

**HİDROKSİAPATİT/JELATİN HİDROJELLERİYLE
ATIK SULARDAN KURŞUN(II)'NİN GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

FEYZA ÜNEL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
ARALIK – 2014**

**HİDROKSİAPATİT/JELATİN HİDROJELLERİYLE ATIK
SULARDAN KURŞUN (II)'NİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

FEYZA ÜNEL

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Halil KUMBUR**

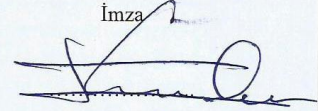
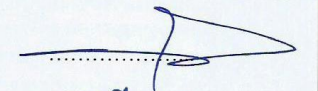
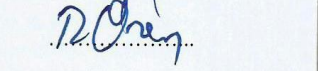
**MERSİN
ARALIK – 2014**

Feyza ÜNEL tarafından Prof. Dr. Halil KUMBUR danışmanlığında hazırlanan “Hidroksiapatit/Jelatin Hidrojelleriyle Atık Sulardan Kurşun(II)’nin Gideriminin Araştırılması ” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Halil KUMBUR

Prof. Dr. Savaş ŞENER

Doç. Dr. Recep ÖZEN

İmza




Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23./01./2015 tarih ve 2015/02/...36..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü


Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

HİDROKSİAPATİT/ JELATİN HİDROJELLERİYLE ATIK SULARDAN KURŞUN (II)'NİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

FEYZA ÜNEL

ÖZ

Kurşun; akü imalatı, kablo izolasyonu, radyasyon yalıtımları, benzin katkı maddesi gibi birçok alanda kullanılan oldukça toksik bir ağır metaldir. Hava, su ve toprak yoluyla çevreye yayılan kurşun bileşiklerinin gideriminde iyon değişimi, çöktürme, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyon gibi birçok metod uygulanmaktadır. Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi kullanılarak hidroksiapatit/jelatin (HAp/Jel) kompozit hidrojelleri ile kurşun içeren sentetik atık su numunelerinden kurşun (II) giderimi üzerine çalışılmıştır. Gluteraldehitin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (m/m) oranlarında hidroksiapatit/jelatin kompozit hidrojelleri hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen kompozit hidrojellerin; FTIR spektroskopisi ile bileşimindeki fonksiyonel grupları, BET analizi ile yüzey alanları, SEM analizi ile yüzey mikroyapıları tayin edilmiştir. Yüzey alanı en büyük olan kompozit hidrojeller ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda maksimum kurşun (II) giderimi 80 mg/g olarak bulunmuştur. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb²⁺ gideriminin gerçekleştirildiği, yapılan SEM-EDS analizi ile doğrulanmıştır. İzoterm çalışmalarının sonucuna göre adsorpsiyon prosesi Langmuir izotermine uyum sağlamaktadır. Termodinamik parametreler (ΔG , ΔH and ΔS) kurşun (II)'nin HAp/Jel kompozit hidrojellerine adsorpsiyonunun 25-55 °C'de spontane ve endotermik olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda atık sulardan kurşun (II) gideriminde kullanılabilir yeni bir adsorbent olan HAp/Jel kompozit hidrojelleri elde edilmiş ve bu alanda daha önce yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Atık Su, Kurşun, Hidroksiapatit/Jelatin Kompozit Hidrojelleri

Danışman: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

INVESTIGATION OF LEAD (II) REMOVAL FROM WASTE WATERS BY HYDROXYAPATITE/GELATIN HYDROGELS

Feyza ÜNEL

ABSTRACT

Lead is a highly toxic heavy metal which is used in many fields as battery manufacturing, cable isolation, insulation of radiation, gasoline additive etc. There are several methods like ion exchange, precipitation, electrochemical methods and adsorption for removal of lead compounds emitted environment via air, water and soil. In this study, adsorption method was used. Removal of lead (II) by hydroxyapatite/gelatin (HAp/Gel) composite hydrogels from synthetic waste water samples that contains lead ions were studied. HAp/Gel composite hydrogels in which glutaraldehyde is used as crosslinker were prepared in 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (w/w) proportions and characterization studies were performed. Functional groups of composite hydrogels were characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, surface areas were characterized by using BET analysis, the surface microstructures of composite hydrogels were analyzed by Scanning Electron Microscope. Adsorption studies were performed with the composite hydrogel which has the largest surface area. At the end of adsorption studies maximum removal of lead (II) was determined 80 mg/g. The removal of lead (II) by HAp/Gel composite hydrogels was confirmed by SEM-EDS analysis. According to the results of isotherm studies adsorption process is well described by Langmuir isotherm. The thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) indicated that the adsorption of lead (II) on HAp/Gel composite hydrogels were spontaneous and endothermic at 25-55°C. As a result of this study, HAp/Gel composite hydrogels were obtained as a new adsorbent which can be used for the removal of lead (II) ions from waste waters and it is thought to contribute to the studies which have been made in this field before.

Key Words: Adsorption, Waste Water, Lead, Hydroxyapatite/Gelatin Composite Hydrogels

Advisor: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Department of Environmental Engineering, University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgisini ve desteğini esirgemeyen, özverisi ve titizliği ile çalışmalarına katkı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Halil KUMBUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çok değerli hocalarım Prof. Dr. Savaş ŞENER'e, Prof. Dr. Ayla ÖZER'e, Doç. Dr. Recep ÖZEN'e, Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI'ya, Yrd. Doç. Dr. H. Duygu ÖZSOY'a ve Yrd. Doç. Dr. Aydeniz DEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım sırasında beni bilgileriyle aydınlatan Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye ve bölümdeki diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca tecrübelerini benimle paylaşan ve bana yol gösteren sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Gamze Koyuncu TÜRKAY'a, Arş. Gör. Ezgi ARIKAN'a, Arş. Gör. Hasan ATEŞ'e, Arş. Gör. Görkem DOĞAROĞLU'na; desteklerini hissettiren ve hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Gamze AYHAN'a, Ece EROL'a ve Doğa AKTAŞ'a ayrıca yardımlarını esirgemeyen Erdoğan TÜRKER'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarına sağladığı katkılardan dolayı Yüksek Kimyager, Neşe YOLTAY'a ve Uzman Özge GÖKMEN'e, Arş. Gör. Didem DEMİR'e, Uzman Aynur GÜRBÜZ'e, Uzman Cihan GEÇGEL'e ve Uzman Tuncay İNCE'ye teşekkür ederim.

Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına ve proje kapsamındaki desteklerinden dolayı BAP yetkililerine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, eğitim hayatıma oldukça önem veren, beni hiç yalnız bırakmayan canım AİLEME teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. AĞIR METALLER.....	4
2.1.1. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	4
2.1.2. Kurşun.....	14
2.2. POLİMERLER.....	20
2.2.1. Hidrojeller.....	20
2.2.1.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	20
2.2.1.2. Hidrojellerin kullanım alanları.....	22
2.3. KOMPOZİTLER.....	23
2.3.1. Hidroksiapatit/Jelatin Kompozit Hidrojelleri.....	23
2.3.1.1. Hidroksiapatit.....	24
2.3.1.2. Jelatin.....	27
2.3.1.3. Gluteraldehit.....	30
2.3.2. Jelatinin Gluteraldehit ile Çapraz Bağlanma Mekanizması.....	31
2.4. ADSORPSİYON.....	32
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri.....	33
2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	34
2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	34
2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	35
2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	35
2.4.2.1. Adsorbentin özellikleri.....	36
2.4.2.2. Sıcaklık.....	36
2.4.2.3. pH.....	36
2.4.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü.....	36
2.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	37
2.5.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	37
2.5.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	39
2.6. ADSORPSİYON MEKANİZMASI.....	40

2.7. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ.....	41
2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	48
3.1. MATERYAL	48
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
3.1.1.1. Jelatin	48
3.1.1.2. Hidroksiapatit.....	48
3.1.1.3. Gluteraldehit.....	48
3.1.1.4. Kurşun (II) nitrat	48
3.1.1.5. Nitrik asit.....	48
3.1.1.6. Potasyum hidroksit.....	48
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	49
3.2. YÖNTEM.....	49
3.2.1. HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin Hazırlanması	49
3.2.2. 1:4 (m/m) HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin % Şişme Değerlerinin Hesaplanması	53
3.2.3. HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin Karakterizasyonu	53
3.2.3.1. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların tayini (FTIR Analizi).....	53
3.2.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu(SEM) analizi	54
3.2.3.3. Enerji dağılımlı X ışınları (EDS) analizi	55
3.2.3.4. Brunauer- Emmett-Teller (BET) analizi	55
3.2.4. Kurşun (II) Gideriminde Kullanılacak Adsorbentlerin Belirlenmesi.....	55
3.2.5. Deneylede Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması.....	56
3.2.5.1. Kurşun (II) nitrat çözeltilerinin hazırlanması.....	56
3.2.5.2. Potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin hazırlanması	56
3.2.5.3. Nitrik asit (HNO ₃) çözeltisinin hazırlanması	56
3.2.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	56
3.2.7. Kurşun (II) Tayini	57
3.2.8. Kurşun (II)'nin Adsorpsiyonla Giderimine Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi	57
3.2.8.1. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi	57
3.2.8.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisinin belirlenmesi	58
3.2.8.3. Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi	59
3.2.8.4. Karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi	60
3.2.8.5. Başlangıç kurşun (II) derişiminin etkisinin belirlenmesi.....	60
3.2.8.6. Adsorbent derişiminin etkisinin belirlenmesi	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	62

4.1. HAP/JELATİN KOMPOZİT HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	62
4.1.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları	62
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları	65
4.1.3. BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları.....	67
4.1.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analiz Sonuçları.....	67
4.1.5. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % Şişme Değerleri.....	69
4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI SONUÇLARI	70
4.2.1. Kurşun (II) Standart Eğrisinin Çıkarılması	70
4.2.2. Temas Süresinin Etkisi.....	70
4.2.3. pH'nin Etkisi	72
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi	74
4.2.5. Başlangıç Pb ²⁺ Derişiminin Etkisi	76
4.2.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi.....	77
4.2.7. Karıştırma Hızının Etkisi	79
4.3. ADSORPSİYON İZOTERMİNİN BELİRLENMESİ.....	81
4.4. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ.....	84
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	86
5.1. SONUÇLAR	86
5.2. ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Ekosisteme karışan toksik ağır metal kaynakları.....	5
Çizelge 2.2. Kurşun elementinin atomik özellikleri.....	14
Çizelge 2.3. Kurşun elementinin fiziksel özellikleri.....	15
Çizelge 2.4. Organik ve inorganik kurşun formları	16
Çizelge 2.5. Endüstriyel atık sulardaki kurşun seviyeleri	17
Çizelge 2.6. Sanayi atık sularının alıcı ortama kurşun deşarj standartları	19
Çizelge 2.7. Polimerik hidrojellerin sınıflandırılması.....	21
Çizelge 2.8. HAp'ın fiziksel ve kimyasal özellikleri	25
Çizelge 2.9. Kollajen ve farklı jelatin tiplerinin amminoasit içeriği	28
Çizelge 2.10. Adsorpsiyon işleminde kullanılan bazı adsorbentler	33
Çizelge 2.11. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	35
Çizelge 4.1. Farklı bileşimlerdeki HAp/Jel kompozit hidrojellerinin BET yüzey alanları	67
Çizelge 4.2. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin kütleli değişimleri ve ortalama % şişme değerleri (%Ş)	69
Çizelge 4.3. Temas süresi-adsorpsiyon ilişkisi	71
Çizelge 4.4. pH-adsorpsiyon ilişkisi	72
Çizelge 4.5. Sıcaklık- adsorpsiyon ilişkisi	74
Çizelge 4.6. Başlangıç derişimi- adsorpsiyon ilişkisi	76
Çizelge 4.7. Adsorbent derişimi- adsorpsiyon ilişkisi	78
Çizelge 4.8. Karıştırma hızı-adsorpsiyon ilişkisi	79
Çizelge 4.9. En yüksek giderimin gerçekleştiği koşullardaki Ca ²⁺ derişimi.....	81
Çizelge 4.10. Pb ²⁺ gideriminin sabitlendiği temas süresindeki denge verileri	82
Çizelge 4.11. HAp/Jel kompozit hidrojeli ile Pb ²⁺ giderimine ait Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	83
Çizelge 4.12. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb ²⁺ adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	85
Çizelge 5.1. HAp/Jel kompozit hidrojeli ile en yüksek giderimin elde edildiği değerler	89
Çizelge 5.2. Daha önce yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen maksimum Pb ²⁺ giderim miktarları.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları	6
Şekil 2.2. Ağır metallerin periyodik tablodaki yeri.....	7
Şekil 2.3. Hidrojellerin kullanım alanları.....	22
Şekil 2.4. HAp'ın moleküler yapısı.....	24
Şekil 2.5. Hidroksiapatit (toz halde)	24
Şekil 2.6. Jelatinin moleküler yapısından bir birim	29
Şekil 2.7. Gluteraldehitin kimyasal yapısı	30
Şekil 2.8. Jelatinin gluteraldehit ile çapraz bağlanma reaksiyonu	31
Şekil 2.9. Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi.....	39
Şekil 2.10. Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi	40
Şekil 3.1. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin hazırlanma aşamaları-I	51
Şekil 3.2. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin hazırlanma aşamaları-II	52
Şekil 3.3. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % şişme testlerinin yapılışı	53
Şekil 3.4. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)	54
Şekil 3.5. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	54
Şekil 3.6. BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı.....	55
Şekil 3.7. Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği	58
Şekil 3.8. Başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği	59
Şekil 3.9. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği	59
Şekil 3.10. Karıştırma hızının adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği	60
Şekil 3.11. Başlangıç kurşun (II) derişiminin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği	61
Şekil 3.12. Adsorbent derişiminin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği	61
Şekil 4.1. HAp'ın FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.2. Jelatinin FTIR spektrumu	63
Şekil 4.3. 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin FTIR spektrumu.....	64
Şekil 4.4. HAp/jelatin kompozit hidrojellerinin SEM görüntüleri	65
Şekil 4.5. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojelinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.6. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin SEM-EDS mikrografığı	67
Şekil 4.7. Pb ²⁺ adsorplanmış 1:4 (m/m) HAp/jelatin kompozit hidrojelinin SEM-EDS mikrografığı	68
Şekil 4.8. Pb(NO ₃) ₂ standart çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi	70
Şekil 4.9. HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb ²⁺ miktarına temas süresinin etkisi	71
Şekil 4.10. Farklı pH'lerde HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb ²⁺ miktarı	73
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb ²⁺ miktarı.....	75
Şekil 4.12. Farklı başlangıç metal derişimlerinde HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb ²⁺ miktarı	76
Şekil 4.13. Farklı adsorbent derişimlerinde HAp/jelatin kompozit hidrojelinin	

birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarı	78
Şekil 4.14. Farklı karıştırma hızlarında HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarı	80
Şekil 4.15. Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_{den}) ile adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Pb^{2+} derişimi (C_{den}) arasındaki ilişki	82
Şekil 4.16. HAp/Jel kompozit hidrojeli ile Pb^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi .	82
Şekil 4.17. HAp/Jel kompozit hidrojeli ile Pb^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi	83
Şekil 4.18. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} adsorpsiyonu için 25, 45, 55°C'deki $1/T$ 'ye karşılık $\ln Kc$ grafiği	84



SİMGELER ve KISALTMALAR

qden	Dengede birim adsorbent kütlelerinde adsorplanan metal iyonu miktarı
cden	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi
Kf	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi sabiti
n	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu sabiti
b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (Langmuir sabiti)
R ²	Korelasyon katsayısı
C ₀	Başlangıç metal iyonu derişimi
dak	Dakika
m	Adsorbentin çözeltideki derişimi
m/V	Kütle/hacim
m/m	Kütle/kütle
% Ş	% Şişme değeri
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi
BET	Brunauer–Emmett–Teller
SEM	Taramalı elektron Mikroskobu
HAp	Hidroksiapatit
nHAp	Nano hidroksiapatit
Jel	Jelatin
SKKY	Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği
TEM	Geçirimli elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
BBD	Box -Benghen Modeli
MEA	Metoksietilakrilamid
PMEA	Poli Metoksietilakrilamid
KPS	Potasyumpersülfat
TEMED	Tetrametiletilediamin
ECH	Epiklorohidrin
TPP	Tripolifosfat
PHEMA	Polihidroksietilmetakrilat
Ala	Alanin
Gly	Glisin
Pro	Prolin
Arg	Arjinin
Hyp	Hidroksiprolin

1. GİRİŞ

Yer altında ve yer üstünde bulunan, çevresel açıdan oldukça önemli olan su, kirliliğe en çok maruz kalan maddedir. Sulardaki temel kirleticilerden olan ağır metal katyonlarının (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) oluşturduğu bileşikler biyobozunur olmadıklarından ötürü canlı varlıklarda birikme eğilimindedirler [Al-Degs vd., 2003].

Ağır metal katyonları çoğunlukla yer kabuğunda mineral olarak oksijenli bileşikleri halinde (CdO , PbCO_3 , PbCrO_4 , FeCrO_4) ya da toprak erozyonu ve volkanik aktivite sonucu sülfürlü bileşikleri halinde (CdS , CdSO_4 , PbS , PbSO_4) bulunurlar. Son yıllarda insanların yoğun aktiviteleri sonucu ağır metal kirliliği önemli ölçüde artmıştır. Kimya, tekstil, maden ve deri endüstrileri, metalurji (demirli, demirsiz), elektrokaplama, petrol rafinasyonu, fosil yakıtlar, atık yakma prosesleri vb. sonucu ağır metal bileşikleri; baca gazları, atık su ya da atık şeklinde çevreye yayılmaktadır. Cd, Cr ve Pb iyonları havada (aşınmış partiküller olarak), suda (iyonik formda, iyi arıtılmamış atık sular ya da kirlenmiş topraklardan taşınarak) ve toprakta (toprak partiküllerine adsorbe olarak) farklı kombinasyonlar halinde bulunmaktadır. Ağır metallere maruziyet; solunum (kirli hava, sigara kullanımı, çalışma ortamı maruziyeti), sindirim (su ve kontamine yiyecek) ve deri yoluyla (kirlenmiş toprağa ya da ağır metal bileşiklerine temas ederek) olabilmektedir. Çok az miktarlarda besleyici olan Cr^{3+} ve Zn^{2+} hariç ağır metal katyonları insanlara, hayvanlara ve bitkilere karşı toksiktir [Abadin vd., 2007].

Biyolojik olarak bozunmadıklarından ötürü ağır metal bileşikleri genellikle organizmalarda birikerek çeşitli hastalıklara ve bozukluklara sebep olmaktadır. Toprak ve sularda bulunan ağır metal bileşiklerinin düşük dozları bile insanlar, hayvanlar ve bitkiler için tehdit oluşturabilmektedir [Googerdchian vd., 2012].

Kurşun bileşikleri çevreyi tehdit eden en yaygın kirlilik kaynaklarından. Kurşun bileşikleri; metal sanayi (metal hazırlama ve işleme, galvanizleme; iletken plaka, akü, batarya, pil imalatı, sırlama, metal taşlama, zımparalama, laklama, boyama, metal şekillendirme ve demir-çelik üretimi), maden sanayi (kurşun ve çinko rafinasyonu, seramik ve topraktan çanak çömlek yapımı), cam sanayi, petrol sanayi

(hidrokarbon üretimi), makine sanayi (seri makine imalatı, elektrik makineleri ve teçhizatı imalatı, yedek parça üretimi) atık suları ve taşıt üretimi yapan fabrikaların atık suları ile çevreye yayılmaktadır [Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (SKKY), 2004].

Kurşunun metal oksitleri ve tuzları atmosferde yağmur ile yıkanarak yeryüzüne düşmektedir. Böylelikle birçok akarsu, nehir ve gölde kurşun bileşiklerinden kaynaklanan kirlilik görülmektedir [Şölener vd., 2008].

Kurşun bileşiklerine maruziyet sonucunda; iştahsızlık, sindirim bozuklukları, kansızlık, çarpıntı, sinir sistemi bozuklukları, kısırlık, kanser ve ölüm görülebilmektedir [Dündar ve Aslan, 2005].

Kimyasal çöktürme ve filtrasyon, kimyasal indirgenme-yükseltgenme, elektrokimyasal arıtım, ters osmoz, çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi ve buharlaştırmayı içeren geleneksel arıtma yöntemleri sulu çözeltilerden kurşun (II)'nin gideriminde kullanılan yöntemler olmasına rağmen yüksek maliyetleri, uygulanabilme zorluğu, tam olarak metal giderimi yapamaması, düşük seçiciliği, yüksek enerji gereksinimi ve atık çamur oluşturması bu yöntemlerin bazı dezavantajlarındandır. Bazı tehlikeli atıklardan kurşun (II) gideriminde kullanılan adsorpsiyon tekniği; düşük maliyeti, yüksek verimi ve kolay uygulanabilmesi açısından tercih edilmektedir [Şölener vd., 2008].

Adsorpsiyona dayalı tekniklerde adsorbent olarak aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atık maddeler ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler kullanılmaktadır [Sarkar vd., 1996].

Doğal kil mineralleri polimerik materyaller ile modifiye edilerek ağır metal giderim kapasiteleri geliştirilebilmektedir. Bu şekildeki adsorbentlere kil-polimer kompozitleri denilmekte ve nakliyede, inşaatta, elektronik ürünler vb. alanlarda kullanılmaktadır. Kompoziti oluşturan maddelerin ayrı ayrı ulaşamayacağı sertliğe ve güce sahip kombinasyonlar oluşturulabilmektedir. Düşük maliyeti ve yüksek giderim

verimlerinden ötürü adsorpsiyon için oldukça iyi birer adsorbent olarak tercih edilmektedirler [Şölener vd., 2008].

Bu çalışmada endüstriyel atık sularda yüksek derişimde bulunan ve çevre için oldukça toksik olan kurşun (II)'nin (Pb^{2+}), hidroksiapatit/jelatin (HAp/Jel) kompozit hidrojelleri ile giderimi incelenmiştir.

Hidroksiapatit (HAp) genellikle toz halde kullanılmakta bu da sulu ortamdaki uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bu tez çalışmasında HAp'ı belirli bir formda tutabilmek için doğal bir polimer olan jelatin ile kompozit hidrojel hazırlanmış, elde edilen kompozit hidrojin karakterizasyonu yapılmıştır. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile fonksiyonel grupları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey mikroyapıları, Enerji Dağılımlı X Işınları Analizi (EDS) ile elementel yapı analizi, BET cihazı ile yüzey alanları incelenmiştir. En büyük yüzey alanına sahip olan kompozit hidrojel seçilerek atık sulardan Pb^{2+} gideriminde kullanılmıştır. pH, sıcaklık, başlangıç Pb^{2+} derişimi, karıştırma hızı ve adsorbent dozunun adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda Pb^{2+} gideriminde; HAp/kitosan, nHAp/aljinat HAp/magnetit, kil/poli(metoksietil)akrilamid, HAp/poliakrilamid, poliakrilamid-bentonit-zeolit, polivinilalkol/jelatin bilyeleri vb. kompozit hidrojeller kullanılmıştır [Gupta, vd., 2012; Googerdchian vd., 2012; Dong vd., 2010; Şölener vd., 2008; Jang vd., 2008; Ulusoy ve Şimşek, 2005, Hui vd., 2014].

Bu tez çalışmasında HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile atık sulardan Pb^{2+} 'nin giderimi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmanın özgünlüğü, daha çok doku mühendisliğinde kullanılan ve kriyojelasyon yöntemiyle hazırlanan HAp/Jel kompozit hidrojellerinin farklı bir şekilde hazırlanarak Pb^{2+} gideriminde ilk defa kullanılacak olmasıdır. Dolayısıyla yapılan tez çalışmasının bu hali ile bu alandaki çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. AĞIR METALLER

Ağır metaller; fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ün üzerinde olan, düşük derişimlerde bile oldukça toksik olabilirken [kadmiyum (Cd), krom (Cr^{+6} formu), civa (Hg) ve kurşun (Pb)] bazılarının eser miktarı [bakır (Cu), krom (Cr^{+3} formu), demir (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), çinko (Zn) ve nikel (Ni)] canlılar için gerekli olan metallerdir.

Genel olarak çevre kirliliğine neden olan tüm zehirli metaller ağır metal olarak adlandırılabilir. Metallerin ekolojik sisteme olan etkilerinden bahsederken periyodik çizelgede yer aldıkları grubun ele alınması biyolojik etkileri açısından daha anlamlı olmaktadır [Kahvecioğlu vd., 2004].

Bakır (Cu), civa (Hg), çinko (Zn), demir (Fe), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), krom (Cr), kurşun (Pb), mangan (Mn), nikel (Ni), selenyum (Se) en çok bilinen ağır metallerdir [Yaşar, 2009].

Sanayileşmeyle beraber insanın yaşadığı çevrede toksik ağır metal bileşiklerine maruziyeti artış göstermiştir. Sanayileşmenin sonucunda kirlenen topraklarda yetişen bitkisel ve hayvansal kaynaklı gıdaların alımı, denizlerin gün geçtikçe kirlenmesi, geri dönüşümlü kullanılan malzemeler ve yakıtların emisyonundan insanoğlu olumsuz etkilenmiştir. Ağır metal bileşikleri biyobozunur olmadıklarından ötürü insanlarda ve canlılarda birikme eğilimindedirler. Bu birikim biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyon şeklinde gerçekleşmektedir. Biyoakümülyasyon çevrede bulunan ağır metal bileşiklerinin canlılarda zaman içerisinde birikmesi, biyomagnifikasyon ise bu ağır metal bileşiklerinin besin zincirindeki küçük canlılardan büyük canlılara doğru artarak birikmesi olarak tanımlanmaktadır [Özkan vd., 2014].

2.1.1. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini endüstriyel kaynaklı atık suların deşarj sonrası su, hava ve toprakta meydana getirdiği kirlilik oluşturmaktadır.

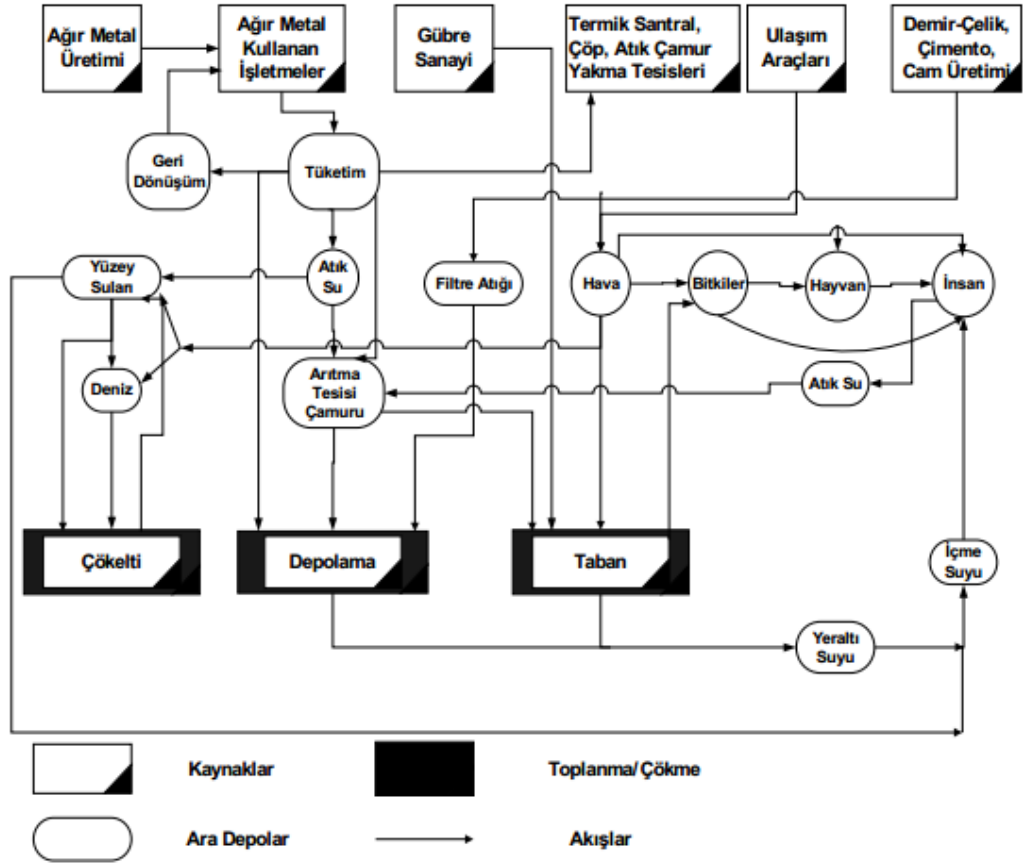
Ağır metal iyonları çevreye farklı endüstriyel kaynaklardan yayılmaktadır. Çizelge 2.1'de ağır metal iyonları ve yayıldıkları endüstri kolu verilmektedir.

Çizelge 2.1. Ekosisteme Karışan Toksik Ağır Metal Kaynakları [Yaşar, 2009].

Biyosferdeki Partikül ve Dumanlar	- Taşıtlar (Cd, Pb, Mo,) - Fosil Yakıtlar (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, V, U, Pb, Sr, Zn, Ti) - Şehir ve Fabrika (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V)
Endüstri	- Plastikler (Co, Cr, Cd, Hg) - Tekstil (Zn, Al, Ti, Sn) - Ağaç İşletmeciliği (Cu, Cr, As) - Rafineri (Pb, Ni, Cr) - Ev aletleri üretimi (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb)
Metal ve Maden Sanayi	- Demir ve Çelik Endüstrisi (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd) - Metal İşletmeciliği (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Pb, As) - Metallerin Eritilmesi (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se)
Tarım	- Sulama (Cd, Pb, Zn) - Kimyasal ve Hayvansal Gübreler (As, Cd, Cu, Mn, Zn, U, V) - Kireçler (As, Pb) - Metal Aşınması (Fe, Pb, Zn)
Atıklar	- Lağım (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, V, Pb, Zn) - Kazma ve Delmeler (As, Cd, Fe, Pb) - Küller (Cu, Pb)

Ağır metal iyonlarını içeren bir ortamın havasını tenefüs ederek, bu iyonların bulaşmış olduğu herhangi bir maddeyi ya da besini ağızdan doğrudan alarak ve ağır metal iyonları ile kontamine olmuş bir yüzeye temas ederek deriden emilim yoluyla ağır metal iyonları vücudumuza girebilmektedir [Hasret, 2010].

Ağır metal iyonları su kaynaklarına endüstriyel atık sulardan, bu atık sular ile kirlenmiş toprağın asit yağmurları ile yıkanarak bileşiminde bulunan ağır metal bileşiklerini çözmesiyle ve çözülmüş halde bulunan ağır metal iyonlarının nehir, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçmektedirler [Kahvecioğlu vd., 2004]. Şekil 2.1'de ağır metal iyonlarının doğaya yayınımları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Duffus ve Worth, 1996; Rether,2002)

Bazı ağır metal iyonlarının eser miktarı bitkiler için gereklidir. Mo, Mn, Ni, Zn gibi ağır metallerin iyonları yüksek yapılı bitkiler için faydalı ve gerekli mikrobeseindir. Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları bitkilerin büyümesinde ve gelişmesinde önemli görevi olan enzimlerin kofaktör kısmında bulunurlar. Ağır metal iyonları bitkilerin dokularında birikerek onların büyüme proseslerine etki ederler. Bitkilerin klorofil sentezi, nükleik asit yapısı, enzim aktivitesi, fotosentezi ve çimlenmesi gibi proseslerini etkileyerek bu proseslerin değişmesine sebep olurlar [Zengin ve Munzuroğlu, 2004; Yaşar, 2009].

Şekil 2.2'de ağır metallerin periyodik tablodaki yeri verilmiştir.

PERİYODİK TABLO

1 IA 11A																	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 9	10 VIII 10	11 IB 11	12 IIB 12	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [208.982]	85 At Astatine 209.987	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown
			57 La Lanthanum 138.906	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.966	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
			89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]
			Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Semimetal	Nonmetal	Basic Metal	Halogen	Noble Gas	Lanthanide	Actinide					
<small>© 2013 Todd Helmenstine chemistry.about.com sciencenotes.org</small>																	

Şekil 2.2. Ağır metallerin periyodik tablodaki yeri [<http://environmentalchemistry.com>, 21.10.2014]

Cıva (Hg); endüstride termometrelerde (metalik olarak ya da organik ve inorganik cıva bileşikleri olarak), bazı metallerin üretim proseslerinde, diş dolgularında (cıva amalgam şeklinde), laboratuvar çalışmalarında, ilaç, boya ve kağıt sanayisinde kullanılmaktadır [Habashi, 1997; Bingham vd., 2001].

Cıva, kağıt hamur ve kağıt endüstrisinde beyazlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kağıt fabrikaları atık suları fazla miktarda cıva iyonları içermektedir. Cıva ayrıca plastik endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır [Özkan vd., 2014].

Cıva iyonları yer kabuğunda ortalama 0.08 ppm civarında bulunurken deniz suyunda 3×10^{-5} ppm civarında bulunmaktadır. Ayrıca havada 0.005 – 0.06 ng/m³; bitkilerde 0.001 – 0.3 µg/g (genelde < 0.01 µg/g) seviyelerinde cıva iyonları bulunmaktadır [Habashi, 1997; Güven vd., 2004].

Cıvanın karbon atomu ile birleşmesi sonucu en toksik form olan organik cıva oluşur. Özellikle metil cıva en toksik olan cıva bileşiğidir ve kirlenmiş sulardaki planktonlarca oluşturulur. Bunlarla beslenen balıklarda birikir ve bu balıkların yenmesi ile de insanda toksisite yapabilir [Özkan vd., 2014].

Cıva buharı, solunum yolu ile alındığı zaman akciğerde birikir ve akciğer kanserine neden olabilir. Alkali cıva bileşikleri, kararlı ve yüksek derecede toksiktirler. Vücuda alındıklarında dokularda birikebilmektedir. Dolayısıyla hücre parçalanması ve kromozomal bozukluklara sebebiyet verebilmektedir. Metalik cıva, deniz sedimantasyonlarında anaerobik şartlarda *Clostridium*, *Chlearium* bakterileri yardımıyla metil ve dimetil türevlerine dönüşerek balık ölümlerine neden olmaktadır [Vernet, 1991; Adriano, 2001; Filiz, 2007].

Krom (Cr) yeryüzünde en sık bulunan elementler arasında 7. sıradadır. Toprağın ana yapısında 0,3 ile 10000 mg/kg arasında krom bulunabileceği belirtilmektedir. Krom bileşikleri; tarımsal atıklardan (gübre-pestisit), metal işleme-

kaplama, deri tabaklama, boya üretimi yapan ve krom bileşikleri üreten tesislerin atık suları yoluyla sucul ortama ulaşmaktadır [Özsoy, 2007].

Krom sucul ortamlarda Cr^{3+} ve Cr^{6+} formunda bulunabilmektedir. Kromun +6 değerlikli formu +3 değerlikli formundan 100-1000 kat daha toksik olduğu belirtilmiştir [Özsoy, 2007].

Krom iyonları; deri, akciğer, yağ ve kas dokularında birikir. Oral yolla alınan krom tuzları; bulantı, kusma, mide ülserine sebep olurken merkezi sinir sisteminde de ciddi hasarlara neden olmaktadır. İçme sularında belirlenen sınırı aştığı zaman deri rahatsızlıklarına ve karaciğerde fonksiyon bozukluklarına sebep olmaktadır. Deniz canlılarında birikimi az iken iri deniz yosunlarının fotosentez yapma kabiliyetlerini % 50 oranında azaltmaktadır [Güner, 2014].

Kadmiyum (Cd) günümüzde nikel/kadmiyum pillerde, gemi sanayinde gemilerin denizel koşullara dayanımını arttırmak amacıyla korozyona karşı direnç kazandırmak için, çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Kadmiyum ayrıca fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği görülmektedir [Kahvecioğlu vd., 2004].

Havada bulunan kadmiyum tozlarının atmosferde birikmesi, tarımda kadmiyum içeren gübrelerin kullanılması, lağım sularının tarım alanlarının sulanmasında kullanımı, insanların tüketeceği ürünlerde kadmiyum kirliliğine yol açmaktadır [Järup ve Akesson, 2009; Örün ve Yalçın, 2011].

Kadmiyum iyonlarına maruz kalındığında karaciğer bozuklukları, akciğer ödemi, boğaz kuruluğu, dişlerde sarı kadmiyum lekeleri, eklem ağrıları meydana gelmektedir [Güner, 2014].

Bakır metalinin (Cu), dünyada oldukça fazla bulunmasından ötürü geniş ölçüde üretimi yapılabilmektedir. Elektriği gümüşten sonra en iyi ileten metal olmasından dolayı endüstriyel önemi yüksektir. Çinko ile yaptığı alaşıma pirinç, çinko ve demirin dışında metallerle yaptığı alaşıma bronz denilmektedir. Aşınmaya ve korozyona karşı dirençli olması, çekilebilme ve dövülebilme özelliğine sahip olması ve de ısıyı iyi bir şekilde iletebilmesi bakırın endüstrideki kullanım alanını arttırmaktadır [Güler ve Çobanoğlu, 1997; Boşgelmez vd, 2001; Yaşar, 2009].

Canlılar için oldukça gerekli bir element olan bakır doğaya; maden atıkları, boya ve ahşap koruyucular, tesisatlar, pestisitler gibi yollarla karışmaktadır. Atmosfere yayılımı ise volkanik patlamalar, bakır ile kontamine olmuş toprak ve tozun havalanmasıyla gerçekleşmektedir. İşlenmiş ahşap ürünlerde, yüksek oranda bakır bulunmaktadır [Güler ve Çobanoğlu, 1997; Yaşar, 2009].

İnsan vücudunun bakır yükü 100 mg/kg, günlük bakır alımı ise 3,2 mg/gündür. Bakır elementinin gereğinden fazla alındığı durumlarda gastro-intestinal semptomlar meydana gelmektedir. İshal, kusma, baş ağrısı, solunum güçlüğü, susuzluk hissi ve bacaklarda kramp da bakırın fazla miktarda alınmasıyla görülen belirtilerendir [Güner, 2014].

Çinko (Zn) bileşikleri; galvanize, bronz, cam, kağıt, beyaz boya, demir üretiminde, fungusit, akü ve kauçuk lastik sanayisinde kullanılmaktadır. Tıpta ise dermal ürünlerde, antiseptiklerde ve insülin preparatlarında kullanılmaktadır. Galvanize kaplardaki içeceklerden, asidik gıdalardan ve ayrıca kontamine olmuş deniz ürünlerinden de insanlara çinko iyonları geçebilmektedir [Vural, 1993].

Çinko; karaciğer, beyin, böbrek ve akciğer gibi birçok organda, saç ve tırnakta birikmektedir [Gerhardson vd., 2002].

Yaklaşık 300 kadar proteinin yapısında bulunan çinko iyonları, hücre zarlarının yapısında önemli rol oynamaktadır. Günde yaklaşık 10-15 mg çinko,

vücuda besin yoluyla alınmaktadır. Çinko iyonları ayrıca DNA sentezi, hücre bölünmesi, protein sentezinde görev almaktadır [Prasad, 1995; Yaşar, 2009].

Çinko elementi; hücre yapımında, doku yenilenmesinde, nükleik asit metabolizmasında önemli role sahiptir. Anormal hücre bölünmelerine engel olan esansiyel çinko elementinin eksikliğinde kanser olma riski söz konusu olmaktadır. Bağışıklık sisteminin güçlenmesine katkı sağlamasından ötürü enfeksiyonlardan korunmada etkili olmaktadır. Travma, stres ve çeşitli tümörlerin varlığına çinko eksikliği sebep olabilmektedir [Prasad, 1995; Memon vd., 2007; Yaşar, 2009].

Nikel (Ni) bileşikleri; maden filizleri, tasfiye fırınları ve rafineri atıkları sonucu çevreye yayılmakta ve çevre kirliliğine sebep olmakta, elektronik, çelik, pil ve gıda endüstrisinde de kullanılmaktadır [Vural, 1993].

Korozyon ve ısı direncinin yüksek olmasından dolayı nikel bileşikleri paslanmaz çelik, bakır-nikel gibi alaşım yapımında kullanılmaktadır. Saf nikel, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıs, elektrik fişi, tıbbi protezler ve makine parçalarında kullanılmaktadır [Kartal vd., 2004; Yaşar, 2009].

Nikel bileşikleri atmosfere, kentsel atıkların yakılması, madencilik, yakıt kullanımı sonucunda yayılmaktadır. Toprağa lağım karışmasıyla nikel kontaminasyonu görülmektedir. Ayrıca sigarada da nikel bileşikleri bulunmaktadır. Nikel içeren takı kullanımı deride alerjik reaksiyon göstermekte ayrıca solunumu da etkilemektedir [Kabata-Pendias ve Pendias, 2001; Kartal vd., 2004; Yaşar, 2009].

Nikel karbonil aşırı toksik bir nikel bileşiği olup nikel fosil kaynaklı yakıtların yakılmasıyla atmosfere geçmektedir. İş yeri havasındaki nikelin toksik değeri $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tür. Suda normalde bulunmayan nikel iyonları besin teknolojisi nedeniyle jelatin ve kabartma tozunda, sebzelerde, hububat ve baklagillerde doğal olarak bulunmaktadır [Haşimi, 2006].

Baklagiller gibi bazı bitki türleri için yararlı bir element olan nikel belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehir etkisi göstermektedir [Habashi, 1997].

Nikel-bakır rafinelerinde çalışan kişilerin burun ve akciğer kanserine yakalanma riski sağlıklı insanlara göre daha fazladır. Nikel karbonille zehirlenmede, baş dönmesi, baş ağrısı, kusma, soğuk ter, göğüste sıkışma, öksürük, bilinç kaybı gibi semptomlar görülmektedir [Boşgelmez vd., 2000; Yaşar, 2009].

Kobalt (Co); askeri alanda, stratejik ve endüstriyel uygulamalarda oldukça önemli kullanım alanına sahiptir. Süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılan kobalt elementi malzemelere manyetik özellik kazandırma, korozyondan korunma, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, takım ve yüksek hız çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Kobalt bileşikleri; seramik endüstrisinde katalizör, boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılmaktadır. Her tip manyetik malzemede, pil elektrotlarında ve kayıt cihazlarında da kobalt bileşikleri kullanılmaktadır [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf, 20.10.14].

Önemli bir kobalt tuzu olan kobalt (II) sülfat (CoSO_4) elektrikli kaplamada, kurutma maddelerinin hazırlanmasında ve tarımda gübre olarak kullanılmaktadır. Diğer kobalt (II) tuzları da katalizörlerin, kurutucuların, kobalt metal tuzlarının ve başka tuzların üretiminde kullanılmaktadır [Haşimi, 2006].

Kobalt solunum yoluyla havadan, içme sularıyla ve diyet yoluyla organizma tarafından alınır. Fazla miktarda alınması; soluk alıp verme mekanizmasında bozukluğa, kalp büyümesi ve genişlemesine, böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına, sinüs taşikardiye ve bağışıklık sistemine olumsuz etkisinden dolayı astım krizlerine sebep olacağı belirtilmiştir [Bethesda, 1993; Deveci, 2012].

Demir (Fe), doğada diğer metallere göre yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmamaktadır. Element halindeki demir sadece meteorların

yapısında yer alırken bileşikleri doğada bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Demir, toprak ve kayaçların yapısında oksit ve hidroksit bileşikleri şeklinde bulunur. Doğal olarak toprakta bulunan demir akarsular aracılığı ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Endüstriyel atıklar yoluyla da alıcı ortamlara ulaşan demir bileşikleri kirletici kaynakları oluşturmaktadır. Demirin mobilitesinde ve toprağa karışmasında antropojenik faktörler etkilidir. Demir tozları havada partiküller halinde bulunur ve endüstriyel kaynaklıdır [Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007; Yaşar, 2009; Deveci, 2012].

Demir bileşikleri; çelik sanayi, otomotiv sektörü ve boya endüstrisinde kullanılmasının yanı sıra beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde, bilgisayarların manyetik depolama ünitelerinde de kullanılmaktadır [Taylor vd., 1988; Yaşar, 2009].

Demir, hemoglobinin (kana kırmızı rengini veren ve oksijen taşımada görevli alyuvarların yapısında bulunan porfirin türevlerinden bir protein) fonksiyonel bir parçasıdır. İnsan organizmasında özellikle kırmızı kan hücrelerinin yapısında bulunan hemoglobinin fonksiyonel bir parçası olması bakımından önemlidir [Alhas vd., 2009; Deveci, 2012].

Demir eksikliği sonucu kansızlık görülmekte, kansızlık sonucunda da halsizlik ve renk solukluğu görülmektedir. İleri boyutlardaki demir eksikliği çocuklarda zeka gelişiminin olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır. Ayrıca demir eksikliği, kişinin kalp atışı ve solunum hızında yükselmeye, bağışıklık sisteminin zayıflamasına neden olmaktadır [Deveci, 2012].

Mangan (Mn), esansiyel bir iz elementtir, yaşam için gerekli olup tahıl ve çay gibi pek çok gıdalarda bulunmaktadır. Mangan demir-çelik fabrikaları, güç santralleri, yakma fırınları ve maden yataklarının tozlarından atmosfere geçebilmektedir. Suyu ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınım ile olmaktadır. Nehir, göl ve yeraltı sularında doğal olarak bulunur ve sudaki bitkilerde birikim yapabilmektedir [Çalışkan, 2005; Deveci, 2012].

Mangan canlılar tarafından hızlı bir şekilde özümlemekte ve organizmalarda birikime sebep olmaktadır. Özellikle yumuşakçalarda ve kabuklu deniz ürünlerinde mangan birikiminin fazla olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden bu tür ürünlerle beslenen canlılar sağlık açısından olumsuz etkilenebilmektedir [Kaya, 2004]. Mangan; fazla miktarda alındığında böbrek, karaciğer ve pankreasta birikim göstermektedir [Çalışkan, 2005; Deveci, 2012].

2.1.2. Kurşun

İnsan faaliyetleri sonucu biyosfere önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş, kurşun üretimi ve kullanımı tarih boyunca giderek artış göstermiştir [Kahvecioğlu vd., 2004]. Çizelge 2.2'de kurşun elementinin atomik ve kütle özellikleri, Çizelge 2.3'de kurşunun fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kurşun elementinin atomik özellikleri, [Bütün, 2006]

Atomik Özellikleri			
Sembolü	Pb	İyonlaşma enerjisi	715,6 kJ/mol
Atom numarası	82	Atom yarıçapı	180 pm
Atom ağırlığı	207,2 g/mol	Kovalent yarıçapı	147 pm
Periyodik çizelgedeki yeri	4. grup, 6. periyot	Kristal sistemi yapısı	yüzey merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	2+, 4+	Sabit izotopları	204, 206, 207, 208
Elektronegatifliği	2,33 Pauling ölçeği	Radyoaktif izotopları	209, 210, 211, 214

Çizelge 2.3. Kurşun elementinin fiziksel özellikleri, [Bütün, 2006]

Fiziksel Özellikleri			
Maddenin hali	Katı	Ergime noktası	600,61 K 327,46 °C
Yoğunluğu	11,34 g/cm ³	Ergime ısısı	4,77 kJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³	Kaynama noktası	2022 K 1749 °C
Isı kapasitesi	26,650 J/(mol.K)	Buharlaştırma ısısı	179,5 kJ/mol
Buhar basıncı (2100 °C)	11,7 atm	0 °C'de termal kapasite	0,0303 g/cal

Mavimsi beyaz renkte ve parlak olan kurşun metali doğada bulunan PbS (galen) ve PbCO₃ (seruzit) filizlerinin işlenmesi ile elde edilmektedir. PbO, Pb₃O₄, PbO₃ ise başlıca kurşun oksitleridir [Dündar ve Aslan, 2005; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007, Yaşar, 2009].

Saf metal olarak kurşun, levha, yapı kaplamaları, tel ve kablo imalatında kullanılmaktadır. Sık ve yaygın olan bileşikleri ise, nemlenmeye karşı astar boya olarak sülyen; patlayıcı fitili olarak kurşundioksit; boya imalatında kurşun klorür; kauçuk sanayinde ve üstübeç olarak kurşun beyazı; motorlarda patlama önleyici olması nedeniyle benzine katılan tetraetil ve tetrametildir [Denizli ve Yavuz, 2001; Dündar ve Aslan, 2005]. Kurşunun organik ve inorganik formları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Organik ve inorganik kurşun formları [Dündar ve Aslan, 2005]

Bileşikler	Kurşun monoksit (PbO=mürdesenk)
	Kurşun tetraoksit (Kırmızı kurşun Pb ₃ O ₄ =sülyen),
	Kurşun karbonat (Beyaz Kurşun PbCO ₃ =üstübeç)
	Kurşun silikat (PbSiO ₃),
	Kurşun sülfür (PbS),
	Kurşun kromat(PbCrO ₄)
	Kurşun (II) nitrat [Pb(NO ₃) ₂]
Alaşımlar	Kurşun antimon alaşımları
Kurşun Alkilleri	Kurşun Tetraetil
	Kurşun Tetraetil
	Kurşun Stearat

Aşınmaya dayanıklı olduğu için saf veya alaşım halindeki kurşun, kaplama malzemesi ve boru imalatında kullanılır. Boyacılıkta astar boya olarak demiri nemden korumak için kullanılmaktadır. Patlamayı önlemek amacıyla benzine tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun katılmaktadır. Kurşunun antimon ile yaptığı alaşımda sertliği artırılarak, matbaa harfleri ve akümülatör plaka yapımında kullanılmaktadır. Biblo, oyuncak yapımında, seramik, porselen ve kristal eşya yapımında da kurşun bileşikleri kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan bazı makyaj malzemeleri kurşun oksit ve kurşun sülfür içermektedir [Boşgelmez vd., 2001; Yaşar, 2009].

Sigara ve böcek ilaçlarının içerisinde de kurşun bileşikleri bulunmaktadır. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyon ve geri kazanımı esnasında uygulanan kal işlemi ile de illegal olarak atmosfere önemli oranda kurşun, oksit formunda yayılmaktadır. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımlı kaplar, seramik sırları ve akülerdir [Hasret, 2010].

Kurşun bileşikleri çevreye metal, maden, cam, petrol, kimya, makine sanayi, taşıt üretimi yapan fabrikalar, atık değerlendirme ve bertaraf tesisleri atık suları tarafından yayılmaktadır. Çizelge 2.5'te endüstriyel atık sulardaki kurşun seviyeleri verilmektedir.

Çizelge 2.5. Endüstriyel atık sulardaki kurşun seviyeleri [Bütün, 2006]

Endüstri	Konsantrasyon (mg/L)
Batarya üretimi	11,7
Partikül kurşun	0,4-66,5
Çözünür kurşun	0,5-25
Kaplama	0-140
Kaplama asitle temizleme sıvıları	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre bord üretimi	1,65
Cam üretimi	0,43-100
Porselen emayeleme	2,9
Klor-alkali tesisi	1,160
Maden proses suyu	0,018-0,098
Cephane tesisi	6,5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126,7-144,8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66,1-84,9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formulasyonu	1-200
Boya üretimi	1,1-10
Pigment üretimi	0,2-843
Tekstil boyama	8,4
Çelik üretimi (vakumlu gaz giderim prosesi)	0,47-1,39
Lastik hortum üretimi (kurşun kaplama Prosesi)	63
Dökümhaneler	7,7-170
Piston halka üretimi	94,6

Endüstriyel öğütme işlemleri sırasında atmosfere kurşun tozları yayılmaktadır. Gözle görülemeyen kurşun tozları hayvanlar ve insanlar tarafından solunmakta ve hiçbir bariyere takılmadan burun ve solunum yolundan geçerek alveoler ortama ulaşmaktadır [Rooney, 1994; Dünder ve Aslan, 2005].

Kurşun, bakır, demir, fosfor ve kalsiyum gibi mineraller ince bağırsak villuslarından kana geçerek emilirler. Emilim sırasında villuslar elementler arasında öncelik tanımadıklarından dolayı yeterince kalsiyum alamayan hamile bayanlar, genç ve çocuklar kurşun zehirlenmesine daha duyarlı olmaktadır. Dengeli mineral alan bireylerin ise kurşuna karşı nispeten daha korunmuş olmaları düşünülmektedir [Srivastava, 2001; Dünder ve Aslan, 2005].

Kurşunun organizmada herhangi bir biyokimyasal ve fizyolojik görevi yoktur. Atmosfere metal veya bileşik olarak yayılan ve her durumda toksik olan en önemli ağır metal olan kurşun Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre 2. sınıf kanserojen bir metaldir [European Environment and Health Committee, 2003; Yaşar, 2009].

Atmosferdeki kurşunun yaklaşık olarak % 80-90'ı, yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil-kurşunun yanması sonucunda meydana gelmektedir. Son yıllarda, ülkemizde ve gelişmiş ülkelerde kurşunsuz benzin kullanımı artmıştır [Yaşar, 2009].

Kurşun bileşiklerinin atık sular yoluyla alıcı ortamlara deşarjında Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğinde (SKKY) atık sularda bulunan kurşunun deşarj standartları belirtilmektedir. Çizelge 2.6' da sanayi atık sularının alıcı ortama kurşun deşarj standartları verilmiştir [SKKY, 2004].

Çizelge 2.6. Sanayi atık sularının alıcı ortama kurşun deşarj standartları [SKKY, 2004].

Sektör	Sektör Alt Kolları	Kompozit 2 saatlik numune (mg/L)	Kompozit 24 saatlik numune (mg/L)
Metal Sanayi	Kurşunlama ve patentleme üniteleri	2	-
	Metal hazırlama ve işleme	2	1
	Galvanizleme	1	-
	İletken plaka imalatı	1	-
	Akü, batarya ve pil imalatı	2	-
	Sırlama	1	-
	Metal taşlama ve zımparalama	1	-
	Laklama-boyama	1	-
	Alüminyum hariç demir dışı metal üreimi	2	-
	Demir ve demir dışı dökümhane, metal şekillendirme	2	-
	Demir-çelik üretimi	0,5	-
	Maden Sanayi	Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler	0,5
Seramik ve topraktan çanak, çömlek yapımı ve benzerleri		1	-
Cam Sanayi	-	1	-
Petrol Sanayi	Hidrokarbon Üretim Tesisleri	1	0,5
Kimya Sanayi	Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri	2	1
	Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri	1	0,5
Makine Sanayi	Seri makine imalatı, elektrik makinaları ve teçhizatı, yedek parça üretimi	2	1
Taşıt Üretimi	Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar	0,3	-
Atık Değerlendirme	Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2	1

Solunum yolu ile vücuda girebilen kurşun bileşikleri kirlenmiş toprak aracılığıyla gıda ve suların tüketimiyle de vücuda girebilmektedir.

Vücutta kurşun zaman içinde birikerek iştahsızlık, karın ağrıları, kabızlığa sebep olmanın yanı sıra IQ skorlarında azalma, duyu ve motor sinir iletim hızında yavaşlama, saldırgan ve antisosyal davranışlar, zeka geriliği, hafıza kaybı, öğrenme güçlüğü, yüksek tansiyon, hemoglobin biyosentezinde aksama, aşırı iskelet zedelenmesi, kemik tümörleri, osteoporoz gibi sorunları da ortaya çıkarmaktadır [Yeşilyurt ve Akcan, 2001; Yaşar, 2009].

2.2. POLİMERLER

Polimer, kovalent bağlarla birbirlerine bağlanan çok sayıda küçük molekülün oluşturduğu makromoleküllere denir. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan polimerler; plastik, kauçuk, sentetik lif, bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir [Saçak, 1998].

2.2.1. Hidrojeller

Hidrojeller, su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahip, üç boyutlu, çapraz bağlı, ağ yapılı polimerlerdir [Qui, 2001].

Bir ya da daha fazla sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu sonucunda hazırlanırlar. Hidrojellerin ana zincirleri arasında hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri gibi bağlanmalar mevcuttur. Bu nedenle hidrojeller su içerisinde çözünmezler [Sarsılmaz ve Sarsılmaz, 2003].

2.2.1.1. Hidrojellerin sınıflandırılması

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, fiziksel yapılarına, iyonik yüklerine ve çapraz bağlanma yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Çizelge 2.7'de polimerik hidrojellerin sınıflandırılması verilmiştir [Duran vd., 2000; Demirkol, 2006].

Çizelge 2.7. Polimerik hidrojellerin sınıflandırılması [Demirkol, 2006]

Hazırlama yöntemine göre	Homopolimer hidrojeller
	Kopolimer hidrojeller
	Çoklu polimer hidrojeller
	IPN (interpenetrating networks) hidrojeller
İçerdikleri yan gruplara göre	Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
	İyonik hidrojeller: - Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller - Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller - Poliamfolitik hidrojeller
	Amorf hidrojeller
	Yarı - kristalin hidrojeller
Fiziksel yapılarına göre	Hidrojen bağlı hidrojeller
	Fiziksel hidrojeller
	Kimyasal hidrojeller
	Doğal hidrojeller
	Sentetik hidrojeller
Su içeriklerine göre	Düşük şişme dereceli (% 20) hidrojeller
	Orta şişme dereceli (% 50) hidrojeller
	Yüksek şişme dereceli (% 90) hidrojeller
	Süper-absorbant (>% 99,5) hidrojeller
Kimyasal kararlılıklarına göre	Biyobozunur hidrojeller
	Biyobozunmaz hidrojeller

2.2.1.2. Hidrojellerin kullanım alanları

Hidrojeller ilk olarak kontak lenslerde kullanılmaya başlanmıştır. Mekanik kararlılıklarının fazla oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği, uygun kırınım indisine sahip olması bu alanda kullanılmalarının temel nedenlerindedir [Gümüşderelioğlu, 2002].

Hidrojellerin diğer kullanım alanları; biyosensörler için membran, yapay kalp, tendon ve deri materyalleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, moleküler ayırma sistemleri, jel bazlı hareketlendiriciler, ilaç ve diğer maddelerin kontrollü salım sistemleri, robotik aletler için yapay kas, geri döngülü adsorbentler, kaplamalar vb. olarak bilinmektedir [Duran vd., 2000; Gümüşderelioğlu, 2002]. Şekil 2.3'te hidrojellerin bazı kullanım alanları verilmektedir.



Şekil 2.3. Hidrojellerin kullanım alanları

2.3. KOMPOZİTLER

Kompozitler, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu sayede kompozitler kendilerini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olmaktadır.

Kompozit malzeme polimerlerin içerisine cam, karbon, polimer lif, seramik gibi çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanmaktadır. Kompozit malzemeler ortopedi, diş hekimliği uygulamaları, yumuşak doku implantı, ağır metal giderimi (adsorbent olarak) gibi birçok alanda kullanılmaktadır [Gümüşderelioğlu, 2002].

nHAp/aljinat ve nHAp/ poliakrilamid kompozit hidrojelleri kurşun iyonlarının, atapuljit/kitosan kompozit hidrojelleri Fe(III), Cr(III) iyonlarının, kitin/kitosan-nHAp kompozit hidrojelleri Cu(II) iyonlarının, HAp/kitosan kompozit hidrojelleri Kongo kırmızısı gideriminde kullanılan adsorbentlere örnek olarak verilmektedir [Googerdchian vd., 2012; Jang vd., 2008; Zou, vd., 2011; Gandhi vd, 2011; Hou, vd.,2012].

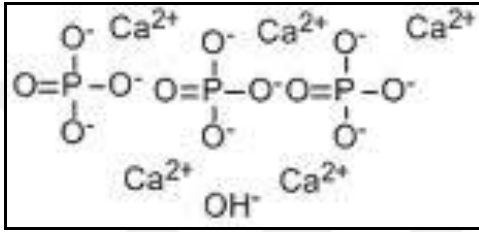
2.3.1. Hidroksiapatit/Jelatin Kompozit Hidrojelleri

Hidroksiapatit/jelatin (HAp/Jel) kompozit hidrojelleri yüksek biyoyumluluklarından ötürü ve kemik dokusuna benzerliğinden dolayı doku mühendisliği çalışmalarında kullanılmaktadır [Yıkar ve Bölgen, 2014].

HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile sulu çözeltilerden nitrobenzen giderimi üzerine de bir çalışma yapılmıştır [Wei vd., 2014]. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile daha çok doku iskelesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

2.3.1.1. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAp), kemik ve dişlerin temel inorganik bileşenidir; hayvan kemikleri biyojenik apatitin doğal kaynağı olarak bilinmektedir. Yıllardır HAp, dental ve ortopedik uygulamalarda biyomateryal olarak kullanılmıştır. Ayrıca HAp, ağır metaller ve radyonüklitlere karşı yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Şekil 2.4'te HAp'in moleküler yapısı verilmektedir.



Şekil 2.4. HAp'in moleküler yapısı [<http://www.lookchem.com/Hydroxyapatite/>, 08.12.2014]

HAp genellikle toz halde hazırlanmakta ve bu da sulu ortamlardaki uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Zayıf mekanik özelliğinden dolayı granüler HAp'in adsorpsiyon kolonlarındaki uygulamaları hemen hemen imkansızdır. Bu nedenle HAp'i belirli bir formda tutmak gerekmektedir. HAp-polimer ile kompozit adsorbent oluşturmak adsorpsiyon için oldukça iyi bir yöntemdir. Şekil 2.5'te HAp'e ait bir görüntü verilmektedir [Googerdchian, 2012].



Şekil 2.5. Hidroksiapatit (toz halde)

Fosfat mineralleri grubuna dahil olan apatitlerin genel formülü $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ 'dir. En genel apatit mineralleri floroapatit [$Ca_5(PO_4)_3F$], kloroapatit [$Ca_5(PO_4)_3Cl$] ve hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$] olarak bilinmektedir [Filiz, 2007]. Çizelge 2.8'de HAp'in fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.8. HAp'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [Hasret, 2010]

Özellik	Değer
Molekül formülü	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P mol oranı	1,67
Kristal yapı	Hekzagonal
Baskı dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/m^3)	3,16
Bozunma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	>1000
Dielektrik sabiti	7,40
Isıl iletkenlik (W/cm.K)	0,013
Biyoaktivlik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücreyel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

HAp, çift çekirdekli metal iyonlarını gidermede yüksek etkinliğe sahip inorganik bir bileşiktir [Filiz, 2007].

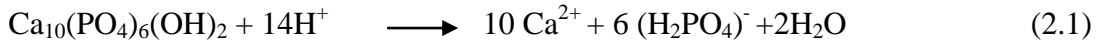
Sentetik HAp ile $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ kurşun ve diğer toksik metallerin tutulumu toprak ve atıkların iyileştirilmesi için umut verici bir teknolojik gelişmedir. Pb, Cd, Zn, Mg, Cu, Fe, Sr metallerrinin apatit ile yüksek verimde tutulumu gerçekleşmektedir. Ağır metalleri HAp'e tutulumunda çeşitli mekanizmalar öne sürülmüştür. Bunların başlıcaları; HAp yüzeyinde iyon değişimi, yüzey kompleksleşmesi, HAp'in çözünmesini takiben metal fosfat çökmesi ve birlikte çökme şeklindedir.

Mavropoulos yapmış olduğu çalışmada XRD analizi sonucuna göre HAp ile Pb^{2+} tutulumunun HAp'in çözünmesi ve yeni kurşun- kalsiyum fosfat katı çözeltisinin $Pb_{(10-x)}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$ (PbCaHAp) oluşması ile kontrol edildiğini öne sürmüştür [Mavropoulos vd., 2002].

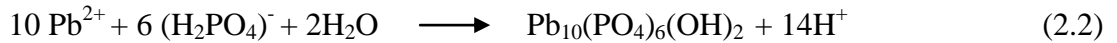
HAp ile Pb^{2+} 'nin tutulumunda net bir mekanizma şu ana kadar belirlenmemiş olup iki teori öne sürülmektedir. Bunların birincisi çözünme/çökme şeklinde ikincisi ise iyon değişimi olarak ifade edilmektedir.

Birinci teoriye göre HAp sulu ortamda çözünerek ortama fosfat iyonları $(PO_4)^{3-}$ sağlamakta daha sonra Pb^{2+} iyonları ile reaksiyona girerek piromorfit halinde $[Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ çökmektedir. Reaksiyon denklemi aşağıda verilmektedir [Arnich vd., 2003].

HAp'in çözünmesi :

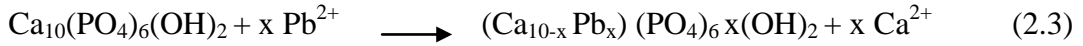


Piromorfitin çökmesi:



İkinci teoriye göre Pb^{2+} iyonları öncelikle HAp'in yüzeyine adsorplanmakta daha sonra HAp içerisine difüze olarak Ca^{2+} iyonları ile kation değişimi gerçekleşmektedir. Reaksiyon denklemi aşağıda verilmektedir [Arnich vd., 2003].

İyon değişimi:



2.3.1.2. Jelatin

Jelatin, sığır, koyun, keçi ve domuz gibi hayvanların bağ dokuları ve kemiklerinden ekstrakte edilen, vücutta en çok bulunan; dokuları, kemikleri ve kırıkdağı bağlayan kolajenin, kısmi hidrolizi ile üretilen, yapısal olarak geri dönüşümsüz saf bir proteindir [Yetim, 2011].

Bu güne kadar mikrokapsüllerin ve mikrokürelerin ana malzemesi olarak kullanılan jelatin damar protezi için dolgu malzemesi, yara örtü malzemesi veya klinik uygulamalarda cerrahi işlemlerde adsorbent ped olarak kullanılmıştır. Çoğunlukla üç boyutlu jelatin bazlı polimer iskele elde etmek için doku mühendisliği alanında da jelatin biyomakromolekülü kullanılmaktadır.

Jelatin ayrıca biyolojik, sentetik, inorganik kökenli molekülleri birleştirmek için de kullanılmaktadır. Örneğin; jelatin geçişimli ağ yapılı polimerleri (IPN) oluşturmak için poli(metakrilikasit) ile bağlanırken, yarı IPN oluşturmak için DNA ile bağlanır. Jelatinin tüm bu belirtilen amaçlar için kullanımında 35°C'de jel oluşturması özelliğinden yararlanır. Kollajenin üçlü heliks yapısına kısmi olarak geri dönüşünden dolayı kollajenin derişimi, çeşidi, başka moleküllerin varlığı, pH gibi parametreler jel oluşturma sıcaklığını etkilemektedir.

Yapısındaki aminoasit çeşitliliği jelatinin jel oluşturması açısından mükemmel bir çok yönlülük sergilemektedir. Arjinin, lizin, histidin gibi pozitif yüklü; glutamik asit ve aspartik asit gibi negatif yüklü aminoasitlerin varlığı jelatinin poliamfolit olmasına yol açarken zıt yüklü polimerlerle belirli pH değerlerinde kompleks oluşturmasına olanak sağlamaktadır. Jelatinin temelindeki hidrofobik gruplara sahip aminoasitlerin varlığı ise jelatinin diğer moleküllerle hidrofobik etkileşim içerisinde olmasını sağlamaktadır [Farris vd., 2010].

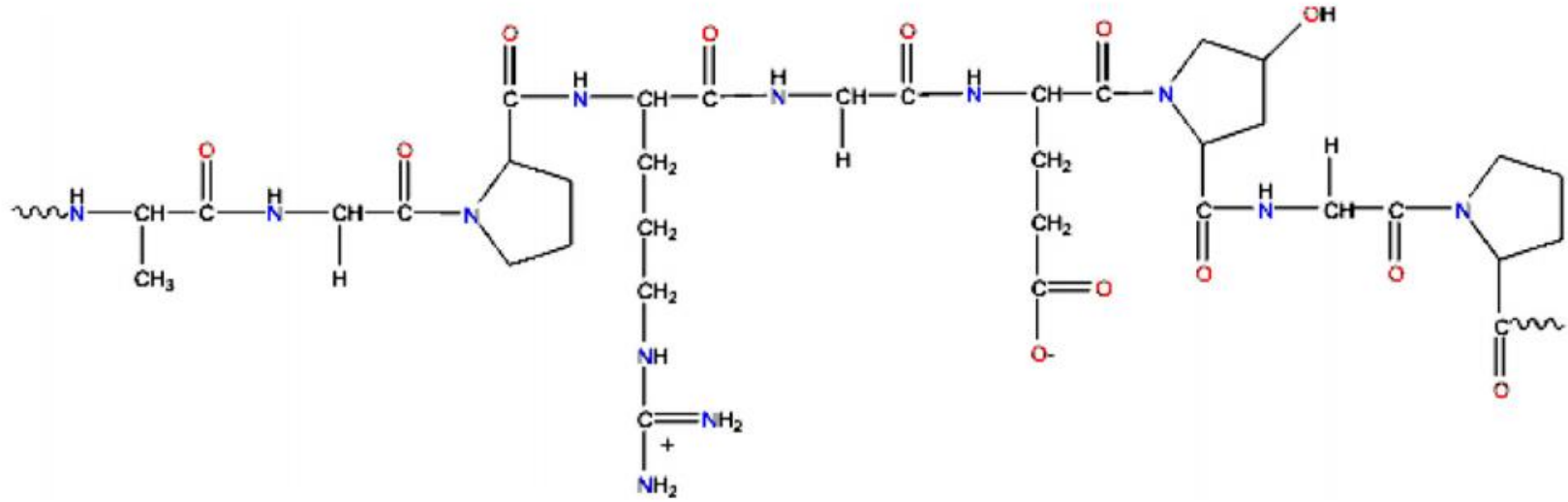
Jelatin; gıda, eczacılık, kozmetik, tıp ve fotoğraf ürünlerinde yaygın bir kullanım alanına sahip çok fonksiyonlu bir hidrokolloiddir. Jelatinlerin bu ürünlerde gösterdikleri fonksiyonlar ise; ısıl tersinir jel oluşumu, kalınlaştırma, yüksek su bağlama, emülsiyon, köpük oluşumu ve stabilizasyonu, yapışma/kohezyon, koruyucu kolloidal özellik, film oluşumu ve mikroenkapsülasyondur Çizelge 2.9'da jelatinin aminoasit içeriği verilmektedir [Yetim, 2011].

Çizelge 2.9. Kollajen ve farklı jelatin tiplerinin aminoasit içeriği (oransal olarak 1000'de x)

Aminoasit Kompozisyonu	Tip I Kollajen (sığır)	Tip A Jelatin (a)	Tip B Jelatin (b)
Alanin	114	112	117
Arjinin	51	49	48
Asparajin	16	16	-
Asparik asit	29	29	46
Glutamin	48	48	-
Glutamik asit	25	25	72
Glisin	332	330	335
Histidin	4	4	4
4-Hidroksiprolin	104	91	93
ϵ -Hidroksilislin	5	6	4
İzolösin	11	10	11
Lösin	24	24	24
Lizin	28	27	28
Metiyonin	6	4	4
Fenilalanin	13	14	14
Prolin	115	132	124
Serin	35	35	33
Treonin	17	18	18
Tirozin	4	3	1
Valin	22	26	22

[a] Tip A Jelatin: Asitle muamele edilmiş domuz derisi jelatini

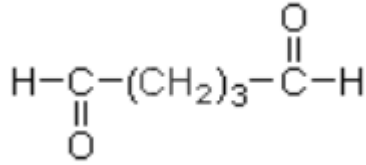
[b] Tip B Jelatin: Alkali ile muamele edilmiş kemik jelatini



Şekil 2.6. Jelatinin moleküler yapısından bir birim (-Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) [Mahmoud ve Mohamed, 2014]

2.3.1.3. Gluteraldehit

Gluteraldehit, protein ve polimerlerin kimyasal modifikasyonlarında kullanılan iki işlevli bir bileşiktir. Bu iki işlevli bileşik protein molekülündeki lizin ya da hidroksilizin amin gruplarını kovalent olarak bağlar, protein moleküllerine tuz, organik çözücü ya da non-iyonik polimerlerin eklenmesiyle meydana gelen fiziksel yığınlardan (agregat) daha kararlı yapılar oluşturur. Bu katı yığınlar kovalent olmayan bağlarla bağlanırlar, kolaylıkla çökerler ve sulu ortamda dağıldıklarında geri çözünürler [Silva vd., 2004]. Şekil 2.7'de gluteraldehitin kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 2.7. Gluteraldehitin kimyasal yapısı

Proteinleri çapraz bağlayan ajanlar arasında gluteraldehit; doku kimyası, hücre kimyası, mikroskopi, deri endüstrisi, enzim teknolojisi, kimyasal sterilizasyon, biyomedikal ve farmasötik bilimler gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

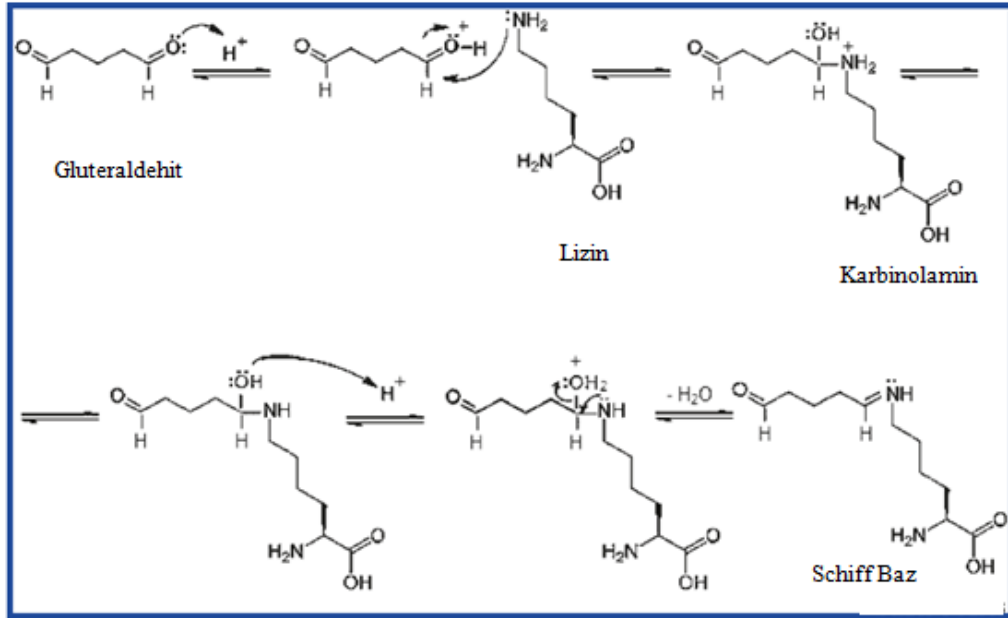
Gluteraldehit, lineer yapıda (5-karbondialdehit), renksiz ya da soluk saman renginde, yağlı keskin kokulu bir sıvıdır. Organik çözücülerin yanı sıra suyun ve alkolün tüm oranlarında çözünebilmektedir. Asidik çözeltileri (pH 3.00-4.00) % 2'den az konsantrasyonlarda da dahil olmak üzere % 70'e varan oranlarda bulunabilmektedir.

Gluteraldehitin yüksek reaktivitesine karşı düşük maliyeti ticari açıdan oldukça fazla tercih edilmesinin sebebidir. Nötral pH lerde amin gruplarıyla hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte, diğer aldehitlere göre termal ve kimyasal olarak daha kararlı çapraz bağlar oluşturmaktadır [Migneault vd., 2004].

2.3.2. Jelatinin Gluteraldehit ile Çapraz Bağlanma Mekanizması

Jelatinin gluteraldehit ile çapraz bağlanması; gluteraldehitin aldehit fonksiyonel gruplarının, jelatinin yapısında bulunan lizin ve hidrosilizinin protonlanmamış ϵ -amino grupları (NH_2^-) ile olan nükleofilik katılma tepkimesi sonucunda gerçekleşmektedir. Jelatinin çapraz bağlanma reaksiyonu normalde asidik koşullarda gerçekleşmesine rağmen nötralden hafif bazik pH ler çapraz bağlanma için daha elverişlidir.

Daha spesifik olarak bahsetmek gerekirse reaksiyonun ilk basamağında aldehitin karbonil grubuna ϵ - NH_2 nin nükleofilik katılmasıyla tetrahedral kararsız ara ürün olan karbinolamin oluşmaktadır. İkinci basamakta ise $-\text{OH}$ grubunun protonlanmasının ardından bir mol suyun kaybedilerek konjuge Schiff bazı (Bir amino asidin amino grubuyla bir aldehitin karbonil grubu arasından bir mol su ayrılmasıyla ortaya çıkan yapı) oluşmaktadır [Farris vd., 2010]. Şekil 2.8'de jelatinin gluteraldehit ile çapraz bağlanma mekanizması verilmektedir.



Şekil 2.8. Jelatinin gluteraldehit ile çapraz bağlanma reaksiyonu [Farris vd., 2010]

2.4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyle birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır [Hamutoğlu vd., 2012].

Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan bileşiğe adsorplanmış madde (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorbent ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Adsorpsiyon, tersinir bir işlemdir ve adsorpsiyonda denge hali söz konusudur. Desorpsiyon ise adsorpsiyon işleminin tam tersi olup, adsorplanmış maddenin adsorbent yüzeyinden ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Adsorbentlerin geri kazanımı ile tekrar kullanımı sağlanmaktadır [Hasret, 2010].

Endüstriyel amaçlı kullanılan adsorbentlerin verimlerini sınırlayan bazı faktörler;

- ❖ Fazla miktarda bulunabilmesi,
- ❖ Fiziksel olarak sağlam yapıda olması ve adsorpsiyon ortamında çözünmemesi,
- ❖ Ucuz olması,
- ❖ Askıda bulunan adsorbatın adsorbentten kolay ayrılması ve çeşitli kimyasal reaksiyona girerek toksik ürün oluşturmaması,
- ❖ Bir karışımdan ayrılması istenen maddeye karşı seçici olması ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması,
- ❖ Kullanılan adsorbentin tekrar kullanılabilmesi

olarak sıralanabilmektedir [Haşimi, 2006]. Çizelge 2.10'da adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentler verilmektedir.

Çizelge 2.10. Adsorpsiyon işleminde kullanılan bazı adsorbentler [Dabrowski, 2001]

Karbon Adsorbentler	Mineral Adsorbentler	Diğer adsorbentler
Aktif karbon	Silikajel	Sentetik polimerler
Aktif karbon fiber	Aktif alüminyum oksit	Kompozit adsorbentler
Mezo-karbon Mikroküreler	Metal oksitler	Karışık sorbentler
Karbonlu nanomateryaller	Metal hidroksitler	Doğal kaynaklı adsorbentler
Fullerenler	Zeolit	Makroporöz reçineler
Heterofullerenler	Kil mineralleri	-
Kömür	İnorganik nanomateryaller	-

Atık sulardan ağır metaller adsorpsiyon yönteminin yanı sıra hidroksitler veya sülfidlerle çöktürme yoluyla, indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle, katı-sıvı ayrımı (çöktürme veya flotasyon) ile, membran teknolojisi ile, iyon değişimi ile giderilmektedir [Özsoy, 2007].

2.4.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç çeşittir.

2.4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana gelmektedir ve tersinir bir olaydır. Adsorbat molekülleri arasındaki çekim kuvveti, adsorbent ile adsorbat molekülleri aralarındaki çekim kuvvetinden küçük olduğunda, adsorbent yüzeyinde ve gözeneklerinde adsorbat yoğunlaşmaktadır. Adsorbentin üzerinde adsorbatın birikmesini sağlayan bu bağ, dipol - dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri gibi ikincil etkileşimler sonucunda oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeyin belli bir bölgesinden ziyade tüm yüzeyde dağılım göstermekte ve bu nedenle ideal adsorpsiyon olarak da kabul edilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle hızlı gerçekleşmekte, düşük adsorpsiyon ısıyla karakterize edilmektedir. Sistem dengeye kolay gelirken ortamın şartları değiştiğinde (derişim, sıcaklık ve basınç) desorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar zayıf ve adsorpsiyon çok tabakalıdır [Haşimi,2006; Hasret, 2010].

2.4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bir reaksiyon söz konusu olmakta ve adsorpsiyon tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyon tek yönlü olup yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemiyle moleküler ayrılma sağlanabilmektedir. Aktivasyon enerjisi yüksek, bağlar kuvvetli ve adsorpsiyon tek tabakalıdır [Haşimi, 2006]. Çizelge 2.11'de fiziksel adsorpsiyonla kimyasal adsorpsiyon karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.11. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [Hasret, 2010]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Çok hızlı gerçekleşir.	Hızı aktifleşme enerjisinin büyüklüğü belirler
Tek ya da çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşebilir.	Tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.
Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Desorpsiyon kolaylıkla işlem şartları değiştirilerek sağlanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir. Desorpsiyon çok zordur ve çok zorlanırsa beklenmedik reaksiyonların oluşması görülebilir.
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşip sıcaklıkla yükselir
Tüm katılarda gerçekleşebilir.	Bazı katılarda gerçekleşebilir.

2.4.1.3. İyonik adsorpsiyon

Çözeltideki iyonik karakterdeki adsorbatın elektrostatik kuvvetler ile adsorbentin yüzeyindeki yüklü bölgelere çekilmesiyle meydana gelmektedir. Adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri yanında molekül büyüklüklerine göre adsorpsiyon olayı seçimli olarak gerçekleşmektedir. Yüze tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi sonucu iyon değişimi meydana gelmektedir [Haşimi, 2006].

2.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler; adsorbentin özellikleri, sıcaklık, pH, adsorbatın çözünürlüğü olarak bilinmektedir.

2.4.2.1. Adsorbentin özellikleri

Adsorpsiyon yüzey ile ilgili bir olay olmakla beraber adsorbentin partikül boyutu ve yüzey alanı adsorpsiyonun hızını etkileyen faktörlerdendir. Maksimum adsorpsiyon miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözeneklilik adsorbentin en önemli özelliğidir. Bir adsorbente gözenekli olmayan partiküller arasındaki boşluklar da gözeneklilik sağlayabilmektedir [Hasret, 2010].

2.4.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Fiziksel adsorpsiyonda entalpideki değişimler yoğunlaşma ısısı mertebesinde olurken, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı sıcaklıktaki küçük değişimlerin adsorpsiyon işleminde çok fazla değişikliğe neden olmadığı bilinmektedir [Hasret, 2010].

2.4.2.3. pH

Ortamın pH değeri, adsorpsiyon sırasında denge olaylarının yönünü belirlediği için adsorbentin yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan türleri etkilemektedir.

Çözeltinin pH değerinin artmasıyla adsorplanan metal iyonu miktarı genel olarak artmakla birlikte, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bunun nedeni, çözeltideki adsorplanan iyonların ve adsorbent yüzey atom veya moleküllerinin, pH değişimiyle oluşan yeni iyonlarla etkileşmesinden ötürüdür [Bütün, 2006].

2.4.2.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Adsorbatın özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde adsorbatın çözünürlüğüyle doğrudan ilişkili

olan adsorbat-çözücü arasındaki bağların kırılıp adsorbat-adsorbent arasında bağların oluşması istenmektedir.

Hidrofobik özellikleri zayıf olan maddenin yüzeye tutunma eğilimi de az olmaktadır. Sulu çözeltileri ele alındığında, çözülmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. Dolayısıyla, suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Hem hidrofilik hem de hidrofobik iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır [Hasret, 2010].

2.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon işleminde çözeltiden adsorplanan maddenin derişimi (adsorbatın derişimi) adsorbentin yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi sabitlenir. Matematiksel olarak bu denge genellikle adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır [Haşimi, 2006; Hasret, 2010].

Adsorpsiyon çalışmalarında en sık kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich izotermi olup adsorpsiyon dengesini açıklamakta daha az sıklıkta kullanılan BET (Brunauer-Emmett-Teller), Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson gibi izotermi de bulunmaktadır.

2.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Irwing Langmuir tarafından 1918 yılında geliştirilen bir izoterm modeli olup tek tabaka adsorpsiyonu için en basit teorik modeldir. Langmuir izoterminin bazı varsayımları aşağıda ifade edilmektedir.

- ❖ Katı yüzeyi homojen enerjiye sahip olup katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesini göstermektedir.

- ❖ Adsorpsiyon işleminin tamamı aynı mekanizmaya göre gerçekleşmektedir. Adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- ❖ Adsorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşmekte ve maksimum adsorpsiyon adsorbentin yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir.
- ❖ Desorpsiyon hızı sadece adsorbentin yüzeyine adsorplanmış madde miktarına bağlıdır [Özsoy, 2007].

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri:

$$q_{den} = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (2.4)$$

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{m} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte;

q_{den} : Denge de birim adsorbent ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

C_{den} : Denge de çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),

C_0 : Çözültinin başlangıç derişimi (mg/L),

m : Adsorbentin çözültideki derişimi (g/L),

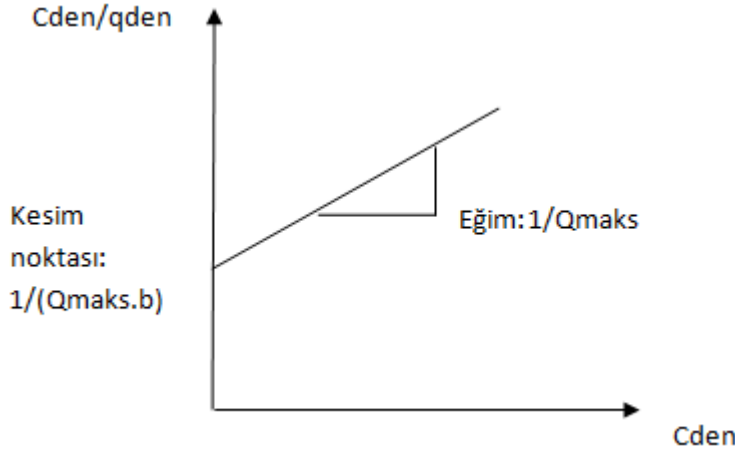
b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorpsiyon sabiti),

Q^0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g) olarak ifade edilmektedir.

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b \cdot Q^0} + \frac{C_{den}}{Q^0} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b \cdot Q^0 \cdot C_{den}} \quad (2.7)$$



Şekil 2.9. Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi [Hasret, 2010]

2.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

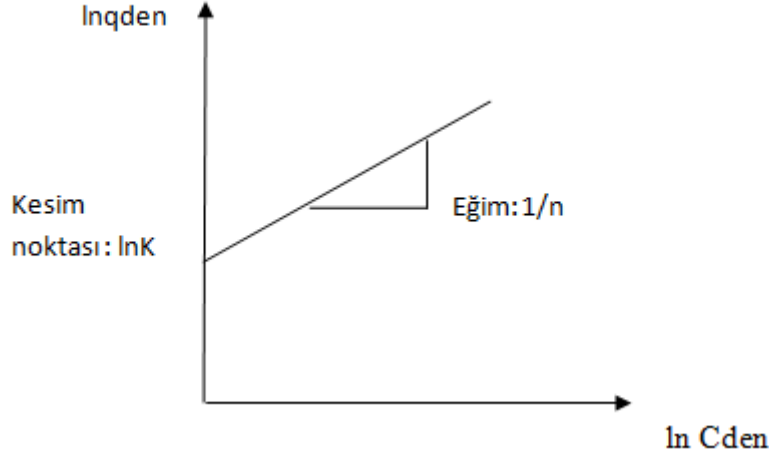
Freundlich izoterm modeli adsorplanan maddenin derişimindeki artışla adsorbent yüzeyine adsorplanan maddenin derişiminin de arttığını varsaymaktadır. Bu modelin matematiksel eşitliği;

$$q_{den} = K_f \cdot C_{den}^{1/n} \quad (2.8)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte K_f ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan maddeye bağlıdır. n sabiti heterojenlik faktörü olarak adlandırılmakta, yüzeyin aktifliğini göstermektedir. K_f ise adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir sabittir. n değerinin 1'den büyük olduğu durumlarda etkin mekanizmanın iyon değişimi ya da kimyasal çökeltme şeklinde olabileceği ifade edilmektedir [Özsoy, 2007].

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi $1/n$ ve kayması K_f olan bir doğru denklemi ile ifade edilir.

$$\ln q_{den} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_{den} \quad (2.9)$$



Şekil 2.10. Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi [Hasret, 2010]

2.6. ADSORPSİYON MEKANİZMASI

Bir çözeltide adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 basamakta gerçekleşmektedir.

1. Sıvı fazda çözünen madde ilk olarak adsorbenti çevreleyen sıvı film tabakasının sınırına doğru taşınır. Bu basamak adsorpsiyon prosesinde karıştırma olduğu için genellikle ihmal edilir. (Film tabakası difüzyonu)

2. Çözünen madde daha sonra sıvı filminden geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru hareket eder. (Sınır tabakası difüzyonu)

3. Adsorbentin gözeneklerine doğru hareket eden çözünen madde gözeneklerdeki boşluklarda hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. (Parçacık içi difüzyonu)

4. Son olarak çözünen madde adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur. (Adsorpsiyon) [Hasret, 2010; Keskinan, 2003; Başbüyük, 2003]

Adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş olan basamak olup adsorpsiyon hızını belirleyebilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından dolayı adsorpsiyon hızı artar.

2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğu söylenebilmektedir [Kayacan, 2007].

2.7. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik sözcüğü, ısı anlamına gelen Latince therme sözcüğü ile güç anlamına gelen dynamis sözcüklerinden türetilmiştir. Termodinamik sıcaklığın değişmesini ifade etmektedir. Bir sistemdeki değişik enerjilerin birbiriyle olan ilişkisi termodinamiğin konusunu oluşturmaktadır. Termodinamik bir fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerjisi, entalpisi, entropisi ve serbest enerjisinin değerlerini belirleyerek bu değerlerin reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler [Kayacan, 2007].

Entalpi, bir maddenin yapısında topladığı her türlü enerjinin toplamını ifade etmektedir ve H ile simgelenmektedir. ΔH 'nin negatif olması reaksiyonun ısı veren yani ekzotermik, pozitif olması ise reaksiyonun ısı alan yani endotermik olduğunu göstermektedir.

Entropi, sistemdeki düzensizliğin bir ölçüsüdür. Sistemde işe dönüştürülemeyen enerji miktarıdır. Sistemde düzensizlik arttıkça entropi artar.

Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin sabit sıcaklık ve basınçta üretebildiği kullanılabilir iş miktarını ifade etmektedir. Kendiliğinden meydana gelen olaylarda $\Delta G^0 < 0$, tersinir işlemlerde denge halinde $\Delta G^0 = 0$, serbest enerjinin artacağı istemsiz olaylarda $\Delta G^0 > 0$ olmaktadır. Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 2.13'ten hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

2.10

ΔG^0 = Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 = Standart Entalpi Değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 = Standart Entropi Değişimi (kJ/molK)

T = Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

R= İdeal Gaz Sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisinin hesaplanmasında öncelikle K_c (adsorpsiyon denge sabiti) Eşitlik 2.14'ten hesaplanır, daha sonra K_c değeri Eşitlik 2.15'te yerine konularak Gibbs serbest enerjisi hesaplanır.

$$K_c = \frac{q_a}{C_e} \quad (2.11)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

q_a : Adsorbent tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$$\Delta G^o = RT \ln K_c \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.16'da verilen Van't Hoff denklemi kullanılarak $\ln K_c$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiğinden oluşan doğrunun eğimi ΔH^o 'ı kesim noktası ΔS^o 'yi vermektedir [Kayacan, 2007].

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (\text{Van't Hoff denklemi}) \quad (2.13)$$

2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapılan bir çalışmada jelatinin glutraldehit ile çapraz bağlanmasına alternatif bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Jelatin ile glutraldehitin çapraz bağlanması reaksiyonunda çapraz bağlanmaya girmemiş amino gruplarının belirlenmesinde FTIR ile birlikte floresans tekniği kullanılarak reaksiyonda yer alan kimyasal fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Yüksek pH'lerde çok az miktarda amino grubunun protonlandığı, serbest amino gruplarının da çapraz bağlanma için hazır bulunduğu, düşük pH'lerde protonlanmış amino grubu sayısının arttığı böylelikle çapraz bağlanma olasılığının azaldığı savunulmuştur. Çalışmanın sonucunda yüksek

pH değerlerinde (lizin pKa'sına yakın değerlerde) çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu Schiff bazın oluştuğu, düşük pH değerlerinde (lizin amino grupları protonlandığında) reaksiyon hidrokspirolin ve hidroksilizin OH⁻ gruplarını içerdiği bunun da hemiasetal oluşumuna öncülük ettiği ifade edilmiştir [Farris vd., 2010].

Nanohidroksiapatit-aljinat kompozit adsorbentlerinin kurşun sorpsiyon özelliklerinin incelendiği bir çalışmada aljinat bilyeleri ve filmleri olmak üzere iki farklı adsorbent kullanılmıştır. Bu iki adsorbent ve saf HAp ile gerçekleştirilen kurşun (II) giderimi kıyaslanmıştır. Bilye formundaki adsorbentlerde aljinatın HAp'i kapsamamasından ötürü adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlemlenmiştir. Ancak HAp-aljinat içeren film formundaki adsorbentlerin saf aljinat film formundaki adsorbentlerden ve saf HAp'ten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ağırlıkça % 50 nHAp içeren film formundaki adsorbentlerin 6 saat sonundaki denge adsorpsiyon kapasitesi 270,3 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan kompozit adsorbentlerin adsorpsiyon prosesindeki dinamik davranışının yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu ve denge verilerinin Langmuir izoterm modelini sağladığı kanıtlanmıştır. Sonuç olarak nHAp-aljinat kompozit filmlerinin kurşun (II) gideriminde gelecek vaadeden bir adsorbent olduğu savunulmuştur [Googerdchian vd., 2012].

Farklı bir çalışmada doku mühendisliğinde sıkça kullanılan çok gözenekli HAp iskele üzerine araştırmalar yapılmıştır. Sünger çoğaltma metodundan yola çıkılarak başlangıç maddesi olan HAp'in çok gözenekli yapısı üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Nano boyuttaki HAp tozunu çöktürme yöntemiyle dört farklı kalsinasyon sıcaklığında (600-700-800-900°C) elde ederek HAp'in karakterizasyonu yapılmış ve iskele özellikleri belirlenmiştir. HAp'in bileşimi ve tanecik boyutu XRD, TEM ve BET analizleriyle yapılmıştır. Sinterlenmiş iskelelerin bileşimi, morfolojisi, porozitesi, büzüşme miktarı ve mekanik gücü XRD, FTIR, ağırlık ve boyut ölçümleri ile sıkıştırılabilme testleri yapılarak ölçülmüştür. Çalışmanın sonucunda ise kalsinasyon sıcaklığının artması ile tanecik boyutunun artış gösterdiği ve böylelikle daha dirençli iskelelerin oluşturulduğu belirtilmiştir. 900°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen iskelenin en iyi performans gösterdiği ve bu iskelede hiçbir faz dönüşümünün olmadığı ifade edilmiştir [Scalera vd., 2013].

Sulu çözeltilerden nitrobenzen giderimi için yeni bir adsorbent olan HAp-jelatin nanokompozitinin hazırlandığı bir çalışmada adsorbentler karakterize edilmiş ve nitrobenzen giderimi değerlendirilmiştir. Nitrobenzen giderimi üzerine; temas süresi, adsorbent dozu, sıcaklık, pH, iyonik güç, hümik asit, çözücü etkisinin yanı sıra adsorpsiyon dengesi için termodinamik parametreler araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin hızlı olduğu sadece 1 dakika sonra dengeye geldiği belirtilmiştir. Adsorbent dozu arttıkça adsorpsiyonun arttığı, sıcaklık ve pH arttıkça da adsorpsiyonun azaldığı gözlemlenmiştir. İyonik gücün 0.01 den 1,0 mol/L'ye ve hümik asitin 10'dan 50 mg/L'ye artırılmasıyla adsorpsiyonun azaldığı ifade edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları deneysel verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uyum sağladığı belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 42.373 mg/g olarak bulunmuştur. Termodinamik parametreler ile HAp-jelatin nanokompozitine nitrobenzen adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu, kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik olduğu ifade edilmiştir [Wei vd., 2014].

Yapılan bir çalışmada epiklorohidrin-trifosfat ile çapraz bağlanmış kitosanın adsorbent olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada kitosan epiklorohidrin (ECH) ile kovalent, trifosfat (TPP) ile iyonik olarak çapraz bağlanmıştır. Oluşturulan yeni CTS-ECH-TPP adsorbenti CHN analizi, EDS ve FTIR spektroskopisi, TGA ve DSC ile karakterize edilmiş; Cu(II), Cd(II), Pb(II)'nin adsorpsiyon ve desorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Potansiyomerik çalışmalar sonucunda 5.14, 6.76 ve 9.08 pKa değerleri (pKa: Hidrojen iyonlarını kabul etme yeteneğinin bir ölçüsü olan asidik iyonlaşma sabitinin negatif logaritması olarak tanımlanan ve bir asit veya bazın nispi gücünü gösteren değer.) için üç tane titre edilebilir protonun var olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH değerleri Cu(II) için 6.00, Cd(II) için 7.00 ve Pb(II) için 5.00 olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığını göstermiştir. Çalışmada adsorpsiyon denge verilerinin analizinde üç izoterm modeli (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) kullanılmıştır. Deneysel veriler en çok Langmuir izoterm modeline uyum sağlamış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 130,72, Cd(II) için 83,75 ve Pb(II) için 166,94 mg/g olarak bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmalarında ise çapraz bağlı kitosandan Cu(II), Cd(II), Pb(II) iyonları HNO₃ ve HCl ile açığa çıkarılmıştır [Laus vd., 2010].

Kitosan/hidroksiapatit (Cs/HAp) nano elyaf membranı elektro lif çekim yöntemi ile hazırlanmış ve bu adsorbent ile sulu çözeltilerden kurşun, kobalt ve nikel iyonlarının giderimi üzerine çalışılmıştır. Hazırlanan nano elyaf membranlar FTIR, SEM ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Box-Benghen modeli (BBD) yüzey tepki modeli olarak elektrosunların çaplarının analizinde kullanılmıştır. Optimum koşullarda (18.90 kV voltaj, uçlarla akım çıkış noktası arası uzaklık 15.60 cm ve akış hızı 0.43 mL/sa) minimum deneysel elyaf çapı 198 nm olarak bulunmuş bu değerinde BBD analiziyle uyumlu olduğu belirtilmiştir (BBD analizinde nano elyaf çapı 200,6 nm olarak belirlenmiştir). Temas süresi, başlangıç metal iyonu derişimi ve sıcaklığın etkileri kesikli sistemde araştırılmıştır. Kinetik ve denge verilerinin sırasıyla yalancı ikinci derece ve Langmuir modellerine uyum sağladığı bulunmuştur. Termodinamik parametreler sonucunda Cs/HAp kompozit nano elyafının üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunun niteliği belirlenmiştir. Kompozit nano elyafların beş sorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra geri kullanılabilirliği belirlenmiş ve endüstriyel faaliyetlerde gelecek vaat ettiği belirtilmiştir [Aliabadi vd., 2013].

Farklı bir çalışmada nanohidroksiapatit ile kitin ve kitosandan polimerik kompozitler oluşturularak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi araştırılmıştır. Sorpsiyon kapasiteleri minimum temas süresi 30 dakika için sırasıyla n-HAp için 4,7 mg/g, n-HAp/kitin (n-HApC) için 5,4 mg/g ve nHAp/kitosan (nHAp-Cs) için 6,2 mg/g olarak bulunmuştur. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları; temas süresi, pH ve metal iyonu seçiciliği gibi çeşitli denge durumlarını optimize etmek için yürütülmüştür. Sorbentler FTIR, TEM, XRD, SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Sorpsiyon izotermi sırasıyla Freundlich ve Langmuir izotermi ile açıklanmıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreler adsorpsiyonun niteliğini anlamak için hesaplanmıştır. Bakır sorpsiyonu için uygun bir mekanizma oluşturulmuş ve kompozitler için metal iyonunun seçiciliği tanımlanmıştır [Gandhi vd., 2011].

Pb(II)'nin kitosan ve çapraz bağlı kitosan bilyelere adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada çapraz bağlayıcı ajan olarak epiklorohidrin (ECH) kullanılmıştır. pH, karıştırma süresi, adsorbent dozu ve Pb(II) derişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Pb (II) çözeltilerinin adsorpsiyon dengesinin deneysel verileri Langmuir izoterm modeline uygunluk göstermiştir. Pb(II)'nin

kitosan bilyelerine tutulumu 72.89 mg Pb (II)/g kitosan, çapraz bağlı kitosan bilyelerine tutulumu ise 39.42 mg Pb (II)/g kitosan olarak bulunmuştur [Gyananatah ve Balhal, 2011].

Hücrelerin immünoizolasyonu için jelatin ve HAp'ten kompozit membranların hazırlandığı bir çalışmada filmler, %5-10-20 jelatinin %1 GA ile HAp varlığında çapraz bağlanmasıyla elde edilmiştir. FTIR analizine göre jelatin ile GA arasında imit bağları oluşurken XRD analizine bakıldığında HAp'in kristal yapısının değişikliğe uğramadığı görülmüştür. Çapraz bağlanma derecesinin çapraz bağlanma süresine ve jelatin konsantrasyonuna bağlı olduğu, 2 günlük süre içerisinde %5-10 jelatin için çapraz bağlanma derecesinin %90 olduğu bulunmuştur. SEM mikrografiklerine göre kompozit membranın mikroyapısının çapraz bağlamada kullanılan jelatin miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. BET analizi sonuçlarına göre HAp/Jel aglomeratların yüzeyindeki mikroporların por büyüklüğünün jelatin konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı belirtilmiştir. Moleküllerin difüzyonunun gerçekleştiği makroporların jelatin konsantrasyonunun artmasıyla genişlediği gözlemlenmiştir. HAp/Jel kompozit membranlarından geçen farklı moleküllerin geçirgenlik katsayısı jelatin konsantrasyonunun artmasıyla artarken molekülün molekül ağırlığıyla ters orantılı olarak değiştiği belirtilmiştir. Hücrelerin immünoizolasyonu için bağışıklık sistemi tarafından teşvik edilen büyük moleküllerin difüzyonuna HAp/Jel membranında oluşan boşluklar tarafından izin verilmediği belirtilmiştir. İnsülinoma hücreleri, aljinat-poli-L-lisin-aljinat mikrokapsüllerinin içerisine kapsüllemiş ve HAp/Jel boşlukları içerisine kapatılmışlardır. Boşluk, insülinoma hücrelerinin canlılığına ve fonksiyonlarına zarar vermemiş ve glukoz konsantrasyonu değiştiğinde insülini bu boşluklarda saklayabilmiştir. Boşlukların, kandaki glukoz seviyesine göre psikolojik olarak kontrol edilen insülin salgısı için elverişli olduğu belirtilmiştir. Boşluklarına streptozotin yüklenmiş diyabetik farelere organ nakli yapıldığında bağışıklık sistemini baskılayıcı tedavi yürütülmeden kandaki glukozun test hayvanlarında 60 güne kadar normal seviyede tutulabildiği kanıtlanmıştır [Chen ve Chang, 2012].

Bir başka çalışmada adsorbent olarak kil bazlı kompozit geliştirilmiş ve adsorpsiyon tekniği kullanılarak kurşun(II) giderimi gerçekleştirilip denge, kinetik ve

termodinamik parametreler elde edilmiştir. Bu çalışmada monomer olarak metoksietilakrilamid (MEA), akrilol klorür ile metoksietilaminin yer değiştirme reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Daha sonra kil-metoksietilakrilamid (PMEA) kompoziti yığın polimerizasyon tekniği ile 4°C de çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbisakrilamid, başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS) ve hızlandırıcı olarak tetrametiletildiamin (TEMED) kullanılarak elde edilmiştir. Hem kil hem de kil bazlı kompozitin yüzey karakterizasyonu FTIR tekniği ile analiz edilmiştir. Deneysel sonuçlarda denge temas süresi 60 dakika, maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 3.91×10^{-4} mol/g ya da 81.02 mg/g olarak bulunmuştur. Dinamik verilerin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyum sağladığı denge deneysel verilerinin ise Langmuir izoterm modeliyle açıklanabileceği belirtilmiştir. Termodinamik parametreler kurşun(II)'nin kil bazlı kompozite adsorplandığını ortaya çıkarmış ve deneysel sonuçlarla da adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak meydana geldiği ifade edilmiştir [Şölener vd., 2008].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1.1. Jelatin

HAp/Jel kompozit hidrojellerini hazırlamak için Merck (9000-70-8) %90 saflıkta toz jelatin kullanılmıştır.

3.1.1.2. Hidroksiapatit

HAp/Jel kompozit hidrojellerini hazırlamak için Sigma Aldrich (1306-06-5) % 90 saflıkta toz hidroksiapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kullanılmıştır.

3.1.1.3. Gluteraldehit

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin hazırlanması için Merck (111-30-8) %25'lik gluteraldehit, çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

3.1.1.4. Kurşun (II) nitrat

Adsorpsiyon çalışmalarında Pb^{2+} içeren sentetik atık su hazırlanmasında GPR Rectapur (10099-74-8) % 99,9 saflıkta $Pb(NO_3)_2$ kullanılmıştır.

3.1.1.5. Nitrik asit (HNO_3)

$Pb(NO_3)_2$ çözeltilerinin pH ayarlamalarında Sigma Aldrich (7697-37-2) % 65'lik HNO_3 kullanılmıştır.

3.1.1.6. Potasyum hidroksit (KOH)

$Pb(NO_3)_2$ çözeltilerinin pH ayarlamalarında Merck (1310-58-3) % 99 saflıkta KOH kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Su ve Pestisit Kirliliği Laboratuvarında bulunan Citizon CX220 marka hassas terazi, WTW Multi 340i portatif multiparametre ölçüm cihazı, Velp Scientifica AM4 marka çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Hettich EBA 20 marka santrifüj cihazı deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer AAnalyst 700 Marka Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi - MEİTAM'da bulunan Perkin Elmer marka, FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier, ATR model Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi, Zeiss marka Supra 55 model Taramalı Elektron Mikroskobu, DIONEX marka ICS 3000 DUAL model İyon Kromatografisi kullanılmıştır.

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Micromeritics marka ASAP 2020 model BET cihazı yüzey alanı analizinde kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin Hazırlanması

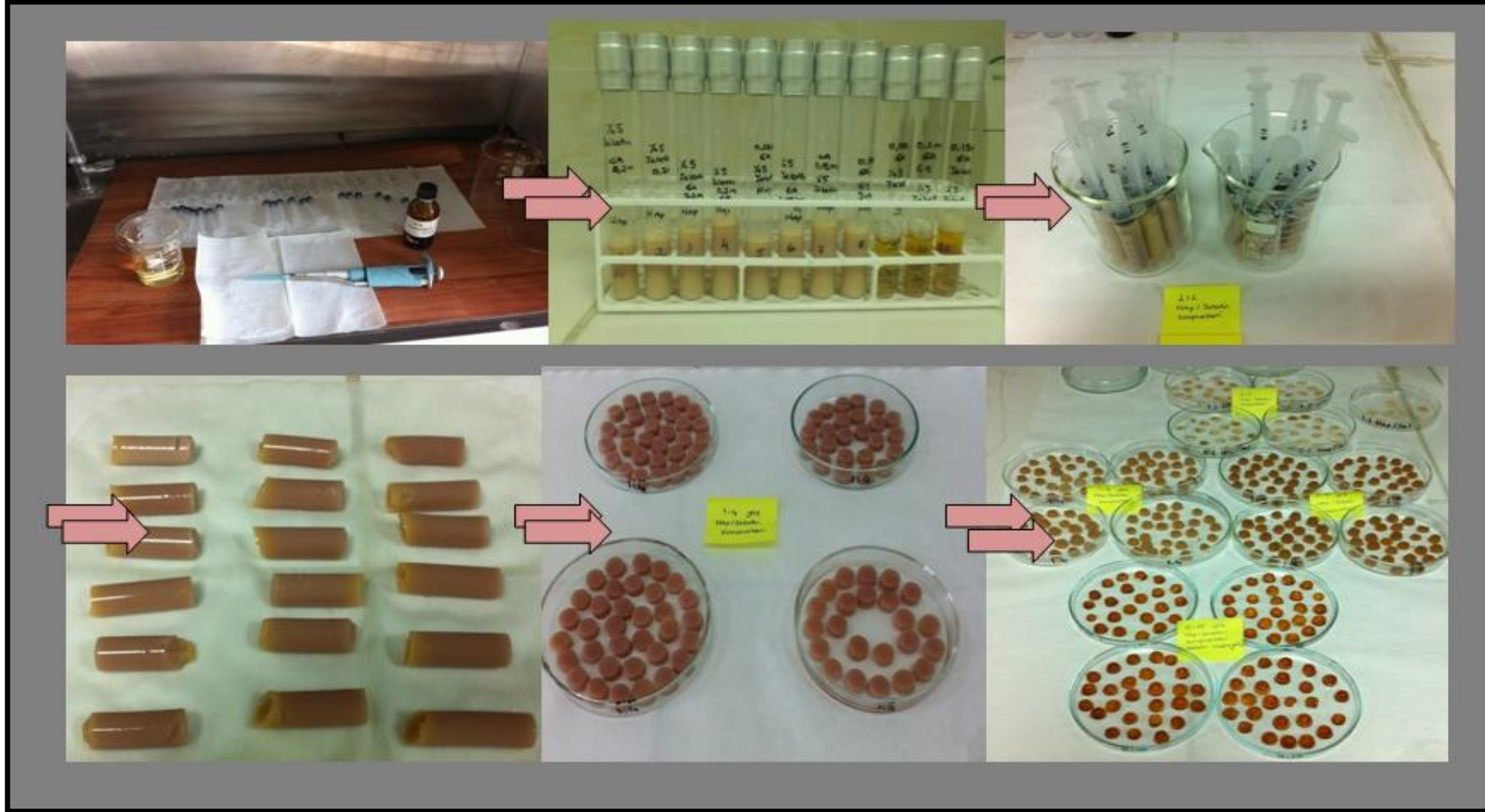
Pb^{2+} gideriminde adsorbent olarak 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 ve 1:1, 4:1, 9:1 kütle/kütle (m/m) oranlarında hazırlanan HAp/Jel kompozit hidrojelleri kullanılmıştır.

%10 kütle/hacim (m/v) olacak şekilde jelatin çözeltisi 40°C de ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 30 dakika boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 240 dev/dk hızda karıştırılmıştır. Elde edilen jelatin çözeltisinin üzerine belirli miktarda HAp eklenmiştir. 30 dakika boyunca karışım 40°C de 240 dev/dak

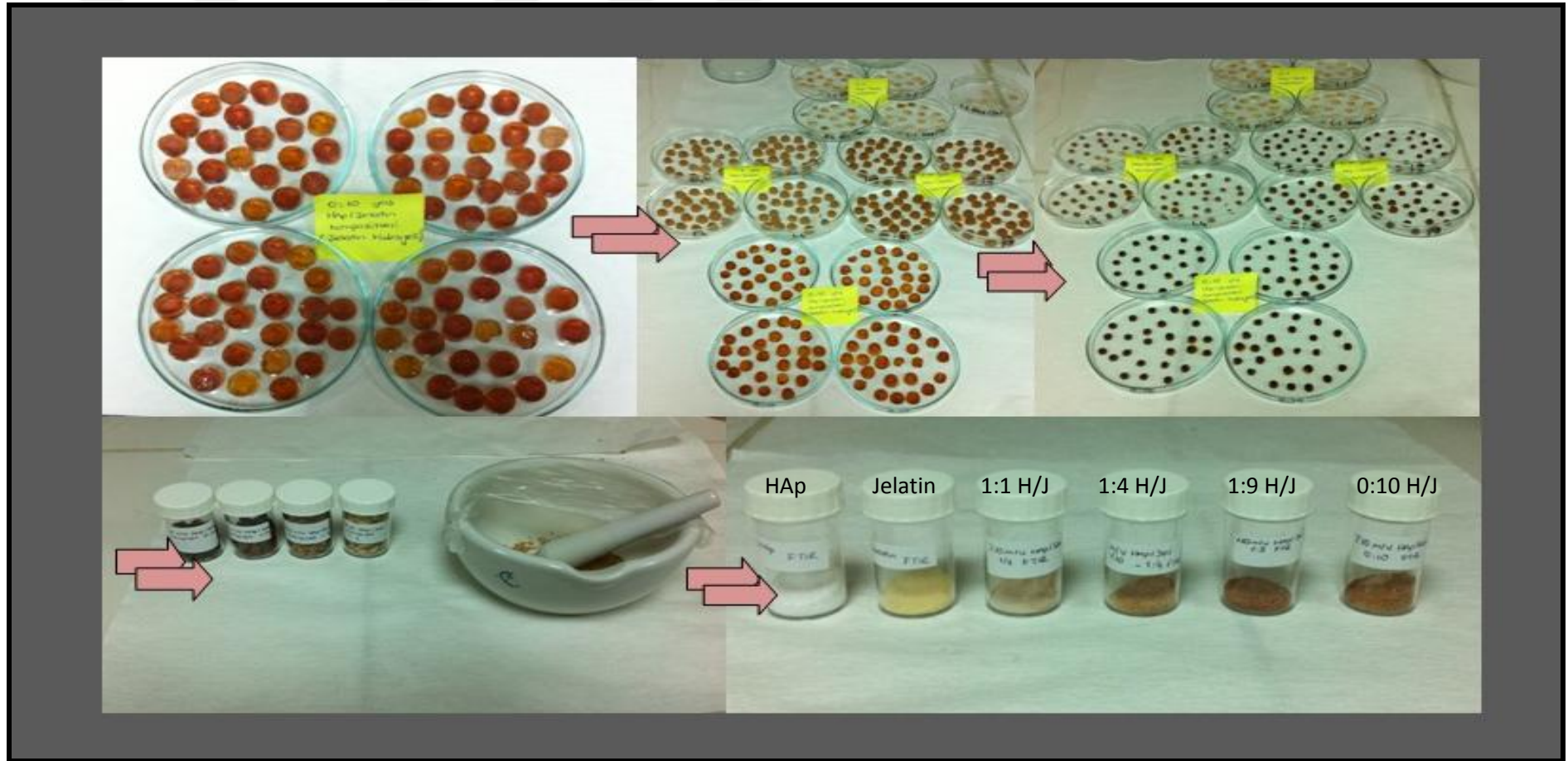
hızda karıştırılmıştır. Karışım 5 mL lik enjektörlere alınarak üzerlerine 0,12'şer mL glutraldehit (%25 *m/v*) eklenmiş ve çapraz bağlanmanın homojen olması için çalkalanmıştır. Çapraz bağlanmanın tamamlanması için enjektörler 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Oda sıcaklığında 24 saat bekletilen kompozit hidrojeller enjektörlerden çıkartılıp 1-2 cm boyutlarında kesilerek petri kaplarında kurumaya bırakılmıştır. 4:1 ve 9:1 *m/m* HAp/Jel kompozit hidrojeller bileşimindeki jelatin miktarının az olmasından dolayı enjektörlerden çıkarılamamıştır.

Oda sıcaklığında açık bir ortamda 4 gün boyunca kurutulan kompozit hidrojeller sabit tartıma geldikten sonra agat havan kullanılarak 2 mm den küçük boyutlara kadar öğütülmüşlerdir. Kompozit hidrojeller daha sonra numune kaplarına alınarak buzdolabında muhafaza edilmişlerdir. Şekil 3.1 ve 3.2'de HAp/Jel kompozit hidrojellerinin elde ediliş aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.1. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin hazırlanma aşamaları-I



Şekil 3.2. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin hazırlanma aşamaları-II

3.2.2. 1:4 (m/m) HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin % Şişme Değerlerinin Hesaplanması

Pb²⁺ adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % şişme değerlerini belirlemek amacıyla pH 4.00 da ultra saf suda çalışılmıştır. Deneyler üç paralel olacak şekilde yürütülmüştür. Öncelikle jellerin kuru kütleleri tartılmış daha sonra pH 4,00 olan ultra saf sudaki jeller 15-30-45-60-120-180-240. dakikalarda sudan çıkarılıp filtre kağıdı ile kurulanmış ve tartımları alınmıştır. % Şişme değerleri Eşitlik 2.10 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = [(m_0 - m_s) / m_0] \times 100 \quad (3.1)$$

m₀, kuru jelin başlangıç kütlesi; m_s, yaş hidrojelin kütlesini ifade etmektedir.



Şekil 3.3. HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % şişme testlerinin yapılışı

3.2.3. HAp/Jel Kompozit Hidrojellerinin Karakterizasyonu

3.2.3.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen HAp/Jel kompozit hidrojellerinin içerdiği fonksiyonel grupların tayini için FTIR Spektroskopisi kullanılmıştır. FTIR Spektrofotometresinde, analiz edilecek madde infrared (kızılötesi) ışınlarına maruz

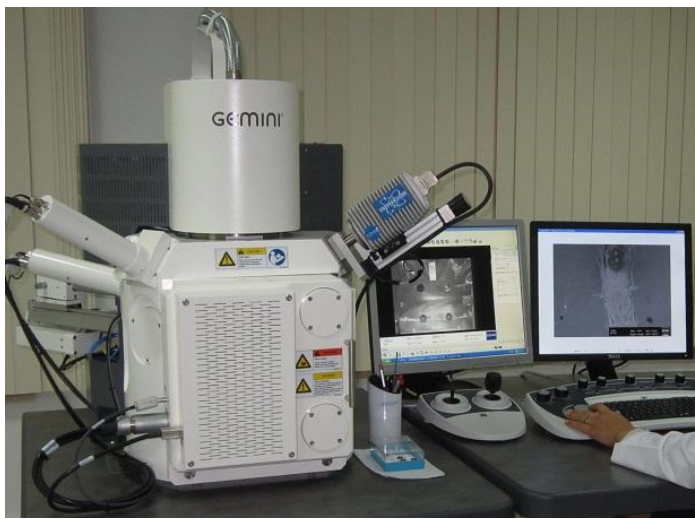
bırakılarak maddenin yapısında bulunan fonksiyonel grupların titreşiminden kaynaklanan etkileşimler sonucu maddenin kimyasal yapısı analiz edilmiştir [Erol, 2012]



Şekil 3.4. Fourier Dönüştümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

3.2.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin yüzey mikroyapılarını incelemek için SEM kullanılmıştır. SEM ile yapılan analizde çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması işlemi gerçekleştirilmektedir.



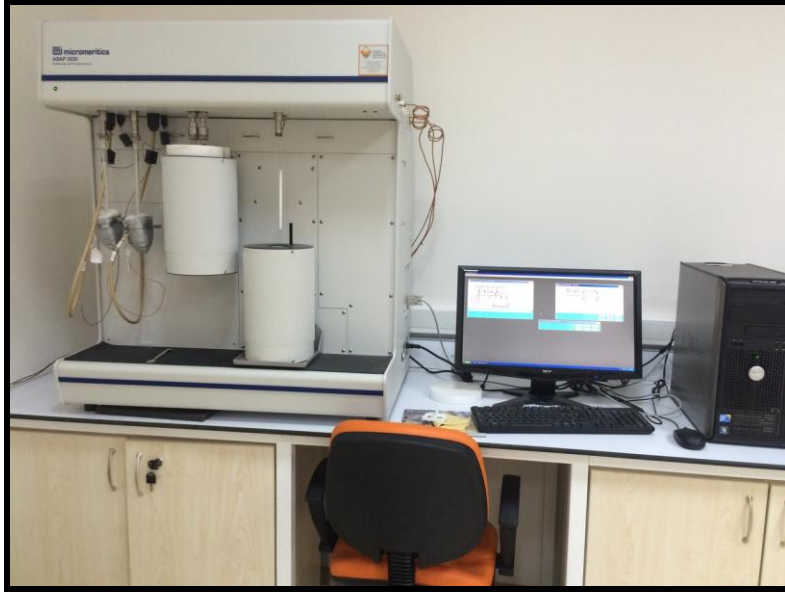
Şekil 3.5. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.2.3.3. Enerji dağılımlı X ışınları analizi (EDS) analizi

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin SEM analizi ile elde edilen görüntülerinden herhangi bir alan taranıp bu alanda X ışını haritalanması yapılarak o alanda kalitatif ve kantitatif analiz gerçekleştirilir.

3.2.3.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının analizi için BET cihazı kullanılmıştır. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g) [<http://taum.erciyes.edu.tr/bety.html>, 2014] .



Şekil 3.6. BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı

3.2.4. Kurşun (II) Gideriminde Kullanılacak Adsorbentlerin Belirlenmesi

Elde edilen hidrojellerin BET analizi sonuçlarına göre en büyük yüzey alanına sahip olan kompozit hidrojel seçilecek ve adsorbent olarak kullanılacaktır.

3.2.5. Deneyleerde Kullanılacak Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.5.1. Kurşun (II) nitrat çözeltilerinin hazırlanması

1000 mg/L stok kurşun nitrat- $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi hazırlamak için 1,598 g $Pb(NO_3)_2$ %1'lik hacim/hacim (v/v) HNO_3 çözeltisinde çözülmüş ve %1'lik (v/v) HNO_3 çözeltisiyle son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Seyreltmeler yapılarak 5-10-15-20-50-100-200-300 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.5.2. Potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin hazırlanması

2M KOH çözeltisi hazırlamak için 27.5 g KOH bir miktar ultra saf suda çözülerek son hacmi 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.5.3. Nitrik asit (HNO_3) çözeltisinin hazırlanması

% 1'lik HNO_3 çözeltisi hazırlamak için bir miktar saf suya 10 mL %65'lik HNO_3 eklenerek son hacim 1000 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.6. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında 1:4 (m/m) HAp/Jel hidrojelleri, adsorbent olarak kullanılmıştır. 250 mL lik beherlere 100'er mL belirlenen derişim ve pH lerde $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri konularak belirli miktarlarda adsorbentler eklenmiş ve karıştırma hızı ayarlanan çoklu ısıtıcı manyetik karıştırıcıda belirlenen temas süresinde karıştırılmıştır. Temas süresinin sonunda erlenlerden belirli hacimlerde $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi santrifüj tüplerine alınmış ultra saf su ile seyreltilerek 6000 rpm de 20'şer dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj edilen çözeltilerin sıvı kısımları ayrılarak Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde 283,3 nm de alev tekniğinde kurşun miktarları tayin edilmiştir. Sonuçlar % giderim ve birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan metal miktarı (q) olarak verilmiştir.

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_s)}{C_0} \times 100 = \frac{X}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

C_0 = Çözeltinin başlangıç Pb^{2+} derişimini (mg/L)

C_s = Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan Pb^{2+} derişimini (mg/L)

X = Çözeltiden adsorplanan Pb^{2+} derişimini (mg/L) ifade etmektedir.

$$q = \frac{X}{m} \quad (3.3)$$

Burada;

q = Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan Pb^{2+} miktarını (mg/g)

m = Kullanılan adsorbent derişimini (g/L) ifade etmektedir.

3.2.7. Kurşun (II) Tayini

1-3-5-10-15-20 mg/L standart $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri hazırlanarak Perkin Elmer AAnalyst 700 Marka Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde (AAS) 283.3 nm de alev tekniğinde absorbansları ölçülmüş (mg/L düzeyinde) ve absorbans-derişim grafikleri çıkarılmıştır. Belirlenen temas süreleri sonunda elde edilen çözeltiler santrifüj edildikten sonra Pb^{2+} derişimi analiz edilmiştir.

3.2.8. Kurşun (II)'nin Adsorpsiyonla Giderimine Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

3.2.8.1. Temas süresinin etkisinin belirlenmesi

250 mL'lik behere 200 mL, 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi konularak 1 g/L derişiminde adsorbent eklenmiş ve 240 devir/dak da pH 4.00 da 25°C sıcaklıkta

karıştırılmıştır. 15-30-45-60-120-180-240-300. dakikalarda 1'er mL $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi santrifüj tüplerine alınmış ve 10'ar mL'ye seyreltilmiştir. 6000 devir/dak da 20 dakika santrifüj işleminin ardından sıvı kısımlar ayrılmış ve AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Kurşun derişiminin değişmediği temas süresi optimum temas süresi olarak belirlenmiş ve bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır. Şekil 3.7'de temas süresinin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.7. Temas süresinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği

3.2.8.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisinin belirlenmesi

250 mL'lik beherlere pH sı 3.00-4.00-5.00 olan 100'er mL 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri alınıp 1 g/L derişiminde adsorbent eklenerek ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 25°C sıcaklıkta, 240 devir/dak hızda karıştırılmış belirli sürelerde çözeltilerden 1'er mL alınarak 10 mL'ye seyreltilmiştir. 6000 devir/dak da 20 dakika santrifüj işleminin ardından sıvı kısımlar ayrılarak AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Giderimin en yüksek olduğu pH optimum pH olarak belirlenmiş ve diğer deneylerde kullanılmıştır. Şekil 3.8'de başlangıç pH değerinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.8. Başlangıç pH değerlerinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği

3.2.8.3. Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

250 mL'lik beherlere 100'er mL 100 mg/L, pH 4.00 olan $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi alınmış üzerlerine 1 g/L derişiminde adsorbent eklenmiştir. Sıcaklıkları 25-35-45°C'ye getirilerek 240 devir/dak da, belirlenen temas süresi boyunca karıştırılmıştır. Belirli zamanlarda beherlerden 1'er mL örnek alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiş 6000 devir/dak da 20 dakika santrifüj edilmiştir. Sıvı fazlar ayrılarak AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Giderimin en yüksek olduğu sıcaklık optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Şekil 3.9'da sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.9. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği

3.2.8.4. Karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi

250 mL'lik beherlere 100'er mL 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi alınmış, üzerlerine 1g/L derişiminde adsorbent eklenerek 240 dak temas süresi boyunca, pH 4.00 da, 25°C de, 120-240-360 devir/dak hızda karıştırılmıştır. Belirlenen temas sürelerinde beherlerden 1'er mL alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiş 6000 devir/dak da 20 dakika santrifüj edilmiştir. Sıvı fazlar ayrılarak AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Giderimin en yüksek olduğu karıştırma hızı optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Karıştırma hızının adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği

3.2.8.5. Başlangıç kurşun (II) derişiminin etkisinin belirlenmesi

250 mL'lik beherlere 100'er mL 50-100-150-200 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri alınmış, üzerlerine 1g/L derişiminde adsorbent eklenerek 240 dak temas süresi boyunca belirli zaman aralıklarında, pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta ve 240 devir/dak da karıştırılmıştır. Belirlenen sürenin sonunda beherlerden 1'er mL alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiş 6000 devir/dak da 20 dakika santrifüj edilmiştir. Sıvı fazlar ayrılarak AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Giderimin en yüksek olduğu Pb^{2+} derişimi optimum başlangıç derişimi olarak belirlenmiştir. Şekil 3.11'de başlangıç kurşun (II) derişiminin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.11. Başlangıç kurşun (II) derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği

3.2.8.6. Adsorbent derişiminin etkisinin belirlenmesi

250 mL'lik beherlere 100'er mL 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri alınmış, üzerlerine 0,5-1,0-1,5-2,0 g/L derişiminde adsorbentler eklenmiş 240 dak temas süresi boyunca belirli zaman aralıklarında, pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta ve 240 devir/dak da karıştırılmıştır. Belirlenen sürenin sonunda beherlerden 1'er mL alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiş 6000 devir/dak da 20 dak santrifüj edilmiştir. Sıvı fazlar ayrılarak AAS'de Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Giderimin en yüksek olduğu adsorbent derişimi optimum adsorbent derişimi olarak belirlenmiştir. Şekil 3.12'de adsorbent derişiminin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deney düzeneği verilmiştir.



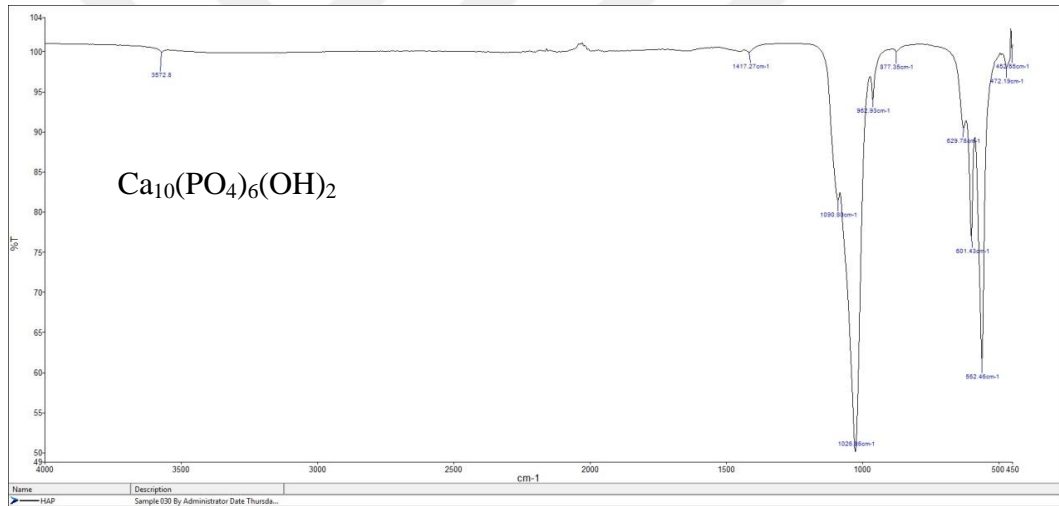
Şekil 3.12. Adsorbent derişiminin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. HAP/JELATİN KOMPOZİT HİDROJELLERİNİN KARAKTERİZASYONU

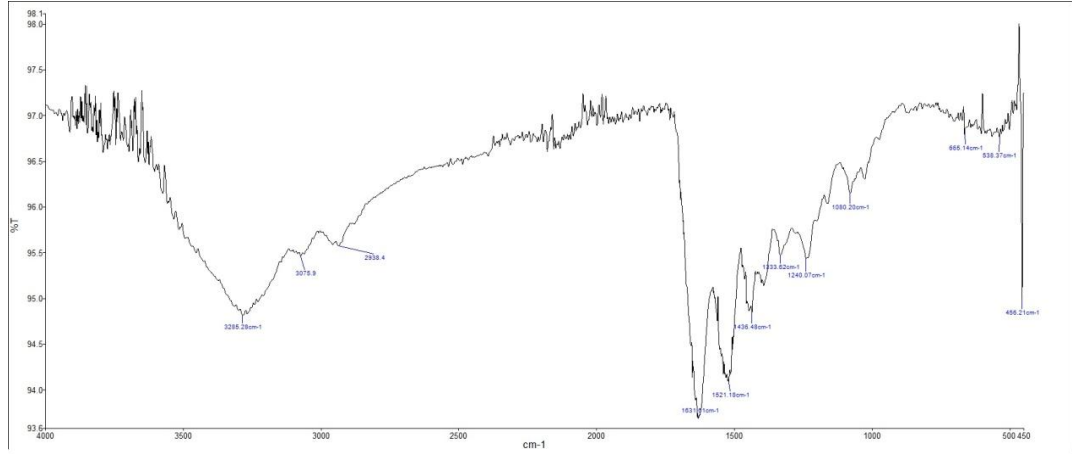
4.1.1. Fourier Dönüştümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi Sonuçları

HAp ile 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin FTIR analizi doğrudan oda sıcaklığında yapılmıştır. Şekil 4.1. HAp'ın FTIR spektrumu incelendiğinde; 470-560-600 cm^{-1} dalgaboylarındaki absorpsiyon bantları düşük fosfat bantlarına, 962-1026 ve 1090 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları yüksek fosfat bantlarına karşılık gelmektedir. 630 cm^{-1} ve 3570 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler OH grubuna aittir. 1417 cm^{-1} dalgaboyunda $(\text{CO}_3)^{2-}$ (karbonat) piki görülmektedir [Chang vd., 2012; Hasret, 2010].



Şekil 4.1. HAp'ın FTIR spektrumu

Şekil 4.2. Jelatinin FTIR spektrumu incelendiğinde; 1510-1550 cm^{-1} dalgaboyu aralığında N-H eğilme titreşimi ve C-N gerilme titreşiminden gelen amid-II piki görülmektedir. 1630 cm^{-1} 'de görülen pik ise amid-I pikidir. [Farris, 2010].



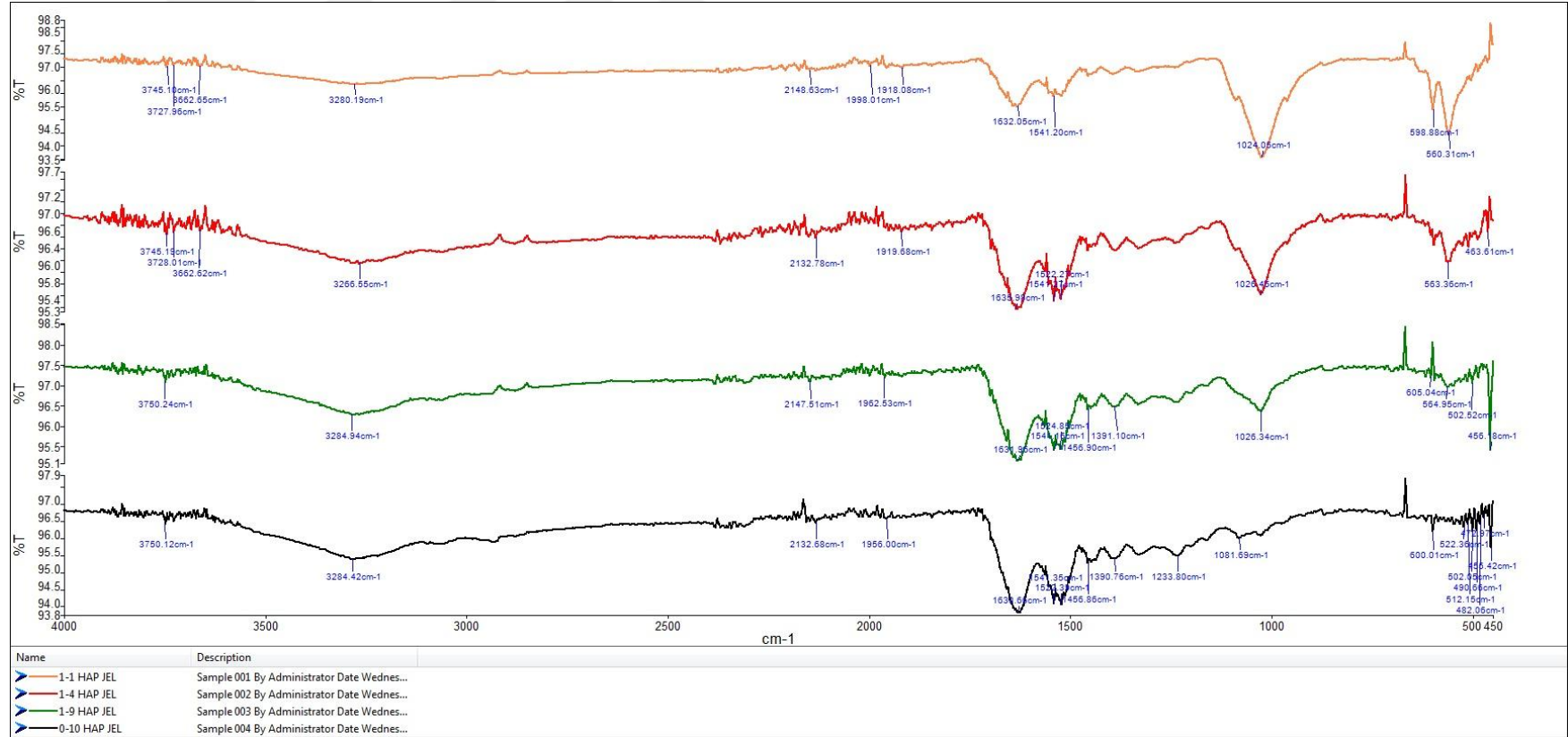
Şekil 4.2. Jelatinin FTIR spektrumu

1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (*m/m*) HAp/jelatin kompozit hidrojellerinin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3000-3500 cm^{-1} bölgesine denk gelen pikler OH⁻ gerilmelerini göstermektedir.

1631-1635 cm^{-1} dalgaboyu aralığında amid-I piki, 1541-1542 cm^{-1} dalgaboylarında amid-II piki görülmektedir. Jelatinin yapısından kaynaklanan amid pikleri kompozitlerdeki jelatin oranı arttıkça daha belirgin hale gelmektedir. Bu yüzden amid pikleri en zayıf 1:1 (*m/m*), en güçlü ise 1:9 (*m/m*) HAp/Jel kompozitlerinde gözlenmektedir.

0:10 (*m/m*) HAp/Jel hidrojelinin (gluteraldehit ile çapraz bağlanmış jelatin) FTIR spektrumu incelendiğinde;

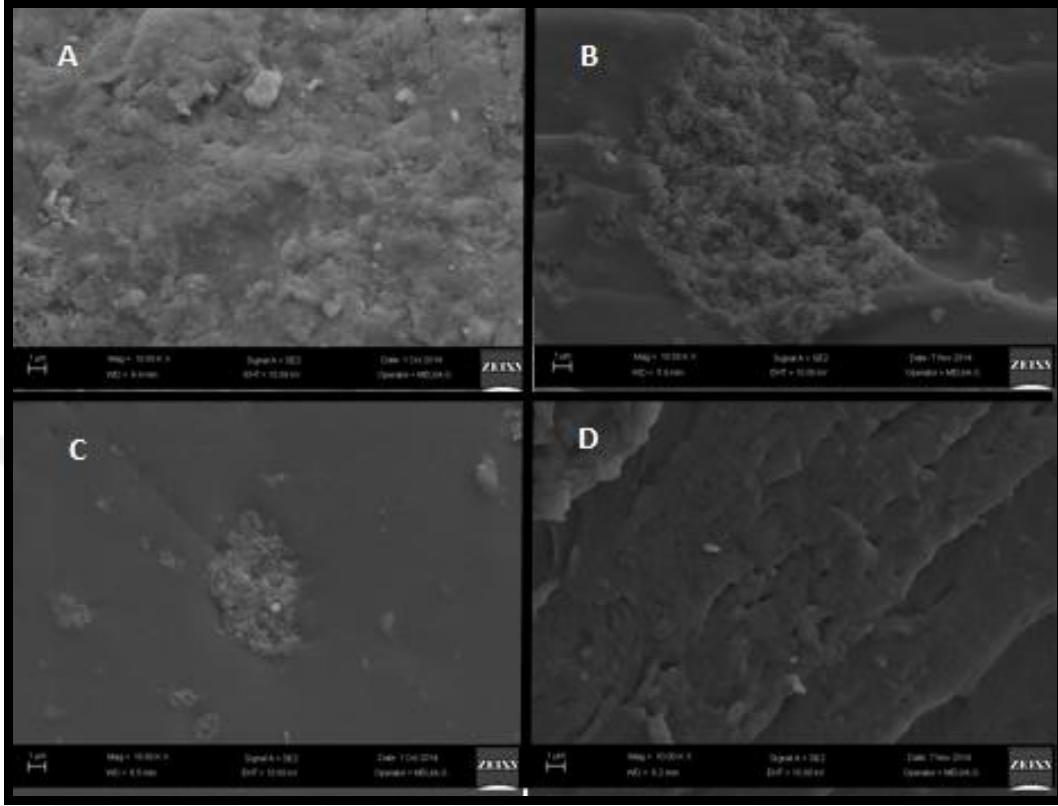
1630 cm^{-1} 'de C=O gerilme titreşimi ile ilgili amid-I piki gözlenmektedir. 1540 cm^{-1} civarındaki pik amid-II pikidir.. N-H eğilme titreşimi ve C-N gerilme titreşiminden gelen amit grupları Schiff bazı oluşturmak için çapraz bağlanmaya katılmış olabileceği düşünülmektedir [Farris, 2010].



Şekil 4.3. 1:1, 1:4, 1:9, 0:10 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin FTIR spektrumu

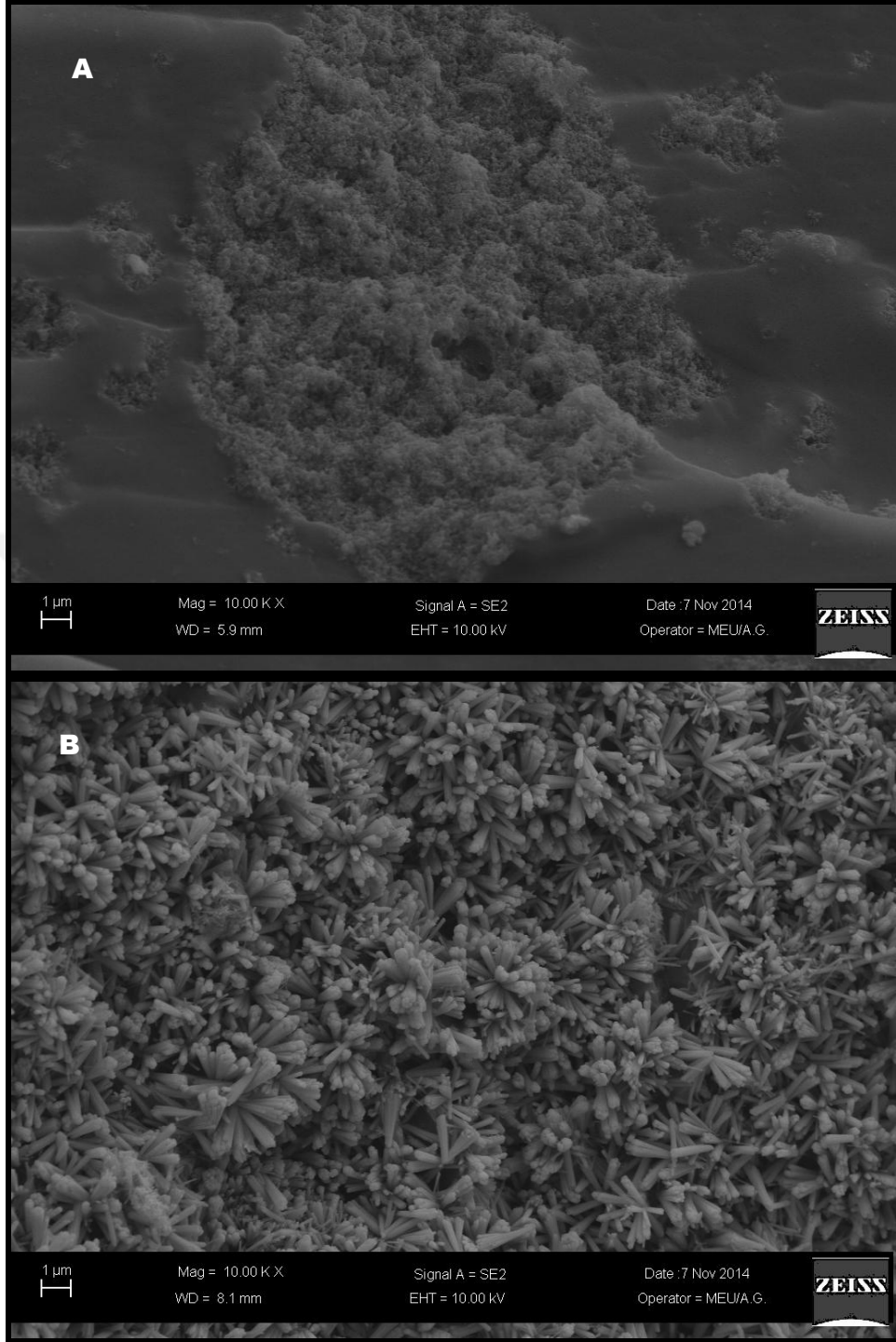
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Elde edilen kompozit hidrojellerin SEM görüntüleri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. HAp/jelatin kompozit hidrojellerinin SEM görüntüleri A)1:1 (m/m) HAp/Jel B) 1:4 (m/m) HAp/Jel C) 1:9 (m/m) HAp/Jel D) 0:10 (m/m) HAp/Jel

Adsorpsiyon çalışmaları için seçilen 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojelinin A) Pb^{2+} adsorpsiyonu öncesi, B) Pb^{2+} adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri

4.1.3. BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak adsorbenti belirlemek için yapılan BET analizi sonucuna göre en büyük yüzey alanına 1:4 (*m/m*) HAp/Jel kompozit hidrojelinin sahip olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.1’de farklı bileşimlere sahip HAp/Jel kompozitlerinin BET yüzey alanları verilmiştir.

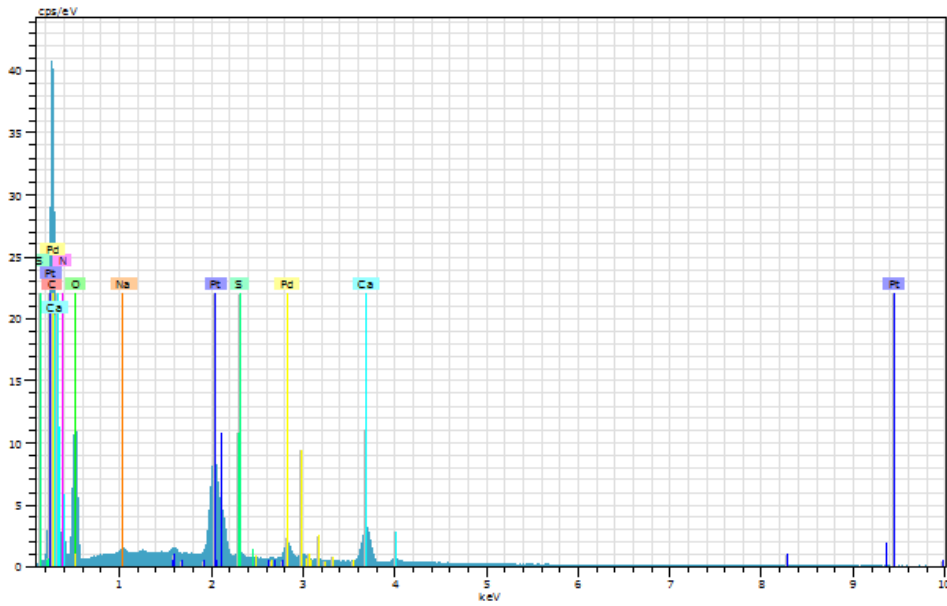
Çizelge 4.1. Farklı bileşimlerdeki HAp/Jel kompozit hidrojellerinin BET yüzey alanları

HAp/Jel Bileşimi (<i>m/m</i>)	1:1	1:4	1:9	0:10
BET Yüzey Alanı (m^2/g)	3,7103±0.0200	4,1173±0.1431	0,0093±0.0031	*

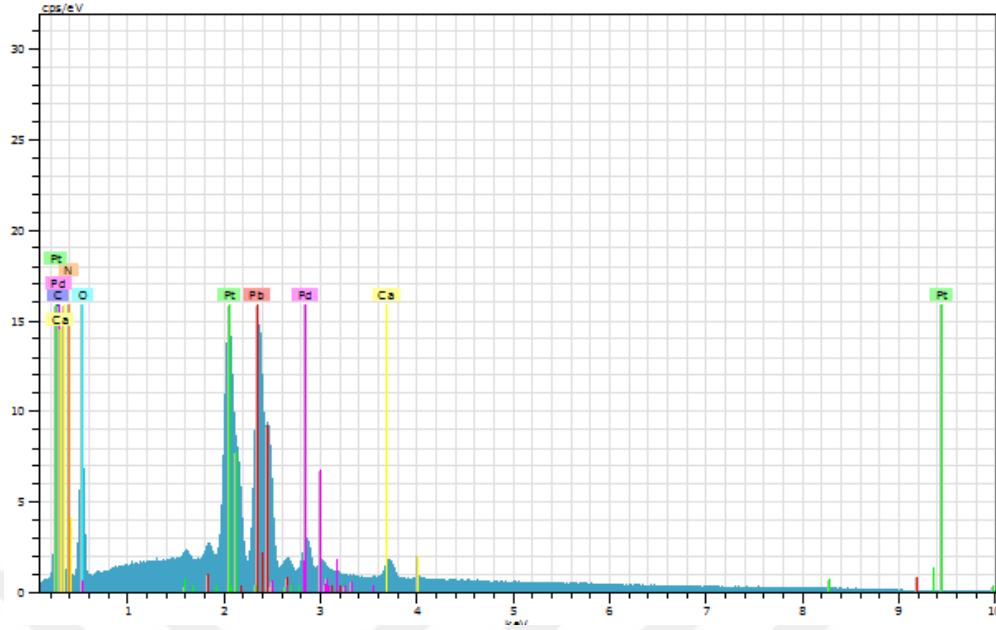
*0:10 HAp/Jel kompozit hidrojelinin yüzey alanı hesaplanamamıştır.

4.1.4. Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi Sonuçları

1:4 (*m/m*) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin SEM-EDS mikrografığı Şekil 4.6’da, adsorpsiyon sonrası HAp/Jel kompozit hidrojellerinin mikrografığı ise Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6. 1:4 (*m/m*) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin SEM-EDS mikrografığı



Şekil 4.7. Pb^{2+} adsorplanmış 1:4 (m/m) HAp/jelatin kompozit hidrojelinin SEM-EDS mikrografığı

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin EDS mikrografığı incelendiğinde (Şekil 4.6) kompozit hidrojellerin yapısında C, N, O, S, Na, Ca elementlerinin var olduğu görülmektedir. C ve O elementleri jelatin ve glutraldehit gibi organik maddelerin yapısında bulunmaktadır. N ve S elementi jelatinin yapısındaki aminoasitlerden kaynaklanırken Ca elementi ise HAp'in yapısında bulunmaktadır. Na elementinin jelatinin yapısında bulunduğu düşünülmektedir.

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin adsorpsiyon sonrasındaki SEM-EDS analizleri incelendiğinde adsorbentlerin yüzeyinde Şekil 4.7'de görüldüğü üzere Pb, Pt, O, C, Pd, Ca ve N elementlerine rastlanmaktadır. SEM-EDS analizi öncesinde adsorbentler Pt ve Pd ile kaplanmaktadır. Bu yüzden bu iki element kaplama işleminden gelmektedir. C ve O elementleri jelatin ve glutraldehit gibi organik maddelerin yapısında bulunmaktadır. N elementi jelatinin yapısındaki aminoasitlerden ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden kaynaklanmaktadır. Adsorbentin yüzeyinde gözlenen Pb elementi Pb^{2+} iyonlarının HAp/Jel kompozit hidrojeline adsorbe olduğunu göstermektedir. Ca elementinin ise HAp'in $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ kimyasal yapısında bulunduğu bilinmektedir.

4.1.5. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % Şişme Değerleri

Pb^{2+} adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin % şişme değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Kuru jelin başlangıç kütlesi m_0 olarak ifade edilmiştir.

$$\% \text{ Şişme} = [(m_0 - m_s) / m_0] \times 100 \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2. 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin kütleli değişimleri ve ortalama % şişme değerleri (%Ş)

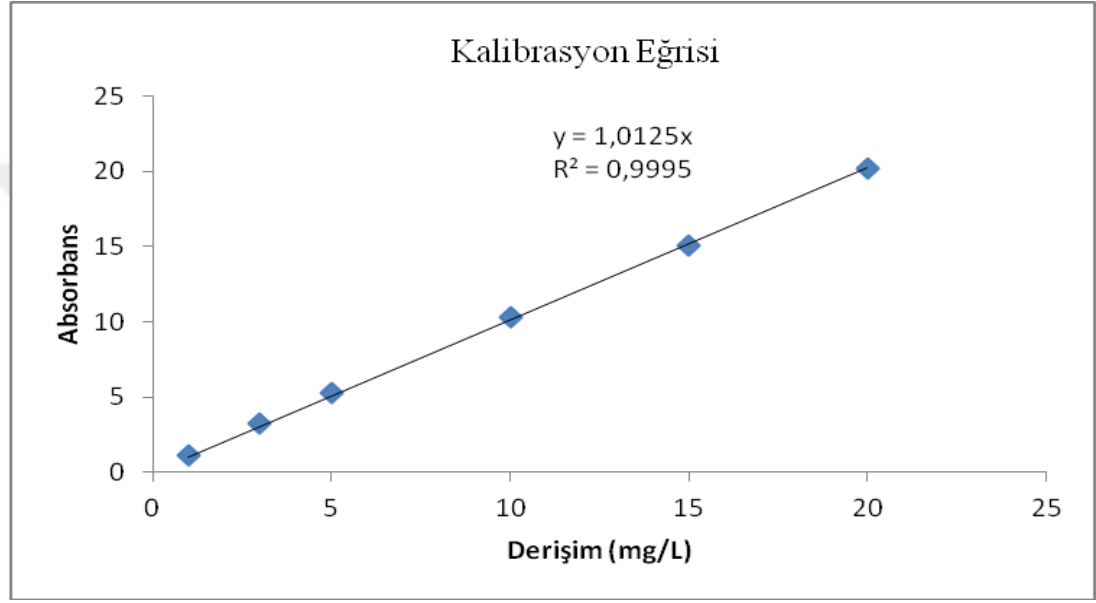
Zaman (dak)	m_0 0,0671 g		m_0 0,0770 g		m_0 0,0812 g		% Ş (Ort.)
	m_s (g)	% Ş	m_s (g)	% Ş	m_s (g)	% Ş	
15	0,0895	33,38	0,1069	21,55	0,0987	38,83	36,11
30	0,1013	50,97	0,1205	40,15	0,1138	56,49	49,20
45	0,1100	63,93	0,1328	48,64	0,1207	72,47	61,68
60	0,1178	75,56	0,1436	58,74	0,1289	86,49	73,60
120	0,1462	117,88	0,1774	90,39	0,1546	130,39	112,89
180	0,1730	157,82	0,2059	117,86	0,1769	167,40	147,69
240	0,1928	187,33	0,2272	143,35	0,1976	195,06	175,25

Yapılan şişme testleri sonucunda 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin sulu ortamda şişme değerlerinin arttığı görülmektedir. 240. dakikanın sonunda kompozit hidrojellerin ortalama şişme değeri % 175,25 olarak bulunmuştur. Kompozit hidrojellerin şişmesi; polimer zincirleri ile bu zincirlerin arasına giren su molekülleri arasındaki etkileşimin sonucunda çözücü ve polimer moleküllerinin birbirini itmesiyle polimer zincirlerinin birbirinden uzaklaşması şeklinde açıklanmaktadır [Yoltay, 2012].

4.2. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI SONUÇLARI

4.2.1. Kurşun (II) Standart Eğrisinin Çıkarılması

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen örneklerde Pb^{2+} derişimini belirlemek için AAS cihazında alev tekniğinde çalışılmıştır. Standart olarak 1-3-5-10-15-20 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltileri kullanılmıştır. 283.3 nm de derişime karşı absorbans değerleri okunarak Şekil 4.9'daki kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır.



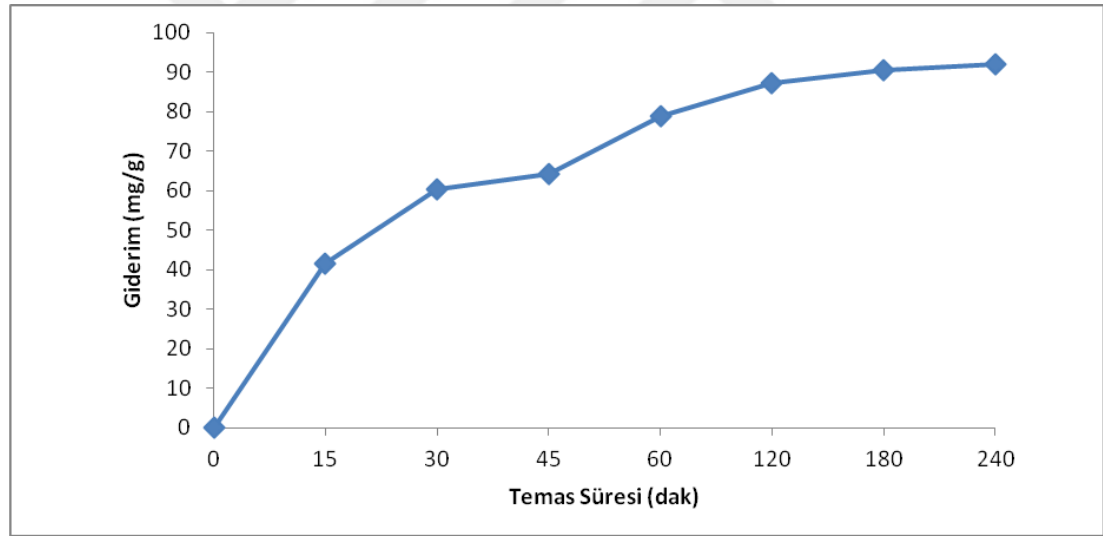
Şekil 4.8. $Pb(NO_3)_2$ standart çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi

4.2.2. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltilinde, pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta, 240 devir/dak karıştırma hızında, 1g/L derişiminde adsorbent kullanılarak belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb^{2+} derişimleri belirlenmiştir. Çizelge 4.3'te adsorpsiyon verileri, Şekil 4.9'da HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarına temas süresinin etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Temas süresi-adsorpsiyon ilişkisi

Temas Süresi (dak)	Derişim (mg/L)	% Giderim	Giderim Kapasitesi (mg/g)
0	100,20±0,699	0	0
15	58,79±0,537	41,33	41,41
30	39,76±0,309	60,32	60,44
45	35,91±0,346	64,16	64,29
60	21,42±0,152	78,62	78,78
120	13,01±0,546	87,01	87,19
180	9,65±0,191	90,37	90,55
240	8,34±0,008	91,68	91,86



Şekil 4.9. HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarına temas süresinin etkisi (C_0 : 100 mg/L; pH:4.00, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 240 devir/dak, adsorbent derişimi: 1 g/L)

Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon için optimum temas süresi 240 dk olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada 240. dakikaya kadar Pb^{2+} giderim verimi artmaktadır. 240. dakikanın sonunda adsorbentın aktif bölgeleri doygunluğa ulaşmakta ve daha fazla Pb^{2+} giderimi olmamaktadır.

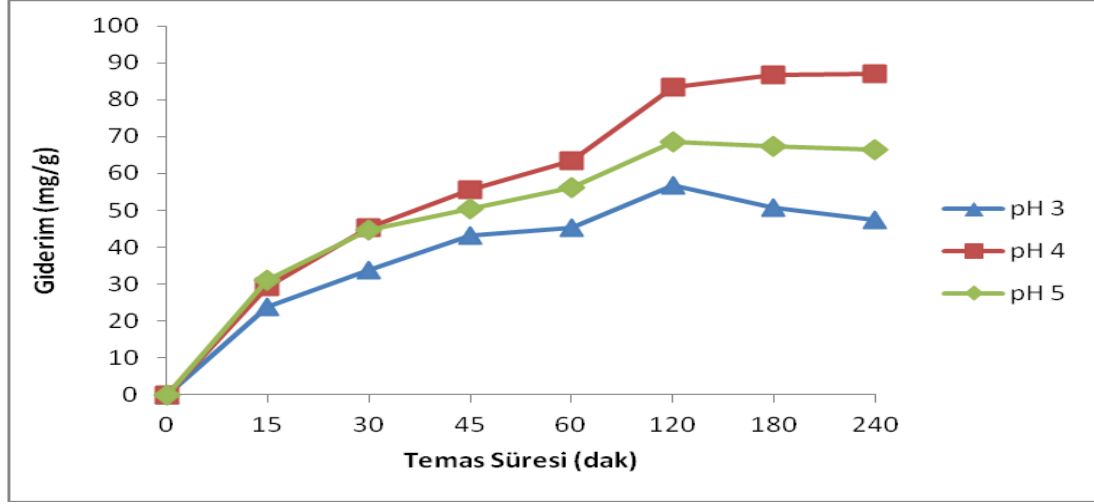
Kurşun giderimi ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan adsorbentler için Pb^{2+} giderimi farklı temas sürelerinde dengeye ulaşmaktadır. Yapılan bir çalışmada HAp/kitosan kompozit adsorbentleri ile yapılan Pb^{2+} adsorpsiyonu 40 dak temas süresi sonucunda dengeye gelirken [Gupta vd., 2012] başka bir çalışmada doğal hayvan kemiğinden elde edilen HAp adsorbentleri ile Pb^{2+} adsorpsiyonu 240 dak temas süresi sonucunda dengeye gelmiştir [Hasret, 2010]

4.2.3. pH'nin Etkisi

pH'nin Pb^{2+} adsorpsiyonuna olan etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinde, pH 3.00-4.00-5.00'da, 25°C sıcaklıkta, 240 devir/dk karıştırma hızında, 1g/L derişiminde adsorbent kullanılarak belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb^{2+} derişimleri tayin edilmiştir. Çizelge 4.4'te farklı pH'lerdeki Pb^{2+} adsorpsiyon verileri, Şekil 4.11'de ise farklı pH'lerde HAp/jelatin kompozit hidrojellerinin birim kütleleri başına giderilen Pb^{2+} miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. pH- adsorpsiyon ilişkisi

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)	pH _{ilk}	pH _{son}	% Giderim	Giderim Kapasitesi- qe (mg/g)
100,60±0,078	43,89±0,013	3,00	4,07	56,37	56,71
100,60±0,078	13,65±0,018	4,00	5,02	86,43	86,95
100,60±0,078	32,05±0,018	5,00	5,32	68,14	68,55



Şekil 4.10. Farklı pH'lerde HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarı (C_0 : 100 mg/L; temas süresi: 240 dak, sıcaklık: 25°C, karıştırma hızı: 240 devir/dak, adsorbent derişimi: 1 g/L)

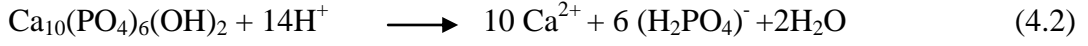
pH'nin Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerde pH 5.00 ve altındaki pH lerde (3,00, 4,00) çalışılmıştır. Bunun sebebi; pH 5.00'ın altında metallerin baskın türlerinin iki değerlikli olması ve yine pH 5.00'ın altında metallerin tamamıyla çözümlenmiş durumda olması ve bu yüzden çökelmenin olmamasıdır [Haşimi, 2006].

Yapılan deneyler sonucunda en yüksek giderim pH 4.00'da gerçekleşmiştir. Düşük pH'lerde (pH 3.00) Pb^{2+} iyonları aktif adsorpsiyon sitelerine yerleşmek isteyen H^+ iyonları ile yarış halindedir. Bu da Pb^{2+} adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Yüksek pH'lerde ise (pH>5.5) kurşun $Pb(OH)_2$ halinde çökmektedir [Gupta vd., 2012].

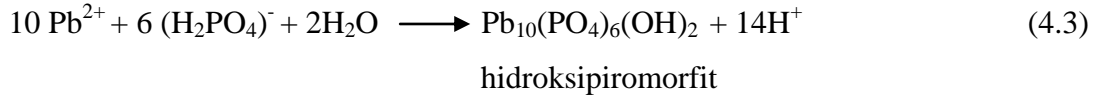
Jang vd., yapmış oldukları çalışmada; Pb^{2+} 'nin kompozit jellerle giderim mekanizmasının değişkenlik gösterdiğini, Pb^{2+} 'nin gideriminin çözeltinin pH'sına bağlı olduğunu belirtmiştir. pH 2.00 ve 3.00'te baskın olan giderim mekanizmasının HAp'ın çözünmesi ve bunu takiben hidroksiromorfitin çökmesi olduğunu belirtmiş (Eşitlik 4.1 ve 4.2), pH 4.00 ve 5.00'da HAp'ın yapısındaki Ca^{2+} ile

Pb²⁺ nın katyon değişim reaksiyonuyla yer değiştirdiğini (Eşitlik 4.3) ifade etmiştir [Jang vd., 2008].

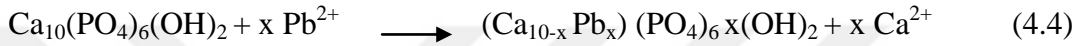
HAp'ın çözünmesi :



Piomorfite çökmesi:



İyon değişimi:

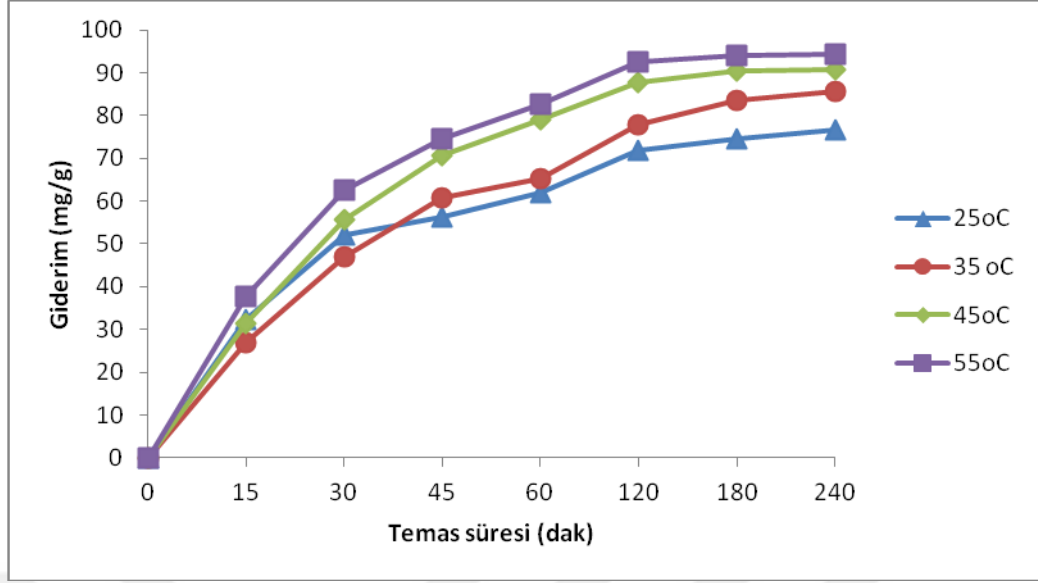


4.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın Pb²⁺ adsorpsiyonuna olan etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 100 mg/L Pb(NO₃)₂ çözeltisinde, pH 4.00 da, 25-35-45-55°C sıcaklıklarda, 240 devir/dk karıştırma hızında, 1g/L derişiminde adsorbent kullanılarak belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb²⁺ derişimleri tayin edilmiştir. Çizelge 4.5'te farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon verileri ve Şekil 4.12'de farklı sıcaklıklarda HAp/jelatin kompozit hidrojellerinin birim kütleleri başına giderilen Pb²⁺ miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. Sıcaklık- adsorpsiyon ilişkisi

Sıcaklık	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)	% Giderim	Giderim Kapasitesi-qe (mg/g)
25°C	100,07±0,012	23,51±0,02	76,50	76,52
35 °C	100,07±0,012	14,31±0,09	85,70	85,76
45 °C	100,07±0,012	9,33±0,021	90,68	90,74
55 °C	100,07±0,012	5,66±0,011	94,34	94,41



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarı (C_0 : 100 mg/L; temas süresi: 240 dak, pH: 4.00, karıştırma hızı: 240 devir/dak, adsorbent derişimi: 1 g/L)

Yapılan deneyler sonucunda HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} giderim çalışmalarının sıcaklıktan etkilendiği, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. En yüksek giderim 55 °C'de gerçekleşmiştir. Şekil 4.12'de sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Gupta vd'nin yapmış oldukları HAp/kitosan kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} gideriminin incelendiği çalışmada 30-40-50 °C sıcaklıklarda çalışılmış, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı belirtilmiş ve en yüksek giderim 50 °C'de gerçekleşmiştir [Gupta vd., 2012].

Bütün, tarafından yapılan çalışmada, Pb^{2+} 'nin atkestenesi ile adsorpsiyonunda sıcaklığın artmasıyla iyonik hareketliliğin artmasından ötürü adsorpsiyonun arttığı belirtilmiştir [Bütün, 2006].

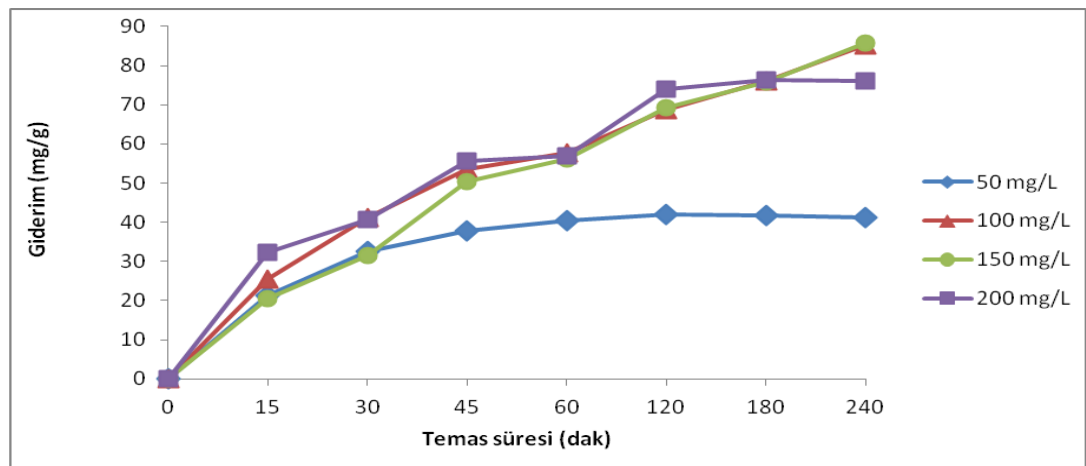
Şölener vd'nin yapmış oldukları kil/poli(metoksietil) akrilamid (PMEA) ile Pb^{2+} gideriminin incelendiği çalışmada yüksek sıcaklıklarda denge adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, sıcaklıktaki bir artışın başlangıç adsorpsiyon oranını arttırdığını, prosesin kinetik kontrollü olduğunu belirtmiştir. 20-30-40-50 °C sıcaklıkların adsorpsiyona etkisinin incelendiği çalışmada adsorpsiyonun en fazla olduğu sıcaklık 50 °C olarak bulunmuştur [Şölener vd., 2008].

4.2.5. Başlangıç Pb²⁺ Derişiminin Etkisi

Başlangıç Pb²⁺ derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 50-100-150-200 mg/L Pb(NO₃)₂ çözeltilerinde pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta, 240 devir/dak karıştırma hızında, 1g/L adsorbent kullanılarak belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb²⁺ derişimleri belirlenmiştir. Çizelge 4.6'da başlangıç derişiminin Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi ve Şekil 4.13'te farklı başlangıç metal derişimlerinde HAp/Jel kompozit hidrojellerinin birim kütleleri başına giderilen Pb²⁺ miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.6. Başlangıç derişimi- adsorpsiyon ilişkisi

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)	% Giderim	Giderim Kapasitesi-qe (mg/g)
50,68±0,152	8,55±0,011	83,13	42,13
100,900±0,099	15,750±0,013	84,39	85,15
150,700±0,072	65,00±0,054	56,87	85,70
200,020±0,697	124,00±0,154	41,51	76,02



Şekil 4.12. Farklı başlangıç metal derişimlerinde HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb²⁺ miktarı (Temas süresi: 240 dak, sıcaklık: 25°C, pH: 4.00, karıştırma hızı: 240 devir/dak, adsorbent derişimi: 1 g/L)

Yapılan çalışmada başlangıç metal derişimi arttıkça birim adsorbent başına giderilen metal miktarı bir süre artmakta (50-150 mg/L arası), 200 mg/L derişimde ise giderilen metal miktarı azalmaktadır. En yüksek giderim başlangıç derişiminin 150 mg/L olduğu Pb(NO₃)₂ çözeltisinde gerçekleşmiştir.

Çözeltideki metal iyonu derişimi arttıkça yüzeye ulaşan metal miktarı artarken belirli bir derişimden sonra yüzeydeki aktif bölgeler metal iyonları ile dolu hale geldiği için adsorpsiyon kapasitesi azalmaya başlamaktadır [Özsoy, 2007].

Laus vd., kitosanı epiklorohidrin trifosfat ile çapraz bağlayarak Pb²⁺ gideriminde adsorbent olarak kullandıkları çalışmada başlangıç Pb²⁺ derişiminin artmasıyla 0-200 mg/L arasında giderimin arttığını daha sonra 200-400 mg/L arasında giderimin sabitlendiğini belirtmişlerdir [Laus vd, 2010].

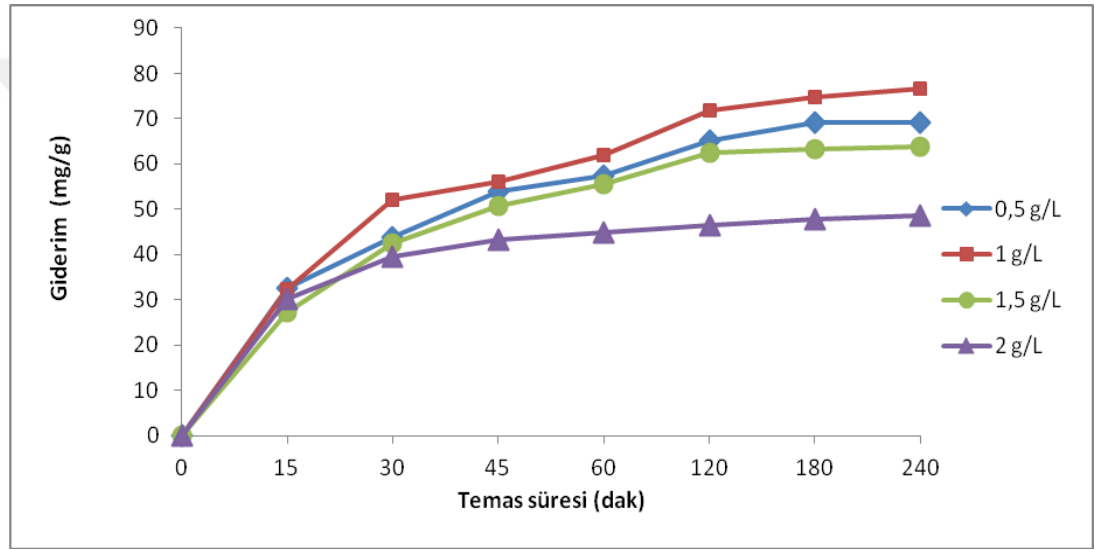
Bütün tarafından yapılan çalışmada Pb²⁺'nin atkestanesi ile adsorpsiyonunda üç farklı derişimde (5-10-15 mg/L) çalışılmış ve derişimin artmasıyla Pb²⁺ gideriminin arttığı bulunmuştur [Bütün, 2006].

4.2.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Adsorbent derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 100 mg/L Pb(NO₃)₂ çözeltilerine pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta, 240 devir/dak karıştırma hızında, 0,5-1,0-1,5-2,0 g/L adsorbentler eklenerek belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb²⁺ derişimleri belirlenmiştir. Çizelge 4.7'de adsorbent derişiminin Pb²⁺ adsorpsiyonuna etkisi ve Şekil 4.13'da farklı adsorbent derişimlerinde HAp/Jel kompozit hidrojellerinin birim kütleleri başına giderilen Pb²⁺ miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. Adsorbent derişimi- adsorpsiyon ilişkisi

Adsorbent Derişimi (g/L)	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)	% Giderim	Giderim Kapasitesi-qe (mg/g)
0,5	100,03±0,234	65,42±0,014	34,60	69,22
1	100,03±0,234	23,510±0,082	76,50	76,52
1,5	100,03±0,234	4,380±0,011	95,62	63,76
2,0	100,03±0,234	2,860±0,020	97,14	48,58



Şekil 4.13. Farklı adsorbent derişimlerinde HAp/jelatin kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarı (C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 240 dak, sıcaklık: 25°C, pH: 4,00, karıştırma hızı: 240 devir/dak)

Yapılan bu çalışmada 0,5-1,0-1,5-2,0 g/L adsorbent derişimleri kullanılmış ve en yüksek giderim 1,0 g/L derişiminde adsorbent içeren $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinde gerçekleşmiştir. Başlangıç Pb^{2+} derişimi 100 mg/L olan çalışmada 0,5 g/L derişimindeki adsorbentin ortamdaki Pb^{2+} iyonlarını gidermekte yetersiz kaldığı, 1,0 g/L derişimindeki adsorbentin ise en yüksek giderimi gerçekleştirdiği görülmektedir. 1,0 g/L'nin üzerindeki adsorbent derişimlerinde, adsorbentin birim kütlesi başına giderilen Pb^{2+} miktarının azaldığı Şekil 4.13'te görülmektedir.

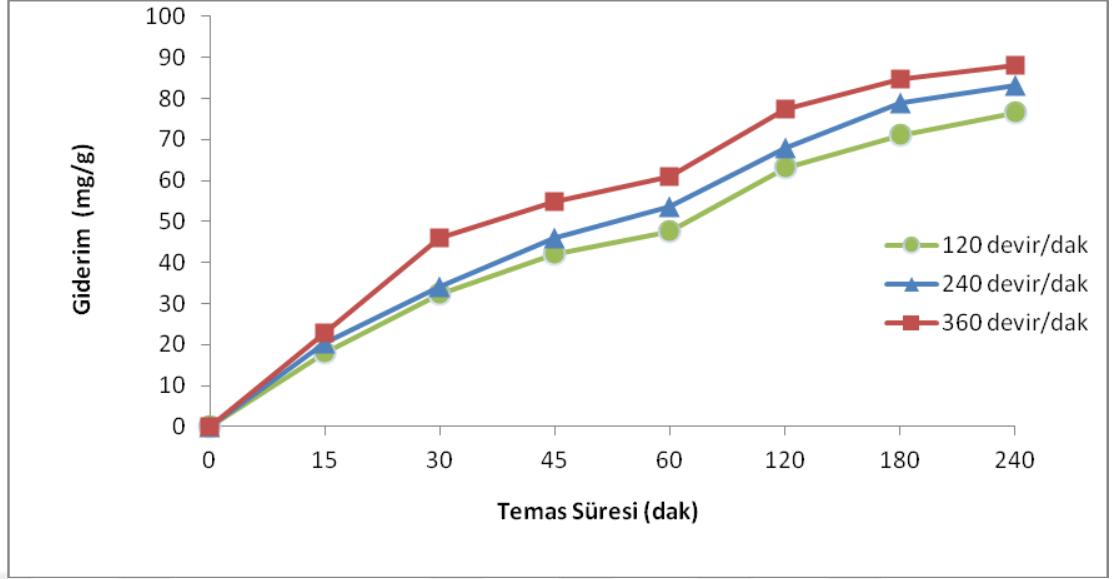
Wei vd., HAp/Jel kompozit adsorbenti ile nitrobenzen giderimini araştırdıkları çalışmada 1-15 g/L arasındaki derişimlerde adsorbent kullanmışlardır. Adsorbent derişiminin artmasıyla giderim veriminin arttığını ancak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmişlerdir. Adsorbent derişiminin artmasıyla Pb^{2+} iyonları için elverişli yüzey alanları ve adsorpsiyon sitelerinin arttığını böylelikle giderim veriminin arttığını ifade etmişlerdir [Wei vd., 2014].

4.2.7. Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL, 100 mg/L $Pb(NO_3)_2$ çözeltilerine pH 4.00 da, 25°C sıcaklıkta, 120-240-360 devir/dak karıştırma hızlarında, 1'er g/L adsorbent kullanılarak belirli temas sürelerinde çözeltilerden numuneler alınmış, seyreltme ve santrifüj işlemlerinden sonra AAS cihazında alev tekniğinde Pb^{2+} derişimleri belirlenmiştir. Çizelge 4.8' de karıştırma hızının Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisi ve Şekil 4.15'te farklı karıştırma hızlarında HAp/Jel kompozit hidrojellerinin birim kütleleri başına giderilen Pb^{2+} miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 4.8. Karıştırma hızı-adsorpsiyon ilişkisi

Karıştırma Hızı (devir/dak)	Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)	% Giderim	Giderim Kapasitesi-qe (mg/g)
120	100,10±0,036	23,75±0,042	76,27	76,35
240	100,10±0,036	17,08±0,026	82,93	83,02
360	100,10±0,036	12,060±0,027	87,95	88,04



Şekil 4.14. Farklı karıştırma hızlarında HAp/Jel kompozit hidrojelinin birim kütlesi başına giderilen Pb²⁺ miktarı (C₀: 100 mg/L, temas süresi: 240 dak, sıcaklık: 25°C, pH: 4.00, adsorbent derişimi: 1g/L)

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, karıştırma hızı arttıkça % Pb²⁺ giderimi ve giderim kapasitesinin arttığı bulunmuş ve en yüksek giderimin gerçekleştiği karıştırma hızı 360 devir/dak olarak belirlenmiştir.

Özsoy tarafından palmye kını ve susam kozası ile Cu²⁺ gideriminin incelendiği bir çalışmada 50, 100, 150, 175, 200 devir/dk çalkalama hızlarında çalışılmış, en yüksek giderimin gerçekleştiği çalkalama hızı 150 devir/dak olarak bulunmuştur. Düşük çalkalama hızlarında metal iyonu ile adsorbentin temas etme olasılıklarının azaldığı, 150 devir/dak üzerindeki çalkalama hızlarında ise tanecik yüzeyinde oluşan makaslama (shear) kuvvetinin bağlanmanın azalmasına neden olduğu belirtilmiştir [Özsoy, 2007].

En yüksek giderimin gerçekleştiği koşulların sağlandığı deney ortamında 240 dakikalık temas süresi sonunda çözeltilen numune alınıp Ca²⁺ tayini yapılmıştır. İyon kromatografisi ile yapılan Ca²⁺ tayininin amacı adsorpsiyon işlemi esnasında çözeltideki Pb²⁺ iyonları ile kompozit hidrojeldeki HAp'ın yapısında bulunan Ca²⁺ iyonları arasında iyon değişiminin olup olmadığını kontrol etmektir. Çizelge 4.9'da adsorpsiyon sonrasında çözeltideki Ca²⁺ derişimi verilmektedir.

Çizelge 4.9. En yüksek giderimin gerçekleştiği koşullardaki Ca²⁺ derişimi

Başlangıç Derişimi (mg/L)	Denge Derişimi (mg/L)
0	44,47±0,457

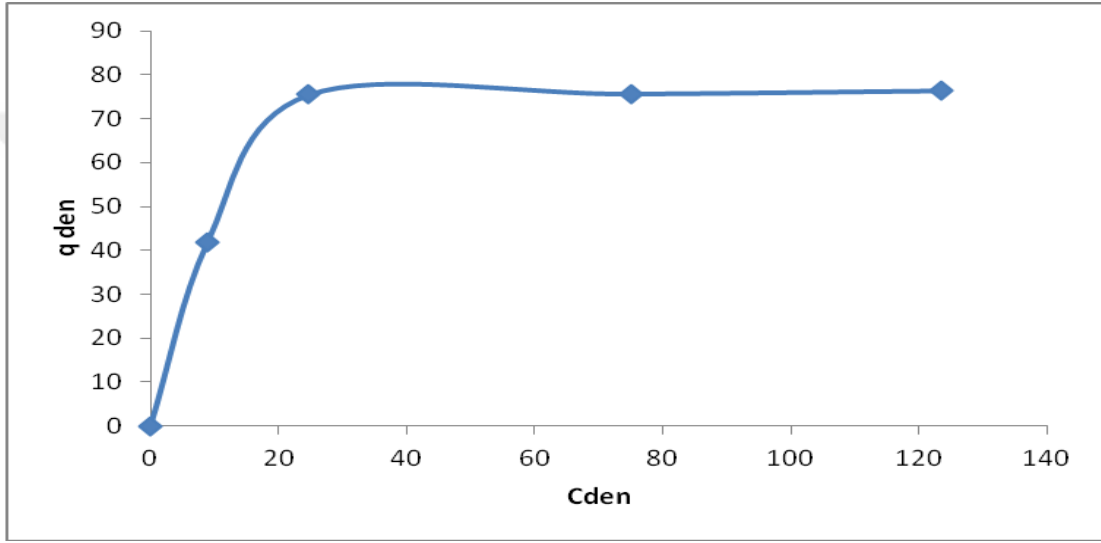
Adsorpsiyon çalışmalarında ultra saf su kullanılarak yürütülen deneylerde başlangıçta çözelti ortamında Ca²⁺ iyonlarının bulunmadığı ancak adsorpsiyon çalışmaları sonunda son çözeltilde yapılan Ca²⁺ analizi sonucunda çözeltilde 44,47 mg/L derişiminde Ca²⁺ iyonu olduğu tespit edilmiştir. Son çözeltilde Ca²⁺ iyonlarının bulunması bir miktar Pb²⁺ iyonu ile kompozit yapısında yer alan (HAp'ın yapısında bulunan) Ca²⁺ iyonlarının bir kısmının yer değiştirdiğini göstermektedir. Yapılan SEM-EDS analizinin mikrografığına bakıldığında (Şekil 4.7) adsorpsiyon sonrasında adsorbentlerde Ca atomlarının bir kısmının halen mevcut olduğu görülmektedir. SEM-EDS analizinden, başlangıçta adsorbentlerin yapısında bulunan Ca iyonlarının tamamıyla çözeltilde bulunan Pb²⁺ iyonlarıyla yer değiştirmedeği yapıda bir miktar Ca iyonunun kaldığı anlaşılmaktadır. Böylelikle HAp/Jel ile Pb²⁺ gideriminde fiziksel adsorpsiyonun yanı sıra iyonik adsorpsiyonun da etkili olduğu görülmektedir.

4.3. ADSORPSİYON İZOTERMINİN BELİRLENMESİ

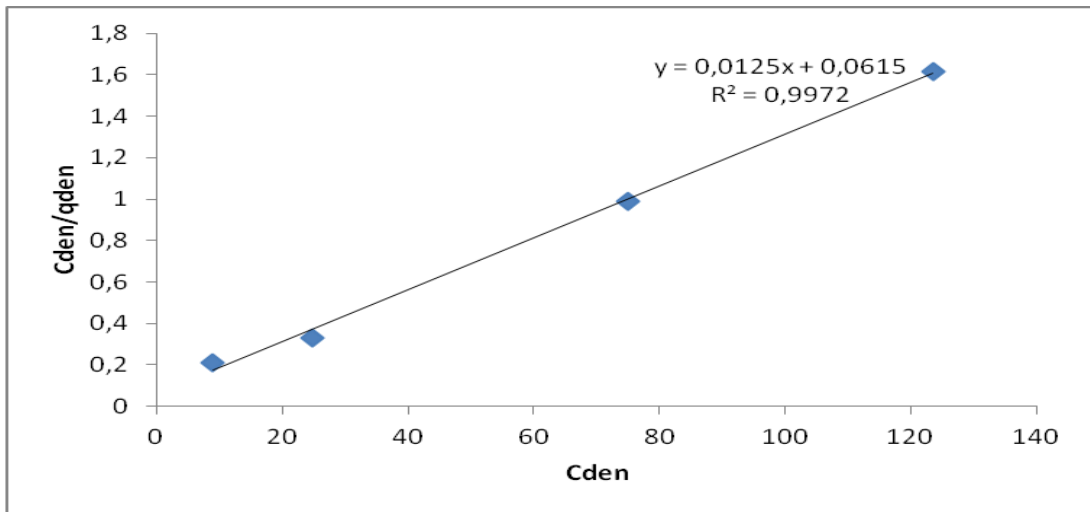
Adsorpsiyon çalışmalarında Pb²⁺ gideriminin sabitlendiği temas süresindeki denge verileri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi üzerine çalışılmıştır. Çizelge 4.11'de Pb²⁺ gideriminin sabitlendiği temas süresindeki denge verileri verilmiştir. Şekil 4.15'te birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (qden) ile adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan Pb²⁺ derişimi (Cden) arasındaki ilişki, Şekil 4.16'de Langmuir ve Şekil 4.17'de Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.10. Pb^{2+} gideriminin sabitlendiği temas süresindeki denge verileri

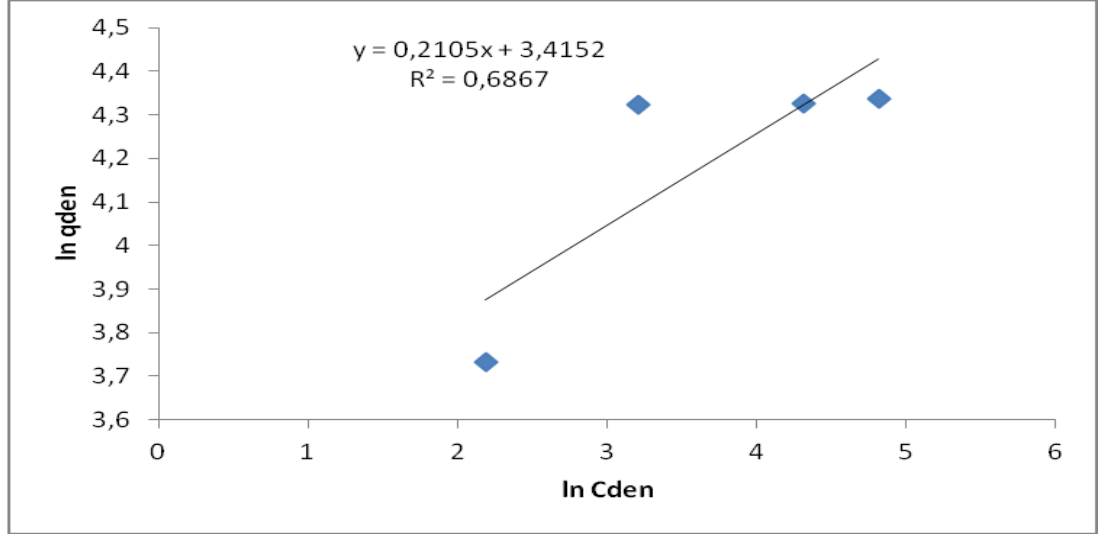
Co	Cden	qden	Cden/qden	ln Cden	ln qden
50,68±0,152	8,90±0,029	41,78	0,213	2,186	3,732
100,90±0,099	24,73±0,019	75,49	0,328	3,208	4,324
150,70±0,072	75,00±0,060	75,70	0,991	4,317	4,327
200,02±0,697	123,58±0,142	76,44	1,617	4,817	4,336



Şekil 4.15. Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_{den}) ile adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan Pb^{2+} derişimi (C_{den}) arasındaki ilişki



Şekil 4.16. HAp/Jel kompozit hidrojel ile Pb^{2+} giderimine ait Langmuir izotermi



Şekil 4.17. HAp/Jel kompozit hidrojel ile Pb^{2+} giderimine ait Freundlich izotermi

İzoterm çalışmaları sonucunda gerekli hesaplamalar yapılarak elde edilen Langmuir ve Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. HAp/Jel kompozit hidrojel ile Pb^{2+} giderimine ait Langmuir ve Freundlich Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları

Metal iyonu	Langmuir Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı			Freundlich Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı		
	b(L/mg)	qmaks(mg/g)	R^2	Kf	n	R^2
Pb^{2+}	0,203	80	0,9972	30,42	4,75	0,6867

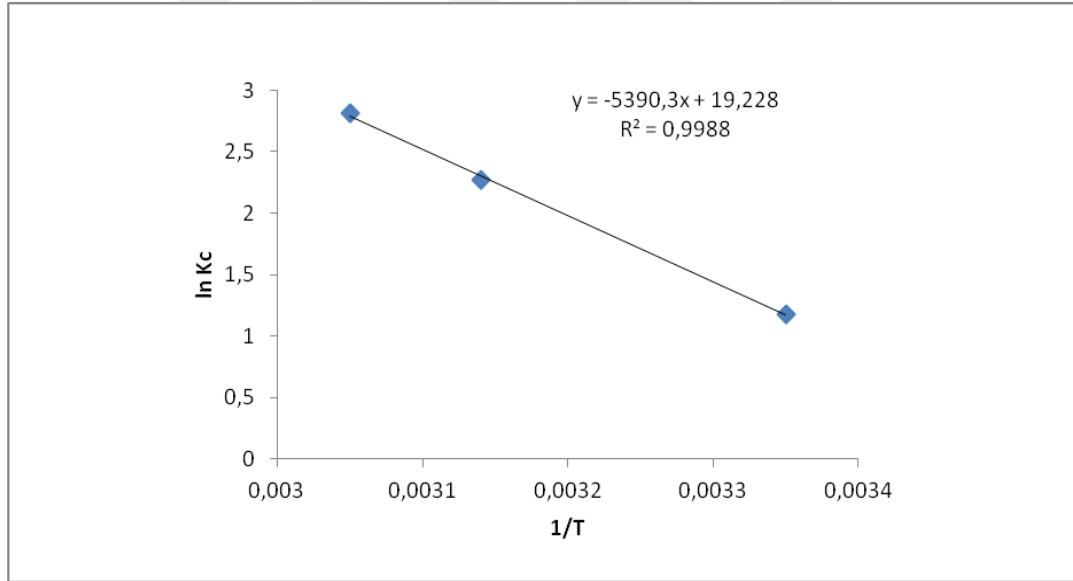
Yapılan izoterm çalışmalarında korelasyon katsayılarına bakıldığında (R^2) Pb^{2+} 'nin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Q_{max} (adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan metal miktarı) değeri 80 mg/g, b değeri ise 0,203 olarak bulunmuştur.

4.4. ADSORPSİYON TERMODİNAMIĞI

Adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ya da endotermik olduğunu, kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek ve de düzensizliğin ölçüsünü ifade etmek amacıyla entalpi (ΔH°), Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.19'da verilen $\ln Kc$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilmiş elde edilen doğru denklemi ile Eşitlik 4.1'deki Van't Hoff denklemi ilişkilendirilerek doğrunun eğiminden ΔH° değeri, kesim noktasından ise ΔS° değeri bulunmuştur. ΔG° değerleri ise Eşitlik 4.2'den hesaplanmıştır. Çizelge 4.13'te HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler verilmiştir.

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{Van't Hoff denklemi}) \quad (4.5)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Kc \quad (4.6)$$



Şekil 4.18. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} adsorpsiyonu için 25, 45, 55 °C'deki $1/T$ 'ye karşılık $\ln Kc$ grafiği

Çizelge 4.12. HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb²⁺ adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

T(K)	298	318	328
Kc	3,25	9,73	16,68
ΔG° (kJ/mol)	-2,92	-6,00	-7,66
ΔH° (kJ/mol)	-	-	44,81
ΔS° (kJ/molK)	-	-	0,160

Elde edilen termodinamik parametrelerin sonucuna göre ΔH° 'nin pozitif değerde olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. ΔG° 'nin negatif değerde olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini herhangi bir itici güce gerek duymadığını ifade etmektedir. ΔS° 'nin pozitif değerde olması ise gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda ΔG° değerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında olduğu, kimyasal adsorpsiyonda ise ΔG° değerinin -80 ile -400 kJ/mol arasında olduğu belirtilmektedir [Wu, 2006; Kayacan, 2007]. Yapılan bu çalışmada ΔG° değerlerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile sentetik atık sulardan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak Pb^{2+} giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesi için öncelikle adsorbentler hazırlanmış daha sonra elde edilen adsorbentlerin karakterizasyonları yapılmış ve son olarak da adsorpsiyon için yüzey alanı en büyük olan adsorbent seçilerek adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür.

HAp/Jel kompozit hidrojelleri ilk önce cam tüplerde hazırlanmış ancak jellerin cam tüplerden çıkarılırken parçalanmasından dolayı deneylere şırıngalarda devam edilmiştir. 1:1, 1:4, 1:9, 0:10, 4:1, 9:1 (*m/m*) bileşimlerinde HAp/Jel kompozit hidrojelleri hazırlanmıştır. Hidrojeller hazırlanırken çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit kullanılmıştır. En düşük hacimde gluteraldehit kullanılması için denemeler yapılmış ve HAp içeren jelatin çözeltilerini çapraz bağlayabilecek en düşük gluteraldehit miktarı 0,12 mL olarak bulunmuştur.. 4:1 ve 9:1 (*m/m*) olarak hazırlanan kompozit hidrojellerde HAp oranı fazla olduğu için bileşimde bulunan jelatin, HAp'i sabit bir formda tutamamış sonuç olarak da jel oluşmamıştır. Kompozit hidrojeller arasında 1:1 (*m/m*) olarak hazırlanan hidrojeller çok yumuşak olduklarından ötürü şırıngalardan çıkarılırken parçalanmıştır. Bu yüzden silindir şeklinde kesilememişlerdir. Bunu sebebi ise 1:1 (*m/m*) olarak hazırlanan kompozit hidrojellerin içerdiği jelatin miktarı 1:4 ve 1:9 (*m/m*) olarak hazırlanan kompozit hidrojellerin içerdiği jelatin miktarından daha az olmasıdır.

Elde edilen kompozit hidrojellerin bileşimindeki jelatin miktarı arttıkça hidrojellerin renkleri koyulaşmaktadır. En açık renkli kompozit hidrojel 1:1 (*m/m*) oranında hazırlanan kompozit hidrojel olup kremrengindedir. 0:10 (*m/m*) HAp/Jel kompozit hidrojel jelatinin gluteraldehit ile çapraz bağlanmasından elde edilmiştir. Açık sarı renkte olan jelatin çözeltisi gluteraldehit ile çapraz bağlandıktan sonra kahverengine dönüşmektedir.

Belirli oranlarda hazırlanan kompozit hidrojellerin karakterizasyon çalışmaları kapsamında FTIR, SEM, SEM-EDS, BET analizleri yapılmıştır. FTIR analizi ile kompozit hidrojellerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

SEM analizi ile kompozit hidrojellerin mikrometre boyutunda görüntüleri elde edilmiştir. SEM-EDS analizi ile kompozit hidrojellerin adsorpsiyon öncesindeki ve sonrasındaki elementel analizi yapılmıştır. BET analizi ile de kompozit hidrojellerin yüzey alanları belirlenmiştir.

Yapılan FTIR analizleri sonucunda HAp'ın yapısında $470-600\text{ cm}^{-1}$ arası düşük ve $962-1090\text{ cm}^{-1}$ arasında yüksek $(\text{PO}_4)^{3-}$ pikleri ile OH^- ve $(\text{CO}_3)^{2-}$ pikleri gözlenmiştir. Jelatinin yapısında amit-I (1630 cm^{-1}) ve amit-II pikleri ($1510-1550\text{ cm}^{-1}$) dikkat çekerken 1:1, 1:4, 1:9 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinde jelatinin yapısından gelen amit-I ve amit-II pikleri ile HAp'ın yapısından gelen $(\text{PO}_4)^{3-}$ pikleri (1026 cm^{-1}) ve OH^- pikleri ($3200-3500\text{ cm}^{-1}$) görülmektedir. Kompozit hidrojellerdeki jelatin oranı arttıkça amit-I ve amit-II pikleri keskinleşmekte, HAp miktarı arttıkça da fosfat pikleri keskinleşmektedir. 0:10 (m/m) bileşimindeki kompozit hidrojel HAp içermediğinden dolayı yapısında $(\text{PO}_4)^{3-}$ grubuna ait pikler görülmemektedir.

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin BET analizleri incelendiğinde (Çizelge 4.1) 1:1 (m/m) bileşimindeki kompozit hidrojellerin BET yüzey alanı $3,7103\text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunurken 1:4 (m/m) bileşimindekilerin yüzey alanı $4,1173\text{ m}^2/\text{g}$, 1:9 (m/m) bileşimindekilerin yüzey alanı $0,0093\text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. 0:10 (m/m) bileşimindeki kompozit hidrojellerin yüzey alanı hesaplanamamıştır. 1:1 oranındaki kompozit hidrojel için geçerli olmasa da genel olarak kompozit hidrojellerin bileşimindeki jelatin miktarı arttıkça yüzey alanı azalmaktadır. Adsorpsiyon deneyleri için yüzey alanı en büyük olan 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojelleri seçilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan hidrojellerin fazla miktarda şişmesi istenmektedir, bunun sebebi adsorbentlerin daha fazla miktarda $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi bünyesine alarak adsorbentin yapısında bulunan HAp ile Pb^{2+} iyonlarının temas etme olasılıklarını arttırmaktır.

pH 4.00 da ultra saf su içerisinde 240 dakika temas süresi sonunda 1:4 (m/m) HAp/Jel kompozit hidrojellerinin şişme değerinin % 175,25 olduğu bulunmuştur. Çizelge 2.6'da yapılan polimerik hidrojellerin sınıflandırılmasına göre

HAp/Jel kompozit hidrojellerin su içeriklerine göre süper absorbant hidrojeller sınıfına girdiği görülmektedir.

HAp ile Pb^{2+} giderimi mekanizması incelendiğinde iki teori öne sürülmektedir. Birinci teoriye göre HAp sulu ortamda çözünerek ortama fosfat iyonları $(PO_4)^{3-}$ sağlamakta daha sonra Pb^{2+} iyonları ile reaksiyona girerek piromorfite halinde $[(Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ çökelmektedir. Bu mekanizmanın asidik koşullarda (pH 2.00-3.00) gerçekleştiği belirtilirken, ikinci teoriye göre Pb^{2+} iyonları öncelikle HAp'in yüzeyine adsorplanmakta daha sonra HAp içerisine difüze olarak Ca^{2+} iyonları ile katyon değişimi gerçekleşmektedir. Katyon değişimi mekanizmasının nötrale yakın pH'lerde (pH 5.00-6.00) gerçekleştiği belirtilmektedir. Optimum koşulların denendiği adsorpsiyon çalışmasında 240 dakikalık temas süresi sonunda yapılan Ca^{2+} tayinine göre çözeltide adsorpsiyon sonrasında 44,47 mg/L Ca^{2+} iyonu olduğu bulunmuştur. Yapılan bu analiz adsorbentte katyon değişiminin gerçekleştiğini açıklamaktadır. Çözeltide bulunan Pb^{2+} iyonları ile adsorbentte bulunan Ca^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sonucunda çözeltiye Ca^{2+} iyonları geçerken adsorbente de Pb^{2+} iyonları tutunmuştur. SEM-EDS analizinden elde edilen Şekil 4.7' deki mikrografikte adsorbentte Ca ve Pb atomlarının varlığı iyonik adsorpsiyonun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Yapılan bu çalışmada Pb^{2+} 'nın HAp/Jel kompozit hidrojeli ile giderimine temas süresi, pH, sıcaklık, başlangıç metal iyonu derişimi, karıştırma hızı ve adsorbent derişiminin etkisi incelenmiş ve en yüksek giderimin gerçekleştiği değerler belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerler Çizelge 5.1. de verilmektedir.

Çizelge 5.1. HAp/Jel kompozit hidrojeli ile en yüksek giderimin elde edildiği değerler

Parametreler	Değerler
Temas süresi (dak)	240
pH	4.00
Sıcaklık (°C)	55
Başlangıç metal iyonu derişimi (mg/L)	150
Karıştırma hızı (devir/dak)	360
Adsorbent derişimi (g/L)	1,0

HAp/Jel kompozit hidrojeli ile Pb^{2+} 'nin gideriminin incelendiği bu çalışmada Çizelge 4.11'den yararlanarak adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyarlanmasıyla elde edilen sonuçlara göre Freundlich izoterm modelinin korelasyon katsayısı 0,6867 iken Langmuir izoterm modelinin korelasyon katsayısı 0,9972 olarak bulunmuştur. Buradan yola çıkarak HAp/Jel kompozit hidrojelleri ile Pb^{2+} 'nin gideriminin Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı belirtilmektedir. Langmuir izoterm modeline göre adsorbent yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen enerjiye sahiptir. Adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için teorik olarak adsorbent birim kütlesinde adsorplanan metal miktarı- Q_{max} değeri 80 mg/g, b değeri ise 0,203 olarak bulunmuştur. Adsorbent yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanması için adsorbent birim kütlesinde adsorplanan metal miktarı 80 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyona etki eden parametrelerin incelendiği deneylerin hepsinin sonucunda ortamın pH sinin arttığı nötr pH'ye yaklaştığı gözlenmiştir. Bunun sebebi hidroksiapatitin bazik karakterde bir tuz olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen termodinamik parametrelerin sonucuna göre ΔH^0 'nin pozitif değerde olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. ΔG^0 'nin negatif değerde olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini herhangi bir itici güce gerek

duymadığını ifade etmektedir. ΔS° 'nin pozitif değerde olması ise gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda ΔG° değerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında olduğu, kimyasal adsorpsiyonda ise ΔG° değerinin -80 ile -400 kJ/mol arasında olduğu belirtilmektedir. Yapılan bu çalışmada ΔG° değerlerinin -20 ile 0 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin adsorpsiyon sonrasındaki SEM-EDS analizleri incelendiğinde adsorbentlerin yüzeyinde Şekil 4.7' de görüldüğü üzere Pb, Pt, O, C, Pd, Ca ve N elementlerine rastlanmaktadır. SEM-EDS analizi öncesinde adsorbentler Pt ve Pd metalleri ile kaplanmaktadır. Bu yüzden bu iki element, kaplama işleminden gelmektedir. C ve O elementleri jelatin ve glüteraldehit gibi organik maddelerin yapısında bulunmaktadır. N elementi jelatinin yapısındaki aminoasitlerden kaynaklanmaktadır. Adsorbentin yüzeyinde gözlenen Pb elementi Pb^{2+} iyonlarının HAp/Jel kompozit hidrojeline adsorbe olduğunu göstermektedir. Ca elementinin ise HAp'in kimyasal yapısında $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ bulunduğu bilinmektedir.

Atık sulardan Pb^{2+} gideriminde de kullanılan hidroksiapatitin mekanik özelliklerinin zayıf olması adsorpsiyon kolonlarında granül halinde kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden jelatin biyopolimerinin çapraz bağlanmasıyla sabit bir formda tutulabilen HAp'in adsorpsiyon uygulamalarında kullanımına kolaylık sağlanmıştır. Çizelge 5.2'de literatürde yer alan farklı adsorbentlerle Pb^{2+} giderimi için maksimum giderim kapasiteleri verilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda HAp/Jel kompozit hidrojellerinin atık sulardan Pb^{2+} gideriminde kullanılan Çizelge 5.2'deki adsorbentlere eklenebilecek yeni bir adsorbent olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 5.2. Daha önce yapılan adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen maksimum Pb²⁺ giderim miktarları

Adsorbent	Qmaks (mg/g)	Kaynak
HAp(50 wt.%)/Poliakrilamid jel	178	Jang vd., (2008)
PHEMA/Kitosan membran	68,81	Genç vd., (2003)
Kil/poli(metoksietil)akrilamid	81,02	Şölener vd., (2008)
Kitosan bilye	72,89	Gyananath vd., (2011)
Epiklorohidrin trifosfat ile çapraz bağlanmış kitosan	166,94	Laus vd., (2010)
HAp/Aljinat kompozit film	270,30	Googerdchian vd., (2012)
HAp/Jelatin kompozit hidrojelleri	80,00	Mevcut çalışma

5.2. ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda HAp/Jel kompozit hidrojellerinin Pb²⁺ adsorpsiyonu için elverişli bir adsorbent olduğu bulunmuştur. Ancak HAp/Jel kompozit hidrojellerine adsorbe olan Pb²⁺ iyonlarının geri kazanılması ve adsorbentin tekrar kullanımının sağlanması gerekmektedir. Bunun için adsorpsiyon çalışmalarına ek olarak desorpsiyon çalışmalarının da yapılması adsorbentlerin kullanım ömürlerini belirlemede önemli rol oynayacaktır.

HAp/Jel kompozit hidrojellerinin bozunma sürelerinin de belirlenmesi gerekmekte bunun da adsorbentin kullanımı ile ilgili önemli bir parametre olacağı düşünülmektedir.

Pb²⁺ adsorpsiyonunda kullanılan HAp/Jel kompozit hidrojelleri şırıngalarda hazırlanmakta ve daire şeklinde kesilip öğütülmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda kullanılan küçük partiküller halindeki (2 mm'den küçük boyutlarda) adsorbentleri su ortamından ayırmak için ekstra maliyeti olan filtrasyon

işleminin uygulanması gerekmektedir. Daha sonraki çalışmalarda adsorbent olarak HAp/Jel kompozit filmlerinin eldesi üzerine çalışılarak bu adsorbentin membran sistemlerde kullanılabilirliği araştırılabilir ve böylece ekstra bir filtrasyon işlemine gerek kalmadan atık sulardan kurşun iyonlarının gideriminin sağlanabileceği düşünülebilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında Pb^{2+} iyonlarını içeren sentetik atık su numuneleri kullanılmıştır. Elde edilen HAp/Jel kompozit hidrojelleri Pb^{2+} iyonlarını içeren sanayi atık sularında kullanılarak hidrojellerin atık su arıtımında uygulaması yapılabilir.

Adsorpsiyon çalışmaları tek tür metal iyonu varlığında yürütülmüştür. Birden fazla metal iyonu içeren çözeltilerde adsorpsiyon çalışmaları yapılarak elde edilen kompozit hidrojellerin metal iyonu seçiciliği belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- Abadin, H., Ashizawa, A., Stewens, Y.W., Lladós, F., Diamond, G., Sage, G., Citra, M., Quinones, A., Bosch, S.J., Swarts, S.G., “ Toxicological Profile for Lead”, Department of Health and Human Service, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007)
- Adriano, D.C., “Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability And Risks Of Metals”, Verlag Berlin Heidelberg, New York (2001)
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “Toxicological Profiles for Mercury” <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=24> (20.10.2014)
- Al-Degs, Y.S., Tutunji, M.F., Baker, H.M., “Isothermal and kinetic adsorption behavior of Pb²⁺ ions on natural silicate minerals” Clay Minerals, 38: 501–509 (2003)
- Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Najafzadeh, S., “Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2013)
- Alhas, E., Oymak, S. A., Karadede-Akın, H., “Heavy metal concentrations in two barb, from Barbus anthopter and Barbus rajanorum my staceus from Atatürk Dam Lake, Turkey”, Environmental Monitoring and Assessment 148, 11–18 (2009)
- Arnich, N., Lanhers, M. C., Laurensot, F., Podor, R., Montiel, A., Burnel, D., “In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite”, Environmental Pollution 124, 139–149 (2003)

Başıbüyük, M., Forster, C. F, "An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System", Process Biochemistry, 38:1311-1316 (2003)

Bedelean, H., Maicaneanu, A., Stanca, M., Burca, S., "Removal of heavy metal ions from wastewaters using natural materials", Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia, Special Issue, MAEGS – 16 (2009)

Bethesda, MD., U.S. Department of Health and Human Services. Hazardous Substances National Toxicology Information Program, National Library of Medicine (1993)

Bingham, E., Zapp, J., "Industrial Toxicology: Origins and Trends", Patty's Industrial Hygiene and Toxicology (2001)

Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., "Ekoloji I", Isvak Yayınları, No:6, 38-404 (2000)

Bütün, M. "Sulardaki Kurşun İyonunun Dolgulu Kolonlarda Atkestenesi ile Adsorpsiyonu" Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 147s. (2006)

Chen, J.P., Chang, F.N., "Preparation and characterization of hydroxyapatite/gelatin composite membranes for immunoisolation", Applied Surface Science 262 176– 183 (2012)

Çalışkan, E., "Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık ClariasgariepinuBurchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması", Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s (2005)

Dabrowski, A., "Adsorption-From Theory to Practise, Advances in Colloid and Interface Science", 93, 135-224 (2001)

- Demetgül, C., “Katı Desteğe Tutturulmuş Oksim Bileşiklerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (2008)
- Demirkol, N., “Kitosan-Poliakrilamid-Polisitronik Asit İçeren Yarı-Ipn Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri Ve Lipaz Salım Davranışları”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (2006)
- Denizli, A., Yavuz, H., “Ağır Metal Toksikolojisi”, Standart Dergisi, 477, 76-82 (2001)
- Deveci, T., “Gaziantep’te Atık Sulardan Etkilenen Toprak Ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn Ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP –MS ile Tayini”, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (2012)
- Devlet Planlama Teşkilatı Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 69-75 (2001)
- Dong, L., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J., “Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent”, Chemical Engineering Journal, 165(3):827-834 (2010)
- Dorea, J.G., “Is fish the human food-chain end point for methylmercury contamination”, Int J Circumpolar Health, 64:301-302 (2005)
- Duffus, H, J., Worth, G, J, H., “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK , Royal Society of Chemistry Information Services (1996)
- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O., “Synthesis and characterization of acrylamide acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes” , A Thesis of Master of Science, The Institute For Graduated Studies In Pure And Applied Sciences of Hacettepe University, Ankara, 25-30 (2000)

Dündar, Y., Aslan, R., “Effects of Lead as a Life Surrounding Heavy Metal”, The Medical Journal of Kocatepe, 6, 1-5 (2005)

Environmental Chemistry “Periodic Table of Elements”, <http://environmentalchemistry.com> (21.10.2014)

Erol, E., “Doğal Antimikrobiyel Madde İçeren Biyobozunur Filmlerin Üretimi”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (2012)

European Environment and Health Committe (EEHC), UN Protocol on Heavy Metals (2003)

Faghihian, H., Farsani, S.N., “Modification of Polyacrylamide- β -Zeolite Composite by Phytic Acid for the Removal of Lead from Aqueous Solutions”, Polish Journal of Chemical Technology, 15:1,1 (2013)

Farris, S., Song, J., Huang, Q., “Alternative Reaction Mechanism for the Cross Linking of Gelatin with Glutaraldehyde”, Journal of Agricultural Food Chemistry, 58, 998–1003 (2010)

Filiz, E., “Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi”, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (2007)

Gandhi, M.R., Kousalya, G.N., Meenakshi, S., “Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite”, International Journal of Biological Macromolecules 48: 119–124 (2011)

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı-I Deneysel Kitap: Adsorpsiyon Deneysel No: 4b (2005)

Genc, O., Soysal, L., Bayramoglu, G., Arica, M.Y., Bektas, S., “Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal”, Journal of Hazardous Materials 97: 111–125 (2003)

- Gerhardson, L., Englyst, V., Lundström, N., Sandberg, S., Nordberg, G., “Cadmium, Copper and Zinc in Tissues of Deceased Copper Smelter Workers”, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, Volume 16, 261-266 (2002)
- Googerdchian, F., Moheb, A., Emadi, R., “Lead sorption properties of nanohydroxyapatite–alginate composite adsorbents”, Chemical Engineering Journal 200–202, 471–479 (2012)
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., “Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery” , Drug Discovery Today, 7: 569-579 (2002).
- Güler, Ç., Çobanoğlu,Z., “Kimyasallar ve Çevre”, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:50, Ankara, 9-24 (1997)
- Gümüşderelioğlu, M., “Biyomalzemeler”, Bilim Teknik Dergisi, Temmuz 2002 <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf> (26.10.2014)
- Güner, U., “Toksikoloji”, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi, 2014
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri-III”, TMMOB, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (20.10.14)
- Gyananath, G., Balhal, D. K., “Removal Of Lead (II) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Chitosan Beads”, Cellulose Chemistry And Technology, 46 (1-2), 121-124 (2012)
- Habashi, F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, Wiley-Vch, Volume II, Germany (1997)
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D., Aras, S., “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4): 235 – 253 (2012)
- Hasret, E., “Hidroksiapatit Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorban Özelliğinin İncelenmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (2010)

Haşimi, D., Ü., “Metallerin Aljinat Bilyelerine Adsorplanma Mekanizmasının ve Kinetiğinin İncelenmesi”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (2006)

Hou, H., Zhou, R., Wua, P., Wua, L., “Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite”, Chemical Engineering Journal 211–212, 336–342 (2012)

<http://www.lookchem.com/Hydroxyapatite/> (08.12.2014)

<http://taum.erciyes.edu.tr/bety.html> (08.12.2014)

Hui, B., Zhang, Y., Ye, L., “Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal” Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2014)

Jang, S.H., Jeong, Y.G., Min, B. G., Lyoo, W. S., Lee, S.C., “Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels”, Journal of Hazardous Materials 159: 294–299 (2008)

Järup, L., Akesson, A., “Current status of cadmium as an environmental health problem”, Toxicology and Applied Pharmacology, 1;238(3):201-8 (2009)

Kabata- Pendias, A., Mukherjee, A. B.,”Trace Elements from Soil to Human”, Springer Berlin Heidelberg New York, 1-519 (2007)

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, TMMOB, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (20.10.14)

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri-II”, TMMOB, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (20.10.14)

Kaya, N., “Sulardaki Manganın Kesikli Sistemde Hava ile Oksidasyonu”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (2004)

Kayacan, S., “Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (2007)

Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F.,” Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)”, *Process Biochemistry*, 39(2):179-183 (2003).

Laus, R., Costa, T., Szpoganicz, B., Favere, V, T., “Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent” *Journal of Hazardous Materials*; 183: 233–241 (2010)

Mavropoulos E, Rossi AM, Costa AM, Perez CAC, Moreira JC. “Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite”, *Environmental Science and Technology*, 36:1625–9 (2002)

Memon, A. R., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Jamali, M. K., Arain, M. B., Jalbani, N., Syed, N., “Evolution of Zinc Status in Whole Blood and Scalp Hair of Female Cancer Patients”, *Clinica Chimica Acta* 379, 66-70 (2007)

Mahmoud, M, E., Mohamed, R, H, A., “Biosorption and removal of Cr(VI)–Cr(III) from water by eco-friendly gelatin biosorbent”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2:715-722 (2014)

Migneault, I., Dartiguenave, C., Bertrand, M.J., Waldron, K. C., “Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking”, *BioTechniques* 37:790-802 (2004)

Örün, E., Yalçın, S., “Kurşun, Civa, Kadmiyum: Çocuk Sağlığına Etkileri ve Temasın Belirlenmesinde Saç Örneklerinin Kullanımı”, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, Cilt: 3, Sayı: 2, , 73-81 (2011)

- Özkan, E., Taşlıpınar, M., Yeşilkaya, Ş., “Ağır Metal Zehirlenmeleri”, <http://www.jcam.com.tr/files/KATD-1599.pdf> (20.10.14)
- Özsoy, H.D., “Palmiye Kını ve Susam Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerinden Krom İyonlarının Gideriminin Araştırılması”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 254 s. (2007)
- Prasad, A. S., “Zinc: An Overview”, Nutrition, Volume 11, 93-96 (1995)
- Qui, Y., Park, K., “Environment-sensitive hydrogels for drug delivery”, Advanced Drug Delivery, 53: 321 (2001)
- Rether, A., “Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen”, Münih Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi (2002)
- Rooney, B.L., Hayes, E. B., Strut, P.J., “Development of A Screening Total for Prediction of Children at Risk for Lead Exposure in A Midwestern Clinical Setting, Pediatrics,93, 183-187 (1994)
- Saçak, M., “Polimer Kimyasına Giriş”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:50, 164s. (1998)
- Sarkar, A.R., Dutta, P.K., Sarkar, M., “Sorption Recovery of Metal Ions Using Silica Gel Modified With Salicylaldehyde”. Talanta 43(11), 1857-1862 (1996)
- Sarsılmaz, F., Sarsılmaz, C. “Ortopedide Kullanılan Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler”, Doğu Anadolu Bölge Araştırmaları, 3 (2003)
- Scalera, F.N., Gervaso, F., Sanosh, K. P., Sanino, A., Licciulli, A., “Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds”, Ceramics International, 39: 4839–4846 (2013)

Silva, C.S.M.C., Sousa, F., Gübitz, G., Paulo, A.C., “Chemical Modifications on Proteins Using Glutaraldehyde”, Food Technology and Biotechnology, 42 (1) 51–56 (2004)

Srivastava, S., Mehrotra, P.K., Srivastava, S.P., Tandon, I., Sididicqui, M.K., “Blood Lead and Zinc in Pregnant Women and Their Offspring in Intrauterine Growth Reterdation Cases”, Journal of Toxicology, 25(6):461-5 (2001)

Soleymanzadeh, M., Arshadi, M., Salvacian, J.W.L., Salimivahid, F., “A new and effective nanobiocomposite forsequestration of Cd(II) ions: Nanoscale zerovalentiron supported on sineguelas seed waste”, Chemical Engineering Research and Design (2014)

Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği (2004)

Şölener, M., Tunalı, S., Özcan, A.S., Özcan, A., Gedikbey, T., “Adsorption Characteristics of Lead(II) Ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions”, Desalination, 223: 308–322 (2008)

Taylor, D. J. C., Page, D. C., Geldenhuys, P., “Iron and Steel in South Africa”, Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy, 88(3), 73-95 (1988)

Tuncay, Y., “Kovada Gölü’nde Yaşayan Istakozlarda (*Astacus leptodactylus* Eschscholtz, 1823) Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s (2007)

Ulusoy, U., Şimşek, S. “Lead removal by polyacrylamide- bentonite and zeolite composites: Effect of phytic acid immobilization”, Journal of Hazardous Materials, 127, 163-171 (2005).

Vernet, J.-P., 1991. Heavy Metals in the Enviroment, Switzerland.

Vural, H., “Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler”, Ekoloji, Sayı 8 (1993)

- Wei, W., Sun, R., Jin, Z., Cui, J., Wei, Z., “Hydroxyapatite–gelatin nanocomposite as a novel adsorbent for nitrobenzene removal from aqueous solution”, *Applied Surface Sign* (2014)
- Wu, C.H. “Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics”, *Journal of Hazardous Materials*, 144: 93–100 (2007)
- Yaşar, Ü., “*Cercis Siliquastrum L. Subsp. Siliquastrum (Fabaceae)*’ un Ağır Metal Kirliliğinde Biomonitor Olarak Kullanımı”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi* (2009)
- Yeşilyurt, C., Akcan, N., “Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri”, *Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, Çevre Sağlığı Araştırma Merkezi*, 4-5 (2001)
- Yetim, H., “Jelatin Üretimi, Özellikleri ve Kullanımı”, *1. Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi*, 86-94 s. (2011)
- Yıkar, E., Bölgen, N., “Elektrospinning Yöntemi İle Jelatin/Kitosan Nanofiberlerin Üretimi Ve Biyomimetik Hidroksiapatit İle Kaplanması”, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir* (2014)
- Yoltay, N., “Jelatin Hidrojellerin Kontrollü Gübre Serbestleşmesi ve Mikrobiyal Gübre Sistemlerinde Etkinliklerinin İncelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi* (2012)
- Zengin, F. K.; Munzuroğlu, Ö.: “Effects of Lead (Pb²⁺) and Copper (Cu²⁺) on the Growth of Root, Shoot and Leaf of Bean (*Phaseolus vulgaris L.*) Seedlings”, *Gazi University, Journal of Science*, 17(3), 1-10 (2004)
- Zou, X., Pan, J., Qu, H., Wang, X., Guan, W., Li, C., Yan, Y., Duan, Y., “Adsorptive removal of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solution by chitosan/attapulgite composites: Equilibrium, thermodynamics and kinetics”, *Chemical Engineering Journal*, 167: 112–121 (2011)

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Feyza ÜNEL

Doğum Tarihi: 24/12/1985

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Gazi Üniversitesi	2004-2009
Bilimsel Hazırlık	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2010-2011
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2011-2014

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Kimyager	Mersin Üniversitesi, Teknopark, Meysüt Gıda ve Makine San. Tic. Ltd.Şti.	2012-2014

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Kumbur, H., Koyuncu, G., Ünel, F., “Mersin İli Erdemli İlçesi Yayla Köyleri Entegre Katı Atık Yönetimi”, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY), Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti (2011)
2. Kumbur, H., Arslan, H., Koyuncu, G., Ünel, F., “Mersin İl Merkezi Elektromanyetik Kirlilik Haritasının Çıkarılması”, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, ISSN : 1308-9072, 179-191 (2012)
3. Kumbur H., Koyuncu G., Ünel F., “Sulu Çözeltilerde Penisilin Prokain G ve Sefazolin Antibiyotik Türlerinin Fenton Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması”, I.International Industrial Water Technologies Symposium and Fair ENSUTEK BURSA (2012)

Projeler

- 1.Yıldırım,C., Özen, R., Ünel,F., “Meyve Posalarından Pektin Eldesi”, TÜBİTAK, Proje No: 7120521