

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**NANOMALZEME İLE OLUŞTURULAN KOMPOZİT ALGİNAT
BONCUKLARI İLE AĞIR METAL GİDERİMİ**

Tuğba Nur ÇEVİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARALIK 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**NANOMALZEME İLE OLUŞTURULAN KOMPOZİT ALGİNAT
BONCUKLARI İLE AĞIR METAL GİDERİMİ**

Tuğba Nur ÇEVİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ARALIK 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOMALZEME İLE OLUŞTURULAN KOMPOZİT ALGİNAT
BONCUKLARI İLE AĞIR METAL GİDERİMİ**

**Tuğba Nur ÇEVİK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları Projeleri tarafından FBA-
2018-4058 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ARALIK 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOMALZEME İLE OLUŞTURULAN KOMPOZİT ALGİNAT
BONCUKLARI İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

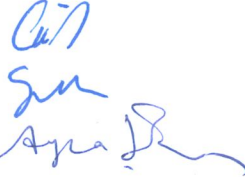
Tuğba Nur ÇEVİK
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 06/..12./2019... tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Çiğdem MORAL (Danışman)

Doç. Dr. Sema YURDAKUL

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM ÜNŞAR



ÖZET

NANOMALZEME İLE OLUŞTURULAN KOMPOZİT ALGINAT BONCUKLARI İLE AĞIR METAL GİDERİMİ

Tuğba Nur ÇEVİK

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Aralık 2019; 87 sayfa

Su kirliliği, nüfus artışı ve kentleşmeyle birlikte önemli bir çevre sorunudur. Ağır metaller ise su kaynaklarındaki ilgi çeken kirleticilerden biridir. Bu metaller toksik ve kanserojen olup besin zincirinde birikerek canlıları etkilemektedir. Bu sebeplerden ağır metallerin arıtılması bir gerekliliktir.

Arıtım yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon, ağır metal gideriminde ucuz, uygulaması kolay ve etkin bir alternatiftir. Alginat kahverengi alglerden elde edilen doğal bir adsorbent olup polimer zincirindeki karboksil grupları ile ağır metalleri tutabilmektedir. Alginat katyonlarla jel oluşturduğu için çoğunlukla boncuk formunda kullanılmış ve verimliliğini arttırmak için çeşitli materyallerle kombine edilmiştir.

Çalışma kapsamında bu amaç için yüksek yüzey alanları ile bilinen nanometal oksitler (alüminyum oksit, çinko oksit ve zirkonyum oksit) tercih edilmiştir. Alginat – nanometal oksit kompozit boncukları sentetik atıksudan çoklu ağır metal (Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2}) uzaklaştırılması için kesikli ve sürekli reaktör kullanılarak test edilmiştir. En iyi ağır metal giderim verimleri alginat-nano çinko oksit boncukları ile 1:0,5 oranında pH 5,5 değerinde (3 – 5,5 aralığında) elde edilmiştir. Bu adsorbente metal iyonları arasında en fazla ilgisi olan Pb^{+2} olup onu Cu^{+2} ve Cd^{+2} takip etmektedir. Etkin çoklu metal alımı için adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 24 saat olarak belirlenmiştir ve veriler pseudo ikinci derece model ile uyumlu bulunmuştur. Ek olarak metallerin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygun olup Pb^{+2} 'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 76,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan sürekli reaktörde en yüksek ağır metal giderim verimleri 10 g alginat – nano çinko oksit boncukları ile 0,25 ml/dakika akış hızında elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, Bakır, Biyopolimer, Kurşun, Nanometal oksit

JÜRİ: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Doç. Dr. Sema YURDAKUL

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM ÜNŞAR

ABSTRACT

HEAVY METAL REMOVAL BY COMPOSITE ALGINATE BEADS COMPOSED OF NANOMATERIALS

Tuğba Nur ÇEVİK

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

December 2019; 87 pages

Together with population increase and urbanization, water pollution is an important environmental problem. Heavy metals are one of the pollutant interests in water resources. These metals are toxic and carcinogenic that affect livings by accumulating in the food chain. For these reasons, it is a necessity of treating heavy metals.

Adsorption, one of the treatment methods, is a cheap, easy to apply and effective alternative for heavy metal removal. Alginate is a natural adsorbent obtained from brown algae which can capture heavy metals by carboxyl groups in the polymer chain. Since alginate can make gels with cations, mostly utilized in bead form and combined with various materials in order to increase its efficiency.

For this purpose, nanometal oxides (aluminum oxides, zinc oxides and zirconium oxides) known with their high surface area were preferred within the context of the study. Alginate – nanometal oxide composite beads were tested for the removal of multiple heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+}) from synthetic wastewaters by using batch and continuous reactors. The best heavy metal removal efficiencies were obtained by alginate – nano zinc oxide beads at the ratio of 1:0.5, value of pH 5.5 (in the range of 3 – 5.5). Pb^{2+} had the highest affinity among the metal ions towards this adsorbent that was followed by Cu^{2+} and Cd^{2+} . For effective multiple heavy metal uptake, adsorption equilibrium time was determined as 24 hours and the data were found compatible with pseudo second order model. In addition, the metals adsorption was suitable for Langmuir isotherm that the maximum adsorption capacity of Pb^{2+} was calculated as 76.3 mg/g. On the other hand, the highest heavy metal removal efficiencies were obtained by 10 g alginate – nano zinc oxide beads at 0.25 mL/min flow rate in the continuous reactor.

KEYWORDS: Adsorption, Copper, Biopolmer, Lead, Nanometal oxide

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

Assoc. Prof. Dr. Sema YURDAKUL

Asst. Prof. Dr. Ayça ERDEM ÜNŞAR

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam sürecinde bilgisinden yararlandığım, insani değerleri ile örnek aldığım, birlikte çalışmaktan onur ve gurur duyduğum, tecrübelerinden faydalanırken göstermiş olduğu sabrı, ilgisi ve güleryüzlülüğünden dolayı, bilgi ve tecrübelerini esirgmeden benimle paylaşan, değerli danışman hocam Doç. Dr. Çiğdem MORAL'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın değerlendirilmesinde kritik ve önemli yorumlarından dolayı tez jürilerim Doç. Dr. Sema YURDAKUL ve Dr. Öğ. Ü. Ayça ERDEM ÜNŞAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında aletlerin ve laboratuvarların paylaşımı hususunda gösterdikleri özenden dolayı, Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM ÜNŞAR'a, Dr. Öğr. Ü. Güray DOĞAN'a, laboratuvar konusunda her türlü yardım ve bilgisini esirgemeyen Araş. Gör. Kemal AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Projeyi maddi olarak destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Yüksek lisans süreci boyunca tecrübeleriyle bana yol gösteren Çevre Mühendisliği Bölümü Doktora öğrencisi Bihter OLGUN'a teşekkür ederim. Çocukluğumdan itibaren yaşadığımız tüm güzellikler ve tüm zorlukları beraber göğüslediğimiz biricik dostum Uzman Diyetisyen Gizem UĞUR'a, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen ve bu zorlu süreçte beni sabırla motive eden canım arkadaşlarım Çevre Mühendisi Gülşen ELDEŞ ve Çevre Mühendisi Ümmü FINDIK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi destekleyen, bu dönemde de her türlü desteklerini esirgemeyen ve bana güvenen annem Ayla ÇEVİK, babam Abdurrahman ÇEVİK'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.1.1. Ağır metal kaynakları	3
2.1.2. Ağır metalin çevreye ve insan sağlığına etkileri.....	4
2.1.3. Ağır metal giderim yöntemleri.....	7
2.1.3.1. Kimyasal çöktürme yöntemi.....	7
2.1.3.2. İyon değiştirme yöntemi.....	7
2.1.3.3. Koagülasyon yöntemi.....	8
2.1.3.4. Membran proses.....	8
2.1.3.5. Flotasyon yöntemi.....	9
2.2. Adsorpsiyon.....	9
2.2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	10
2.3. Alginat.....	12
2.3.1. Alginatın özellikleri.....	13
2.3.2. Alginatın kullanım alanları.....	14
2.4. Nanomalzeme.....	15
2.4.1. Nanomalzeme özellikleri.....	15
2.4.2. Nanomalzeme toksisitesi.....	15
2.4.3. Nanometal oksitler.....	16

2.5. Çalışma Kapsamında Değerlendirilen Literatür Çalışmaları.....	17
2.5.1. Kesikli sistemde ağır metal giderimi.....	17
2.5.2. Sürekli sistemde ağır metal giderimi.....	20
2.5.3. Adsorbentin tekrar kullanımı.....	20
2.6. Tezin Özgünlüğü.....	21
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Materyaller.....	25
3.1.1. Alginat.....	25
3.1.2. Nanomalzeme.....	25
3.1.3. Sentetik su.....	25
3.2. Metot.....	25
3.2.1. Nanomalzeme ile kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu.....	25
3.2.2. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncuklarının kesikli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı.....	26
3.2.3. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı.....	28
3.2.4. Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması.....	28
3.2.5. Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması.....	30
3.2.6. Kolon sistemindeki giderimin değerlendirilmesi.....	31
3.2.7. Boncukların geri yıkanması.....	32
4. BULGULAR.....	33
4.1. Boncukların Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. SEM analizleri.....	33
4.1.2. BET analizleri.....	35
4.2. Alginat-Nano Kompozit Boncuklar ile Ağır Metal Giderimine Ait Bulgular.....	37
4.2.1. Alginat-nano ZnO boncuğu ile bileşenlerinin ağır metal giderim potansiyelinin kıyaslanması.....	39

4.2.2. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi.....	41
4.2.3. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde pH'ın giderme etkisinin incelenmesi.....	43
4.2.4. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon kinetiği ve modellenmesi.....	46
4.2.5. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon izotermi ve modellenmesi.....	52
4.3. Alginat- Nano Kompozit Boncuklar ile Sürekli Sistemde Ağır Metal Giderimi.....	59
4.4. Alginat-nano ZnO Boncukların Geri Yıkanması.....	63
5. TARTIŞMA.....	65
6. SONUÇLAR.....	75
7. KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nanomalzeme ile Oluşturulan Kompozit Alginat Boncukları ile Ağır Metal Giderimi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

06/12/2019

Tuğba Nur ÇEVİK



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al : Alüminyum

Ag : Altın

As : Arsenik

Ca : Kalsiyum

Cd : Kadmiyum

Cl : Klorür

Co : Kobalt

Cr : Krom

Cu : Bakır

Fe : Demir

H : Hidrojen

Hg : Civa

Mn : Mangan

Na : Sodyum

Ni : Nikel

Pb : Kurşun

O : Oksijen

OH : Hidroksit

Sn : Kalay

Zn : Çinko

Zr : Zirkonyum

Kısaltmalar

AA : Yıllık Ortalama

AB : Avrupa Birliği

ABD : Amerika Birleşik Devletleri

BET : Brunauer, Emmet ve Teller analizi

CaAlg : Kalsiyum alginat

Ce : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu

Co : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi

ED : Elektrodializ

EPA : Çevre Koruma Ajansı

EQS : Çevre Kalite Standartları

HAP : Hidroksiapatit

ICP-OES: İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

L/g : Litre/gram

M : Molar

MAC : Maksimum konsantrasyon

MCL : Maksimum kirletici seviye

M : Molar

mg/g : Miligram/gram

mg/L : Miligram/litre

ml : Mililitre

MTA : Maden Tetkik Arama

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

N : Normal

NF : Nanofiltrasyon

Nano-NiFe₂O₄: Nano- nikel ferrit

nm : Nanometre

PVA : Polivinil alkol

R^2 : Korelasyon katsayısı

SA : Sodyum alginat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu analizi

$TiO_2/ZnO-CaAlg$: Titanyum oksit/çinko oksit-kalsiyum alginat boncukları

UF : Ultrafiltrasyon

μm : Mikrometre

q_e : Birim adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı

q_{max} : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi

Bu tez kapsamında ondalık ayırıcı olarak virgül (,) kullanılmıştır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şematik olarak metalin su ortamında izlediği yol (Rainbow 1995).....	4
Şekil 2.2. (a) Fiziksel adsorpsiyon ve (b) kimyasal adsorpsiyon (Erdoğan 2008).....	9
Şekil 2.3. Kahverengi alg (McHugh 2003).....	12
Şekil 2.4. Kahverengi alglerden sodyum alginat ekstraksiyonu (Sachan vd. 2009)	12
Şekil 2.5. Alginatın G-blok, M-blok ve alternatif blokların kimyasal yapıları (Lee ve Mooney 2012).....	13
Şekil 2.6. Alginat molekülünün yumurta kutusu modeli (Liangbin vd. 2007).....	14
Şekil 3. Alginat-nanometal boncuklar.....	26
Şekil 4.1. ZnO nanoparçacığın SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.2. Alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.3. Alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.4. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat- nanoZnO boncuğu.....	37
Şekil 4.5. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat-nano ZrO ₂ boncuğu.....	38
Şekil 4.6. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat-nano Al ₂ O ₃ boncuğu.....	39
Şekil 4.7. Alginat boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi	40
Şekil 4.8. Nano-ZnO boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi	41
Şekil 4.9. Alginat-nano kompozit boncuklar ile sentetik atıksudan ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi, alginat-nano ZnO (1:1) boncuğu.....	42
Şekil 4.10. Alginat-nano kompozit boncuklar ile sentetik atıksudan ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi, alginat-nano ZnO (1:2) boncuğu.....	43
Şekil 4.11. pH 3'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi.....	44
Şekil 4.12. pH 4'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi.....	45

Şekil 4.13. pH 5,5'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi.....	46
Şekil 4.14. Alginat-nano ZnO boncukları ile Pb ⁺² ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi.....	47
Şekil 4.15. Alginat-nano ZnO boncukları ile Cu ⁺² ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi.....	47
Şekil 4.16. Alginat-nano ZnO boncukları ile Cd ⁺² ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi.....	48
Şekil 4.17. Pb ⁺² ağır metalinin alginat-ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği.....	49
Şekil 4.18. Pb ⁺² ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği.....	49
Şekil 4.19. Cu ⁺² ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği.....	50
Şekil 4.20. Cu ⁺² ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği.....	50
Şekil 4.21. Cd ⁺² ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği.....	51
Şekil 4.22. Cd ⁺² ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği.....	52
Şekil 4.23. Pb ⁺² ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve (b) giderim verimi.....	53
Şekil 4.24. Cu ⁺² ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve (b) giderim verimi.....	54
Şekil 4.25. Cd ⁺² ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve (b) giderim verimi.....	55
Şekil 4.26. Pb ⁺² ağır metal çözeltisinin alginat-ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi.....	56
Şekil 4.27. Cu ⁺² ağır metal çözeltisinin alginat-ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi.....	57
Şekil 4.28. Cd ⁺² ağır metal çözeltisinin alginat-ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi.....	58

Şekil 4.29. Pb ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5 ml/dk) alginat-ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	59
Şekil 4.30. Cu ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5 ml/dk) alginat-ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	60
Şekil 4.31. Cd ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5 ml/dk) alginat-ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	61
Şekil 4.32. Pb ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5 ml/dk) alginat-ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	61
Şekil 4.33. Cu ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5 ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	62
Şekil 4.34. Cd ⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5 ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı.....	63
Şekil 4.35. Adsorpsiyonun geri yıkama % giderim verimleri.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Endüstri gruplarından atılan metal türlerinin dağılımı (Kahvecioğlu vd.2009).....	5
Çizelge 2.2. MCL standartları ve tehlikeli ağır metallerin yan etkileri (Babel ve Kurniawan 2003).....	5
Çizelge 2.3. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları ile kirletici giderimi örnekleri.....	6
Çizelge 2.4. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine desarjında öngörülen atıksu standartları (mg/L) (Anonim 2).....	7
Çizelge 2.5. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları ile kirletici giderimi örnekleri.....	22
Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları.....	36
Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları.....	36
Çizelge 5.1. Alginat-nanokompozit (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2) boncukları ile sentetik atıksudan ağır metal giderimi yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	66
Çizelge 5.2. Alginat ve nano-ZnO parçacığı ile sentetik atıksudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	66
Çizelge 5.3. Alginat-nano ZnO boncukların farklı (1:0.5, 1:1, 1:2) oranlar ile sentetik atıksudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	67
Çizelge 5.4. Alginat-nano ZnO boncukları ile sentetik atıksudan pH'ya bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	68
Çizelge 5.5. Alginat-nano ZnO boncukları ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları.....	69
Çizelge 5.6. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	70
Çizelge 5.7. Langmuir izoterm sabiti R_L (dağılma sabiti) değerlerinin karşılaştırılması.....	71
Çizelge 5.8. Langmuir izotermi q_{max} değerlerinin literatürle karşılaştırılması.....	72
Çizelge 5.9. Alginat-nano ZnO boncuklarının sürekli sistemde (5ml/dk) ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	73

Çizelge 5.10. Alginat-nano ZnO boncuklarının sürekli sistemde (0,5ml/dk) ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....74



1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, nüfusun artmasına bağlı olarak artmaktadır. Sanayinin gelişmesi ile birlikte çevre kirliliği maksimum seviyeye çıkmıştır. Endüstriyel atıklar, tarımsal gübreler, deterjanlar, pestisitler, sanayide kullanılan boyar maddeler, ağır metaller doğal dengeyi, kirleten birçok faktör arasında yer almaktadır. Ağır metaller biyobozunur olmadığından, bu metaller oldukça tehlikeli ve zehirlidir (Demirci 2012).

Maden işleme ve çeşitli üretimlerden kaynaklanan atıksulardaki ağır metaller, canlı türleri için toksik ve kanserojen olduklarından dolayı, doğaya salınmadan önce arıtılmalıdır (Araç 2014). Ağır metal iyonlarının su kaynaklarından etkin bir şekilde uzaklaştırılması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlara iyon değişimi, kimyasal oksidasyon/indirgeme, kimyasal çöktürme, ultra filtreleme ve ters osmoz gibi yöntemler örnek olarak verilebilir (Fu ve Wang 2011). Bu yöntemler yüksek maliyet, daha az verimlilik, diğer atık ürünler vb. gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Diğer yandan, alternatif bir yöntem olarak adsorpsiyon düşük maliyet, düşük enerji ihtiyacı, tasarım sadeliği, kullanım kolaylığı, yüksek etkinlik ve adsorbentlerin tekrar kullanılması gibi üstünlüklere sahiptir (Lim vd. 2009; Zhao vd. 2012). Özellikle ağır metalleri azaltma potansiyeline sahip, çevre ile uyumlu, ucuz ve güvenli adsorbentler kullanıldığında uygun bir tercih olacağı düşünülmektedir (Idris vd. 2012; Zhao vd. 2012).

Adsorpsiyon, bir maddenin bir fazdan diğer faza geçerek ikinci faz yüzeyinde birikmesi, sıvı fazda çözünmüş halde bulunan adsorbant moleküllerinin katı bir adsorban yüzeyine tutulması ya da sınır yüzeyindeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde oluşan tutunma olayıdır. Katı-sıvı veya katı-gaz fazları arasında meydana gelmektedir (Araç 2014). Sentetik ve doğal pek çok materyal adsorbent olarak çeşitli kirleticilerin giderimi için halen araştırılmakta olup, bunlardan biri de alginattır.

Alginatlar kahverengi alglerden ekstrakte edilen doğal polimerler olup, mannuronik asit (M) ve guluronik asit (G) monomerlerinden oluşmaktadır. Alginatlar, biyolojik olarak uyumlu olmaları, yüksek viskozitesi ve/veya jel yapabilme özelliklerinden dolayı pek çok endüstride kullanım alanı bulmaktadır (McHugh 2003). Ağır metaller alginatın yapı taşı olan monomerlere bağlı karboksil grupları ve hidroksil iyonları ile adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks yapma gibi yollarla tutulmaktadır. Polimer yapısında bulunan karboksilik asit grubu ile iyonik etkileşim yoluyla jelleştirici bir madde olarak iki değerlikli ve üç değerli katyonların varlığında suda çözünmeyen boncuk yapısı oluşturabilir. Bu yolla ağır metallerin uzaklaştırıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur (Cataldo vd. 2014; Lagoa ve Rodrigues 2007; Lu vd. 2015). Ancak son dönemde yapılan araştırmalar alginat boncuklarının ağır metal alım kapasitesini arttırmaya yönelmiştir (Bakr vd, 2015; Kragovic vd. 2018; Lim vd. 2009, Roh vd.2015; Shawky 2011). Bu amaçla çeşitli materyaller kullanılmış olup yakın zaman çalışmalarında gelişmekte olan nanoteknoloji ile nanomalzeme de alginat boncukları ile farklı adsorbentler oluşturmak üzere ağır metal gideriminde kullanılmaktadır (Asthana vd. 2016a; Esmaili ve Beni 2015; İdris vd. 2012; Jung vd. 2015; Kanakaraju vd. 2017; Karkeh-abadi vd. 2016).

Nanomalzemeler genel olarak yüksek yüzey alanları ile etkinliği oldukça iyi olan materyallerdir ancak sudan ayrılma problemleri kullanımlarında kısıtlamaları

beraberinde getirmiştir. Çünkü bu materyaller özellikle sucul ortam canlılarına olan zehirlilikleri ile bilinmektedir (Clemente vd, 2012, Karlsson vd, 2009, Lata ve Samadder, 2016). Bunun için alginat gibi ağır metal gideriminde de etkinliği olan bir destek materyalle birlikte nanomalzeme kullanımının avantajlı olacağı düşünülmektedir. Bu nedenlerle önerilen çalışma kapsamında alginatın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için nanometal oksitler seçilmiştir.

Çalışmanın ana amacı ağır metallerin uzaklaştırılması için pek çok endüstriyel atıksuda beraber bulunan metallere oluşan karışık metal çözeltisi (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}) kullanarak yüksek verimlilikte, çevre dostu, maliyeti düşük bir adsorbent kullanım potansiyelini irdelemektir. Bu amaca ulaşmak için öncelikle oluşturulacak alginat-nano metal oksit (alüminyum oksit, çinko oksit ve zirkonyum oksit) boncuklarının özelliklerinin (yüzey alanı ve özellikleri) belirlenmesi planlanmıştır. Daha sonra ise çalışma kapsamında kesikli ve sürekli akışlı reaktörler kullanılarak bu adsorbent ağır metalleri uzaklaştırma (Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}) potansiyelinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bunun için ağır metalleri uzaklaştırma verimine etkisi olması öngörülen pH, akış hızı, adsorbent miktarı gibi parametreler değerlendirilmiştir. Son olarak ağır metal giderim çalışmalarını takiben kullanılan adsorbent rejenerasyonu ve adsorbe edilen ağır metallerin geri kazanımı hedeflenmektedir. Bunun için deneyler sırasında belirlenen optimum koşullarda adsorbent tekrarlı kullanım potansiyeli belirlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Ağır Metaller

Mevcut uygarlık büyük ölçüde modern endüstrilerin hızla büyümesine ve gelişmesine dayanmaktadır. Endüstrilerin gelişimi ise kaçınılmaz olarak birçok farklı türde kirliliğe neden olmaktadır. Bununla birlikte, teknolojik ilerlemeye rağmen, azaltıcı önlemler hala yeterli seviyede değildir (Tan ve Ting 2012). Önemli kirleticiler gruplarından biri olan ağır metaller toprak, yüzey ve deniz suyunda rastlanmaktadır. Bu metallerin toksik ve kanserojen özelliklere sahip olduğu bilinmekte olup ayrıca ağır metaller canlı organizmalarda birikebilmekte ve bu da dikkat edilmesi gereken olumsuz fizyolojik ve nörolojik etkilere neden olabilmektedir (Asthana vd. 2016b).

Atıksuların biyolojik olarak en tehlikeli ve toksik bileşenlerinden biri olan ağır metallerin (Roccaro vd. 2013; Ariffin vd. 2017) içeriğini kontrol etmek önemlidir. Ağır metaller, eser element grubudur. Atomik yoğunluğu $5 \pm 1 \text{ g/cm}^3$ 'ten büyük metaller, örneğin Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Fe, Mn, Ag, Cr, Co, Ni gibi, bu grupta yer almaktadır. Bu metal iyonları genellikle toprak ve su sistemlerinin en yaygın toksik mineral kirleticisi olarak kabul edilmektedir (Salem vd. 2006; Mohammed vd. 2011). Atıksuyun iki ana kaynağı vardır. Bu kaynaklardan biri doğal diğeri antropojenik kaynaklardır. Doğal kaynaklar, toprak erozyonu, volkanik faaliyetler, kayaların ve minerallerin ayrışmasını içerirken, antropojenik kaynaklar, maden işletme, yakıt yanması, düzenli depolama, tarımsal faaliyetler ve endüstriyel faaliyetleri (madencilik, levha imalatı, metal kaplama, tekstil boyaları vb.) kapsar. İşlenmemiş veya yetersiz şekilde işlenmiş metalle kirlenmiş atıksular, su kütlelerine salındığında çeşitli sağlık problemlerine ve çevresel etkilere neden olmaktadır (Akpor vd. 2014).

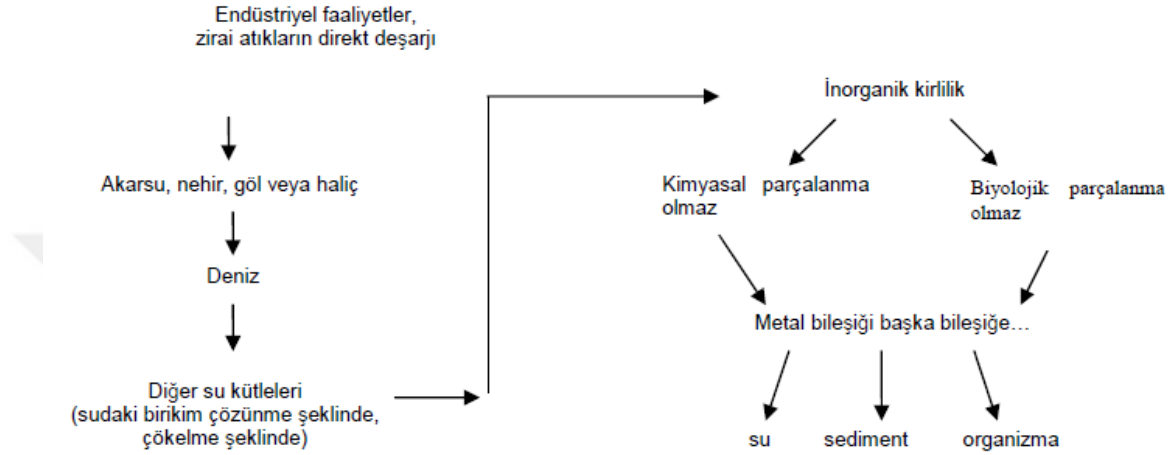
2.1.1. Ağır metal kaynakları

Metaller ve bileşikleri yer kabuğunda değişik konsantrasyonlarda bulunmaktadır. İz metaller çevre kirlenmesi bakımından yüksek konsantrasyonlu metallerle oranla çok daha tehlikelidir. Doğal minerallerdeki metaller normal olarak çözünmeyen bileşikler halinde olup canlı organizmalara zararsızdır. Buna karşılık bunların çözünen türevleri genellikle organizmalar için toksiktir. Ağır metaller çevrede özellikle biyosferde geniş bir yayılım gösterirler, bu sebeple zararlı formdaki konsantrasyonları önemli boyutlara ulaşmaktadır (Kamalı 1999).

Kirleticiler, genelde iki farklı yolla sucül ortama ulaşmaktadır; normal noktasal deşarjlar; atıksu deşarjları, endüstriyel kaynaklardan gelen atıksular; noktasal olmayan deşarjlar; tehlikeli atık bertaraf bölgeleri ve kaza sonucu sızmalardan salınan maddeler şeklindedir (Landis 1999). Noktasal olan ve olmayan kaynaklardan gelen atıksularda bazen eser miktarda bazen de yüksek miktarlarda metaller bulunmaktadır. Bu metaller deşarjın yapıldığı noktadan itibaren akarsu, nehir, göl ve haliçlerden deniz ve okyanuslara kadar ulaşmaktadır. Deniz ortamına giren kirleticiler maddelerin çoğu karasal kaynaklıdır. Bunlar karadan denizlere; akarsular, yağmur ve kıyı bölgelerdeki atıklar ile taşınmaktadır (Taylan ve Böke Özkoç 2007).

Sonuçta ağır metal kirliliği alıcı ortamlarda birikmektedir. Sulardaki birikim, çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeyen suların dibinde çökme şeklinde de

meydana gelmektedir. Bu şekilde bir kirlenme endüstriyel ve zirai atıklardan meydana geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metal türü maddelerden de meydana gelmektedir. Atmosfere verilen metal türü maddeler sonunda yeryüzüne döner ve akarsu yolu ile su yataklarına sürüklenmektedir. Metaller, organik kirleticiler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar, bir metal bileşiği başka bir metal bileşiğine dönüşmektedir. Dönüşme ne olursa olsun metal iyonu kaybolmaz (Rainbow 1995). Şekil 2.1’de metalin su ortamında izlediği yol şematize edilmiştir.



Şekil 2.1. Şematik olarak metalin su ortamında izlediği yol (Rainbow 1995)

2.1.2. Ağır metalin çevreye ve insan sağlığına etkileri

Birçok endüstride gerek üretim prosesleri gerekse yardımcı proseslerde sıklıkla kullanılan ağır metaller mikrokirletici olarak adlandırılan, çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikim özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır (Özkök 2008).

Endüstriyel kullanımının artmasıyla metaller ve ağır metallerin öncelikli etkileri meslek hastalıkları olarak ortaya çıkmıştır. Daha sonra toprak, su kaynaklarının kirliliğinin artmasıyla çevresel salgınlar olarak gündemimize girmeye başlamıştır. Kurşun, krom, cıva, bakır, arsenik, kadmiyum önemli örneklerdir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayılımları incelendiğinde doğal çevirimlerden ziyade insan elinin çevreye yayılımda daha etkili olduğu gözlenmektedir. Endüstriyel üretimler arasında çimento, demir-çelik, termik santraller, cam, çöp ve atık çamur yakma tesisleri gibi alanlar önde gelmektedir. Çizelge 2.1’de bazı endüstri gruplarından atılan metal türlerinin dağılımı görülmektedir (Bakar ve Baba 2009).

Çizelge 2.1. Endüstrilerden gelen metal türlerinin dağılımı (Kahvecioğlu vd.2009)

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik Santraller	+	+	+	+	+	+	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+

Ağır metaller bitkiler tarafından emilmekte, böylece hayvan ve insan bedenlerine besin zinciri yoluyla girmekte, sağlık ve yaşamsal faaliyetleri olumsuz yönde etkilemektedir (Baldwin ve Marshall 1999; Barakat 2011; Akpor vd. 2014; Harvey vd. 2015). Ayrıca bu kirlenici maddeler atom elektron kabuğu yapısı, yüksek reaktivite ve kompleks oluşturma eğilimi ile çeşitli çevresel etkilere yol açmaktadır. Bu nedenle içme suyuna sızma gibi olumsuz sonuçlardan kaçınmak için ağır metal ile kontamine olmuş atıksuların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir (Burakov vd.2018). Çizelge 2.2 en tehlikeli ağır metaller (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn) ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini özetlemektedir. Burada ABD Çevre koruma Ajansı (EPA) tarafından bu kirlenici maddeler için belirlenen içme suyundaki maksimum kirlenici seviyeleri (MCL) gösterilmektedir. Avrupa Birliği Parlamentosu ve Konsey'in su politikası alanında öncelikli maddelerle ilgili 2013/39/AB direktifinde, iç yüzey ve diğer yüzey suları için ağır metallerle ilgili Çevre Kalite Standartları (EQS) Çizelge 2.3'te yıllık ortalama (AA) ve izin verilen maksimum konsantrasyonlar (MAC) olarak gösterilmektedir. Çizelge 2.4'te ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde atıksuların, atıksu altyapı tesislerine deşarjında ön görülen standartlar gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. İçme suyundaki maksimum kirlenici standartları ve tehlikeli ağır metallerin yan etkileri (ABD Çevre Koruma Ajansı) (Babel ve Kurniawan 2003)

Ağır metal	Sağlığa Zararlı Etkileri	MCL, mg/l
As	Deri ve Damar Hastalıkları, İç Organ Kanseri	0,05
Cd	Böbrek Bozukluğu ve Hasarı, Kanserojen	0,01
Cr	Baş Ağrısı, İshal, Mide Bulantısı, kanserojen	0,05
Cu	Karaciğer Hasarı, Wilson Hastalığı, uykusuzluk	0,25
Hg	Dolaşım ve Sinir bozuklukları	$3,0 \times 10^{-5}$
Ni	Dermatit, Kronik Astım, Kanserojen	0,20
Pb	Dolaşım ve Sinir Bozukluğu	$6,0 \times 10^{-3}$

Çizilge 2.3. AB ve Konseyi su politikası alanında öncelikli maddelerle ve diğer yerler için ağır metallerle ilgili çevre kalite standartları ($\mu\text{g/L}$) (Anonim 1)

Maddenin Adı	AA-EQS İç Yüzey Suları	AA-EQS Diğer Yüzey Suları	MAC-EQS İç Yüzey Suları	MAC-EQS Diğer Yüzey Suları
Cd ve bileşikleri (su sertliği sınıflarına bağlı olarak)	$\leq 0,08$ (sınıf 1) ¹ 0,08 (sınıf 2) ² 0,09 (sınıf 3) ³ 0,15 (sınıf 4) ⁴ 0,25 (sınıf 5) ⁵	0,2	$\leq 0,45$ (sınıf 1) ¹ 0,45 (sınıf 2) ² 0,6 (sınıf 3) ³ 0,9 (sınıf 4) ⁴ 1,5 (sınıf 5) ⁵	$\leq 0,45$ (sınıf 1) ¹ 0,45 (sınıf 2) ² 0,6 (sınıf 3) ³ 0,9 (sınıf 4) ⁴ 1,5 (sınıf 5) ⁵
Pb ve bileşikleri	1,2	1,3	14	14
Hg ve bileşikleri			0,07	0,07
Ni ve bileşikleri	4	8,6	34	34

¹(Sınıf 1: <40 mg CaCO_3)

²(Sınıf 2: 40 ile <50 mg CaCO_3)

³(Sınıf 3: 50 ile <100 mg CaCO_3)

⁴(Sınıf 4: 100 ile <200 mg CaCO_3)

⁵(Sınıf 5: ≥ 200 mg CaCO_3)

Çizelge 2.4. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (mg/L) (Anonim 2)

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Arsenik (As)	3	10
Toplam Siyanür (CN ⁻)	10	10
Toplam Kurşun (Pb)	33	3
Toplam Kadmiyum (Cd)	2	2
Toplam Krom (Cr)	5	5
Toplam Civa (Hg)	0,2	0,2
Toplam Bakır (Cu)	2	2
Toplam Nikel (Ni)	5	5
Toplam Çinko (Zn)	10	10
Toplam Kalay (Sn)	5	5
Toplam Gümüş (Ag)	5	5

2.1.3. Ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metallerin atıksudan uzaklaştırmasına yönelik geleneksel yöntemler kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve uygulanmıştır. Kimyasal çökeltme, iyon değişimi, membran filtrasyon, koagülasyon, flotasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler bu kapsamda kullanılmaktadır.

2.1.3.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çökeltme yöntemi, kimyasal maddelerin eklenmesiyle çözünmeyen bir çökelti oluşturarak metal içeren atıksuyun arıtılmasında kullanılmaktadır (Karthikeyan vd.1996). İşletmedeki kolaylık ve ucuz olması nedeniyle ağır metalleri gidermek için kullanılan basit ve çok yaygın bir tekniktir (Ku ve Jung 2001). Çöktürücü maddeler olarak, kireç ve kireçtaşları etkin olmalarından dolayı kimyasal çökeltmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Mirbagherp ve Hosseini 2004; Aziz vd. 2008). Avantajlara rağmen, arıtmada fazla miktarda kimyasal madde kullanılması, aşırı çamur üretimi ve çevreye çamur bertarafı sorunu gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.

2.1.3.2. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, iyonların çözeltilen katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltilmeye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözeltilen iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik kuvvetle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanmaktadır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılmaktadır (Filiz 2007).

Atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfatlanmış hidrokarbonlardır. İyon değiştirici ortamın ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Dezavantajı; iyon değiştiricilerde yağ, gres, kum, kil, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir (Baruth 2005; Woodberry vd. 2007).

2.1.3.3. Koagülasyon yöntemi

Ağır metal bulunan ortamlarda koagülant eklenmesi ve kararsız ağır metal iyonlarının, kolloidal parçacıklar oluşturmak üzere, koagülant ilave ederek çöktürülmesine dayanmaktadır. Bu işlemde, pH ayarı ve demir ya da alüminyum tuzlarının koagülant olarak kullanılmasıyla giderilmek istenen taneciklerin birbirleri arasındaki itici kuvvetlerin ortadan kaldırılması sağlanmaktadır (Licko 2004; Shammass 2004). Kolloidal parçacıkların boyutlarını arttırmak için, koagülasyon işleminden sonra flokülasyon işlemine geçilmektedir.

Yüksek maliyet ve koagülasyon-flokülasyon işlemleri sonucunda ortaya çıkan yüksek miktarda toksik çamurun kararlı ürünlere dönüştürülmesi gerekliliği nedeniyle bu yöntem çok tercih edilmemektedir (Elimelech vd. 1990; Ayoub vd. 2001).

2.1.3.4. Membran proses

Membran filtrasyon yöntemi, farklı tipteki membranlar ile çeşitli ağır metallerin sulu ortamda giderilmesidir. Bu yöntem yağları, askıda katı maddeleri, ağır metalleri, organik ve inorganik maddeleri temizlemektedir (Barakat 2011; Fu ve Wang 2011). Bu yöntemin farklı formları, atıksu türüne bağlı olarak ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (OS) ve elektrodializ (ED) gibi parçacıkların büyüklüğüne dayanarak kullanılmaktadır.

Ultrafiltrasyon; ağır metallerin, makromoleküllerin ve süspansiyonundaki katıların inorganik çözeltilerden ayrılması için kullanılan bir yöntemdir. Tanecik boyutlarına bağlı olarak su veya düşük molekül ağırlığına sahip çözücüler gözeneklerden geçerek kirlenici olarak düşünülen ve gözeneklerden geçemeyen makromolekül ya da ağır metallerden ayrılmaktadır (Sablani vd. 2001).

Nanofiltrasyon; ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında olan bir yöntemdir. Nanofiltrasyon membranlardaki anyonlar ve çözelti içerisindeki zıt yüklü iyonlar arasında meydana gelen elektriksel çekim kuvvetleri ile giderime dayanmaktadır (Bruggen ve Vandecasteele 2003).

Ters osmoz; zıt kuvvet olarak basınç farkından yararlanılan bir yöntemdir. Su membran gözeneklerinden geçebilirken, ağır metal ortamda kalmaktadır. Besleme çözeltisi, osmotik basınçtan dolayı yüksek hidrostatik basınca sahip ise katyonik kirleniciler sudan ya da organik çözücülerden kolaylıkla ayrılmaktadır (Ozaki vd. 2002).

Bu yöntemin, ayırmadan sonra kalan atığın bertarafı, maliyetinin yüksek olması, membranların tıkanması ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajları bulunmaktadır (Robinson vd. 2001).

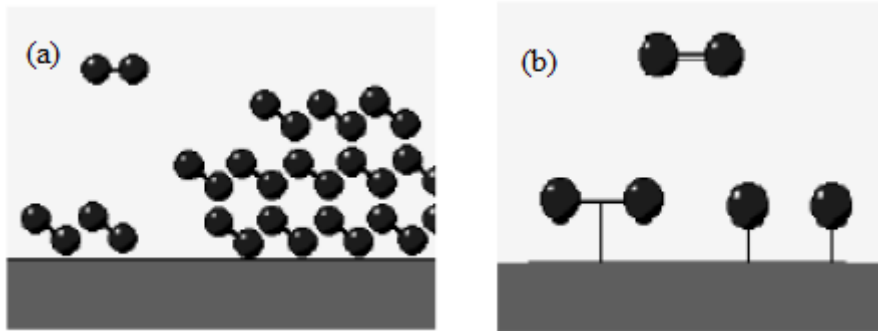
2.1.3.5. Flotasyon yöntemi

Flotasyon, sıvı içerisinde dağılmış şekilde bulunan diğer sıvıyı veya katıyı, sıvı içerisinden ayırmak için uygulanan bir yöntemdir. Flotasyon; dağılmış hava flotasyonu, çözülmüş hava flotasyonu, vakum-hava flotasyonu, elektroflotasyon ve biyo-flotasyon olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Ağır metal ile kirlenmiş suların arıtılmasında en çok çözülmüş hava flotasyonu yöntemi kullanılmaktadır (Zebel 1984; Wang vd. 2004). Flotasyon; çöktürme ile ayırmadan daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda partiküllerin tamamının sistemden uzaklaştırılmaması gibi bir dezavantajı bulunmaktadır (Kurniawan 2006).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir sıvı fazın belli bileşenlerinin/türlerinin bir katı adsorbantın yüzeyine çekildiği bir ayırma işlemidir. İyonlara sahip adsorbantın atomları veya molekülleri, adsorbantın yüzeyine transfer ile yapışır ve fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağ formasyonu ile tutunur. Böylece bileşen/türün sıvı fazdan uzaklaşması sağlanmaktadır (McCabe vd. 1993; McKay vd. 1997).

Adsorpsiyon prosesi, söz konusu türün yapışma özelliğine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal sorpsiyon olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi fiziksel adsorpsiyonda, kirletici maddeler, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları polarite, dipol dipol etkileşimi vb. gibi fiziksel kuvvetler ile adsorbant yüzeyinde birikmektedir (Ali 2010). Diğer yandan, kimyasal adsorpsiyon, adsorbant moleküllerin, adsorbant yüzeyinde elektron değişimi nedeniyle spesifik fonksiyonel grupta bağlanmasına yol açabilen güçlü adsorbant-adsorbant etkileşimini içermektedir (Sharma vd. 2011).



Şekil 2.2. (a) Fiziksel adsorpsiyon ve (b) kimyasal adsorpsiyon (Erdoğan 2008)

Ağır metallerin adsorpsiyonu yaygın olarak kullanılan Langmuir veya Freundlich izoterm modelleri ile tanımlanmaktadır. Freundlich denklemi genellikle metallerin heterojen yüzeylere sahip katıların emilimini modellemek için yararlanır ve sıklıkla ağır metaller gibi katyonların adsorpsiyonu için Langmuir denkleminden daha üstün

olduğunu kanıtlamıştır. Langmuir ve Freundlich modellerinin metal adsorpsiyonu yorumlamadaki etkinliğine ilişkin bir anlaşmazlık olmasına rağmen, Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{\max}) ve dağıtım katsayısına bağlı Freundlich sabiti gibi bu modellerin bazı parametreleri çeşitli malzemelerin metal sorpsiyon kapasitesini karakterize etmek için yaygın olarak kabul edilmektedir (Shaheen vd. 2012).

Adsorpsiyon, sulu fazdaki ağır metallerin ve boyaların uzaklaştırılmasında başarıyla uygulanmıştır (Bansal ve Goyal 2010). Atıksu arıtımı için geleneksel yöntemlere kıyasla, adsorpsiyon işlemi, düşük işletme maliyeti, atılacak kimyasal veya biyolojik çamur hacminin en aza indirgenmesi, çok seyreltilmiş atıkların detoksifikasyonunda yüksek verimlilik ve herhangi bir besin maddesi gereksiniminin olmaması gibi avantajlar sağlamaktadır (Kratochvil ve Volesky 1998; Rafatullah vd. 2010). Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddelerin oluşumunda yol açmaz (Afroze vd. 2015). Bu avantajlar, özellikle de adsorbantın ucuz olması ve ek bir ön arıtma aşaması gerekmemesi durumunda, farklı türdeki doğal ve sentetik adsorbantları kullanarak endüstriyel atıklardan toksik kirleticileri temizlemek için tam ölçekli adsorpsiyon proseslerinin gelişimine yönelik teşvik edici unsurlardır (Abdolali vd. 2014).

2.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon genellikle denge izotermi ile ifade edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve denge durumunda adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkiyi açıklamak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi deneysel sonuçlarını açıklanmasında kullanılan modellerdir. Genellikle kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich'dir (Demirci 2012).

Langmuir izoterm modeli:

Adsorpsiyonun sürelerinin açıklanmasında sık olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözülmüş adsorpsiyon sürelerinin açıklanmasında da kullanılmaktadır (Araç 2014). Langmuir izotermi, adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonunda yüzey, adsorplanan maddenin tek tabakası ile kaplanıp ve yüzeye adsorbe edilen moleküller hareketsizleştirilmektedir ve adsorpsiyonun enerjisi sabit kalmaktadır (Demirci 2012).

Langmuir izotermine ait eşitlik (2.1)' de gösterilmektedir.

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

Eşitlikte;

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/g)

q_{max} : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)

C_e : Denge de sıvı ortamdaki metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik (2.2)' de R_L dağılım değerlerinin denklemi verilmektedir.

$$RL = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2.2)$$

Eşitlikte;

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltilerdeki başlangıç derişimi (mg/L)'ni ifade etmektedir.

Buradaki C_0 , başlangıç konsantrasyonudur ve K_L , Langmuir izoterm sabitidir. Eğer $R_L < 1$ ise, deney koşulları altında adsorpsiyonun elverişli olduğunu ifade eder, $R_L = 0$ adsorpsiyonun geri dönüşümsüz olduğunu, $R_L = 1$ ' in adsorpsiyonun lineer olduğunu ve $R_L > 1$ ' in adsorpsiyon işleminin elverişsiz olduğunu belirtmektedir (Mokhena vd. 2017).

Freundlich izoterm modeli:

Adsorban ve adsorbant arasında kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izoterm modeli ile ifade edilirken, temel fiziksel adsorpsiyon Freundlich izoterm modeli ile ifade edilmektedir (Dağlı ve Akça 2007). Freundlich izoterm modeli, adsorbanın heterojen yüzeyindeki adsorpsiyon için uygulanmaktadır. Bu model, tek tabakanın oluşumuna herhangi bir kısıtlama olmaksızın geri dönüşümsüz adsorpsiyonu tarif etmektedir (Asthana vd. 2016).

Freundlich izoterm modelinde, çözeltilerin adsorplanmasının ifade edildiği eşitlik (2.3)' de gösterilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Eşitlikte;

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

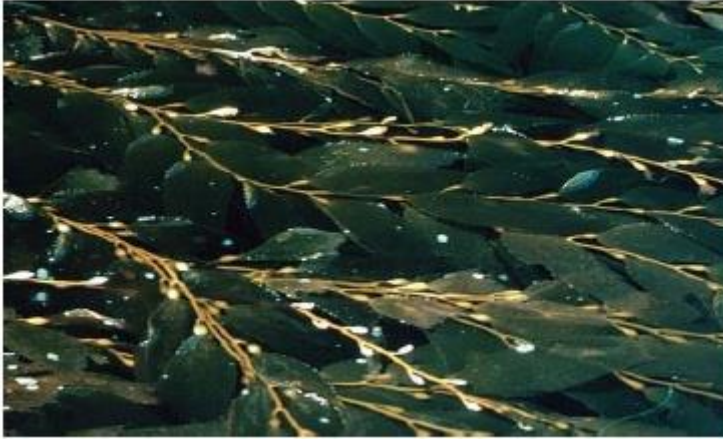
C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilerde kalan metal iyonları konsantrasyonları (mg/L)

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir (birimsiz)

n değeri (adsorpsiyon yoğunluğu), $1/n \neq 1$ olduğunda, K_f değeri, q_e ve C_e 'nin ifade edildiği birimlere bağlıdır. Ortalama uygun bir adsorpsiyon için, Freundlich sabitinin 1 ile 10 arasında olması gerekmektedir. Daha büyük n değeri (daha küçük $1/n$ değeri), adsorbant ile ağır metal arasında daha güçlü bir etkileşime işaret ederken, $1/n$ 1'e eşit tüm bölgeler için aynı adsorpsiyon enerjilerine yol açan doğrusal adsorpsiyon anlamına gelir (Site 2001).

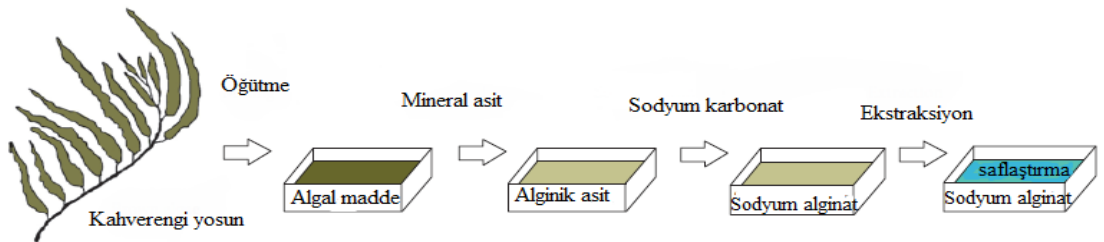
2.3.Alginat

Alginat, tipik olarak kahverengi alglerden (phaeophyceae), *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Ascophyllum nodosum* ve *Macrocystis pyrifera* elde edilmektedir.Şekil 2.3'te kahverengi algler gösterilmektedir.



Şekil 2.3.Kahverengi alg (McHugh 2003)

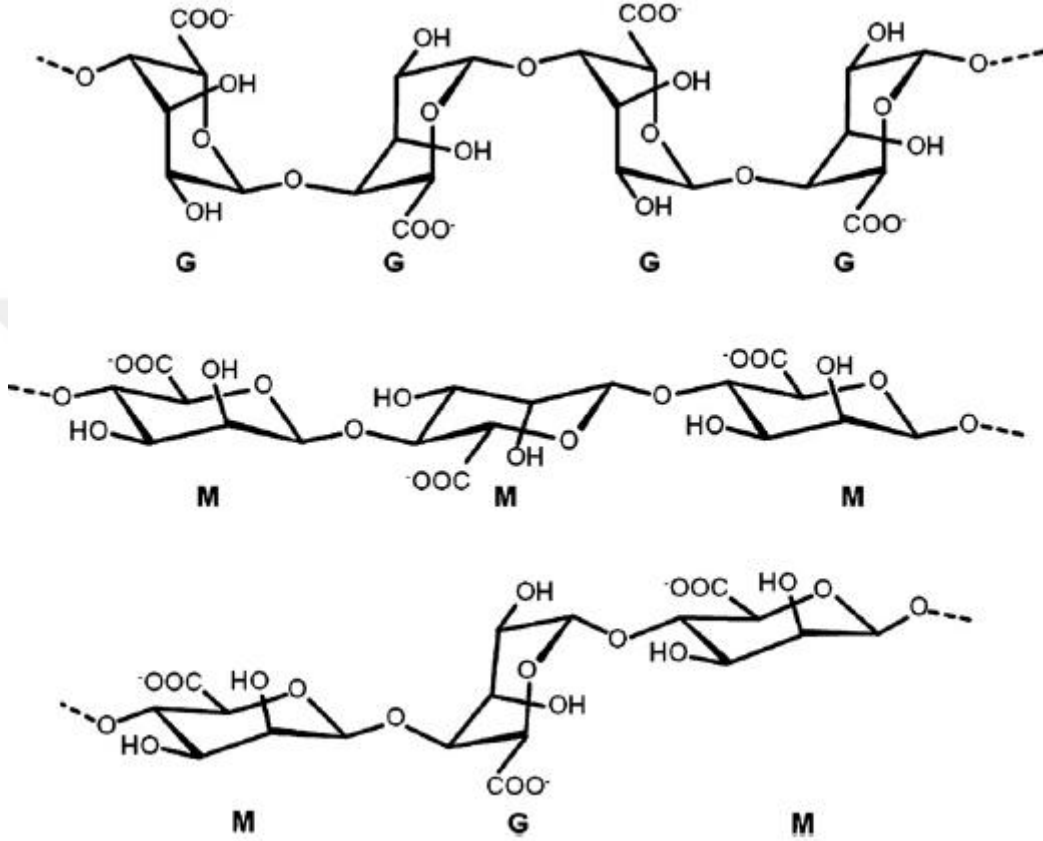
Kahverengi deniz yosunlarından alginat elde edilen alg ekstraksiyon prosesi, genellikle kurutulmuş ham maddenin seyreltilmiş mineral asit kullanarak işleme tabi tutulduğu karmaşık olmayan ama çok aşamalı bir prosedürdür. Şekil 2.4' te de gösterildiği gibi madde saflaştırıldıktan sonra, alginik aside dönüştürülür ve daha sonra asit veya tuza dönüşen kalsiyum karbonat varlığında suda çözülebilir sodyum tuzu haline getirilerek ticari olarak temin edilmektedir (Cable 2009; Sachan vd. 2009).



Şekil 2.4. Kahverengi alglerden sodyum alginat ekstraksiyonu (Sachan vd. 2009)

2.3.1. Alginatın özellikleri

Alginat Şekil 2.5'te gösterildiği gibi β -D (1,4)-Mannuronik asit (M) ve α -L (1,4)-Guluronik asit (G) monomerlerinden meydana gelen biyo bozunabilen lineer bir polisakarrit kopolimerdir (Tezcan 2008).

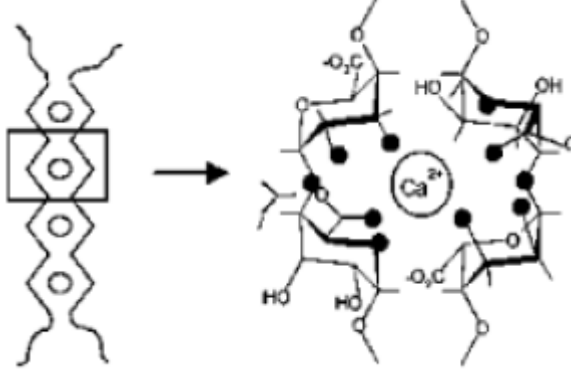


Şekil 2.5. Alginatın G-blok, M-blok ve alternatif blokların kimyasal yapıları (Lee ve Mooney 2012)

Alginatın blok yapısı aynı birimlerin birbirlerini tekrar etmesi şeklinde polimannuronik asitten oluşan M-blokları (MMMMMM) ve poliguluronik asitten oluşan G-bloklarının (GGGGGG) tekrarlanmasıyla homopolimerik yapıda olabileceği gibi alternatif M ve G (GMGMGM) blokları şeklinde de oluşmaktadır. M ve G içeriği ve her bloğun uzunluğu bakımından farklılıklar bulundurmaktadır. Örneğin G-bloklarının içeriğinin daha fazla olması halinde alginatın jel oluşturma kapasitesi daha fazla iken; M-bloklarının fazla olması bu kapasiteyi azaltacak yönde etki etmektedir (Tezcan 2008).

Alginat polimerinin en önemli özellikleri yapısında bulunan karboksil grupları olup dolayı çok değerlikli katyonlarla reaksiyona girme ve jel oluşturmaktadır (Zactiti ve Kieckbush 2006). Alginat molekülü ile metal katyonların jel oluşturma hızları $Pb > Cu > Cd > Ba > Ca > Ni > Zi$, şeklinde sıralanmaktadır (Tezcan 2008). Şekil 2.6'da

gösterildiği gibi Ca^{+2} iyonlarının alginat molekülünde yer alan karboksilat gruplarına bağlanarak üç boyutlu bir ağ oluşturduğu jel yapı ‘‘yumurta kutusu’’ (egg-box) modeli olarak tanımlanmaktadır (Zaciti ve Kieckbush 2006).



Şekil 2.6. Alginat molekülünün yumurta kutusu modeli (Liangbin vd. 2007)

2.3.2. Alginatın kullanım alanları

Alginatın kullanımı üç temel özelliğe dayanmaktadır. Birincisi suda çözündüğü zaman çözeltinin kıvamını arttırması, ikincisi su içerisindeki alginat çözeltisine kalsiyum tuzu eklendiğinde jel oluşturma özelliği, sonuncusu ise kalsiyum alginat liflerinin ve kalsiyum alginat veya sodyum alginatın film formu oluşturmaktadır (McHugh 2003). Tüm bu özelliklerinden ve doğal bir polisakkarit olmasından dolayı alginatın kullanım alanları artmaktadır. Yüksek oranda yiyecek, tekstil ve eczacılıkta kullanılmaktadır.

Tekstil Sanayi; kumaş boyamada, alginat boyaların kıvamını arttırması ve koyulaştırmasında kullanılmaktadır. Alginat kumaşta bulunan selüloz ile birleşmesi sonucunda reaktif boyalarla reaksiyon vermemektedir. Diğer yandan nişasta gibi kıvam arttırıcı malzemeler reaktif boyalarla tepki vermesinden dolayı kaliteyi azalmaktadır. Dolayısıyla alginat tercih edilmeye başlamıştır (McHugh 2003).

Gıda Sanayi; tekstilden sonra dünya pazarında %20’lik alginat üretimi gıda sanayide kullanılmaktadır. Alginat toksik olmadığından çok farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Meyve sularında, mayonez ve pudingte kıvam arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında koruyucu malzeme olarak, gıdalarda oksidasyon, bakterial bozulmalar ve fiziksel darbelere karşı da kullanılmaktadır (Tezcan 2008).

Medikal Alanda; sodyum alginat çözeltisinin $CaCl_2$ çözeltisi ile reaksiyona girmesi sonucunda Ca-alginat jel yapılarını oluşturmaktadır. Bu yapılar eğer yüksek kalitede ise ağız ve diş sağlığında, açık yara tedavileri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (McHugh 2003).

Diğer Uygulama Alanları; yukarıda bahsedilen alanların yanında az da olsa kağıt endüstrisi, kozmetik sektöründe de kullanılmaya başlanmıştır (McHugh 2003).

2.4. Nanomalzeme

Nanoteknoloji, maddenin nanometre boyutunda, atomsal, moleküler yapı düzeyinde denetlenmesi yoluyla yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanması ve üretilmesini konu alan yeni teknoloji dalıdır. Günümüzde, birçok sektörde yeni yeni kullanılmaya başlanan çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, düzenlenmesi ve tasarlanması olarak tanımlanmaya başlanmıştır (Erdem 2010).

Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte, nanometre seviyesindeki malzemenin ayırt edici özelliklerini araştıran birkaç çalışma, nanopartiküllerin küçük boyutlu, geniş yüzey alanı, yüksek reaktivite ve yüksek adsorpsiyon kapasitesinden dolayı atıksu arıtımı için potansiyel etkileri açıklanmıştır (Wang vd. 2012; Yu vd. 2013).

2.4.1. Nanomalzeme özellikleri

Boyutları 0,1 ile 100 nm arasındaki tanecikler olarak tanımlanan nanopartiküller nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Nanopartiküller fiziksel, kimyasal ve mekanik vb. özellikler bakımından farklı özelliklere sahiptir. Nanopartikülün bilinen özellikleri; kuvantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyuta olan bağlılığı ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak bilinmektedir. Nanomalzemelerin optik, elektronik, manyetik ve hatta sertlik, mukavemet, erime noktası gibi fiziksel özellikleri makroskobik katılarınkinden farklı özellikler göstermektedir. Nano-boyut ölçeğinde kontrollü nano-taşıyıcılar, sensörler, yüksek yoğunluklu veri toplama hücreleri gibi kendine has özelliklere sahip küçültülmüş aygıtlar tıp, çevre ve bilişim teknolojilerine yeni kapılar açmaktadır (Kartal 2013).

Nanomalzemeler, su arıtma teknolojilerinin gelişiminde su veya atıksudan ağır metal oksitlerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Metal oksit, zeolit, karbon bazlı nanopartikül, nanokiller, nanokompozit gibi birçok nanoboyutlu malzeme, ağır metal iyonlarını su veya atıksudan uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır (Ngomsik vd. 2005; Zhao vd. 2011; Hua vd. 2012).

2.4.2. Nanomalzeme toksisitesi

Son birkaç yılda, yeraltı suyu veya atıksuların arıtılması gibi çevresel iyileştirme amaçlarının yanında, çeşitli endüstriyel ve tüketici ürünlerinin üretiminde nanoteknolojinin hızlı gelişimi nanomalzemenin kullanımını arttırmıştır (Aitken vd. 2006). Nanopartiküllere artan ilgi, yüksek yüzey/hacim oranı ve yüksek oranda reaktif yüzey alanı gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu da nanopartikülleri çok iyi bir adsorban, katalizör ve kirletici maddeleri ayırmak ve temizlemek için uygulanabilecek oksidasyon ajanı yapmaktadır (Hartmann vd. 2010; Petosa vd. 2010). Nanomalzemenin üretimi ve kullanımı, yeni bir atık türünün ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Bystrzejewka-Piotrowska vd. 2009). Su, karasal ve atmosferik bir ortamda nanopartiküllerin birikmesi, çevreye yeni bir potansiyel sorun yaratma olasılığına sahiptir (Asztemborska vd. 2015). Hızlı çevresel dağılım ve nanopartiküllerin birikimi göz önüne alındığında, çoğu canlı organizma risk altındadır. Nanomalzemeleri kapsayan çevre, nano toksisiteyi büyük ölçüde etkilemektedir. Saf biçimde yüksek toksisite

gösterebilirken, doğal ekosistemler de daha düşük toksisite gösterebilir (Wiesner vd. 2009). Toksikiteye dayalı problemler nanomalzemelerin su arıtımında kullanımını kısıtlamaktadır. Çözüm olarak bazı çalışmalar nanopartikülleri biyopolimerlerle entegre etmeye odaklanmıştır. Biyopolimerler, farklı uygulamalar için molekülleri çapraz bağlamak için kullanılmaktadır. Son zamanlarda nişasta, kitosan gibi polimerler kullanılmıştır. Problemi aşmak için alginatta kullanılan polimerlerden biri olup, alginat boncuklarının içine hapsedilen nanomalzemeleri arıtılan sudan ayırımı kolay olmakta ve bu dezavantaj giderilmektedir.

2.4.3. Nanometal oksitler

Nanoboyutlu metal oksitler, yüksek yüzey alanları ve konvansiyonel sorbent maddelere kıyasla geniş yüzey/hacim oranına sahip oldukları için etkili sorbent olarak önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Kumar ve Chawla 2014).

Nanometal oksitler, optik, elektriksel ve mekanik cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Yi vd. 2011). Demir oksitler, alüminyum oksitler, titanyum oksitler ve mangan oksitler gibi nano-metal oksitler, ağır metal iyonlarını atıksudan uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar ve Chawla 2014).

Çinko oksit nanopartikülleri; çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri, gaz sensörü, ilaç dağıtımı, kozmetik ve güneş pilleri gibi farklı uygulama alanları bulunmaktadır (Baxer ve Aydil 2005; Song vd. 2006). Toksik olmayan sentez yolu, kolay üretim ve çevre dostu olmasından dolayı çinko oksit nanopartikülleri ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılmıştır (Hua vd. 2012).

Alüminyum oksit nanopartikülleri; alüminyum oksit (Al_2O_3), farklı alanlardaki potansiyel uygulamalarından dolayı en önemli oksitlerden biridir (Philipse vd. 1994). Alüminyum oksitlerin adsorpsiyon kapasiteleri de, farklı fonksiyonel gruplar tarafından boyut, yapı ve modifikasyon değişiklikleri ile geliştirilmiştir (Shabani vd. 2009). Bu özelliklerinden dolayı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

Manganez dioksit nanopartikülleri; manganez dioksit, toksik olmayan, düşük maliyetli ve çevre dostu yapısından dolayı ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanılması üzere araştırılmıştır (Mishra vd.2004). Toksik metallerin sudan uzaklaştırılması için ekonomik ve seçici bir adsorban olarak kabul edilmiştir (Kumar ve Chawla 2014).

Zirkonyum oksit nanopartikülleri; kataliz, dişçilik, yüksek sıcaklıkta seramik, polimer nanokompozit ve sensör gibi birçok alanda potansiyel uygulamalarından dolayı kullanılmaya başlamıştır (Xi vd. 2004; Sun vd. 2006). Zirkonyum oksit (ZrO_2), adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için, ucuz olması, iyi bir kimyasal stabilitesi ve çevre dostu olması nedeniyle adsorban olarak kullanılmaya başlamıştır (Giri vd. 2013; Fathy 2013).

2.5. Çalışma Kapsamında Değerlendirilen Literatür Çalışmaları

Ağır metal giderim çalışmalarında hem kullanılan adsorbanların özellikleri hem de ortam şartları adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Yapılan literatür taramasında temas süresi, adsorban bileşimi ve kirletici konsantrasyonları ile pH ve kolon sistemlerinde akış hızları ile yatak kalınlığı en çok irdelenen parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.5.1. Kesikli sistemde ağır metal giderimi

Adsorplanan ve adsorban arasındaki temas süresi, tasarlanmış adsorpsiyon işlemi için önemli bir parametredir. Gerekli temas süresi, yapılan çalışmalara göre çeşitlilik göstermektedir. Genelde giderim ilk başlarda hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve sonrasında yavaşlamaktadır. Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Yapılan çalışmalarda dengelenme süresi, 2 saat ile 16 saat arasında değişmektedir. Ahmadi vd. (2012) Pb^{+2} giderimi için nanoCuO granülleri-alginat boncukları ile yaptığı çalışmada, Pb^{+2} iyonlarının giderilme verimliliği 5 saat sonra maksimum değere ulaşmış ve 5 saat sonrasında önemli bir artış gözlenmemiştir. Bu, başlangıçta tüm adsorban yüzeyinin boş olması ve konsantrasyon gradyanın yüksek olması ile açıklanabilir. Asthana vd. (2016) yaptığı çalışmada, gümüş nanoparçacık kalsiyum alginat boncuklarının Fe^{+2} metal iyonlarını ilk 20-30 dakika da hızla adsorpladığını ve daha sonra adsorpsiyonun 2 saat içinde dengeye ulaştığını gözlemlemiştir. Khan vd. (2014) yaptığı çalışmada, ilk 4 saatlik temas süresi boyunca manganez ve kobalt iyonlarının hem alginat boncukları hem de nano-karbon boncukları kullanılarak hızlı sorpsiyonu ile ilk aşamada metallerin %80-92 emiliminin gerçekleştiği belirlemiştir. İlk hızlı adsorpsiyon fazını daha sonra yavaş bir faz izlemiş ve sonunda denge fazına ulaşmıştır. Her ikisi de sonunda 16 saatlik benzer sürelerde dengeye ulaşmıştır. Çalışmada adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci derece kinetik model ile en iyi uyumu gösterdiği belirlenmiştir.

Ağır metal giderim etkileri değerlendirilen bir diğer parametre, kompoziti oluşturan alginat ve nanomalzemenin kullanım oranlarıdır. Kanakaraju vd. (2017) yaptığı çalışmada, nano boyutlu hibrit TiO_2/ZnO -kalsiyum alginat boncuklarını sulu çözeltilerde Cu^{+2} giderilmesi için kullanmıştır. Üç farklı oranın $TiO_2: ZnO$ (1: 1, 1: 2 ve 2: 1) kullanıldığı çalışmada 1: 1 kütle oranındaki $TiO_2: ZnO$ içeren $TiO_2/ZnO-CaAlg$ boncuklarının Cu^{+2} için en yüksek giderim verimi sağladığı belirlenmiştir. Majidnia ve İdris (2016), Pb^{+2} sulu çözeltilerden gidermek için maghemit ve titanyum oksit nanopartiküllerini çeşitli oranlarda (1: 10, 1: 20, 1: 60, 1: 80 ve 1) bir araya getirilmiş ve polivinil alkol (PVA)-alginat boncuklarına eklenmiştir. Guo vd. (2017) yaptığı çalışmada, nano-hidroksiapatit (nano-HAP)'in alginata kütle oranını 5: 95 ile 95: 5 arasında değiştirmiştir. Nano-HAP/Alginat oranı 5: 95'ten 95: 5'e arttırılmasıyla, nano-HAP'ın Cu^{+2} 'yi adsorplama kapasitesi yavaş yavaş azalmıştır.

Diğer yandan adsorpsiyon ortamının pH'ı adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametredir çünkü adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar yüksek orandan pH'a bağlıdır. İdris vd. (2012) manyetik alginat içeren adsorban ile sudan Pb^{+2} ağır metalinin giderim çalışmasında, pH arttıkça Pb^{+2} 'nin sorpsiyon kapasitesi pH 7'ye ulaşana kadar düzenli olarak artmıştır. Bu, düşük pH'da alginat molekülündeki mevcut bağlanma yerlerinden olan karboksil gruplarına daha fazla protonun (H^+) bağlı olmasıyla açıklanmaktadır. Bununla birlikte, alım kapasitesinde

10'dan yüksek pH değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bu ise kararsız polisakaritler ve iyon değişimi mekanizması yoluyla Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu zorlaştıran Pb^{+2} hidroksit oluşumu ile açıklanmaktadır. Sonuç olarak, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin nötr pH'ta elde edildiği ortaya konmuştur. Asthana vd. (2016) Cu^{+2} iyonunu gidermek için glisin ile işlevleştirilmiş manyetik nanopartikülle kapsüllenmiş kalsiyum alginat boncukları oluşturmuş ve farklı pH'ların etkisi irdelenmiştir. 3'ten düşük pH'ta karboksilik gruplar protonlandığı ve bu nedenle, Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonun, hidrojen iyonları ve Cu^{+2} iyonları arasındaki rekabet nedeniyle azaldığı tespit edilmiştir (Tan vd. 2014). Bu çalışmada, pH 6'dan yüksek ise çözünmeyen metalik hidroksit iyonları ($Cu(OH)_2$) olduğu ve bu nedenle daha yüksek pH değerlerinin adsorpsiyon işlemi için uygun olmadığı belirlenmiştir (Wan vd. 2010). Bu yüzden pH 6 en uygun değer olarak seçilmiştir. Yine başka bir çalışmada Lv vd. (2013), $Fe^0-Fe_3O_4$ nanokompozitler kapsüllenmiş polivinil alkol (PVA)/sodyum alginat (SA) boncukları kullanılarak Cr^{+6} iyonunu gidermek için düşük pH değerlerinin elverişli olduğunu gözlemiştir. Örneğin pH<5 olduğunda tam giderme sağlanmıştır. 12 saatlik bir reaksiyondan sonra pH değeri 9 ve 11'e yükselirken giderme verimi düşmüştür. Majidnia ve İdris (2015), yaptıkları çalışmada, maghemit ve titanyum oksit nanopartikülleri PVA-alginat boncukları ile Cd^{+2} giderimi pH 7 olana kadar verim sabit bir şekilde artmıştır. Maksimum giderme kapasitesi nötr pH'ta gerçekleşmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, asidik ortamlar alginatın adsorpsiyonu açısından uygun olmadığı diğer taraftan pH arttıkça, alginatın yapısındaki fonksiyonel gruplar ve adsorpsiyonun veriminde artış olduğu gözlenmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu ağır metal giderim verimini etkileyen parametrelerden bir diğeridir. Bakır vd. (2015) yaptıkları çalışmada farklı sıcaklıklarda sentezlenen $NiFe_2O_4$ -alginat boncuğu ve nano- $NiFe_2O_4$ ile sulu çözeltilerden Fe^{+2} 'nin giderilmesi üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç Fe^{+2} konsantrasyonu 50-350 mg/L aralığında değişmiştir. Başlangıç Fe^{+2} konsantrasyonu 350 ve 250 mg/L iken maksimum adsorpsiyon kapasitesi $NiFe_2O_4$ -alginat boncuğu ve nano- $NiFe_2O_4$ sırasıyla 158,4 ve 69,8 mg/g olarak belirlenmiştir. Yine İdris vd. (2012) manyetik alginat boncukları ile Pb^{+2} giderim çalışmasında, başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonu 100-400 mg/L arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça, Pb^{+2} giderme oranında arttığını göstermiştir. Kanakaraju vd. (2017) nanoboyutlu hibrit TiO_2/ZnO -kalsiyum alginat boncukları ile sulu çözeltilerde Cu^{+2} giderimi için çeşitli konsantrasyonlar (10-80 mg/L) seçmişlerdir. Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonu 10'dan 60 mg/L'ye kadar artmasıyla giderim verimi artmış ve daha sonra düşmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlarda (60 ile 80 mg/L) giderilen Cu^{+2} miktarındaki düşüş TiO_2/ZnO - $CaAlg$ boncuklarındaki bağlanma bölgelerinin doymuş olmasından kaynaklanabilir. Diğer yandan 70 mg/L Cu^{2+} konsantrasyonunda maksimum giderme kapasitesine ulaşılmıştır. Başka bir çalışmada Lv vd. (2013) $Fe^0-Fe_3O_4$ nanokompozite kapsüllenmiş polivinil alkol/sodyum alginat boncukları ile sudan Cr^{+6} gidermek için 5, 10, 20, 30 ve 40 mg/L farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Cr^{+6} 'nin giderim verimi konsantrasyonun 5'ten 40 mg/L'ye yükseltilmesiyle %100'den %79,5'e düşmüştür. Majidnia ve İdris (2015) yaptığı çalışmada, maghemit ve titanyum oksit PVA-alginat boncukları ile sudan Cd^{+2} gidermek için 50, 100 ve 200 mg/L konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Cd^{+2} iyonlarının metal konsantrasyonu arttıkça, Cd^{+2} giderme oranının azaldığı gözlenmiştir. Wong vd. (2015) yaptıkları çalışmada maghemit PVA-alginat ile sudan Cu^{+2} gidermek için başlangıç konsantrasyonu Cu^{+2} 'nin giderim verimliliği

üzerindeki etkisi, başlangıç konsantrasyonu 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L olarak değiştirilmesiyle araştırılmıştır. Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonu 20 mg/L olduğunda Cu^{+2} giderme etkinliği 200. dakikada %90,73'e ulaşmıştır. Bununla birlikte, başlangıçtaki Cu^{+2} konsantrasyonu arttığında Cu^{+2} giderilmesi de artmıştır. Cu^{+2} giderme miktarı 100 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonunda %95'e ulaşmıştır. Buna açıklama olarak Cu^{+2} konsantrasyonunun artmasıyla, PVA-alginat boncuklarının iç ve dış yüzeylerinde yeterli aktif bölgelerden dolayı, bakırın giderilme oranını arttığı söylenebilir.

Konsantrasyon çalışmalarının verileri Langmuir, Freundlich gibi denge denklemleri ile modellenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon izoterminde çoğu çalışmada Langmuir modelin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Denge adsorpsiyon izotermi genellikle adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir edinmek için uygulanmaktadır. Asthana vd. (2016) yaptıkları çalışmada, kalsiyum alginat gümüş nanopartikülleri Fe^{+2} iyonlarını sulu çözeltilerde gidermek için adsorban olarak kullanılmıştır. Fe^{+2} 'nin kalsiyum alginat gümüş nanopartiküllerin üzerindeki adsorpsiyon izotermi için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura gibi çeşitli izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verileri karşılaştırıldığında Langmuir modelin korelasyon katsayı değeri 1'e çok daha yakın olarak hesaplanmış ve adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi 236,40 mg/g olarak bulunmuştur. Karkeh-abadi vd. (2016) Co^{+2} iyonlarını sulu çözeltilerden gidermek için sodyum alginat hidroksiapatit (HAP)- karbon nano tüpü (CNT) adsorban olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Langmuir modeli korelasyon katsayısı 0,712 iken Freundlich modelinin korelasyon katsayıları yaklaşık 1'dir ve bu da iyi bir matematiksel uyumu göstermektedir. Başka bir çalışmada, Guo vd. (2017) nano-hidroksiapatit alginat boncuklarının (HAP) adsorpsiyon izotermi çalışmaları için Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerini kullanmıştır. Nano-HAP için, 0,99'lük yüksek R^2 değeri ve deney değerine çok yakın hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 60,99 mg/g, Langmuir modelinin Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna uygun olduğunu göstermektedir. Lv vd. (2017) grafen oksit alginat boncukları içine kapsüllenmiş sıfır değerlikli demir nanopartikülleri, sulu çözeltilerden Cr^{+6} gidermek için adsorban olarak test edilmiş ve Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Bu çalışmada hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon izotermi verileri iyi bir uyum sağlamıştır. Wong vd. (2015) maghemit polivinil alkol (PVA) alginat boncukları Cu^{+2} 'nin sulu çözeltilerden giderilmesi için fotokatalitik deneyler yapılmıştır. Foto-redüksiyon ve kinetik çalışmalar Cu^{+2} 'nin adsorpsiyonu, Cu^{+2} 'nin foto-redüksiyon mekanizması $R^2= 0.993$ (1'e çok yakın) olan Langmuir-Hinshelwood modeline uyduğu bulunmuştur. Genel olarak adsorpsiyon izoterminde çoğu çalışmada Langmuir modelin uyumlu olduğu gözlenmiştir. Freundlich modeli, sorbent yüzeyinde metal iyonlarının çok katmanlı adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Aynı sulu sistemdeki pH veya diğer iyonlara atıfı bulunmadan, dengede çözelti içindeki metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak metal emilimini tarif etmektedir. Heterojen yüzeylere veya çeşitli afinite bölgelerini destekleyen yüzey emilimini sağlamaktadır. Langmuir modelin aksine, Freundlich modeli metal emiliminin doygunluğunu üstlenmez (Mehta ve Gaur 2005). Langmuir modeli, tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşit derecede aktif olduğu, yüzeyi homojen olması ve adsorbe edilmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadan tek tabakalı bir

yüzeysel kaplaması oluşturduğu varsayımına dayandığı için tercih edilmektedir (Abdelnaeem vd. 2016).

2.5.2. Sürekli sistemde ağır metal giderimi

Adsorpsiyon ile ağır metal gideriminde kesikli reaktörler daha sık kullanılsa da gerçek uygulamalarda adsorbentler sürekli işletilen adsorpsiyon kolonlarında daha çok uygulama alanı bulmaktadır. Sürekli sistemde adsorpsiyon verimine etki eden temel parametreler akış hızı ve adsorban miktarı (yatak yüksekliği) olup sürekli akış sisteminde, çıkış zamanları yatak derinliğine ve akış hızına bağlıdır. Oladipo ve Gazi (2016) yaptıkları çalışmada, alginatta kapsüllenmiş nano- hidroksiapatit boncukları ile Ni^{+2} ile Rodamin B giderimi için kesikli ve sabit yataklı sürekli sistem potansiyelleri araştırılmıştır. Yatak yüksekliğinin Rodamin B ve Ni^{+2} 'nin adsorplamasına etkisi, 5 ml/dk akış hızında 6 ile 18 cm arasındaki yatak yükseklikleri kullanılarak ve başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L'de sabit tutularak araştırılmıştır. 18 cm yatak yüksekliğindeki adsorpsiyon kolonu için, adsorbant akış hızı 5'ten 10'a yükseldiğinde Rodamin B giderim etkinliği %45 azalmıştır. Akış hızı 10'dan 15 ml/dk'ya kadar %50 artarken, giderim verimliliği %25,5 azalmıştır. Yatak yüksekliği arttıkça, giderim verimliliği orantılı olarak artarken adsorbanın birim kütlesi başına kirletici alımının hem Rodamin B hem de Ni^{+2} için farklı kolon yüksekliklerinde nispeten sabit kaldığı belirlenmiştir. Giderim verimindeki artış, yatak yüksekliğindeki artışların adsorbant giderimi için daha fazla aktif bölgeler sağlaması ile açıklanabilir. Jayalakshmi ve Jeyanthi (2019) iki veya daha fazla boya atığının giderilmesi için sentezlenen kobalt-ferrik-alginat nanokompoziti adsorbant olarak kullanılmış ve farklı adsorbant yatak yükseklikleri (3 cm, 6 cm, 9 cm ve 12 cm) test edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu reaktif kırmızı (RR195) 32,5 mg/L ve Reaktif sarı (RR145) 21 mg/l içeren boya numunesi, 5 ml/dk akış hızında sisteme beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. İkili adsorpsiyonun yatak yüksekliğine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Başka bir çalışmada Soni vd. (2014) nano-demir oksit yüklü alginat boncuklarını malakit yeşilini gidermek için adsorbant olarak kullanılmıştır. Sürekli sistemde 0,01 mg/ml konsantrasyon ve 1 ml/dk akış hızında çeşitli yatak yüksekliği (2,5, 5 ve 10 cm) kullanımında denge adsorplama kapasitesinin yatak yüksekliğindeki artışla arttığı gözlemlenmiştir.

2.5.3. Adsorbentın tekrar kullanımı

Adsorbantın geri kazanılması, ekonomik ve uygun bertaraf için çok önemli bir faktördür. Asthana vd. (2016) tarafından Cu^{+2} iyonunu gidermek için glisin ile işlevleştirilmiş manyetik nanopartikülle kapsüllenmiş kalsiyum alginat boncuklarının desorpsiyonu 0,2 M nitrik asit (HNO_3) kullanılarak test edilmiştir. Adsorbentın tekrar kullanılabilirliğinin, ard arda 3 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne kadar verimli olduğu gözlemlenmiştir. Bee vd. (2011) yaptıkları çalışmada, manyetik nanopartiküllerin kalsiyum alginat boncuklarında kapsüllenmesiyle manyetik adsorbent (magsorbent) geliştirmiştir. Magsorbent ve nitrik asit (HNO_3) arasındaki optimum temas süresi olarak 60 dakika belirlenmiş ve 2 molar nitrik asit (HNO_3) kullanılarak aynı boncuklar ile adsorpsiyon beş kez tekrar edilmiştir. Başka bir çalışmada Khan vd. (2014), manganez ve kobalt iyonlarının alginat boncukları ve nano-karbon boncuklarından rejenerasyonu

için farklı asit çözeltileri (HCl, HNO₃ ve H₂SO₄) ve 0,1 N konsantrasyonda NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 0,1 N HCl kullanılarak yapılan rejenerasyon çalışmalarında Mn⁺² ardışık beş döngü için adsorplanma veriminin alginat boncukları için %47,37 ile %46,04, kullanımında %52,78 ile %51,54 arasında değiştiği, nano-karbon boncukları için ise %59,76 ile % 54,16 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Beş ardışık döngüden sonra alginat boncukları ve nano-karbon boncukları ile hem Mn⁺² hem Co⁺² geri kazanım verimi %96'dan büyüktür. İdris vd. (2012) yaptıkları çalışmada, manyetik alginat boncuklarını Pb⁺² giderimi için pH 7'de ve 400 mg/L başlangıç konsantrasyonunda test etmiştir. Pb⁺² metal yüklü manyetik alginat boncuklarından ilk döngü rejenerasyonunda HCl ile %87,77 metal geri kazanımı ile sonuçlanırken, ilk döngüde Pb⁺²'nin manyetik alginat boncukları üzerindeki metal giderimi 32,3 mg/g olarak belirlenmiştir. İkinci döngüde, manyetik alginat boncuklarının rejenerasyon kapasitesinde %3,5 bir azalma gözlenmiştir. Diğer yandan ikinci döngüden beşinci döngüye kadar adsorplanma kapasitesinde çok az bir azalma gözlenmiştir. Majidnia ve İdris (2015) yaptıkları çalışmada, metal yüklü maghemit ve titanya PVA- alginat boncuklarından Cd⁺² desorpsiyonunu başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L ve pH 7' de test etmişlerdir. Cd⁺² metal yüklü maghemitten ve titanya PVA- alginat boncuklarının ilk döngü için desorpsiyon verimi %98 olmuş ve altı döngü sırasında metallerin desorpsiyonu belirgin düşüşler gözlenmiştir. Ancak adsorbentin en az altı kez tekrarlı kullanılabilmesi önerilmiştir.

2.6. Tezin Özgünlüğü

Nano parçacıklar, nano (10⁻⁹) aralığında atomik boyutlarından en az birine sahip olan mühendislik materyalleridir. Bu partiküller ile üretilen adsorbanların en önemli özellikleri, küçük boyut, katalitik potansiyel, yüksek reaktivite, geniş yüzey alanı, yüksek kütle transferi ve farklı kirletici maddelerle etkileşim için çok sayıda aktif alanlardır (Li vd 2006a; Maute ve Elimelech 2008). Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan ağır metal iyonlarının bağlanması için geniş yüzey alanına sahip olan nanoparçacıklar ilgi çekici gözükmemektedir ancak bu parçacıkların aşırı küçük boyutu ayrımı zorlaştırmaktadır. Bu konu ise nano malzemelerden kaynaklı toksisiteden dolayı ayrıca önem arz etmekte olup, nano malzemenin etkin bir şekilde ayrımı gerekmektedir. Bunun üstesinden gelmek için farklı destek materyaller kullanılmıştır (Esmaceli ve Ben 2015, Majidnia ve İdris 2015; Gokila vd. 2017, Kanakaraju vd. 2017). Alginat da bunlardan biri olup, alginat boncuklarının içine hapsedilen nano malzemeleri arıtılan sudan ayırma kolay olacak ve bu dezavantaj giderilebilecektir. Ayrıca makro molekül adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon adsorpsiyon hızını düşürürken, nano parçacıklar daha düşük difüzyon direncine sahip olduğundan alginat ve nanomalzeme bileşiminin dezavantajları azaltan bir sinerji yaratması beklenmektedir.

Çizelge 2.5' te son yıllarda nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları ile kirletici giderimine ait örnekler verilmektedir. Özetle; mevcut çalışmalarda alginat farklı nanopartiküllerle kombine edilerek farklı ağır metal ve boyaların gideriminde irdelenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında pH, sıcaklık, adsorbent ve kirletici dozu gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine olası etkileri araştırılmıştır. Genel olarak nötral pH aralığında, pH 6 ile 7 arasında, en iyi ağır metal

giderim verimi elde edilmiştir. Ek olarak özellikle düşük pH değerleri daha verimsiz metal adsorpsiyonuna neden olmuştur. Çalışmalarda optimum sıcaklık aralığı ise 20° C ile 25°C olarak tespit edilmiştir. Değişen metal konsantrasyonunun etkisinin irdelenmesinde oldukça farklı değerler gözlemlenmiş olup genel olarak konsantrasyonunun etkisi 500 mg/ L'den düşük değerlerde çalışılmıştır. Bu değerlere bağlı maksimum metal giderim kapasiteleri ilgili adsorbent ve metale bağlı olarak 111-348 mg/g arasında değişmektedir. Adsorpsiyon dengesi genellikle Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi tarafından incelenmiştir (Su vd. 2010; Gong vd. 2012; Sheela vd. 2012). Adsorpsiyonun zaman bağlı değişimini ifade eden kinetik deneylerinde ise adsorpsiyon mekanizması anlaşılmasına çalışılmış ve farklı kinetik modellerle, örneğin pseudo birinci derece (Lagergren 1898), pseudo ikinci dereceden (Demirbaş vd. 2002) ve difüzyon veya parçacık difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır (Weber ve Morris 1963). Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kinetiği çoğunlukla pseudo ikinci derece modeline uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 2.5. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları ile kirlenici giderimi örnekleri

Alginat Boncuk Birleşimi	Kirlenici	Adsorpsiyon Kapasitesi	Referans
Kalsiyum Alginat + Gümüş Nanopartikül	Fe ⁺²	236,40 mg/g	Asthana vd (2016a)
Glisin ile İşlevleştirilmiş Manyetik Nanopartikül + Kalsiyum Alginat	Cu ⁺²	120 mg/g	Asthana vd (2016b)
Nano-Boyutlu Karbon + Alginat Boncuk	Co ⁺² Ni ⁺²	–	Jung vd (2015)

Çizelge 2.5.'in devamı

Sodyum Alginat + Titanyum nanopartikül	Direkt Kırmızı 80 Asit Yeşil 25	163,9 mg/g Direkt Kırmızı 80 151,5 mg/g Asit Yeşil 25	Mahmoodi vd (2011)
Manyetik Ferrik Nanopartikül + Alginat	Basit Mavi 9 Basit Mavi 41 Basit Kırmızı 18	106 mg/g Basit Mavi 9 25 mg/g Basit Mavi 41 56 mg/g Basit Kırmızı 18	Mahmoodi (2013)
Polivinil Alkol + Alginat Boncukları	Cu ²⁺	–	Wong vd (2013)
Titanyum Polivinil Alkol + Alginat Boncukları	Pb ²⁺	–	Majidria ve Fulazzaky(2016)
Kalsiyum Alginat Kapsüllü Ni/Fe Nanopartikül Boncuklar	Cu ²⁺	57,41 mg/g	Kuang vd (2015)
Nano CuO granülleri-alginat	Pb ²⁺	55,24 mg/g	Ahmadi vd (2012)
Nano hidroksiapatit-alginat	Pb ²⁺	270,3 mg/g	Googerdchian vd (2012)
Nano polianilin-alginat	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	67,95 mg/g Cu ²⁺ , 251,45 mg/g Pb ²⁺	Jiang vd (2012)
Nano grafit-alginat	Mn ²⁺ , Co ²⁺	86,6 mg/g Mn ²⁺ 75,8 mg/g Co ²⁺	Khan vd (2014)

Ağır metal iyonlarının destek materyali olmaksızın metal oksit bazlı nanokompozitlerle giderimine yönelik çalışmalar da literatürde mevcuttur. Bu çalışmalar ağırlıklı olarak titanyum oksit ve demir oksit bazlı manyetik nanomateriyallerle ağır metal giderilmesine yoğunlaşmıştır (Ngomsik vd. 2005; Zhao vd .2011; Hua vd. 2012; Wang vd. 2017). Diğer metal nano oksitler, örneğin manganese oksit, alüminyum oksit, çinko oksit, zirkonyum oksit ile ağır metal giderimi göreceli olarak daha az araştırılmıştır. Bu çalışmalarda adı geçen nano metal oksitlerin kompozit alginat boncuğu formunda ağır metal gideriminde kullanımına bilgimiz dahilinde rastlanmamıştır. Bu adsorbentlerin çoğunlukla nano formları direk olarak kullanımda olup, bazıları farklı kombinasyonlarda sentezlenerek ağır metal gideriminde test edilmiştir. Ancak literatürdeki araştırmalara bakıldığında yapılan

çalışmaların tamamına yakınında kesikli sistem kullanılmıştır (Kuang vd. 2015; Jiao vd. 2016; Karkeh-abadi vd. 2016; Germanos vd. 2017; Lv vd. 2017). Ayrıca genellikle tek bir metalin arıtımı üzerine yoğunlaşan araştırmalar gözlenmektedir (Bee vd. 2011, Li vd. 2013; Lv vd. 2013; Majidnia ve İdris 2016; Kanakaraju vd. 2017; Hu vd. 2018). Farklı ağır metal karışımlarının adsorpsiyon verimine etkilerine yönelik çalışmalar halen yeterli değildir (Sharma vd. 2009). Bu nedenlerle gerçek atıksularda olduğu gibi kompleks ağır metal kirliliğini arıtabilmek için yeni adsorbentlere ihtiyaç vardır. Aksi halde adsorpsiyon proseslerinin gerçek ölçekli uygulamalara geçişindeki kısıtlar devam edecektir.

İlgili tez kapsamında alginat ile alüminyum oksit, çinko oksit ve zirkonyum oksit nanoparçacıkları birleştirilerek kompozit alginat boncukları ile oluşturulmuş ve sentetik atıksudan ağır metal gideriminde test edilmiştir. Ağır metal olarak adsorbentin bileşenlerinden , göreceli seçici olan alginatın ilgisinin daha yüksek olduğu Pb^{+2} · Cu^{+2} ve Cd^{+2} metalleri tercih edilmiştir. Gerçekleştirilen kesikli deneylerde adsorpsiyon verimine etkisi olan temel parametreler irdelenirken, sürekli sistem deneyleri ile de oluşturulan adsorbentin pratikte kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Alginat

Kahverengi alglerden elde edilen, sodyum formunda, yüksek guluronik asit içeriğine sahip alginat (Sigma-Aldrich 71238 kodlu) herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır.

3.1.2. Nanomalzeme

Kompozit boncuk oluştururken kullanılan bir diğer adsorbent olan nanomalzemeler, alüminyum oksit, çinko oksit ve zirkonyum oksittir.

Alüminyum oksit; nanopartikül (Alfa Aesar 44931 kodlu) %99,5 saflıkta, 40-50 nm boyutunda, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır.

Çinko oksit; nanopartikül (Alfa Aesar 44898 kodlu) %99 saflıkta, 40-100 nm boyutunda, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır.

Zirkonyum oksit; nanopartikül %99,8 saflıkta, 30-50 nm boyutunda, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır.

3.1.3. Sentetik atıksu

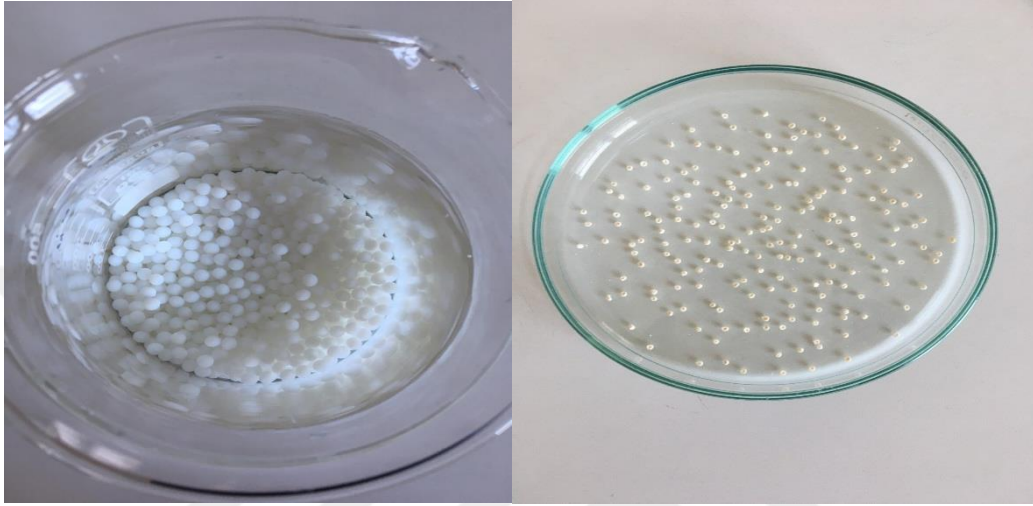
Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları ile sudan ağır metallerin giderim çalışmaları kapsamında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ağır metal bileşiklerinden oluşan sentetik atıksu kullanılmıştır. Bu kapsamda, 1000mg/L stok hazırlanmış ve bu çözelti seyreltilerek, üç ağır metalin tek tek ve birlikte bulunduğu farklı konsantrasyonda atıksular oluşturulmuş ve deneylerde kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Nanomalzeme ile kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu

Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları için %2'lik alginat çözeltisi hazırlanmış ve ağırlıkça belirlenen oranlarda (1:0,5, 1:1 ve 1:2 g/g alginat-nanometal oksit gibi) kompozit oluşturulacak materyal ile karıştırılarak ve 50 mM CaCl_2 çözeltisi içine peristaltik pompa yardımıyla 50 devir/dakika hızla karıştırılırken damla damla ilave edilmiştir. Oluşan boncuklar 1 gece bekletildikten sonra 0,45 μm 'lik selüloz asetat filtreden vakum altında önce distile sonra deiyonize su ile 3 kez yıkanarak süzülme suretiyle kurumaya bırakılmıştır.

Daha sonra 35°C’ de 3 gün süreyle kurutulmuştur. Elde edilen boncukların nem almasını engellemek amacıyla amber şişelerde desikatörde saklanmıştır. Oluşturulacak kompozit alginat boncukları ile ağır metal giderim verimini kıyaslamak amacıyla tek başına alginat boncukları ve nanometal oksitler test edilmiştir. Bunun için kullanılan alginat boncukları da aynı yöntem kullanılarak oluşturulmuştur. Şekil 3’te oluşturulan alginat-nanometal boncukların görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3. Alginat-nanometal boncuklar

Oluşturulan boncukların karakterizasyonu için boncukların iç ve dış yapılarında adsorpsiyon öncesi ve sonrası olası değişikliklerin gözlenmesi amacı ile Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM), Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürlüğü tarafından Zeiss/Germini 300 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla da yüzey alanı analizleri Tübitak MAM (Marmara Araştırma Merkezi) tarafından yapılmıştır. Sem analizleri altın kaplama yöntemi ile yapılmıştır. BET analizleri ise Quantachrome Instruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazı ile yapılmıştır ve analizlerden önce numuneler ön hazırlık aşamasına tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda, ön hazırlık aşamasında numuneler; 90° C’de 1 saat etüvde, 100° C’de alginat-nano ZnO 6 saat, alginat ve nano ZnO parçacığı ise 20 saat degas ünitesinde azot gazı altında kurutulmuştur.

3.2.2. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncuklarının kesikli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı

Çalışma kapsamında ilk olarak, nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncukları Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalleri içeren sentetik bir atıksudan, kesikli sistemde ağır metal gideriminde test edilmiştir. Bu amaca ulaşmak için adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin incelenmesi planlanmıştır.

İlk grup deneyler çalışmaya esas boncuk çeşidinin seçimi ve temel parametrelerin (boncuk bileşimi ve sulu çözelti pH değeri) ağır metal giderimine etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere oluşturulan farklı nanometal oksit kompozit alginat boncuklarından (ağırlıkça 1:0,5 g/g oranında) deneylere esas olacak boncuk temel bileşiminin seçilmesi ile başlamıştır. Bunun için alginat-nano alüminyum oksit (Al_2O_3), alginat-nano çinko oksit (ZnO) ve alginat-nano zirkonyum oksit (ZrO_2)'ten 100 mg'lık boncuklar, içerisinde ayrı ayrı her metalden (Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2}) 100 mg/L derişiminde pH 5 değerinde sulu çözelti bulunan erlenlerde, 25° C'de, 24 saat süresince 150 devir/dakika sabit karıştırma hızında bekletilmiştir. Deneylere alginat-nano çinko oksit boncukları ile devam edilmiştir.

Seçilen alginat-nano ZnO boncuklarının veriminin kendi bileşenleri ile kıyaslamak için yukarıda belirtilen şartlarda adsorpsiyon deneyleri alginat ve nano ZnO parçacıkları içinde test edilerek kompozit boncuklar ile aralarındaki farklar ortaya konmaya çalışılmıştır.

Boncuk bileşiminin etkisi için alginat-nano ZnO boncukları ağırlıkça oranları 1:0,5, 1:1 ve 1:2 g/g oranlarında değiştirilmiş ve yukarıda detayı anlatılan deney prosedürü takip edilmiştir. Devam eden deneyler için alginat-nano çinko oksit boncukları 1:0,5 g/g oranı referans olarak alınmıştır.

Sulu çözelti pH değerinin alginat-nano ZnO boncuklarının ağır metal giderim verimine etkileri pH 3, 4, 5 ve 5,5 değerlerinde irdelenmiş (pH<2 değerlerinde alginat H^+ iyonları bağlanmakta, pH>5-6 değerlerinde metallerden bakırın çözünürlüğü azalmaktadır) ve yine yukarıdaki deney prosedürü takip edilmiştir. Devam eden deneyler için pH 5,5 olarak alınmasına karar verilmiştir.

Daha sonra alginat-nano ZnO boncukları ağır metal adsorpsiyon kinetikleri ve izotermelerinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu deneyler ve devamında pratik uygulamalara bilgi sağlamak için gerçekleştirilecek sürekli sistem deneylerinde, çoklu metal çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği için 100 mg'lık alginat-nano ZnO boncukları (1:0,5) her metalden 100 mg/L içeren pH 5,5 değerindeki çoklu metal çözeltilerinde 48 saat süre boyunca 150 devir/dakika karıştırma hızında 25°C'de bekletilmiştir. Zamana bağlı olarak 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48 saatte numuneler alınarak adsorblanan metalin zamana bağlı değişimi takip edilmiştir. Devam eden deneylerde 24 saat dengeye gelme süresi olarak kullanılmıştır.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için farklı ağır metal derişimlerinin etkisi belirlenir ve veriler çoğunlukla Langmuir, Freundlich gibi bilinen adsorpsiyon izotermeleri ile değerlendirilir. Bu amaçla yukarıda bahsi geçen deney sonuçlarına göre 1:0,5 alginat-nano ZnO boncuk bileşimi kullanılmıştır. Kompozit alginat boncukları (100 mg'lık) içerisinde her metalden 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L derişiminde 50 mL ağır metal çözeltisi içeren 250 mL'lik erlenlere eklenerek pH 5,5 değerlerinde 25°C'de sistem dengeye gelene kadar 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanmıştır.

Alınan numuneler tüm denemelerde 0,45 µm'lik selüloz asetat filtreden vakum altında süzölmüştür. Daha sonra bu numuneler HNO₃ ile asitlendirilmiş ve ICP-OES analizi ile metal ölçümü yapılarına kadar buzdolabında saklanmıştır. ICP-OES analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından yapılmıştır. Tüm deneyler 3 kez tekrarlanmış sonuçlar ortalama değerler olarak rapor edilmiştir.

3.2.3. Nanomalzeme ile oluşturulan kompozit alginat boncuklarının sürekli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı

Sürekli sistem deneyleri 40 cm boyunca, 2 cm çapında, altı musluklu cam bir kolon ile gerçekleştirilmiştir. Boncukları desteklemek için cam yünü kullanılmıştır. Sürekli sistem deneylerinde, kesikli reaktör deneylerinde belirlenen optimum değerler kullanılmıştır. 5g alginat-nano çinko oksit (1:0,5) boncukları kolona doldurulmuş ve her metalden 10 mg/L derişiminde ağır metal çözeltisi (pH 5,5) sabit bir akışta (5 ml/dk) peristaltik pompa ile pompalanmıştır. Sürekli akışlı reaktörde ağır metal giderim kapasitesini tespit etmek için başlangıçta ve zamana bağlı alınan numuneler 0,45 µm'lik

selüloz asetat filtreden vakum altında süzölmüştür. Daha sonra bu numuneler HNO₃ ile asitlendirilecek ve ICP-OES analizi ile metal ölçümü yapılarına kadar buzdolabında saklanmıştır. Adsorpsiyon kırılma eğrisi oluşturulmuş ve sıçrama zamanı olarak ilgili ağır metallerin giderim veriminin %10'un altına düşmesi esas alınmıştır.

İlk sürekli deney şartları yeterli verimi sağlamadığı için adsorbent miktarı 2 katına çıkarılarak, 10 g'lık boncuk kolona doldurularak, metal giderimi irdelenmiştir. Adsorpsiyonda temas süresini etkileyen bir diğer parametre de akış hızı olduğu için akış hızı 0,25 ml/dk'ya düşürölmüştür. Ve yukarıda belirtildiği üzere bir peristaltik pompa kullanılarak pompalanmıştır. Alınan numuneler HNO₃ ile asitlendirilerek ICP-OES analizi ile metal ölçümü yapılarına kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.2.4. Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması

Kinetik modeller, adsorban yüzeyindeki metallerin adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için oldukça faydalıdır. Adsorpsiyon mekanizması ve adsorban yüzeyindeki metal iyonlarının adsorpsiyon oranını kontrol etme aşaması farklı kinetik modellerle açıklanmaktadır. Bu kinetik modellerden en yaygın kullanılanlar, pseudo birinci derece (Largergren 1898) ve pseudo ikinci derece (Demirbaş vd. 2002)'dir. Deneysel değer ile kinetik model tarafından hesaplanan değer arasındaki uygunluk korelasyon katsayısı (R²) ile ifade edilmektedir. Korelasyon katsayısının (R²) değeri bire yakın olanın uyumu ve yüksektir ve uygulanabilir bir modeldir.

Pseudo birinci derece kinetik model:

Pseudo birinci dereceden kinetik model Largergren tarafından katı-sıvı sistem için açıklanmış ve aşağıdaki gibi ifade edilmiştir. Pseudo birinci derece kinetik model ile ilgili eşitlik (3.1)'de gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

k_1 : Adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti (dak^{-1})

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Pseudo birinci dereceden kinetik model doğrusal bir formda yazılırsa, (3.2)'deki eşitlik elde edilir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (3.2)$$

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafikteki eğimden denge adsorpsiyon yoğunluğu ve birinci derece hız sabiti k_1 belirlenmektedir (Largergren 1898).

Pseudo ikinci derece kinetik model:

Pseudo ikinci derece kinetik model ile ilgili eşitlik (3.3)'te verilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : Pseudo ikinci derece hız sabiti (g/mg.dk)

q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g) ifade etmektedir.

Eşitliğin integralinin alınması sonunda (3.4) eşitliği elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 * t \quad (3.4)$$

Pseudo ikinci dereceden kinetik modelin doğrusal formu (3.5)'te gösterilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (3.5)$$

(t/qt)'nin t 'ye karşı çizilen grafikteki eğimden denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve ikinci derece hız sabiti k_2 belirlenmektedir (Demirbaş vd. 2002).

3.2.5. Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması

Langmuir izotermi:

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitlik (2.1)'de gösterilmektedir. Langmuir denkleminin doğrusal formda yazılacak olursa, eşitlik (3.6) elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte ;

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/g)

q_{\max} : Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)

C_e : Dengeye sıvı ortamdaki metal iyonları konsantrasyonu (mg/L)

Freundlich izotermi:

Freundlich adsorpsiyon izotermine ait eşitlik (2.3)'te gösterilmektedir. Freundlich doğrusal formda yazılacak olursa, eşitlik (3.7) elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) * \log C_e \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan metal iyonları konsantrasyonları (mg/L)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu ifade etmektedir (birimsiz)

Freundlich sabitlerinin yüksek değeri K_F , adsorbana karşı daha büyük adsorpsiyon eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte, n 'nin değeri, uygun adsorpsiyonun sınıflandırılması için 1 ile 10 arasında değişmektedir (Chantawong 2003). $1/n$ değerinin yüksek olması, adsorbana karşı uygun ve yüksek adsorpsiyon yoğunluğu gösterir (Li vd. 2004).

3.2.6. Kolon sistemindeki giderimin değerlendirilmesi

Kolon sistemindeki ağır metallerin adsorpsiyon kinetiği belirli kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesi C/C_0 'ın zamana karşı çizilen grafiğinden elde edilmektedir (Argun 2007). Kırılma eğrisi ise verilen yatak yüksekliği için çıkış hacmi ya da sürenin fonksiyonu olarak C_t (çıkış konsantrasyonu)/ C_0 (giriş konsantrasyonu) değişimi olarak ifade edilmektedir. Çıkış hacmi (V_{eff}) eşitlik 3.8'deki gibi hesaplanmaktadır (Malkoç ve Nuhoğlu 2006).

$$V_{eff} = Q_{total} * t_{top} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte;

Q: Akış hızı (ml/dk)

t_{top} : Toplam akış zamanı

Maksimum kolon kapasitesi olarak ifade edilen q_{total} (mg), debi ve başlangıç metal konsantrasyonu için zamana karşı belirlenen metal konsantrasyonun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin altında kalan alanın hesaplanması ile bulunur (Eşitlik 3.9)

$$q_{total} = \int_{t=0}^{t=top} C_{ad} dt \quad (3.9)$$

$$q_{total} = \int_{t=0}^{t=top} (C_0 - C_t) dt \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte;

t_{total} : Toplam akış zamanı (dk)

Q: Akış debisi (ml/dk)

C_{ad} : Giriş konsantrasyonu-çıkış konsantrasyonu

Kolona gönderilen toplam kirletici miktarı (m_{total}) Eşitlik 3.11'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$m_{total} = C_0 Q t_{top} \quad (3.11)$$

Kolonda dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı yani maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{eq} 3.12'deki eşitlik gibi hesaplanmaktadır.

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (3.12)$$

X: Adsorbent miktarı (g) ifade etmektedir.

3.2.7. Boncukların geri yıkanması

Kompozit alginat boncuklarının tekrar kullanılabilmesi için geri yıkama prosesi gerekmektedir. Adsorbentin geri yıkaması ve tekrar kullanımı için; kompozit alginat boncukları önce HNO_3 ve H_2SO_4 asitleri ile 2 farklı konsantrasyonda (1 ve 0,2 M) kesikli sistemde $25^\circ C$ sıcaklıkta, 24 saat, 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanarak geri yıkanmıştır. Daha sonra ağır metal gideriminde kullanılarak kaç kez tekrar kullanıma uygun olduğu kurşun adsorpsiyon deneyi ile araştırılmıştır. Kurşunun model olarak seçilmesinin nedeni adsorbente olan ilginin fazla olması olup, kurşunun desorbe olacağı durumda adsorpsiyon alım kapasitesi daha az olan bakır ve kadmiyumun kolaylıkla desorbe olacağını düşünülmesidir.

4. BULGULAR

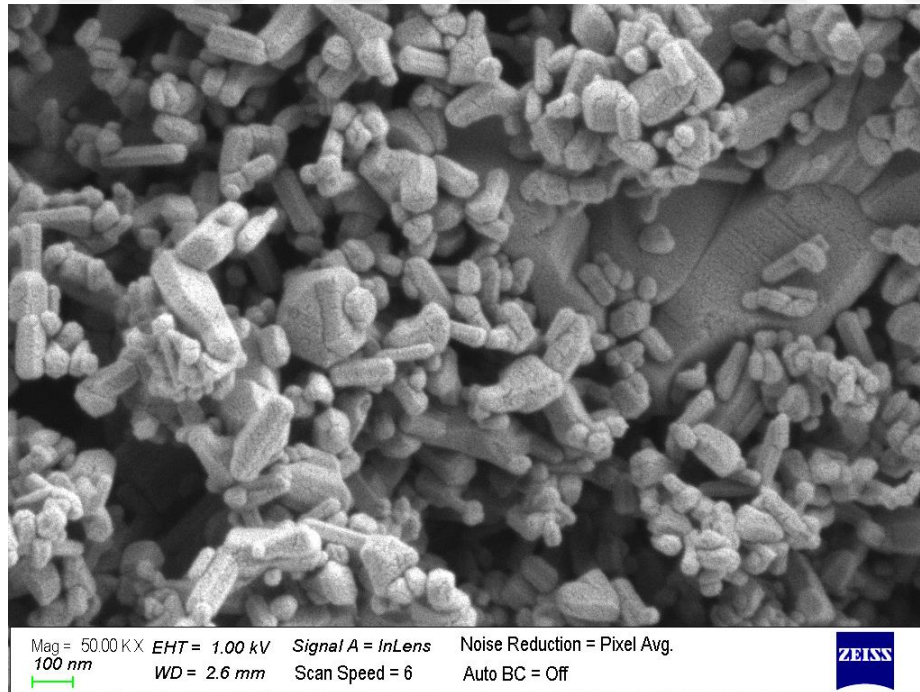
Çalışma kapsamında öncelikle alginat nano kompozit boncukları oluşturulmuş ve öncül deneyler sonucunda deneylere esas olarak seçilen alginat-nano ZnO boncuklarının yüzeysel özelliklerinin belirlenmesi için SEM, BET ve analizleri yapılmıştır. Deneyler kapsamında önerilen alginat-nano kompozit boncuklarının karşılaştırılmasını takiben, ağır metal giderimine etkisi muhtemel parametreler (adsorbent bileşimi, pH) değerlendirilmiştir. Daha sonra adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve adsorpsiyon izotermeleri uygulanmıştır ve bu deney verilerinin modellenmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son olarak ilgili adsorbentin sürekli sistemde ağır metal giderimi incelenmiş ve elde edilen tüm bulgular aşağıda sunulmuştur.

4.1. Boncukların Karakterizasyonu

4.1.1. SEM analizleri

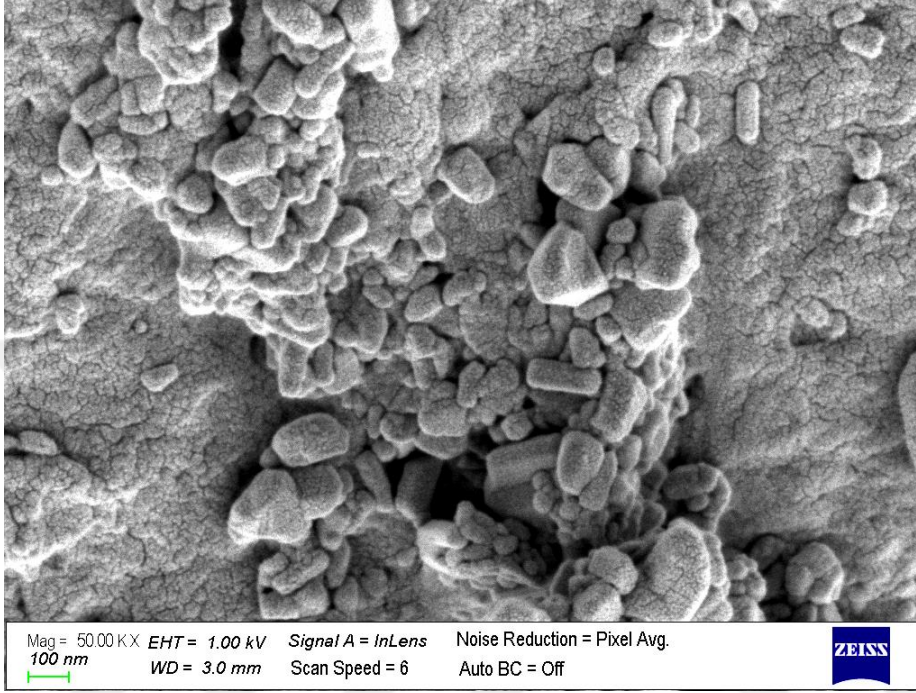
Çalışma kapsamında boncukların karakterizasyonu için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1'de ZnO nanoparçacık, Şekil 4.2'de alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon öncesi görüntüsü ve Şekil 4.3'te alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon sonrası görüntüleri gösterilmektedir.

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere ZnO parçacığının üzerinde küçük çizikler ve çok az pürüzlü bir yüzeyinin olmasına rağmen genel olarak düzgün ve çeşitli boyutlarda parçacıklardan oluşan bir yapıya sahiptir.



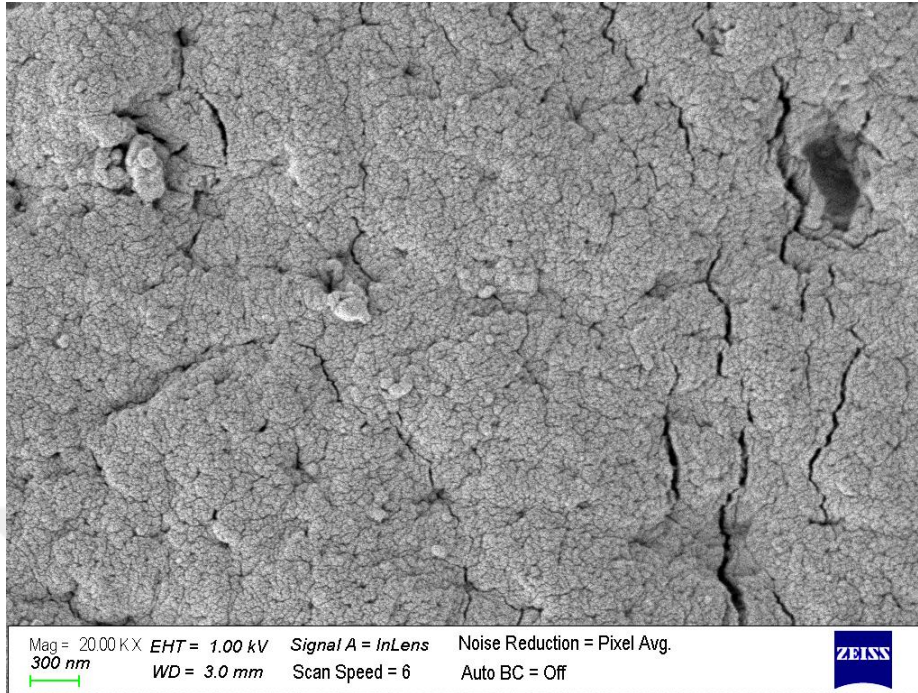
Şekil 4.1. ZnO nanoparçacığın SEM görüntüsü

Şekil 4.2’de alginatın nano ZnO ile birleşmesi sonucu boncuk yapısındaki değişiklikler görülmektedir. Boncuk yapısında varolan pürüzlülük ve tabakalaşma artmıştır ve gözenekler meydana gelmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi nano ZnO ve alginat başarılı bir şekilde birleştirilerek bir bütün oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. Alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü

Şekil 4.3’te alginat-nano ZnO boncuklarının ağır metal adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri gösterilmektedir. Adsorpsiyon öncesi boncuklar ile karşılaştırılacak olursa, boncukların üzerindeki gözeneklerin arttığı ve boncuklar üzerinde çatlakların meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca nanoparçacıkların yüzeydeki görünürlüğü daha azdır.



Şekil 4.3. Alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

Literatürdeki çalışmalara bakılacak olursa, İdris vd. (2012) yaptıkları çalışmada manyetik alginat-maghemit nanopartiküllerini kombine ederek Pb^{+2} gideriminde SEM görüntülerinde alginat ve manyetik alginat boncuklarının pürüzlü bir yüzeyi olduğu ve maghemit nanopartiküllerinin pürüzsüz bir yapısı olduğundan dolayı alginat polimerine tutulduğunu göstermektedir. Asthana vd. (2016) ise kalsiyum alginat ve gümüş nanopartikülleri birleştirerek Fe^{+2} 'yi giderdikleri çalışmadaki SEM görüntülerinde adsorpsiyon öncesinde boncuk yüzeyinin homojen olduğu, ancak yüzeyde farkedilir değişikliklerinde Fe^{+2} iyonun adsorpsiyonundan sonra olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.2. BET analizleri

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için oluşturulan kompozit adsorbentin yüzey alanını belirlemek amacıyla BET analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.1'de sırasıyla, alginat boncuğu, nano ZnO parçacığı ve alginat-nano ZnO boncuğuna ait BET (yüzey alanı) sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları

Kullanılan Adsorbent	Yüzey Alan Değeri (m²/g)
Alginat boncuğu	1,702 ± %5
Nano ZnO parçacığı	25,307 ± %5
Alginat-nano ZnO boncuğu	2,524 ± %5

Yapılan çalışmanın sonuçlarından, nano ZnO parçacığının tek başına alginat boncuğundan çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu iki adsorbentin birleşmesi ile elde edilen alginat-nano ZnO boncuklarının yüzey alanları alginat boncuğuna kıyasla daha yüksektir. Burada nano ZnO parçacığının etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.2’de de literatürde farklı adsorbentler için elde edilmiş BET (yüzey alanı) sonuçlarına yer verilmiştir. Literatürdeki araştırmalar incelendiğinde, yüzey alanları oldukça değişkendir. Verilen BET analiz sonuçları kompozit alginat boncuklarına ait olup genellikle alginatın düşük olan yüzey alanını arttırmaktadır.

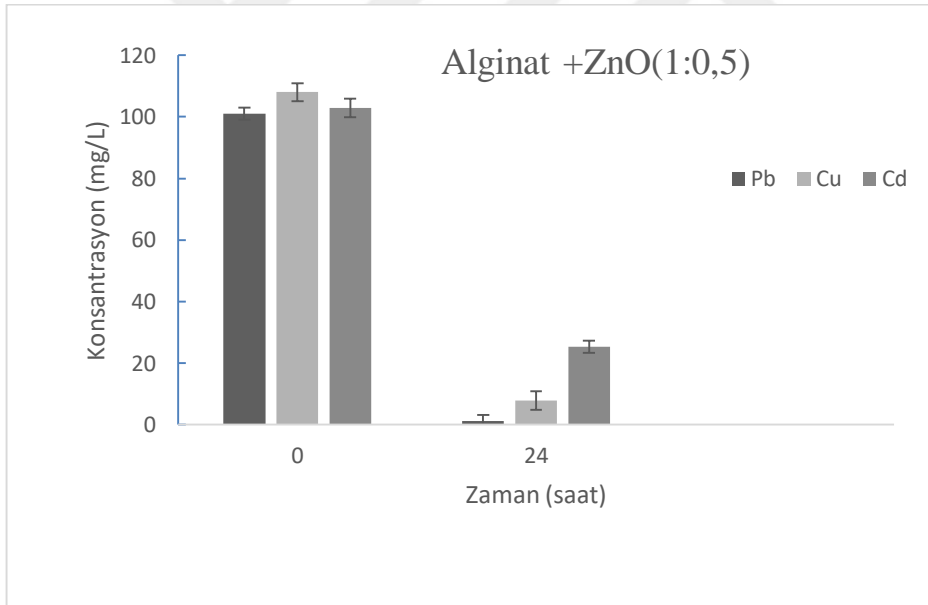
Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları

Kullanılan Adsorbent	Giderilen Metal	Yüzey Alan Değeri(m²/g)	Kaynak
Nano-CuO granülleri-alginat	Pb(II), Zr(VI), Co(II), U(VI)	32,5	Ahmadi vd. 2012
Glisin ile işlevleştirilmiş manyetik nanopartikül-kalsiyum alginat	Cu(II)	27,63	Asthana vd. 2016
Sodyum alginat- HAP-CNT	Co(II)	163,4	Karkeh-Abadi vd. 2016
Nano-grafit-alginat	Mn(II), Co(II)	2,368 3,171	Khan vd. 2014
PVA-alginat kapsüllü boncuklarda maghemit ve titanyum oksit nanopartikülü	Cd(II)	9,38	Majidnia ve İdris 2015

4.2. Alginat-Nano Kompozit Boncuklar ile Ağır Metal Giderimine ait Bulgular

Tez kapsamında alginat-nano kompozit boncukları kullanılarak ağır metal giderimi hedeflenmektedir. Alginat ve nanometal oksitleri (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2) ile oluşturulan boncuklar pH 5'te $25^\circ C$ sıcaklıkta 24 saat süre ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimi için gözlenmiştir.

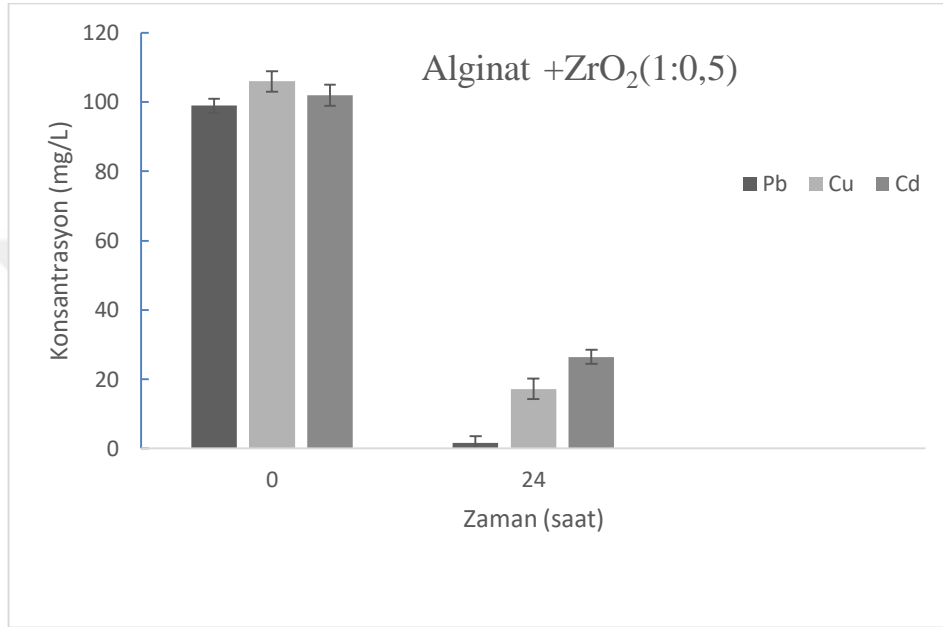
Alginat-nano ZnO boncuğu Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları Şekil 4.4' te gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre alginat-nano ZnO boncukları ile $101\pm0,95$ mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunun konsantrasyonu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunun $1,25\pm0,95$ mg/L, benzer şekilde bakır iyonun başlangıç konsantrasyonu $108\pm7,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası $7,88\pm0,34$ mg/L iken kadminyum iyonun başlangıç konsantrasyonu $106\pm5,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası ise $25,4\pm5,4$ mg/L olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere son konsantrasyonlar kıyaslanırsa alginat-nano ZnO boncuğu en çok Pb^{+2} metalini adsorplanmıştır. Onun ardından Cu^{+2} metali adsorplanırken, Cd^{+2} iyonu en düşük verimle adsorplanmıştır.



Şekil 4.4. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat- nano ZnO boncuğu

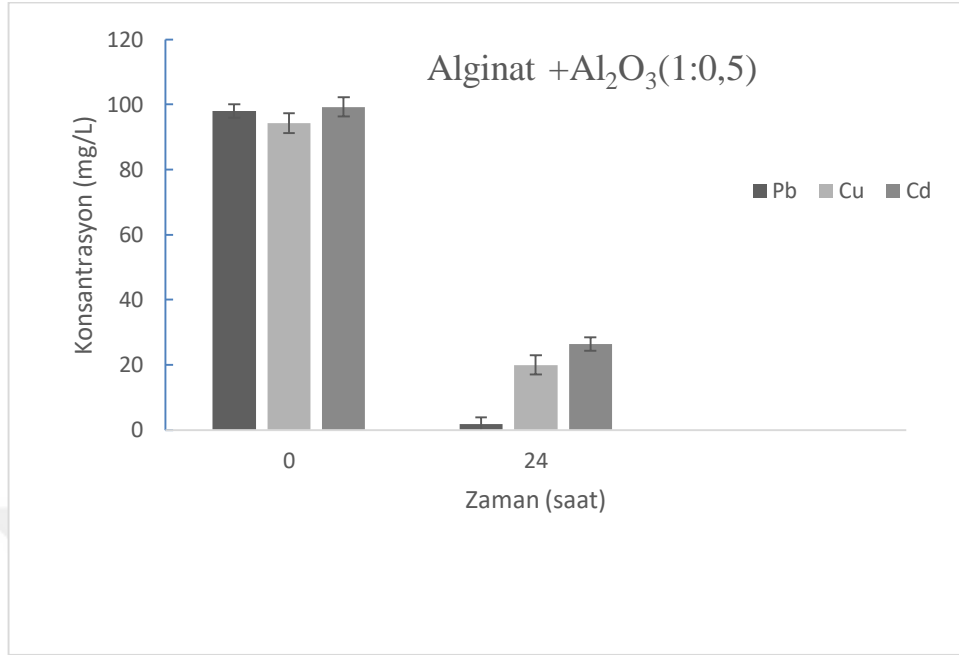
Alginat- nano zirkonyum oksit (ZrO_2) boncuğu ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} , ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesine ait, çalışmaların sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre; alginat- nano ZrO_2 boncukları kullanılarak $99\pm1,99$ mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunda $1,5\pm1,2$ mg/L'ye azalırken diğer yandan bakır iyonun başlangıç değeri $106\pm5,95$ ve adsorpsiyon sonrası $17,2\pm2$ 'ye mg/L düşmüştür.

Kadmiyum iyonun başlangıç konsantrasyonu ise başlangıçta $102 \pm 0,95$ mg/L ve 24 saatlik adsorpsiyon sonrasında $26,2$ mg/L olarak ölçülmüştür. Deney sonuçlarına göre son konsantrasyonlar karşılaştırılırsa, alginat-nano ZrO_2 da ZnO içeren kompozit boncuğa benzer olarak en iyi Pb^{+2} metalini adsorplarken, diğer metallere oranla Cd^{+2} metali alım kapasitesi daha düşüktür.



Şekil 4.5. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat- nano ZrO_2 boncuğu

Kullanılan son kompozit boncuk bileşimi alginat- nano alüminyum oksit (Al_2O_3) boncuğu olup ilgili adsorbent ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} , ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesi için yürütülen çalışmaların sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre alginat-nano Al_2O_3 boncukları ile 98 ± 3 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunda $1,8 \pm 0,3$ mg/L iken bakır iyonun başlangıç konsantrasyon değeri $94,3 \pm 4$ mg/L'den adsorpsiyon sonrası $20 \pm 4,5$ mg/L'ye azaltılmıştır. Son olarak kadmiyum iyonun başlangıç konsantrasyon değeri $99,3 \pm 0,59$ mg/L olup bu değer adsorpsiyon sonrası $26,4$ mg/L olarak ölçülmüştür. Deney sonucuna göre son konsantrasyonlar kıyaslanırsa, alginat-nano ZnO ve alginat-nano ZrO_2 boncuklarına benzer şekilde en iyi giderim Pb^{+2} metalinde gözlenirken bunu Cu^{+2} metali takip etmektedir. Üç boncuk türünde en düşük ağır metal giderimi Cd^{+2} iyonunda gözlenmiştir. Bu durumda kompozit adsorbentin sadece kadmiyum giderim verimleri yetersiz görünmekte olup bunun için uygun ortam koşullarının optimizasyonu ile daha iyi sonuçların elde edileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan üç boncuk türü kıyaslandığında alginat-nano ZnO boncuğu diğer alginat-nano ZrO_2 ve alginat-nano Al_2O_3 boncuğuna göre özellikle bakır iyonu için daha iyi giderim sağlamıştır. Bu sebeple devam eden deneyler için alginat-nano ZnO boncuk bileşimi tercih edilmiştir.

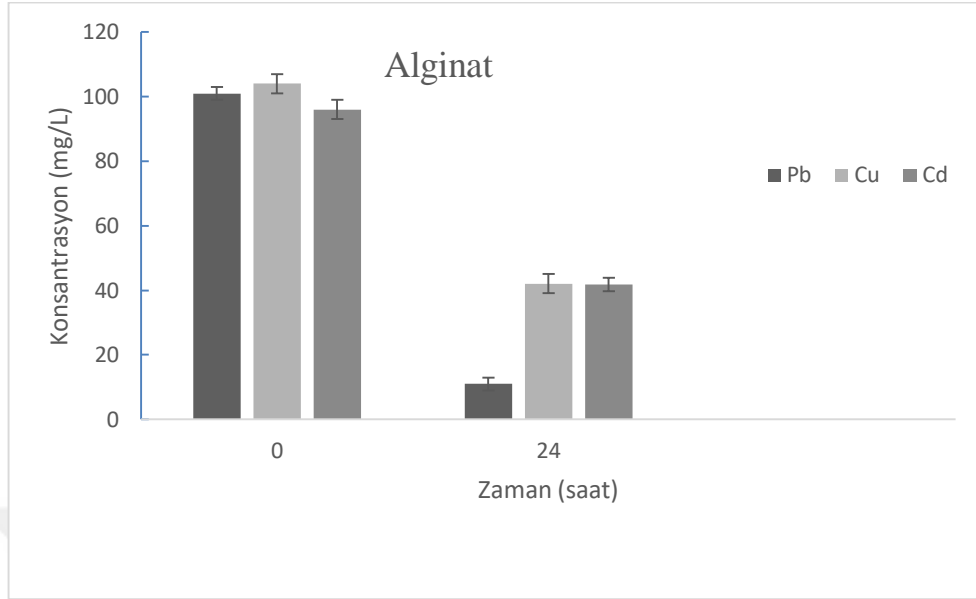


Şekil 4.6. Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi alginat-nano Al₂O₃ boncuğu

4.2.1. Alginat-nano ZnO boncuğu ile bileşenlerinin ağır metal giderim potansiyelinin kıyaslanması

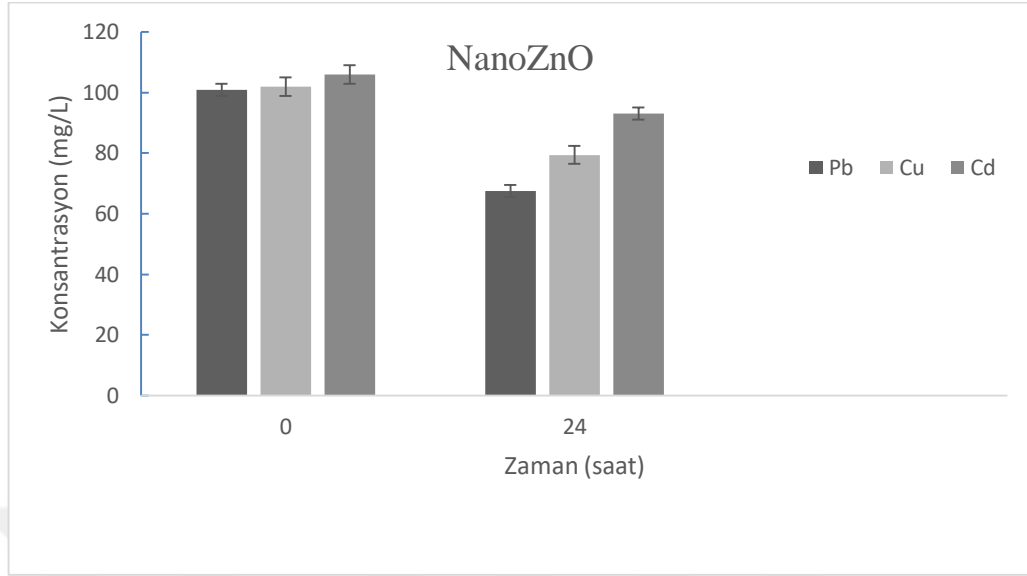
Çalışmada seçilen alginat-nano ZnO boncuklarının verimlerinin kendi bileşenleri ile kıyaslamak için, pH 5'te, 25°C'de, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile alginat ve nano ZnO parçacıkları tekil olarak Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ ağır metallerinin giderimi için test edilmiştir.

Alginat boncuğu ile Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesine ait çalışmaların sonuçları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre alginat boncukları kullanılarak, 101±2,3 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonunda 11,02±1,5 mg/L'ye düşerken, diğer yandan bakır iyonu başlangıç değeri 104±3,3 ve adsorpsiyon sonrası 42,1±2,2 mg/L'ye düşmüştür. Kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyonu ise 96±1,7 mg/L ve 24 saatlik adsorpsiyon sonrasında 41,8 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7. Alginat boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi

NanoZnO parçacıkları ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesi için yürütülen çalışmaların sonuçları Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlarına göre nanoZnO parçacıkları 101 ± 3 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunun 24 saatlik adsorpsiyon deney sonunda $67,6 \pm 2,5$ mg/L iken, bakır iyonunun başlangıç konsantrasyon değeri $102 \pm 0,95$ mg/L’den adsorpsiyon sonrası $79,4 \pm 4,5$ mg/L’ye düşmüştür. Son olarak kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyon değeri $106 \pm 1,7$ mg/L olup bu değer adsorpsiyon sonrası 93 mg/L olarak ölçülmüştür. Deneysel sonuçları kıyaslanırsa, alginat ve nanoZnO parçacıkları ağır metal giderim verimleri yetersiz görünmekte olup, alginat ve nanoZnO birleştirilerek giderim verimi yüksek bir kompozit adsorbent oluşturulmasına yönelik yaklaşımın olumlu olduğu kanaatine varılabilir.

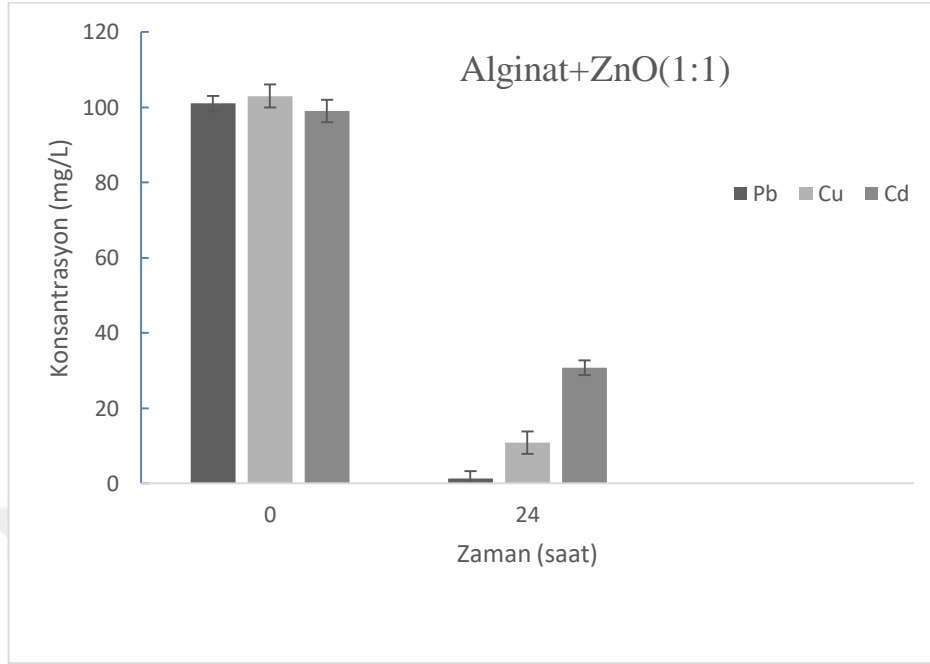


Şekil 4.8. NanoZnO parçacıkları ile sentetik sudan ağır metal giderimi

4.2.2. Alginat-nano kompozit boncuk ile ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi

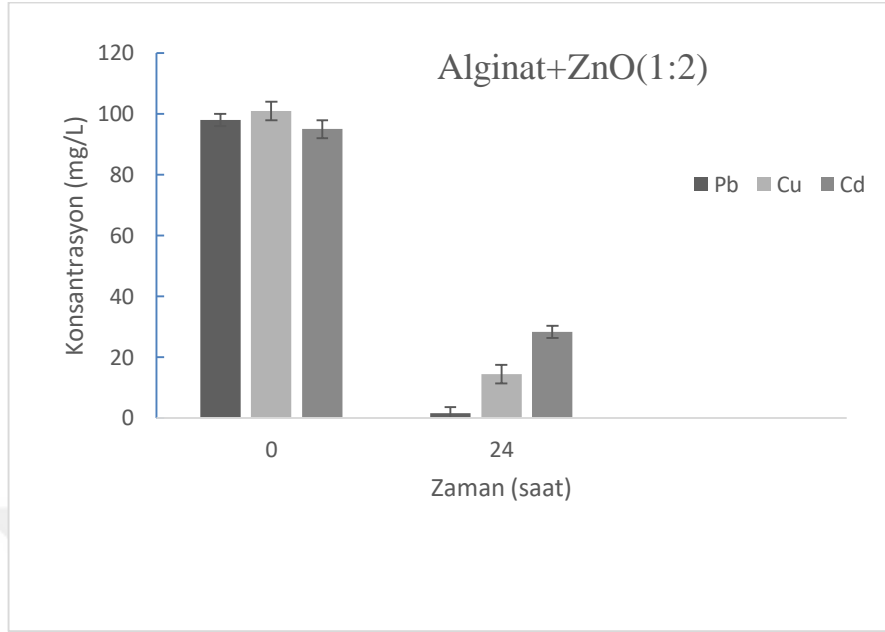
Çalışmada alginat-nano kompozit boncukların sentetik sudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metal gideriminde alginat-nano ZnO boncuğunun en iyi giderim verimini sağladığı belirlenmiştir. Bu nedenle adsorbent bileşiminin etkisinin belirlenmesi için alginat-nano ZnO boncukları üç farklı oranda (1:0,5, 1:1, 1:2) oluşturularak pH 5' te $25^{\circ}C$ sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalinin giderimi için test edilmiştir.

Alginat-nano ZnO boncuğu 1:0,5 oranına ait bulgular Şekil 4.4'te gösterilmektedir. İncelenen diğer alginat-nano ZnO boncuğu 1:1 oranında oluşturulmuş ve Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesinde kullanılmıştır. Yürütülen çalışmaların sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Deney sonucuna göre alginat-nano ZnO boncuk 1:1 oranı ile $101 \pm 2,99$ mg/L başlangıç konsantrasyonunda kurşun iyonu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunda $1,36 \pm 1,4$ mg/L'ye azaltılmıştır. Benzer şekilde bakır iyonun başlangıç konsantrasyonu $103 \pm 1,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası $10,8 \pm 1,63$ mg/L düşürülmüş, iken kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyonu 99 ± 2 mg/L ve adsorpsiyon sonrası $30,8 \pm 0,16$ mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında, burada benzer şekilde en iyi giderimi Pb^{+2} metali için sağlanmıştır. Alginat-nano ZnO 1:1 boncuğu üstteki alginat-nano ZnO 1:0,5 boncuğuna göre özellikle bakır ve kadmiyum giderimi açısından biraz daha düşük verim sağlamıştır.



Şekil 4.9. Alginat nano kompozit boncuklar ile sentetik atıksudan ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi, alginat-nano ZnO 1:1 boncuğu

Şekil 4.10'da alginat-nano ZnO boncuğu 1:2 oranında oluşturularak Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesinde uygulanmıştır. Yürütülen çalışmaların sonuçları gösterildiği gibidir. Deney sonucuna göre; alginat-nano ZnO boncuk 1:2 ile oranı $98 \pm 4,3$ mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunun seviyesi 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonunda $1,65 \pm 3,5$ mg/L indirilmiştir. Diğer yandan bakır iyonunun başlangıç konsantrasyonu $101 \pm 0,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası ise $14,5 \pm 2,5$ mg/L ve son olarak kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyon değeri 95 ± 6 mg/L ve adsorpsiyon sonrası $28,3 \pm 1,7$ mg/L olarak ölçülmüştür. Deney sonuçlarına göre farklı adsorbent oranlarında en iyi giderilen metal Pb^{+2} , ardından Cu^{+2} iken Cd^{+2} metali en düşük giderim verimi ile uzaklaştırılmıştır. Bu durumda alginat-nano ZnO boncuğu 1:0,5 oranında en iyi giderim verimini sağladığı için tercih edilmiştir. Devam eden deneylere alginat-nano ZnO 1:0,5 boncuk bileşimi ile devam edilecektir.

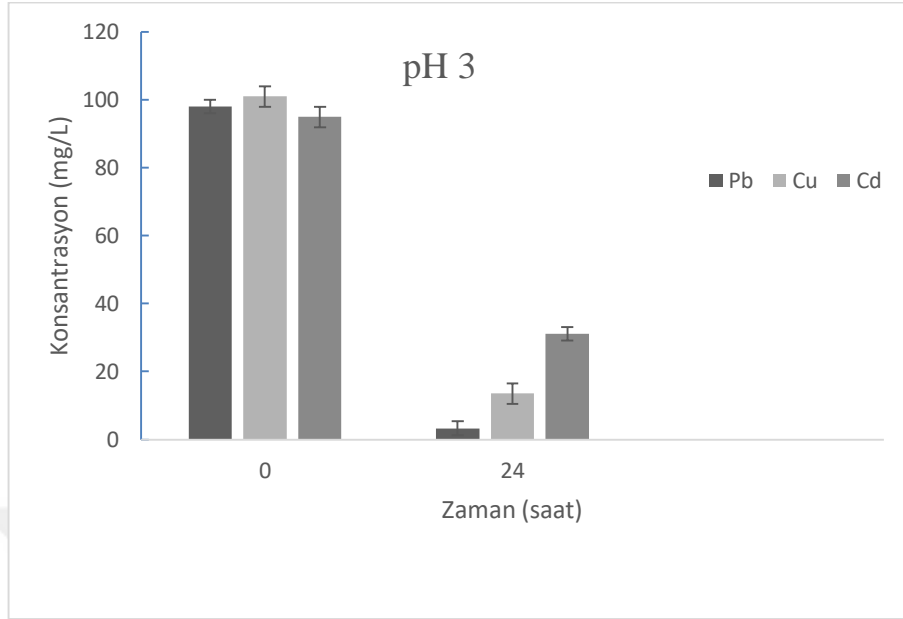


Şekil 4.10. Alginat nano kompozit boncuklar ile sentetik atıksudan ağır metal gideriminde adsorbent bileşiminin etkisi, alginat-nano ZnO 1:2 boncuğu

4.2.3. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde pH'n etkisinin incelenmesi

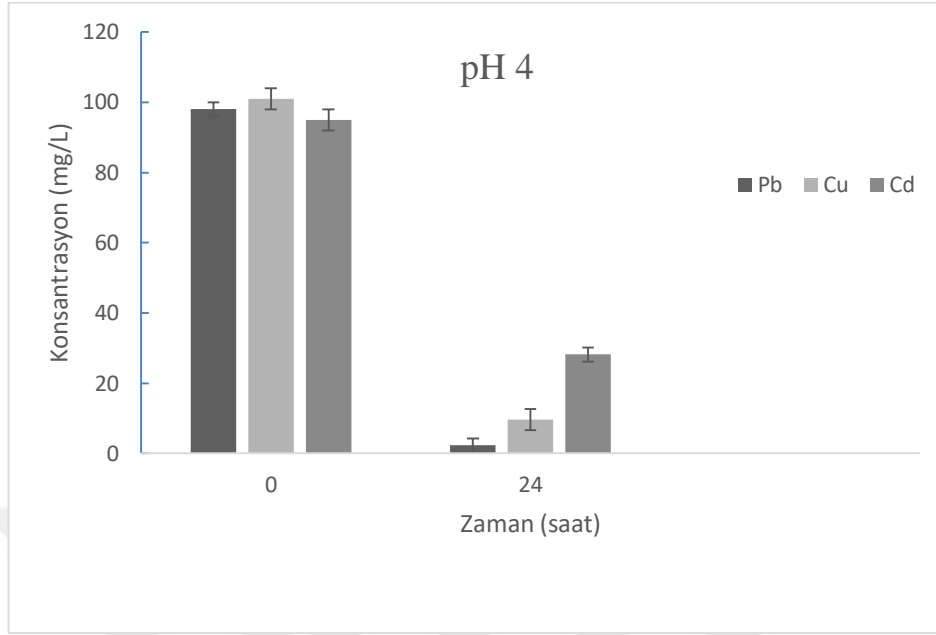
Sulu çözelti pH değerinin adsorpsiyona etkisi üzerine yapılan çalışmada, alginat-nano kompozit boncukların sentetik atıksudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin gideriminde, en iyi giderim verimi sağladığı için alginat-nano ZnO 1:0.5 boncuğu kullanılmıştır. Bunun için farklı pH'larda Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalinin sentetik atıksudan giderim çalışmaları yapılmıştır. Boncuklar pH 3, 4, 5 ve 5,5'te 25° C sıcaklıkta, 150 devir/dakika 24 saat süre ile test edilmiştir.

Şekil 4.11'de alginat-nano ZnO boncuğunun pH 3' te, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre alginat-nano ZnO boncuk ile pH 3'te 98±2 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunun 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunda değeri 3,3±1,2 mg/L, benzer şekilde bakır iyonunun başlangıç konsantrasyonu 101±0,95 mg/L ve adsorpsiyon sonrası 13,5±2,5 mg/L olarak belirlenmiştir. Diğer yandan kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyonu 95±3,2 mg/L ve 24 saatlik adsorpsiyon sonrası 31,1±0,75 mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuçlar kıyaslanacak olursa, pH 3'te en iyi giderilen metal, diğer deneylere benzer şekilde Pb^{+2} daha sonra Cu^{+2} ve en düşük giderilen yine Cd^{+2} 'dir.



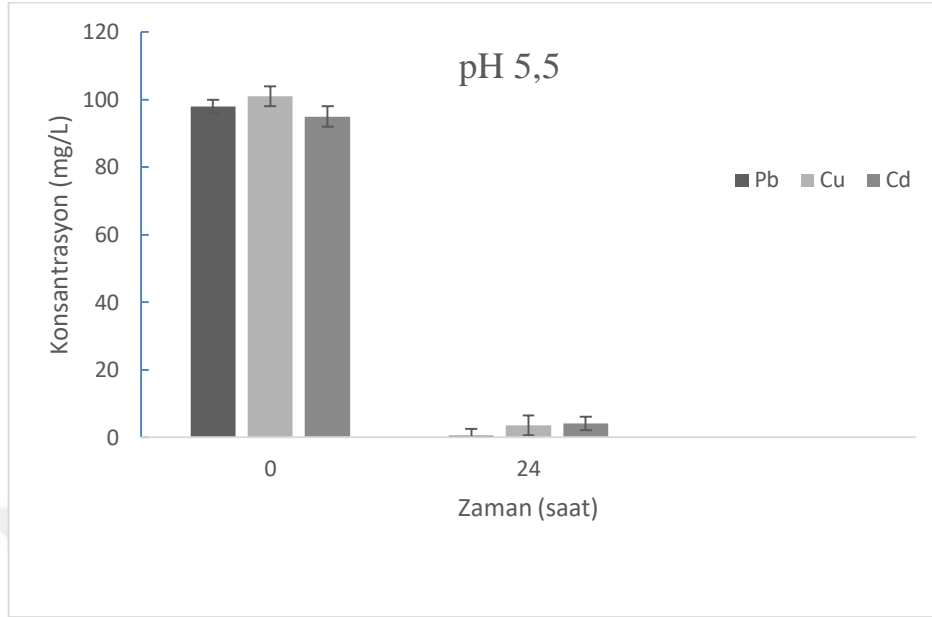
Şekil 4.11. pH 3'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi

Şekil 4.12' de alginat-nano ZnO boncuğunun pH 4' te, Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre alginat-nano ZnO boncuk ile pH 4'te 98 ± 3 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki kurşun iyonunun 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonucunda değeri $2,3\pm 1,4$ mg/L olarak belirlenmiştir. Bu değerler bakır iyonu için başlangıç konsantrasyonu $101\pm 0,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası $9,6\pm 1,5$ mg/L şeklinde kaydedilmiştir. Diğer taraftan kadmiyum iyonunun başlangıç konsantrasyonu 95 ± 4 mg/L ve adsorpsiyon sonrası $28,2\pm 1,4$ mg/L olarak ölçülmüştür. pH 4'ün giderim verimi pH 3'e kıyasla benzer şekildedir. Burada en iyi giderimi Pb^{+2} metali sağlamıştır.



Şekil 4.12. pH 4'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi

Alginat-nano ZnO boncuğunun pH 5'te ağır metal giderimine ait bulgular Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Diğer pH değeri 5,5'te alginat-nano ZnO boncuğu Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin sentetik atıksudan giderilmesinde kullanılmıştır. Yürütülen çalışmaların sonuçları Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre; alginat-nano ZnO boncuğu pH 5,5 ile $98 \pm 0,15$ mg/L başlangıç konsantrasyonunda kurşun iyonu 24 saatlik adsorpsiyon deneyi sonunda $0,5 \pm 1$ mg/L'ye azalmıştır. Benzer şekilde bakır iyonun başlangıç konsantrasyonu $101 \pm 4,95$ mg/L ve adsorpsiyon sonrası $3,6 \pm 1,5$ mg/L olarak ölçülmüştür. Son olarak kadmiyum iyonun başlangıç konsantrasyonu 95 ± 2 mg/L ve adsorpsiyon sonrası $4,1 \pm 1,5$ mg/L olarak ölçülmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında, burada benzer şekilde en iyi giderimi Pb^{+2} metali için sağlanmıştır. İncelenen diğer pH aralıkları karşılaştırıldığında en iyi giderim verimini pH 5,5'te sağlandığı için deneylere pH 5,5 ile devam edilecektir.

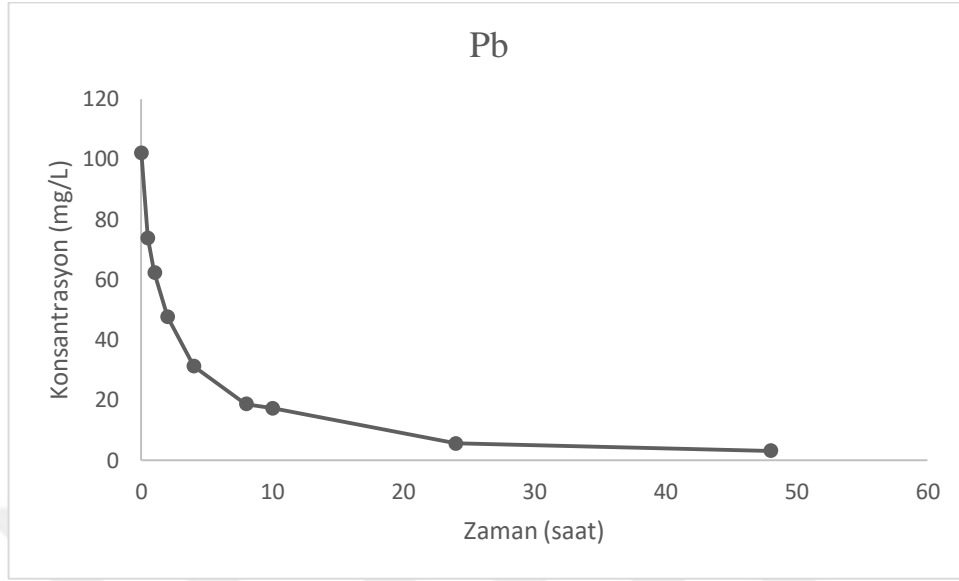


Şekil 4.13. pH 5,5'te alginat-nano ZnO boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderimi

4.2.4. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon kinetiği ve modellenmesi

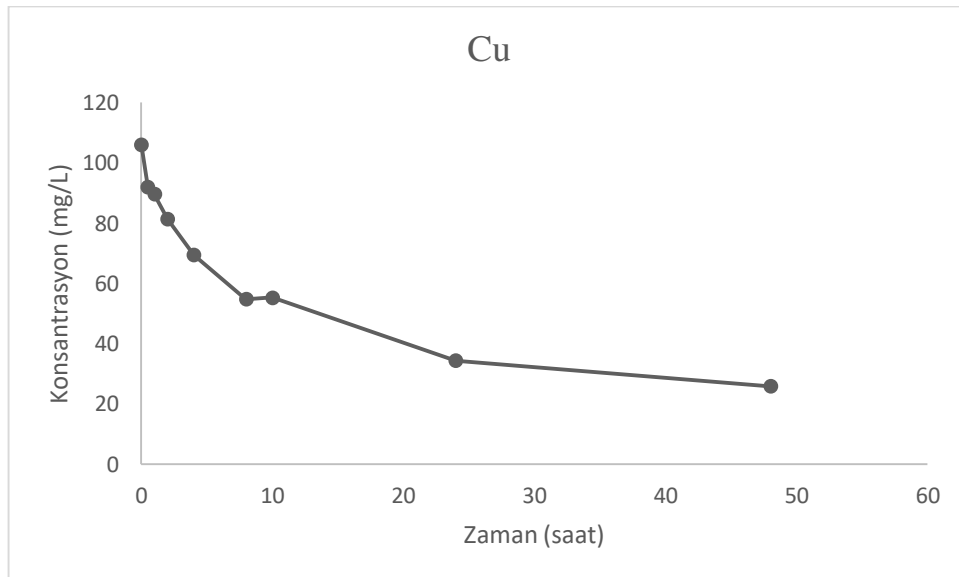
Alginat-nano kompozit boncukları ile sentetik atıksudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderimi için yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Alginat-ZnO (1:0,5) boncukları ile pH 5,5'te, 48 saat süre ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimi, zamana bağlı alınan numuneler ile test edilmiştir.

Şekil 4.14'te alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları ile Pb^{+2} ağır metalinin zamana bağlı olarak sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları gösterilmiştir. Başlangıçta $102 \pm 2,2$ mg/L ölçülen Pb^{+2} konsantrasyonu 24 saatin sonunda $5,6 \pm 3$ mg/L olarak ölçülmüştür. Zamana bağlı kurşun iyonun değişimi diğer metallerle karşılaştırılmalı olarak devam eden bir paragrafta verilmiştir. Metal giderimi çoklu olarak hazırlanan, karışık metal çözeltisinden test edildiği için, metallerin tekli giderimine göre verimde düşme gözlenmiştir. Şekil 4.10'daki verilerle kıyaslanacak olursa, tekli metaldeki son kurşun değeri olan 0,5 mg/L çoklu metalde yaklaşık 17 kat artmıştır.



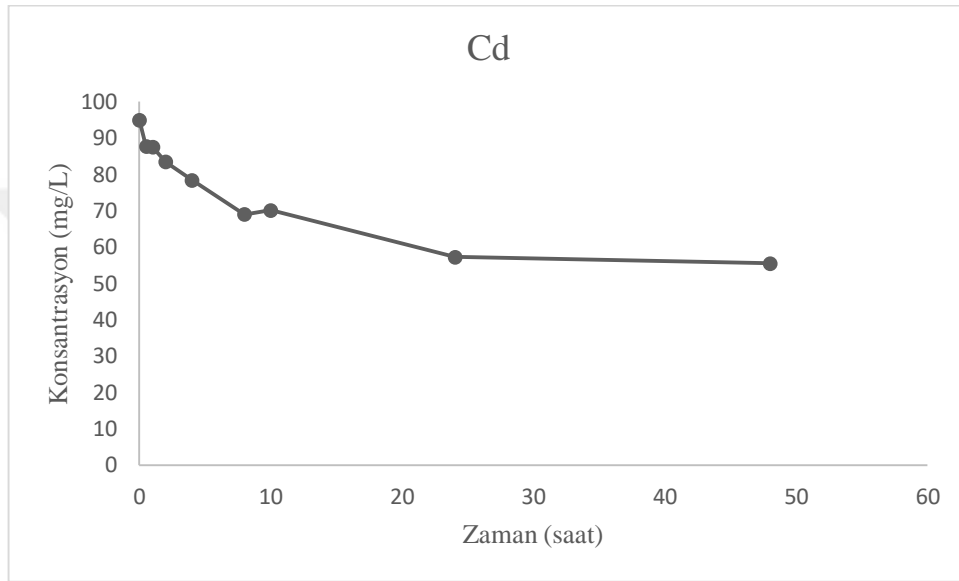
Şekil 4.14. Alginat-nano ZnO boncukları ile Pb²⁺ ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi

Şekil 4.15'te alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları ile Cu²⁺ ağır metalinin zamana bağlı olarak sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları gösterilmiştir. Cu²⁺ başlangıçtaki konsantrasyonu 106±1,5 mg/L ve 24 saatin sonunda 34,3±2,8 mg/L olarak ölçülmüştür. Zamana bağlı bakır iyonun değişimi diğer metallerle karşılaştırılmalı olarak devam eden bir paragrafta verilmiştir. Kurşun iyonundaki adsorpsiyon verimindeki düşmeye benzer bir eğilim bakır iyonunda da görülmüştür. Tekli metal gideriminde son bakır iyonu konsantrasyonu sadece 3,6 mg/L'dir.



Şekil 4.15. Alginat-nano ZnO boncukları ile Cu²⁺ ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi

Şekil 4.16’da alginat-nano ZnO (1:0.5) boncukları ile Cd^{+2} ağır metalinin zamana bağlı olarak sentetik atıksudan giderilmesine yönelik yürütülen çalışmaların sonuçları gösterilmiştir. Cd^{+2} başlangıç konsantrasyonu $94,8 \pm 2,5$ mg/L ve 24 saatin sonunda $57,2 \pm 3,4$ mg/L olarak ölçülmüştür. İlgili değer çok yüksek olup çoklu metal sisteminde kadmiyum giderimi oldukça zayıf seyretmiştir. Zamana bağlı kadmiyum iyon değişimi diğer metallerle karşılaştırılmalı olarak takip eden paragrafta verilmiştir.

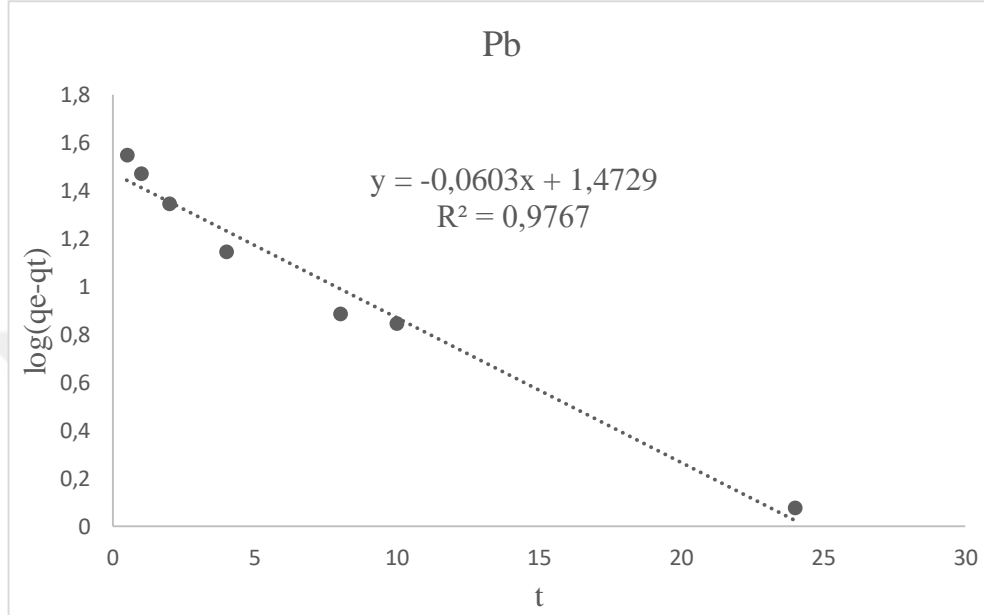


Şekil 4.16. Alginat-nano ZnO boncukları ile Cd^{+2} ağır metalinin giderim kinetiğinin incelenmesi

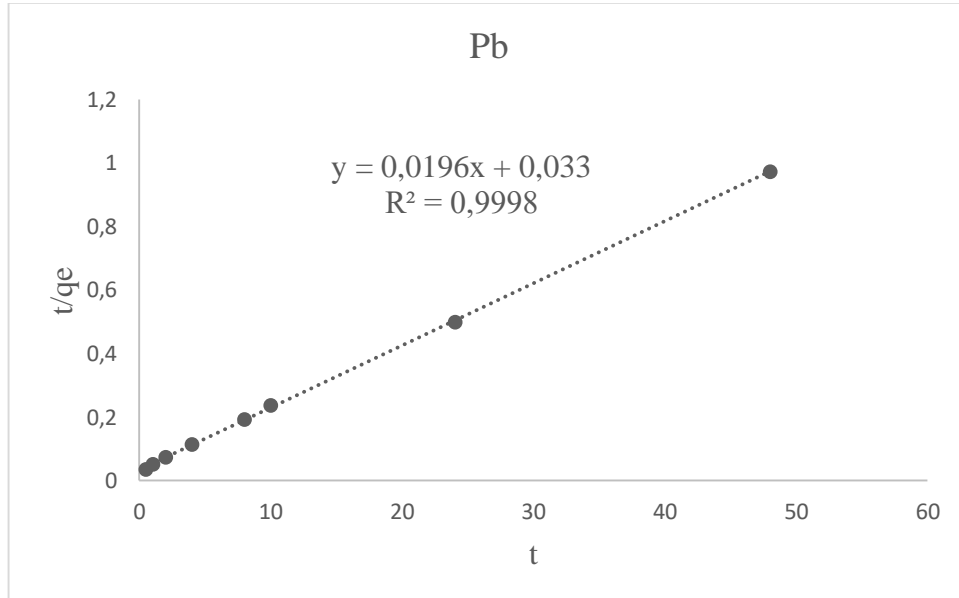
Tüm metaller ilk 8 saatlik süreçteki adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve sonra metal alımı yavaşlamıştır. Bu süreçte Cu^{+2} adsorpsiyonu en yavaş olan metaldir. Pb^{+2} ağır metaline ise diğer ağır metallerle kıyaslandığında ilk adsorpsiyonu 8 saatlik süreçte en fazla giderim sağlayan metal olmuştur. Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimleri karşılaştırılacak olursa, başlangıçtaki ilk 8 saatte Cd^{+2} , Cu^{+2} 'den daha iyi giderim sağlarken, daha sonraki süreçte Cu^{+2} ağır metaline daha yüksek giderim sağlamıştır. Üç metalde 24 saatin sonunda dengeye ulaşmıştır. En fazla giderimi Pb^{+2} iyonu daha sonra Cu^{+2} iyonu izlerken, en düşük giderimi Cd^{+2} iyonu sağlamıştır. 48 saat giderim sonrası da benzer şekilde giderim gerçekleşmiştir.

Alginat-nano ZnO boncukları kullanılarak sentetik atıksudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderimlerine ait verilere pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece adsorpsiyon kinetikleri uygulanmıştır. Şekil 4.17’de Pb^{+2} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun pseudo birinci derece kinetiği gösterilmektedir. Materyal ve metotta belirtilen kinetik eşitliklerinden yola çıkarak, deneysel veriler ve model arasındaki uygunluk korelasyon katsayısı (R^2) ile belirlenmiştir. R^2 'nin 1'e yakın olduğu model, adsorpsiyon kinetiğini daha iyi ifade etmektedir. Pb^{+2} ağır metalinin pseudo birinci derece R^2 değeri 0,9767 iken, Şekil 4.18’de gösterilen Pb^{+2} ağır metalinin

pseudo ikinci derece R^2 değeri 0,9998'dir. Dolayısıyla pseudo ikinci derece model deneylerden elde edilen verilere daha uyumludur.

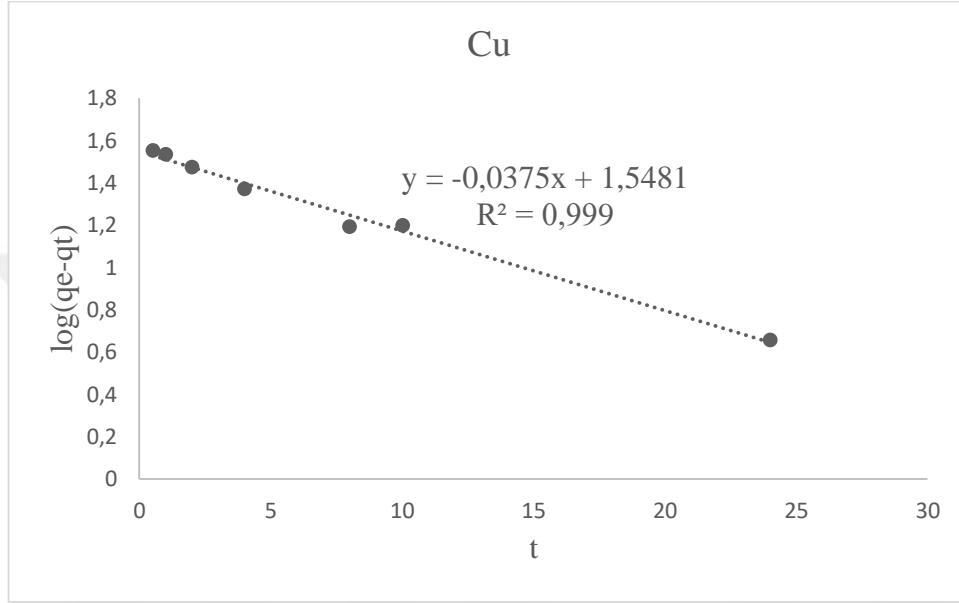


Şekil 4.17. Pb^{+2} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği

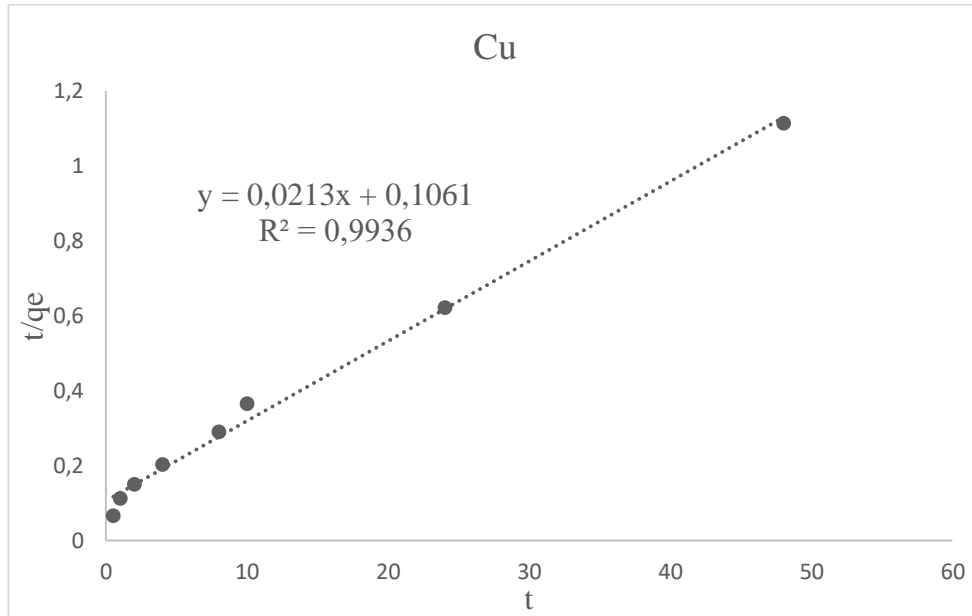


Şekil 4.18. Pb^{+2} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği

Şekil 4.19'daki Cu^{2+} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği gösterilmektedir. Pseudo birinci derece R^2 değeri 0,999 iken Şekil 4.20'de gösterilen Cu^{2+} ağır metalinin pseudo ikinci derece kinetiğindeki R^2 değeri de 0,9936'dır. Her iki modelin de uyum düzeyleri yakın olup çok az bir farkla pseudo birinci derece kinetik modelinin daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.

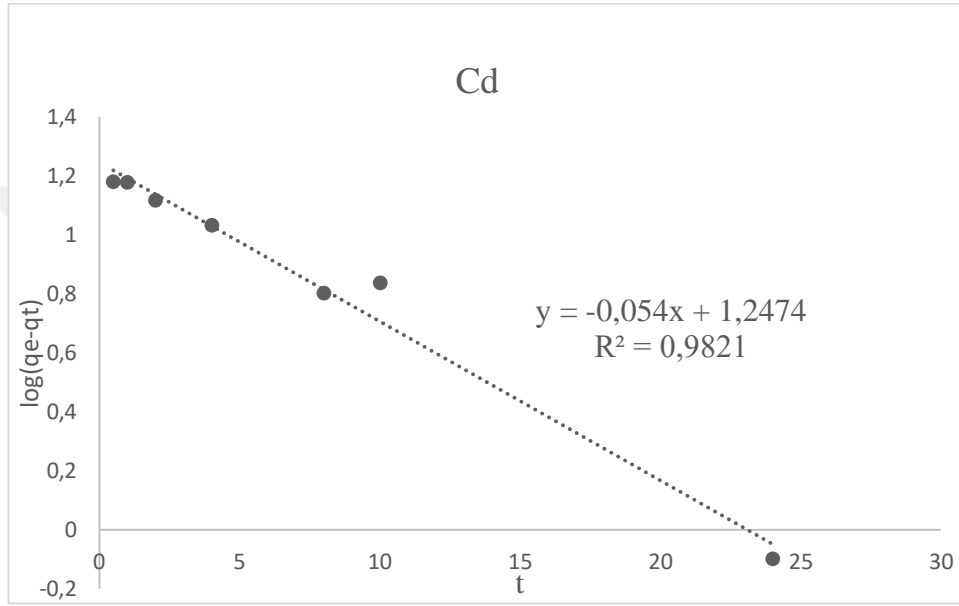


Şekil 4.19. Cu^{2+} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği

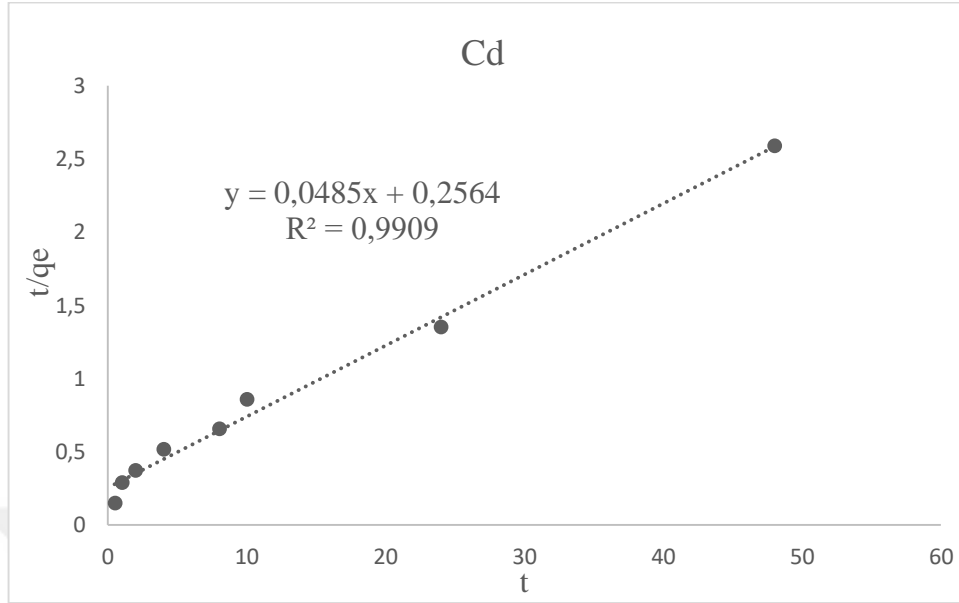


Şekil 4.20. Cu^{2+} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği

Şekil 4.21’de gösterilen Cd^{+2} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonu için pseudo birinci derece kinetiği gösterilmektedir. Pseudo birinci derece R^2 değeri 0,9821 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.22’deki Cd^{+2} ağır metalinin pseudo ikinci derecedeki kinetiği gösterilmektedir ve R^2 değeri 0,9909’dur. Burada da kurşun iyonuna benzer olarak pseudo ikinci derece modelin deney verilerine uyumunun daha yüksek olduğu açıktır.



Şekil 4.21. Cd^{+2} ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo birinci derece kinetiği



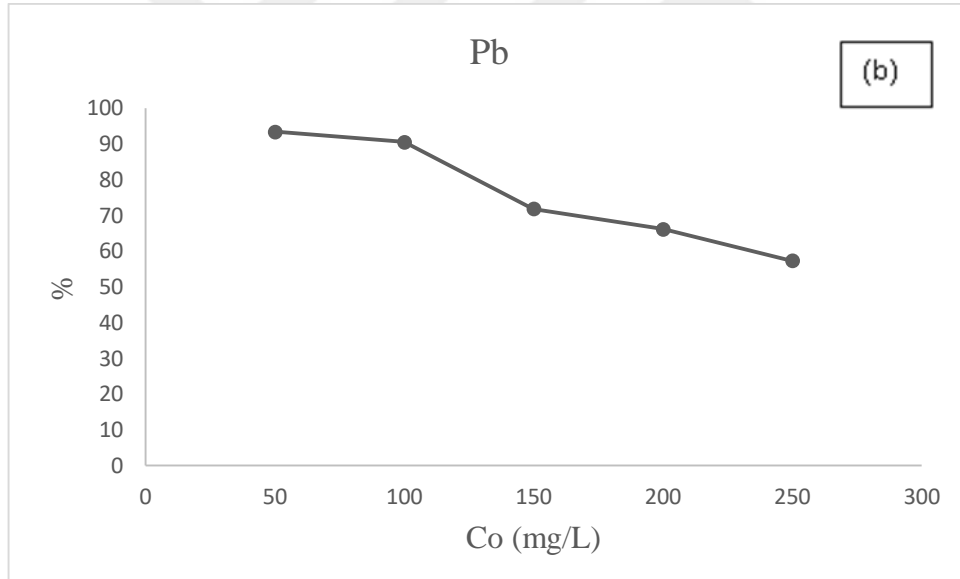
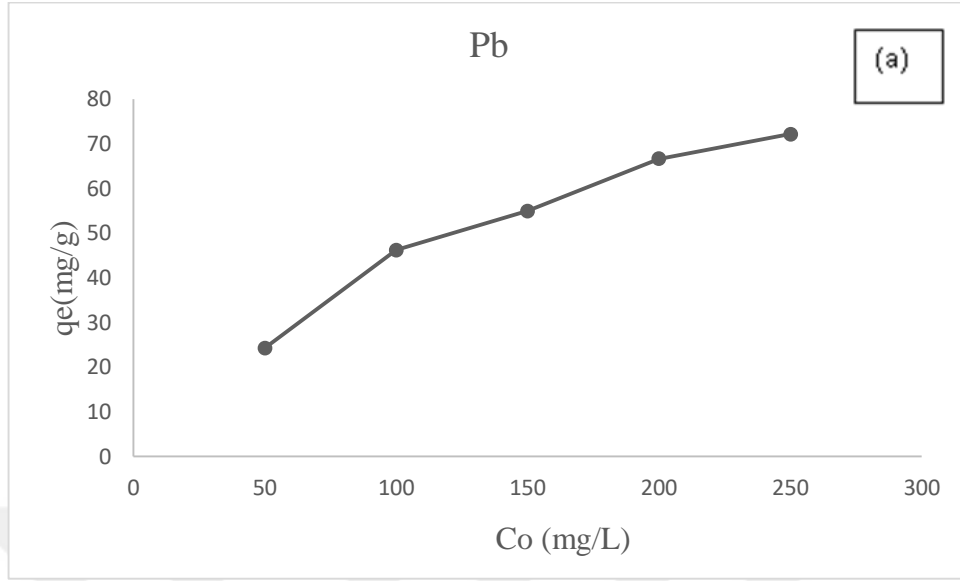
Şekil 4.22. Cd²⁺ ağır metalinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetiği

Adsorpsiyon deneylerinde tüm metaller için elde edilen gerek pseudo birinci derece gerek pseudo ikinci derece modellerinde elde edilen R² değerleri kıyaslandığında, alginat-nano ZnO boncukları üzerine ağır metal adsorpsiyonun, pseudo ikinci derece kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir.

4.2.5. Alginat-nano kompozit boncuklar ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon izotermi ve modellenmesi

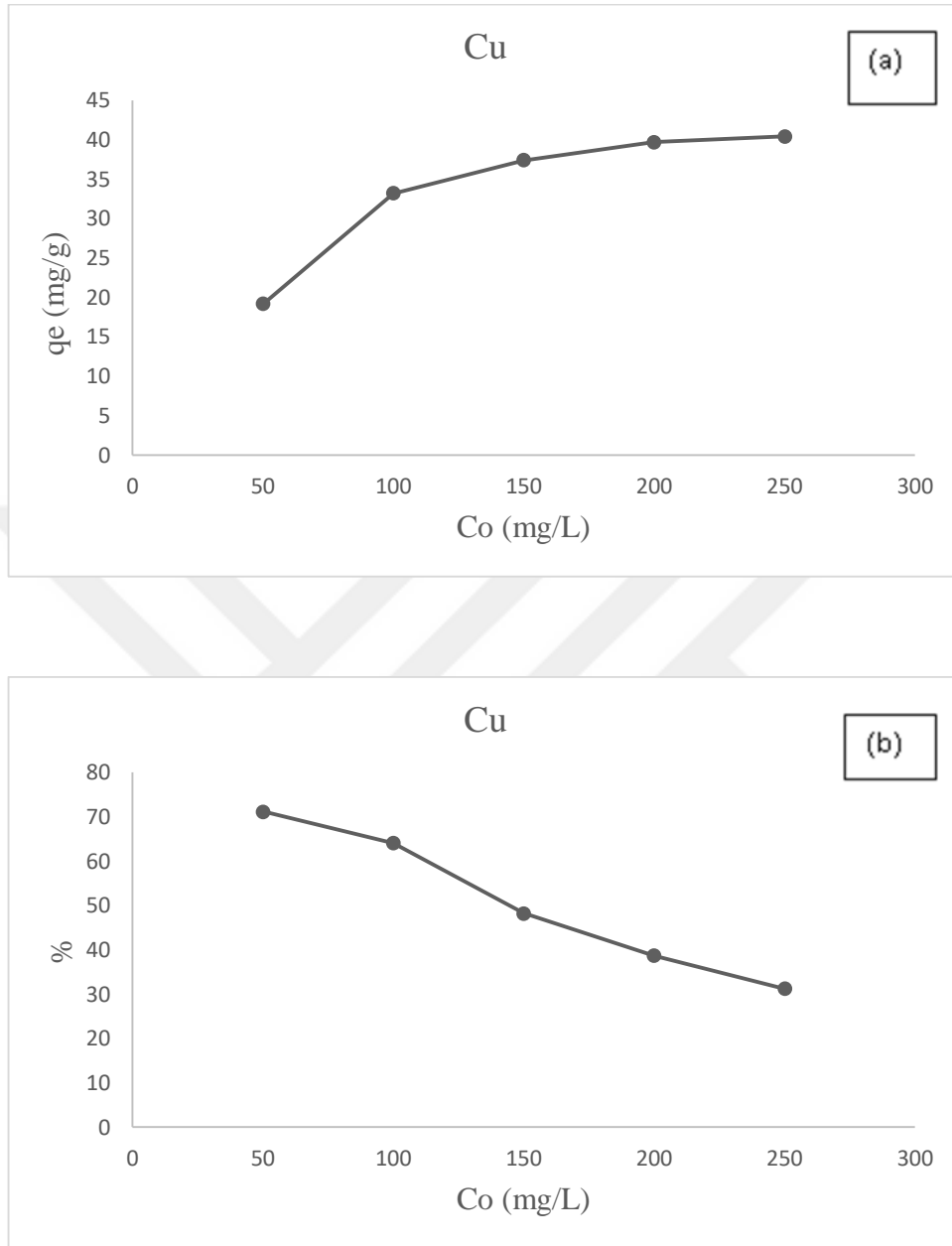
Alginat-nano kompozit boncuklarının sentetik atıksudan Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ gideriminde yapılan çalışmalarda adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Bunun için özetle alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları içerisine her metalden 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/L derişiminde ağır metal olan çözeltide, pH 5.5'te inkübe edilmiştir.

Şekil 4.23. (a)' da alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları ile Pb²⁺ ağır metalinin başlangıç konsantrasyonuna karşılık (Co), birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (qe) ve (b)' de başlangıç konsantrasyonuna karşılık, giderim yüzdeleri gösterilmektedir. Kurşunun başlangıç konsantrasyonu arttıkça, adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Örneğin kurşun iyonu için 50 mg/L' de, qe değeri 24,2 mg/g iken, 250 mg/L'de qe değeri 72,1 mg/g'dır. Giderim yüzdeleri değerlendirilecek olunursa, başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesi azalmaktadır. En iyi giderim yüzdesini, 50 mg/L'de %93 iken 250 mg/L'de giderim verimi %57' ye kadar düşmüştür.



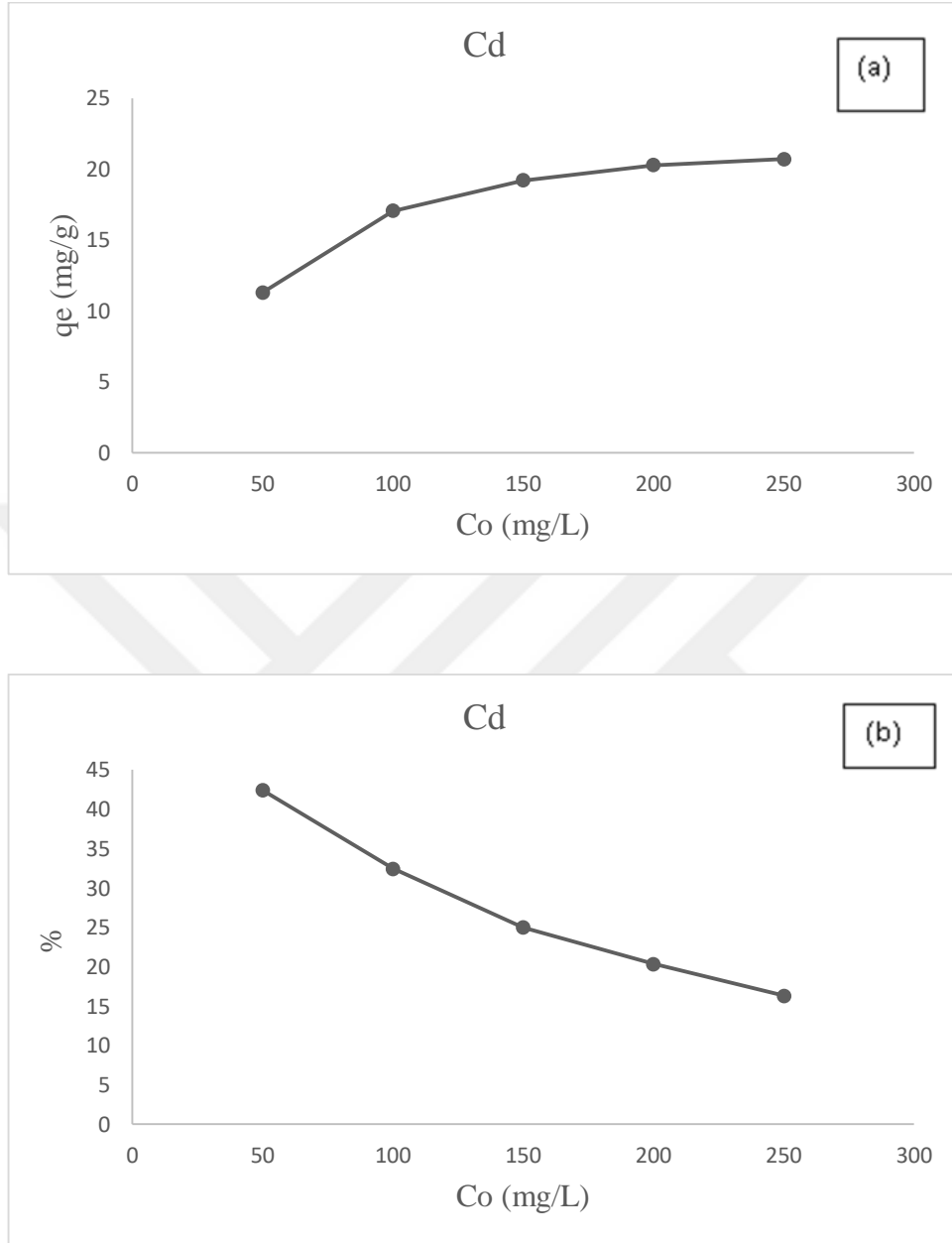
Şekil 4.23. Pb^{+2} ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi **(a)** Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve **(b)** giderim verimi

Şekil 4.24. (a)' da alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları ile Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç konsantrasyonuna karşılık (C_o), birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e) ve (b)' de başlangıç konsantrasyonuna karşılık, giderim yüzdeleri gösterilmektedir. Kurşun iyonuna benzer olarak bakırın konsantrasyon değeri arttıkça q_e değeri artmaktadır. Giderim yüzdeleri değerlendirilecek olursa, başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdesi düşmektedir. En iyi giderimi verimi 50 mg/L'de yüzde olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.24. Cu^{+2} ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi (a) Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve (b) giderim verimi

Şekil 4.25. (a)' da alginat-nano ZnO (1:0,5) boncukları ile Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç konsantrasyonuna karşılık (C_o), birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e) ve (b)' de başlangıç konsantrasyonuna karşılık, giderim yüzdeleri gösterilmektedir. Diğer metallere benzer olarak kadmiyumun da başlangıç konsantrasyonu arttıkça q_e değeri artmaktadır. Ancak bu artış kurşun ve bakıra göre daha düşük olarak gözlenmiştir. 50 mg/L'de q_e değeri 11,3 mg/g iken, 250 mg/L'deki q_e değeri 20,7 mg/g'dır. Giderim verimleri değerlendirilecek olursa, başlangıç konsantrasyonu arttıkça giderim yüzdeleri azalmaktadır. 50 mg/L'de, %42 iken 250 mg/L' de %16'dır. Kurşun ve bakıra göre kadmiyum giderim verimi daha düşüktür.

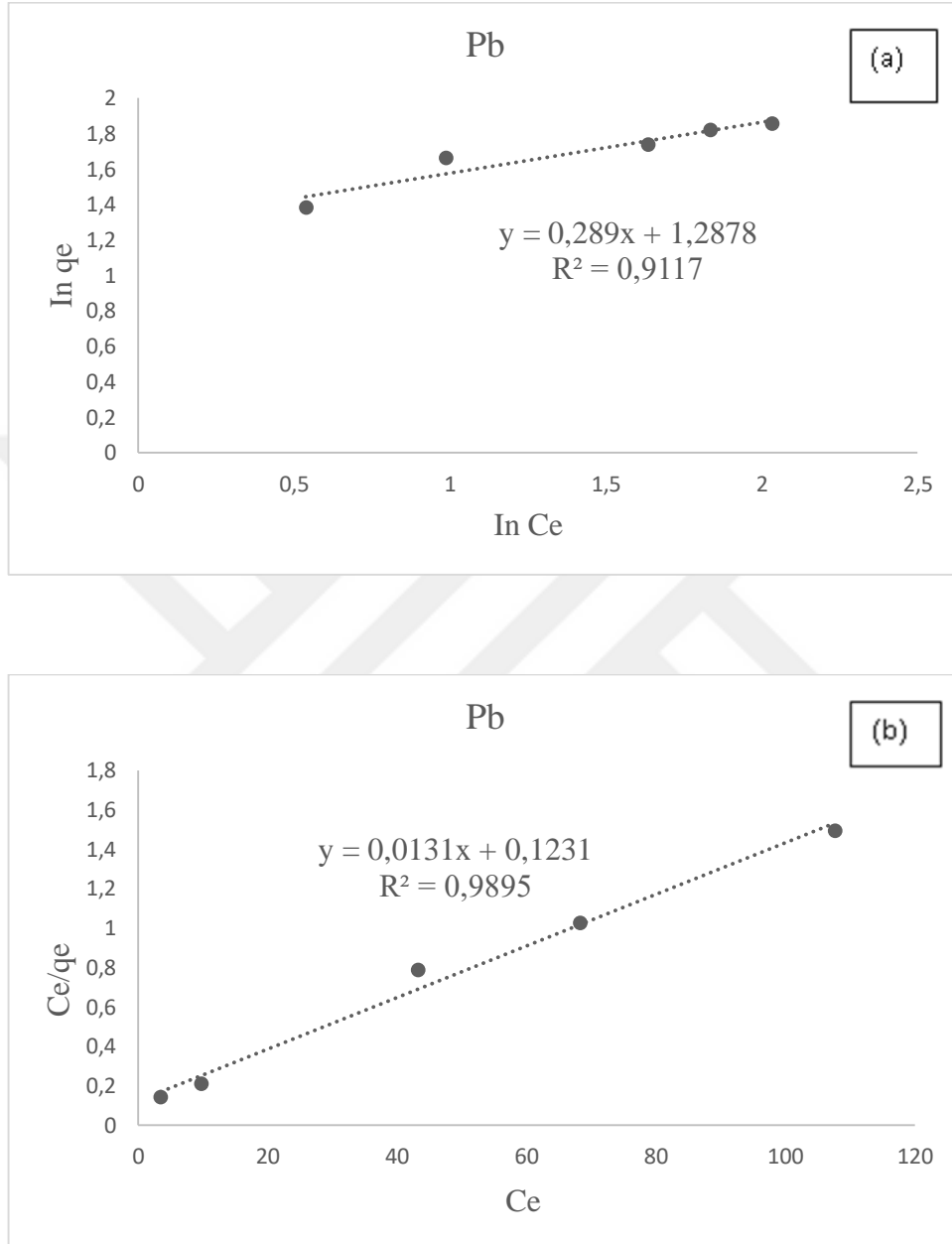


Şekil 4.25. Cd^{+2} ağır metalinin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi **(a)** Birim üzerine adsorplanan madde miktarı ve **(b)** giderim verimi

Alginat-nano ZnO boncukları ile ağır metallerin adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlara Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır. Elde edilen grafiklerden eğim ve kesim noktalarından izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır.

Şekil 4.26'da kurşun ağır metalinin Freundlich ve Langmuir izotermine göre hesaplanmış korelasyon katsayıları gösterilmektedir. Freundlich izotermine göre hesaplanan korelasyon katsayısı R^2 değeri 0,911 iken Langmuir izotermine göre hesaplanan korelasyon katsayısı R^2 değeri 0,989 olarak hesaplanmıştır.

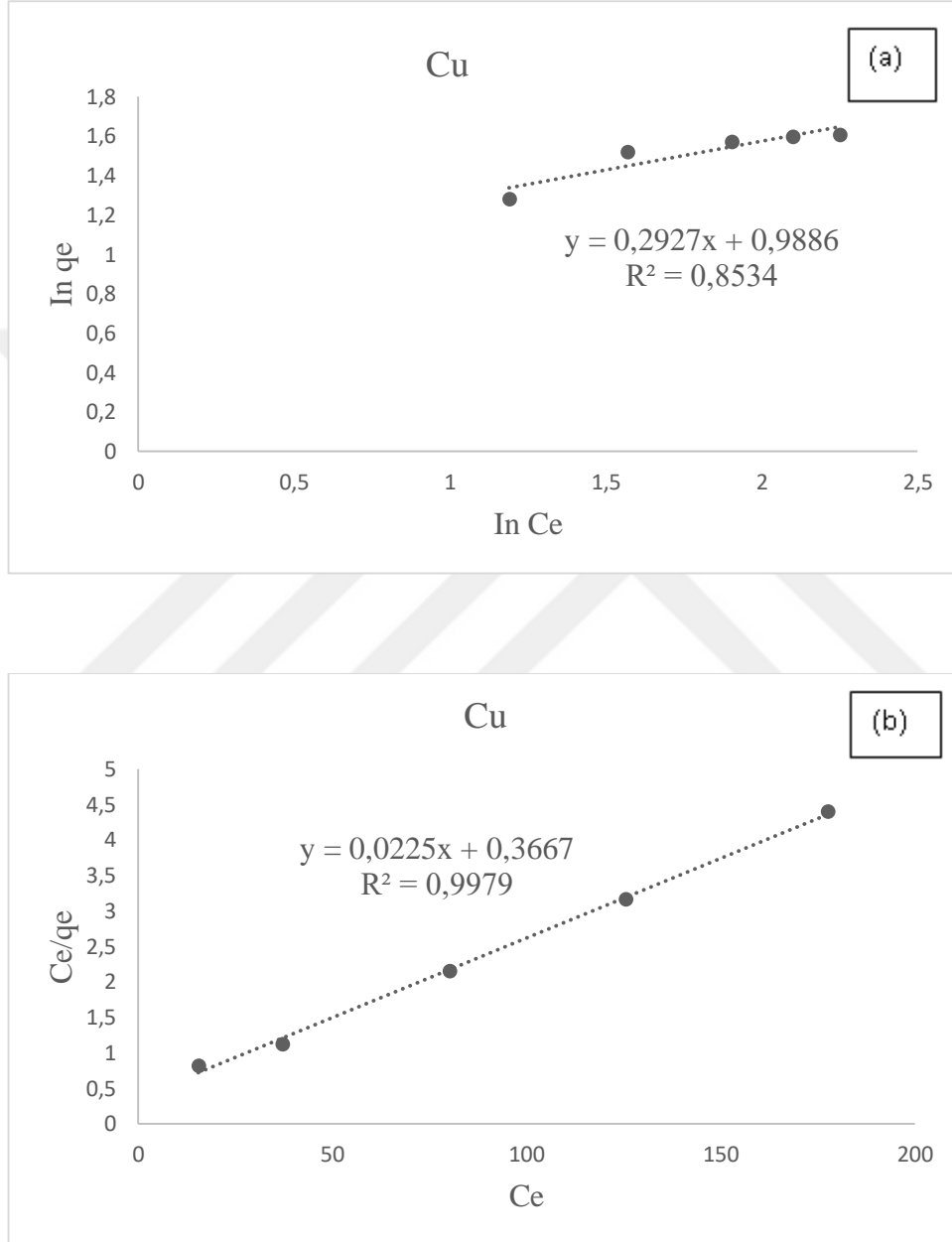
Langmuir izoterminin kurşun adsorpsiyon verisi ile daha uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.26. Pb²⁺ ağır metal çözeltisinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi

Şekil 4.27’de bakır ağır metalinin (a) Freundlich ve (b) Langmuir izoterminde hesaplanmış korelasyon katsayıları gösterilmektedir. Freundlich izoterminde hesaplanan korelasyon katsayısı R² değeri 0,853 iken Langmuir izoterminde hesaplanan korelasyon katsayısı R² değeri 0,997 olarak hesaplanmıştır.

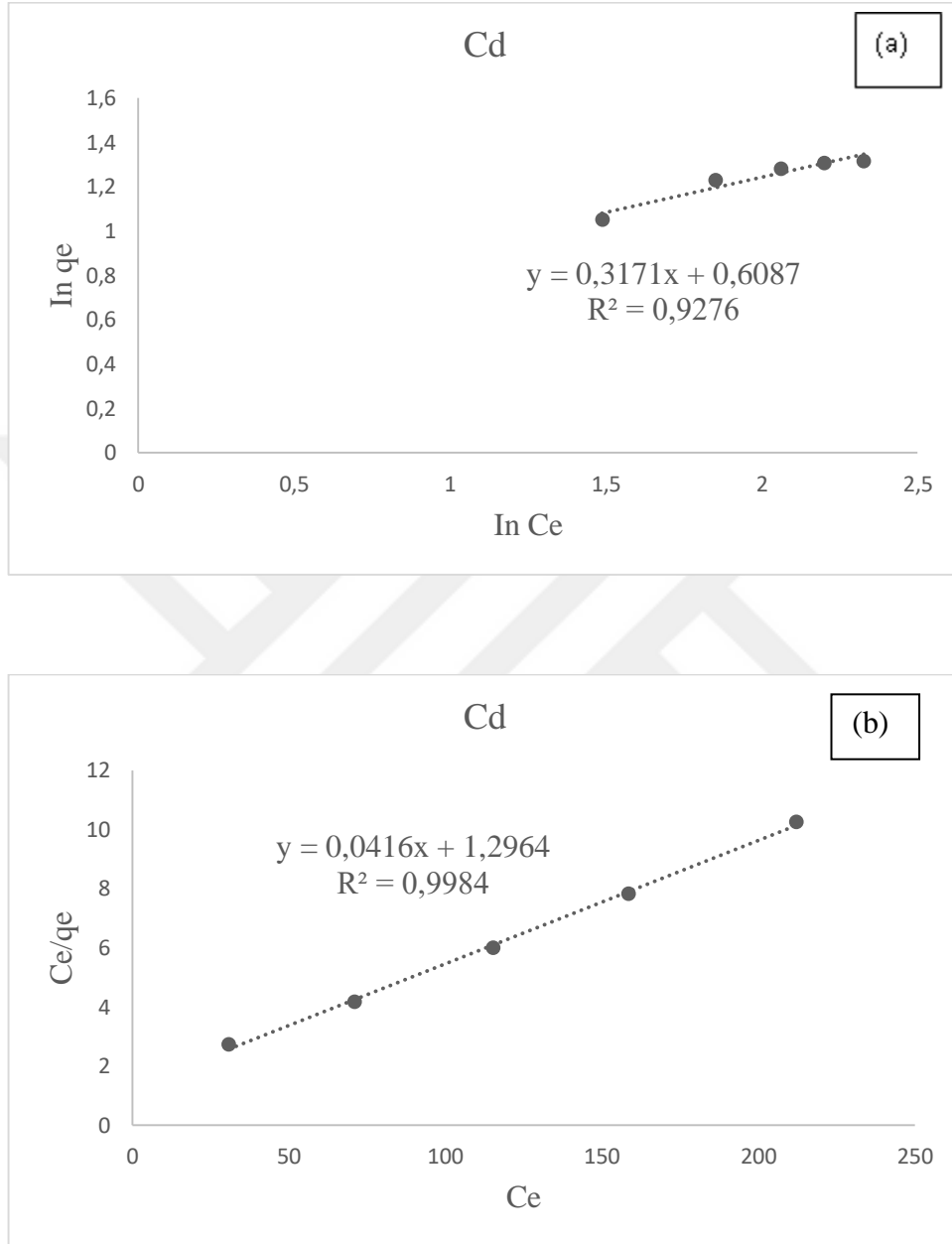
Burada da kurşun iyonuna benzer şekilde Langmuir izotermi veriyi modellemede daha başarılı bulunmuştur.



Şekil 4.27. Cu²⁺ ağır metal çözeltisinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi

Şekil 4.28'deki kadmiyum ağır metalinin (a) Freundlich ve (b) Langmuir izotermine göre hesaplanmış korelasyon katsayıları gösterilmektedir. Freundlich izotermine göre hesaplanan korelasyon katsayısı R² değeri 0,927 iken Langmuir izotermine göre hesaplanan korelasyon katsayısı R² değeri 0,998 olarak hesaplanmıştır.

Modelleme sonuçları diğer metallerle aynı eğilimi göstermektedir.



Şekil 4.28. Cd²⁺ ağır metal çözeltisinin alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki adsorpsiyonun (a) Freundlich; (b) Langmuir izotermi

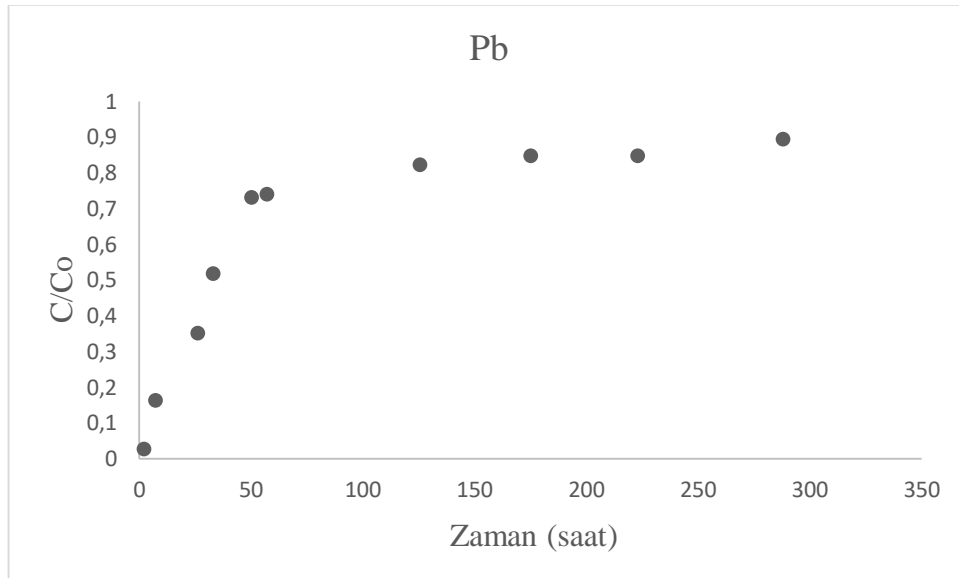
R^2 değerleri kıyaslandığında, alginat-nano ZnO boncuklarının adsorpsiyonunun, Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

4.3. Alginat-Nano Kompozit Boncuklar ile Sürekli Sistemde Ağır Metal Giderimi

Kesikli adsorpsiyon deneyleri, temel parametrelerin alginat-ZnO boncukları ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderimindeki etkilerini belirlemek için, hızlı bir yöntemdir. Ancak adsorbentın pratikte kullanımına ışık tutmak adına sürekli akışla çalışan kolon deneylerin yürütülmesi önemlidir. Bu nedenle peristaltik pompa ile 10 mg/L derişiminde karışık metal çözeltisi sabit 5 ml/dk akış hızı ile sisteme yüklenmiş ve metallerin giderim verimleri incelenmiştir. Kolondaki boncuk miktarı ise 10

g'dır. Adsorpsiyon kırılma eğrileri C/C_0 karşılık deney süresi için aşağıda özetlendiği şekilde oluşturulmuştur. Beslenen akımdaki C_0 metal konsantrasyonun çıkışta gözlenmesi ilgili metal için adsorbentın doygunluğu olarak değerlendirilmiştir. Bu değer C/C_0 değerinin 1'e eşit olduğu zamandır. C/C_0 değerinin 0,1 olduğu noktada ise kırılma değeri olarak takip edilmiştir.

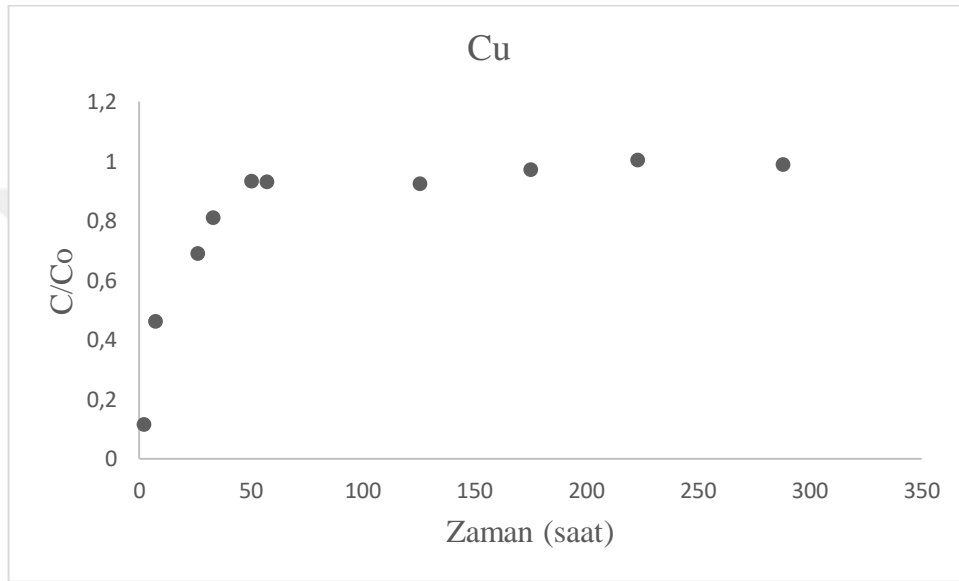
Şekil 4.29'da Pb^{+2} başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/C_0) ile geçen süre arasında çizilen grafik gösterilmiştir. Esasen bu metal için doygunluk sınırına ancak yaklaşmış olup, 288 saat sonra yaklaşık 86 litre su arıtıldığında C/C_0 oranı 0,9 civarındadır. Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu ilk 50 saatlik süreçte hızla artmıştır. Kırılma noktası yaklaşık 7 saatten sonra 0,16 C/C_0 değeri ile gözlenmiş olup 2 litrelik su arıtımı sonucunda ölçülmüştür. Sistemin Pb^{+2} giderimi için çokta etkili olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.29. Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

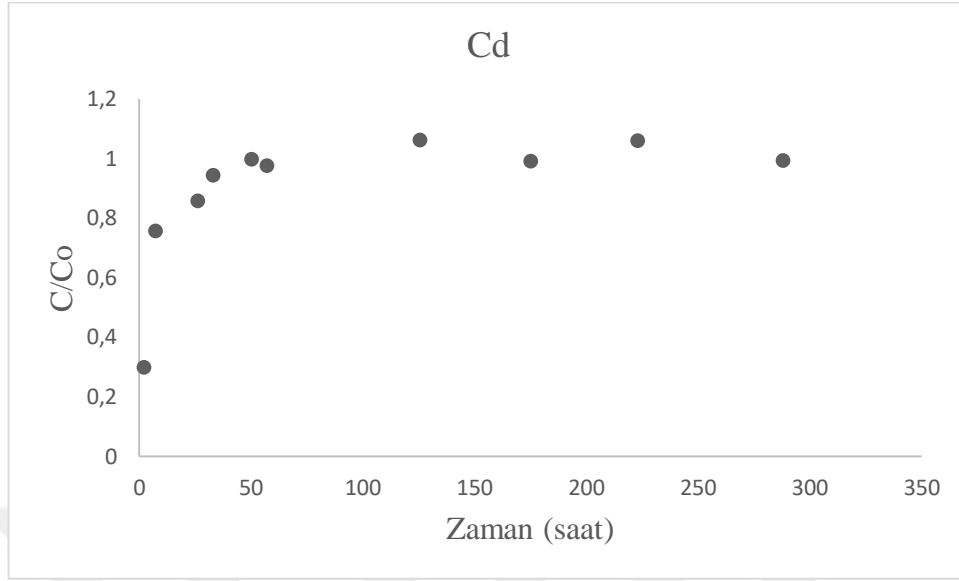
Şekil 4.30'da Cu^{+2} başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/C_0) ile geçen süre arasında çizilen grafik gösterilmektedir.

Cu^{+2} için doygunluk sınırına 175 saatten sonra yaklaşık 52,5 litre su arıtıldığında, C/Co oranı 0,97'dir. Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu ilk 26 saatlik süreçte hızla artmıştır. Kırılma noktası, yaklaşık 2 saatten sonra 0,11 C/Co değeri ile gözlemlenmiş olup 0,6 litre su arıtımı sonucunda gözlemlenmiştir. Kurşuna göre, daha kısa sürede doygunluğa ve kırılma noktasına ulaşmıştır. Buna göre bakır gideriminin kurşuna göre etkinliğinin düşük olduğu söylenebilir.



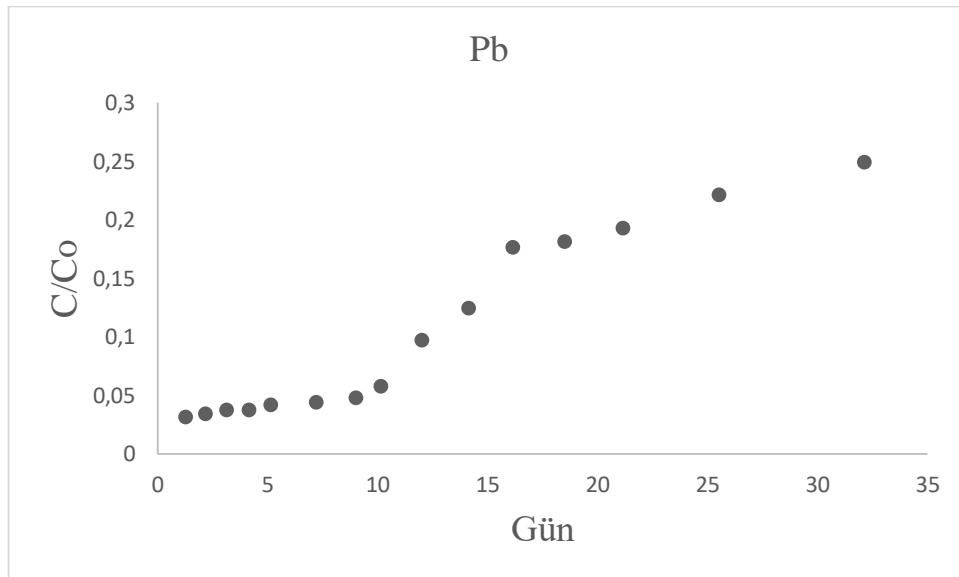
Şekil 4.30. Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5ml/dk) alginat-ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

Şekil 4.31'deki Cd^{+2} başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/Co) ile geçen süre arasında çizilen grafik gösterilmektedir. Cd^{+2} için doygunluk sınırına ilk 125,5 saatlik süreçte yaklaşık 37,6 litre su arıtıldığında C/Co oranı 1 ile ulaşılmıştır. Kadmiyum iyonu için kırılma noktası yaklaşık 125,5 saatten sonra 1,06 C/Co değeri ile gözlemlenmiş olup, 37,6 litre su arıtımı sonucunda gözlemlenmiştir. Kadmiyumda kurşuna göre etkin bir şekilde giderilmediği ve sistemin çokta başarılı olmadığı söylenebilir.



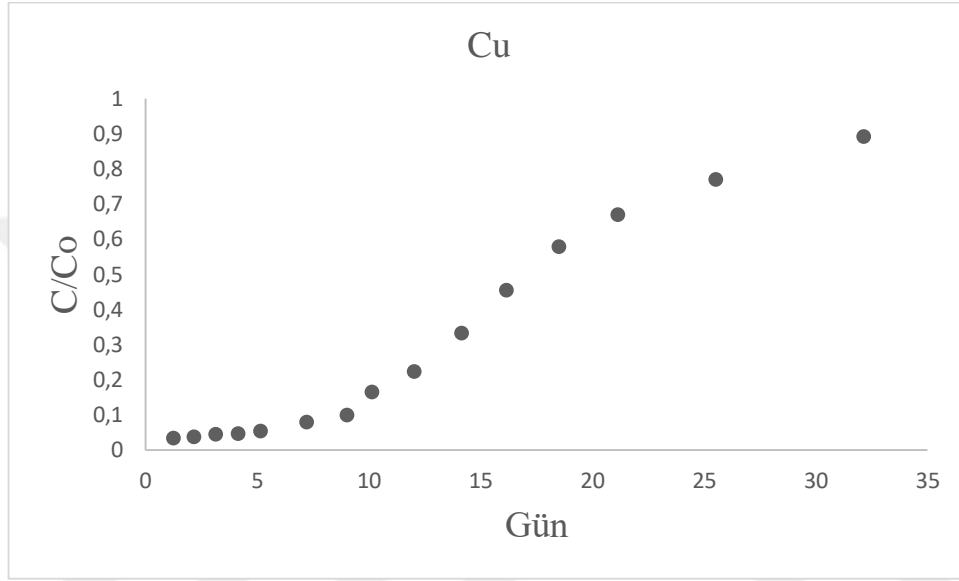
Şekil 4.31. Cd²⁺ ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (5ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

10 g boncuk ve 5 mL akış hızında etkin bir giderim sağlanmadığı için akış hızı 0,5 ml/dk'ya düşürülerek deney tekrarlanmıştır. Şekil 4.32'de Pb²⁺ başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/Co) ile geçen gün arasında çizilen grafik gösterilmiştir. 14 gün sonra yaklaşık 10 litre su arıtıldığında C/Co oranı 0,1'dir. Başka bir deyişle kırılma noktası yaklaşık 14. günden sonra 0,1 C/Co değeri ile gözlemlenmiş olup, 10 litre su arıtımı sonucunda ölçülmüştür. Kurşun için doygunluk sınırına ulaşılmamıştır.



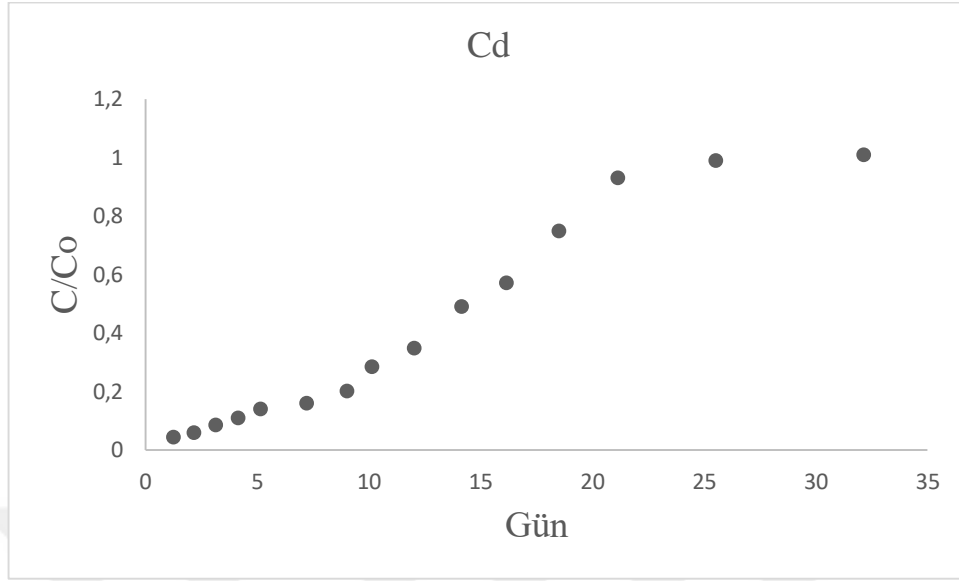
Şekil 4.32. Pb²⁺ ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5/dk) ml alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

Şekil 4.33'teki Cu^{+2} başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı (C/Co) ile geçen gün arasında çizilen grafik gösterilmiştir. Cu^{+2} için doygunluk sınırına 32. günden sonra yaklaşık 23 litre su artıldığında ulaşılmış ve C/Co oranı 0,89 olarak kaydedilmiştir. Kırılma noktası, yaklaşık 10 günden sonra 0,16 C/Co değeri ile gözlemlenmiş olup, 7 litre su arıtımı sonucunda ölçülmüştür. Kurşuna göre, daha kısa sürede doygunluğa ve kırılma noktasına ulaşmıştır. Buna göre bakır gideriminin kurşuna göre etkinliğinin düşük olduğu söylenebilir.



Şekil 4.33. Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5 ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

Şekil 4.34'teki Cd^{+2} başlangıç konsantrasyonunun çıkış konsantrasyonuna oranı C/Co ile geçen gün arasında çizilen grafik gösterilmektedir. Cd^{+2} için doygunluk sınırına 21 günlük süreç ile girilmiş ve yaklaşık 15 litre su arıtıldığında C/Co oranı 0,93'e ulaşılmıştır. Kadmiyum iyonu için kırılma noktası yaklaşık 4. günden sonra 0,11 C/Co değeri ile hesaplanmış olup, 2,97 litre su arıtımı sonucu gözlemlenmiştir. Kadmiyumda kurşuna göre gideriminin verimli olmadığı gözlemlenmiştir.

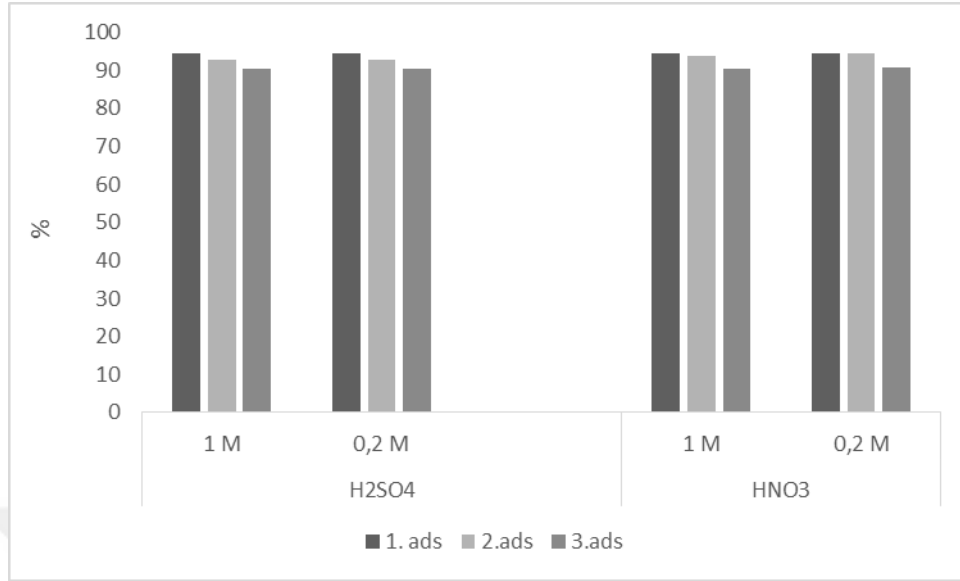


Şekil 4.34. Cd⁺² ağır metal çözeltisinin sürekli sistemde (0,5 ml/dk) alginat-nano ZnO boncukları üzerindeki arıtımı

4.4. Alginat-nano ZnO Boncuklarının Geri Yıkınması

Kompozit alginat boncuklarının ağır metallerin uzaklaştırılması için ekonomik bir alternatif olması, boncukların tuttuğu metallerin kolayca geri yıkınması ve önerilen alginat-nano-metal oksit boncuklarının verimlerini fazla kaybetmeden tekrar tekrar kullanılmasına bağlıdır. Burada gerçekleştirilecek deneylerin 2 ana başlıkta gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Öncelikle belirlenen optimum şartlarda adsorbe edilen metallerin kompozit alginat boncuklarının üzerinden geri yıkınması (desorpsiyon) amaçlanmıştır. Bu amaçla metalle kaplanmış kompozit alginat boncukları önce HNO₃ ve H₂SO₄ asitleri ile 2 farklı konsantrasyonda (1 ve 0,2 M) kesikli sistemde 25° C sıcaklıkta 24 saat 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanarak geri yıkınmıştır. Daha sonra ağır metal gideriminde kullanılarak kaç kez tekrar kullanıma uygun olduğu adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmıştır.

Şekil 4.35'te geri yıkınmanın giderim verimleri gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre, % giderim verimleri hesaplanmıştır. Asit türünün değişmesi belirgin bir fark getirmemekte ve asidik ortamda adsorblanan Pb⁺² kolaylıkla desorpsiyona uğramaktadır. 3 kez adsorpsiyon ile verim %94'ten sadece %90 seviyelerine düşmüştür. 1 M asit ve 0,2 M benzer sonuç verdiği için fazla kimyasal kullanımını engellemek amacıyla 0,2 M daha uygun görülmektedir.



Şekil 4.35. Adsorpsiyonun geri yıkama % giderim verimleri

Benzer literatür çalışmaları incelenecek olursa, Asthana vd. (2016) tarafından Cu^{+2} iyonunu gidermek için glisin ile işlevleştirilmiş manyetik nanopartikülle kapsüllenmiş kalsiyum alginat boncuklarının desorpsiyonu 0,2 M nitrik asit (HNO_3) kullanılarak test edilmiştir. Adsorbentin tekrar kullanılabilirliğinin, ard arda 3 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne kadar verimli olduğu gözlenmiştir. Bee vd. (2011) yaptıkları çalışmada, manyetik nanopartiküllerin kalsiyum alginat boncuklarında kapsüllenmesiyle manyetik adsorban (magsorbent) geliştirmiştir. Magsorbent ve nitrik asit (HNO_3) arasındaki optimum temas süresi olarak 60 dakika belirlenmiş ve 2 molar nitrik asit (HNO_3) kullanılarak aynı boncuklar ile adsorpsiyon beş kez tekrar edilmiştir.

5. TARTIŞMA

Bu tez kapsamında çoklu ağır metal (Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2}) arıtımı için nanomalzeme ile birleştirilerek oluşturulan kompozit alginat boncuklarının kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Öncelikle literatürde az sayıda çalışmada kullanıldığı belirtilen nano Al_2O_3 , ZnO ve ZrO_2 ile oluşturulan boncuklar ile çalışmalara başlanmıştır.

Alginat-nano kompozit boncuklar (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2) ile sentetik atık sudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderim çalışmalarında elde edilen verimler ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (qe) verilen Çizelge 5.1' de verilmektedir. Sonuçlar değerlendirilecek olursa, alginat-nano ZnO boncuğunun tüm metaller için %76 ile %99 arasında ve özellikle bakır için daha iyi giderim verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Alginat-nano ZrO_2 boncuğu %74 ile % 98 arasında, son olarak alginat-nano Al_2O_3 boncuğu %73 ile %98 arasında giderim verimine sahiptir. Genel olarak bakıldığında giderim verimleri birbirlerine yakındır. Nano parçacıklar yüksek yüzey alanına sahip parçacıklardır. Benzer ağır metal giderim oranları seçiciliklerinin düşük ve benzer olması sebebiyle olabilir. Diğer yandan alginat-nano ZnO boncuğu diğerlerine göre biraz daha yüksek verim sağlamıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirilecek olunursa, alginat-nano ZnO boncuğu bakır gideriminde 50 mg/g değeri ile en yüksek, ardından kurşun 49,8 mg/g olarak belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise kadmiyum için 36,4 mg/g olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, İdris vd. (2012) yaptıkları çalışmada manyetik alginat-maghemit nanopartikül boncukları ile Pb^{+2} gideriminde 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda maksimum alım kapasitesi 50 mg/g olarak tespit edilmiş ve %92,5'lik bir giderim verimi sağlamıştır. Wong vd. (2014)'un çalışmasında polivinil alkol (PVA)-alginat boncukları ile Cu^{+2} gideriminde %90 giderim verimi elde ettiği gözlenmektedir. Majidnia ve Fulazzaky 2016, titanyum-PVA-alginat boncukları ile Pb^{+2} giderdiklerinde ise %98'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Bu kapsamda çalışmada kullandığımız alginat-nano ZnO boncukları, alginat-nano ZrO_2 ve alginat-nano Al_2O_3 boncukları ile ilgili literatürde bu konuda çalışma yapılmamıştır. Alginat farklı materyallerle birleştirilmiştir. Elde ettiğimiz giderim verimleri literatürde yapılan çalışmalara göre bir miktar daha yüksektir. Dolayısıyla alginat ve nano parçacıkların birleştirilmesiyle elde edilen boncuklar, ağır metal giderimleri için iyi bir alternatif sunmaktadır.

Alginat ve nano ZnO parçacıkları ile sentetik sudan, Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderim çalışmalarında elde edilen verimler ve adsorpsiyon kapasiteleri (qe) Çizelge 5.2'de gösterilmektedir. Sonuçlar değerlendirilecek olursa, alginat boncuğu Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderim verimleri sırasıyla; %89, %60 ve %56'dır. Tüm metaller içinde aralarında en iyi giderim verimini Pb^{+2} iyonu elde etmiştir. Nano ZnO parçacığının giderim verimleri değerlendirilecek olursa, Pb^{+2} iyonu için %33'lük bir giderim sağlarken, Cu^{+2} ve Cd^{+2} için sırasıyla, %22 ve %12'lik bir giderim sağlamıştır. Nano ZnO parçacığının, alginata göre çok düşük giderim verimi gözlenmiştir. Alginat boncuğu ise nano- ZnO parçacığına göre daha iyi giderim verimi sağlamıştır. Adsorpsiyon kapasitesi değerlendirilecek olursa, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi alginat boncuğu ile Pb^{+2} iyonu için 44,9 mg/g olarak belirlenmiştir.

NanoZnO parçacığının en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise Pb^{+2} için 16,7 mg/g olarak belirlenmiştir. Genel olarak sonuçlara bakıldığında, tek başına alginat ve nanoZnO parçacığının giderim verimi sınırlıdır. Bu yüzden, alginat ve nano-ZnO parçacığı birleştirilerek giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması hedeflenmiştir.

Çizelge 5.1. Alginat-nanokompozit (Al_2O_3 , ZnO, ZrO_2) boncukları ile sentetik atıksudan ağır metal giderimi yüzdeleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır Metaller	Alginat-nanoZnO		Alginat-nanoZrO ₂		Alginat-nanoAl ₂ O ₃	
	Giderim %	qe(mg/g)	Giderim %	qe(mg/g)	Giderim %	qe(mg/g)
Pb ⁺²	99	49,8	98	48,7	98	48,1
Cu ⁺²	93	50,0	84	44,4	79	37,1
Cd ⁺²	76	40,3	74	37,9	73	36,4

Çizelge 5.2. Alginat ve nanoZnO parçacığı ile sentetik atıksudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır Metaller	Alginat		Nano-ZnO parçacığı	
	Giderim %	qe(mg/g)	Giderim %	qe(mg/g)
Pb ⁺²	89	44,9	33	16,7
Cu ⁺²	60	30,9	22	11,3
Cd ⁺²	56	27,1	12	6,5

Adsorbent bileşiminin etkisini tespit etmek için, yapılan deneyler Çizelge 5.3'te gözlenen giderim verimleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri (qe) gösterilmektedir. Çizelgeye bakıldığında üç farklı oran için giderim verimleri birbirine benzerdir. Sadece kadmiyum iyonunun giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi diğerlerine oranla daha düşüktür. Literatüre bakıldığında, Kanakaraju vd. (2017) yaptıkları çalışmada hibrit titanyum oksit/çinko oksit-kalsiyum alginat boncukları oluşturularak Cu⁺² iyonunu gidermek için üç farklı oranda (1:1, 1:2, 2:1) denenmiştir. En iyi sonucun 1:1 oranı olarak seçilmiştir.

Yaptığımız çalışmada alginat-nano ZnO boncuğu 1:0,5 oranı en iyi giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesini sağlamıştır. Bunun sebebi boncuklar içerisine hapsolan çok miktardaki nano parçacığının metal difüzyonunu zorlaştırması sağladığı ve bu nedenle 1:0,5 oranında nano parçacık ile, daha iyi metal iyon taşınımı sağladığı için metal alım veriminin artması olabilir. Özellikle kadmiyum iyonu için fark diğer metallere göre daha belirgindir. Sonuçlardan gözlemlendiği üzere adsorbent kurşun iyonuna olan ilgisi daha yüksek iken bakır ve kadmiyuma biraz daha düşüktür. Örneğin kurşun iyonu her boncuk kompozisyonu için aynı oranda giderilirken kadmiyum giderim oranı %60 ile 76 arasında değişmektedir.

Çizelge 5.3. Farklı (1:0,5, 1:1, 1:2) oranlardaki alginat-nano ZnO boncukların ile sentetik atıksudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır Metaller	Alginat-nanoZnO (1:0.5)		Alginat-nanoZnO (1:1)		Alginat-nanoZnO (1:2)	
	Giderim (%)	qe (mg/g)	Giderim (%)	qe (mg/g)	Giderim (%)	qe (mg/g)
Pb ⁺²	99	49,8	99	49,8	98	48,1
Cu ⁺²	93	50,0	90	46,1	86	43,2
Cd ⁺²	76	40,3	60	34,1	70	33,3

pH değişiminin ağır metal giderimi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan deneye ait, giderim verimleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri (qe) Çizelge 5.4'te gösterilmektedir. pH ağır metal giderimlerinde önemli bir yere sahiptir. Genel olarak kurşun giderimi pH'dan bağımsız olarak yüksektir. Bakır ve kadmiyum için pH düştükçe giderim verimleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Özellikle bu durum kadmiyum için daha belirgindir. Örneğin pH 3'te kadmiyum giderim verimi sadece %67 olup 31,9 mg kadmiyum/g alginat-nano ZnO boncuğuna denk gelmektedir. Dolayısıyla asidik pH değeri alginat için uygun değildir. Madijnia ve İdris (2015) yaptıkları çalışmada maghemit ve titanyum oksit polivinil alkol- alginat boncukları ile Cd⁺² gideriminde pH 7 olana kadar verimin arttığını gözlemişlerdir. pH düşürüldüğünde ise karboksil gruplarında, daha fazla proton (H⁺) olduğundan alginat molekülü için mevcut bağlama alanları azalmaktadır. İlgili çalışmada en iyi pH değeri 6 olarak seçilmiştir. Kuang vd. (2015) ise kalsiyum alginat Ni/Fe bimetallik nanopartikül boncuklar kullanarak Cu⁺² ve klorobenzen gidermek için pH 2 ile 5 arasında çalışmalar yapmıştır. pH 2'den pH 5'e yükseltildiğinde, Cu⁺² giderme oranları artmıştır. Daha yüksek pH'da çözülmeyen metal hidroksit tuzları çökelmiştir. Bu yüzden pH 5'te en iyi giderim verimi sağlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ise diğer çalışmaların sonuçlarına paralel veriler elde edilmiştir. pH 5,5'te en iyi giderim verimi sağlanmıştır.

Tüm metallerin bu değerde giderim oranı %95'ten fazla olup maksimum qe değeri kurşun ve bakır için 48,8 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4. Alginat-nano ZnO boncukları ile sentetik atıksudan pH'ya bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır Metaller	pH 3		pH 4		pH 5		pH 5.5	
	Giderim (%)	qe (mg/g)	Giderim (%)	qe (mg/g)	Giderim (%)	qe (mg/g)	Giderim (%)	qe (mg/g)
Pb ⁺²	97	47,3	98	47,8	99	49,8	99	48,7
Cu ⁺²	87	43,7	90	45,7	93	50,0	96	48,7
Cd ⁺²	67	31,9	70	33,4	76	40,3	96	45,4

Ağır metallerin maksimum alım denge sürelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde, giderimin ilk başlarda hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve sona doğru yavaşladığı belirlenmiştir. 24 saatin sonunda üç metal konsantrasyonu dengeye ulaşmaktadır. Çalışma kapsamında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi yine kurşun için 49,3 mg/g olarak belirlenmiştir. Arkasından da 40 mg/g Cu⁺² takip etmektedir. Cd⁺² ise yukarıdaki deneylerde elde edilen sonuçlar gibi en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Çizelge 5.5'te alginat-nano ZnO boncukları ile Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² ağır metalini içeren sentetik atıksudan yapılan giderimde hesaplanan kinetik sabitleri ve parametreleri gösterilmektedir. Çizelge incelendiğinde kinetik modele uyum gösteren pseudo ikinci derece kinetik modelde, R² değeri 1'e yakındır. Tüm metal iyonları için adsorpsiyonun en iyi uyum sağladığı model, pseudo ikinci derece kinetik model olarak belirlenmiştir. Çizelgede de her iki kinetik modele ait adsorpsiyon hız sabitleri k₁ ve k₂ değerleri verilmiştir. Hesaplanan k₂ değerleri karşılaştırıldığında kurşun iyonunun adsorbent yüzeyine alım hızı diğer metallerden yüksektir. Buna göre ağır metallerin adsorbent tarafından alımında kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğu düşünülebilir (Dağlı ve Akça 2007). Literatürdeki çalışmalar incelenecek olursa, Asthana vd. (2016)'nın yaptıkları çalışmada, kalsiyum alginat-gümüş nanopartikül boncukları kullanılarak Fe⁺² gideriminde en iyi uyum sağlayan model pseudo ikinci derece kinetik olarak belirlenmiş ve R² değerini 0,998 olarak hesaplamıştır. Başka bir çalışmada Bee vd. (2011), magnetik alginat boncukları ile Pb⁺² gideriminin pseudo ikinci derece kinetik modele uyduğunu ve R² değerinin 0,994 olduğunu belirlemişlerdir. Bizim yaptığımız çalışmada elde edilen değerler literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur.

Çizelge 5.5. Alginat-nano ZnO boncukları ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları

Kinetik Modeller		Ağır Metaller	Kinetik Parametreleri	Değer
Pseudo derece model	birinci kinetik	Pb^{+2}	$k_1(1/dk)$	0,026
			R^2	0,9767
		Cu^{+2}	$k_1(1/dk)$	0,016
			R^2	0,9999
		Cd^{+2}	$k_1(1/dk)$	0,023
			R^2	0,9821
Pseudo derece model	ikinci kinetik	Pb^{+2}	$k_2(g/mg.dk)$	0,011
			R^2	0,9998
		Cu^{+2}	$k_2(g/mg.dk)$	0,004
			R^2	0,9936
		Cd^{+2}	$k_2(g/mg.dk)$	0,009
			R^2	0,9909

Başlangıç konsantrasyonu değişiminin ağır metal giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçlarına uygulanan, Freundlich ve Langmuir izoterm grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından, izoterm parametreleri belirlenmiştir. Çizelge 5.6'da elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Çizelge incelendiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 76,3 mg/g kurşun iyonu için elde edilmiştir ve sırasıyla 44,4 mg/g bakır ve 24 mg/g kadmilyum takip etmektedir. Deneyde hesaplanan Pb^{+2} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 72,1 mg/g iken, Cu^{+2} için elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 40,4 mg/g ve son olarak Cd^{+2} için elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 20,7 mg/g'dır. Langmuir için hesaplanan q_e ile deneyde elde edilen değerler, görüldüğü üzere birbirine yakın değerlerdir. Yani modelin tahmini oranın yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Çalışmada izotermelere uygunluğunu gösteren korelasyon katsayısı Langmuir izotermine daha yüksek olduğundan kimyasal adsorpsiyon ile ifade edilir. Yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorpladığı ve adsorbanın homojen yüzeyine uygulanmaktadır (Asthana vd. 2016).

Adsorpsiyonun elverişliliği R_L sabiti ile hesaplanır. $R_L > 1$ elverişli olmayan, $R_L = 1$ ise linear, $R_L = 0$ tersinmezdir. Bu sabit değer 0 ile 1 arasında olması durumunda adsorpsiyonun elverişliliği sağlanmış olur. R_L sabiti hesabına ait eşitlik (2.2)' de gösterilmektedir. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimine ilişkin R_L sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 5.7'de gösterilmektedir. Hesaplanan tüm değerlerin 0 ile 1 arasında olmasından dolayı, alginat-nano ZnO boncukları ile Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyonu elverişli bir adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.8'de literatür çalışmalarında Langmuir izotermine ait q_{max} değerleri karşılaştırılmaktadır. q_{max} değerleri incelendiğinde yapılan çalışmalarda 50 ile 240 mg/g arasında değişmektedir. Bu çalışmadaki adsorpsiyon kapasitesinde Pb^{+2} bu değerler arasında yer alırken, Cu^{+2} ve Cd^{+2} adsorpsiyon kapasitesi bu değerlere kıyasla düşük kalmaktadır. Diğer yandan bu çalışmada tek metal değil çoklu metal içeren sentetik atıksu kullanılmıştır. Dolayısıyla adsorbentten aktif birimlerinin metallerin ilgisine göre dolduracağı ve tek bir metale göre daha düşük q_{max} değerlerinin sağlanacağı olasıdır. Literatürde bizim çalışmamıza benzer şekilde yaptıkları çalışmada çoğunlukla Langmuir izotermin uygun olduğu belirlenmiştir. Freundlich izotermindeki korelasyon katsayıları Langmuir izotermine göre daha düşük seyrettiği için çalışma kapsamında Langmuir izotermi kullanılmıştır.

Çizelge 5.6. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Adsorplanan Madde	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	n	K_F (L/g)	R^2
Pb⁺²	76,33	8,12	0,989	3,46	19,39	0,911
Cu⁺²	44,44	2,72	0,997	3,41	9,74	0,853
Cd⁺²	24,03	0,771	0,998	3,15	4,06	0,987

Çizelge 5.7. Langmuir izoterm sabiti R_L (dağılma sabiti) değerlerinin karşılaştırılması

Ağır Metaller	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	R_L Dağılma Sabiti
Pb^{+2}	50	0,00245
	100	0,00123
	150	0,00082
	200	0,00061
	250	0,00049
Cu^{+2}	50	0,00729
	100	0,00366
	150	0,00244
	200	0,00183
	250	0,00146
Cd^{+2}	50	0,02528
	100	0,01280
	150	0,00857
	200	0,00644
	250	0,00516

Çizelge 5.8. Langmuir izotermi q_{max} değerlerinin literatürle karşılaştırılması

Kullanılan Adsorbent	Giderilen Metal	q_e (mg/g)	Kaynak
Manyetik alginat-maghemit nanopartikül	Pb^{+2}	50	İdris vd. 2012
Glisin ile işlevleştirilmiş manyetik nanopartikül-alginat	Cu^{+2}	120	Asthana vd. 2016
Nano-HAP-alginat	Cu^{+2}	60,98	Guo vd. 2017
Kalsiyum alginat-gümüş nanopartikül	Fe^{+2}	236,4	Asthana vd. 2016
Nano-CuO granülleri-alginat	Pb^{+2}	55,2	Ahmadi vd. 2012
Ferro manyetik nanopartikül-kalsiyum alginat	Cu^{+2}	111,1	Germonas vd. 2017
Alginat-nano ZnO boncukları	Pb^{+2}	76,3	Tez Çalışması 2019
	Cu^{+2}	44,4	
	Cd^{+2}	24	

Alginat-nano ZnO boncukları ile sentetik atık sudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimi kesikli sistemde irdedikten sonra kolon kullanılarak sürekli adsorpsiyon uygulanmıştır. Bu deneyde elde edilenler sonucunda, q_{total} (maksimum kolon kapasitesi), m_{total} (kolana gönderilen toplam kirletici miktarı), %R ve q_{eq} (kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbant miktarı) göre hesaplanmış ve Çizelge 5.9'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 10 mg/L'de Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} başlangıç konsantrasyonları için 864 mg ağır metal cam kolona 5 ml/dakika sabit akışta verilmiştir. 10 mg/L'de q_{total} değeri 229,15 mg Pb^{+2} tutulduğunu gösterirken giderim verimi %26,5 olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, Cu^{+2} için q_{total} değeri 51 mg ve verimi %0,09 olarak hesaplanmıştır. Kurşun giderim verimi dahi çok az olarak gözlenirken bakır iyonunda giderim yok denecek kadar azdır. Son olarak Cd^{+2} iyonu incelenecek olursa, q_{total} değeri 30,5 ve verimi %0,08'dir. q_{total} değerleri kıyaslanacak olursa, Pb^{+2} en iyi verimi sağlamış, Cu^{+2} ve Cd^{+2} ise q_{total} değerleri birbirine yakın ama Pb^{+2} 'ye göre düşük bir verim sağlamıştır. 10 mg/L' de kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbent miktarı (q_{eq}) değerleri kıyaslanacak olursa, Pb^{+2} için 22,9 mg/g, Cu^{+2} için bu değer 5,1 mg/g iken Cd^{+2} içinde 3 mg/g'dır. q_{eq} değeri ile q_{total} değeri benzer eğilim göstermektedir.

Hem giderim verimleri hem de birim adsorbent başına metal alımları oldukça düşüktür. Sonuç olarak 10 g adsorbentin ve 5 ml/dakika akış hızının uygulandığı sürekli akış sisteminin uygun bir ağır metal uzaklaştırması yapmakta başarısız olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.9. Alginat-nano ZnO boncuklarının sürekli sistemde (5 ml/dk) ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Metal Konsantrasyonu(mg/L)	Ağır metal	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	%R	q_{eq} (mg/g)
10	Pb ⁺²	864	229,15	26,5	22,9
	Cu ⁺²	864	51	0,09	5,1
	Cd ⁺²	864	30,5	0,08	3

10 g adsorbentin ve 5 ml/dakika akış hızının uygulandığı sürekli akış sisteminin ağır metal uzaklaştırılmasında başarısız olduğu için, sentetik atıksu 0,5 ml/dakika sabit akışta verilmiştir. Çizelge 5.10'da 10 g adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, 10 mg/L'de Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² başlangıç konsantrasyonları için 231,3 mg ağır metal cam kolona 0,5 ml/dakika sabit akışta verilmiştir. 10 mg/L'de q_{total} değeri 198,56 mg Pb⁺² tutulduğunu gösterirken giderim verimi %86 olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, Cu⁺² için q_{total} değeri 124 mg ve verimi %54 olarak hesaplanmıştır. Kurşunun giderim verimi, bakır iyonun giderim verimine göre daha iyidir. Son olarak Cd⁺² iyonu incelenecek olursa q_{total} değeri 105 mg ve verimi %45'dir. q_{total} değerleri kıyaslanacak olursa, Pb⁺² en iyi verimi sağlamış, Cu⁺² ve Cd⁺² ise q_{total} değerleri Pb⁺²'ye göre düşük bir verim sağlanmıştır. 10 mg/L'de kolonda dengede uzaklaştırılan adsorbent miktarı (q_{eq}) değerleri kıyaslanacak olursa, Pb⁺² için 19,8 mg/g, Cu⁺² için bu değer 12,4 mg/g iken Cd⁺² içinde 10,5 mg/g'dır. q_{eq} değeri ile q_{total} değeri benzer eğilim göstermektedir. Sonuç olarak, 10 g adsorbentin ve 0,5 ml/dakika akış hızının uygulandığı sürekli akış sisteminin ağır metal uzaklaştırılması yapmakta başarılı olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.10. Alginat-nano ZnO boncuklarının sürekli sistemde (0,5 ml/dk) ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Metal Konsantrasyonu(mg/L)	Ağır metal	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	%R	q_{eq} (mg/g)
10	Pb ⁺²	231,3	198,5	86	19,8
	Cu ⁺²	231,3	124	54	12,4
	Cd ⁺²	231,3	105	45	10,5

6. SONUÇLAR

İlgili tez kapsamında alginat-nano kompozit (ZnO, ZrO₂, Al₂O₃) boncukları kullanılarak sentetik atıksudan Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺² ağır metallerinin hem kesikli hem de sürekli sistemde giderilmesi amaçlanmaktadır. Çalışma boyunca elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Karakterizasyon kapsamında yapılan SEM analizlerinde adsorpsiyon işlemi öncesi alginat-nano ZnO boncuklarında, nano ZnO parçacığının pürüzsüz yüzeyi alginat ile birleştirilmesi sonucunda pürüzlü bir yüzey halini almıştır. Nano ZnO, alginata tutunduğu ve birleşmenin başarılı olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon işlem sonrası SEM görüntülerinde ise, bu pürüzlülüğün daha da arttığı gözlenmiştir.
- BET analizi sonuçlarında, nano ZnO parçacığının tek başına alginattan çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Öte yandan alginat-nano ZnO boncuklarının yüzey alanının, alginat boncuklarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Alginat-nano kompozit boncukların sentetik sudan Pb⁺², Cu⁺², Cd⁺² ağır metalini gideriminde, alginat-nano ZnO boncuğu en iyi giderimi sağlamıştır.
- Tek başına alginat ve nano ZnO parçacığı düşük giderim verimi ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu yüzden, alginat ve nano ZnO parçacığı birleştirilerek giderim verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri arttırılmıştır.
- Adsorbent bileşiminin giderme etkisinin belirlenmesi için üç farklı orandaki (1:0,5, 1:1, 1:2) alginat-nano ZnO boncukları ile elde edilen sonuçlar, alginat-nano ZnO boncuğu 1:0,5 oranındaki gideriminin veriminin diğer oranlara göre daha verimli olduğunu göstermiştir.
- pH değişiminin giderime etkisinin değerlendirilmesi üzerine yapılan deneylerde pH 3, pH 4, pH 5 ve pH 5,5 değerlerinde elde edilen sonuçlar da pH 5,5' de en iyi giderim verimini sağlanmıştır.

- Kinetik çalışmalarında giderim ilk 8 saatte hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Pb^{+2} daha kısa sürede dengeye gelirken, Cu^{+2} ve Cd^{+2} 24 saatte dengeye ulaşmıştır. Tüm metaller için kinetik dereceleri pseudo ikinci dereceye uygun olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyona hakim mekanizma kimyasal adsorpsiyondur.
- Yapılan izoterm hesaplamalarında, Langmuir ve Freunlich için korelasyon katsayıları, Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalleri için hesaplanmış ve Langmuir izoterminin korelasyon katsayısı 1'e daha yakın olduğu için uyumlu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} metalleri için sırasıyla, 76,3 mg/g, 44,4 mg/g ve 24 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Adsorpsiyonun elverişliliğinin belirlenmesi kapsamında hesaplanan R_L sabiti 0-1 arasında bulunmuştur. Alginat-nano ZnO boncukları ile ağır metal adsorpsiyonun elverişli olduğu belirlenmiştir.
- Alginat-nano ZnO boncuklarının geri yıkanması için HNO_3 ve H_2SO_4 asitleri kullanılmıştır. Asit türünün değişmesiyle belirgin bir fark görülmemekte ve asidik ortamda adsorblanan Pb^{+2} kolaylıkla desorpsiyona uğramaktadır. 3. Kez adsorpsiyon verimi %90 olarak belirlenmiştir.
- Alginat-nano ZnO boncuklarının sürekli sistemde ağır metal giderim sonuçları değerlendirilecek olursa, 10 g adsorbent ve sentetik atıksuyun akış hızının 5 ml/dakika da düşük giderim sağlarken, 10 g adsorbent ve 0,5 ml/dakika olduğu durumda (örneğin kurşun için % 86) en iyi giderim verimleri elde edilmiştir.

Çalışmanın sonuçlarından alginat-nano ZnO boncuklarının atıksudan Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} giderimi için etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. Doğal bir materyal olan alginat ve çinko oksit nanopartikül ile elde edilen boncuklar günümüzde kullanılan adsorbanlara alternatif olarak değerlendirilecektir.

7. KAYNAKLAR

- Abdelnaeim, M.Y., El Sherif, I.Y., Attia, A.A., Fathy, N.A., El Shahat, M.F. 2016. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II). *International Journal of Mineral Processing*, 157: 80-88.
- Abdolali, A., Guo, W., Ngo, H., Chen, S., Nguyen, N. ve Tung, K. 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*, 160: 57-66.
- Afroze, S., Sen, T.K. ve Ang, M. 2015. Agricultural solid wastes in aqueous phase dye adsorption: A review. In C.N. Foster (Ed), *Agricultural wastes characteristics, typed and management*, Vol1, pp.169-214. New York: NOVA.
- Ahmadi, S.J., Sadjadi, S. ve Hosseinpour, M. 2012. Adsorption behavior of toxic metal ions on nano-structured CuO Granules. *Separation Science and Technology*. 47 (7): 1063-1069.
- Aitken, R.J., Chaudhry, M.Q. Boxall, A.B., Hull, M. 2006. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. *Occup Med (Chic III)* 56: 300-306.
- Akpor, O.B., Ohiobor, G.O., Olaolu, T.D., 2014. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: Sources, effect and remediation. *Advances in Bioscience Bioengineering*, 2 (4): 37-43.
- Ali, H. 2010. Biodegradation of synthetic dyes- a review. *Water, Air & Soil Pollution*, 213 (1): 251-273.
- Anonim1: <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017:EN:PDF> [Son erişim tarihi : 09.11.2019].
- Anonim2: <https://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&MevzuatIlski=0&sourceXmlSearch=> [Son erişim tarihi: 09.11.2019]
- Araç, E. 2014. Sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 109s.
- Argun, M.E. 2007. Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanılarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 159.
- Ariffin, N., Abdullah, M.M.A.B., Mohd Arif Zainol, M.R.R., Murshed, M.F., Zain, H., Faris, M.A., Bayuaji, R., 2017. Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer. *MATEC Web Conferences*, 97: 01023.

- Asthana, A., Verma, R., Singh, Md., Susan, A.B.H., Adhikari, R., 2016a. Silver nanoparticle entrapped calcium-alginate beads for Fe (II) removal via adsorption . *Macromolekular Symposia*, 366: 42-51.
- Asthana, A., Verma, R., Singh, A.K., Susan, A.B.H. 2016b. Glycine functionalized magnetic nanoparticle entrapped calcium alginate beads: A promising adsorbent for Removal of Cu(II) ions . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 1985-1995.
- Asztemborska, M., Steborowski, R., Kowalska, J., Bystrzejewska-Piotrowska, G. 2015. Accumulation of aluminium by plants exposed to nano and microsized particles of Al₂O₃. *International Journal of Environmental Research*, 9(1): 109-116.
- Ayoub, G.M., Semerjian, L., Acra, A., El Fadel, M. ve Koopman, B. 2001. Heavy metal removal by coagulation with seawater liquid bittern. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 127: 196-202.
- Aziz, H.A., Adlan, M.N., Ariffin, K.S. 2008. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone. *Bioresource Technology*, 99: 1578–1583.
- Babel, S., Kurniawan, T.A. 2003. Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview. In: Proceedings of the First International Symposium on Southeast Asian Water Environment, Bangkok, Thailand, October 24-25, pp. 433–440.
- Bakr, A.S.A., Moustafa, Y.M., Motewea, E.A., Yehia, M.M., Khalil, M.M.H. 2015. Removal of ferrous ions from their aqueous solutions onto NiFe₂O₄-alginate composite beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3: 1486-1496.
- Bakar, C., Baba, A. 2009. Metaller ve İnsan Sağlığı: Yirminci Yüzyıldan Bugüne ve Geleceğe Miras Kalan Çevre Sağlığı Sorunu. 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim-1 Kasım, Ürgüp Belediyesi Kültür Merkezi, Ürgüp/Nevşehir.
- Baldwin, D.R., Marshall, W.J. 1999. Heavy metal poisoning and its laboratory investigation. *Annals of Clinical Biochemistry*, 36 (3) : 267–300.
- Bansal, R.C. ve Goyal, M. 2010. Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Press.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 361–377.
- Baruth, E.E. 2005. Water Treatment Plant Desing, McGraw-Hill.
- Baxter, J.B., Aydil, E.S. 2005. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 86 (5): 53114-53116.

- Bee, A., Talbot, D., Abramson, S., Dupuis, V. 2011. Magnetic alginate beads for Pb (II) ions removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362: 486-492.
- Bruggen, B. ve Vandecasteele, C. 2003. Removal of pollutants from surface water and ground water by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122: 435-445.
- Bystrzejewka-Piotrowka, G., Golimowski, J., Urban, P.L. 2009. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 29(9): 2587-2595.
- Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K. 2008. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148 :702-712.
- Cable, C.G. 2009. Sodium alginate. In Handbook of Pharmaceutical Excipients, pp. 622-624, Pharmaceutical Press, London, UK, 6th edition.
- Dağlı, S., Akça, L. 2007. Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, İTÜ dergisi e mühendislik, 17, 51-59.
- Demirbaş, E., Kobya, M., Oncel, S., Sencan, S. 2002. Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 84 (1): 291-293.
- Demirci, R. 2012. Manyetik kompozit malzeme hazırlanması ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 73s.
- Elimelech, M., O'Melia, C.R. 1990. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environmental Science & Technology*, 24 : 1528-1536.
- Erdem, M.M. 2010. Elektrokimyasal DNA sensörü için nanomalzemelere dayalı elektrot materyallerinin geliştirilmesi ve uygulamaları. Doktora tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 112s.
- Erdinç, N. 2008. Thioridazine hidroklorür'ün yüzey aktif madde içeren çözeltilerde aktif kömür üzerinde adsorpsiyonu. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 201s.
- Esmaceli, A., Beni, A.A. 2015. Novel membrane reactor design for heavy-metal removal by alginate nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26 : 122-128.
- Fathy, A. 2013. Investigation on microstructure and properties of Cu-ZrO₂ nanocomposites synthesized by in situ processing. *Materials Letters*, 213: 95-99.

- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92 :407–418.
- Germanos, S., Youssef, S., Abboud, M., Farah, W., Lescop, B., Rioual, S. 2017. Diffusion and agglomeration of iron oxide nanoparticles in magnetic calcium alginate beads initiated by copper sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 3727-3733.
- Giri, S., Ghosh, D., Das, C.K. 2013. Growth of vertically aligned tunable polyaniline on graphene/ZrO₂ nanocomposites for supercapacitor energy-storage application. *Advanced Functional Materials*, 24(9): 1312-1324.
- Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P.N., Anil, S. 2017. Removal of the heavy metal ion chromium (VI) using chitosan and alginate nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104: 1459-1468.
- Gong, J., Chen, L., Zeng, G., Long, F., Deng, J., Niu, Q., He, X. 2012. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. *Journal Environmental Science*, 24 (7) :1165-1173.
- Guo, J., Han, Y., Wickramaratne, M.N. 2017. Influence of alginate fixation on the adsorption capacity of hydroxyapatite nanocrystals to Cu⁺² ions. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Chemistry and Engineering Aspects*.
- Hartmann, N.B., Von der Karmen, F., Hofmann, T. 2010. Algal testing of titanium dioxide nanoparticles-testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability. *Toxicology*, 269: 190-197.
- Harvey, P.J., Handley, H.K., Taylor, M.P. 2015. Identification of the sources of metal (lead) contamination in drinking waters in north-eastern Tasmania using lead isotopic compositions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 12276–12288.
- Hu, Z.H., Omer, A.M., Ouang, X.K., Y.U, D. 2018. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108: 149-157.
- Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal Hazard Mater*, 211-212 (1): 317-331.

- Idris, A., Ismail, N.S.M., Hassan, N., Misran, E., Ngomsik, A.F., 2012. Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb (II) removal in aqueous solution, *Journal Industrial and Engineering Chemistry*, 18: 1582–1589.
- Jayalakshmi, R., Jeyanthi, J. 2019. Simultaneous removal of binary dye from textile effluent using cobalt ferrite-alginate nanocomposite: performance and mechanism. *Microchemical Journal*, 145: 791-800.
- Jiao, C., Xiong, J., Tao, J., Xu, S., Zhang, D., Lin, H., Chen, Y. 2016. Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 83: 133-141.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metallurji Dergisi*, 136.Sayı.
- Kamalı Uğur A. 1999. Samsun-Ordu kıyı seridinde deniz kirliliğinin incelenmesi ve kirlilik birikiminin midye örneğinde araştırılması, Yüksek lisans tezi, , Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 64s.
- Kanakaraju, D., Ravichandar, S., Lim, Y.C. 2017. Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. *Journal of Environmental Sciences*, 55: 214-223.
- Karkeh-Abadi, F., Saber-Samandari, S., Saber-Samandari, S. 2016. The impact of functionalized CNT in the network of sodium alginate-beads nanocomposite beads on the removal of Co (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 312: 224-233.
- Kartal, L. 2013. İndüktif enerji kaynaklı ultrasonik sprej piroliz sistemde nano-metal, nano-metal oksit ve nano-metal/metal oksit karışık tozları üretimi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 91s.
- Karthikeyan, K.G., Elliott, H.A., Cannon, F.S. 1996. Enhanced metal removal from wastewater by coagulant addition. In: Proceedings of 50 th Purdue Industrial Waste Conference 50: 259-267.
- Khan, M.A., Jung, W., Kwon, O.H., Jung, Y.M., Paeng, K.J., Cho, S.Y., Jeon, B.H., 2014. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (6): 4353-4362.
- Kratochvil, D. Ve Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16 (7): 291-300.

- Ku, Y., Jung, I.L. 2001. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research*, 35: 135–142.
- Kuang, Y., Du, J., Zhou, R., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. 2015. Calcium alginate encapsulated Ni/Fe nanoparticles beads for simultaneous removal of Cu (II) and monochlorobenzene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 447: 85-91.
- Kumar, R., Chawla, J. 2014. Removal of cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: A review. *Water Quality Exposure and Health*, 5: 215-226.
- Kurniawan, A.T., Chan, G.Y.S., Lo, W.H. ve Babel, S. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118: 83-98.
- Langergren, S. 1898. About the teory of so-called adsorption of substances. *Kungliga Sven Vetenskapsakademiens Handlingar Band*, 24 (1): 1-39.
- Landis, W.G., Ho Yu, M., 1999. Environmental Toxicology, impacts of chemicals upon ecological systems, Second Edition, Chapter-8 Heavy Metals, Lewis Publishers, CRC Pres LLC.
- Lee, K.Y. ve Mooney, D.J. 2012. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37: 106-126.
- Li, L., Fan ,M., Brown, R.C., Leeuwen, J.V., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P., 2006a. Synthesis, properties and enviromental applicaties of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Enviromental Science and Technology*, 36: 405-431
- Li, X., Qi, Y., Li, Y., Zhang, Y., He, X., Wang, Y. 2013. Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium (VI) and their effective removal for Pb²⁺ in aqueous solutions by using a batch and continuous systems. *Bioresource Technology*, 142: 611-619.
- Liangbin, L., Fang, Y., Vreeker, R. ve Appelqvist, I. 2007. Reexamining the egg-box model in calcium-alginate gels with x-ray diffraction. *Biomacromolecules*, 8: 464-468.
- Licko, I. 2004. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts. *Water Science & Technology*, 36: 103-110.
- Lv, X., Jiang, G., Xue, X., Wu, D., Sheng, T., Sun, C., Xu, X. 2013. Fe⁰-Fe₃O₄ nanocomposites embedded polyvinyl alcohol/sodium alginate beads for chromium (VI) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 748-758.

- Lv, X., Zhang, Y., Fu, W., Cao, J., Zhang, J., Ma, H., Jiang, G. 2017. Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56: 633-643.
- Majidnia, Z., Idris, A. 2015. Combination of maghemite and titanium oxide nanoparticles in polyvinyl alcohol-alginate encapsulated beads for cadmium ions removal. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32 (6): 1094-1100.
- Majidnia, Z., Idris, A. 2016. Synergistic effect of maghemite and titania nanoparticles in PVA-alginate encapsulated beads for photocatalytic reduction of Pb (II). *Chemical Engineering Communications*, 203 (4): 425-434.
- Malkoç, E. ve Nuhoglu, Y. 2006. Palamut Meşesi (*Quercus Ithaburensis*) Atığı ile Sabit Yataklı Kolonda Cr(VI) Biyosorpsiyonu. *Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt:8, Sayı:2s. 31-45 Mayıs 2006.
- Maute, M.S., Elimelech, M. 2008. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 42 (16): pp. 5843-5859.
- McCabe, W.L., Smith, J.C. ve Harriott, P. 1993. Unit operations of chemical engineering. New York: McGraw-Hill.
- McHugh, D.J. 2003. A guide to the seaweed industry. FAO Fisheries Technical Paper FAO, 441: 39-47.
- McKay, G., Guendi, M.E. ve Nassar, M. 1997. Adsorption model for the removal of acids dyes from effluent by bagasse pith using a simplified isotherm. *Adsorption Science and Technology*, 15 (10): 737-752.
- Mehta, S.K., Gaur, J.P. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25: 113-152.
- Mirbagherp, S.A., Hosseini, S.N. 2004. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, 171: 85-93.
- Misra, S.P., Dubey, S.S., Tiwari, D. 2004. Rapid and efficient removal of Hg (II) by hydrous manganese and tin oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279 (1): 61-67.
- Mohammed, A.S., Kapri, A., Goel, R., 2011. Biomanagement of metal-contaminated soils Chapter-20 In: Khan, M., Zaidi, A., Goel, R., Musarrat, J. (Eds.), Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies. Springer, Dordrecht, pp. 1-28.
- Mokhena, T.C., Jacobs, N.V., Luyt, A.S. 2017. Electrospun alginate nanofibres as potential bio-sorption agent of heavy metals in water treatment. *Express Polymer Letters*, 11: 652-663.

- Ngomsik, A.F., BEE, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., 2005. Magnetic nano and micro-particles for metal removal and environmental applications: A review. *Comptes Rendus Chimie*, 8 (6-7): 963-970.
- Oladipo, A.A., Gazi, M. 2016. Uptake of Ni²⁺ and rhodamine B by nano-hydroxyapatite/alginate composite beads: batch and continuous-flow systems. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98 (2): 189-203.
- Ozaki, H., Sharma, K. ve Saktaywin, W. 2002. Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for seperating heavy metal: effect of interference parameters. *Desalination*, 144: 287-294.
- Özkök, T. 2008. Ağır metallerin fosfonik asit bazlı bileşiklerle gideriminin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 73s.
- Philipse, A.P., Nechifor, A.M., Pathmamanoharan, C. 1994. Isotropic and birefringent dispersions of surface modified silica rods with a boehmite-needle core. *Langmuir*, 10 (12): 4451-4458.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3): 70-80.
- Rainbow, P.S., 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.31: pp.183-192.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.
- Roccaro, P., Sgro, I.M., Vagliasindi, F.G.A., 2013. Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment protection: Treatment processes and costs. *Chemical Engineering Transactions*, 32: 505–510.
- Sablani, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushi, R. ve Wilf, M. 2001. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review. *Desalination*, 141: 269-289.
- Sachan, K.N., Pushkar, S., Jha, A. ve Bhattacharya, A. 2009. Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery. *Journal of Pharmacy Research*, Vol 2, 8 pp: 1191-1199.
- Salem, H.M., Eweida, E.A., Farag, A., 2000. Heavy Metals in Drinking Water and Their Environmental Impact on Human Health. ICEHM2000, 542-556.

- Shabani, A.M.H., Dadfarnia, S., Dehghani, Z. 2009. On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium. *Talanta*, 79 (4): 1066-1070.
- Shaheen, S.M., Derbalah, A.S., Moghanm, F.S. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by zeolite in competitive sorption system. *International Journal Environmental Science Development*, 3 (4): 362–367.
- Shammas, N.K. 2004. Coagulation and flocculation, *Physicochemical Treatment Processes*, 3:103-140.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M. ve Sahore, V. 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, 183 (1-4): 151-195.
- Sharma , Y.C., Srivastava , V., Singh , V.K., Kaul, S.N. & Weng, C.H. 2009. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 30: 6: 583 – 609.
- Sheela, T., Nayaka, Ya., Viswanatha, R., Basavanna S., Venkatesha, T.G. 2012. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technology*, 217 : 163-170.
- Site, A.D. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference data*, 30: 187-439.
- Song, J., Zhou, J., Wang, Z.L. 2006. Piezoelectric nanogenerators for self powered nanodevices. *Nano Lett* 6 (8): 1656-1662.
- Soni, A., Tiwari, A., Bajpai, A.K. 2014. Removal of malachite green from aqueous solution using nano-iron oxide-loaded alginate microsphere: Batch and column studies. *Research on Chemical Intermediates*, 40: 913-930.
- Su, Q., Pan, B.C., Wan, S.L., Zang, W.M., Lv, L. 2010. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium and zinc ions from water. *Journal Colloid Interface Science*, 349 (2): 607-612.
- Sun, Z., Zhang, X., Na, Liu, Z., Han, B., An, G. 2006. Synthesis of ZrO₂-carbon nanotube composites and their applications as chemiluminescent sensor material for ethanol. *Journal of Physical Chemistry*, 110(27): 13410-13414.
- Tan, W.S., Ting, A.S.Y., 2012. Efficacy and reusability of alginate-immobilized live and heat-inactivated *Trichoderma asperellum* cells for Cu (II) removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 123: 290–295.

- Tan, W.S., Ting, A.S.Y. 2014. Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu (II) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 160: 115-118.
- Taylan, Z.S., Böke Özkoç, H. 2007. Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların bio kullanılabilirliği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (2): 17-33.
- Tecan, F. 2008. Aljinat/kil biyopolimer nanokompozit filmlerin eldesi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 65s.
- Wan, M.W., Kan, C.C., Rogel, B.D., Dalida, M.L.P. 2010. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, 80: 891-899.
- Wang, L.K., Fahey, E.M. ve Wu, Z.C. 2004. Dissolved air flotation. *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, New Jersey.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F. 2017. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar, supported zero-valent iron nanocomposite: batch and continuous Flow tests. *Journal of Hazardous Materials*, 322: 172-181.
- Wang, X., Guo, Y., Yang, L., Han, M., Zhao, J., Cheng, X. 2012. Nanomaterials sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2: 2-7.
- Weber, W.J., Morris, J.C. 1963. Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon. *Journal Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering*, 89 (1): 53-61.
- Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Jones, K.L. 2009. Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk and ecological implications of nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 43: 6458-6462.
- Wong, E.T., Chan, K.H., Irfan, M., Idris, A. ve Misran, E. 2015. Enhanced removal of Cu (II) by photocatalytic reduction using maghemite PVA-alginate separable beads: kinetic and equilibrium studies. *Separation Science and Technology*, 50 (4): 487-494.
- Woodberry, P., Stevens, G., Northcott, K., Snape, I. ve Stark, S. 2007. Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metal contaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica, *Cold Regional Science and Technology*, 48: 105-117.

- Xi, J., Tang, X. 2004. Nanocomposite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) and solid süper acid for lithium polymer battery. *Chemical Physics Letters*, 393: 271-276.
- Yi, G.C., Yatsui, T., Ohtsu, M. 2011. ZnO nanorods and their heterostructures for electrical and optical nanodevice applications. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1 (1): 1,12: 335-374.
- Yu, K., Ho, J., McCandlish, E., Buckley, B., Patel, R., Li, Z., Shapley, N.C. 2013. Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 425: 31-41.
- Zactiti, E.M., Kieckbush, T. 2006. Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: Effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree. *Journal of Food Engineering*, 77: 462-467.
- Zebel, T. 1984. Flotation in water treatment. The Basis of Flotation, Martinus Nijhoff Publishers, Hague.
- Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., Zhang, Q., 2011. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2-3): 381-394.

ÖZGEÇMİŞ

TUĞBA NUR ÇEVİK
tugbacevik07@hotmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2017-2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Antalya
Lisans 2012-2016	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

- 1- Çevik, T.N., Kıvılcımdan Moral,Ç. (2019). Ağır metallerin alginat-nano kompozit boncukları ile giderimi: pH ve adsorbent bileşiminin etkisi. UBAK 6. Uluslar arası Bilimsel Araştırma Kongresi (Sözlü Sunum ve Tam Metin).
- 2- Çevik, T.N., Moral Ç., Erdem A. (2019). Evaluation of Adsorption Kinetics for the Removal of Mixed Heavy Metals by Alginate – Nano Composite Beads, 5th International Conference on Engineering and Natural Science, Prague, 12 – 16 June 2019, pp. 48.