

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

**ALJİNAT ESASLI MİKROKÜRELERİN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE SULARDAN AĞIR METALLERİN
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

KADER TERZİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2016

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Kader TERZİOĞLU tarafından hazırlanan ve Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRE danışmanlığında yürütülen“Aljinat Esaslı Mikrokürelerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanımı” adlı bu tez, jürimiz tarafından 29 / 08 / 2016 tarihinde oy birliği ile Balıkçılık Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRE

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRE
Deniz Bilimleri ve Teknolojisi
Mühendisliği, Ordu Üniversitesi

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Can CANOĞLU
Çevre Mühendisliği,
Sinop Üniversitesi

İmza :

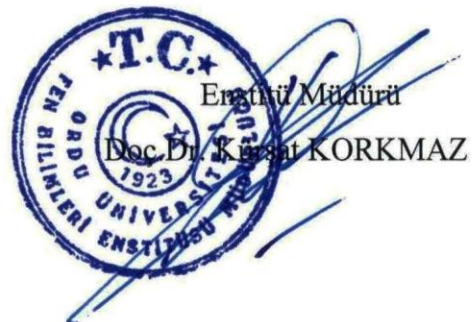
Üye : Doç. Dr. Evren TUNCA
Deniz Bilimleri ve Teknolojisi
Mühendisliği, Ordu Üniversitesi

İmza :

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun.08/09/2016.tarih ve 2016/407.sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09./09./2016.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



İmza

Kader TERZİOĞLU

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

ALJİNAT ESASLI MİKROKÜRELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE SULARDAN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Kader TERZİOĞLU

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı, 2016
Yüksek Lisans Tezi, 71 s.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRE

Sunulan çalışmanın amacı aljinat/perlit ve manyetik aljinat/perlit komposit mikrokürelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve üretilen mikrokürelerin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının (kurşun, nikel ve krom) uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesine, perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin, çözeltinin pH'nın ve karıştırma süresinin etkileri kesikli sistemde araştırılmıştır.

Demir oksit partikülleri basit çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Mikrokürelerin sentezinde iyonik jelyasyon yöntemi kullanılmıştır. Optik mikroskop ıslak ve kurutulmuş mikrokürelerin çaplarının sırasıyla 2.4-2.8 mm ve 1.7-1.9 mm arasında olduğunu göstermiştir. Perlit ve demiroksit eklenmesi ile mikrokürelerin şişme oranları azalmıştır. SEM ve SEM-EDX analizi perlitin plaka şeklinde olduğunu ve ağırlıklı olarak silisten oluştuğunu göstermiştir. SEM-EDX aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si ve K içerdiğini ortaya koymuştur. Manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin bu elementlerin yanısıra Cl ve Fe'de içerdiğini göstermiştir. TGA analizi perlit ilavesi ile mikrokürelerin termal dayanıklılıklarının arttığını belirtmiştir. Pb (II) ve Ni (II) giderimi için mikrokürelerin optimum pH değeri 6 ila 7 arasında değişmektedir. Mikrokürelerin Cr (VI) iyonlarını adsorplamadığı bulunmuştur. Perlit/aljinat oranı=2 olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmış fakat bu orandan fazla perlit ilavesi mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Aljinat, Mikroküre, Ağır Metal, Perlit, Manyetik Demiroksit, Biyoadsorbent

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION OF ALGINATE-BASED MICROSPHERES AND USE IN REMOVING HEAVY METALS FROM WATER

Kader TERZİOĞLU

University of Ordu
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Fisheries Technology Engineering, 2016
MSc. Thesis, 71 p.

Supervisor: Asst. Prof. Hasan TÜRE

The goal of present study is preparation, characterization of alginate/perlite and magnetic alginate/perlite composite microspheres and to investigate the usability of produced microspheres for the removal of heavy metal ions (lead, nickel and chromium) from aqueous solution. The effect of perlite concentration, initial metal ion level, the pH of the solution and mixing time on the heavy metal adsorption capacity of microspheres were investigated in batch system.

Iron oxide particles were prepared by simple precipitation method. Ionic gelation method was utilized to synthesize of microspheres. Optical microscopy analysis indicated that diameter of wet and dried microspheres was found between 2.4-2.8 mm and 1.7-1.9 mm, respectively. Swelling studies showed that incorporation of iron oxide and perlite decreased the swelling degree of the microspheres. SEM and SEM-EDX analysis indicated that perlite appeared like thin plates and mainly composed of silica. SEM-EDX showed that alginate/perlite microspheres composed of C, O, Na, Al, Si, and K. In addition to these elements magnetic perlite/alginate microspheres contain Cl and Fe. TGA analysis indicated that incorporation of perlite improved the thermal properties of microspheres. Optimum pH value for Pb (II) and Ni (II) removal by microspheres vary between 6 and 7. Cr (VI) was not removed by microspheres. Adsorption capacity of microspheres reached the maximum value when the perlite/alginate ratio=2 but then adding more than this value significantly decreased the adsorption capacity of microspheres.

Keywords: alginate, microspheres, heavy metal, perlite, magnetic iron oxide, bioadsorbent

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca yardımlarını, desteğini ve ilgisini benden hiçbir şekilde esirgemeyen, her zaman anlayışla yaklaşan, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRE'ye içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, bana yürekten inanan ve her türlü zorlukla başa çıkmam gerektiğini öğreten, güç kaynağım değerli annem Gülsevrim TERZİOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, yüksek lisans eğitimim boyunca verdiği manevi destekle her zaman beni yüreklendiren değerli hocam Doç. Dr. Yılmaz ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim. Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen değerli kardeşim Barış BODUR' a ve tez çalışmama destek veren TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması; "Aljinat Esaslı Mikrokürelerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanımı" konulu 214Z146 no'lu TÜBİTAK projesiyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
ÇİZELGELER LİSTESİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. GENEL BİLGİLER	13
3.1. Su Kirliliğinin Önemi.....	13
3.2. Endüstriyel Kaynaklı Atık Sular.....	13
3.3. Ağır Metaller ve Özellikleri.....	14
3.3.1 Krom.....	15
3.3.2 Kurşun.....	15
3.3.3 Nikel.....	16
3.4. Ağır Metalleri Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri.....	17
3.4.1 İyonik Değişirme Yöntemi.....	17
3.4.2 Ters Osmoz Yöntemi.....	17
3.4.3 Ultrafiltrasyon Metodu.....	17
3.4.4 Sıvı Membranlar.....	18
3.4.5 Solvent Ekstraksiyonu.....	18
3.4.6 Aktif Karbon Adsorpsiyonu.....	18
3.4.7 Fitoremediasyon.....	19
3.4.8 Adsorpsiyon.....	19

3.5.	Adsorpsiyon Tipleri.....	19
3.5.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	19
3.5.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	20
3.5.3.	İyonik Adsorpsiyon.....	20
3.6.	Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	20
3.6.1.	Adsorbentın Partikül Boyutu.....	20
3.6.2.	Adsorbentın Yüzey Alanının Etkisi.....	20
3.6.3.	Adsorbentın Çözünürlüğü.....	21
3.6.4.	Sıcaklık.....	21
3.6.5.	Çözeltinin pH Değeri.....	21
3.6.6.	Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu.....	21
3.7.	Mikroküreler.....	21
3.8.	Mikrokürelerin Uygulama Alanları.....	22
3.9.	Mikrokürelerin Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller.....	22
3.10.	Çalışmada Kullanılan Materyaller.....	23
3.10.1	Aljinat.....	23
3.10.2.	Aljinatın Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	23
3.10.3.	Perlit.....	24
3.10.4.	Perlitin Kullanım Alanları.....	25
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
4.1.	Manyetik Demiroksit Partiküllerin Sentezlenmesi.....	26
4.2.	Manyetik Aljinat/Perlit Kompozit Mikrokürelerin Sentezlenmesi.....	27
4.3.	Mikrokürelerin Karakterizasyonu.....	28
4.3.1.	Optik Mikroskop.....	28
4.3.2.	Mikrokürelerin Su Tutma Kapasitesi.....	28
4.3.3.	SEM Analizi.....	29
4.3.4.	Elemental Analiz.....	29

4.3.5. TGA Analizi	29
4.3.6. Örneklerin Manyetik Özelliği	29
4.4. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları.....	29
4.4.1. Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
4.4.2. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları.....	30
4.4.2.1. pH'ın Etkisi	31
4.4.2.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi.....	31
4.4.2.3. Karıştırma Süresinin Etkisi	31
4.4.2.4. Perlit Konsantrasyonunun Etkisi.....	31
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
5.1. Mikrokürelerin Gösterimi.....	32
5.2. Mikrokürelerin Karakterizasyonunun Değerlendirilmesi.....	32
5.2.1. Optik Mikroskop	32
5.2.2. Mikrokürelerin Su Tutma Kapasitesi (Şişme Davranışları).....	34
5.2.3. Örneklerin Manyetik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	38
5.2.4. SEM ve SEM-EDX Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	39
5.2.5. TGA Analizinin Değerlendirilmesi.....	47
5.3. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
5.3.1. Kurşun Ağır Metalinin Mikrokürelerle Giderimi	50
5.3.1.1. pH'ın etkisi.....	50
5.3.1.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
5.3.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi.....	52
5.3.1.4. Perlit Konsantrasyonunun Etkisi	53
5.3.2. Nikel Ağır Metalinin Mikrokürelerle Giderimi.....	55
5.3.2.1. pH'ın etkisi.....	55
5.3.2.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi.....	56
5.3.2.3. Karıştırma Süresinin Etkisi.....	57

5.3.2.4. Perlit Konsantrasyonun Etkisi	59
5.3.2.5. Krom Ağır Metalinin Mikrokürelerle Giderimi.....	60
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
7. KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	71



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1.	Mikroküre mikroskop görünüşü.....	22
Şekil 4.1.	Basit çöktürme yöntemiyle sentezlenen manyetik demiroksit partikülleri.....	26
Şekil 4.2.	Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin sentezlenmesi.....	27
Şekil 4.3.	Mikrokürelerin boy dağılımlarının ölçümü.....	28
Şekil 4.4.	Ağır metal adsorpsiyon çalışmaları.....	30
Şekil 5.1.	Islak mikrokürelerin optik mikroskopla çekilmiş resimleri.....	33
Şekil 5.2.	Aljinat, Aljinat/demiroksit ve aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları.....	35
Şekil 5.3.	Farklı oranda perlit içeren manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları.....	36
Şekil 5.4.	Aljinat/perlit ve manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranlarının karşılaştırılması.....	37
Şekil 5.5.	Mikrokürelerin mıknatıs tarafından çekilip-çekilmediğinin gösterimi.....	38
Şekil 5.6.	Aljinat mikrokürelerin (SA) a) kesit yapısı b) elemental analizleri.....	40
Şekil 5.7.	Aljinat/perlit mikrokürelerin (P1/SA) a) kesit yapısı b) elemental analizleri.....	42
Şekil 5.8.	Perlit mineralinin a) kesit yapısı b) elemental analizleri.....	43
Şekil 5.9.	Aljinat/demiroksit (Mag-SA) mikrokürelerin a)kesit yapısı b)elemental analizleri	45
Şekil 5.10.	Manyetik aljinat/perlit (Mag-P1\SA) mikrokürelerin a) Kesit yapısı b) elemental analizleri	46
Şekil 5.11.	Perlit tozu, aljinat ve aljinat /perlit içeren mikrokürelerin termogramları.....	48
Şekil 5.12.	Demiroksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelerin termogramları.....	49
Şekil 5.13.	Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'ın etkisi.....	51
Şekil 5.14.	Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb(II) metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi.....	52
Şekil 5.15.	Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine karıştırma süresinin etkisi	53
Şekil 5.16.	Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi	54

Şekil 5.17. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi.....	56
Şekil 5.18. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi	57
Şekil 5.19. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine karıştırma süresinin etkisi.....	58
Şekil 5.20. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi	60



ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1.	Çeşitli endüstri atık sularında bulunan ağır metaller	15
Çizelge 3.2.	Mikrokürelerin uygulama alanları.....	22
Çizelge 3.3.	Mikrokülerin hazırlanmasında kullanılan doğal ve sentetik polimerler.....	23
Çizelge 5.1.	Mikrokürelerin gösterimi.....	32
Çizelge 5.2.	Mikrokürelerin çapları.....	34
Çizelge 5.3.	Mikrokürelerin 48 saat sonundaki su tutma kapasiteleri.....	34
Çizelge 5.4.	TGA analizinde örneklerin 800°C sonunda arta kalan ürün miktarı (%)......	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
CaCl ₂	: Kalsiyum Klorür
cm	: Santimetre
Cr	: Krom
dk.	: Dakika
Fe ₃ O ₄	: Demir oksit partiküller
gr	: Gram
HCL	: Hidroklorik Asit
ICP-MS	: İndüktif Eşlenik Plazma-Kütle Spektrofotometresi
L	: Litre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
rpm	: Dakikada Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDX	: Enerji Dağılımlı X Işını Analizi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Endüstriyel kaynaklı atık sularında bulunan ağır metaller çevre sorunu oluşturarak önemli bir problem haline gelmektedir. Atık suların alıcı kaynaklara bulaşması ile sucul yaşam olumsuz yönde etkilenmektedir. Diğer taraftan maliyetli arıtım yöntemleri ile su kaynakları içme suyu olarak kullanılmaktadır. Atık sularında ağır metal bulunması evsel içerikli atık suların arıtım kapasitesini olumsuz etkileyerek oluşan çamurun özellikle tarımsal olarak kullanımı olanaksız hale getirir (Türkman ve Aslan, 2001).

Ağır metallerle kirletilmiş sular sucul ortamda yaşayan canlılar için toksik, inorganik karakterli, asidik ve biyokimyasal O₂ miktarı düşük özellikteki sulardır. Kadmiyum, cıva, arsenik, çinko, demir, kurşun, nikel, bakır sularında kirliliği oluşturan ağır metallerdir (Aksu ve Kutsal, 1994).

Krom balıklar ve diğer akuatik canlılara toksik etki göstermenin yansısı insanlar için önemli bir kanserojen maddedir (Bai R ve Abraham 2001; Vasilatos ve ark., 2008). İnsanda yüksek miktarda kurşun birikimi sindirim sistemi bozuklarına, çeşitli kronik semptomlara, beyinsel bozukluklara, karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına neden olmaktadır Gray (1994). Nikel aşırı miktarda vücuda alındığında kanser riskini artırmasının yanı sıra, akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetersizliğine, astım, kronik bronşit gibi hastalıklara neden olmaktadır Das ve ark., (2008). Dolayısıyla hem çevre kirliliğine neden olan hem de canlılar için önemli bir tehdit unsuru olan ağır metal iyonlarının su kaynaklarından uzaklaştırılması çözülmesi gereken en önemli sorunlardan bir tanesidir.

Çoğu endüstriyel kaynaklı atık sular suda yaşayan canlılar için tehlikeli ve toksik ağır metaller içerir. Ağır metaller zehirli olmaları sebebiyle ekosistemi olumsuz yönde etkileyerek insan sağlığına zarar vermektedir. Bu elementler, endüstri atıklarından belirli oranda besin zincirine girerek endüstride kullanılmaktadır. Bu sebeple kirlilik oluşturan atık suların ağır metal içeriği, çevreye bırakılmadan önce çeşitli arıtma teknikleri ile su standartlarına göre müsaade edilen sınır değere düşürülmelidir (Özer, 1998).

Sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, kimyasal çöktürme Charerntanyarak (1999), elektrokimyasal yöntemler Chen (2004), iyon değişimi Carreon-Alvarez ve ark., (2011), ters ozmos Mohsen-Nia ve ark., (2007) biyosorpsiyon Sarı ve ark., (2007) ve fitoremediasyon Manios ve ark., (2003) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin maliyetinin yüksek olması, düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma veriminin az olması, yeni kirleticilerin oluşmasına neden olması ve işlem süresinin uzunluğu gibi nedenlerden dolayı daha pratik ve ekonomik yöntemlere gereksinim vardır (Zhou ve ark., 2009; Boopathy 2000; Rulkens ve ark., 1998; Hamutoğlu ve ark., 2012; Ngomsik ve ark., 2006). Son yıllarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan en ekonomik yöntemlerden biri de biyopolimerden elde edilen mikrokürelerin adsorbent olarak kullanıldığı adsorbsiyondur (Babel ve Kurniawan 2003; Crini 2005).

Bu çalışmanın genel amacı, manyetik aljnat/perlit esaslı mikroküreler sentezlenerek insan sağlığı ve diğer canlılar için tehdit unsuru olan ağır metallerin (kurşun, nikel, krom) uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin test edilmesidir. Mikrokürelerin hazırlanmasında çok çeşitli sentetik polimerler kullanılmasına karşın, ucuz ham madde kaynağı olmaları ve çevre dostu olmaları sebebiyle aljnat polimeri tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında perlit minerali ve demir nanopartiküllerinin kullanılmasının nedeni, mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesini artmasını sağlamaktır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Liu ve ark., (2002), selüloz mikrokürelerin sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu incelemişlerdir. Çözelti-jel geçiş tekniği kullanılarak sentezlenen mikrokürelerin çapları (0,8-1,2 mm), yüzey alanları (189,12 m²/g) ve ortalama gözenek çapı (20,71nm)'dir. Adsorpsiyon işleminin kullanılan pH, çalkalama süresi, sıcaklık, başlangıç metal iyon miktarına bağlı olduğu ve Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu açıklamışlardır. Kullanılan inorganik tuzların (NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ ve CaCl₂) mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine herhangi bir etkisi bulunmamıştır. Desorpsiyon işleminde NaOH ve HCl kullanılmış ve 2,4 mol/L HCl kullanıldığında yaklaşık %100 verimle tutuklanan metal iyonlarının geri kazanıldığı ve 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon ve desorpsiyon işleminin sonunda kullanılan mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitelerinde sadece % 7,2'lik bir azalmanın olduğu belirtilmiştir.

Ibáñez ve Umetsu, (2002), yaptıkları çalışmada baryum ve kalsiyum iyonları ile çapraz bağlı ve HNO₃ ile modifiye edilmiş aljinat kürelerin karakterizasyonunu ve sulu çözeltiden Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Kesikli sistemde ağır metal iyon miktarı plazma atomik emisyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. SEM analizi ile kürelerin morfolojileri ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometresi ile (EDX) küreler üzerinde tutuklanan metal iyonlarının dağılımını incelemişlerdir. Mikroskopik analizler sentezlenen kürelerin yüzeylerinin pürüzsüz ve küresel bir yapıya sahip olduklarını ortaya koymuştur. Jel formunda ve odak sıcaklığında kurularak elde edilen kürelerin çapları sırasıyla 2,8 ve 1,0 mm olarak ölçülmüştür. Ayrıca, baryum ve kalsiyum ile çapraz bağlanmış ve kuru ve jel formundaki kürelerin morfolojik olarak aralarında pek bir fark olmadığı gözlemlenmiştir. Aljinat kürelerin test edilen Cr(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarını alım potansiyelleri sırasıyla 75, 77, 46, 43 ve 35 mg/g küre olarak bulunmuştur. Mikrokürelerin metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri solüsyonun pH'sı ve protonlanması için kullanılan asit miktarı arttıkça yükselmiştir. Aljinat kürelerin ağır metalleri adsorplamasında

aljinat üzerinde bulunan hidroksil grupları ile metal iyonları arasındaki değiş-tokuş mekanizmasının rol aldığını belirtmişlerdir. EDX analizi metal iyonlarının küreler üzerinde homojen bir dağılım gösterdiğini ortaya koymuştur.

Hasan ve ark., (2003), kitosan/perlit kürelerin Cr(VI) iyonlarını adsorplama potansiyellerini kesikli sistemde araştırmışlardır. 5000 ppm metal iyonu içeren sulu çözeltide; komposit kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri 104 mg /g adsorbent olarak ölçülmüşken sadece kitosan kürelerin adsorpsiyon potansiyeli 452 mg /g kitosan' dır. Krom ile tutuklanmış kürelerin desorpsiyon işlemi etkili bir şekilde 0.1 M NaOH kullanılarak yapılmıştır. Dört kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda kitosan-perlit kürelerin adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Zhou ve ark., (2004), sulu çözeltiden Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) ağır metallerinin uzaklaştırılması için koagülant yöntemiyle sentezlenen selüloz/kitin mikroküreleri test etmişlerdir. SEM analizi sentezlenen mikrokürelerin homojen ve mikro gözenekler içeren bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Selüloz/kitin mikrokürelerin Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarını pH=5' de adsorplama kapasiteleri sırasıyla (68,4), (38,2) ve 19,1 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbe olan metal iyonları 15 dk. zaman diliminde 1 mol/L HCl kullanılarak %98 verimle geri kazanılmıştır. Selüloz/kitin mikrokürelerin test edilen ağır metal iyonlarını adsorplamasında iyon kompleksleşme modelinin ve hidroksil gruplarının rol aldığını belirtmişlerdir.

Ngah ve ark., (2005), kitosan ve çapraz bağlı kitosan mikrokürelerin Fe(II) ve Fe(III) iyonlarını adsorplama kapasitelerini kesikli sistemde incelemişlerdir. Kitosan mikrokürelerin sentezinde basit çöktürme yöntemi kullanılmış ve kimyasal ve mekanik dirençlerini arttırmak için mikroküreler glutaraldehit (GLA), epiklorohidrin (ECH) ve etilen glikol diglisidil (EDGE) ile çapraz bağlanmıştır. pH, çalkalama süresi, çalkalama hızı ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun sentezlen mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri incelenmiştir. Örneğin, pH arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Kitosan ve çapraz bağlı kitosan mikrokürelerin Fe(II) ve Fe(III) iyonlarını maksimum adsorpladığı pH' lar sırasıyla 5 ve 3 olarak belirtilmiştir. Çalkalama süresi arttıkça Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının mikroküreler tarafından adsorplanması artmış ve kitosan mikroküreler için 40 dk.

çapraz bağlı kitosan mikroküreler için ise 60 dk. sonrasında adsorpsiyon işlemi dengeye ulaşmıştır. Kitosan mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitelerinin çapraz bağlı kitosan mikrokürelerden daha yüksek olduğu ve kitosan ve çapraz bağlı mikroküreler Fe(III) metal iyonunu Fe(II) 'den daha fazla adsorpladığı gösterilmiştir. Her iki iyon içinde en uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğu belirtilmiştir.

Jeon ve Park, (2005), yaptıkları çalışmada aminlenmiş kitosan mikrokürelerin kesikli sistemde Hg^{+2} iyonlarını adsorplama kapasitesine sıcaklığın (10-60 °C), çalkama süresinin (0-200 dk.), çalkalama hızı (50-300 rpm) gibi parametrelerin yanı sıra toprak alkali iyonlarının (Ca^{+2} ve Mg^{+2}), organik maddelerin (nitritotriasetik asit) ve iyonik gücün ($NaClO_4$) etkisini araştırmışlardır. Ayrıca sentezlenen mikrokürelerin desorpsiyonunu ve yeniden kullanılabilirliğini test etmişlerdir. Sıcaklık azaldıkça kitosan mikrokürelerin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama potansiyellerinin arttığını kitosan mikrokürelerin Hg^{+2} iyonlarını adsorplama potansiyellerinin arttığını dolayısıyla adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğu sonucuna varmışlardır. Optimum adsorpsiyon için gerekli çalkalama zamanı ve hızını sırasıyla 100 dk. ve 150 rpm olarak belirtmişlerdir. İyonik gücün, toprak alkali iyonlarının kitosan mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesine önemli biçimde etkilemediğini ve test edilen organik maddenin ise 150 mg/L'dan fazla kullanıldığında mikrokürelerin adsorplama potansiyellerini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Desorpsiyon işlemi için en uygun ajanı bulmak için yapılan çalışmada, test edilen EDTA, HCl ve HNO_3 ajanları arasında en etkili olanın EDTA olduğu ve kitosan mikroküreler üzerine adsorbe olan Hg^{+2} iyonlarının yaklaşık %95'lik verimle uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir. 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işleminden sonra yeniden kullanılan kitosan mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteleri %90 seviyesinde korunabilmiştir.

Lim ve Chen, (2007), yaptıkları çalışmada; manyetik aljinat mikroküreleri elektrostatik ekstrüzyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Bu yöntemde basit çöktürme yöntemi ile sentezlenen demir oksit partiküller (Fe_3O_4) aljinat solüsyonu ile karıştırıldıktan sonra yüksek voltaj üreten bir jeneratöre bağlanmış bir iğne vasıtasıyla kalsiyum klorür solüsyonuna damlatılmasıyla sentezlenmiştir. Elde edilen manyetik kürelerin ortalama çapları 309,6 μm ve yüzey alanı 312,94 m^2/g 'dır. Kesikli sistemde mikrokürelerin Cu(II) ve As(V) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

sırasıyla (6,75) ve (60, 24) mg/g'dır. Solüsyonun pH'nın mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. pH azaldıkça As(V) iyonlarının adsorpsiyonu artarken pH arttığında Cu(II) iyonlarının giderimi artmıştır.

Pandey ve ark., (2007), yapmış oldukları çalışmada aljinat kürelerin kesikli sistemde Cr(VI), Pb(II) ve Cu(II) metal iyonlarını adsorplama potansiyellerini incelemişlerdir. Kalsiyum aljinat kürelerin metal iyonları için seçicilik sırası Cr(VI) > Cu(II) > Pb(II) şeklinde bulunmuştur. Adsorplanan maksimum Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyon miktarı sırasıyla 238, 154, 120 mg /g kalsiyum aljinat küre olarak rapor edilmiştir. Sulu çözeltide başlangıç metal iyon miktarı arttığında metal iyonlarının aljinat küreler tarafından adsorpsiyonu azalmıştır. Maksimum metal giderimi pH=2'de 35 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Test edilen bütün metal iyonları için en uygun izoterm modeli Langmuir'dur. Adsorplanan metaller 0,1M EDTA kullanılarak başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. 2 kez tekrarlanan adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi sonucunda aljinat kürelerin adsorpsiyon kapasitelerinde önemli bir azalış bulunmamıştır.

Silva ve ark., (2008), endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde kuru formdaki kalsiyum aljinat kürelerin ve ticari bir iyon değişim reçinesi olan (Lewatit TP 207)'nin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Her iki adsorbent de atık sularda bulunan çinko, nikel ve demir ağır metal iyon miktarında azalmaya neden olmuştur. Aljinat küreler ticari reçineden daha az metal iyonu adsorplamış fakat adsorplama hızı Lewatit TP 207'ye göre daha çabuktur. Desorpsiyon çalışmalarında kullanılan çinko iyonu aljinat kürelerden 30dk. İçinde 0,1 M HCL asit kullanıldığında %100 olarak, 0,1M H₂SO₄ kullanıldığında %90 verimle uzaklaştırılmıştır. Aynı şartlarda ticari reçine için bu oran HCL kullanıldığında %98 iken H₂SO₄ kullanıldığında %100'dir. HCL kullanılarak 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda aljinat kürelerin metal bağlama kapasitelerinde büyük bir değişikli olmadığından en uygun desorpsiyon ajanının HCL olduğu sonucuna varılmıştır.

Lagoa ve Rodrigues, (2009), yaptıkları çalışmada iyonik jelasyon yöntemi ile hazırlanan jel ve 35 °C sıcaklıkta 3 gün fırında kurutularak hazırlanan kuru formdaki aljinat kürelerin karakterizasyonunu ve bakır ve kurşun iyonlarını adsorplama kinetiğini araştırmışlardır. Jel ve kuru formadaki kürelerin ortalama çapları sırasıyla 3

ve 1,2 mm olarak hesaplanmıştır. SEM analizi kuru formadaki aljinat kürelerin jel formdaki kürelere göre daha az gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Fakat kuru formadaki küreler daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve mekanik dirence sahip olduğu ve endüstriyel prosesler için daha uygun bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Ağır metal iyonlarını jel formundaki küreler kuru formadaki kürelere oranla daha hızlı adsorplamıştır ve kuru mikroküreler için en uygun kinetik model olarak Lagergren birinci dereceden yalancı model seçilmiş ve kuru mikroküreler tarafından metal gideriminin difüzyon ile kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Her iki metal iyonu jel formundaki kürelere kuru formdaki kürelere oranla yaklaşık 2 kat daha hızlı diffüze olmuş; bu farklılığın nedeninin kuru formadaki kürelerin daha az gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada ayrıca kuru aljinat kürelerin gerçek atık sulardan çinko giderimde etkin bir şekilde kullanıldığını ve aljinat esaslı malzemelerin ağır metallerin gideriminde biyosorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Swayampakula ve ark., (2009), yapmış oldukları çalışmada kitosan/perlit kürelerin karakterizasyonunu ve Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını adsorplama kapasitelerini kesikli ve kolon sisteminde incelemişlerdir. Sentezlenen mikrokürelerin ortalama yüzey alanı $112,25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, gözenek çapı $0,97\text{nm}$ olarak ölçülmüştür. FTIR analizi -NH₂, -OH ve -CO fonksiyonel grupların metalleri bağlamada etkin bir rol aldığını göstermiştir. Enerji dağılımlı X ışını spektrometresi adsorpsiyon işleminde perlit/kitosan kürelerin test edilen metal iyonlarını etkin bir şekilde bağladığını ortaya koymuştur. SEM analizi sentezlenen partiküllerin küresel ve ortalama çaplarının $100-150\mu\text{m}$ olduğunu belirtmiştir. İkili ve uçlu kombinasyonlar halinde hazırlanan metal iyon solüsyonunda, kullanılan kitosan/perlit kompozit kürelerin adsorpsiyon potansiyelleri kullanılan adsorbent miktarına, başlangıç metal iyon konsantrasyonuna, çalkalama süresine ve solüsyonun pH' na bağlı olduğu bulunmuştur. Optimum temas süresi 150 dk. ve pH=5 olarak seçilmiştir. Kitosan/perlit kompozit kürelerin ikili ve üçlü kombinasyonlar halinde test edilen metal iyonları seçicilik sırası kesikli ve kolon sisteminde; Cu(II)>Co(II)>Ni(II) şeklindedir. Sonuçlar kitosan-perlit kürelerin ekili bir adsorbent olarak ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

Zhou ve ark., (2009), yapmış oldukları çalışmada tiyoüre ile modifiye edilmiş manyetik kitosan mikrokürelerin karakterizasyonunu ve Hg(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını adsorplama potansiyellerini incelemişlerdir. İlk olarak manyetik Fe₃O₄ partikülleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş daha sonra bu partiküller kitosan ile karıştırılıp su/yağ emülsiyon çapraz bağlama yöntemi ile manyetik kitosan küreler elde edilmiştir. Son olarak mikroküreler önce epiklorohidrin ile çapraz bağlandıktan sonra tiyoüre ile modifiye edilmiştir. Optik mikroskopuna göre modifiye edilmemiş manyetik kitosan kürelerin küre formunu korudukları fakat modifiye edildikten sonra bu şekillerini kaybetmişlerdir. Manyetik kitosan kürelerin ortalama çapları 80-250µm arasındadır. Ortalama por çapı ve yüzey alanı sırasıyla 891 nm ve 62,3 m²/g olarak ölçülmüştür. Kinetik çalışmalar adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiğini ve kimyasal sorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu göstermiştir. Modifiye edilmiş manyetik kürelerin test edilen metal iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri modifiye edilmemiş olandan daha fazladır. En uygun izoterm modeli Langmuir olarak bulunmuş ve manyetik kürelerin Hg(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla (625,2), (66,7) ve (15,3) mg/g olarak rapor edilmiştir. Solüsyonun sıcaklığı arttıkça manyetik mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteleri azalmıştır. Desorpsiyon çalışmaları sonucunda en uygun ve ekonomik desorpsiyon ajanı 0,01M EDTA olarak seçilmiştir. 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işleminin sonucunda manyetik modifiye edilmiş manyetik kitosan küreler adsorpsiyon kapasitelerini %90 seviyesinde korumuşlardır.

Li ve ark., (2010), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında piromellitik ile modifiye edilmiş β-siklodekstrin esaslı mikroküreleri kullanmışlardır. Adsorpsiyon işlemine pH'nın, çalkama süresinin ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkilerini kesikli sistemde incelemişlerdir. pH arttıkça mikroküreler üzerinde tutuklanan metal iyon miktarının arttığı ve maksimum adsorpsiyonun pH=5,0-6,5 aralığında gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon işleminin hızlı olduğu ve optimum çalkalama süresi 60 dk. olarak seçilmiştir. Başlangıç metal iyon miktarı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon kapasiteler artmış ve adsorpsiyonun tek tabaka halinde ve Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği rapor edilmiştir. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun hızlı olduğu, yalancı ikinci dereceden modele uygun olduğu

ve tutuklanma hızının kimyasal adsorpsiyonla kontrol edildiğini ve adsorpsiyonda özellikle iyon değiş-tokuş mekanizmasının rol aldığını rapor etmişlerdir. Her iki metal iyonunu içinde modifiye edilmiş siklodekstrinin adsorpsiyon kapasitesi modifiye edilmemiş mikrokürelerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. X-ray foto elektron spektrofotometresi (XPS) ile yapılan analizler özellikle modifiye edilmiş mikrokürelerin yüzeyinde bulunan karboksil gruplarının test edilen ağır metallerin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. Sonuç olarak piromellitik ile modifiye edilmiş β - siklodekstrin esaslı mikrokürelerin bakır ve nikel ağır metallerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

Monier ve ark., (2010), yapmış oldukları çalışmada; diasetilmonoksim ile modifiye edilmiş manyetik Fe_3O_4 partikülleri içeren kitosan mikrokürelerin karakterizasyonunu ve Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarını adsorplama kapasitelerini incelemişlerdir. SEM analizi sentezlenen kürelerin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Manyetik modifiye edilmiş kitosan kürelerin ortalama çapları $230 \mu m$ 'dir. TGA analizi sonuçlarına göre kürelerdeki ortalama Fe_3O_4 miktarı yaklaşık %40'dir. Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları için manyetik kürelerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla (95,4), (60) ve (47) mg/g olarak bulunmuştur. Mikroküreler test edilen pH aralığında (1-7) Cu(II) iyonlarına karşı daha yüksek seçicilik ve adsorpsiyon göstermiştir. Sıcaklık arttıkça (15-35 °C) kitosan kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri azalmıştır.

Shawky, (2011), sodyum aljinat/montmorillonit komposit kürelerin Pb(II) metal iyonlarını adsorplama potansiyellerinin kesikli ve sürekli sistemde incelemiştir. Sulu çözeltilerden uzaklaştırılan Pb(II) iyon miktarı kullanılan aljinat miktarı arttıkça artmıştır. Maksimum metal giderimi (244,6 mg/g) pH=6'da elde edilirken, minimum giderim (76,6 mg/g) pH=1'de gözlemlenmiştir. Maksimum Pb(II) adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça ve başlangıç metal iyon konsantrasyonunun arttıkça yükselmiştir. Sürekli sistemde başlangıç Pb(II) konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçildiğinde ve Pb(II) solüsyonun kolondaki hızı 1,0 ml/dk' dan az olduğunda aljinat/montmorillonit komposit küreler (30:70 ağırlık/ağırlık) metal iyonunu %100 verimle adsorplamıştır. Akış hızı 2,5 ml/dk olduğunda bu oran %84 olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen komposit küreler gerçek atık suların temizlenmesinde de kullanılmıştır.

Komposit küreler sürekli sistemde Al için (%97,5-100), Cr için (%74-100), Fe için (%83-100), Mn için (%94-100), Pb için (%100) ve Zn için (%90-100) verimle atık suların giderimde etkili bir şekilde kullanılmıştır.

Hritcu ve ark., (2011), Fe^{+2} solüsyonunu kitosan polimeri ile karıştırarak manyetik kitosan mikroküreleri sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen mikroküreler asit dayanaklığını artırmak için glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Mikrokürelerin ortalama çapları 40 μm olup doygun manyetizasyonu değeri 24 emu/g olarak ölçülmüştür. TEM analizi homojen olarak dağılmış demir oksit nanopartiküllerin başarılı bir şekilde kitosan polimeri içerisine yerleştiğini göstermiş ve bu sonuç FTIR ve TGA analizi ile doğrulanmıştır.

Wang ve ark., (2011), glutaraldehit ve etilendiamin ile çapraz bağlanmış manyetik kitosan kürelerin As(III) adsorpsiyonunu kesikli sistemde çalışmışlardır. Maksimum As(III) giderimi (%93,7) optimum pH=2'de elde edilmiştir. Temas süresi arttıkça uzaklaştırılan metal iyon giderimi artmış ve 90dk. içinde dengeye ulaşmıştır. Sıcaklık artışının (25-35 $^{\circ}C$) manyetik kitosan kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerine bir etkisi bulunmamıştır. Başlangıç metal iyon konsantrasyonun arttıkça adsorplanan As(III) miktarı azalmıştır. Adsorpsiyon işlemi için en uygun model Langmuir olarak belirtilmiştir.

Tirtom ve ark., (2012), Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan/bentonit komposit küreleri kullanmışlardır. Ni(II) adsorplanması açıklayan en uygun model olarak Langmuir iken Cd(II) için en uygun izoterm modeli Freundlich'dir. Ni(II) ve Cd(II) için komposit kürelerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 32,6 ve 72,31 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca EDTA ve HNO_3 arasında en etkili desorpsiyon ajanının EDTA olduğu rapor edilmiştir.

Idris ve ark., (2012), birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve sitrik asit ile kaplanmış maghemit nanopartikülleri (γFe_2O_3) içeren sodyum aljinat mikrokürelerin sentezini, karakterizasyonunu ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Sentezlenen aljinat mikrokürelerin ortalama çapı yaklaşık 2,5 μm olarak ölçülmüştür. TEM analizin göre sitrat iyonu ile kaplanmamış ve kaplanmış (γFe_2O_3) partiküllerin boyutları sırasıyla 15 ve 9 nm'dir. FTIR analizi

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ partiküllerin sitrat iyonu ile başarılı bir şekilde kaplandığını doğrulamıştır. VSM analizi kaplanmış partiküllerin özel doygunluk magnetizasyon değeri kaplanmamış olandan daha az olduğunu göstermiştir. Kesikli sistemde yapılan çalışmalarda manyetik aljinat kürelerin Pb(II) iyonlarını % 95,2'lik bir verimle 2 saat içinde pH=7 de etkili bir şekilde uzaklaştırmıştır. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterdiği ve maksimum metal iyon giderimi 50 mg/g olarak bulunmuştur. Sentezlenen mikrokürelerin yeniden kullanılabilirliğini test etmek için metal iyonu ile yüklenmiş mikroküreler 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsüne maruz bırakılmış ve sonuç olarak manyetik aljinat kürelerin adsorpsiyon kapasitelerinde bir azalama gözlemlenmemiştir. Ağır metal iyonları ile kirletilmiş suların manyetik aljinat küreler kullanılarak temizlenebileceği belirtilmiştir.

Chen ve ark., (2013), yapmış oldukları çalışmada kitosan/ montmorillonit (MMT)/ Fe_3O_4 komposit kürelerin karakterizasyonunu ve sulu çözeltide Cr(VI) iyonlarını adsorplama potansiyellerini incelemiştir. Fe_3O_4 partiküllerinin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendikten sonra farklı oranlarda montmorillonit (MMT) içeren kitosan solüsyonuna eklenmiş ve komposit mikrokürelerin sentezinde mikroemülsiyon yöntemi kullanılmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonuna temas süresi (0-180dk.), pH (0-9), başlangıç metal iyon konsantrasyonu (6-80 mg/L), adsorbent miktarı (10-70 mg) ve MMT miktarı (% 0-110)'nın etkileri araştırılmıştır. SEM analizine göre komposit kürelerin ortalama çapları 100 μm olup pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Cr(VI) iyonunun etkin bir şekilde adsorplanması için en uygun adsorbent miktarı, pH, temas süresi sırasıyla 20 mg, 2 ve 90 dk. 'dır. Başlangıç iyon miktarı arttıkça manyetik komposit kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. MMT miktarı arttığında ise azalmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki manyetik komposit kürelerin adsorpsiyon kapasiteleri kitosan kürelere ve MMT oranla daha yüksektir. En uygun adsorpsiyon modeli Langmuir olarak bulunmuştur ve termodinamik parametreler adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. 3 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işleminin sonucunda komposit kürelerin adsorpsiyon kapasitelerinde büyük azalma olmamıştır ve kitosan/MMT Fe_3O_4 komposit kürelerin atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir adsorbent olabileceği belirtilmiştir.

Zhu ve ark., (2014), manyetik ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) partikülleri içeren aljinat küreleri iyonik jelyasyon yöntemi ile sentezlemişler ve sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını etkin şekilde adsorplaması için gerekli optimum koşulları belirlemişlerdir. Sentezlenen ıslak kürelerin ortalama çapları 3,44 mm'dir. $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ içeren küreler optik mikroskop altında koyu kahve renkte görünürken manyetik partikül içermeyen küreler beyaz renkte görünmektedir. Maksimum Cu(II) giderimi için en uygun koşullar; pH=2, adsorbent miktarı= 2g/L ve başlangıç iyon konsantrasyonu ise 250mg/L'dir. Başlangıç iyon derişimi 500mg/l seçildiğinde 6 saat sonunda adsorplanan Cu(II) miktarı 159,24 mg/L'dir. Desorpsiyon işlemi için uygun ajan olarak EDTA seçilmiştir. 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda manyetik aljinat küreler %73'lük metal giderim verimlerini korumuşlardır.

3. GENEL BİLGİLER

3.1. Su Kirliliğinin Önemi

Su kirliliği, sulara direkt ya da endirekt olarak bulaşan kirleticilerin enerji kaynaklı atıkların veya suyun birçok alanda kullanılmasına engelleyen maddelerin boşaltılması ifade etmektedir. Su kaynaklarının; ekolojik, bakteriyolojik, radyoaktif, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin olumsuz yönde değişim göstermesi su kirliliğine neden olmaktadır.

Sularda biyolojik, fiziksel ve kimyasal olmak üzere üç farklı kirlilik oluşmaktadır. Biyolojik kirlilik organik atıkların etkisiyle artan bakteri küf ve alglerin suya karışmasıyla oluşurken, kimyasal kirlilik inorganik atıklar veya ağır metallerin suya karışması ile oluşur, Fiziksel kirlilik ise suyun fiziksel özelliklerin (tat, koku renk, saflık vs.) değişmesiyle oluşan su kirliliğidir (Dönmez, 2006).

Son yıllarda ülkemizde olduğu gibi başka ülkelerde de çevre kirliliği sorunu artış göstermiştir. Canlıların temel yaşam kaynağı olduğu için Türkiye’ de olduğu gibi dünyada da su ihtiyacı hızla artmaktadır. Kısıtlı olan su kaynaklarının üzerinde olan olumsuz baskılar giderek artmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte çeşitli çevre sorunları da artış göstermiştir. İçme ve diğer alanlarda kullanılan su kaynaklarını temin etmek için başvuru göller ve barajlarda, nüfusun çoğalması ile yapılaşmanın etkisi görülmektedir. Su kaynaklarımız bilinçsiz bir şekilde kullanılan zirai ilaçlardan ve gübrelere olumsuz yönde etkilenmektedir. Dünyada ve günümüzde ölümlerin üçte biri ve hastalığa yakalanmanın %80’i kirli sulardan kaynaklanmaktadır (Muradiye, 2004).

3.2. Endüstriyel Kaynaklı Atık Sular

İmalathanelerin ve küçük sanayi sitelerinin, evsel kaynaklı atık su dışında kalan endüstri kuruluşlarının ve küçük ticari işletmelerin kullandığı sular endüstriyel atık suları oluşturmaktadır.

Endüstri kaynaklı atık sular teknolojinin gelişmesiyle birlikte atık su dağılım içerisinde önemli bir paya sahiptir. Atık su kirliliğinin nedenlerine baktığımızda; %33’ü endüstriyel atıklar, %22’si tarımsal atıklar,%20’si evsel atıklar, %8’i maden atıkları,

%8'i deniz ulaşımından kaynaklanan atıkları ve % 9'u diğer atık türlerini oluşturmaktadır (Dönmez, 2006).

Her endüstrinin çalışma sistemi su kaynaklarına zarar veren atıklar üretir. Fabrikaların üretim özellikleri gibi kirlilik özellikleri de birbirinden farklıdır ve her ikisi de çevreye farklı zararlar vermektedir. Endüstriyel kaynaklı atık sulara karışan toksik maddeler canlı yaşamını olumsuz etkileyerek canlı türlerinin yok olmasına neden olmaktadır. Bu toksik maddeler içerisinde ağır metaller en önemli yeri oluşturmaktadır (Muradiye, 2004).

3.3. Ağır Metaller ve Özellikleri

Zehirli olmalarına rağmen taşıdıkları teknolojik önem sebebiyle ağır metaller endüstride büyük ölçüde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıkların zarar verdiği en önemli saha su kirliliğidir. Çünkü havada ve toprakta biriken kirliliklerin yağmur ve kar ile suya karışmaktadır. Suda başlıca içecek olduğu için canlılar tarafından kolay yoldan ve yaygın olarak alınabilmektedir. Ağır metaller sudaki düşük konsantrasyonlar halinde bulunmaları bile insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Kabaş, 2007).

Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atık su içerisinde istenmeyen derişimlerde bulunmasına neden olur. Çeşitli endüstrilerin atık sularında içerisinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller “öncelikli kirleticiler” olarak sınıflandırılmaktadır. Genellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atık sularında ağır metal konsantrasyonları oldukça yüksektir (Mckay, 1996). Çeşitli endüstrilerin atık sularında rastlanılan ağır metaller Çizelge 3.1’de verilmiştir (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Çizelge 3.1. Çeşitli endüstri atık sularında bulunan ağır metaller (Kahvecioğlu ve ark, 2009).

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

3.3.1. Krom

Paslanmaz çeliklerde, metal kaplamalarında, rezistanslarda, otomotiv ve cihaz aksesuarlarında koruyucu madde olarak, nükleer araştırmalarda ve anorganik pigmentlerin yapısında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri endüstrisi atık sularında Cr III ve Cr VI tuzları halinde bulunur. Cr III daha az toksik etki göstermektedir (Adriano, 2001).

Krom metali zararlı ve yararlı özelliklere sahiptir. Cr(VI)'nın atık sular için maksimum derişim limiti 0,1 mg/L iken, içme suları için bu limit 0,05 mg/L olarak sınırlandırılmaktadır. (Dubey ve ark., 2007). Sindirim yoluyla yüksek miktarda Cr alınması böbrek ve karaciğer hastalıkları, mide rahatsızlıkları ve ülser hatta ölümlere neden olmaktadır. Krom cilt ile temas halinde ciltte alerjik reaksiyonlara neden olur. Yüksek miktarlarda Cr solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar vermektedir. Krom alerjisi olan kişilerde astım krizleri ve nefes darlığına sebep olmaktadır. Uzun süre orta ve yüksek düzeylerde maruz kalınmasında burun kanaması, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa sebep olmaktadır (Alacabey, 2006; Kahvecioğlu ve ark., 2004).

3.3.2. Kurşun

Kurşun, toprak, su ve hava yoluyla solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren toksik özelliklere sahip bir metaldir. Özellikle havaya karışan kurşunun kandaki düzeyini arttırdığı bilinmektedir. Doğada farklı oranlarda fakat yaygın olarak bulunur. Atmosferden kurşun, büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla tekrar yeryüzüne iner ve çevremize her geçen gün önemli oranlarda

yayılmaktadır. Akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, kurşun madenleri ve metal endüstriler, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğini görülür.

Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/lt, asidik yapıdaki maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/lt, tetra etil kurşun üreten fabrikaların atık sularında 66-85 mg/lt inorganik, 125-150 mg/lt organik kurşun kirliliğine rastlanmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2009; Dökmeci İ ve Dökmeci AH 2005; Sienko 1983; Klaassen 2009;DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2000).

Türkiye içme suyu standardı Kurşun (Pb) için maksimum değer 0,05 mg/L'dir (Şencan, 2006).

3.3.3. Nikel

Nikel kaplama ve metal işleme endüstrisinden atık sulara yayılır. Nikel kaplama banyoları genellikle sülfat-borat ve klorürlü asidik çözeltilerle sülfonat, klorür ve fluoroborat, sülfat-borat içeren nikelli çözeltilerden oluşur (İkinci ve ark., 2003).

Nikel, seramik, kaplama, motorlu taşıt ve uçak endüstrileri atık sularında bulunan bir metaldir. Bunun yanı sıra, pil, elektrik kontağı ve elektrot, metal para, mıknatıs, buji ve makine parçaları yapımında yaygın olarak kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda gıdalarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Nikeltetrakarbon, nikel türevlerinden en toksik olanıdır. İnsanlarda çeşitli deri rahatsızlıklarına sebep olmaktadır. Nikel buharlarının solunması, akciğerden hızlı absorbe olarak solunum yollarını tahriş etmeye sebep olmaktadır. Akut zehirlenmelerinin erken dönemlerinde baş dönmesi, baş ağrısı ve kusma görölmektedir. Daha ağır durumlarda 12-36 saat içinde akciğer dokusunda sıvı toplanması, nefes darlığı, ciltte morluklar oluşması, vücut ısısının artışı ve akyuvar sayısının artması görölmektedir (Adriano, 2001; Siegel, 2002).

Dünya sağlık örgütü ise nikelin hava ortamında izin verilen sınır konsantrasyon değerini 2,5 µg/m³ olarak saptamıştır. Yine, EPA çocukların litrede 0,04 miligramdan fazla nikel bulunan sulardan içmemesi gerektiğini önermektedir (Uyar ve ark., 2005).

3.4. Ağır Metalleri Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

3.4.1 İyon Değişirme Yöntemi

İyon değişirme, iyonların çözeltilen katı bir yüzeye veya katı bir yüzeyden çözeltiliye transfer edildiği kimyasal ve fiziksel bir işlemdir. Bu işlem, temelde çözeltili içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan eş yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanmaktadır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değişirme yumuşatmanın yanı sıra, krom, arsenik, nitrat, baryum, flor, radyum ve uranyum gibi toksik veya radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu yöntemin dezavantajı ise iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallere ve kum, kil, yağ, gres, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğe neden olmasıdır. Bu durumda, uygun temizleme yöntemi uygulanarak eski verim sağlanmaktadır (Baruth, 2005; Woodberry ve ark., 2007).

3.4.2. Ters Osmoz Yöntemi

Atık suyun tekrar kullanılabilmesini sağlamak, yüksek kalitede su elde etmek, tatlı su kaynaklarının kısıtlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin etmek ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz yöntemi kullanılır. Ters osmoz yöntemiyle atık su içerisinde bulunan değerli bileşikler geri devir edilerek üretimde yeniden kullanılmaktadır. Yüksek kalitede su gerektiren endüstrilerde (gıda, meşrubat, vb.) kullanma suları için veya kazan besleme sularının arıtılmasında ve çok miktarda saf su gerektiren endüstrilerde (elektronik, vb.) ters osmoz yöntemi yaygın olarak kullanılır (Duran ve Demirel, 1997).

3.4.3. Ultrafiltrasyon Metodu

Ultrafiltrasyon metodu, çözülmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürüklemeli membranların oluşturduğu proseslerdir. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran temel özellik daha düşük basınç sürüklemeli sistemlerle çalışmasıdır. Bileşiminde kolloid özellikte maddelerin veya büyük moleküllerin bulunduğu atıksular, ters osmoz işlemine göre daha az basıncın uygulandığı ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılmaktadır. Bu maddelerin geri

kazanımı istenirse, konsantre hale getirilen maddeler yan ürün olarak değerlendirilmektedir (Ferella ve ark., 2007).

3.4.4. Sıvı Membranlar

Sıvı membran, ekstrakte edilen ağır metal iyonlarının sökülmesi esasına dayandığı için ve tek bir işlemde ekstraksiyon sağladığından çözücü ihtiyacını azalttığı için ekonomik bir yöntemdir. Sıvı membran yöntemi, askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi, düşük yatırım ve işletme maliyeti, yüksek ayırma faktörleri, çok yüksek seçicilik, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona zenginleştirme ve ayırma, katı membranlara göre daha yüksek yüzey alanları, pahalı ekstrakte edici maddelerin kullanılabilmesi, yüksek besleme/çözücü hacim oranları, ölçeklendirme kolaylığı, nedeniyle avantajlı bir yöntemdir (Gürel ve Büyükgüngör, 2006).

3.4.5 Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyon yöntemi, sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sık sık klorlanma olması, nispeten organik çözücülerin yüksek miktarda kullanılması yöntemin dezavantajıdır. (Safavi ve Shams 1999).

3.4.6. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon prosesi Çevre Mühendisliği'nde kullanılan önemli bir arıtım yöntemidir. Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtılmasında birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Aktif karbon organik maddelerin adsorpsiyonu için büyük bir kapasiteye sahip olduğundan ticari olarak kullanılan en yaygın adsorbenttir.

Adsorpsiyon deterjan, fenol, renk, toksik veya biyolojik olarak parçalanamayan maddeler gibi organik maddelerin uzaklaştırılması için endüstriyel atık suların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon toz yapıda veya taneli toz yapıda olabilir. Taneli aktif karbon toz aktif karbona göre daha maliyetlidir. Ancak taneli aktif karbonun kullanılması ve taşınması kolay, rejenerasyonu ucuzdur (Keskinler, 1994).

3.4.7. Fitoremediasyon

Çevredeki kirleticilerin uzaklaştırılmasında veya bu kirleticilerin etkisiz hale getirilmesinde hiperakümülatör bitkilerin kullanılması fitoremediasyon olarak tanımlanmaktadır. Fitoremediasyon yönteminde hiperakümülatör bitkiler çeşitli süreçlerden sonra ağır metalleri etkisiz hale getirir ve dokularında yüksek seviyelerde absorbe ederek biriktirir (Raskin ve ark., 1997).

Farklı yöntemleriyle kıyaslandığında uygulama kolaylığı ve uygulama süresinin kısa olması, estetik olarak memnun edici olmasıyla beraber oldukça düşük masraflı oluşu nedeniyle avantajlı tekniktir (Glass, 1999).

3.4.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir çözülden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Adsorpsiyon adsorbent katıların yüzeyine bir maddenin toplanması ile gerçekleşir. Adsorpsiyon ise katı madde içerisine tutulacak olan madde ya da maddelerin girmesi işlemidir. Genellikle bu iki durum aynı anda meydana geldiği için bu olaya sorpsiyon adı verilmektedir. Her ne kadar adsorbent maddeler tarafından oluşturulan sorpsiyon olayında hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon olayı meydana gelmekte ise de, bu tip olaylar genellikle adsorpsiyon olarak adlandırılır (Keskinler, 1994).

3.5. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türü ile çözülmüş parçacıklara bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tip adsorpsiyon bulunmaktadır (Keskinler, 1994).

3.5.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, Van Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile moleküller arasında gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası oluşturarak katı yüzeye tutunması olayıdır (Dönmez, 2006). Çözünen madde ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetleri moleküler olduğunda, çözünen ve çözücü arasındaki çekim kuvvetinden daha yüksek olduğundan çözünen adsorbent maddenin yüzeyine adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyon çevre mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Keskinler,

1994). Fiziksel adsorpsiyonda çoğunlukla tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan, tüm katılar adsorplayıcı olabilirler. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı düşüktür; en fazla 10 kkal/mol civarındadır. Bağlar zayıftır ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Adsorpsiyon çok tabakalı haldedir.

3.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanacak çözünen madde ve katı arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir ve reaksiyon genellikle tersinmez bir yapıya sahiptir. Reaksiyon tek yönlü olarak gerçekleşir (Keskinler, 1994).

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorplayıcı arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kkal/mol arasındadır. Bu sebeple kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşmektedir. (Şengül ve Küçükgül, 1990).

3.5.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, çözeltideki iyonik karakterde adsorplanan maddelerin elektrostatik kuvvetler ile yüzeydeki yüklü bölgelere çekilmesi sonucu oluşan adsorpsiyon türüdür. Moleküler büyüklük, adsorbent ve adsorplananların iyonik güçlerine göre adsorpsiyon seçimli olarak gerçekleşir. İyon değişimi, yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü farklı iyonların aynı anda yüzeyi terketmesi olayıdır (Kutsal, 1995).

3.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.6.1 Adsorbentın Partikül Boyutu

Adsorbentın partikül boyutu adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır (Keskinler, 1994).

3.6.2 Adsorbentın Yüzey Alanın Etkisi

Adsorpsiyon büyüklüğünün spesifik yüzey alanı ile orantılı olmasının temel nedeni adsorpsiyonun bir yüzey işlemi olmasından kaynaklanır. Adsorbentın yüzey alanının gözenekliliği, geniş yapısı ve partikül boyutunun küçük olması adsorpsiyonun verimliliğini arttırmaktadır (Özvardarlı, 2006).

3.6.3 Adsorbentin Çözünürlüğü

Adsorpsiyonun olabilmesi için, adsorbentin üzerine yapışabilmesi ve bir molekülün çözücüsünden ayrılması gerekir. Çözücüler için çözülebilen bileşikler kuvvetli bir çekim gücü oluşturmaktadır. Bu nedenle çözülemeyen bileşikler daha zor adsorbe edilmektedir. Bununla yanında çok kolay çözünen bazı bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşikler de daha zor adsorbe olabilmektedir (Keskinler, 1994).

3.6.4 Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyonun tipini belirlediğinden önemli bir faktördür. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterli olduğundan azalan sıcaklıkla adsorpsiyonun büyüklüğü genellikle artış göstermektedir (Dönmez, 2006).

3.6.5 Çözeltinin pH Değeri

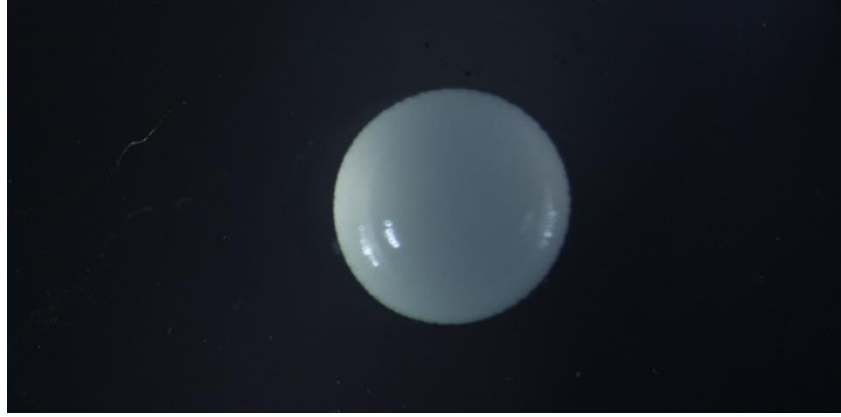
Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Anyonik iyonların adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde gerçekleşirken, katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde gerçekleşir ve hemen hemen % 100 iyon giderme verimliliği gösterir (Ardalı,1990).

3.6.6 Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu

Çözünen adsorban konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı orantılıdır (Ardalı,1990).

3.7 Mikroküreler

Mikroküreler, birkaç µm'den mm boyutlarına kadar değişen çap dağılımlarına sahip, katı, küresel yapıya sahip partiküller olarak tanımlanabilirler. Mikrokürelerin hazırlanmasında çok çeşitli sentetik polimerler sıklıkla kullanılmasına karşın, özellikle ucuz ham madde kaynağı olmaları, toksik etki göstermemeleri ve çevre dostu olmaları dolayısıyla kitosan, aljinat ve pektin gibi doğal polimerde elde edilen mikroküreler son yıllarda artan bir oranda kullanılmaktadır (Wang ve Yu 2010; Prasanth ve ark., 2011).



Şekil 3.1. Mikroküre mikroskop görünüşü

3.8 Mikrokürelerin Uygulama Alanları

Mikroküreler eczacılık uygulamalarının yanı sıra, damar çaplarının ölçülmesinde, rutin teşhis işlemlerinde, dolaşım sistemi fonksiyonlarının incelenmesinde kullanılır. Mikrokürelerin bilimsel uygulamalarda genellikle kullanıldığı alanlar Çizelge 3.2.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Mikrokürelerin Uygulama Alanları (Gürsoy, 2002; Biçer, 2005)

Mikrokürelerin Bilimsel Kullanım Alanları
Antikanserojen ilaçlar
Kardiyovasküler uygulamalar
Ameliyatlarda kullanılan bölgesel anesteziklerde
Ortopedik uygulamalar
Ağır metal uzaklaştırma
Peptid ve proteinlerin salımı
Enfeksiyonların tedavisi
Aşılar

3.9 Mikrokürelerin Hazırlanmasında Kullanılan Materyaller

Mikrokürelerin hazırlanmasında doğal veya sentetik polimerler yaygın olarak kullanılır. Doğal polimerler için karbonhidratlar, proteinler aminopolisakkaritler, proteinler, lipitler; sentetik polimerler içinse biyolojik olarak parçalanmayan ve parçalanmayan polimerler olarak adlandırılır. Mikrokürelerin hazırlanmasında çok sık kullanılan doğal veya sentetik polimer Çizelge 3.3 'da verilmiştir (Işıklan ve ark., 2009).

Çizelge 3.3. Mikrokürelerin hazırlanmasında kullanılan doğal ve sentetik polimerler (Işıklan ve ark., 2009).

Doğal Polimerler	Sentetik Polimerler
Karboksümetil selüloz	Poliakrilamid
Aljinat	Polivinilalkol
Kitosan	Polietilen
Jelatin	Polistiren
Gum Arabik	Poliakrilik asit
Nişasta	Polihidroksietil
Dekstran	metakrilat
Kollajen	Poliüretan
Albümin	Poliester
Selüloz asetat ftalat	Polilaktik asit
Gellan Gum	Polivinil pirolidon

3.10 Çalışmada Kullanılan Materyaller

3.10.1 Aljinat

Bu çalışmanın ana konusunu oluşturan aljinat, kahverengi su yosunlarından elde edilen, bol miktarda bulunan, polisakkarit yapısında ucuz ham madde kaynağı olarak kullanıma potansiyeline sahip doğal bir polimerdir.

Aljinat esaslı mikroküreler toksik etki göstermemesi, biyobozunur olması ve metal iyonlarını bağlayacak fonksiyonel gruplara sahip olması dolayısıyla ağır metallerce kirletilmiş suların temizlenmesinde biyoadsorbent olarak kullanılabilir. Ngomsik ve ark., (2009).

3.10.2 Aljınatın Özellikleri ve Kullanım Alanları

Aljinat, kahverengi yosunların hücre duvarlarından elde edilen bir polisakkarit türüdür. Bu yosunlardan aljinik asit şeklinde ekstrakte edilmektedir. Daha sonra uygun reaktiflerle muamele edilerek, tuzu haline dönüştürülmektedir. Aljinik asitin tuzları aljinat olarak adlandırılır. Aljinat, yapısı nedeniyle polisakkarit ve bir biyopolimer olduğundan, toksik özellikte değildir. Hatta doğrudan gıda katkısı olarak ve gıda ambalajlarında günümüzde kullanılmaktadır. Yenilebilir bir maddedir. Aljinat düşük

toksosite, yüksek biyobozunurluk ve doğal kökenli madde yapısı, gibi avantajlara sahiptir (Lin ve ark., 2005).

Aljinat, kahverengi deniz alginin kuru maddesinin % 40'nı oluşturur ve hücre içi matrikste kalsiyum, magnezyum sodyum, stronsiyum ve baryum iyonları içeren bir jel halinde bulunur. Alg dokularındaki temel işlevinin dokulara elastikiyet ve dayanıklılık vermek olduğu düşünülmektedir. Aljinik asitin sodyum tuzlarının biyoteknolojik uygulamalarda immobilizasyon materyali olarak kullanılmasının yanısıra jel oluşturucu, vizkoziteyi artırıcı, su tutucu, ve stabilize edici özelliklerinden dolayı sanayi de de yaygın olarak kullanılır (Skjak-Braek, 1992).

Bunlardan başka, aljinatın inşaat sektöründe harç elastikiyeti artırıcı, tutkal katkısı ve genel olarak kıvam artırıcı, tekstil ve boya sektöründe boya katkısı, kâğıt üretiminde sertlik sağlayıcı, olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Aljinat ayrıca toksik maddelerin uzaklaştırılması ve adsorpsiyon çalışmalarında da kullanılmaktadır. Jel yapıdaki aljinat, ortamdaki toksik katyon ya da molekülleri adsorbe ederek içine hapsederek ortamdaki uzaklaştırır (Apel ve Torma, 1993; Chen ve ark., 1993).

3.10.3 Perlit

Bu çalışmada kullanılan olan perlit silikat yapısında asidik karakterli volkanik bir kayadır. Perlit; fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde içermediğinden oldukça saf, kararlı bir mineraldir ve ani olarak ısıtıldığında ilk hacminin yaklaşık 20 katına kadar genişlebilmektedir. Perlit üretiminde önde gelen ülkelerden biri Türkiye olup, dünya perlit rezervlerinin yaklaşık %70'i ülkemizde bulunmaktadır.

Genleşmiş perlit ısıya dayanıklı hafif bir malzeme olup özellikle inşaat sektöründe dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Sarı ve ark., 2012; Alkan ve Doğan 2001; Tekin ve ark., 2006; Doğan ve ark., 1997). Perlitin suların ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanıma ilişkin çalışmalar mevcuttur (Totab-Mostaedi ve ark., 2010; Sari ve ark., 2007; Ghassabzadeh ve ark., 2010).

3.10.4 Perlitin Kullanım Alanları

Genleşmiş perlit böcek öldürücü ve bitki öldürücü ilaç, kimyasal gübreler, köklendirme ortamı için ve toprak şartlandırıcı olarak kullanılır. Üretilen perlitin yarısından çoğu özellikle yalıtım malzemesi (sıvıları, döşemeleri ve betonları) olarak inşaat sektöründe yaygın olarak kullanılır. Bunun yanı sıra perlit sıvılaştırılmış gaz için kullanılacak kapları izole etmede kullanılmaktadır.

Boyutlandırılmış perlit başta su ve diğer sıvılar için süzmeye yardımcı madde olarak gıda sektöründe kullanılmaktadır. Yapısında %70'den fazla silika bulunması perlitin adsorpsiyon özelliğini arttırmaktadır. Kimyasal bakımdan birçok ortamda inert olarak bulunduğundan mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılır. Ayrıca genleşmiş perlit cilalamada, boyada, parlaticı boyada, plastiklerde, kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak, reçine ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Chesterman, 1975).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Manyetik Demiroksit Partiküllerin Sentezlenmesi

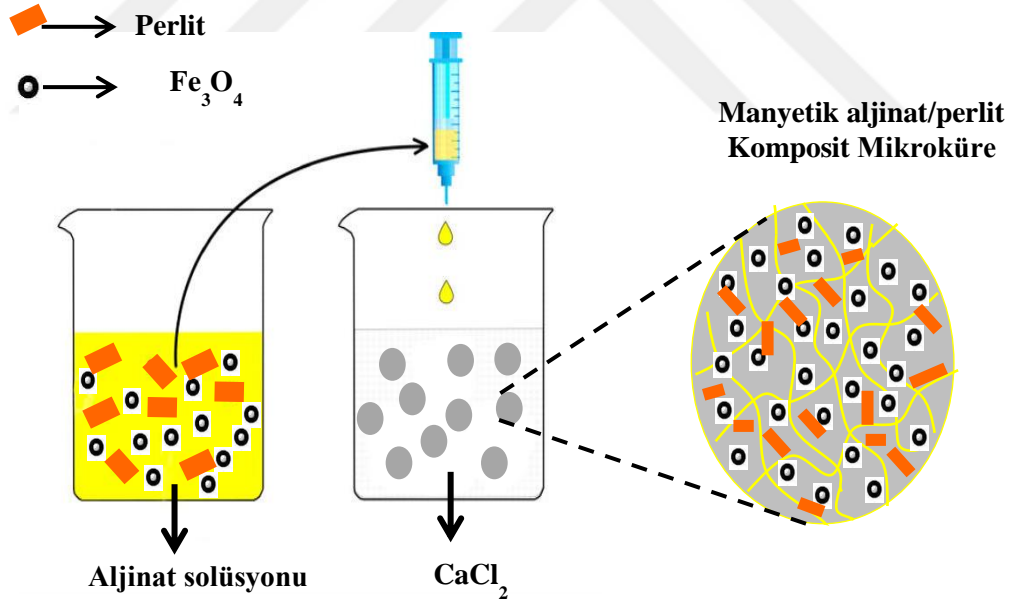
Bu çalışmada demir oksit partiküllerin sentezinde basit çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Demir II klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Demir III klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mol oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanarak 40 ml deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra elde edilen karışım $80 \pm 2^\circ\text{C}$ de yaklaşık bir saat manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra 5 ml NH_4OH (25% w/w) solüsyona ilave edilmiştir. Daha sonra solüsyon $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık bir saat daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve çökelen parçacıklar bir mıknatıs yardımıyla toplanmıştır. Elde edilen partiküller üç kez su ile yıkandıktan sonra 40°C 'de etüvde 24 saat süre ile kurumaya bırakılmıştır. Bu yöntemin uygulamasının kolay, veriminin yüksek ve hızlı bir yöntem olması sebebiyle tercih edilmiştir. Elde edilen demir oksit partikülleri Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Basit çöktürme yöntemiyle sentezlenen manyetik demir Oksit Nanopartikülleri

4.2. Manyetik Aljinat/Perlit Komposit Mikrokürelerin Sentezlenmesi

Perlit içeren manyetik aljinat küreler iyonik jelasyon veya diğer ifade ile süspansiyon çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,5 gr sodyum aljinat 50 ml deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra elde edilen jel içerisinde 0,1 gr Fe_3O_4 ve 0,5 gr perlit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1000 rpm'de (IKAWDI 25 Ultra Turraks) marka homojenizatör ile 20dk. karıştırıldıktan sonra, mikroküreler elde edilen karışımın bir mikropipet vasıtasıyla 50 ml $CaCl_2$ çözeltisi içeresine damla damla eklenmesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen mikroküreler oda sıcaklığında 24 saat süre ile kurumaya bırakıldı. Sentezlenen mikroküreler üç kez su ile yıkandıktan sonra ağır metal adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Aynı yöntemle aljinat/perlit mikroküreler demir oksit partikülleri kullanılmadan sentezlenmiştir. Aljinat mikroküreler perlit ve demir oksit eklenmeden, aljinat/demir oksit mikroküreler ise hazırlanan solüsyona perlit ilave edilmeden sentezlenmiştir.

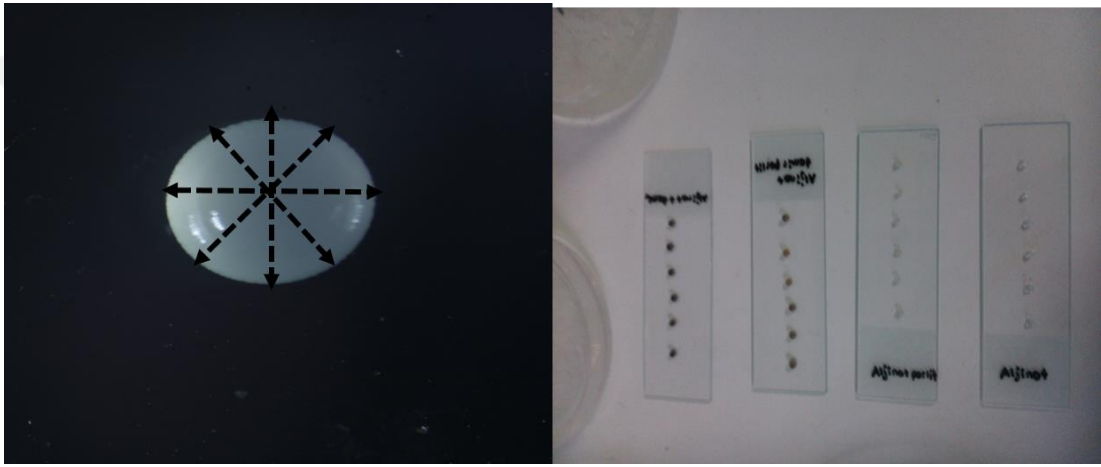


Şekil 4.2. Manyetik aljinat /perlit komposit mikrokürelerin sentezlenmesi

4.3. Mikrokürelerin Karakterizasyonu

4.3.1 Optik mikroskop

Mikrokürelerin karakterizasyonun ilk aşamasında sentezlenen mikrokürelerin ortalama boy ve boy dağılımı değerlerinin belirlenmesinde (Nikon SMZ 800) marka optik mikroskop kullanılmıştır. Bunun için mikroküreler cam lamel üzerine yerleştirildikten sonra optik mikroskopta bulunan bir kamera ve yazılım sayesinde gerekli ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda her bir örnek için yaklaşık 10-15 adet mikroküre test edilmiştir.



Şekil 4.3. Mikrokürelerin boy dağılımlarının ölçümü

4.3.2 Mikrokürelerin Su Tutma Kapasitesi

Mikrokürelerin su tutma kapasitesini gözlemlemek için başlangıçta kurutulan mikroküreler tarttırdıldıktan sonra 50ml deiyonize su içeren petri kaplarına eklenmiştir. Mikroküreler su içerisinde oda sıcaklığında belirli bir süre bekletildikten sonra su içerisinden uzaklaştırılarak ağırlıkları tekrar ölçülmüştür. Mikrokürelerin su içeriğinin hesaplamasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\text{Su tutma kapasitesi}(\%) = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (4.1)$$

W_o , mikrokürelerin kuru ağırlığı (oda sıcaklığında 12 saat kurutulduktan sonra); W_s , mikrokürelerin deiyonize su (50 ml) ile muamele edildikten sonraki ağırlığı

Elde edilen sonuçlar her deneyin 3 kez tekrarlanması ve alınan değerlerin ortalaması şeklinde ifade edilmiştir.

4.3.3 SEM Analizi

Mikrokürelerin kesit yapısı, yüzey morfolojisi ve büyüklüğü (Philips XL 30S FEG) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Örnekler numune tutucu tabla üzerine çift taraflı bantla ile sabitlenerek ve 60s boyunca vakum altında uygun kalınlıkta altın ile kaplandıktan sonra görüntüleri alınmıştır.

4.3.4 Elemental Analiz

Mikrokürelerin ve perlit mineralinin elemental kompozisyonunun belirlenmesinde SEM-EDX (enerji dağılımlı X ışını analizi) kullanılmıştır. Örnekler SEM analizinde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

4.3.5 TGA Analizi

Çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin termal davranışları (Perkin Elmer Diomand TG/DTA) marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile elde edilen termogramlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 5 mg örnek 25-800°C sıcaklık aralığında 10°C/dk'lık sıcaklık artışı programında, dinamik N₂ gaz akışı (50 ml/dk) altında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her deneyin 3 kez tekrarlanması ve alınan değerlerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

4.3.6 Örneklerin Manyetik Özelliği

Demir oksit partiküllerin ve mikrokürelerin manyetik olup olmadıkları bir mıknatıs tarafından tutulup tutulmadığına bakılarak değerlendirilmiştir.

4.4 Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.1 Stok Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Ni(II), Pb(II) ve Cr(VI) çözeltileri sırasıyla NiSO₄.6H₂O, Pb(NO₃)₂ ve K₂Cr₂O₇' nin deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanan 1000 mg/L'lik ana stok çözeltisinden uygun seyretmeler yapılarak hazırlanmıştır.

4.4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltide ağır metal iyonlarını tek tek adsorplama kapasitesi kesikli sistemde incelenmiştir. Çözeltideki ağır metal konsantrasyonları (Bruker 820-MS ICP-MS) marka İndüktif Eşlenik Plazma-Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm denemeler toplam 25 ml çözelti hacminde ve 25 ± 2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30 ± 2 °C'de (WiseCube, Wis-20) marka çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Birim kütle başına mikrokürelere adsorplanan metal iyon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (4.2)$$

q_e ; mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı (mg/g), C_o ve C_e ; sulu çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve son derişim değerleri (mg/L), V ; sulu çözeltinin hacmi (L), m ; adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon kapasitesine kullanılan perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin, pH'ın ve karıştırma süresinin etkileri incelenmiştir.



Şekil 4.4. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

4.4.2.1. pH'nın Etkisi

Metal iyonlarının mikrokürelere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın etkisi 25mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda, pH =2-9 aralığında incelenmiştir. 25 ml'lik metal iyon çözeltisi, 25 mg adsorbent ile 30 °C'de, 150 rpm'de 3 saat çalkalandı. pH değerleri NaOH ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır.

4.4.2.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç metal konsantrasyonunun mikrokürelere adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisini incelemek için başlangıç metal iyon derişimi 5 ile 300 mg/L aralığında değiştirildi. Adsorpsiyon işlemi pH=4'de, 25 ml'lik metal çözeltisi ve 25 mg adsorbent ile 30 °C'de, 150 rpm'de 3 saat çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.3. Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin örneklerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 0-180dk. zaman aralığında incelenmiştir. Bu parametrenin etkisi 25 mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda, pH=4'te, 25 ml'lik metal iyon çözeltisi ve 25 mg adsorbent ile 30°C'de, 150 rpm'de incelenmiştir.

4.4.2.4. Perlit Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada mikrokürelere katılan perlit miktarının, mikrokürelere metal iyonlarını adsorplama potansiyellerine olan etkisi, perlitin 0,5 ile 2,5 g aralığında kullanılmasıyla, 25 mg/L metal iyon konsantrasyonu ve 25 mg adsorbent ile 30 °C'de pH=4'de, 150 rpm'de 3 saat karıştırma süresinde incelenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Mikrokürelerin Gösterimi

Çalışmada sentezlenen mikroküreler daha anlaşılır ve kolay olması için Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

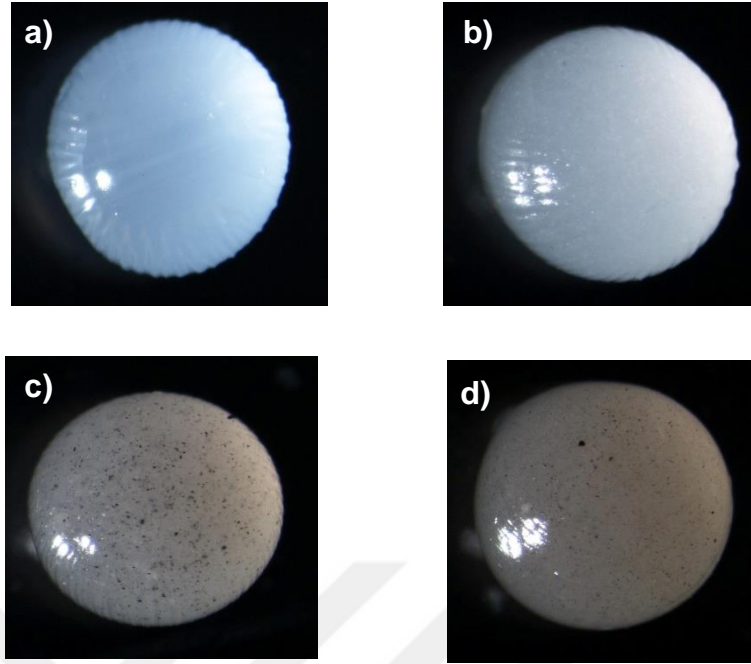
Çizelge 5.1. Mikrokürelerin kısa gösterimi

MİKROKÜRE	GÖSTERİM
Sodyum aljinat	SA
Fe ₃ O ₄ -SA	Mag-SA
Perlit /SA oranı =1	P1/SA
Perlit /SA oranı =2	P2/SA
Perlit /SA oranı =3	P3/SA
Perlit /SA oranı =4	P4/SA
Perlit /SA oranı =5	P5/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=1	Mag-P1/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı =2	Mag-P2/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=3	Mag-P3/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=4	Mag-P4/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=5	Mag-P5/SA

5.2 Mikrokürelerin Karakterizasyonunun Değerlendirilmesi

5.2.1 Optik mikroskop

Mikroküreler cam lamel üzerine yerleştirildikten sonra optik mikroskopta bulunan bir kamera ve yazılım sayesinde resimleri çekilmiştir. Elde edilen çeşitli mikrokürelerin optik mikroskopla çekilmiş fotoğrafları Şekil 5.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Islak mikrokürelerin optik mikroskopla çekilmiş resimleri
a) SA, **b)** P1/SA, **c)** Mag- SA, **d)** Mag-P1/SA

Mikrokürelerin optik mikroskop kullanılarak ölçülen uzunlukları (çap) Çizelge 5.2' de gösterilmiştir. Bu kapsamda her bir örnek için 12 adet ıslak mikroküre test edilmiştir. Islak mikrokürelerin çapları 2.4-2.8 mm arasında değişirken kuru mikrokürelerin çapları 1.7-1.9 mm arasında değişkenlik göstermektedir.

Literatürde farklı çalışmalar yer almaktadır. Gök, (2010) yaptığı çalışmada kuru küreciklerin ortalama çapı 0.71 ± 0.20 mm iken, ıslak jel yapıda aljinat biyopolimer kürelerin ortalama çapı 3.07 ± 0.16 mm olarak saptamıştır. Kürelerin yapısında bulunan suların uzaklaştırılmasıyla %98'lik bir hacimce azalma ve %77'lik bir çap küçülmesi gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar aljinat kürelerin kurudukça hacimce küçüldüğünü göstermektedir.

Kaygusuz, (2011) yaptığı çalışmada BSA'nın (sığırcı serum albümin) aljinat küreleri içine ilave edilen kilin ara yüzeylere girip nanokompozit bir yapı oluşturmasını sağlamıştır. Hazırlanan kompozit küreler, kurutulmuş iken 1 mm ve üstü boyutunda olduğu saptanmıştır. Boyutların analizi için farklı küre formülasyonlarından örneklerin ortalama tanecik boyutları hesaplanmıştır. Kürelere ait ortalama yarıçap 1,11 mm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak küreler kurutulduktan sonra hacimce küçüldükleri için boyutlarının daha küçük olduğu gözlemlenmektedir.

Çizelge 5.2. Mikrokürelerin Çapları

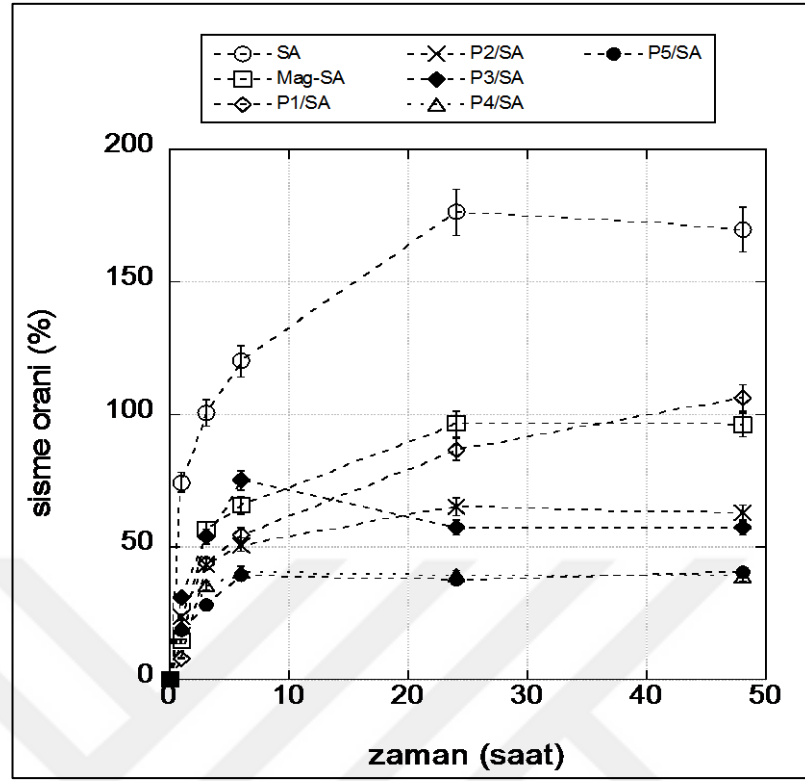
Örnek	Islak mikrokürelerin çapı (mm)	Kuru mikrokürelerin çapı (mm)
SA	2.6 ± 0.2	1.8±0.3
Mag-SA	2.5± 0.2	1.7±0.2
P1/SA	2.6± 0.2	1.9±0.1
P2/SA	2.8± 0.3	1.8±0.3
P3/SA	2.5± 0.3	1.9±0.2
P4/SA	2.6± 0.1	1.8±0.2
P5/SA	2.8± 0.2	1.9±0.1
Mag-P1/SA	2.6± 0.1	1.9±0.2
Mag-P2/SA	2.8± 0.2	1.9±0.1
Mag-P3/SA	2.4± 0.3	1.8±0.1
Mag-P4/SA	2.5± 0.2	1.8±0.2
Mag-P5/SA	2.8± 0.3	1.9 ±0.2

5.2.2 Mikrokürelerin su tutma kapasitesi (Şişme davranışları)

Su tutma deneylerinde, mikrokürelerin şişme davranışları araştırmak istenmiştir. Bu amaçla, mikrokürelerin ne kadar su tuttuğu hesaplanmıştır.

Çizelge 5.3. Mikrokürelerin 48 saat sonundaki su tutma kapasiteleri

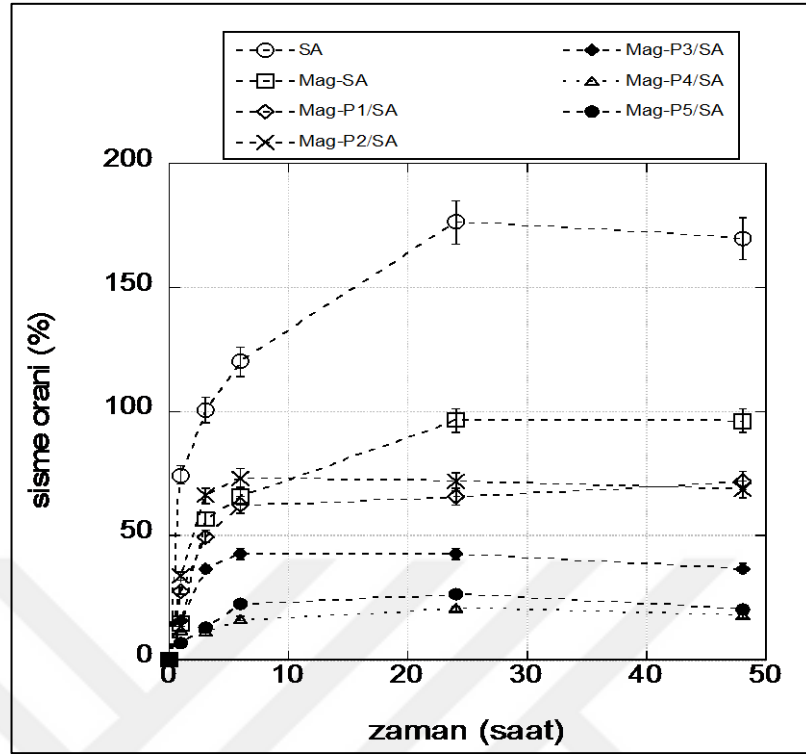
Örnek	Su tutma kapasitesi (%)
SA	169.6
Mag-SA	94.3
P1/SA	106
P2/SA	62.7
P3/SA	57.2
P4/SA	38.8
P5/SA	40
Mag-P1/SA	72
Mag-P2/SA	68.5
Mag-P3/SA	36.7
Mag-P4/SA	17.9
Mag-P5/SA	20.3



Şekil 5.2. Aljinat, aljinat/demiroksit ve aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları

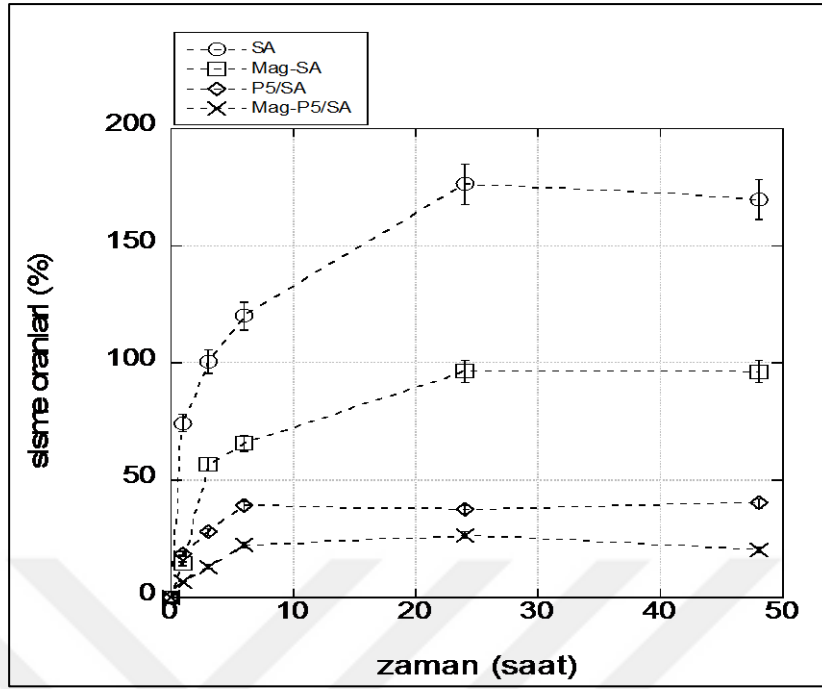
Şekil 5.2.'de görüldüğü üzere aljinat, aljinat/demiroksit ve aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24.saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Mikrokürelere demiroksit ve perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. P4/SA ve P5/SA örneklerinde ise belirgin bir fark görülmemiştir.

Literatürdeki çalışmalara baktığımızda farklı sonuçların olduğu görülmektedir. Gök, (2010) Adsorpsiyon ortamında aljinat biyopolimer kürelerin sulu ortamlarda şişme özellikleri araştırılmıştır. Aljinat kürelerin şişme özellikleri değerlendirildiğinde 0.71 ± 0.20 mm olan ortalama küre çapı şişme sonrasında %63'lük hacim artışı ile 0.99 ± 0.21 mm olduğu saptanmıştır. Şişme sonrası dinamik ağırlık değişimi % 127 ve ortalama ağırlığın 0.8 ± 0.2 mg arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda aljinat biyopolimerinde bulunan su uzaklaştırılıp sonra tekrar su içerisine atıldıklarında aljinat kürelerin suyu tekrar geri alarak şiştiğini gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3. Farklı oranda perlit içeren manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları

Şekil 5.3’ de görüldüğü üzere manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24.saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Manyetik mikroküreler içerisinde perlit miktarı arttıkça, mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. Bunun durum, perlitin kararlı kimyasal yapısı, kimyasal reaksiyonlara girmeyen ve suda çözünmeyen yapıya sahip bir madde olmasından kaynaklanmaktadır (Doğan, 2001). Mag-P4/SA ve Mag- P5/SA örneklerinde ise belirgin bir fark görülmemiştir.



Şekil 5.4. Aljinat/perlit ve manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranlarının karşılaştırılması

Aljinat, aljinat/demir oksit ve en yüksek oranda perlit içeren mikroküreler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise mikrokürelerin su tutma kapasiteleri sırasıyla Mag-P5/SA<P5/SA<Mag-SA<SA dır (Şekil 5.4).

5.2.3. Örneklerin Manyetik Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen mikrokürelerin manyetik olup olmadığı bir mıknatıs tarafından çekilip-çekilmediğine bakılarak değerlendirilmiştir. Aljinat ve aljinat/perlit mikroküreler mıknatıs tarafından yönlendirilmezken, manyetik mikroküreler mıknatısın olduğu tarafa doğru yönelmişlerdir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Mikrokürelerin mıknatıs tarafından çekilip-çekilmediğinin gösterimi
a) SA, b)P1/SA, c) Mag-SA, d)Mag-P5/SA

5.2.4. SEM ve SEM-EDX Analizlerinin Değerlendirilmesi

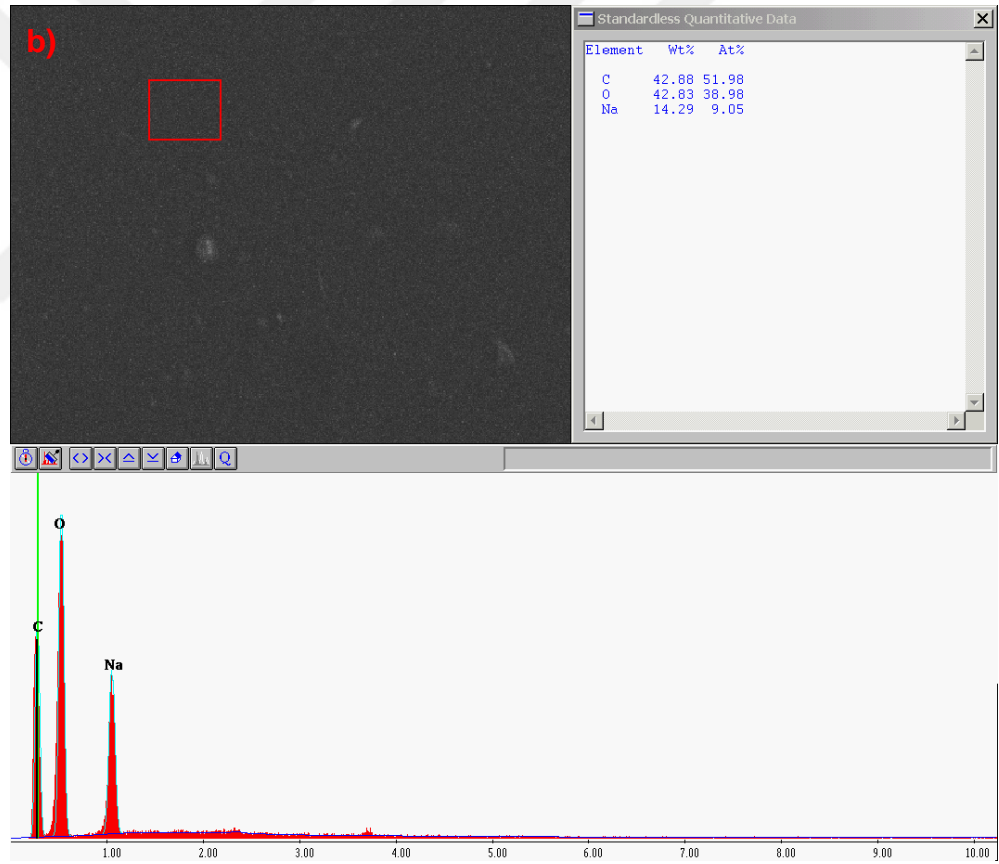
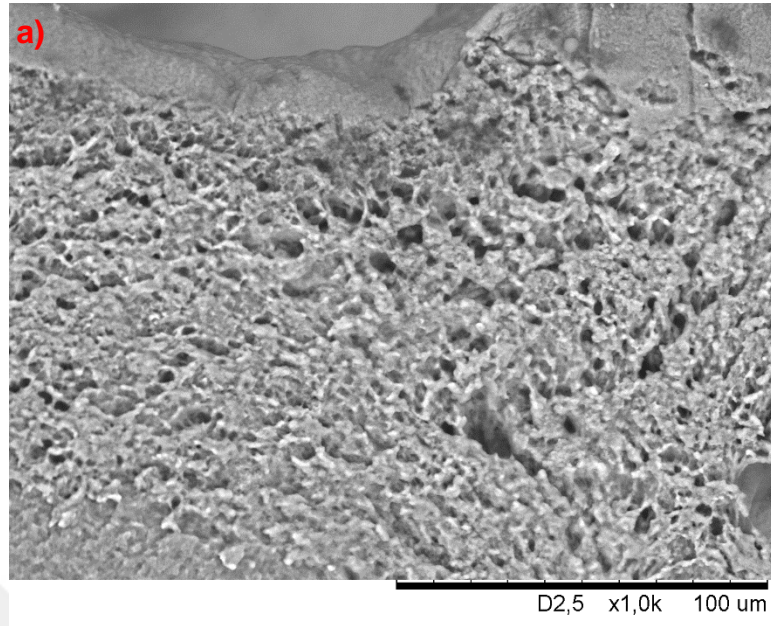
Mikrokürelerin kesit yapıları ve yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Mikrokürelerin ve perlit mineralinin elemental kompozisyonu SEM-EDX (enerji dağılımlı X ışını analizi) ile gerçekleştirilmiştir.

Aljinat mikrokürelerin kesit yapıları incelendiğinde pürüzlü bir yapıya sahip olduğu ve çok sayıda gözenek içerdiği belirgin olarak görülmektedir. (Şekil 5.6 a). Yüzey gözenekliliği polimerin yüzey alanını arttıran bir faktördür. Bu geniş gözenekler kütle transfer direncini azaltmakta ve metal iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda yüzey alanında artış, metal adsorpsiyon kapasitesini de artırdığı literatürde ifade edilmektedir.(Şenel ve ark., 2006). SEM-EDX analizine göre SA mikroküreler; C (42.88 wt.%), O (42.83 wt.%) ve Na (14.29 wt.%) içermektedir (Şekil 5.6 b).

Literatürde benzer sonuçlar görülmektedir. Gök, (2010) yaptığı çalışmada Aljinat kürelerin, SEM görüntülerinden düzgün ve homojen bir yüzeye sahip olan küreler daha yakından bakıldığında beynin dış yapısına benzeyen pürüzlü bir yüzey sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca farklı büyüklüklerde mikro gözenekli yapılara sahip olduğu ve küresel yapıda olduğu görülmüştür.

Kaygusuz, (2011), yaptığı çalışmada içerisinde kil ilave edilmeyen aljinat mikrokürelerin SEM görüntülerinden daha düzensiz, girintili çıkıntılı ve çatlaklı bir yüzeye sahip olduğunu gözlemlemiştir.

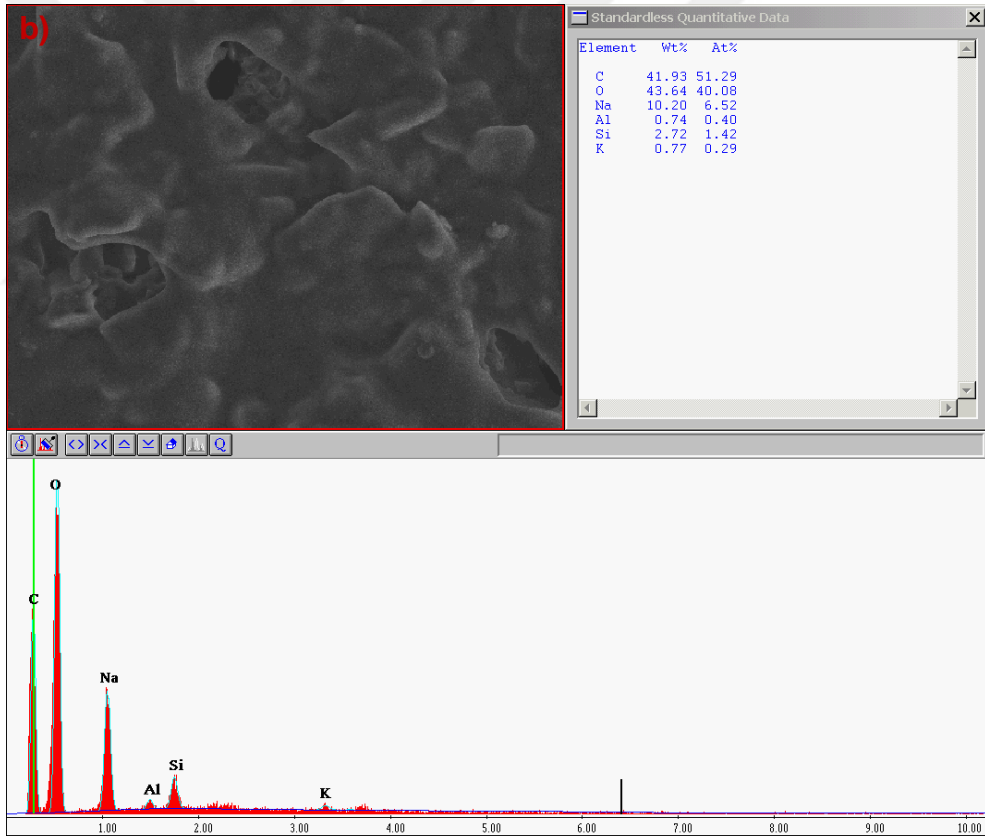
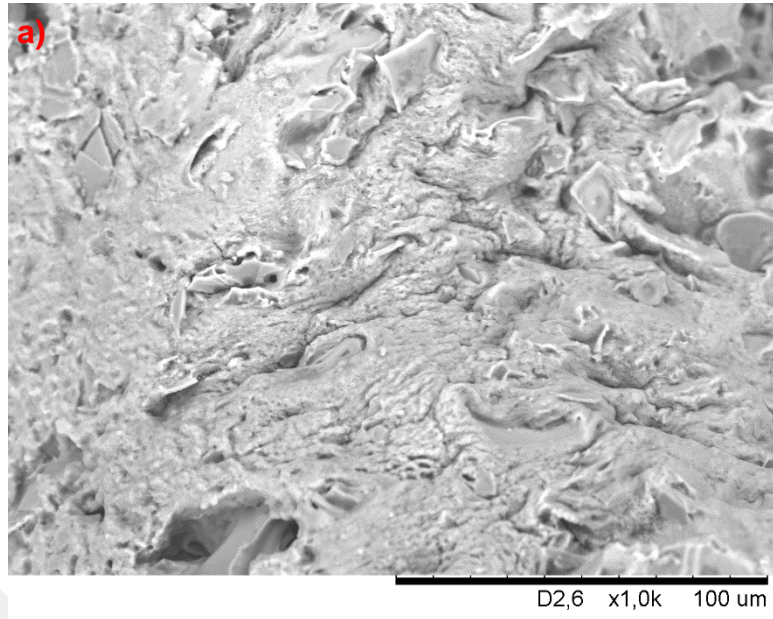
Literatürde farklı sonuçlarda görülmektedir. Ibáñez ve Umetsu, (2002), yaptıkları çalışmada HNO₃ ile modifiye edilmiş aljinat mikrokürelerin yüzey morfolojileri ve SEM ve EDX analiziyle incelemişlerdir. Sentezlenen kürelerin yüzeylerinin pürüzsüz bir yapıya sahip olduklarını gözlemlemiştir. Mikrokürelerin HNO₃ ile modifiye edildiğinden yüzey alanlarının pürüzsüz olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.6. Aljinat mikrokürelerin (SA) a) kesit yapısı b) elemental analizleri.

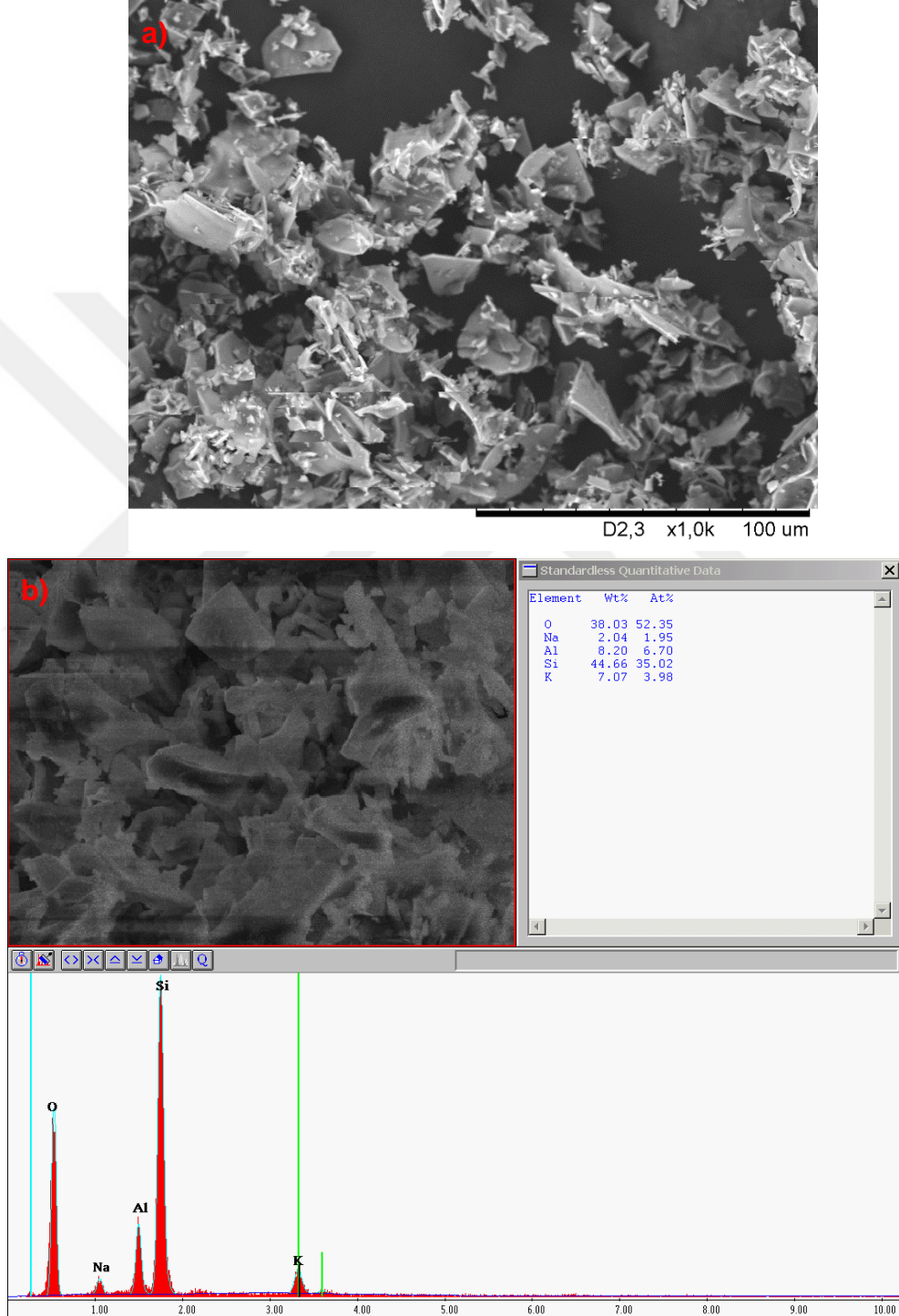
Aljinat/perlit (P1/SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit mineralinin aljinat polimerini içine koruyucu bir plaka gibi gömülü olduğu gözlemlenmektedir. Perlit mineralinin aljinat mikrokürelerin yüzeylerini sağlamlaştırdığı söylenebilir.(Şekil 5.7 a). SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (41.93 wt.%), O (43.64 wt.%), Na (10.20 wt.%), Al (0.74 wt.%), Si (2.72 wt.%) ve K (0.77 wt.%) içermektedir. (Şekil 5.7.b)

Literatürde farklı minerallerin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Kaygusuz, (2010) yaptığı çalışmada kuru haldeki kürelerin SEM görüntülerine bakıldığında, kil minerali olan aljinat kürelerin ise daha sıkı, tok ve düzgün bir yapıda olduğu görülmektedir. Bu görüntüler, kilin küre yüzeylerini de sağlamlaştırdığını göstermektedir. Sonuç olarak kil, proteini adsorbe etmesinden başka, küre yüzeyini de sağlamlaştırarak hapsedme verimini artırdığı söylenebilir.



Şekil 5.7. Aljinat /perlit (P1/SA) mikrokürelerin a) kesit yapısı b) elemental analizleri. Şekil üzerindeki ok perlit mineralini göstermektedir.

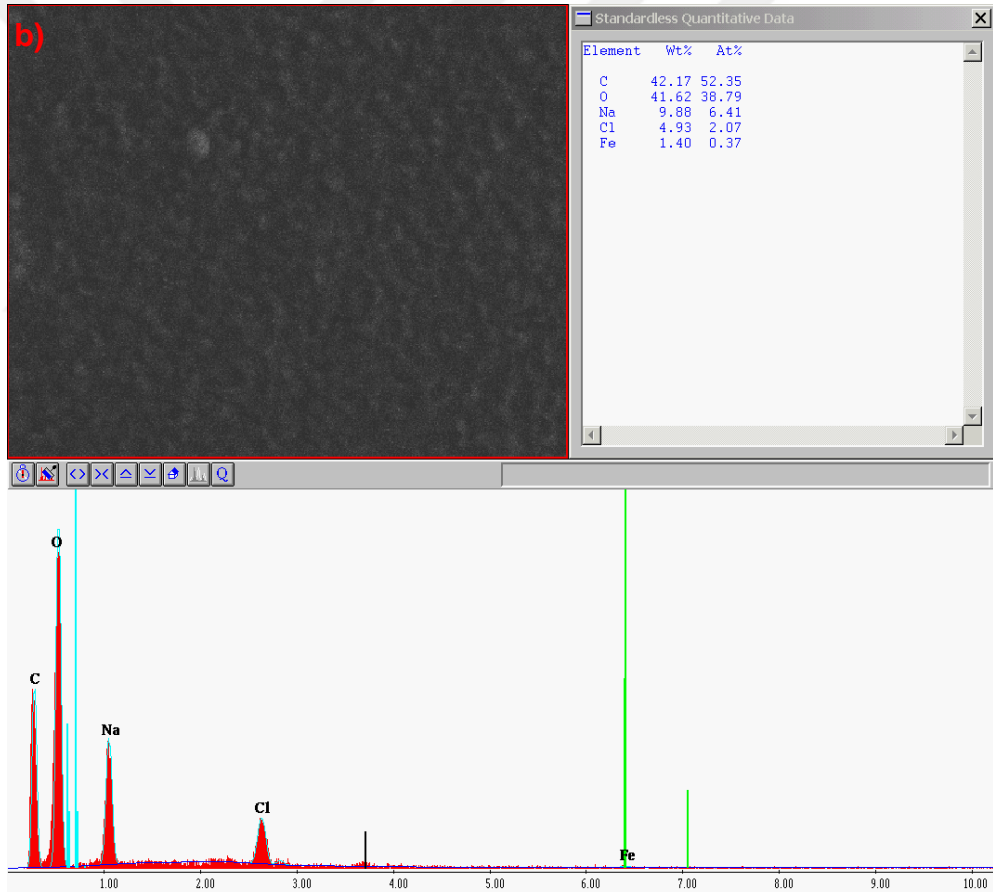
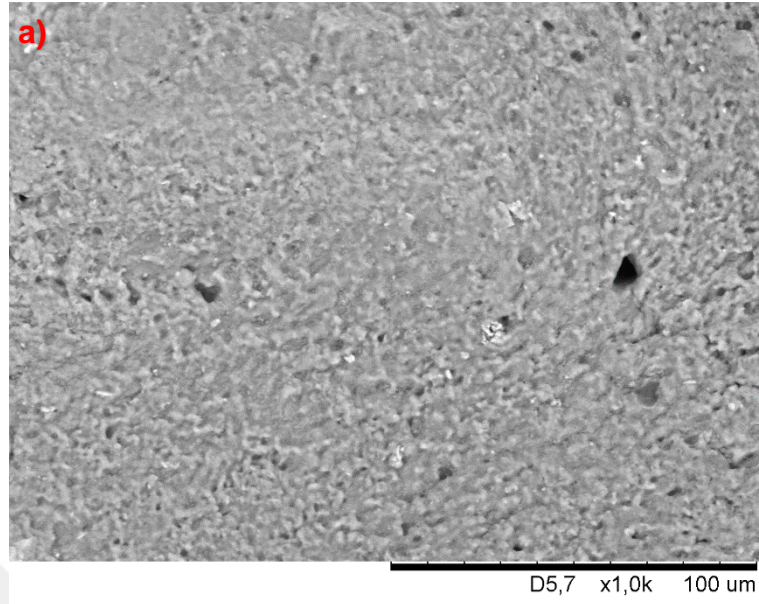
SEM analizine göre perlit minerali plaka şeklinde görülmektedir. (Şekil 5.8 a). SEM-EDX analizine göre perlit minerali; O (38.03 wt.%), Na (2.04 wt.%), Al (8.20 wt.%), Si (44.66 wt.%) ve K (7.07 wt.%) içermektedir. Perlit mineralinin yapısındaki silikatın fazla oluşu adsorpsiyon özelliğini arttırmaktadır. (Şekil 5.8 b)



Şekil 5.8. Perlit mineralinin a) SEM analizi b) elemental analizleri.

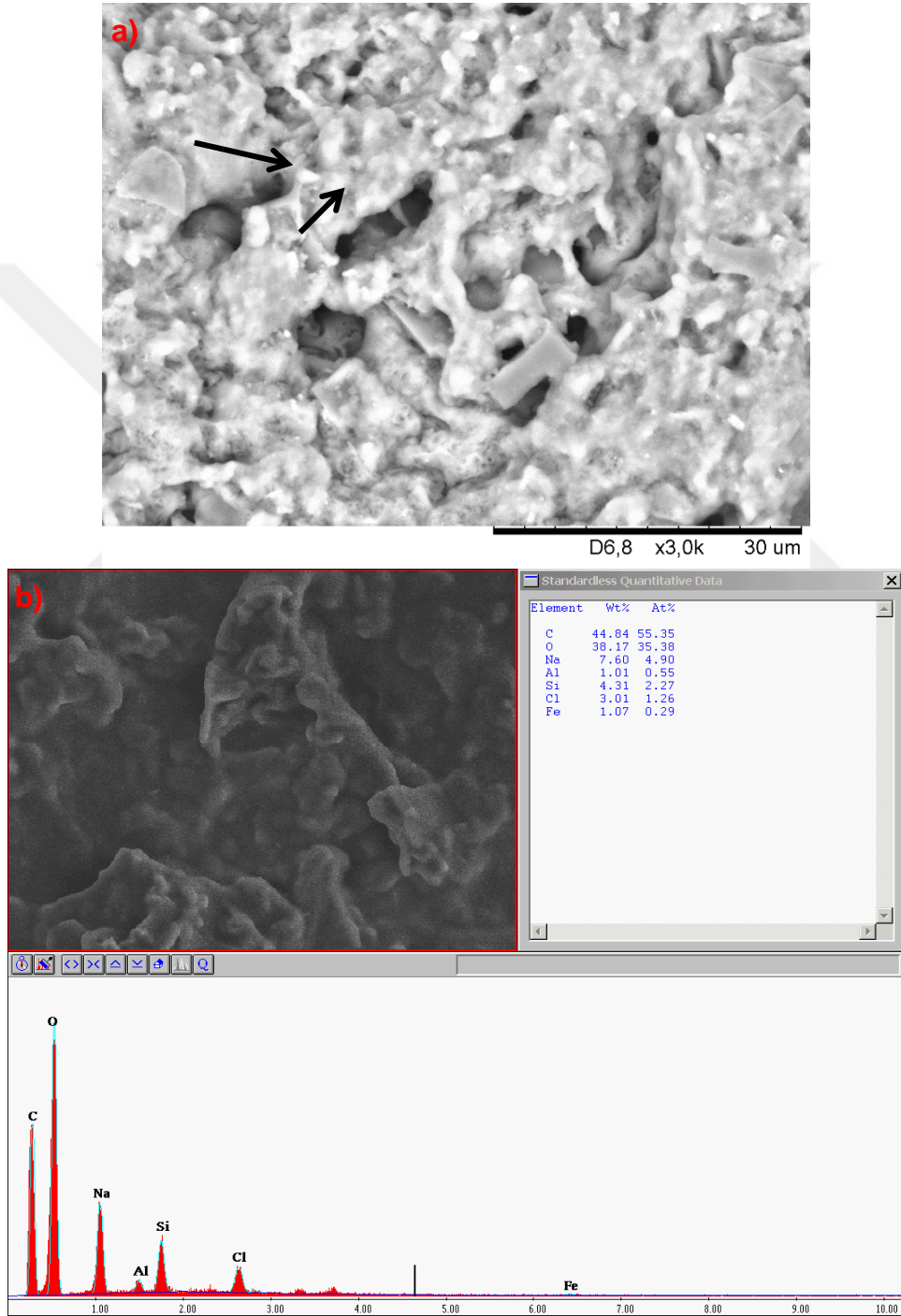
Manyetik aljinat (Mag-SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında az sayıda por içerdiği ve homojen, düzgün dağılım gösterdiği görülmektedir.(Şekil 5.9 a). SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (42.17 wt.%), O (41.62 wt.%), Na (9.88 wt.%), Cl (4.93 wt.%), ve Fe (1.40 wt.%) içermektedir (Şekil 5.9 b).

Literatürde manyetik mikroküreler ile yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar mevcuttur. Şenel ve ark, (2006) yaptıkları çalışma da manyetik poli(EDGIMA-VIM) mikroküreler yüzey ve yığın yapılarını SEM analizi ile incelemiştir. Manyetik mikrokürelerin küresel yapısı ve polimerizasyon sırasında oluşan gözeneklerin meydana getirdiği pürüzlü yüzey SEM analizlerinde açıkça görülmektedir. Sonuç olarak mikrokürelere manyetik özellik kazandırmak için kullanılan materyale göre kesit yapısının değişiklik gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5.9. Aljinat /demiroksit (Mag-SA) mikrokürelerin a) kesit yapısı b) elemental analizleri.

Manyetik aljinat/perlit Mag-(P1/SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit minerali ve demiroksit partikülleri görülmektedir (Şekil 5.10 a). SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (44.84 wt.%), O (38.17 wt.%), Na (7.60 wt.%), Al (1.01 wt.%), Si (4.31 wt.%), Cl (3.01 wt.%) ve Fe (1.07 wt.%) içermektedir (Şekil 5.10 b).



Şekil 5.10. Manyetik aljinat/perlit (Mag-P1/SA) mikrokürelerin a) Kesit yapısı b) elemental Analizleri. Şekil üzerindeki ok demiroksit partikülünü göstermektedir.

5.2.5. TGA Analizinin Değerlendirilmesi

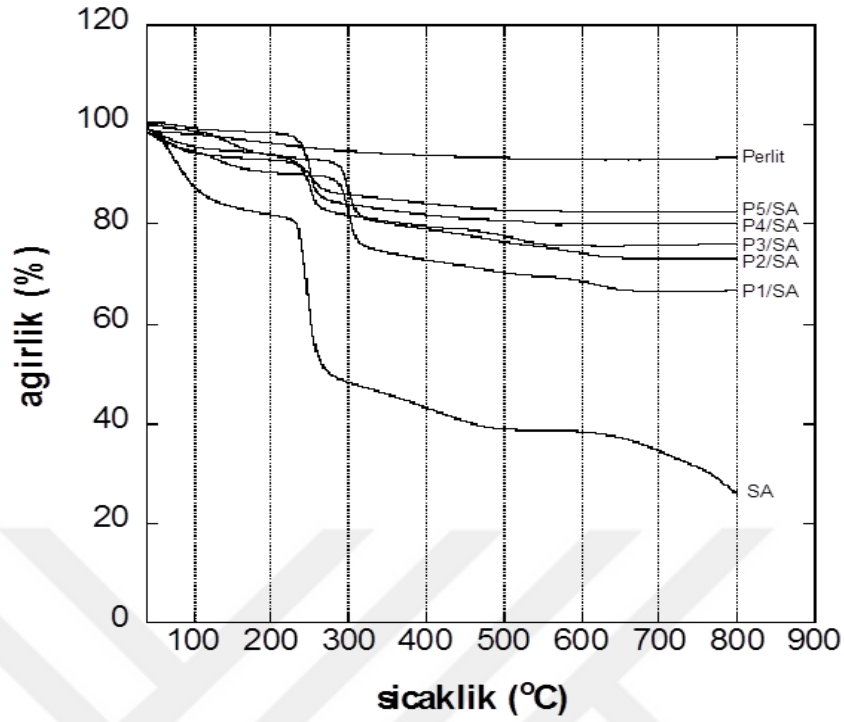
TGA, malzemelerin kontrollü arttırılan sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimin tespit edildiği termal bir analiz yöntemidir.

TGA analizleri sonucu elde edilen, kütle veya kütle yüzdesinin sıcaklığa karşı değişimini gösteren eğrilere Termogram denir. TGA analizlerinin en önemli uygulama alanı polimerlerin incelenmesidir. Termogramlardan okunan değerler sayesinde hazırlanan çeşitli polimer ürünlerinin bozulma mekanizmaları izlenmektedir. (Kılıç ve ark., 1992). Çalışmada aljinat polimeri, perlit minerali ve demiroksit nanopartiküllerinin termal davranışları incelenmiştir.

Aljinat mikrokürelerin termal davranışları incelendiğinde 200°C' nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-500C° aralığında gerçekleşen ve giderek azalan ağırlık kaybı aljinat biyopolimerinin depolimerizasyonu ve Na₂CO₃ oluşumu olarak literatürde de ifade edilmektedir.

Yaklaşık 500C° üzerinde meydana gelebilecek ağırlık kaybı ise Na₂CO₃ degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Aljinat mikrokürelerin ilave edilmesi ile bu sıcaklık derecelerinde değişiklik görülmekte ve perlit miktarı arttıkça 800°C sonunda arta kalan ürün miktarı da artmaktadır (Şekil 5.11) , (Çizelge 5.4).

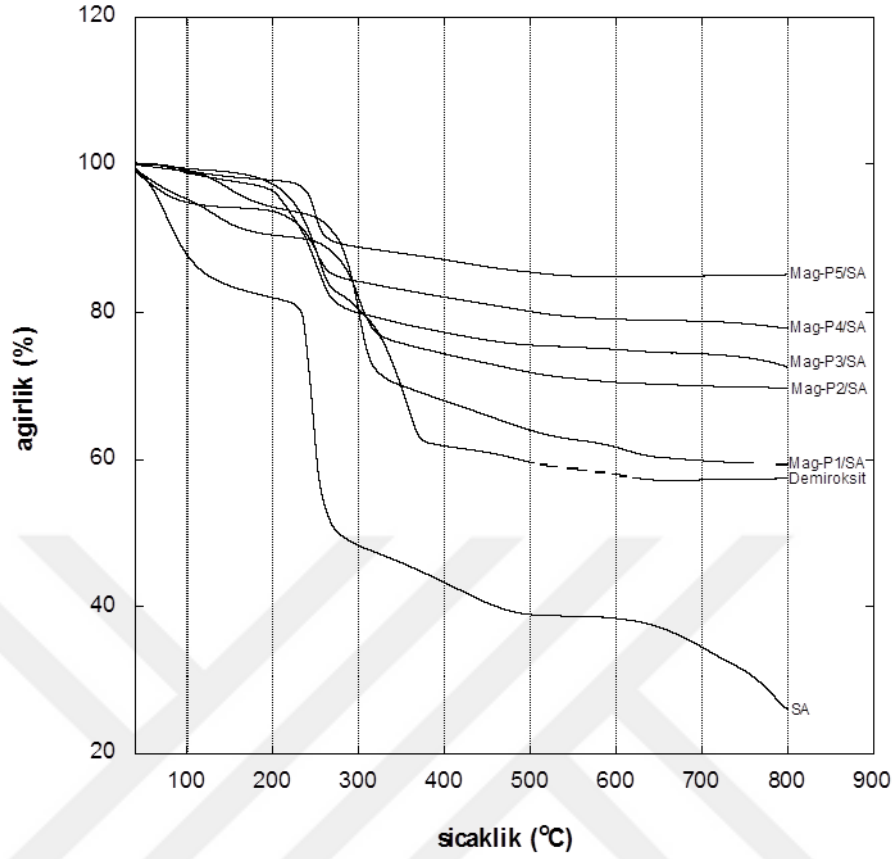
Bunun sebebi özellikle perlitin yanmazlık özelliğine sahip olan anorganik bir yapıda sahip olmasıdır. Ayrıca perlit tozu yanmazlık özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklara uzun süre dayanabilme özelliği gösterdiğinden yangından korunmak istenen yapı malzemelerinde de kullanılmaktadır (Doğan, 2001).



Şekil 5.11. Perlit tozu, aljinat ve aljinat/perlit içeren mikrokürelerin termogramları

Çizelge 5.4 TGA analizinde örneklerin 800°C sonunda arta kalan miktarı (%)

Örnek	800°C sonunda arta kalan ürün miktarı (%)
Perlit	93.43
Fe ₃ O ₄	57.29
SA	25.99
Mag-SA	34.99
P1/SA	66.75
P2/SA	73.12
P3/SA	76.27
P4/SA	80.23
P5/SA	82.45
Mag-P1/SA	59.25
Mag-P2/SA	69.65
Mag-P3/SA	72.53
Mag-P4/SA	77.75
Mag-P5/SA	85.05



Şekil 5.12. Demiroksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelerin termogramları

Demiroksit partiküllerin TGA termogramı incelendiğinde, 200°C'nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-400 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybı örneğin dehidroksilasyonu ve 400-700°C deki ağırlık kaybı ise örnekte meydana gelen faz transformasyonunda kaynaklanabilmektedir (Şekil 5.12). Manyetik aljinat mikroküreler içerisindeki perlit miktarı arttıkça örneklerin termal stabilitelelerinin de arttığı gözlenmektedir (Şekil 5.12, Çizelge 5.4).

5.3. Ağır Metal Adsorpsiyon Çalışmaları

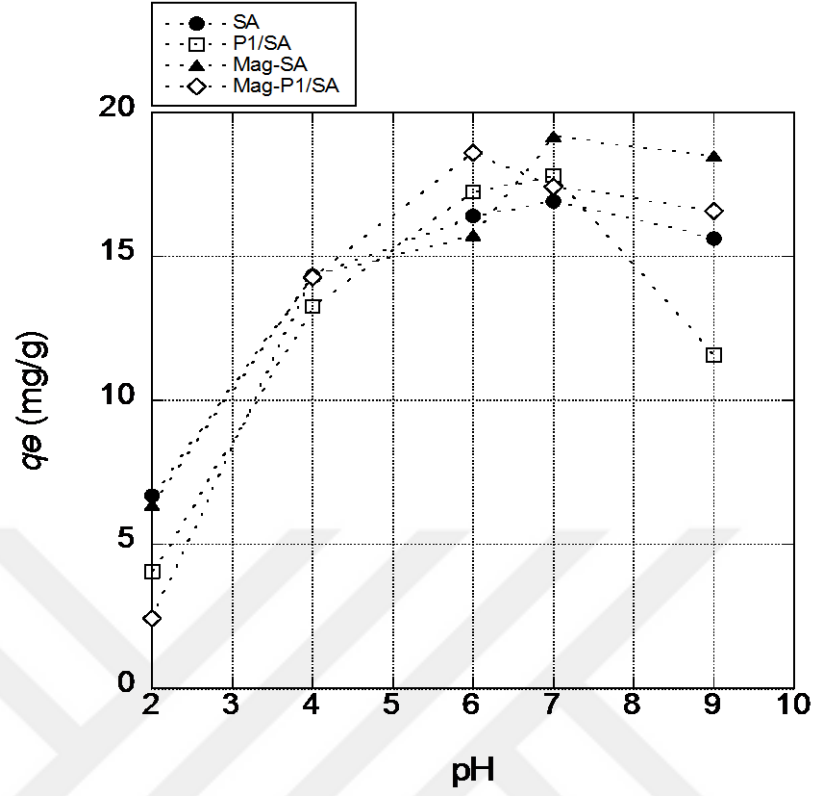
Sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltide ağır metal iyonlarını tek tek adsorplama kapasitesi kesikli sistemde incelenmiş ve çözeltideki ağır metal konsantrasyonları İndüktif Eşlenik Plazma-Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm denemeler toplam 25 ml çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C'de çalkalamalı inkübatörde

gerçekleştirilmiştir. Mikrokürelere adsorpsiyon kapasitesine kullanılan perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin, pH'ın ve karıştırma süresinin etkileri incelenmiştir.

5.3.1. Kurşun Ağır Metalinin Mikrokürelere Giderimi

5.3.1.1. pH'ın etkisi

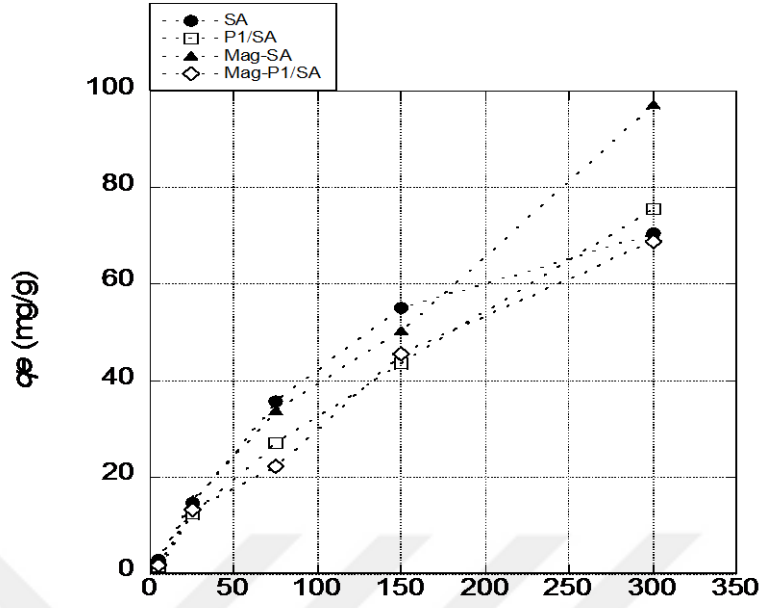
Mikrokürelere metal iyonlarını adsorplama kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi çözeltilerin başlangıç pH'dır. Pb (II) metal iyonlarının sentezlenen mikrokürelere adsorpsiyonu pH =2-9 aralığında incelenmiştir (Şekil 5.13). pH arttıkça SA, P1/SA ve Mag-SA mikrokürelere adsorplanan Pb (II) miktarı artmış ve pH=7'de maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. pH=7'de SA, P1/SA ve Mag-SA kürelere adsorplanan Pb (II) miktarı sırasıyla 16.9, 17.8 ve 19.2 mg/g olarak bulunmuştur. Mag-P1/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun iyon miktarı pH arttıkça artmış ve pH=6'da maksimuma ulaşmış (17.4 mg/g) ve daha sonra azalmıştır. Asidik ortamda mikrokürelere adsorpsiyon veriminin az olması düşük pH değerlerinde daha fazla H⁺ bulunması ve bunların aljinat mikrokürelere metal iyonlarını tutacak bölgeleri (muhtemel karboksil grupları) azaltmasından ve alkali ortamdaki adsorpsiyon azalışının nedeni ise metal iyonlarının yüksek pH değerlerinde çökmesinden kaynaklanmaktadır. Ngomsik ve ark., (2009); Idris ve ark., (2012) yapmış oldukları çalışmada manyetik aljinat mikrokürelere/boncukların Pb (II) iyonunu 10 g adsorbent kullanarak 30°C'de, 120 rpm, çalkalama hızında ve başlangıç Pb (II) iyon miktarı 400 mg/L olarak seçildiğinde en iyi adsorpsiyon veriminin pH=7'de elde edildiğini rapor etmişlerdir. Sobhanardakani ve ark., (2014) yapmış oldukları çalışmada kitosan mikrokürelere kurşun metal iyonunu 6.0 g adsorbent kullanarak, 60 dk çalkalama hızında 25±1°C sıcaklıkta, başlangıç metal iyon konsantrasyonu 100 mg/l seçildiğinde en iyi adsorpsiyon verimini pH=6 olarak rapor etmişlerdir.



Şekil 5.13. Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25mg/L, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.1.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi

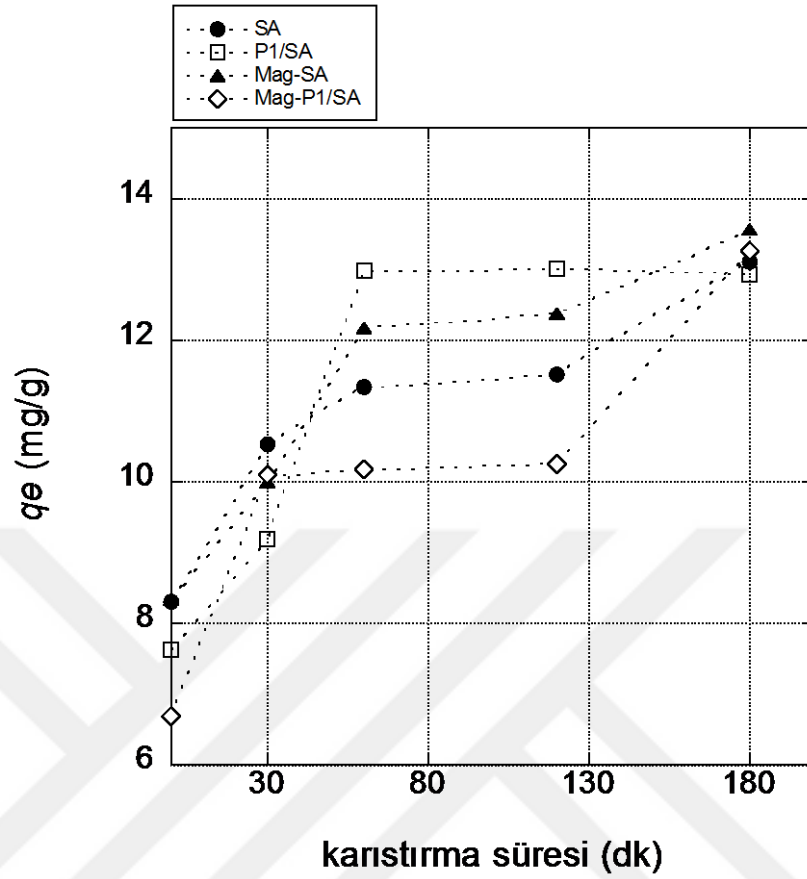
Sentezlenen mikrokürelerin Pb (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (5-300 mg/L); 25 ml çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C'de, pH= 4'te 3 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Bu konsantrasyonlarda aljinat esaslı mikroküreler tarafından adsorplanan Pb (II) miktarı Şekil 5.14' da gösterilmiştir. Şekil 5.14'dan da görüldüğü üzere, Pb (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan Pb (II) miktarı artmaktadır. Diğer araştırmacılarda komposit aljinat boncuklara ve kitosan/polivinil alkol boncuklara adsorplanan Pb (II) iyon miktarının başlangıç metal iyon miktarı arttıkça arttığını rapor etmişlerdir (Li ve ark., 2011; Shawky, 2011). SA, P1/SA, Mag-SA ve Mag-P1/SA mikroküreler için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda elde edilen Pb (II) adsorpsiyonu sırasıyla, 70.4, 75.5, 77.2 ve 68.7 mg/g dır.



Şekil 5.14. Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 0-180dk. zaman aralığında incelenmiştir. Bu parametrenin etkisi 25mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda, pH=4'te, 25 ml'lik metal iyon çözeltisi ve 25±2 mg adsorbent ile 30 °C'de, 150 rpm'de incelenmiştir. Karıştırma süresinin değişmesiyle mikroküreler üzerine çözüldüden Pb (II) adsorpsiyonunun değişimi Şekil 5.15'de gösterilmektedir. İlk 60 dk. zaman diliminde mikroküre başına adsorplanan kurşun iyon miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. 60-120 dk arasında P1/SA mikroküreler denge durumuna ulaşmış fakat diğer mikrokürlerde adsorpsiyon gideriminde küçüğe olsa bir azalış görülmektedir. Başlangıçtaki hızlı adsorpsiyon giderimi mikrokürelerdeki çok miktarda mevcut adsorpsiyon bağlanma bölgelerinin bulunmasıyla açıklanabilir (Tirtom ve ark., 2012). 120-180 dk arasında P1/SA mikroküreler için denge durumu devam etmişken SA, Mag-SA ve özellikle de Mag-P1/SA mikrokürelerde 120-180 dk arasında Pb (II) iyonunu adsorplama gideriminde bir artış gözlemlenmiş ve 180 dk sonunda mikrokürelere adsorplanan Pb (II) miktarı yaklaşık olarak aynı seviye ulaşmıştır.

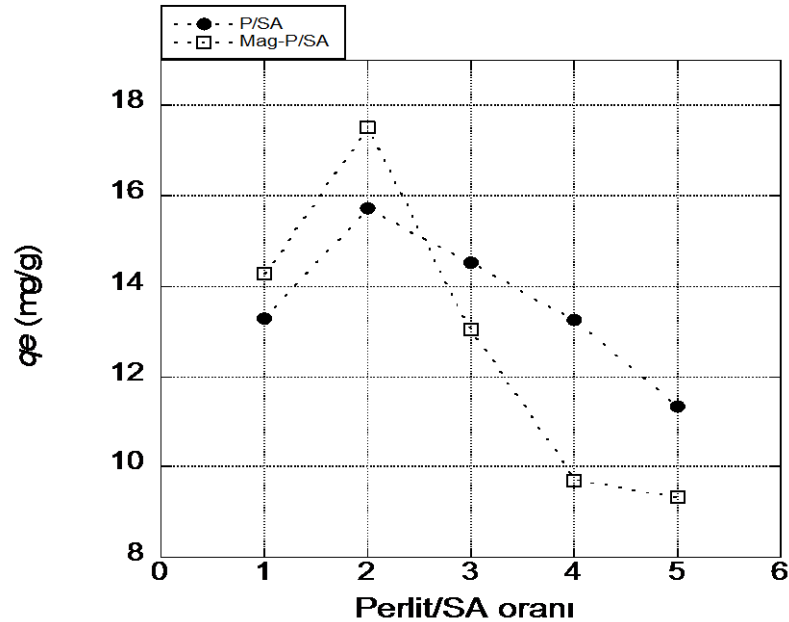


Şekil 5.15. Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine karıştırma süresinin etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonun= 25 mg/L), karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.1.4. Perlit Konsantrasyonunun Etkisi

Sentezlenen mikrokürelerin Pb (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi; 25 ml çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C’de, pH= 4’te 3 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Şekil 5.16’da perlit miktarının mikrokürelerin Pb (II) iyonunu adsorplama kapasitesine etkisini göstermektedir. Perlit/aljinat oranı =2 olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon verimi maksimuma ulaşmış ve Mag-P2/SA örneklerinde mikroküre başına adsolanan Pb (II) iyon miktarı (17.53 mg/g) P1/SA örneklerinden daha yüksektir (15.73 mg/g). Fakat aljinat mikrokürelerdeki perlit oranı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiş; bu azalma Mag-P1/SA için ~%45 iken P1/SA örneklerinde ise ~% 28 olarak bulunmuştur. Ely

ve ark., (2009) yapmış oldukları çalışmada bir alüminyum silikat olan sodyum montmorillonit (Na-mont) içeren aljinat mikrokürelerin bakir iyonunu adsorplama kapasitesine Na-mont oranının etkilerini incelemişlerdir. Aljinat mikrokürelerdeki sodyum montmorillonit oranı artıkça mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını ve mikrokürelerin Cu^{+2} adsorplama kapasitesini $SA > Na\text{-mont}/SA$ $1/1 > Na\text{-mont}/SA$ $2/1 > Na\text{-mont}/SA$ $4/1 > Na\text{-mont}$. sırasında olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışmada ise Shawky, (2010), Na-mont içeren aljinat mikrokürelerin Pb (II) iyonunu adsorplama kapasitesine Na-mont miktarının etkisini araştırmış ve mikrokürelerdeki Na-mont yüzdesi arttıkça (%10-90) mikrokürelerin Pb (II) ağır metal gideriminin 246.8 dan 63.4mg/g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Düşük oranda perlit eklenmesinin aljinat mikrokürelerdeki adsorpsiyon verimindeki artış perlit mineralinin ağır metal adsorpsiyon kapasitesiyle açıklanabilir (Sarı ve ark., 2007; Ghassabzadeh ve ark., 2010; Mathialagan, ve Viraraghavan , 2002). Yüksek miktarda perlit ilavesiyle mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen azalma ise aljinat mikrokürelerde gözlemlenen porların perlit minerali ile dolması/kapatılması ve aljinat molekülündeki fonksiyonel ağır metal bağlanma bölgelerinin sınırlanması/azalması ile açıklanabilir (Chen ve ark., 2013).



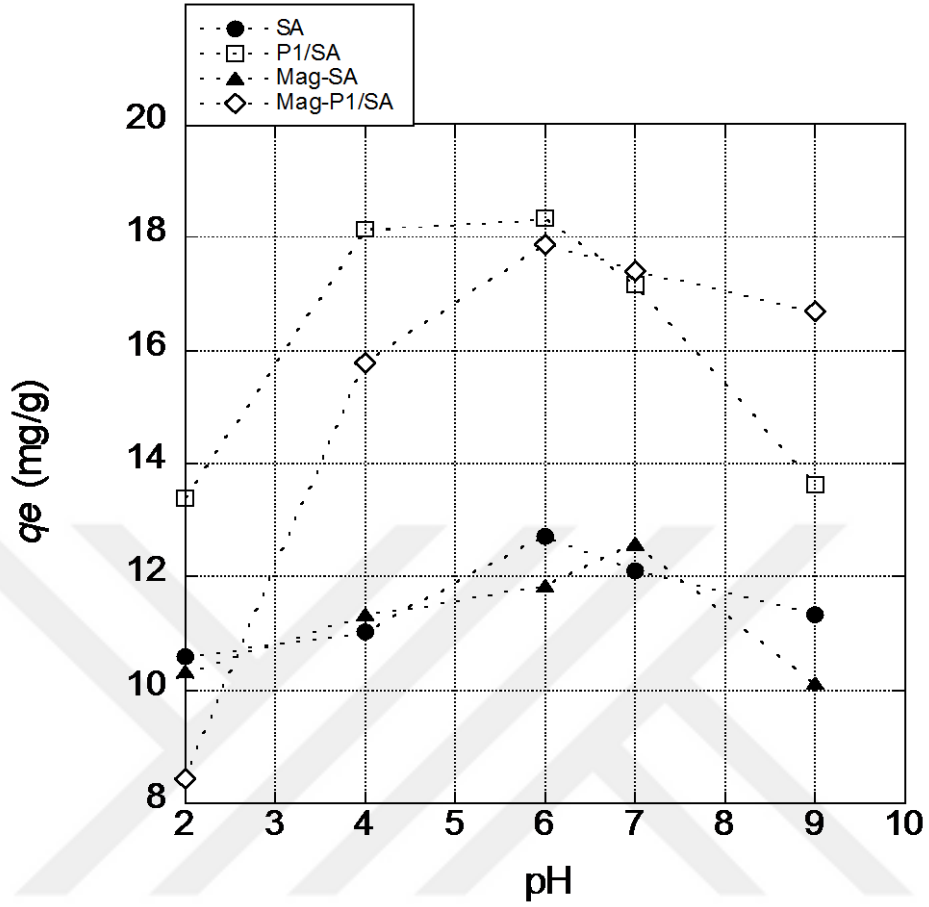
Şekil 5.16. Aljinat esaslı mikrokürelerin Pb (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonu= 25 mg/L, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.2. Nikel Ağır Metalinin Mikrokürelerle Giderimi

5.3.2.1. pH'ın Etkisi

Sentezlenen mikrokürelerin Ni (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine pH'ın etkisi (2-9); 25 ml çözelti hacminde ve 25 ± 2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C 'de, 3 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. pH'ın elde edilen mikrokürelerin adsorpsiyon potansiyeline etkisi Şekil 5.17 'de gösterilmiştir.

Ağır metal gideriminin maksimum olduğu pH=6 da SA, P1/SA ve Mag-P1/SA kürelere adsorplanan Ni (II) miktarı sırasıyla 12.7, 18.3 ve 17.9 mg/g olarak bulunmuştur. Mag-SA mikrokürelerin Ni (II) iyonunu adsorpladığı maksimum değer olan pH=7 elde edilen bu değer ise 12.6 mg/g olarak bulunmuştur. Tirtom ve ark., (2012) yapmış oldukları çalışmada epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan-clay (kil) komposit boncukların Ni (II) iyonunu adsorpladığı maksimum pH değerini 6 olarak rapor etmişlerdir. Mikrokürelerin Pb (II) iyonunu farklı pH'lardaki adsorplama potansiyelinde olduğu gibi Ni (II) iyonlarında da pH arttıkça mikrokürelerin ağır metal giderimi artmış ve maksimum değer ulaştıktan sonra ise azalmaya başlamıştır. SA, P1/SA, Mag-SA mikrokürelerin Pb (II) iyonunu adsorpladığı maksimum pH =7 ve Mag-P1/SA mikrokürelerin Pb (II) iyonunu adsorpladığı maksimum pH= 6 olarak bulunmuştur. Ni (II) iyonlar için ise SA, P1/SA, ve Mag-P1/SA örnekleri için maksimum adsorpsiyon veriminin elde edildiği pH= 6; Mag-SA mikroküreler için bu değer pH=7 olarak bulunmuştur. Gazi ve Oladipo, (2015), yapmış oldukları çalışmada bentonite içeren komposite aljinat boncukların Ni (II) iyonu için en uygun adsorpsiyon verimini pH=7 olarak rapor etmişlerdir. Genel olarak bakıldığında elde edilen mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının adsorpladığı maksimum pH 6 ila 7 olarak değişmektedir. Örnekler arasında bu ağır metal iyonlarına olan affinitelerinin değişiklik göstermesinin nedeni metallerin iyonik boyutunun farklı olması, aljinat molekülündeki fonksiyonel grupların dağılımı ve metal iyonları ile biyosorbent arasındaki etkileşimdeki farklılıktan kaynaklanmış olabilir (Pandey ve ark., 2007).

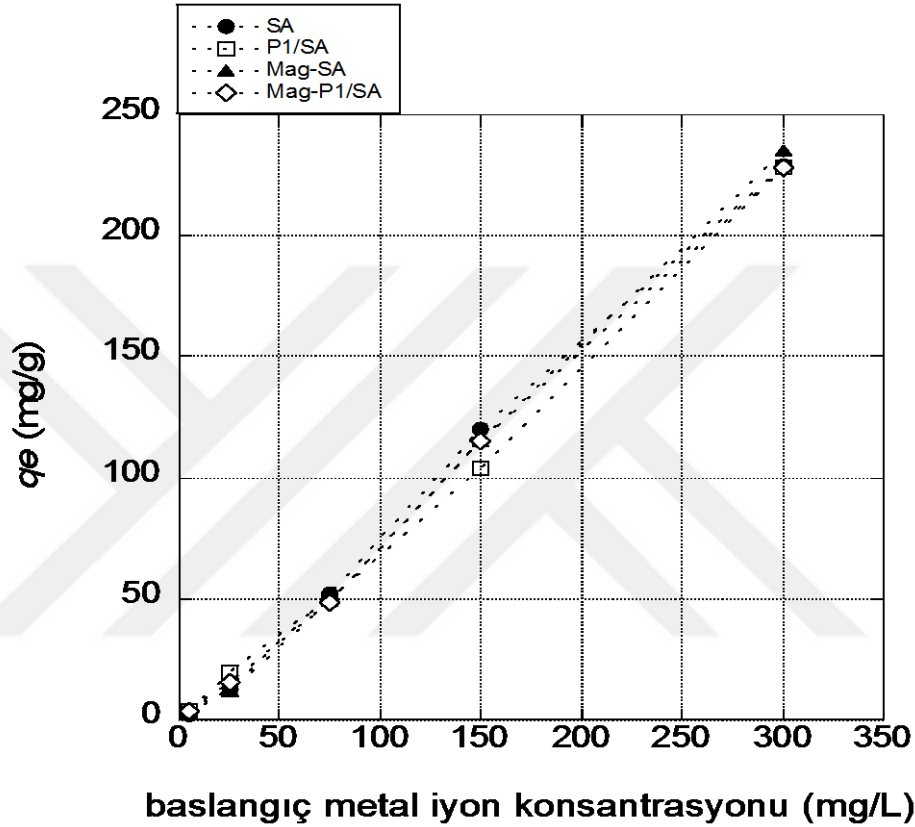


Şekil 5.17. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25mg/L, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.2.2. Başlangıç Metal İyon Konsantrasyonunun Etkisi

Mikrokürelerin Ni (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (5-300 mg/L); 25 ml çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C'de, pH= 4'te 3 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Bu konsantrasyonlarda aljinat esaslı mikroküreler tarafından adsorplanan Ni (II) miktarı Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Şekil 5.18'de görüldüğü üzere, Ni (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan Pb (II) miktarı artmaktadır. SA, P1/SA, Mag-SA ve Mag-P1/SA mikroküreler için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda elde edilen Ni (II) adsorpsiyonu sırasıyla, 228.7, 227.9, 235 ve 228.4 mg/g olarak bulunmuştur. Gazi ve Oladipo, (2015), yapmış oldukları çalışmada komposite bentonit/aljinat mikrokürelerin Ni (II) metal iyonu için

başlangıç metal konsantrasyonu 300 mg/L olduğunda elde edilen adsorpsiyon değerinin 285.5 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar Pb (II) iyonu ile karşılaştırıldığında aynı deney şartlarında mikrokürelerin Ni (II) iyonuna olan adsorpsiyon verimi Pb (II) iyonunda fazladır. Bu farklılık mikrokürelerin Ni (II) iyonuna göstermiş olduğu yüksek affiniteden kaynaklanmaktadır.

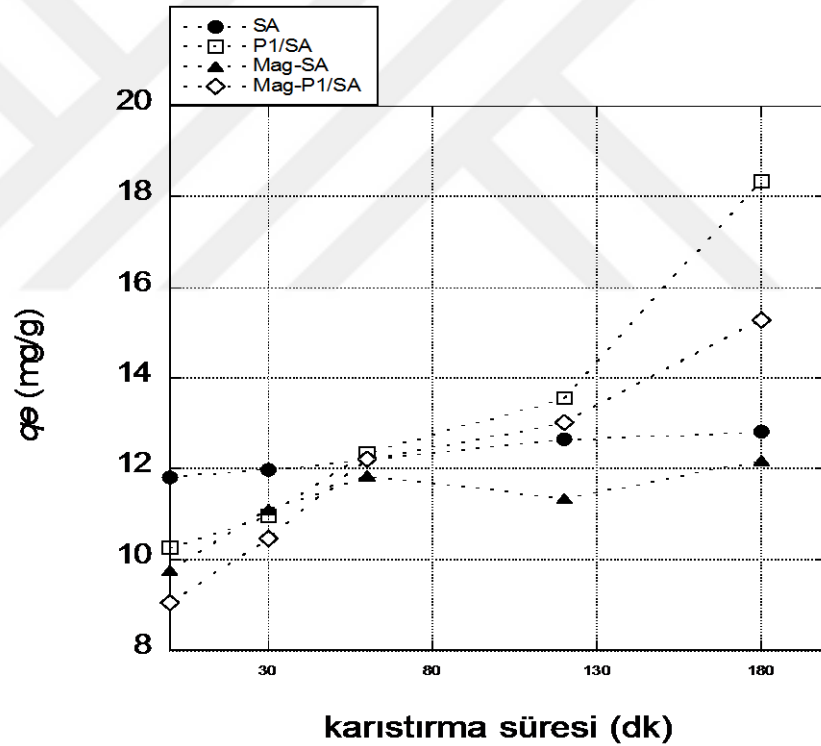


Şekil 5.18. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.2.3. Karıştırma Süresinin Etkisi

Karıştırma süresinin mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 0-180dk. zaman aralığında incelenmiştir. Bu parametrenin etkisi 25mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda, pH=4'te, 25 ml'lik metal iyon çözeltisi ve 25±2 mg adsorbent ile 30 °C'de, 150 rpm'de incelenmiştir. Karıştırma süresinin değişmesiyle mikroküreler üzerine çözüldüden Ni (II) adsorpsiyonununun değişimi Şekil 5.19'da gösterilmektedir. İlk bir saatlik zaman diliminde mikroküre başına adsorplanan nikel iyon miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. 60-120 dk arasında SA mikrokürelerin Ni (II) adsorplama hızı

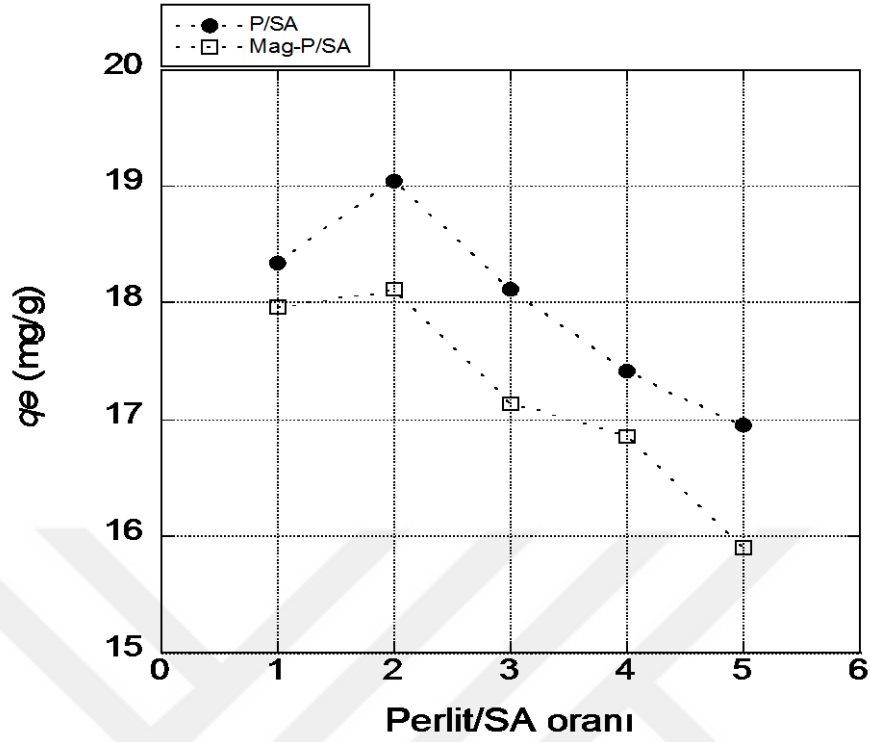
biraz azalmış ve 180 dk sonunda yaklaşık olarak dengeye ulaşmıştır. Mag-SA mikrokürelere ise birim kütle başına adsorplanan Ni (II) miktarı 60-120 dk arasında birazcık azalmış ve 180 dk sonunda dengeye ulaşmıştır. P1/SA ve Mag-P1/SA mikrokürelere Ni (II) adsorplamasında 120-180 dk arasında bir artış gözlemlenmiş ve 180 dk sonunda bu mikrokürelere adsorplanan Ni (II) miktarı maksimuma ulaşmıştır. Ağır metal iyonlarının biyopolimerlerden elde edilen gözenekli mikrokürelere/boncuklara adsorpsiyonu; (i) iyonların adsorbentten eksternal (dış) yüzeyine difüzyonu (ii) adsorbentte bulunan porlara difüzyonu ve (iii) iyonların adsorbentten internal (iç) yüzeyine adsorpsiyonu olmak üzere üç temel basamağı içerir. İlk basamak çalkalama süresi, metal iyon konsantrasyonu ve çalkalama hızından etkilenmektedir (Ngah ve ark., 2002).



Şekil 5.19. Aljinat esaslı mikrokürelere Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine karıştırma süresinin etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonun= 25 mg/L), karıştırma hızı= 150 rpm

5.3.2.4. Perlit Konsantrasyonunun Etkisi

Sentezlenen mikrokürelerin Ni (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi; 25 ml çözelti hacminde ve 25 ± 2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C 'de, pH= 4'te 3 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Şekil 5.20'de perlit miktarının mikrokürelerin Ni (II) iyonunu adsorplama kapasitesine etkisini göstermektedir. Perlit/aljinat oranı =2 olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon verimi maksimuma ulaşmış ve Mag-P2/SA örneklerinde mikroküre başına adsorplanan Ni (II) iyon miktarı (18.12 mg/g) P1/SA örneklerinden daha düşüktür (19.04 mg/g). Fakat aljinat mikrokürelerdeki perlit oranı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiş; bu azalma Mag-P1/SA için ~%12 iken P1/SA örneklerinde ise ~%11 olarak bulunmuştur. Aynı deney şartlarında perlit içeren mikrokürelerin Ni (II) iyonunu adsorplama potansiyeli Pb (II) iyonunu adsorplama potansiyelinden daha yüksek ve perlit miktarı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde meydana gelen azalış daha az olarak bulunmuştur. Chen ve ark., (2013), yapmış oldukları çalışmada manyetik kitosan/montmorillonit (MMT)/kompozit kürelerin sulu çözeltide Cr(VI) iyonlarını adsorplama potansiyeline montmorillonit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Mikrokürelerdeki montmorillonit konsantrasyonu arttıkça (0-110%) adsorpsiyon veriminin 56.68 den 34.49 mg/g' a düştüğünü rapor etmişlerdir.



Şekil 5.20. Aljinat esaslı mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V= 25 ml, m=25±2 mg, T= 30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonu= 25 mg/L, karıştırma süresi= 3 saat, karıştırma hızı= 150 rpm)

5.3.2.5. Krom Ağır Metalinin Mikrokürelerle Giderimi

Sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltide Cr (VI) ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi kesikli sistemde toplam 25 ml çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30°C’de çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mikrokürelere pH in etkisi (2-9), karıştırma süresinin etkisi (0-180 dk), başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi (5-300 mg/L) ve perlit konsantrasyonunun etkisi kesikli sistemde araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde mikrokürelerin Cr (VI) iyonlarını adsorplamadığı gözlemlenmiştir.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Optik mikroskop kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda ıslak mikrokürelerin çaplarının 2.4-2.8 mm arasında değiştiği, kuru mikrokürelerin çaplarının ise 1.7-1.9 mm arasında değişkenlik gösterdiği bulunmuştur.

Mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24.saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Mikrokürelere demiroksit ve perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır.

Mikrokürelerin kesit yapısı ve elemental kompozisyonları SEM ve SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Aljinat mikrokürelerin (SA) kesit yapısına bakıldığında çok sayıda por içerdiği görülmektedir. SEM-EDX analizine göre, SA mikroküreler; C (42.88 wt.%), O (42.83 wt.%) ve Na (14.29 wt.%) içermektedir. SEM analizine göre perlit minerali plaka şeklinde görülmektedir. SEM-EDX analizine göre perlit minerali; O (38.03 wt.%), Na (2.04 wt.%), Al (8.20 wt.%), Si (44.66 wt.%) ve K (7.07 wt.%) içermektedir. Aljinat/perlit (P1/SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit mineralinin aljinat polimeri içine gömülü olduğu görülmektedir. SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (41.93 wt.%), O (43.64 wt.%), Na (10.20 wt.%), Al (0.74 wt.%), Si (2.72 wt.%) ve K (0.77 wt.%) içermektedir. Manyetik aljinat (Mag-SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında az sayıda por içerdiği görülmektedir. SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (42.17 wt.%), O (41.62 wt.%), Na (9.88 wt.%), Cl (4.93 wt.%), ve Fe (1.40 wt.%) içermektedir. Manyetik aljinat/perlit Mag-(P1/SA) mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit minerali ve demiroksit partikülleri görülmektedir. SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (44.84 wt.%), O (38.17 wt.%), Na (7.60 wt.%), Al (1.01 wt.%), Si (4.31 wt.%), Cl (3.01 wt.%) ve Fe (1.07 wt.%) içermektedir.

TGA analizine göre aljinat mikrokürelere perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin termal stabilitelelerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ve 800°C sonunda arta kalan ürün miktarının perlit ilave edilmesi ile arttığı bulunmuştur.

pH arttıkça SA, P1/SA ve Mag-SA mikrokürelere adsorplanan Pb (II) miktarı artmış ve pH=7 de maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. pH=7 de SA, P1/SA ve Mag-SA kürelere adsorplanan Pb (II) miktarı sırasıyla 16.9, 17.8 ve 19.2 mg/g olarak

bulunmuştur. Mag-P1/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun miktarı pH arttıkça artmış ve pH=6 da maksimuma ulaşmış (17.4 mg/g) ve daha sonra azalmıştır. Pb (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan Pb (II) miktarı artmaktadır. SA, P1/SA, Mag-SA ve Mag-P1/SA mikroküreler için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda pH=4'de elde edilen Pb (II) adsorpsiyonu sırasıyla, 70.4, 75.5, 97.2 ve 68.7 mg/g dır. İlk 60 dk. zaman diliminde mikroküre başına adsorplanan kurşun iyon miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. 60-120 dk arasında P1/SA mikroküreler denge durumuna ulaşmış fakat diğer mikrokürlerde adsorpsiyon gideriminde küçükte olsa bir azalış görülmektedir. 120-180 dk arasında P1/SA mikroküreler için denge durumu devam etmişken SA, Mag-SA ve özellikle de Mag-P1/SA mikrokürelerde 120-180 dk arasında Pb (II) iyonunu adsorplama gideriminde bir artış gözlemlenmiş ve 180 dk sonunda mikrokürelere adsorplanan Pb (II) miktarı yaklaşık olarak aynı seviye ulaşmıştır. Perlit/aljinat oranı=2 olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon verimi maksimuma ulaşmış ve Mag-P2/SA örneklerinde mikroküre başına adsolan Pb (II) iyon miktarı (17.53 mg/g) P1/SA örneklerinden daha yüksektir (15.73 mg/g). Fakat aljinat mikrokürelerdeki perlit oranı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiş; bu azalma Mag-P1/SA için ~%45 iken P1/SA örneklerinde ise ~% 28 olarak bulunmuştur.

pH arttıkça mikrokürelerin ağır metal giderimi artmış ve maksimum değer ulaşıktan sonra ise azalmaya başlamıştır. Ağır metal gideriminin maksimum olduğu pH=6 da SA, P1/SA ve Mag-P1/SA kürelere adsorplanan Ni (II) miktarı sırasıyla 12.7, 18.3 ve 17.9 mg/g olarak bulunmuştur. Mag-SA mikrokürelerin Ni (II) iyonunu adsorpladığı maksimum değer olan pH=7 elde edilen bu değer ise 12.6 mg/g olarak bulunmuştur. Ni (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan Ni (II) miktarı artmaktadır. SA, P1/SA, Mag-SA ve Mag-P1/SA mikroküreler için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda, pH=4'de elde edilen Ni (II) adsorpsiyonu sırasıyla, 228.7, 227.9, 235 ve 228.4 mg/g olarak bulunmuştur. İlk bir saatlik zaman diliminde mikroküre başına adsorplanan nikel iyon miktarı hızlı bir şekilde artmıştır. 60-120 dk arasında SA mikrokürelerin Ni (II) adsorplama hızı birazcık azalmış ve 180 dk sonunda yaklaşık olarak dengeye ulaşmıştır. Mag-SA mikrokürelerde ise birim kütle başına adsorplanan Ni (II) miktarı 60-120 dk arasında birazcık azalmış ve 180 dk sonunda dengeye ulaşmıştır. P1/SA ve Mag-P1/SA mikrokürelerin Ni (II) adsorplamasında

120-180 dk arasında bir artış gözlemlenmiş ve 180 dk sonunda bu mikrokürelere adsorplanan Ni (II) miktarı maksimuma ulaşmıştır. Perlit/aljinat oranı=2 olduğunda mikrokürelere adsorpsiyon verimi maksimuma ulaşmış ve Mag-P2/SA örneklerinde mikroküre başına adsorplanan Ni (II) iyon miktarı (18.12 mg/g) P1/SA örneklerinden daha düşüktür (19.04 mg/g). Fakat aljinat mikrokürelere perlit oranı arttıkça mikrokürelere adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiştir; bu azalma Mag-P1/SA için ~%12 iken P1/SA örneklerinde ise ~%11 olarak bulunmuştur.

Ağır metal giderim çalışmalarında mikrokürelere Cr (VI) iyonlarını adsorplamadığı gözlemlenmiştir.

Aljinat esaslı mikrokürelere sadece ağır metaller iyonlarının uzaklaştırılmasında değil aynı zamanda çok çeşitli boya ve radyoaktif elementlerin de sulardan uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Kil gibi farklı mineraller kullanılarak, içme suyu veya gerçek atık su ortamında çalışmalar yapılarak ağır metal adsorpsiyon potansiyelleri karşılaştırılabilir. Ayrıca ağır metal iyonlarının kesikli sistemlerde tek tek incelenmesi dışında kombinasyon halinde çalışmalar yapılabilir. Krom nikel kurşun dışında bakır, cıva, kadmiyum gibi farklı ağır metal iyonları da kullanılabilir. Sentezlenen mikrokürelere sadece laboratuvar ortamında değil, ayrıca doğal atık su kaynaklarındaki (nehir, akarsu) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Aksu, Z., Kutsal, T. 1994. Atıksulardaki krom (II), krom IV, bakır (II) iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella Vulgaris*'e adsorpsiyonunun karıştırılmalı ve akışkan yatak reaktörlerde incelenmesi. Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, 18 (6): 403-410.
- Alacabey, İ. 2006. Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadmiyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Alkan, M., Doğan, M. 2001. Adsorption of copper (II) onto perlite. Journal of Colloid and Interface Science, 243(2): 280-291.
- Apel, M.L. and Torma, A.E. 1993. Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads Can. J. Chem. Eng. 71: 652–656.
- Ardalı, Y. 1990. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorbsiyonla Uzaklaştırılması. 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s
- Babel, S., Kurniawan, T. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, Journal of hazardous materials, 97(1): 219-243.
- Bai R, S., Abraham, T. 2001. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*. Bioresource Technology, 79(1): 73-81.
- Baruth, E. E. 2005. Water Treatment Plant Desing, McGraw-Hill.
- Biçer, E. 2005. Poli(vinil piroolidon)sodyum aljinat ve (sodyum aljinat)-aşı-(N-vinil-2-piroolidon) mikrokürelerden diltiazemin kontrollü salımı. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Boopathy, R. 2000. Factors limiting bioremediation technologies. Bioresource Technology, 74(1):63-67.
- Carreon-Alvarez, A., Herrera-Gonzalez, A., Casillas, N., Prado-Ramirez, R., Estarron-Espinosa, M., Soto, V., de la Cruz, W., Barcena-Soto, M., Gomez-Salazar, S. 2011. Cu (II) removal from tequila using an ion-exchange resin. Food Chemistry, 127(4):1503-1509.
- Charerntanyarak, L. 1999. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology, 39(10):135-138.
- Chen, D., Lewandowsky, Z., Roe, F., Surapaneni, P. 1993. Diffusivity of Cu²⁺ in calcium alginate gel beads Biotechnol. Bioeng , 41: 755–760
- Chen, D., Li, W., Wu, Y., Zhu, Q., Lu, Z., Du, G. 2013. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI), Chemical Engineering Journal, 221: 8-15.

- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1): 11-41.
- Chesterman, C.W., 1975. Perlite. *Industrial Minerals and Rocks*, Fourth Edition; AIME and Pet. New York, 927-934.
- Crini, G. 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1): 38-70
- Das, K., Das, S., Dhundasi, S. 2008. Nickel, its adverse health effects & oxidative stress, *Indian Journal of Medical Research*, 128(4): 412.
- Doğan, M., Alkan, M., Çakir, Ü. 1997. Electrokinetic properties of perlite, *Journal of colloid and interface science*, 192(1): 114-118.
- Doğan, M. 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dökmeci İ, Dökmeci AH, 2005. Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi, 4.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri.
- Dönmez, R. 2006. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Nadir Toprak Metalleri, Antimuan, Civa, Arsenik Raporu, 2000: 193-246
- Dubey, S., P., Gopal, K. 2007. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145: 465–470.
- Duran, M., Demirer, G.N. 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.
- Ely, A.,Baudu, M., Baslya, JP., Kankou, MO. 2009. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3): 405–409.
- Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I.D. and Veglio, F., 2007. Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters. *Desalination*, 207: 125-133.
- Glass D.J. 1999. Economic potential of phytoremediation, *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*, Ed: Raskin, I., Ensley, B.D., John Wiley&Sons Inc, New York, NY, pp:15-31.
- Ghassabzadeh, H., Mohadespour, A., Torab-Mostaedi, M., Zaheri, P., Maragheh, M., Taheri, H. 2010. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. *Journal of hazardous materials*, 177(1): 950-955.
- Gök, C. 2010. Uranyum ve Toryumun Adsorpsiyonu için Aljinat Polimerlerin Hazırlanması ve Çeşitli Uygulama alanlarının İncelenmesi. Doktora tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir.

- Gray, N. 1994. Drinking Water Quality-Problems and Solutions (Second Edition). Cambridge:University Press.
- Gürel L. and Büyükgüngör H. 2006. Liquid membranes in advanced treatment, Derleme makalesi, J. Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2: 30-44.
- Gürsoy A.Z. 2002. Kontrollü Salım Sistemleri, Kontrollü Salım Sistemleri Derneği, İstanbul, pp:3-6, 41-56, 74-82.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., Cansaran-Duman, D., Aras, S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 235.
- Hasan, S., Krishnaiah, A., Ghosh, T., Viswanath, D., Boddu, V., Smith, E. 2003. Adsorption of Chromium (VI) on Chitosan Coated Perlite. Separation science and technology, 38(15): 3775-3793.
- Hritcu, D., Dodi, G., Sillion, M., Popa, N., Popa, M. 2011. Composite magnetic chitosan microspheres: In situ preparation and characterization. Polymer bulletin, 67(1): 177-186.
- Ibáñez, J., Umetsu, Y. 2002. Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. Hydrometallurgy, 64(2): 89-99.
- Idris, A., Ismail, N., Hassan, N., Misran, E., Ngomsik, A. 2012. Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb (II) removal in aqueous solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(5): 1582-1589.
- Işıklan, N., İnal, M., Kurşun, F., Ercan, G. 2009. Sodyum aljinat üzerine itakonik asit aşılması ve aşı kopolimerlerin ilaç salım sistemlerinde kullanılması. TÜBİTAK-106T492 nolu Proje Raporu, Kırıkkale.
- İkinci M., Acar P., Özer Ç., 2003. Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin adsorpsiyon ile giderilmesi. Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bitirme tezi.
- Jeon, C., Park, K. 2005. Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead. Water research, 39(16): 3938-3944
- Kabaş, N.G., 2007. Modifiye edilmiş pomza ile ağır metal uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-I. Metalurji Dergisi, 136: 47-53.
- Kahvecioğlu Ö, Kartal G, Güven A, Timur S, 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji, 136.Sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf. (Erişim Tarihi: 12.02.2016).
- Kaygusuz, H. 2011. Biyopolimer-kil nanokompozitlerinden Kontrollü Protein Salınımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Keskinler B., Çakıcı A., Yıldız E. 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. 1992. Enstrümantal Analiz İlkeleri: Termal Yöntemler, Ankara, Bilim Yayıncılık, s: 798-800.
- Klaassen CD, 2009. Ağır Metaller ve Ağır Metal Antagonistleri(Konu:65), Editörler: Brunton, L.L., Lazo, J.S., Parker, K.L., Çeviri Editörü: Süzer, Ö., Çeviri: Kalkan, Ş., Soner, B.C., Tedavinin Farmakolojik Temeli, Nobel Tıp Kitapevleri.
- Koby, M. 2004. Çevre Mühendisliği Adsorpsiyon Teorisi. Yüksek Lisans Ders Notları, G.Y.T.E., Kocaeli.
- Kutsal T. 1995. Atık Sulardaki Ağır Metal İyonlarının Giderilmesinde Aljinat ve Aljinat Mikroorganizma Sistemlerinin Dolgulu Kolon Reaktörlerde Kullanılması. TÜBİTAK, KTÇAG-63 nolu Proje Raporu.
- Lagoa, R., Rodrigues, J. 2009. Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles. Biochemical Engineering Journal, 46(3):320-326.
- Liu, M., Deng, Y., Zhan, H., Zhang, X. 2002. Adsorption and desorption of copper (II) from solutions on new spherical cellulose adsorbent. Journal of Applied Polymer Science, 84(3): 478-485.
- Li, F., Sun, X., Li, B. 2010. The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Utilizing Modified β -Cyclodextrin Microspheres. Advanced Materials Research, 113: 632-638.
- Li, X., Li, Y., Ye, Z. 2011. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, 178: 60-68.
- Lin YH, Liang HF, Chung CK, Chen MC, Sung HW.2005. Physically crosslinked alginate/N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs. Biomaterials, 26(14): 2105–2113.
- Lim, S., Chen, J. 2007. Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants. Applied surface science, 253(13) : 5772-5775.
- Manios, T., Stentiford, E., Millner, P. 2003. Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by *Typha latifolia* plants and sewage sludge compost .Chemosphere, 53(5): 487-494.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T. 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. Journal of hazardous materials, 94 (3): 291-303.
- McKay, G., 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. CRC Press, USA
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H.2007. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. Desalination, 217 (1): 276-281.
- Monier, M., Ayad, D., Wei, Y., Sarhan, A. 2010. Adsorption of Cu (II), Co (II), and Ni (II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. Journal of Hazardous Materials, 177(1): 962-970.

- Muradiye, U. 2004. Endüstriyel Atıksulardan Cr(VI)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ngah, W., Ab Ghani, S., Kamari, A. 2005. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, 96(4) : 443-450.
- Ngah, W., Endud, CS., Mayanar, T. 2002. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers* 50 (2): 181-190.
- Ngomsik, A., Bee, A., Siaugue, J., Cabuil, V., Cote, G. 2006. Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water research*, 40(9): 1848-1856.
- Ngomsik, A., Bee, A., Siaugue, J., Talbot, D., Cabuil, V., Cote, G. 2009. Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272. *Journal of hazardous materials*, 166(2): 1043-1049.
- Oladipo, A., Gazi, M. 2015. Nickel removal from aqueous solutions by alginate-based composite beads: Central composite design and artificial neural network modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 8: 81-91
- Özvardarlı, A. 2006. Çevre Biyoteknolojisi Uygulamalarında Biyosorpsiyonun Yeri. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu.
- Özer, A., Özer, D. 1998. Nikel iyonlarının iki kademeli kesikli kapta *Cladophora crispata* ile giderilmesi, Fırat Üniversitesi Kimya Müh. Bölümü.
- Pandey, A., Bera, D., Shukla, A., Ray, L. 2007. Studies on Cr (VI), Pb (II) and Cu (II) adsorption-desorption using calcium alginate as biopolymer. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19(1): 17-24.
- Prasanth, V., Moy, A., Mathew, S., Mathapan, R. 2011. Microspheres-An Overview, *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2(2): 332-338.
- Raskin I., Smith R.D., Salt D.E. 1997. Phytoremediation of metals using plants to remove pollutants from the environment. *Curr. Opin. Birstechnol*, 8: 221-226.
- Rulkens, W., Tichy, R., Grotenhuis, J. 1998. Remediation of polluted soil and sediment: perspectives and failures. *Water science and technology*, 37(8): 27-35.
- Safavi, A., Shams, E. 1999. Selective and efficient liquid membrane transport of gold as gold cyanide using an anion carrier, *J. Membrane Sci.*, 157, 171.
- Sarı, A., Şahinoğlu, G., Tüzen, M. 2012. Antimony (III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(19): 6877-6886.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtaç, D., Soylak, M. 2007. Adsorption characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1): 387-394.

- Sienko, R.A.1983. Temel Kimya (Chemistry: Principles and Properties),Çevirenler: Gündüz, N. Gündüz, T. Tüzün, C. Pulat, E. Üneri, S. Zeren, A. Özgüner, S. Savaş Yayınları, Fen Bilimleri Dizisi.
- Siegel, F. R., 2002. Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Silva, R., Manso, J., Rodrigues, J., Lagoa, R. 2008. A comparative study of alginate beads and an ion-exchange resin for the removal of heavy metals from a metal plating effluent. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(11): 1311-1317.
- Shawky, H. 2011.Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4): 2371-2378.
- Skjak-Braek, G.1992. Alginates biosynthesis and some structure-function relationships relevant to biomedical and biotechnological applications. *Biochemical Society Transactions*, 20(1):27-33.
- Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Parvizimosaed, H., Khoei, A., Moslemi, M., Tahergorabi, M., Hosseini, S., Delfieh, P. 2014. Efficiency of Chitosan for the Removal of Pb (II), Fe (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Toxicology*, 8 (26).
- Swayampakula, K., Boddu, V., Nadavala, S., Abburi, K. 2009. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2): 680-689.
- Şencan, A. 2006. Sulu çözelti ve deri endüstrisi atıksuyundan Cr+6 iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyoremediasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Şenel, S., Elmas, B.,Garipcan, B. 2006. Manyetik poli (etilendimetakrilat- vinil imidazol) mikroküreler ile atık sularda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması. TÜBİTAK-105T157 nolu Proje Raporu, Ankara.
- Şengül, F., ve Küçükgül, E.Y. 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Termal İşlemler ve Süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, s: 211.
- Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., Doğan, M. 2006. Surface properties of poly (vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite, Microporous and mesoporous materials, 93(1): 125-133.
- Tirtom,V., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A. 2012. Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197: 379-386.
- Torab-Mostaedi, M., Ghassabzadeh, H., Ghannadi-Maragheh, M., Ahmadi, S., Taheri, H. 2010. Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. *Brazilian journal of chemical engineering*, 27(2): 299-308.

- Türkman A., Aslan, S., Ege, İ. 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3(2).
- Uyar G., Yıldırım Y., Ören M. 2005. Çatalağzı Termik Santrali ve Ereğli Demir Çelik işletmelerinin çevrede oluşturdukları ağır metal birikiminin biyomonitör olan karayosunları üzerinden araştırılması. Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Proje No: TBAG-2202 (102T100).
- Vasilatos, C., Megremi, I., Economou-Eliopoulos, M., Mitsis, I. 2008. Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva- Tanagra- Malakasa Basin. Greece, Hellenic journal of geosciences, 43: 57-66.
- Wang, J., Chen, S., Zhou, Z., Peng, R. 2011. Adsorption of arsenic (III) onto modified magnetic microspheres. Advanced Materials Research, 156: 42-45.
- Wang, S., Yu, D. 2010. Adsorption of Cd (II), Pb (II), and Ag (I) in aqueous solution on hollow chitosan microspheres. Journal of applied polymer science, 118(2): 733-739.
- Woodberry, P., Stevens, G., Northcott K., Snape I. and Stark, S., 2007. Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metal contaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica, Cold Regions Science and Technology, 48: 105-117.
- Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., Huang, Q. 2009. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. Journal of Hazardous Materials, 161(2): 995-1002.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., Guo, S. 2004. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. Water Research, 38(11): 2643-2650.
- Zhu, H., Fu, Y., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G. 2014. Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(10): 4059-4066.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kader TERZİOĞLU
Doğum Yeri : Giresun
Doğum Tarihi : 12.05.1988
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : kaderterzioglu@hotmail.com
İletişim Bilgileri : Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/ Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Su Ürünleri Mühendisliği	Sinop Üniversitesi	2014
Y. Lisans	Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği	Ordu Üniversitesi	2016

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl
Su ürünleri teknik eleman	MUĞLA ASC SU ÜRÜNLERİ AŞI ŞİRKETİ	2009