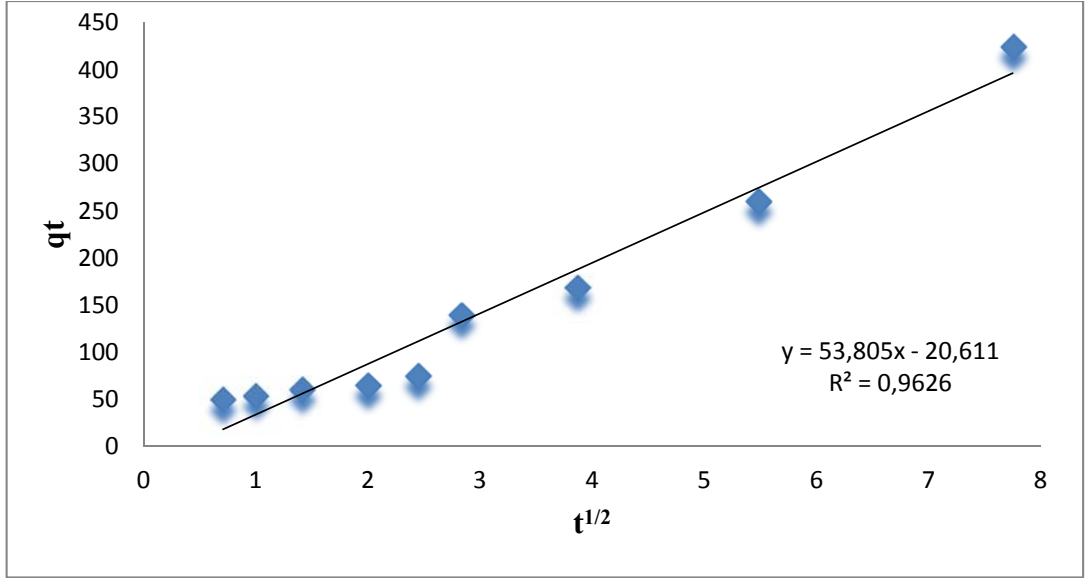
#### 4.6.3. Intraparticle Diffusion (Parçacık içi Difüzyon) Kinetik Modeli

Intraparticle difüzyon 4.22'deki eşitlikle hesaplanır.

$$qt = k_{id} t^{1/2} - C_i \quad (4.22)$$

**Tablo 4.19.** Pb<sup>2+</sup> için Intraparticle Diffusion kinetik modeli parametreleri

t (dk)	t <sup>1/2</sup>	qt
0,5	0,71	49,76
1	1,00	53,71
2	1,41	60,10
4	2,00	64,22
6	2,45	74,32
8	2,83	139,51
15	3,87	168,22
30	5,48	259,90
60	7,75	424,40



**Şekil 4.27.** Pb<sup>2+</sup> için Intraparticle diffusion kinetik modeli grafiği

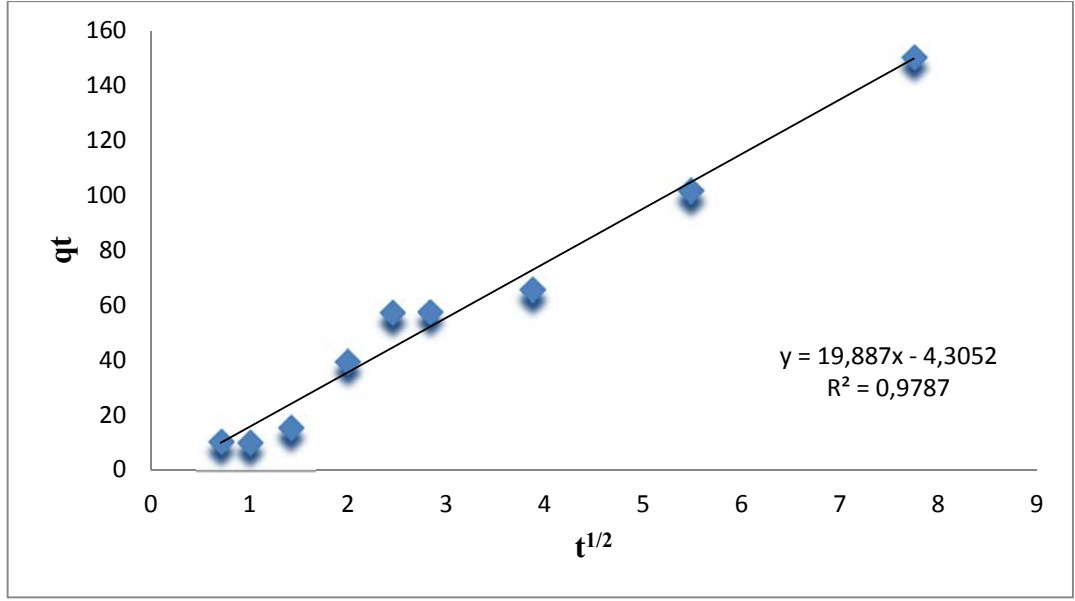
$$y = 53,805x - 20,611 \quad (4.23)$$

kid =53,805

Ci = -20,611

**Tablo 4.20.** Cd<sup>2+</sup> için Intraparticle Diffusion kinetik modeli parametreleri

t (dk)	t <sup>1/2</sup>	qt
0,5	0,71	10,5
1	1,00	10,14
2	1,41	15,5
4	2,00	39,6
6	2,45	57,21
8	2,83	57,38
15	3,87	65,65
30	5,48	101,67
60	7,75	150,5



Şekil 4.28. Cd<sup>2+</sup> için Intraparticle diffusion kinetik modeli grafiği

$$y = 19,887x - 4,3052 \quad (4.24)$$

$$k_{id} = 19,887$$

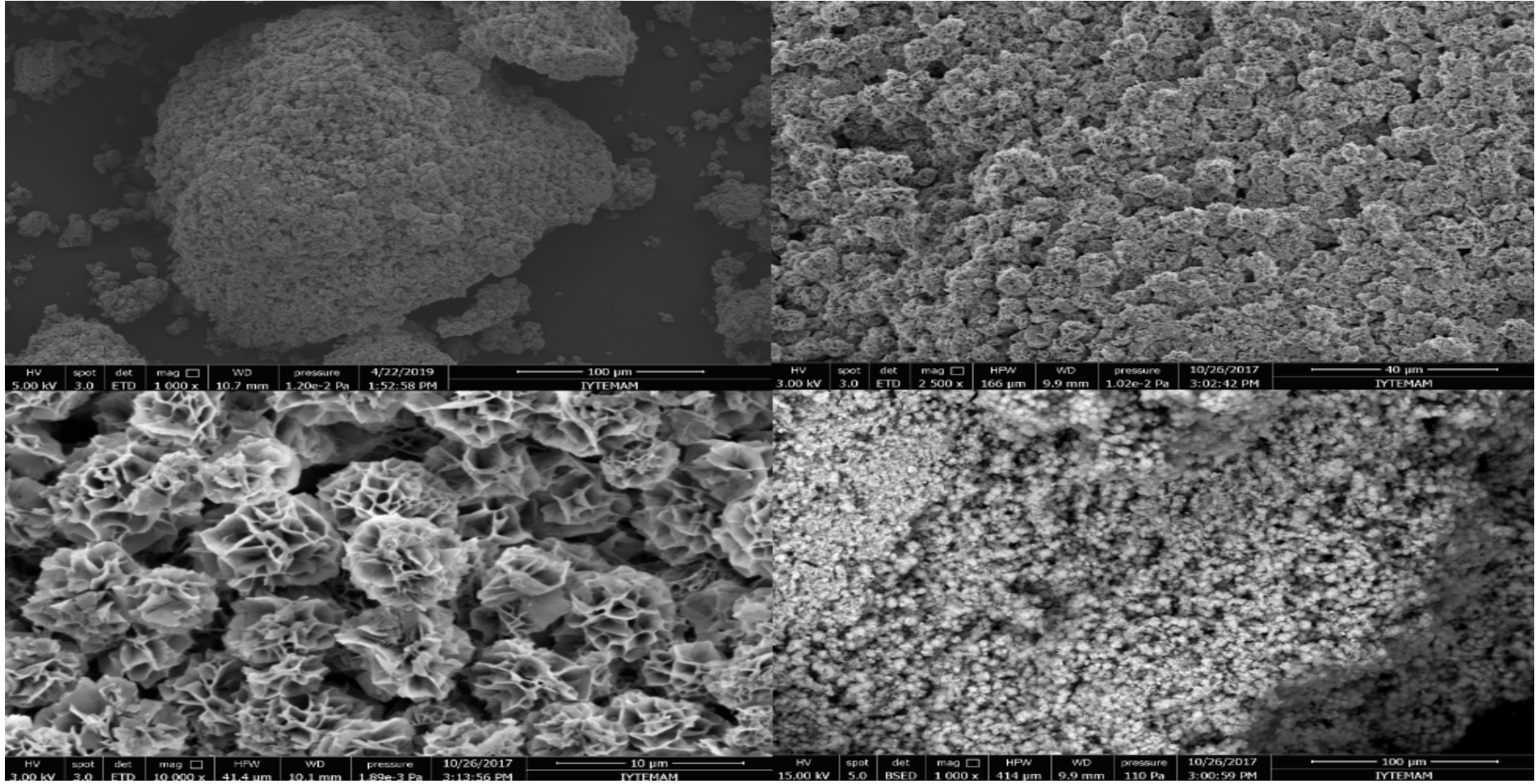
$$C_i = -4,3052$$

Tablo 4.21. Adsorpsiyon kinetiği verileri

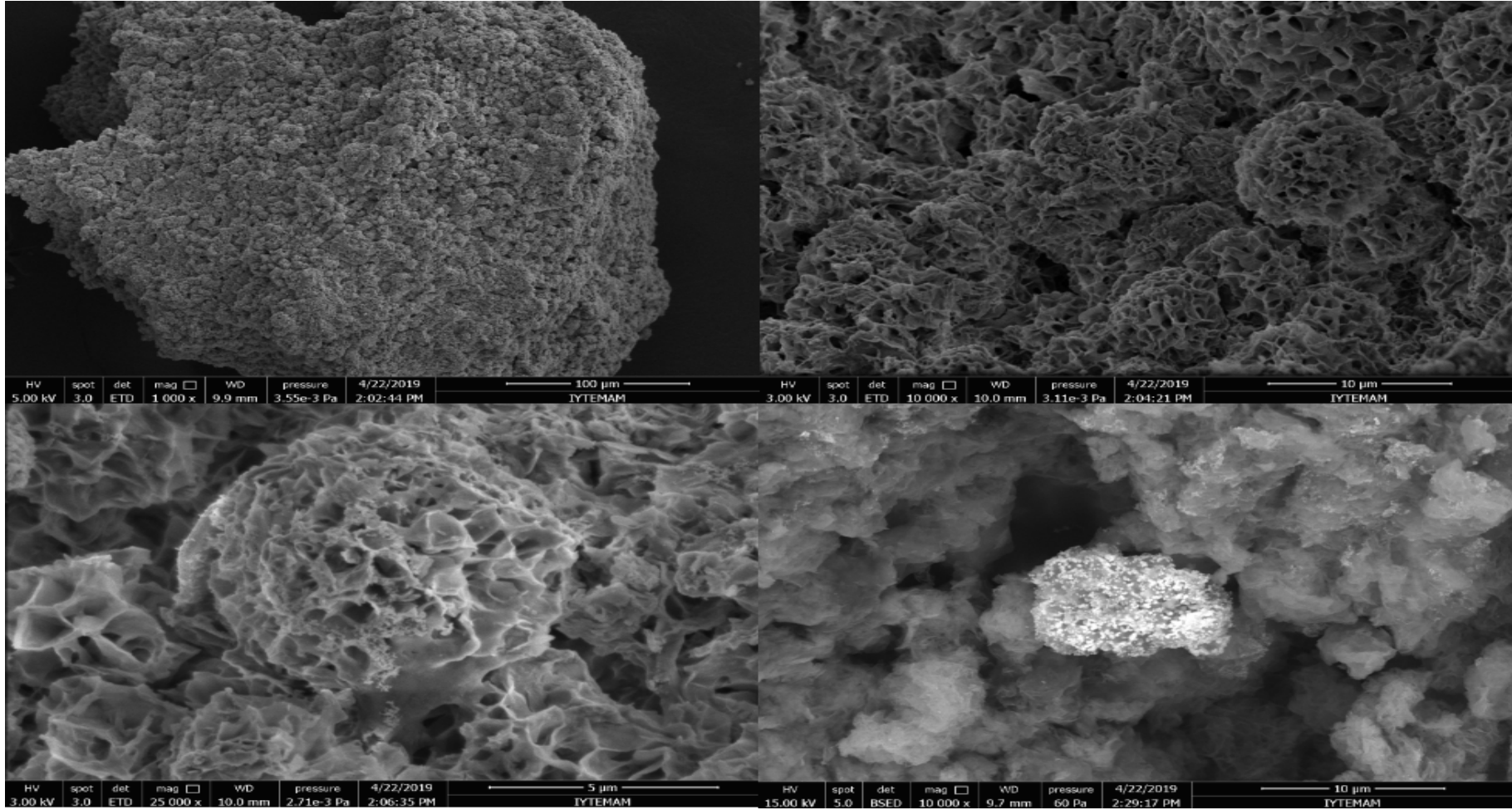
	Pseudo-first order			Pseudo-second order			İntra-particle difüzyon		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>id</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	C <sub>i</sub> (%)	R <sup>2</sup>
Pb(II)	0,0354	27,6272	0,8309	0,00011	500,00	0,8279	53,805	- 20,611	0,9626
Cd(II)	0,0426	7,27	0,7246	0,00034	178,57	0,9208	19,887	- 4,3052	0,9787

Yalancı birinci derece model Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyon sonuçlarını tanımlayamamıştır. Deneysel çalışmada yalancı ikinci derece modelin birinci modele göre daha iyi tanımladığı gözlenmiştir. Pb<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup>=0,8279) ve Cd<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup>=0,9208). Langmuir değerleriyle (q<sub>e</sub>) de uygunluk göstermektedir.

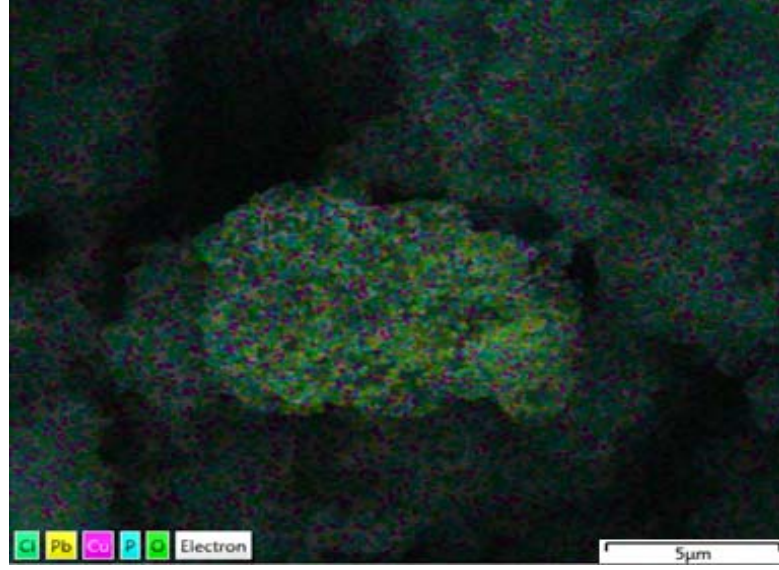
#### 4.7. SEM Analizi (ETD, BS ve EDX)



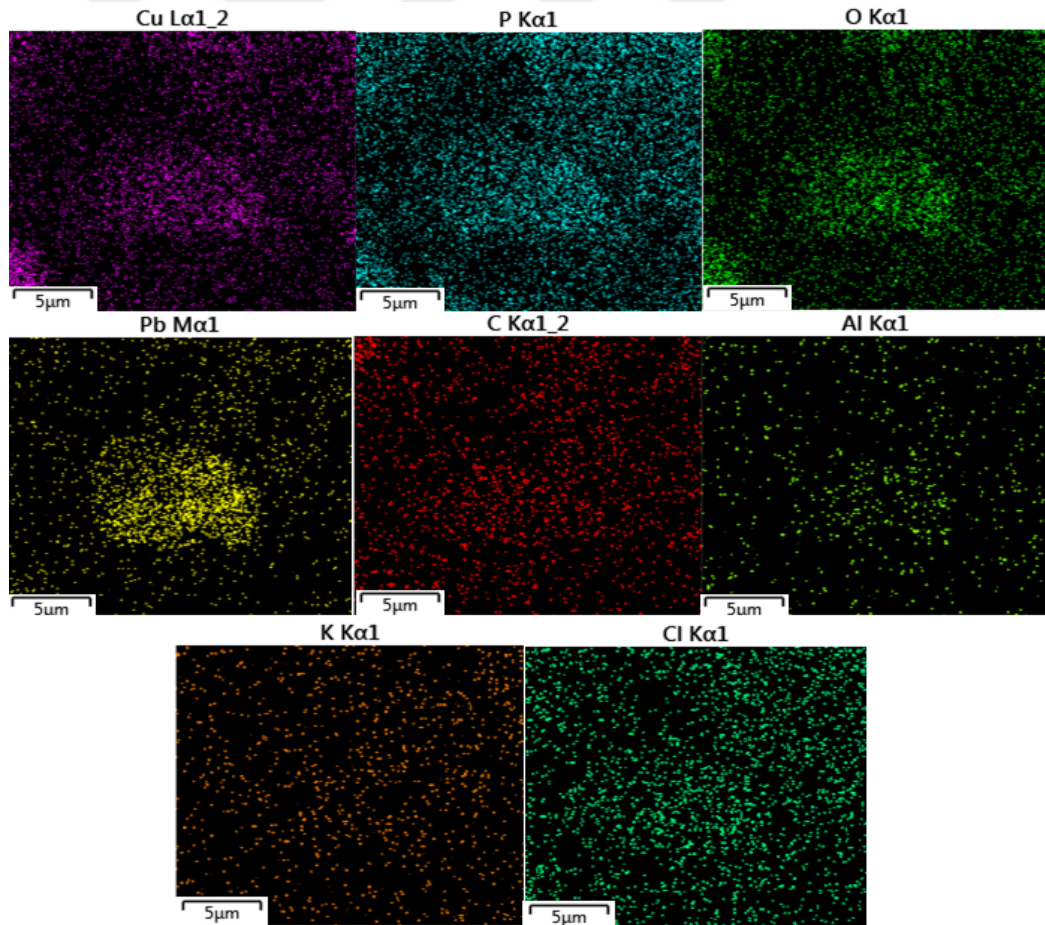
Şekil 4.29. Hibrit nano çiçek SEM görüntüleri



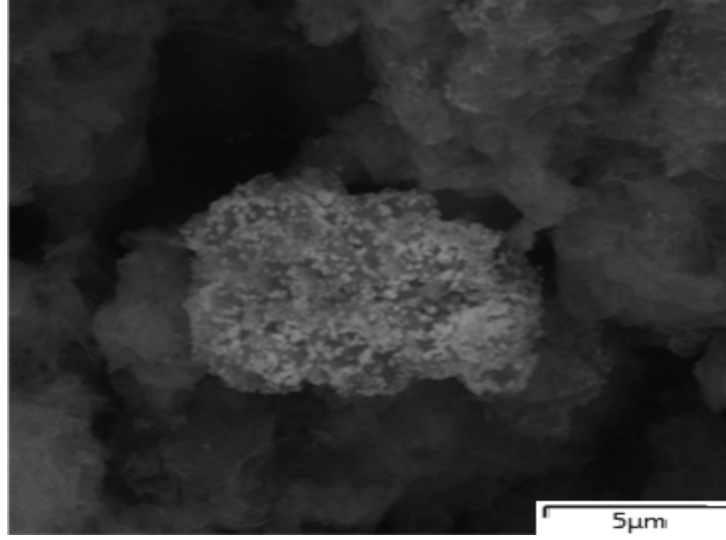
Şekil 4.30. 20 mg/L  $Pb^{2+}$  iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri



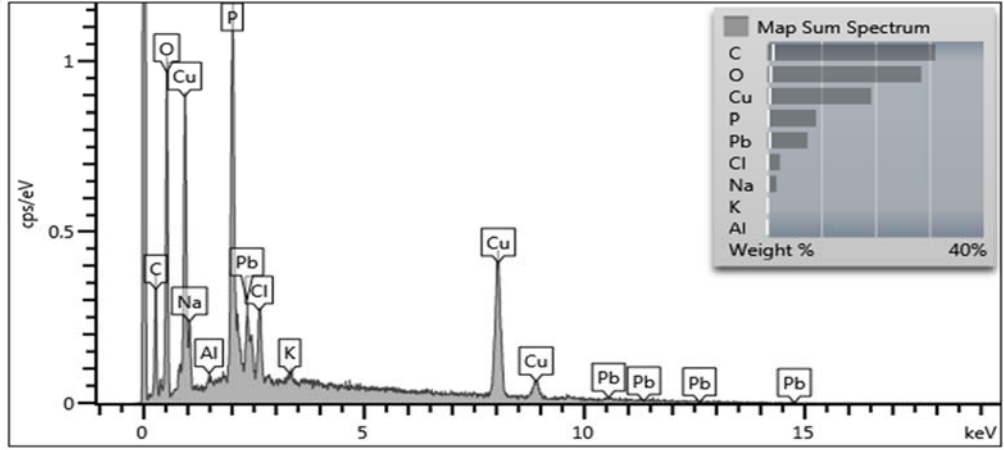
Şekil 4.31. 20 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX(EDS) görüntüsü



Şekil 4.32. 20 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.



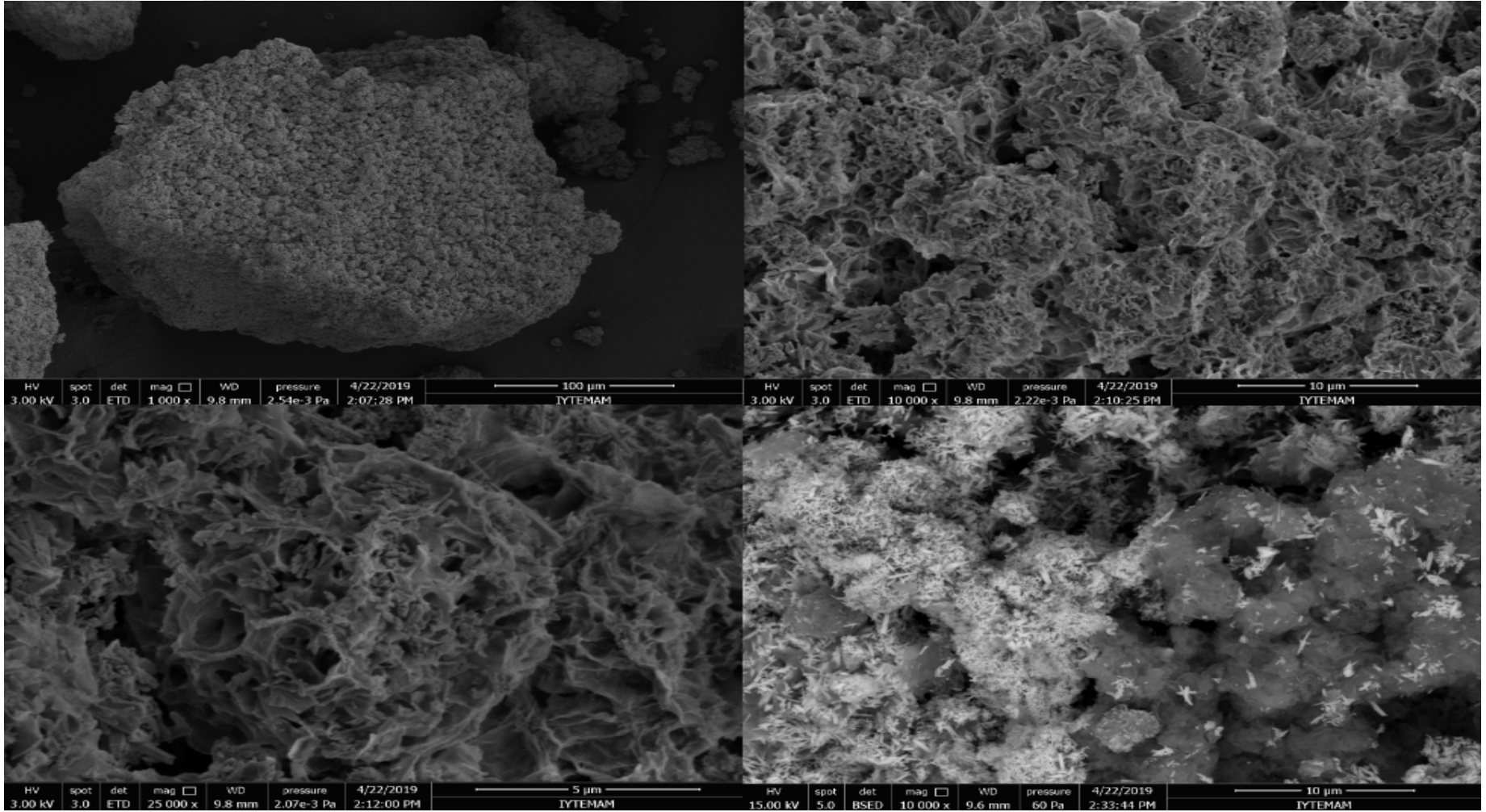
Şekil 4.33. 20 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'nin elektron görüntüsü



Şekil 4.34. 20 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları

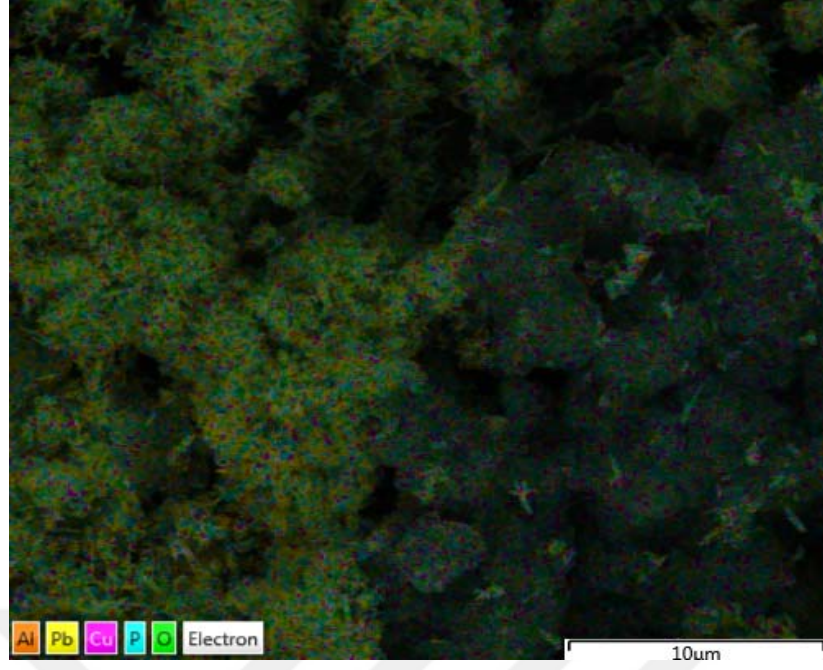
Tablo 4.22. 20 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.

Element	Ağırlık %	Atomik %
C	31,08	50,16
O	28,50	34,53
Na	1,72	1,45
Al	0,21	0,15
P	9,03	5,65
Cl	2,40	1,31
K	0,35	0,17
Cu	19,25	5,87
Pb	7,46	0,70
Toplam:	100,00	100,00

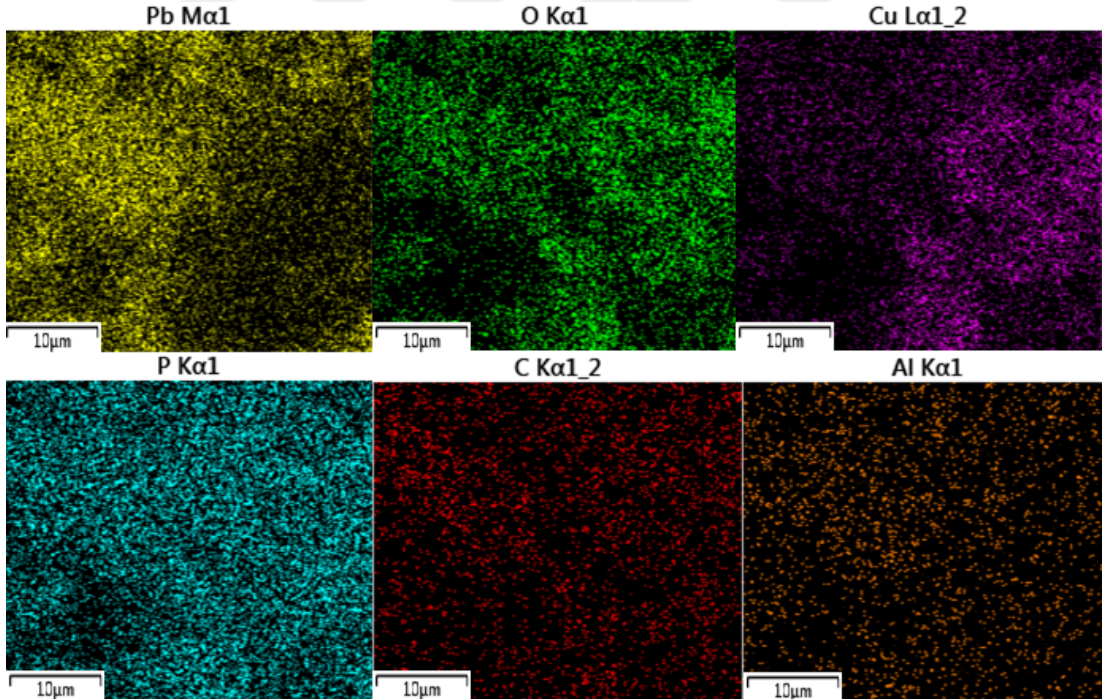


Şekil 4.35. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri

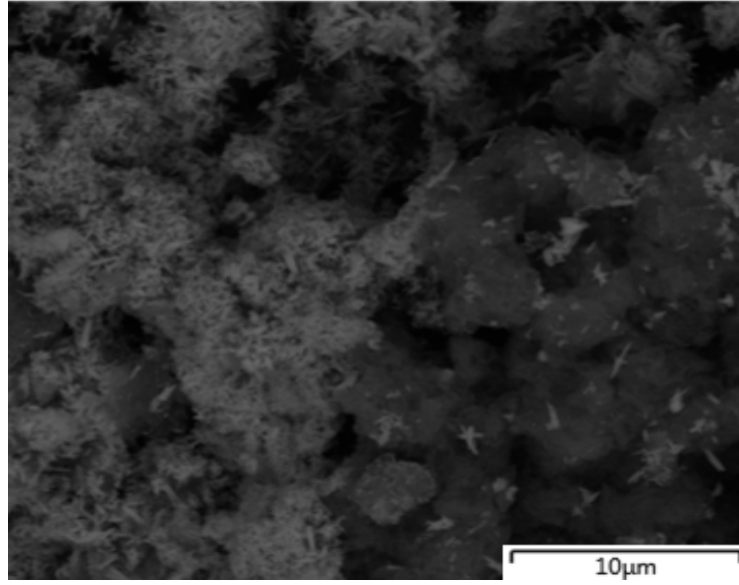




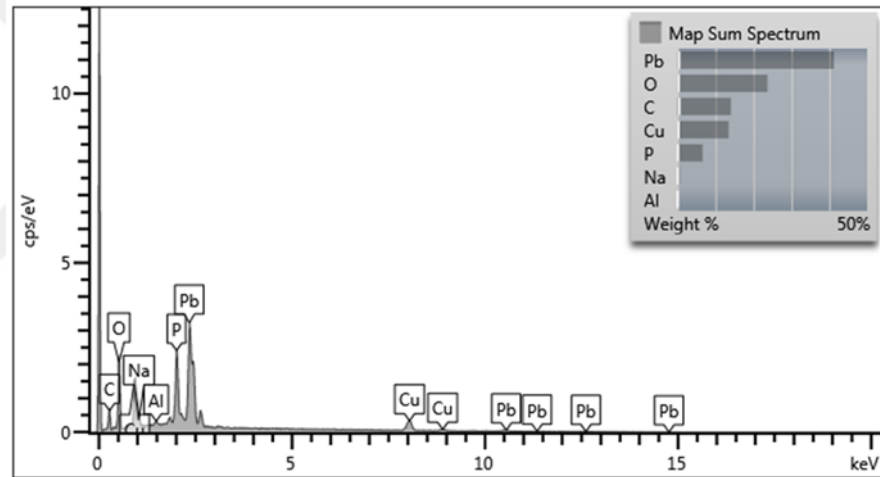
Şekil 4.36. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX(EDS) görüntüsü



Şekil 4.37. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.



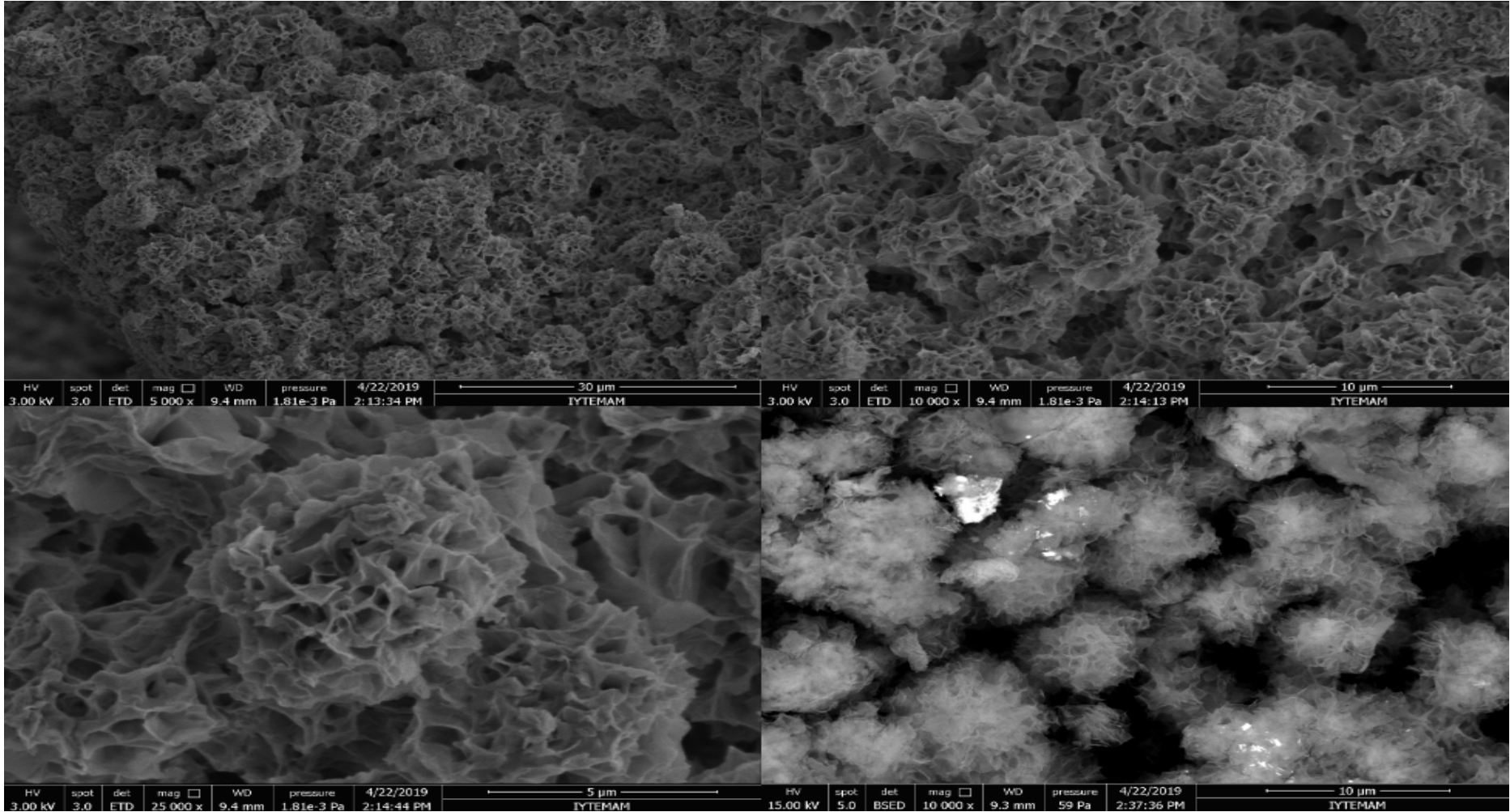
Şekil 4.38. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'nin elektron görüntüsü



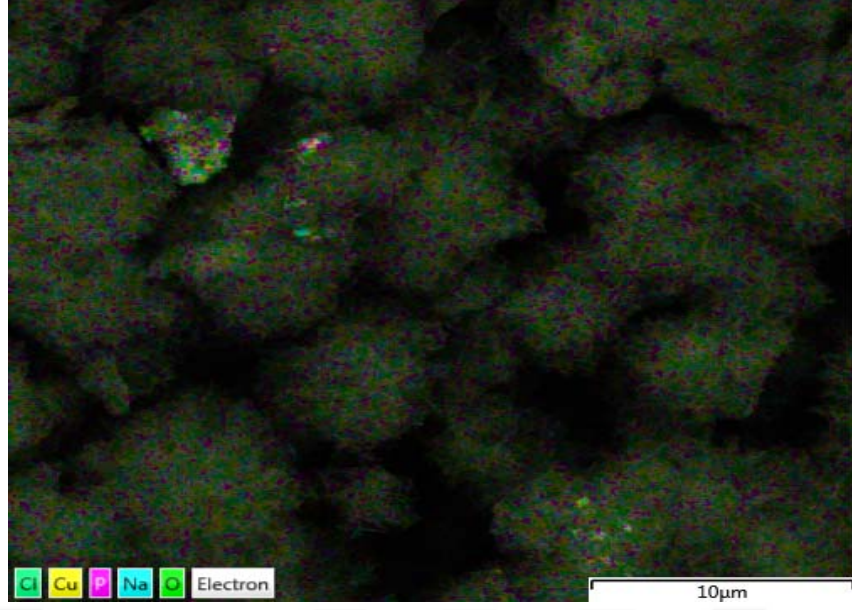
Şekil 4.39. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları

Tablo 4.23. 800 mg/L Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.

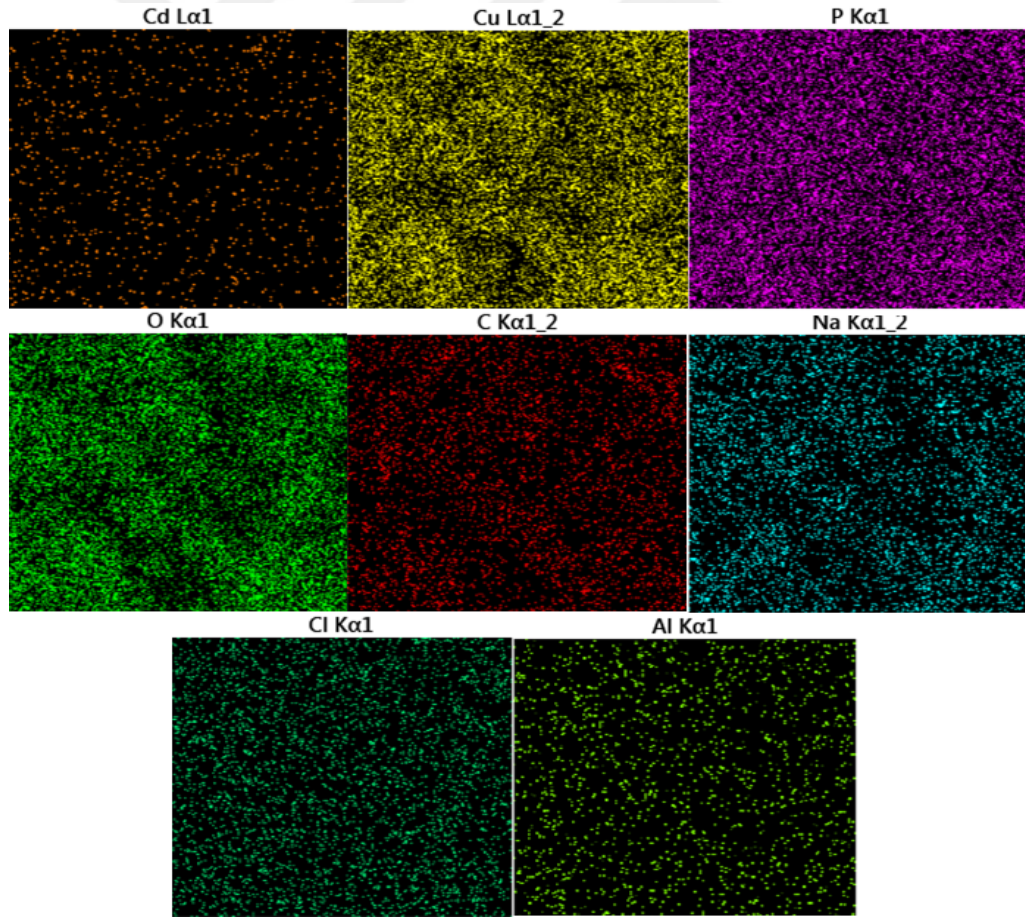
Element	Ağırlık %	Atomik %
C	14,07	35,31
O	23,72	44,70
Na	0,66	0,86
Al	0,29	0,32
P	6,60	6,43
Cu	13,45	6,38
Pb	41,22	6,00
Total:	100,00	100,00



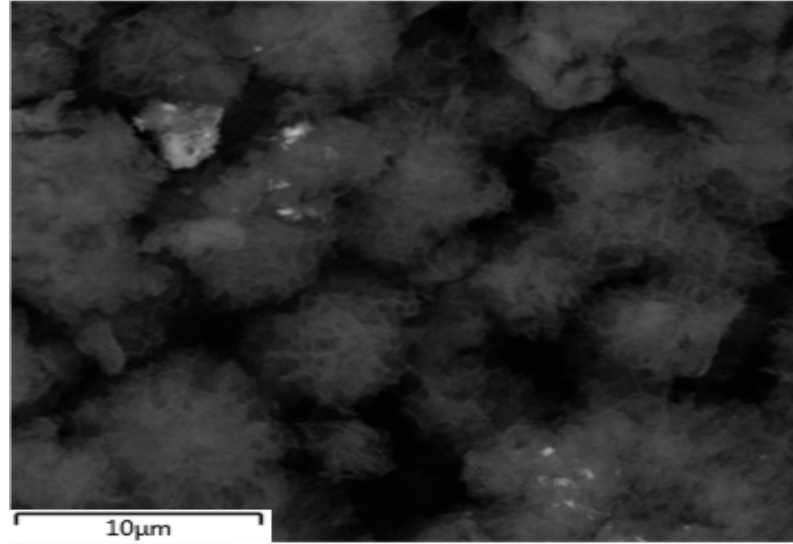
Şekil 4.40. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri



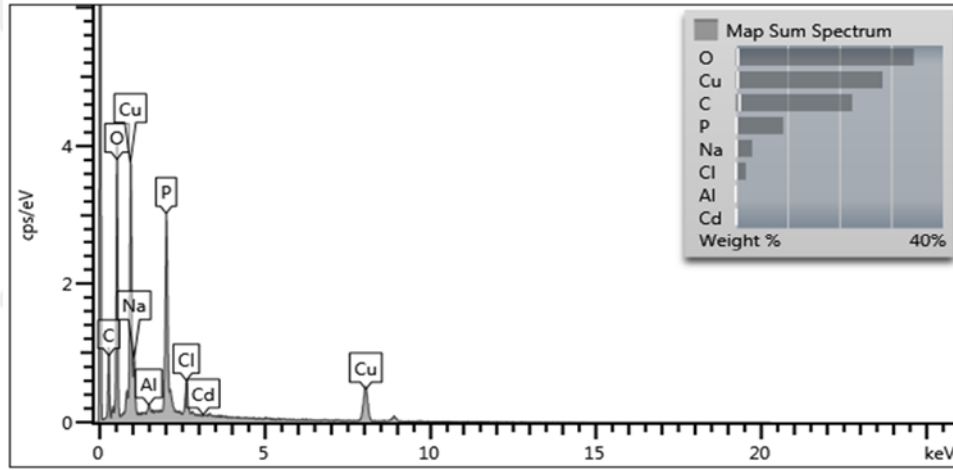
Şekil 4.41. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX(EDS) görüntüsü



Şekil 4.42. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.



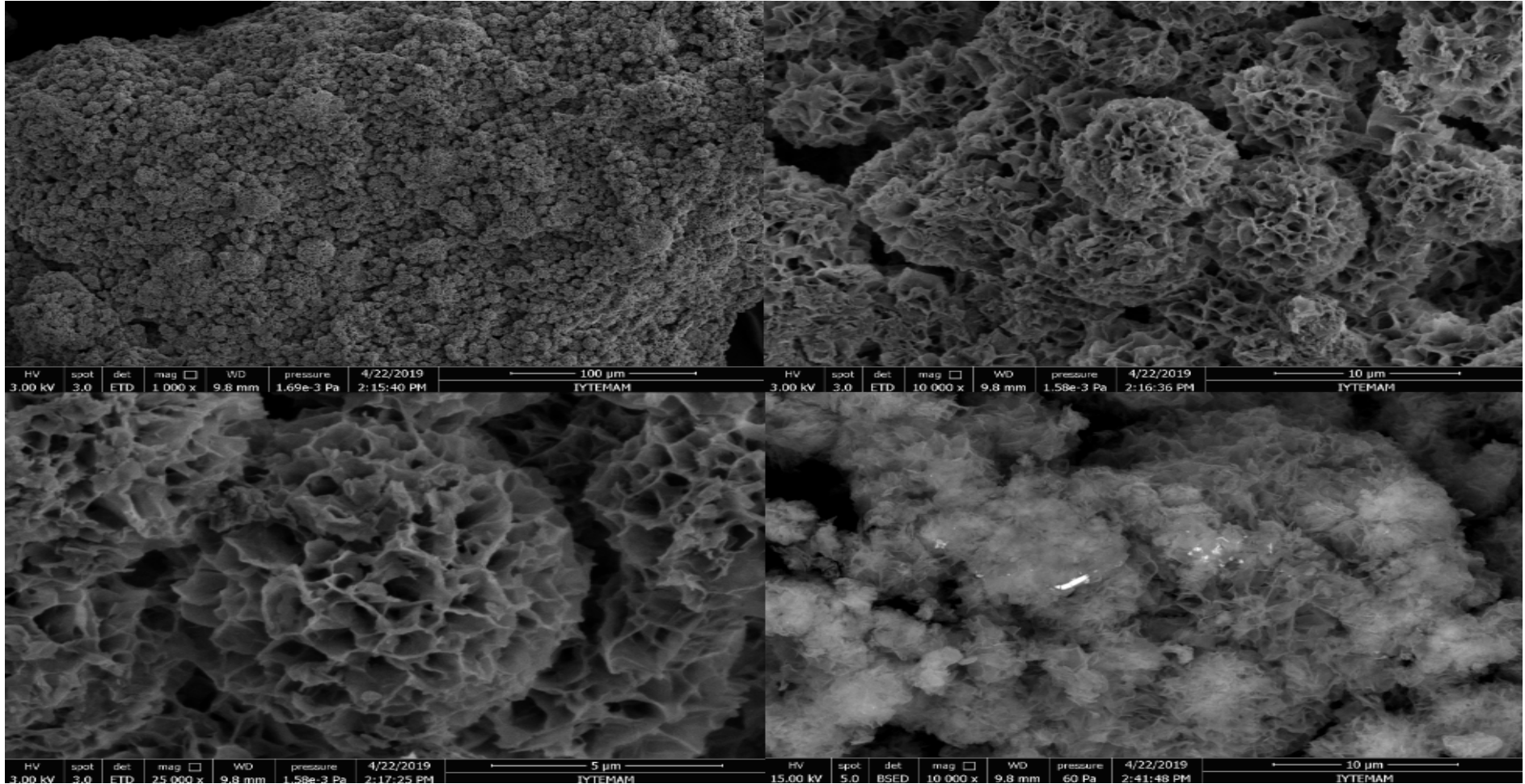
Şekil 4.43. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'nin elektron görüntüsü



Şekil 4.44. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları

Tablo 4.24. 20 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.

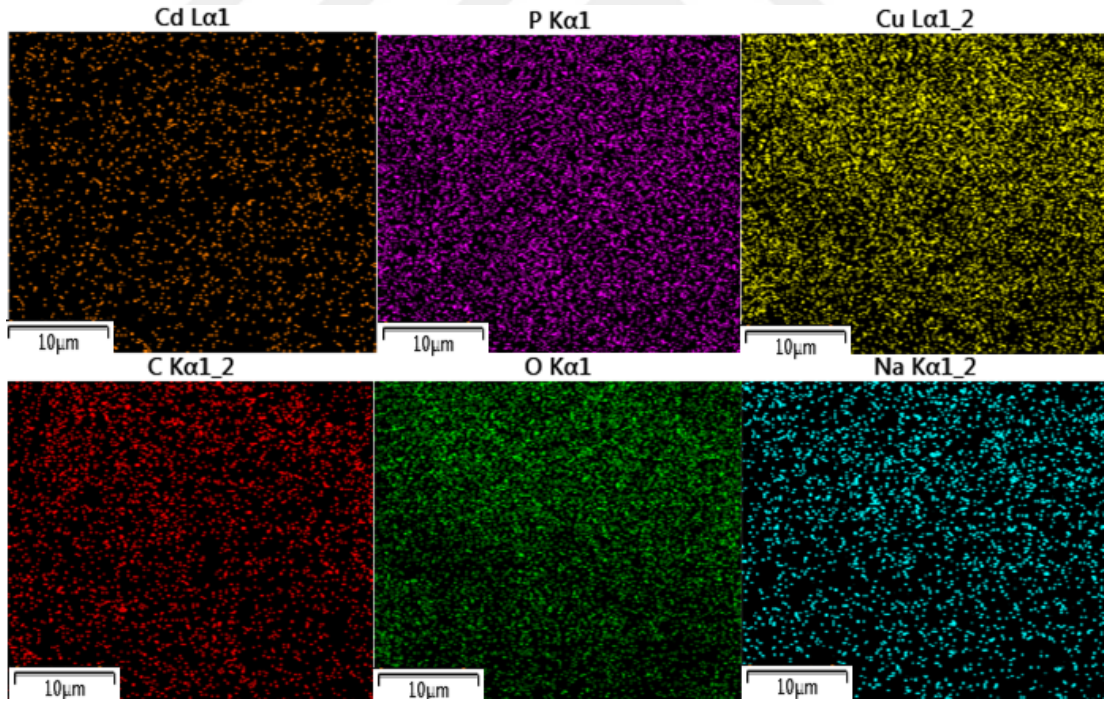
Element	Ağırlık %	Atomik %
C	22,48	37,67
O	34,36	43,22
Na	3,17	2,78
Al	0,33	0,24
P	9,20	5,98
Cl	1,94	1,10
Cu	28,36	8,98
Cd	0,17	0,03
Total:	100,00	100,00



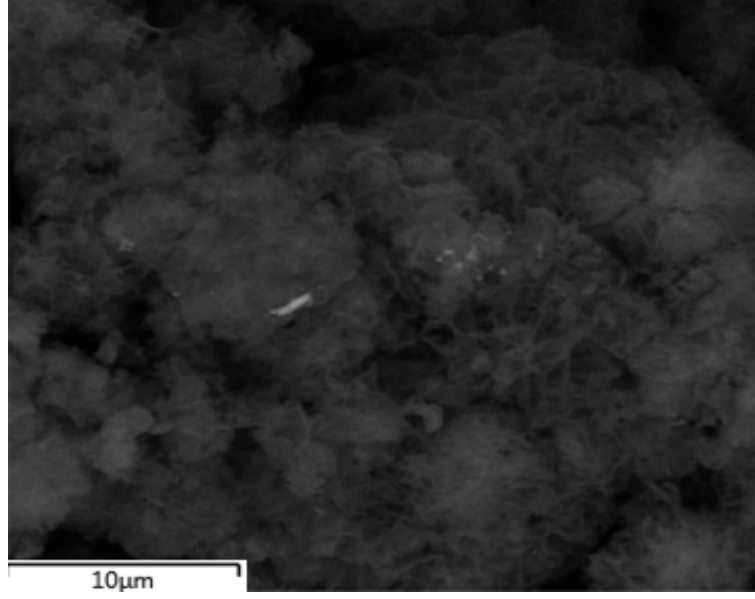
Şekil 4.45. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM görüntüleri



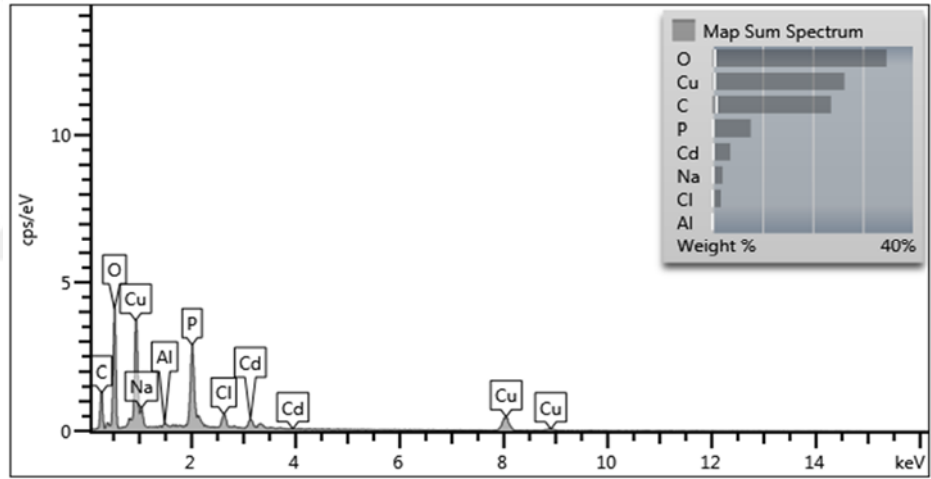
Şekil 4.46. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF SEM-EDX(EDS) görüntüsü



Şekil 4.47. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF’de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.



Şekil 4.48. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'nin elektron görüntüsü



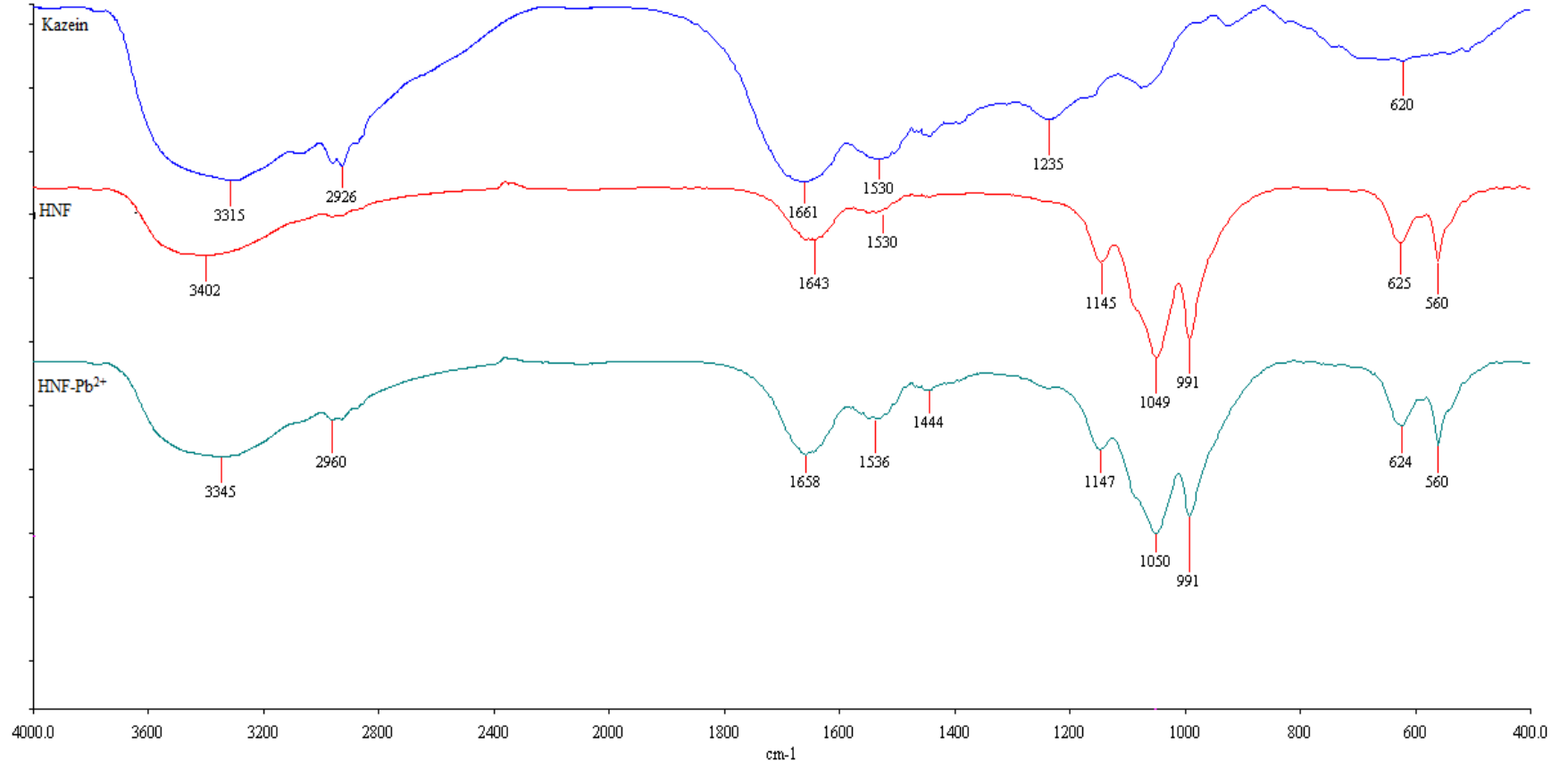
Şekil 4.49. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım oranları.

Tablo 4.25. 800 mg/L Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'de SEM-EDX ile elde edilen metallerin dağılım görüntüsü.

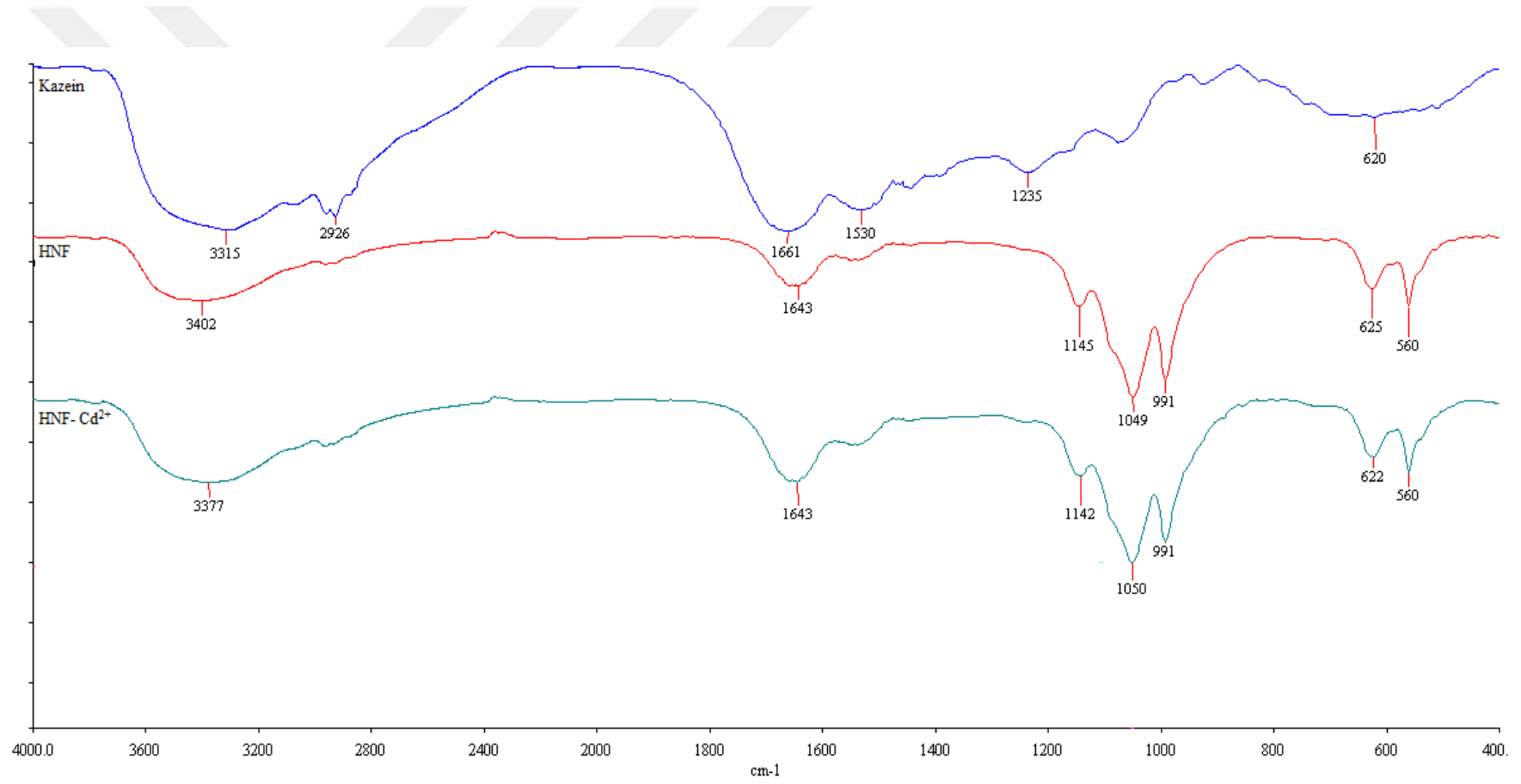
Element	Ağırlık %	Atomik %
C	23,69	39,58
O	34,73	43,56
Na	2,03	1,77
Al	0,27	0,20
P	7,67	4,97
Cl	1,67	0,94
Cu	26,37	8,33
Cd	3,57	0,64
Total:	100,00	100,00



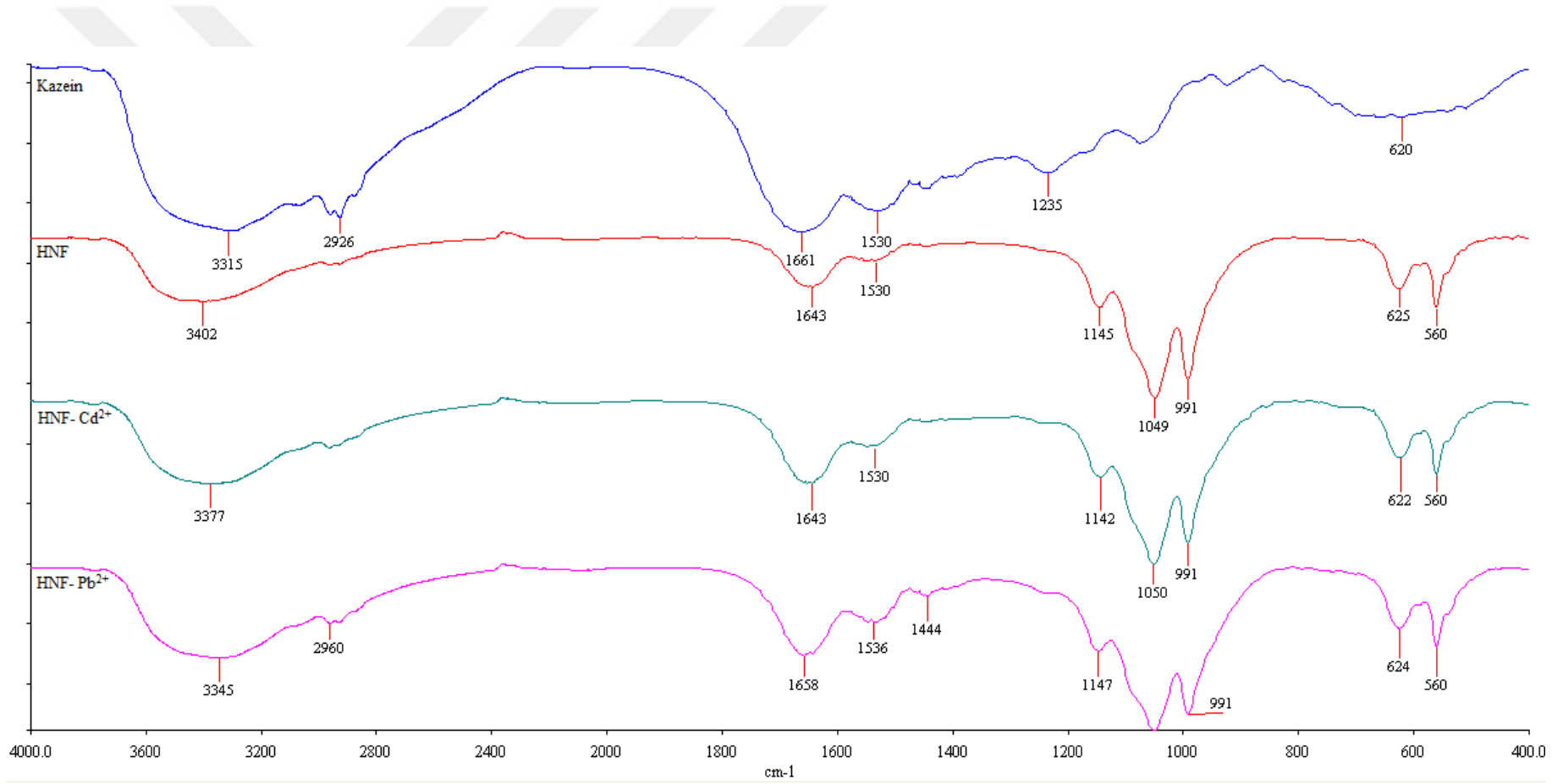
#### 4.8. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.50. Pb<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'ye ait FT-IR Spektrumları



Şekil 4.51. Cd<sup>2+</sup> iyonları adsorplamış HNF'ye ait FT-IR Spektrumları



Şekil 4.52. Adsorplanan Pb<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarına ait karşılaştırmalı FT-IR Spektrumları

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada son yıllarda popüler olan doğa dostu, nano ölçekli, çiçek benzeri organik-inorganik hibrit nano çiçek olarak da adlandırılan hibrit nano malzeme sentezlenmiş olup,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları gideriminde kullanılmıştır.

Zare ve ark.'nın 2012'de yapmış olduğu çalışma modifiye edilmiş olup, literatürde HNF sentezi için kazein kullanımına ve ağır metal giderimine ilişkin çalışmaya rastlanmamıştır. Hammaddenin farklandırılması (kazein) sentez süresinden tasarruf edilmesine olanak sağlamaktadır. Literatürde 3 günlük inkübasyon süresiyle üretilen HNF'ler kazein proteini varlığında 12 saat gibi çok kısa bir sürede sentezlenmeye olanak sağlamıştır.

Adsorpsiyon performansına etki eden parametreler incelenmiş olup, ilk önce temas süresi belirlenmiştir. 20 mg/L  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları 10 mg HNF ile muamele edildiğinde optimum sürenin her iki metal için de 60 dk olduğu tespit edilmiştir. 60 dakikada %95.4  $Pb^{2+}$  (qe: 24.46 mg/g), % 85.20  $Cd^{2+}$  (qe: 38.13 mg/g) giderim sağlanmıştır. Ayrıca 0.5 dk gibi çok kısa bir sürede  $Pb^{2+}$  iyonlarının % 73.80,  $Cd^{2+}$  iyonlarının ~%50 gibi yüksek bir kısmının giderimi sağlanmıştır.

Temas süresi ardından  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  adsorpsiyonuna tampon etkisi incelenmiş olup, en yüksek adsorpsiyonun her iki metal için de tamponsuz ortamda olduğu tespit edilmiş ve çalışmalar saf su ortamında devam ettirilmiştir.

Sıcaklık parametreleri incelendiğinde optimum sıcaklığın  $Pb^{2+}$  iyonları için 35 °C,  $Cd^{2+}$  iyonları için ise 30 °C olduğu tespit edilmiştir. Oda koşullarındaki (25°C) adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olması sebebiyle çalışma oda koşullarında devam ettirilmiştir.

Performans kriterleri ardından termodinamik parametreleri incelenmiştir.  $Pb^{2+}$  iyonları için adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ )= 21337.881 Jmol<sup>-1</sup>, adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ )= -52.310 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ve Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ )= 35457.208 Jmol<sup>-1</sup>  $Cd^{2+}$  iyonları için ( $\Delta H$ )= 35213.947 Jmol<sup>-1</sup>, adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ )= -106.835 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ve Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ )= 67600.977 Jmol<sup>-1</sup> bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermlerine ait veriler Tablo 4.14'te verilmiştir. Sırasıyla  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının Langmuir için  $R^2= 0,9810$  ve  $0,9917$ ; Freundlich için  $R^2= 0,9303$  ve  $0,9328$ 'dir. Sentezlenen HNF'in Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanmıştır. Langmuir izoterm grafiklerinden  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  için hesaplanan kapasiteler sırasıyla,  $b=0.020186$  ve  $0.021549$ ;  $Q^\circ= 769.23$  ve  $156.25$  mg/g 'dır.

Adsorpsiyon kinetiğine ait veriler tablo 4.21'de verilmiştir. Yalancı birinci derece model  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyon sonuçlarını tanımlayamamıştır. Deneysel çalışmada yalancı ikinci derece modelin birinci modele göre daha iyi tanımladığı gözlenmiştir.  $Pb^{2+}$  ( $R^2=0,8279$ ) ve  $Cd^{2+}$  ( $R^2=0,9208$ ). Langmuir değerleriyle ( $Q^\circ$ ) de uygunluk göstermektedir.

SEM görüntülerinde Şekil 4.29 incelendiğinde, 12 saat inkübasyon sonunda oluşan HNF yapılarının yüzeyde homojen dağılım gösterdiği 10000 kat büyütmede çiçek görünümlü yapının elde edildiği ve bir çiçek boyutunun  $\sim 5-6$   $\mu m$  aralığında olduğu tespit edilmiştir. Katmanlı yapıya sahip hibrit nano çiçek por büyüklükleri yer yer değişmekle birlikte  $\sim 1-1.50$   $\mu m$  boyutlarında olup, nano boyutlarda gözeneklere sahip olduğu kanıtlanmıştır. (Boyutu 1-100 nm aralığında olan malzemeler, nano malzeme olarak adlandırılır. Sağlık, çevre gibi bazı alanlarda bu aralık 0.3-300 nm arasında olarak değişiklik gösterebilmektedir [24]. )

Şekil 4.30 incelendiğinde 20 mg/L  $Pb^{2+}$  iyonlarını adsorplamış HNF'lerde iyonların gözenekleri doldurmaya başladığı, şekil 4.35'te ise 800 mg/L  $Pb^{2+}$  iyonlarının gözeneklerin büyük bir kısmını doldurmuş olduğu görülmektedir.

Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.30), boş HNF'in boyutu  $\sim 5-6$   $\mu m$  civarlarında iken  $Pb^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonu ardından çiçek boyutlarında  $\sim 1,5$  kat artış gözlenmiştir.

Yapısal analiz için SEM-EDX dedektörü kullanılmıştır.  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının varlığı EDX ile kanıtlanmıştır.

Sentezlenen hibrit nano çiçek karakterizasyonu için 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde tarama yapılmıştır (Bknz. Şekil 4.50, 4.51, 4.52).

$\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü titreşim  $\text{C}=\text{O}$  varlığını gösterir, ticari kazeinlerde karbonil grubu bu bölgede gözlenemeyebilir. Şekil 4.52'de kazeine ait absorpsiyon bantlarında da görüldüğü gibi  $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1652\text{-}1585 \text{ cm}^{-1}$  [23] arasında  $\text{NHCO-}$  şeklinde amid germe bandı olarak gözlenebilmektedir.

$\text{CH}_2\text{-}$  ve  $\text{CH}_3\text{-}$  fonksiyonel gruplarının germe bantları  $\sim 2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{O}=\text{P}=\text{O}$  molekülünün bükülme titreşimleri  $560 \text{ cm}^{-1}$  ve  $625 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{P-O}$  ve  $\text{P}=\text{O}$  için germe bantları,  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{NH}_2$  gruplarının titreşim bantları  $\sim 1530\text{-}1661 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

Çiçek büyüklüklerinin nano boyutlarda olması, yüksek ağır metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) giderim performansı ve doğa dostu biyolojik kökene sahip olması nedenlerinden dolayı HNF, su arıtımı için yeni alternatif bir yöntem olabilir. Az miktarlarda yüksek giderim sağlanması olanağından dolayı HNF ile bir filtreleme sistemi oluşturulabilir.

## KAYNAKLAR

1. Koley, P., Sakurai, M., Aono, M., Controlled fabrication of silk protein sericin mediated hierarchical hybrid flowers and their excellent adsorption capability of heavy metal ions of Pb(II), Cd(II) and Hg(II). American Chemical Society, Washington, 2016, 38s.
2. Gök O., Mesutoğlu Ö., Ç., Ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak pirina kullanımı. Journal Of The Faculty Of Engineering and Architecture Of Gazi University. 2017, 32(2), 507-516.
3. Koley, P., Sakurai, M., Takei T., Aono M., Facile fabrication of silk protein sericin mediated hierarchical hydroxyapatite based bio-hybrid architectures: excellent adsorption of toxic heavy metals and hazardous dye from water, Royal Society Of Chemistry, 2016, DOI: 10.1039/C6RA12818A.
4. O'Mahony J. A. Fox P. F. Advanced Dairy Chemistry: Volume 1A: Proteins: basic aspects, 4th edition, Ed.: P.L.H. McSweeney P.L.H., Springer Science+Business Media, New York, 2013, 43-85 s.
5. Tercinier, L., Ye, A., Anema, S., Singh, A., Singh, H. Characterisation of milk protein adsorption on to hydroxyapatite. International Dairy Journal. 2017, 66, 27-33.
6. Atamer, Z., Thienel, K., Holder, A., Schubert, T., Boom, R., Hinrichs, J. Isolation of casein protein fractions, advances in food science and human nutrition, 2017, 1, 1-7.
7. Şenel E. Süt Proteinleri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü, 2015, 1-65.
8. McMahan, D. J. Structure of the casein supramolecule-otherwise known as the casein micelle. Utah State University, Western Dairy Center, 2016, 1-29.
9. Phadungath, C. Casein micelle structure: a concise review, Surindra Rajabhat University, Food Science and Technology Program, Faculty of Science and Technology, Surin, 2015, 212 s. (Yüksek Lisans Tezi).
10. Şahin Cebeci, O., I., Peynir Teknolojisi Ders Notları-II, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü. 2013, 1-41.
11. Kharisov, B., I. A Review for synthesis of nanoflowers. Recent Patents on Nanotechnology 2008, 2, 190-200.

12. Lee, S., W., Cheon, S.i A., Kim, M., I., Park, T., J. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: types, characteristics, and future prospects. *Journal of Nanobiotechnology*. 2015, DOI: 10.1186/s12951-015-0118-0
13. Zare, R., N., Ge, J., Lei, J. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. *Nature Nanotechnology*. 2012, DOI: 10.1038/NNANO.2012.80
14. Bilal, M. Asgher M., Shah, S., Z., H., Iqbal H., M., N., Engineering enzyme-coupled hybrid nanoflowers: The quest for optimum performance to meet biocatalytic challenges and opportunities, *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, 135, 677–690]
15. Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 2012, 69(4), 235-53
16. Demir, E. Yalçın, H. Adsorbents: Classification, properties, use and projections. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*. 2014, 7 (2): 70-79.
17. Cui, j., Jia, S. Organic–inorganic hybrid nanoflowers: A novel host platform for immobilizing biomolecules. *Coordination Chemistry Reviews*. 2017, 352, 249-263
18. Zhang B., L, P., Zhang, H., Fan, L., Wang, H., Li, X., Tian, L., Ali, N., Ali, Z., Zhang, Q. Papain/Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Hybrid nanoflower: preparation, characterization and its enhanced catalytic activity as an immobilized enzyme. *Royal Society Of Chemistry*. 2016, DOI: 10.1039/C6RA05308D
19. Ocsoy, I., Dogru, E., Usta, S. A new generation of flowerlike horseradish peroxides as ananobiocatalyst for superior enzymatic activity. *Enzyme and Microbial Technology*, 2015, 75–76, 25–29.
20. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I. Solids. *Journal of American Chemical Society*, 1916; 38 (11): 2221–2295.
21. Freundlich H.M.F. Uber die adsorption in lasungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1906, 57, 385-470.
22. Zeferino, L., F., Gaubeur, I., Suárez-Iha, M., E. V., Freitas, P., A.,M. Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto green coconut fiber (*cocos nucifera* l.): kinetic and isotherms. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2014, 4, 37-52.



23. Siročić, A. P., Krehula, L. K., Katančić, Z., Hrnjak-Murđić, Z. Characterization of casein fractions – comparison of commercial casein and casein extracted from cow's milk. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2016, 30 (4) 501–509.
24. Köksal F., Köseoğlu R. *Nanobilim ve nanoteknoloji*. Nobel Akademik Yayıncılık, 2014, 354s.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cansu AKGÖL  
Doğum Yeri ve Yılı : Konak, 1991  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce, Korece  
E-posta : [cansu\\_akgol@hotmail.com](mailto:cansu_akgol@hotmail.com), [cansu.akgol@mail.ege.edu.tr](mailto:cansu.akgol@mail.ege.edu.tr)

### Eğitim Durumu

Lise : Eşrefpaşa Lisesi, 2009  
Ön Lisans : Dokuz Eylül Üniversitesi, Kimya Teknolojisi Bölümü, 2011  
Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2015  
Yüksek Lisans : M. Celal Bayar Üniversitesi, Analitik Kimya Bölümü, 2016-  
(halen)

### Mesleki Deneyim

ALS Laboratuvar Hizm.	2011-2013
DEFAM	2014-2015
Ege Laboratuvar	2015-2017
E.Ü. ARGEFAR	2018- (halen)