



**ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARINI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN
MODİFİYE EDİLMİŞ MANTAR-KRİYOJEL KOMPOZİT
ADSORBENTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nihal KORKMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2017

Nihal KORKMAZ tarafından hazırlanan “ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARINI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN MODİFİYE EDİLMİŞ MANTAR-KRİYOJEL KOMPOZİT ADSORBENTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR

İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi

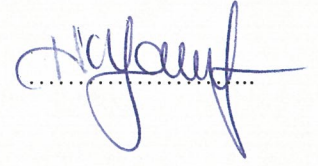
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Başkan: Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ

Biyokimya, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Üye: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

İleri Teknolojiler, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum



Tez Savunma Tarihi: 26/01/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Nihal KORKMAZ

26/01/2017

ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARINI UZAKLAŞTIRMAK İÇİN
MODİFİYE EDİLMİŞ MANTAR-KRİYOJEL KOMPOZİT ADSORBENTLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Nihal KORKMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2017

ÖZET

Bu çalışmada, sentetik atık sulardaki Nikel(II) ve Bakır(II) ağır metallerinin adsorpsiyonu için kriyojel-mantar kompozit sistemi sentezlenmiş ve bu ağır metallerin sentezlenen malzeme ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. Biyosorbent olarak bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Funalia trogii* kullanılmıştır. Hazırlanan poli (hidroksimetakrilat)(PHEMA) ve mantar kriyojel kompozit sistemin karakterizasyonu şişme deneyleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Ağır metal giderimi için optimum değerleri belirlemek için sabit sıcaklıkta (25°C), kesikli sistemde, farklı pH (4,0-7,0) ve derişimde (50-300 mg/L) biyosorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bütün pH değerleri için derişim 100 mg/L'ye kadar arttırıldığında Nikel iyonunun adsorplama miktarı değeri artmış, 100 mg/L'den daha yüksek derişimlerde dengeye ulaşmıştır. Nikelden farklı olarak bakır adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişimi arttıkça adsorplanan Cu(II) iyonunda sürekli bir artış görülmektedir. Hem Ni hem de Cu için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0 de 300 mg/L derişimde 14,6 mg /g adsorbent ve 61,0 mg / g adsorbent olarak belirlenmiştir. Ağır metal iyonlarının desorpsiyonu 10 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş, 1 saat içinde desorpsiyon oranı belirlenmiş ve adsorpsiyon ortamının yeniden kullanılabilirliği beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için test edilmiştir. Beş döngüden sonra, her iki metal iyonunun da adsorpsiyon değerleri önemli bir değişime uğramamıştır. Deneyler, sentezlenen kriyojel disklerin verimli bir şekilde tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, ağır metal, *funalia trogii*, kriyojel
Sayfa Adedi : 73
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED FUNGI-CRYOGEL
COMPOSITE SYSTEM FOR HEAVY METAL REMOVAL FROM WASTE WATER

(M. Sc. Thesis)

Nihal KORKMAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2017

ABSTRACT

In this study, a cryogel-fungi composite system was synthesized for nickel and copper adsorption from waste waters and biosorption of these heavy metals was investigated using the synthesized material. A white fungus type, *Funalia Trogii*, was used as a biosorbent. Synthesized poly (hydroxy methacrylate) (PHEMA) and fungi composite cryogel system was characterized by swelling tests and SEM. In order to determine the optimum values for heavy metal adsorption, experiments were performed at constant temperature (25°C), in a batch system using different pH (4,0-7,0) and concentrations (50-300 mg/L). For all pH values studied, as the initial heavy metal concentration was increased up to 100 mg/L, the amount of Ni adsorption increased and reached an equilibrium at 100 mg/L. In the case of copper, unlike nickel, a continuous increase in the heavy metal adsorption was observed with the increase in the initial heavy metal concentration. For both heavy metals, the highest heavy metal adsorption was obtained at a pH of 7 with an initial heavy metal concentration of 300 mg/L. The highest adsorption values for nickel and copper were 14,6 mg/g and 61,0 mg/g, respectively. Desorption of heavy metal ions were performed using 0,1 M HNO₃ and the amount of metal ions desorbed in 1 h was measured. Adsorption-desorption cycle was repeated five times using the same cryogel to investigate the reusability of the composite cryogels. Adsorption capacity of cryogel did not change significantly during the repeated adsorption-desorption operations, showing that the synthesized cryogel can repeatedly be used in the target metal adsorption process without losing its adsorption capacity.

Science Code : 91202

Key Words : Adsorption, heavy metal, *funalia trogii*, cryogel

Page Number : 73

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ceren HAKTANIR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, yorum ve önerileriyle bana araştırma olanağı sağlayan, bilgi ve anlayışıyla çalışmam için gerekli manevi desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ceren HAKTANIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kriyojellerin hazırlanması aşamasında laboratuvarındaki deneysel düzeneği kullanmamızı sağlayarak desteğini esirgemeyen Hacettepe Üniversitesi'nden Sayın Doç. Dr. Nilay BERELİ' ye katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Yüksek lisans tezimin son aşamasında SEM ve yüzey alanı analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Orkun ALP'e katkılarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Bugüne kadar beni her zaman destekleyen, hayatımın her aşamasında yanımda olan ve bu süreçte de tezime yoğunlaşmam yönünde ellerinden geleni sonuna kadar yapmaya çalışan sevgili aileme ve her zaman yanımda olan eşime sonsuz minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Su ve Su Kirliliği.....	3
2.2. Atıksular.....	3
2.2.1. Atıksular ve atıksuların genel özellikleri	3
2.2.2. Su kalite kriterleri ile atıksu standartları	4
2.3. Ağır Metaller	5
2.3.1. Ağır metallerin özellikleri.....	5
2.3.2. Ağır metaller ve çevresel önemi	6
2.4. Nikel ve Bakır Metalleri Hakkında Genel Bilgi	7
2.4.1. Nikel (Ni)	7
2.4.2. Bakır (Cu)	8
2.5. Atıksulardan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri.....	11
2.5.1. Çöktürme metodu.....	11
2.5.2. Membran filtrasyonu işlemi.....	12
2.5.3. İyon değişimi.....	13

	Sayfa
2.5.4. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)	13
2.5.5. Elektrodializ	13
2.5.6. Nötralizasyon	13
2.5.7. Adsorpsiyon	14
2.5.8. Biyosorpsiyon	19
2.6. Beyaz çürükçül mantarlar	21
2.7. Kriyojeller	22
2.7.1. Kriyojellerin uygulama alanları	25
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	29
4. MATERYAL VE METOD	37
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
4.2. Cihazlar	37
4.3. Yöntem.....	37
4.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması.....	37
4.3.2. Çalışmada kullanılan mikroorganizma (veya beyaz çürükçül mantar biyosorbent).....	38
4.3.3. PHEMA kriyojellerin hazırlanması	38
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları	39
4.4.1. Denge şişme oranı (veya şişme deneyleri).....	40
4.4.2. Yüzey morfolojisi	41
4.5. Biyosorpsiyon Deneyleri.....	41
5. SONUÇLAR.....	43
5.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları.....	43
5.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	44
5.2.1. Nikel iyonu adsorpsiyon deney sonuçları	44
5.2.2. Bakır iyonu adsorpsiyon deney sonuçları	46

	Sayfa
5.3. PHEMA ve Mantar- Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu	49
5.4. İkili Karışım Deneyleri	50
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	65
EK-1. Nikel analizi	66
EK-2. Bakır analizi	67
EK-3. İkili karışım analizi.....	68
EK-4. Birim adsorban başına adsorblanan madde miktarının hesaplanması.....	69
EK-5. 15-18 Eylül 2015 tarihleri arasında İzmir Çeşme’de düzenmiş olan uluslar arası “International Porous Powder Materials” adlı sempozyum ile ilgili kabul yazısı ve bildiri özet metni.....	70
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metallerin derişimleri	6
Çizelge 2.2. Atıksularda bulunan bazı ağır metallerin izin verilen limit derişimleri.....	6
Çizelge 2.3. Kriyojel sistemlerinin potansiyel uygulamalarına bakış.....	24

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	14
Şekil 2.2. a) Fiziksel adsorpsiyon b) Kimyasal adsorpsiyon	15
Şekil 2.3. Farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller	22
Şekil 2.4. Kriyojelin oluşumu.....	23
Şekil 2.5. a) Kriyojellerin performansını etkileyen parametrelerin şematik gösterimi b) Süpermakrogözenekli kriyojelin kompozisyonu	25
Şekil 2.6. Kan hücrelerinin kromatografik olarak kriyojel kolondan geçirilmesi	26
Şekil 2.7. Dimetil akrilamit-protein A kriyojeli (hücre kromatografisi)	26
Şekil 2.8. Kitosan-jelatin kriyojeli	27
Şekil 2.9. PHEMA'nın yapısı	27
Şekil 5.1. Nikel iyonunun değişen pH'larda derişime karşılık adsorplama miktarı	45
Şekil 5.2. Nikel iyonunun değişen pH'larda birim başına adsorplama miktarı	46
Şekil 5.3. Bakır iyonunun değişen pH'larda derişime karşılık adsorplama miktarı	47
Şekil 5.4. Bakır iyonunun değişen pH'larda birim başına adsorplama miktarı	48
Şekil 5.5. Ni ve Cu iyonunun değişen pH'lardaki birim başına adsorplama miktarı	49
Şekil 5.6. Ni ve Cu iyonunun adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü	50
Şekil 5.7. Farklı ön işlemlere tabi tutulan nikel ve bakır iyonlarının ikili metal karışımındaki birim gram başına adsorplama değerleri	51

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. a) PHEMA kriyojel SEM fotoğrafları b) Mantar kriyojel SEM fotoğrafları.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

Å	Angstrom
cm	Santimetre
g	Gram
M	Molarite
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
µmol	Mikromol

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
APS	Amonyum persülfat
BOI	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EPA	Enviromental Pollution Agency
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre
HCl	Hidroklorik asit
HEMA	Hidroksietil metakrilat
HEMA	Polihidroksimetakrilat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, insanlığın geleceğini tehdit eden, günümüzün en önemli problemlerinden biridir [1]. Son yıllarda atık sulardaki ağır metallerin kirliliğindeki dikkat çekici artış çok sayıda önemli sorunları da beraberinde getirmektedir [2]. Hızlı endüstrileşme ve dünya nüfusundaki artış, ağır metal kirliliğini artırmakta ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle gittikçe daha fazla önem arz etmektedir. Toksik ağır metaller canlı bünyesinde biyobirikime neden olmakta ve bu da çevreye, insana ve hayvanlara çok ciddi zararlar vermektedir. Madencilik, demir çelik fabrikaları, kaplama sanayi, metal işlem prosesleri, otomotiv sanayi, boya, tekstil, gübre ve petrol sanayi gibi endüstriler çevreye bol miktarda toksik ağır metal salmaktadır. Yapılan çalışmalar ağır metallerin insanlar üzerinde önemli ölçüde zararlı etkilerinin olduğunu göstermektedir. Bu ağır metaller içme sularından insanlara direkt olarak geçebildiği gibi; lağım sularından, endüstriyel atıklardan ve tarımsal faaliyetlerle bitkilere yani tüketilen besinler vasıtasıyla dolaylı olarak da insanlara geçebilmektedir. Bu yüzden içme suları ve atık sularda bulunan bu ağır metallerin uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır [3, 4].

Ağır metal içeren atıksuların gideriminde genel olarak; çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ, adsorpsiyon gibi fiziksel ve kimyasal metodlar uygulanmaktadır [5]. Bunların içerisinde adsorpsiyon işlemi; yüksek etkinliği, kolay uygulanabilmesi, düşük maliyeti ve zengin adsorban çeşitliliği nedeniyle ağır metal uzaklaştırılmasında genellikle tercih edilir [6].

Bu çalışmada, atıksularda bulunan ve zararlı etkisi olan Nikel(II) ve Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu ağır metallerin kriyojel-mantar kompozit malzemesi üretilerek biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Hazırlanan kriyojeller, denge şişme testi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca ağır metallerin giderimi için optimum koşulları belirlemek üzere sabit sıcaklıkta (25°C), pH ve derişim gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su ve Su Kirliliği

Çevre, insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde bulundukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır [7]. Çevrenin doğal yapısı ve bileşiminin bozulması, değişmesi ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesi çevre kirlenmesi olarak tanımlanabilir [8].

Su, bilinen tüm yaşam formları için gerekli olan tatsız ve kokusuz bir maddedir. Küçük miktarlarda çıplak gözle bakıldığında renksizdir. Dünya üzerinde farklı şekillerde bol miktarda bulunur. Doğada kimyasal olarak saf bir suya rastlanamaz. Suyun içerisinde daima çözünmüş veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar anorganik, organik katı veya sıvı maddeler ya da çözünmüş gazlar olabilir [7].

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi, doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [9].

Su kaynaklarından faydalanmayı olumsuz yönde etkileyip niteliğini düşürecek düzeylerde suyun içinde bulunabilen organik, anorganik, biyolojik ve radyoaktif maddeler suyun kirliliğini göstermektedir [7].

2.2. Atıksular

2.2.1. Atıksular ve atıksuların genel özellikleri

Atıksular; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular olarak tanımlanabilir [9]. Atıksuların özellikleri; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere başlıca üç kısımda incelenmektedir [10].

Fiziksel özellikler: Atıksuyun fiziksel özellikleri; suyun sıcaklığı, pH'ı, suyun kokusu ve tadı, renk ve bulanıklığı, suda bulunan toplam katı madde derişimidir. Sıcaklık ve pH, nehirlerdeki ve göllerdeki biyolojik aktiviteyi etkileyen önemli parametrelerdendir. Sıcaklık, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Ayrıca suyun yoğunluğu, vizkozitesi, yüzey gerilimi de sıcaklıkla değişim göstermektedir. Koku ve tad, suyun estetik değerini etkilemektedir. Renk ve bulanıklık, suyun ışık geçirgenliğini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler. Toplam katılar ise, suda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş katıların göstergesidir [10].

Kimyasal özellikler: Atıksuyun kimyasal özelliklerini; azotlu ve fosforlu maddeler, ağır metaller, radyoaktif maddeler, yağ ve gres, deterjanlar ve pestisitler belirlemektedir. Bunlar suyun yoğunluğunu, tadını, osmotik basıncını, iletkenliğini, tuzluluğunu ve suda yaşayan canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Kimyasal kirleticiler üç grupta toplanabilirler [10].

- a) *Değişebilenler:* Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
- b) *Bozulmadan Kalanlar:* Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı ortamda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.
- c) *Kalıcılar:* Zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, bakır, nikel, kadmiyum, krom, kurşun gibi ağır metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve yan uzun ömürlü radyoaktif maddelerdir.

Biyolojik özellikler: Atıksuyun biyolojik özelliklerini ise, patojenik bakteri ve virüsler ile atıksuda ve atıksu arıtımında etken halde bulunan halleri ve protozoalar gibi diğer mikroorganizmalar belirlemektedir [10].

2.2.2. Su kalite kriterleri ile atıksu standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak girişimlerde ilk yapılması gereken kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemedeki amaç; su ortamlarında çeşitli kirleticilerin derişimleri için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin bir

biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınırlandırmaya uygun düşecek şekilde kirlilik sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Kriterler, herhangi bir amaç için kullanılacak olan suyun o amaca uygun olup olmadığını, o suda bulunabilecek kirletici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi derişimlerde ve hangi koşullar altında ne tür zararların meydana gelebileceğini belirleyen bilgilerdir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir. Standartlar ise, kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak suyun özelliklerinin detaylı tanımıdır [9].

2.3. Ağır Metaller

2.3.1. Ağır metallerin özellikleri

Sulardaki anorganik kirlenmenin en önemli kaynağını ağır metaller oluşturur. Ağır metaller atom ağırlığı 63,5 ile 200,6 arasında değişen, elementler tablosunda, bakırla civa arasında yer alan, özgül ağırlıkları $4,0 \text{ g/cm}^3$ 'den büyük olan elementlerdir. Bazı metaller canlılar için önemli olmalarına rağmen belirli bir derişimden sonra canlı bünyesinde birikip toksik etki oluşturmaktadır. Metaller sularda serbest iyonlar, organik ve inorganik bileşikleri ve partikül maddelere adsorbe olmuş şekilde bulunurlar [11]. Adsorbe olarak çöken (sediment) ağır metal iyon ve bileşiklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal olaylarla tekrar değişik yükseltgenme basamaklarına sahip iyonik formlara dönüşerek toksik etki de yapabilmektedirler [12].

Ağır metallerin ve bileşiklerinin üretimi, kullanımı esnasında oluşan atıksular yüksek derişimde toksik ağır metal ve bileşiklerini içerir. Bu toksik ağır metaller; bakır, kurşun, krom, çinko, kadmiyum, kobalt, arsenik ve civa'dır [11].

Amerika Çevre Koruma Birimi, EPA "Environmental Protection Agency" tarafından belirlenmiş olan atıksularda çok bulunan bazı ağır metallerin derişimleri ve izin verilen limit derişimleri Çizelge 2.1 ve 2.2'de verilmiştir [13].

Çizelge 2.1. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metallerin derişimleri [13]

Metal Adı	Derişim (µg/L)
Arsenik (As)	50
Kadmiyum (Cd)	1,8-8
Krom (Cr)	10,8-15,24
Bakır (Cu)	2,9-9,2
Kurşun (Pb)	5,8-34
Cıva (Hg)	0,012-0,025
Nikel (Ni)	7,1-56
Selenyum (Se)	5-71
Gümüş (Ag)	0,1
Çinko (Zn)	76,6-180

Çizelge 2.2. Atıksularda bulunan bazı ağır metallerin izin verilen limit derişimleri [13]

Metal Adı	Derişim (µg/L)
Arsenik (As)	20
Kadmiyum (Cd)	10
Krom (Cr)	50
Bakır (Cu)	250
Kurşun (Pb)	6
Cıva (Hg)	2
Nikel (Ni)	200
Selenyum (Se)	5
Gümüş (Ag)	5
Çinko (Zn)	1000

2.3.2. Ağır metaller ve çevresel önemi

Ağır metal kirliliği içeren atıksular, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme ve arıtmada etken mikroorganizmaları dahi öldürebilen özellikte inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe sebep olan kurşun, krom, cıva, kadmiyum, bakır, demir, nikel, çinko gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları; deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir [10].

İnorganik maddeler, vücutta karaciğer ve böbrekte birikme eğilimi göstermektedirler. Baryum, sularda 1 mg/L sınırını aşarsa canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olmaktadır. Bakırın düşük miktarları sağlığa zararlı değildir. Ancak içme suyunda istenmeyen tat oluşturur. Aşırı bakır birikimi ise karaciğerde tahribata sebep olmaktadır. Krom kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. İnsan vücudunda ise akciğerlerde birikerek kansere sebep olmaktadır. Kurşun; hava, su, toprak yolu ile solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemi etkiler, böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünülmektedir [10].

2.4. Nikel ve Bakır Metalleri Hakkında Genel Bilgi

2.4.1. Nikel (Ni)

Atom no: 28

Atom ağırlığı: 58,69 gr/mol

Erime noktası: 1455 °C

Kaynama noktası: 2913 °C

Elektronegatiflik: 1,91

İyonik yarıçap: 69 pm (pikometre)

Elektron dizilişi: (Ar) 3d⁸ 4s²

Oksidasyon basamağı: 2, 3

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur [10].

Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Çıkartıldığı maden ocaklarında başka madenlerle karışık haldedir. Sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinden bozulmaz. Bu özelliği nedeniyle nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elementtir. Bu alaşımların bazılarında yüksek oranda nikel bulunur (ferronikel, nikrom). Bunlar az genleşir, yüksek sıcaklıklara dayanır ve deniz suyundan etkilenmezler. Bazı alaşımlar da çelik esasına dayanır. Nikel-kromlu çelikler, hiç

oksitlenmediklerinden, sanayide pek çok yerde kullanılır. Birçok sanayi dalında, bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikelle kaplanır [14].

Nikel elementsel halde insana zarar vermeyen fakat sıcak karbonmonoksitle tepkime verince toksik etki oluşturan eser elementlerdendir. Canlı organizmalar için gerekli bir element olan nikel'in, insan vücudundaki miktarı ortalama 10 mg'ın altındadır. Genellikle akciğer, böbrek, karaciğer ve bağırsaklarda bulunur. Akciğerdeki derişimi yaşla artar. Nikel insanlara en fazla hava, gıda ve sigara yoluyla bulaşır. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu tahrişi, tahribatı oluşur. Deri absorpsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Aşırı miktarda nikel ve bileşiklerinin olduğu rafineriler ile işleme ünitelerindeki havayı teneffüs edenlerde astımın yanı sıra, burun ve gırtlak kanserleri görülür [15].

Nikel'in kullanım alanları

Nikel cevheri, başlıca paslanmaz ve alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda, elektro kaplamada kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayinde, elektrikli aletlerde, petrol sanayinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır. Cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanım alanı bulan nikel, bozuk para üretiminde ve dekoratif gümüş yerine de kullanılmaktadır [10].

2.4.2. Bakır (Cu)

Atom no: 29

Atom ağırlığı: 63,55 gr/mol

Erime noktası: 1084 °C

Kaynama noktası: 2562 °C

Elektronegatiflik: 1,9

İyonik yarıçap: 73 pm (pikometre)

Elektron dizilişi: (Ar) 3d¹⁰ 4s¹

Oksidasyon basamağı: 1,2

Bakır 1B geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlanıldığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediğı tahmin edilmektedir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriğı diğeri bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması [7].

Bakır, çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğın pek çok kaynağı mevcuttur. Bu elementin proseslerde veya paketlemelerde kullanılması, ürünleri kirlitebilir. Bakırın düşük derişimleri sudaki organizmalar ve insan hayatı için toksik etki oluşturmaktadır [16].

Bakır doğal birçok ürünün içinde bulunmaktadır. Bakırca zengin olan yiyecekler; deniz ürünleri, kabuklu yiyecekler, badem, ceviz, fındık, susam, ay çekirdeğı, Antep fıstığı, tahıllar, maya içeren yiyecekler, jelatinli yiyecekler, mısır yağı, margarin, mantar ve kakaodur. Uzun süre yüksek bakıra maruz kalındığında stres, sinirlilik durumu, eklem ve kas ağrıları, depresyon, zihinsel yorgunluk, hafıza zayıflaması, konsantrasyon eksikliği gibi belirtiler ortaya çıkmaktadır. EPA'ya göre içme sularında 1,3 mgL⁻¹'den fazla olmaması önerilir [14].

Çevredeki bakır kirliliğı kaynaklarının; şebeke suyu boruları, araba mezarlıkları, soğutma suyu deşarjları, bakır içeren pestisitler, otomobil, kamyon, otobüs-tır gibi vasıtaların fren balataları, metal kaplama-işleme endüstrisi, rafineriler, dam-çatı malzemeleri ve maden eritme işlemleri olduğu bilinmektedir [17]. Maden işletmelerinde elde edilen cevherin saflaştırılması işleminden geriye kalan atık sular yüksek miktarda bakır içermektedir. Arıtılmadan neirlere ve göllere taşınan atık sular kirliliğe neden olmaktadır. Bakır minerallerinin çözünürlükleri düşük olduğundan sulardaki bakırın çok az bir kısmı doğal kökenlidir [18].

Bakır doğadaki canlılar için gerekli bir element olmakla beraber belirli miktarların üzerinde toksik etki yapmaktadır. Tatlı sulardaki canlıların korunması açısından

maksimum kabul edilebilir derişim 0,005 mg/L önerilmiştir. İçme sularında bakır derişiminin 1 mg/L 'den az olması önerilmektedir. Yetişkin bir insanda vücuttaki bakır içeriğı yaklaşık olarak 1 mg/kg'dır. Kandaki bakır yoğunluğu ise 1 mg/L'dir. Bakır'ın sulu ortamlardaki toksik etkisi suyun fiziksel ve kimyasal parametrelerine (pH, sertlik, sıcaklık v.b.) göre değışim göstermektedir. Bakır miktarı belirli seviyenin üzerine çıktığında sindirim sistemine, böbrek ve karaciğer gibi organlara zarar vermekte ve fonksiyonlarında zayıflamalara neden olmaktadır [15].

Bakır'ın kullanım alanları

Bakırın başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir [7].

- Bilgisayarlar: Bakır bilgisayarlar için vazgeçilmezlerdendir.
- Elektrik devreleri: Elektrik tesisatlarında ucuzluğu ve iyi iletkenliğı nedeniyle tercih edilir.
- Madeni paralarda,
- İnşaat malzemelerinde,
- Kaplama sektöründe,
- Sağlık: Bazı bakır izotopları tıp alanında ilaç yapımında kullanılmaktadır.

Ağır metal kirliliğı içeren atıksu kaynakları başlıca üç grupta toplanmaktadır [10].

Maden endüstrisi

Kömür ve diğ er maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için, madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları yüksek derişimlerde kalsiyum, magnezyum, demir ve düşük derişimlerde alüminyum, mangan ve diğ er ağır metal iyonlarını içermektedir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, nikel, uranyum gibi madenleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılmakta ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içermektedir.

Metal endüstrisi

Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrileri, metal kaplama, metal işleme gibi endüstrilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde fazla miktarda su kullanılmakta ve bu endüstrilerin atıksuları da bu metal iyonlarını içermektedir.

Sanayi tesisleri

Sanayi tesisleri atıksuları, en fazla ağır metal kirliliği ve zehirliliği içeren atıksulardır. Otomotiv fabrikaları, elektrik, elektronik, mutfak ve ev eşyaları üreten sanayi tesisleri, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrilerinin atıksuları bu gruba girmektedir.

2.5. Atıksulardan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı, genelde işletmenin kapasitesine, atıksu debisi ve karakteristiklerine, prosese, arıtma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlıdır [19, 20]. Toksik kirleticileri su ve atıksulardan uzaklaştırmada kullanılan birçok proses bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal proses, adsorpsiyon, çökeltme, ters osmoz ve nötralizasyondur [7].

2.5.1. Çöktürme metodu

Endüstriyel uygulamalarda, kimyasal çöktürme en yaygın kullanılan metodlardan biridir. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlüklerinin çok düşük olmasından yararlanılarak atık suya ilave işlemiyle çökeltme meydana gelmesi sağlanır. Kısaca ağır metallerin çözünürlükleri güç olan tuzlarının oluşmasını sağlar. Sözü edilen bu proses genellikle pahalıdır ve insan sağlığını tehdit eden yan ürünler oluşturabilir [21].

Çöktürmede, başlıca indirgeme-çökeltme, yükseltgeme-çökeltme ve nötralizasyon-çökeltme yöntemleri kullanılmaktadır [19, 20].

a) İndirgeme-Çökeltme Yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilan bir bileşik şekline indirgendikten sonra nötrale edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve

istenilen metal ortamdan ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılmaktadır.

b) Yükseltgeme-Çökeltme Yöntemi: Bu yöntemle indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır: Bu basamaklar havalandırma, sedimentasyon ve filtrasyondur. Atıksu, havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra bir filtre ile yükseltgenmiş metal sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından bu prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılmaktadır.

c) Nötralizasyon-Çökeltme Yöntemi: Bakır, çinko, nikel, demir, krom gibi ağır metal içeren atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak ortam nötralize edilir. Metaller, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır.

2.5.2. Membran filitrasyonu işlemi

Yarı geçirgen bir membrana güç uygulanarak maddeleri sudan ayırma işlemidir. Membran filtrasyonu günümüzde sudan tuzu ayırmanın yanında partikülleri, renk ve kokuya neden olan, tadı etkileyen organik materyalleri, bakteri vb mikroorganizmaları da temizleme amacıyla giderek daha çok tercih edilmektedir [7].

Membranlar, delik çapları çok küçük olan ince zarlardır ve basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünülebilir. Membranın fonksiyonunu yerine getirmesini sağlayan etmenler; derişim, basınç, sıcaklık ve gerilim farkıdır. Bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazandığına göre proses değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren prosesler osmoz, çözünebilen maddenin membrandan geçmesini sağlayan prosesler ise diyaliz olarak adlandırılır. İçme suyu arıtımında ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializ, atık su arıtımında ise bu proseslerin tamamı sınırlı da olsa kullanılmaktadır. Son yıllarda bu yöntemin kullanımı da artmaktadır [7].

2.5.3. İyon değişimi

Metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinden tutunarak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirilmesi ilkesine dayanır [22]. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek maliyetli olması ve sadece belirli iyonları uzaklaştırmasıdır [14].

2.5.4. Hiperfiltrasyon (Ters osmoz)

Atık suyun, yarı geçirgen bir membrandan, yüksek basınç altında geçirilmeye zorlanması sırasında, suyun seyreltik çözelti kısmına geçmesi ve çözünmüş haldeki kirleticilerin membranda alıkonması prensibi ile çalışan bir yöntemdir. Ters osmoz birimleri, birbirlerine seri ya da paralel bağlanarak işletilebilir. Kullanılan membranlar iyon ve kolloidler sıvı ortamdan ayırabilir. Bütün ağır metaller için uygulanabilen bir yöntemdir [23-26]. Bahsedilen bu geleneksel arıtma yöntemlerinin, giderim etkinliği düşüktür, pahalı cihaz, malzeme, kimyasal ya da enerji gereksinimleri vardır ve toksik madde içeren atık çamurların oluşumuna sebep olabilirler [26]. Bu yöntemlerin ekonomik olması için, akımın ve metal derişiminin yüksek olması gerekir [27].

2.5.5. Elektrodializ

Yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanarak çözeltinin iyonik komponentlerinin ayrılmasına dayanan bir prosestir. Bu proseste, iyonik bileşikler (ağır metaller) yarı geçirgen iyon seçici bir membran kullanılarak ayrılır. İki elektrot arasına bir elektriksel potansiyelin uygulanması nispeten elektrotlara doğru anyon ve katyonların göç etmesine neden olur. Fakat bu yöntemin dezavantajı pahalı bir proses olmasıdır. Aynı zamanda proseste oluşan metal hidroksitleri membranı tıkalayabilir [14].

2.5.6. Nötralizasyon

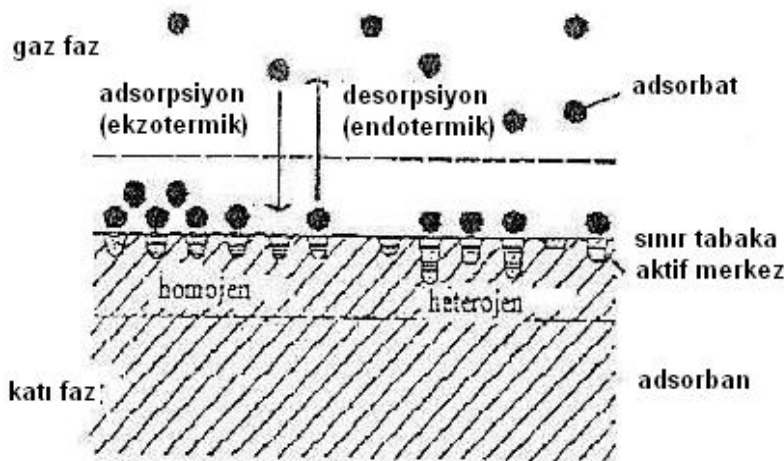
Suyun pH'ının ayarlanması işlemidir. Atıksuyun pH'ının ayarlanması çeşitli nedenlerden dolayı gerekebilir. Bunlar arasında atıksuyun alıcı ortama veya kanalizasyon deşarjından önce deşarj standartlarını sağlamak üzere pH'ının nötr hale getirilmesi, arıtma

düzenlerinde biyolojik arıtmaya girişten önce pH ayarlanması, kimyasal çöktürme yönteminde uygun pH sağlamak için ayar yapılması sayılabilir. Nötralizasyon işleminin dizaynı nötralizasyon veya pH ayarlamasına bağlı olarak yapılır. Ancak pH değişimi yönünden her dizayn için önemli olan husus pH'nın değişim karakteristiğidir [7].

2.5.7. Adsorpsiyon

Bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. İki faz arasındaki düzleme yüzey yada ara yüzey denir. Adsorpsiyon olayında ara yüzeyde tutulan maddeye adsorbant (adsorplanan), bu yüzeye sahip faza adsorban (adsorplayıcı) denir. Sıvı – Gaz, Sıvı – Sıvı, Katı – Sıvı, Katı – Katı, Katı –Gaz ara yüzeylerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar bu ara yüzeyleri oluşturan yığın fazların içindikilerden oldukça farklıdır. Doymamış kuvvetler nedeniyle ara yüzeylerdeki atom, iyon yada moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunması olan adsorpsiyon bu nedenle ortaya çıkmaktadır [7].

Adsorbantın, adsorpsiyon gerçekleştirmiş yüzeyden başka bir faza alınması/geçmesi adsorpsiyonun tersi bir süreç olan desorpsiyon olarak adlandırılır. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri Şekil 2.1.'de şematik olarak özetlenmiştir [28].



Şekil 2.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri [28]

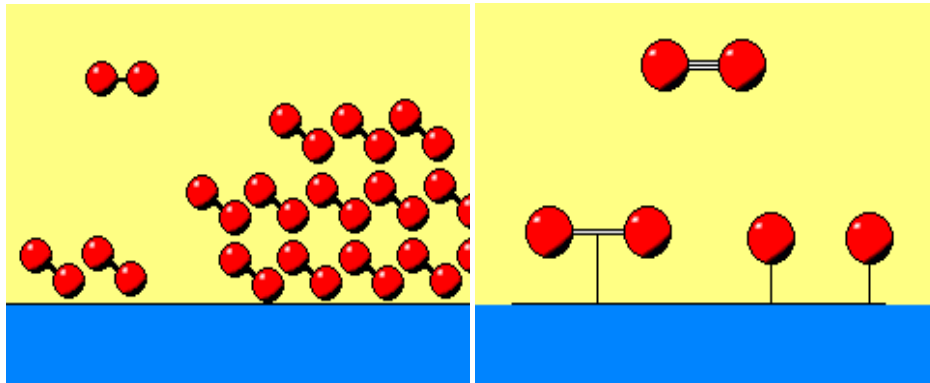
Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorbant olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda en yaygın kullanılan ve etkin bir adsorbant olan aktif karbonun pahalı olduğu, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbantlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin, çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmektedir. Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından bu özelliklere sahip çok sayıda materyal adsorbant olarak denenmiş ve halen denenmektedir [29].

Adsorpsiyon türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır [10].

Fiziksel Adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklindeki adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. Gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyine tutunması çok tabakalı olarak meydana gelmektedir [10].

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyon Şekil 2.2.a'da gösterilmiştir. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf ve rejenerasyon kolaydır [30].



Şekil 2.2. a) Fiziksel adsorpsiyon b) Kimyasal adsorpsiyon

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olmayan fiziksel adsorpsiyon, tersinir bir olaydır; yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra desorpsiyonda meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı azalır [10].

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında, tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir. Adsorplayan-adsorplanan ikilisinin türüne bağlı olan kimyasal adsorpsiyon, tersinmez bir olaydır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır [10].

Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz yada sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve rejenerasyon olanağı zordur. Kimyasal adsorpsiyon Şekil 2.2.b’de gösterilmiştir [30].

İyonik Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbantların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilir [31].

Adsorpsiyona etki eden faktörler

Çözeltinin pH değeri: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH’ından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir [31].

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle

fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir [32].

Adsorbantın yüzey alanı: Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığı söylenebilir. Burada da adsorbantın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorblanan madde ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla adsorbantın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon da artar [32].

Adsorbantın gözenek büyüklüğü: Adsorpsiyondaki temel mantık adsorblanan maddeyi, adsorbant üzerine almaktır. Adsorbantın gözenek büyüklüğünün artması demek adsorblanan maddenin moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir [32].

Adsorblanan maddenin çözünürlüğü: Bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa, adsorplanan maddeyi çözeltiden ayırmak zorlaşacağından (Lundelius kuralı) adsorpsiyon o kadar düşük olur [32]. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasındaki ters ilişki “Lundelius kuralı”dır [31].

Adsorblanan maddenin molekül büyüklüğü: Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrollü bir süreçte, adsorpsiyon adsorbatın molekül kütlesi küçüldüğü oranda artan hızda gerçekleşir [32].

Adsorblanan maddenin iyon yükü: Yükü adsorpsiyon yüzey yükü ile aynı olan iyonların adsorplanma miktarı elektrostatik etkileşim nedeniyle iyon yükü artıkça azalır [32].

Yüzey gerilimi: Adsorpsiyon, yüzey tepkimeleri ve bunlarla ilgili kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimi azaltılabileceği ölçüde bu tip kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey geriliminin azaltılmasıyla adsorpsiyon genişlemiş olacaktır. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerde diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır [32].

Basınç: Gazların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon miktarı artan basınçla doğru orantılı olarak artar. Çözeltilerden adsorpsiyonda da gazlardaki kadar etkin olmamasına karşın aynı kural geçerlidir [32].

Karıştırma hızı: Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorbant etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci arttıracaktır (sürekli sistem). İyi karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikler (kesikli sistem) [7].

Adsorblanan maddenin diğer özellikleri: Adsorblanan maddenin hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Buna ek olarak, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler [32].

Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [33].

- 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- 2) İnsektisit, pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- 3) Küçük miktarda zehirli bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- 5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- 6) Nitro ve klorlu bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- 7) Klor ihtiyacının azaltılması,
- 8) Klor giderme amacı ile kullanılır.

Metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilmesi üzerine farklı teknolojiler geliştirmek günümüzde önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu konuda geliştirilen yöntemlerden biri de biyosorpsiyon yöntemidir [14].

2.5.8. Biyosorpsiyon

Biyokütleler ile (Fungus, bakteri, alg vb.) yapılan adsorpsiyon işlemine *biyosorpsiyon* denir. Alg, mantar, bakteri ve mayalar gibi kolay elde edilebilir mikroorganizmaların, yüksek verimle seyreltik zltilerden ağıır metalleri bağıılayabildikleri rapor edilmiştir [34]. Biyosorpsiyon aslında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, mikro çökelme vb. gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir. Fizikokimyasal bir olay olduğu için tersinir bir reaksiyondur ve yaşamayan biyokütlelerde bile meydana gelir. Biyokütle karboksilik, fosfat ve amino grupları gibi belirli asidik grupları içeren çeşitli biyopolimerlerin bir araya gelmiş şeklidir. Bundan dolayı, biyosorpsiyon metal iyonlarının biyokütle üzerindeki asidik sitelere bağıılanma reaksiyonları olarak açıklanabilir. Biyokütlelerin güçlü metal bağıılama yeteneği toksik ağıır metallerle kirletilmiş çevreyi temizlemede ve atık suların iyileştirilmesinde çok büyük ilgi çekmektedir [14].

Biyosorpsiyonda adsorbant olarak kullanılan malzemeye biyosorbent denmektedir. Bu amaçla kullanılan mikroorganizmalar; bakteriler, alger, maya hücreleri ve mantarlardır. Biyosorpsiyon canlı ya da l biyosorbentlerle olabilmektedir. Cansız biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları oldukça fazladır. Canlı hücrelerle çalışıldığında, yüksek kirletici derişimleri sonucu ortaya çıkan aşırı kirletici birikimi, canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurur. Cansız hücrelerde ise böyle bir sorun olmamaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin sürekli besin ihtiyaçları vardır [35].

Biyosorpsiyon yöntemiyle atık sulardaki ağıır metal iyonlarının adsorplanarak arıtımı mümkün olduğu gibi, uranyum, toryum gibi radyoaktif elementlerin arıtımı ve değerli metallerin işlendiği proseslerin atıksularına karışan altın, gümüş gibi metallerin geri kazanımında mümkün olmaktadır [36].

Biyosorpsiyonu etkileyen faktörler

Ağır metallerin mikroorganizma biyosorpsiyonunu birçok faktör etkilemektedir [10]. Bu faktörler;

- Mikroorganizmanın yüzey özellikleri,
- Film difüzyonu,
- Film kalınlığı,
- Çözeltinin sıcaklığı,
- pH,
- Başlangıç metal iyon derişimi,
- Karıştırma hızı,
- Mikroorganizma derişimi gibi parametreleri içerir.

Biyosorpsiyon olayında özellikle pH kritik bir parametredir [10]. Çözeltinin pH değeri hem kation hem de anyon biyosorpsiyonunda büyük önem taşımaktadır. Optimum pH değeri anyon biyosorpsiyonunda kation biyosorpsiyonunun tersidir. Kation biyosorpsiyonunda artan pH>4,5 tercih edilirken, anyon biyosorpsiyonunda daha düşük bir pH aralığı (1,5-4) tercih edilir [37].

Biyosorpsiyonun en önemli avantajlarını şöyle sıralayabiliriz. Biyosorbentler kolay elde edilebilir. Eğer uygun bir laboratuvar varsa, gerekli kimyasallar ve cihazlar olduktan sonra biyokütleleri üretmek oldukça kolaydır. Biyosorbentler sınırsız sayıdadır ve elde edilmesi çok ucuzdur. Kullanılan biyokütleler tekrar rejenere edilerek değerlendirilebilir. Proses sonunda kalan atıklar zararsızdır ve kolayca yok edilebilir. Proses sonunda arta kalan biyosorbentler kolayca çevreye zararlı olmayacak şekilde yok edilebilir. Biyosorbentler

organik yapıda maddeler oldukları için doğaya fazla zarar vermeyecektir. Biyosorpsiyon yöntemi ekonomik oluşu ve ağır metal içeriği çok seyreltik olan sulardan bile verimli metal giderilme kapasitesinden dolayı avantajlı bir yöntemdir [14]. Ayrıca, atık sulardaki ağır metal derişimlerini çok düşük seviyelere indirgemekte ve bol miktarda kolayca üretilebilen, ekonomik biyosorbent materyallerini kullanabilmektedir. Bu biyosorbentler metal iyonlarının giderilmesinde yüksek seçiciliğe sahiptirler. Ayrıca bu yöntem ile çok seyreltik sulardan bile kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Bütün bunların

yanında yöntemin yerinde uygulanabilen bir yöntem olması, çok özel dizaynlar ve endüstriyel işlemler gerektirmemesi ve birçok sistemle ekonomik bir şekilde birleştirilebilmesi biyosorpsiyon yönteminin diğer avantajlarından [38].

Bitkisel malzemeler (örneğin ağaç kabukları, meyve kabukları, tohum örtüleri, yaprak ve diğer bitkisel dokular), hayvansal malzemeler (süngerler, yumuşakçaların kabukları, kemik tozu vs.), bakteriler, algler, maya hücreleri ve mantarlar yaygın olarak kullanılan biyosorbentlerdendir [39, 40]. Bu çalışmada, biyosorbent olarak beyaz çürükçül mantarlardan *Funalia trogii* ile çalışılmıştır.

2.6. Beyaz çürükçül mantarlar

Ahşabın ya da ağaçların üzerinde beyaz çürüklere neden olan beyaz çürükçül mantarlar, Basidiomycetes sınıfına dahildirler [41]. Yüksek enzim sentezleme yeteneğine sahip olup doğada karbon döngüsünde önemli bir rol oynamaktadırlar [42].

Beyaz çürükçül mantarlar tekstil boyaları, aromatik bileşikler ve özellikle lignin gibi diğer mikroorganizmalar tarafından zor parçalanabilen bileşikler salgıladıkları ekstraselüler enzimler ile parçalayabilirler [43, 44]. Lakkaz, Mn-peroksidaz (MnP), lignin peroksidaz (Lip) ve Nikotinamid Adenin Dinükleotid (NADH) peroksidaz (NADH peroksidaz) gibi salgıladıkları enzimlerden dolayı biyoteknolojik çalışmalarda kullanılmaktadırlar. Bu çalışmalarda kullanılan mikroorganizmalara *Trametes versicolor* başta olmak üzere, *Phanerochate chrysosporium* *Funalia trogii*, *Pleurotus eryngii*, *Pleurotus ostreatus* ve *Pleurotus sajor-caju* örnek olarak gösterilebilir [45].

Beyaz çürükçül mantarlar, ekonomik olması, kolay bulunabilmesi, kurutulduğunda sert bir yapı göstermesi, asidik ve bazik koşullarda kimyasal stabiliteye sahip olmaları sebebiyle biyosorpsiyon çalışmalarında tercih edilmektedirler [46, 47].

Beyaz çürükçül mantarların kullanıldığı pek çok biyoteknolojik çalışma vardır. Bunlardan bazıları;

1. Enzim üretiminde kullanımı [48].
2. Ağır metallerin biyolojik adsorpsiyonunda kullanımı [49, 50].
3. Boyar maddelerin ve tekstil fabrikası atıksularının renginin gideriminde kullanımı

[51, 52].

4. Kağıt ve kağıt hamuru üreten endüstrilerde ligninin parçalanmasında kullanımı [53].
5. Zeytinyağı fabrikası atıksuyunun arıtımında, renginin gideriminde kullanımı [54, 55].
6. Mikrobiyal protein kaynağı olarak kullanımı [56].
7. Hormon üretiminde kullanımı [57].
8. Pestisid ve herbisid 'lerin biyolojik yıkımında kullanımı [58].
9. Kağıt, tekstil ve petrokimya endüstrilerinden alıcı ortama bırakılan endüstriyel atıkların toksisitesinin azaltılmasında kullanımı [59].
10. Anti-kanser ilaçlarının üretiminde katalizör olarak kullanımı [59].
11. Nanobiyoteknoloji alanında biosensor olarak kullanımı [60].

2.7. Kriyojeller

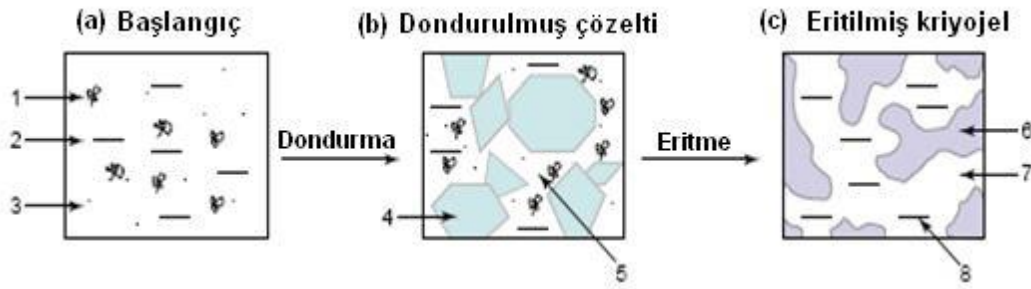
Kriyojeller, kısmen donmuş monomer veya polimer çözeltileri kullanılarak hazırlanan jel matrisleridir. Genel olarak kriyojeller birbirine bağlı makrogözeneklere (veya süpermakrogözeneklere) sahiptir. Bu özellikleri kriyojellerin nano-mikro ölçek aralığında herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanımına olanak sağlamaktadır. Kriyojeller, düşük veya yüksek molekül ağırlığına sahip monomer çözeltilerinin donma noktalarının altında gerçekleştirilen kriyojenik uygulama yöntemi ile hazırlanmaktadır. İlk olarak 1960'lı yıllarda rapor edilmiş ve biyoteknoloji potansiyelleri ise yeni keşfedilmiştir [61].

Kriyojeller kovalent (çapraz bağlı), iyonik veya non-kovalent (fiziksel) yöntemler gibi herhangi bir kimyasal yolla hazırlanabilir ve silindir, süngerimsi yapı, blok, granül ya da disk gibi istenilen herhangi bir formda şekillendirilebilirler [62]. Şekil 2.3.'de farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller görülmektedir.



Şekil 2.3. Farklı formlarda hazırlanmış kriyojeller

Kriyojeller, polimerik çözeltilerin dondurulmasıyla oluşturulan jel matrikslerdir (Şekil 2.4). Bu yapılar kısmen donmuş ortamda monomerlerin radikalik polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Kısmen donmuş ortamda oluşan buz kristalleri gözenek oluşturucu olarak rol almakta ve bu ortamda monomerler ve başlatıcı çözülmüş olarak küçük bir kısmı oluşturmaktadır. Sistem donmuş bir buz kütesine benzemekle birlikte polimerizasyon işlemi donmamış kısımda etkin olarak gerçekleşmektedir. Eridikten sonra sürekli jel (kriyojel; Yunanca krios (kryos) buz anlamına gelen) oluşmaktadır. Meydana gelen süpermakrogözenekli kriyojeller, gözenek boyutları 5-100 μm arasında değişen birbirine bağlı gözenek ağı içermektedir. Bağlantılı gözenek yapısı nedeniyle çok düşük akış direnci göstermektedir. Geniş, bağlı gözenekler kriyojellere özgün süngersi yapı özelliği kazandırmaktadır [61].



Şekil 2.4. Kriyojelin oluşumu

- 1: çözeltideki makromoleküller;
- 2: çözücü;
- 3: düşük molekül ağırlıklı çözünen moleküller;
- 4: donmuş çözücünün poli kristalleri;
- 5: donmamış sıvı mikrofaz;
- 6: kriyojelin polimerik iskeleti;
- 7: makrogözenekler;
- 8: çözücü [61].

Kriyojeller geniş gözenekli yapıları sayesinde düşük basınç düşmesine neden olmakta ve yüksek viskoziteye sahip ortamlarda karşılaşılan (atık sularda olduğu gibi) çalışma problemini ortadan kaldırmaktadır. Bütün bu avantajlarına karşın jel matriksinde geniş gözeneklerin varlığı ve dolayısıyla düşük yüzey alanı nedeniyle kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Biyoayırma işlemlerinde süpermakrogözenekli kriyojelin bağlama

kapasitesini artırmak büyük öneme sahiptir. Bu amaçla süpermakrogözenekli sürekli kriyojel kolona nano-mikro, manyetik veya manyetik olmayan partiküllerin gömülmesi etkili yaklaşımlardan birisidir [63-66].

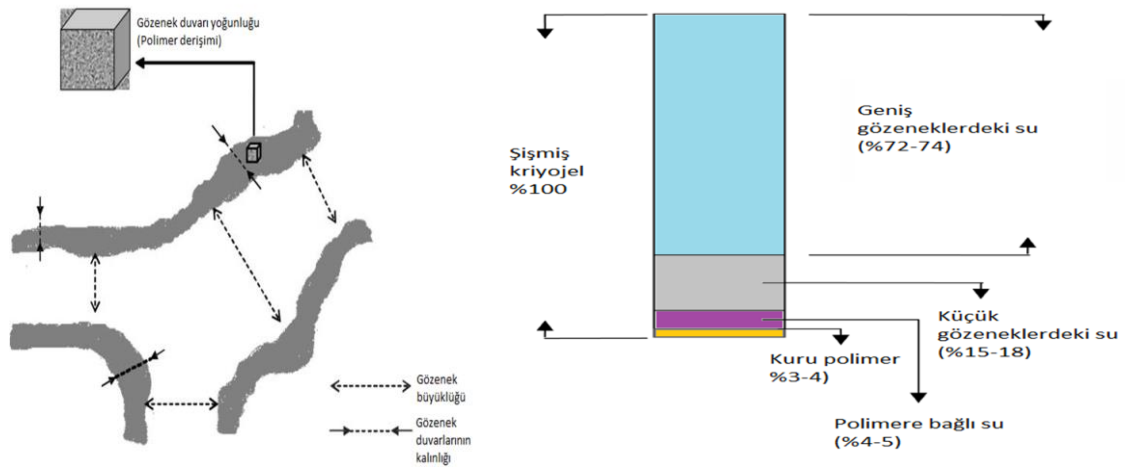
Kriyojellerin diğer özelliği, yüksek esnekliği ve süngersi morfolojisidir. Kriyojeller bu özellikleriyle, yüksek ve düşük molekül ağırlıklı öncüllerle hazırlanan ve sulu ortamda serbest radikal polimerizasyon ile negatif sıcaklıkta üretilir [67]. Kriyojellerin süngersi yapıları poliakrilamid (pAAM), polihidroksimetakrilat (pHEMA), polietilenglikol (PEG), dekstranmetakrilat, polivinilalkol (PVA) temeline dayanır (Çizelge 2.3) [68].

Çizelge 2.3. Kriyojel sistemlerinin potansiyel uygulamalarına bakış

Monomer/Polimer Öncülleri	Gösterim	Gözenek Boyutu(μm)	Morfoloji	Kullanım İşlemleri
Akrilamid	pAAM	1-200	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi, hücre kültürü için kalıplar
Akrilamid	Aşı-pAAM	1-100	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi
Dimetilakrilamid	pDMAA	1-120	Süngerimsi ve elastik	Küçük parçacık içeren sıvıların kromatografisi, hücre kültürü için kalıplar
Polivinilalkol	m-PVA	1-80	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için bozulmayan veya monolitik kromatografi ortamı için kalıplar
Polivinilalkol	b-PVA	0.1-1	Elastik	Mekanik olarak kafesleme yoluyla hücrenin immobilizasyonu. Enzimlerin kimyasal olarak immobilizasyonu
Hidroksietilmetakrilat	HEMA	1-200	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
Dekstran metakrilat	Dex-MA	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
HidroksietilmetakrilatL L-asetat-Dekstran	HEMA-LLA-D	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için bozulabilen kalıplar
Dekstran Agaroz	Ags-MG	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
Polietilenglikol	PEG	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar
N-izopropil akrilamid	NIPAAM	1-100	Süngerimsi ve elastik	Hücre kültürü için kalıplar

Gözenek büyüklüğü, gözenek duvarlarının kalınlığı ve gözenek duvarlarının yoğunluğu kriyojellerin performansını etkileyen parametrelerdendir. Gözenek büyüklüğü akış direncini etkiler. Gözenek duvarlarının kalınlığı ve yoğunluğu ise kriyojellerin makroskobik mekanik özelliklerini belirler (Şekil 2.5.a) [67].

Kromatografik bir malzemenin gözenek hacmi çok önemlidir. Tamamen su ile şişmiş haldeki bir kriyojelin toplam ağırlığının ortalama olarak yalnızca % 3-4'ü kuru polimer ağırlığıdır. Ağırlığın % 4-5'i polimere bağlı sudan oluşur. Böylece geriye kalan kriyojel ağırlığının % 90'ını gözeneklerdeki su oluşturur. Kriyojellerin elastikiyeti sayesinde geniş gözeneklerdeki suyun % 70'i mekanik olarak sıkıştırılarak yapıdan uzaklaştırılabilir. Bu durum, kriyojel hacminin büyük bir kısmının birbiri ile bağlantılı gözeneklerden oluştuğunu gösterir (Şekil 2.5.b) [69].

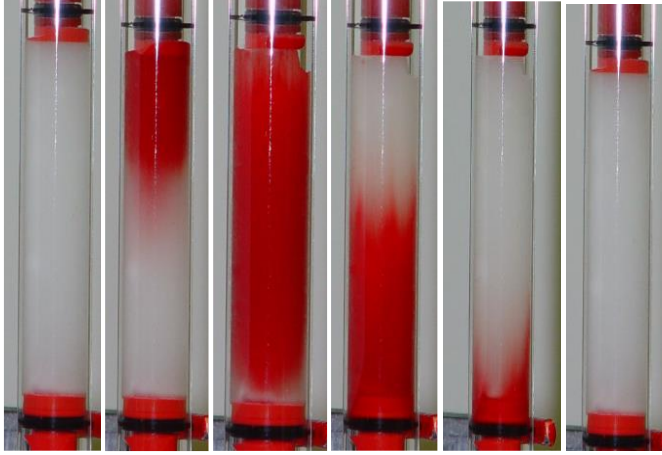


Şekil 2.5. a) Kriyojellerin performansını etkileyen parametrelerin şematik gösterimi [67]
b) Süpermakrogözenekli kriyojelin kompozisyonu [69]

2.7.1. Kriyojellerin uygulama alanları

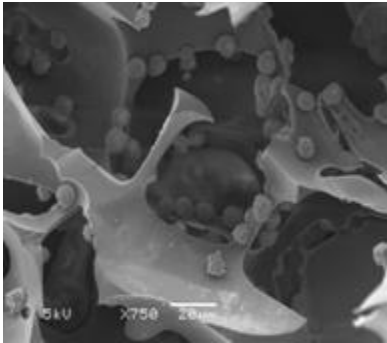
Makrogözenekli kriyojeller biyomedikal, biyoteknoloji ve eczacılık alanlarında oldukça fazla ilgi görmektedir [70, 71]. Kriyojellerin gözenek boyutları 10-200 μm aralığında değişim göstermektedir. Bu özellikleri onların biyolojik makromoleküllerle çalışılırken herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanımına olanak sağlamaktadır. Kriyojeller hücre organellerinin, virüslerin, plazmidlerin, mikroorganizmaların ve memeli hücrelerinin ayrılmasında kullanılabilir [72-74].

Sahip oldukları eşsiz yapısıyla kan hücrelerinin ayırımında afinite matriksi olarak, memeli hücrelerinin kültür ortamı olarak, doku mühendisliğinde ve günlük hayatta filtre ve membran olarak kullanımlarıyla karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca kromatografik alanda kolon dolgu maddesi olarak kullanıldıklarında kolonda geri basınç oluşturmadıklarından verimli ayırımlar elde etmede kromatografi malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Kan hücrelerinin ayırımında afinite matriksi olarak kullanımlarına bakıldığında; dimetil akrilamit, N-izopropil akrilamitten sentezlenen kriyojellere protein-A, antibody yada metal ligandlar gibi spesifik ligandlar immobilize edildiğinde seçici bağlanmayla ayrılması istenen hedef hücrelerin (kök hücre, kanser hücreleri, makrofajlar) kromatografisi için kullanım alanının olduğu görülmektedir (Şekil 2.6) [75].



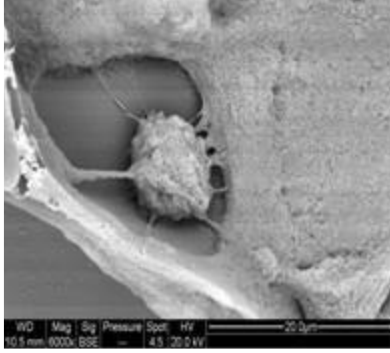
Şekil 2.6. Kan hücrelerinin kromatografik olarak kriyojel kolondan geçirilmesi

Memeli hücrelerinin kültür ortamı olarak kullanımında akrilamit, poliakrilonitril veya polivinilprolidan tabanlı kriyojeller, kollajen veya jelatinle modifiye edilir (Şekil 2.7). Bu maddeler hücrelerin kriyojel içerisinde yaşamasına olanak sağlar [75].



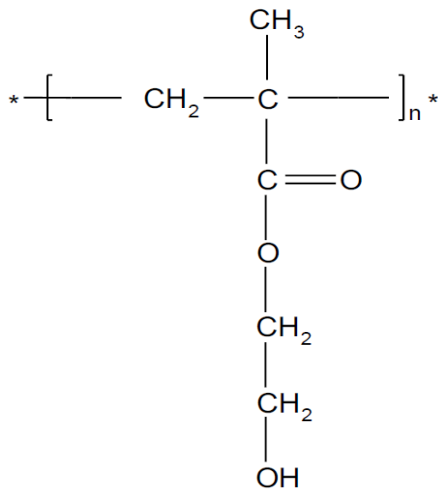
Şekil 2.7. Dimetil akrilamit-protein A kriyojeli (hücre kromatografisi)

Doku mühendisliğinde kriyojellerin kullanımında; polivinil kaprolaktam, dextran, jelatin ve aljinat içeren akrilamit, dimetil akrilamit, polivinil alkol tabanlı kriyojeller jelatin veya kollojenlerle modifiye edilerek, doku hasarının giderilmesinde ya da rejenerasyonunda kullanılabilecek yüzey oluşturmaktadırlar (Şekil 2.8) [75].



Şekil 2.8. Kitosan-jelatin kriyojeli

Bu çalışma kapsamında PHEMA kriyojelin seçilmesindeki temel sebep; PHEMA'nın fizyolojik uyumu, mekanik dayanıklılığı, kimyasal ve biyolojik kararlılığı, minimum düzeyde özgül olmayan protein etkileşimleri göstermesi ve kan ile olan uyumluluğudur [76]. PHEMA tüm bu özellikleri ve kolay şekil alabilmesi sebebiyle kontakt lens yapımında, protezlerde ve implant cerrahisinde kullanılmaktadır [77]. Buna ilaveten, PHEMA temelli matriksler kandan proteinlerin saflaştırılmasında kullanılmaktadır. PHEMA'nın kan ile olan uyumu sayesinde proteinlerin doğal konformasyonunda saflaştırılması mümkün olmaktadır [78]. Şekil 2.9'da PHEMA'nın yapısı görülmektedir [76].



Şekil 2.9. PHEMA'nın yapısı

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Bu çalışmada, modifiye edilmiş mantar-kriyojel membrane sentezi ile çözeltideki Cu^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının uzaklaştırılmasındaki etkinliği, farklı parametreler üzerinden incelenmiştir. Deneysel çalışmalar öncesinde kapsamlı bir literatür araştırması yapılmıştır. Aşağıda özetlenen literatür araştırmaları dahilinde deneysel çalışma prosedürü ve ilerleyen basamakları belirlenmiştir.

Kapoor ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada *Aspergillus niger* mantarı kullanarak ağır metallerin giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden kurşun, kadmiyum, bakır ve nikel iyonlarının giderilmesi için *Aspergillus niger* mantarının potansiyeli değerlendirilmiştir. 15 dakika boyunca, 0,1 M NaOH çözeltisi içinde kaynatılarak ön işleme tabi tutulan *A.niger*'in biyosorpsiyon sürecinde canlı biyokütleyle oranla daha yüksek kurşun, kadmiyum ve bakır giderim kapasitesi olduğu belirlenmiştir. Çözeltinin pH değeri, ağır metal iyonlarının biyosorpsiyon derecesini büyük ölçüde etkilemiştir. Metal iyonlarının biyosorpsiyonu pH 3,0 de engellenmiş ve çözeltinin pH değeri 4,0'e çıkarıldığında ise belirgin bir biçimde artmıştır. Kurşun ve kadmiyum iyonlarının biyosorpsiyonu 5 saat içinde, bakır ve nikel iyonlarınınki ise sırasıyla 6 ve 8 saatte dengeye ulaşmıştır. Biyokütle üzerinde ağır metallerin biyosorpsiyonu kurşun, kadmiyum ve bakır için pH 4,0 ve nikel için pH 5,0 hariç Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uyduğu belirlenmiştir. Ön işleme tabi *A. niger* biyokütlesinden kurşun, kadmiyum ve bakır iyonlarının giderilmesinde granül aktif karbondan daha etkili olduğu görülmüştür. Biyokütlenin geri kazanımı 0,05 M HNO_3 çözeltisi ile yapılmıştır. *A.niger* biyokütlesinin 5 biyosorpsiyon- elüsyon döngüsü için kullanılabilir olduğu görülmüştür. Bu araştırma, atık sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesinde mantar biyosorpsiyonunun kullanılmak üzere bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [79].

Alhakawati ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada hidrofilik poliüretan köpük içine immobilize edilmiş *Ascophyllum nodosum* kullanarak sulu çözeltilerden bakırın giderimi araştırılmıştır. *A. Nodosum*, saf su ve seyreltik asit içinde muamele edilmiş, kurutulmuş ve <150 p.m parçacıkları üretmek için toz haline getirilmiştir. Biyokütle/polimer adsorpsiyon deneylerine paralel olarak serbest doğal biyokütle adsorpsiyon deneyleri de incelenmiştir. Başlangıç adsorpsiyon deneylerinde $0,315 \text{ mmol dm}^{-3}$ Cu(II) çözeltisi kullanılmış ve 0,037

mmol Cu q^{-1} (q_{max}) bakır adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Her iki durumda da kuru ağırlıklı yosun başına başlangıçtaki mevcut bakırın % 85'inin giderilmesi sağlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,613 mmol g kuru kütle⁻¹ olarak bulunmuştur. İmmobilize biyokütlenin art arda 5 adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmasından sonra kapasitesinin 0,23 mmol g kuru kütle⁻¹ değerine düştüğü belirlenmiştir. pH'ı 4,0'den 3,0'e düşerken, immobilize biyokütlenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,55'den 0,416 mmol Cu. g kuru kütle⁻¹'ye düştüğü, sıcaklık 283 K'den 303 K'e çıkarıldığında ise 0,576 mmol g kuru kütle⁻¹'den 0,636 mmol g kuru kütle⁻¹'ye çıktığı belirlenmiştir [80].

Akar ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltiden Pb(II) ve Cu (II) iyonlarının giderilmesi için *Aspergillus flavus* biyokütlesinin biyosorpsiyon süreci üzerine temas süresi, başlangıç pH ve metal iyonu derişimi gibi deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Isı ile inaktive edilmiş (ölü) biyokütle optimum koşulların belirlenmesinde kullanılmıştır. pH $5,0 \pm 0,1$ de 2 saatlik bir denge süresi ile maksimum biyosorpsiyon değerleri Pb (II) için $13,46 \pm 0,99$ mg/g ve Cu(II) için $10,82 \pm 1,46$ mg/g olarak bulunmuştur. Deterjan, sodyum hidroksit ve dimetil sülfoksit ön işlemlerinden geçirilen biyokütlenin, ısı ile inaktive edilmiş biyokütleye oranla daha yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullar altında elde edilen biyosorpsiyon verileri Freundlich izoterm modeli ile tanımlanmıştır. Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının yarışmalı biyosorpsiyonu aynı zamanda biyokütlenin seçiciliğini belirlemek için incelenmiştir. Biyokütlenin Pb(II)'ye daha seçici olduğu görülmüştür. Sonuçlar sulu çözeltiden Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının giderilmesi için *A. Flavus*'un uygun bir biyosorbent olduğunu göstermiştir [81].

Hammamini ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada aktif çamur kullanılarak farklı metallerin (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Pb^{+2}) biyosorpsiyonu araştırılmıştır. Cu, Cd, Ni, Zn ve Pb iyonları ile yapılan çalışmada aktif çamurun adsorpsiyon kapasitesinde pH'ın net bir etkisi olduğu görülmüştür. Cd, Cu ve Pb'nin adsorpsiyonu için en uygun pH 4, Zn ve Ni için 5 olduğu görülmüştür. Biyokütle ve pH derişiminin yanı sıra, adsorpsiyon ile ilgili veriler Freundlich modeli ve Langmuir izotermi ile daha iyi açıklanır. Langmuir ve Freundlich modellerini uygularken ilk model deneysel verilere daha iyi uyum sağlamıştır. Metal iyonlarının afinite sırası $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$ şeklindedir. Desorpsiyon çalışmasında iki yürütücü (HCl ve EDTA) kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyleri düşük pH değerlerinde (1 ve 2) , test edilen 5 metal için HCl'in iyi bir yıkama sıvısı olduğunu göstermiştir. pH 3

ve 4 değeriinde desorpsiyon veriminin daha düşük olduğu görülmüştür. EDTA 1 μM lik bir derişimde, test edilen 5 metalin geri kazanımı için iyi bir desorpsiyon maddesidir, avantajı biyokütlenin sorpsiyon – desorpsiyon çalışmasında 3 döngü ile yeniden kullanılabilmesidir [82].

Schulte-Bockholt ve diğeri tarafından yapılan çalışmada sıvı faz polimer esaslı alıkonma tekniğı ile atık sulardan Ni (II), Zn (II) ve fosfat giderimi ve geri kazanımı araştırılmıştır. Laboratuvar düzeyinde gerçek atıksu ile Ni (II), çinko (II) ve fosfat giderimi ve geri kazanımı sıvı faz polimer bazlı alıkonma (LPR) ile gerçekleştirilmiş ve endüstriyel fosfatlama durulama sularının arıtılması için LPR'nin uygulanabilirliğı değerlendirilmiştir. Hiperdallanmış poli (etilenimin) (HBPEI), bağlayıcı madde olarak (kompleks ve iyon değıştirme maddesi olarak) kullanılarak, ağır metal ve fosfat iyonlarının giderimi ve geri kazanımı gerçek atık su ile pilot ölçekte ve laboratuvar düzeyinde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ni (II) ve Zn (II) geri kazanımı, pilot ölçekte çalışılmış ve geri kazanım % 99'un üzerinde değeriilere ulaşmıştır. Nikel ve çinko için başlangıç metal derişimi yaklaşık 20 mgL^{-1} iken, zenginleştirme derişimi 1000 mgL^{-1} değeriine kadar ulaşmıştır. Zenginleştirme atıksuyu ağır metal derişimi bütün deneylerde Alman atıksu standart limitinin altında kalıp sırasıyla, Ni (II) için 0,5 mgL^{-1} , ve Zn (II) için 2 mgL^{-1} olarak bulunmuştur [83].

Papancea ve diğeri tarafından yapılan çalışmada fiziksel çapraz bağlanma ile elde edilen PVA membran kullanılarak Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması incelenmiştir. Bakır, kurşun, nikel sulu nitrat solüsyonları 1 ile 100 μM arasında değışen derişimlerde 25 $^{\circ}\text{C}$ 'de analiz edilmiştir. PVA HG kriyojelinin sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesi; % 11 (Pb(II) için başlangıç konsantrasyonu 1 μM olduğunda) ve % 60 (Ni(II) başlangıç konsantrasyonu 100 μM olduğunda) arasında değışim gösterdiği belirlenmiştir. Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının adsorpsiyon verimliliğı ve geçirgenliğı fiziksel çapraz bağlanma ile elde edilen PVA HG membran tarafından başarılı bir şekilde incelenmiştir. PVA HG membranların yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir (SEM) [84].

Uzun ve diğeri tarafından yapılan çalışmada Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Manyetik modifiye maya hücrelerinde Cu(II)'ın biyosorpsiyonu sürekli bir manyetik sistem kullanılarak araştırılmıştır. Manyetik alan altında modifiye edilmiş bira

mayası hücrelerine su bazlı akışkan perklorik asit stabilize edilmiştir. Modifiye edilmiş manyetik maya hücreleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Cu(II)'ın biyosorpsiyon kapasitesi 25 °C'de 1,2 mmol/g olarak belirlenmiş ve Cu(II)'ın biyosorpsiyonu pH değeri arttıkça yükselmiş ve pH=4,0 civarında bir plato değerine ulaşmıştır. Manyetik maya hücreleri, asidik koşullarda (pH <4,0) Cu(II) için düşük bir afinite sergilemiştir. pH 5,0'in üstünde biyosorpsiyonu artarak maya biyokütlesi kolay bir şekilde 0,1M HNO₃ ile rejenere edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yapay atık sularda ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiş ve biyosorpsiyon kapasiteleri Cu(II) için 0,92 mmol/g, Hg(II) için 0,52 mmol/g ve Ni(II) için 0,28 mmol/g olarak bulunmuştur. Manyetik-modifiye edilmiş maya hücrelerinin metal iyonların afinite sırası ise Cu(II)>Hg(II)>Ni(II) şeklindedir [85].

Tekin ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada imidazol grup içeren kompozit kriyojeller hazırlanıp karakterizasyonu yapılarak ağır metal uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Pb⁺², Cd⁺², Zn⁺² ve Cu⁺² iyonlarının giderilmesi için, imidazol fonksiyonel gruplar içeren kompozit kriyojellerdeki farklı yöntem ile hazırlanmıştır. İlk yaklaşımda, poli (2-hidroksietil metakrilat-N-vinil imidazol) [Poli (HEMA-VIM)] kriyojel N-vinil imidazol monomer kullanılarak hazırlanmıştır. İkinci yaklaşımda, yüzey alanını arttırmak için poli(HEMA-VIM)/poli(HEMA) kompozit kriyojeli, süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış poli(HEMA-VIM) partiküllerini PHEMA kriyojelin içine gömerek elde edilmiştir. Poli (HEMA-VIM)] kriyojel ve poli (HEMA-VIM) / poli (HEMA) kompozit kriyojeller, şişme deneyi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, element analiz, yüzey alanı ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Poli (HEMA-VIM) kriyojelin yüzey alanı 39,7 m²/g poli (HEMA-VIM) / poli (HEMA) kompozit kriyojelin yüzey alanı 78,6 m²/g bulunmuştur. Metal alımı için optimum adsorpsiyon koşulları; pH, metal iyonu derişimi ve adsorpsiyon süresi ile belirlenmiştir. Yapılan deneyler kompozit oluşturulması ile kriyojelin adsorpsiyon kapasitesinin arttırdığını göstermiştir. Kütle bazında afinite için kompozit kriyojel maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb⁺²(7620 µg / g)> Cd⁺² (5800 µg / g)> Zn⁺² (4340 µg / g)> Cu⁺²(2540 µg / g), molar bazında sırası Zn⁺² (66,4 µmol / g)> Cd⁺² (51,6 µmol/g)> Cu⁺² (40,0 µmol / g)> Pb⁺² (36,8 µmol / g) olarak bulunmuştur. Yarışmalı adsorpsiyon çalışmalarında çözeltideki herbir ağır metal iyonu derişimi 20 mg /L olarak ayarlanmıştır. Deneyler sonucunda kompozit kriyojel adsorpsiyon kapasiteleri Pb⁺² (1498,2 µg / g)> Cu⁺²

(742,5 $\mu\text{g} / \text{g}$) > Cd^{+2} (550,4 $\mu\text{g} / \text{g}$) > Zn^{+2} (450,5 $\mu\text{g} / \text{g}$) olarak bulunmuştur. Tekrar eden adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri sonrasında art arda kullanılan kompozit kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadığı gözlenmiştir [86].

Salem ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerdeki nikel iyonlarının biyosorpsiyonu modifiye loquat kabuğu (MLB) ile araştırılmıştır. Biyosorbent MLB, FTIR analiziyle karakterize edilmiştir. Sulu çözeltilerden Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında Modifiye loquat kabuğu (MLB) potansiyelinin; çözeltinin pH değeri, başlangıç Ni (II) iyonu derişimi, biyosorbent dozu, temas süresi ve sıcaklığa bağlı olduğu bulunmuştur. Deneysel denge biyosorpsiyon verileri Langmuir, Temkin ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiş ve izoterm modellerinin korelasyon katsayıları (R_2) belirlenmiştir. Modifiye loquat kabuğu (MLB) üzerinde nikel (II) iyonlarının tutunmasında Langmuir ve Temkin izotermi en iyi korelasyonu sağlamıştır. Ni (II) iyonlarının MLB üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 27,548 mg/g olmuştur. Termodinamik analizde negatif değerler ΔG° (- 5,84 kJ/mol) ve pozitif değerler ΔH° (13,33 kJ/mol) nikel iyonlarının biyosorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğunu göstermiştir. MLB'nin düşük maliyetli ve yüksek biyosorpsiyon kapasitesine sahip bir adsorban olduğu sonucuna varılmış, atıksulardan Nikel(II) iyonlarının arıtımı için alternatif bir adsorban olduğu belirlenmiştir [87].

Kleinübing ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada *Sargassum Filipendula* (deniz alg) kullanılarak Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyon dengesi incelenmiştir. Deneyler sabit yataklı sütunlarda tek bileşenli ve iki bileşenli metal çözeltileri (çeşitli molar derişimi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Langmuir inhibisyonu, Jain ve Snoeyink ve Langmuir-Freundlich denklemleri gibi farklı denge modelleri ile incelenmiştir. Çözelti içinde Cu(II) ve Ni(II) saf metal iyonlarının biyosorpsiyonunun yeterli kapasitede olduğu görülmüştür. İki-bileşenli çözeltilerde Ni(II) üzerinde Cu(II) biyokütle belirgin bir önceliğe sahiptir. Ni(II) varlığında, Cu(II) maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve atılım eğrilerinin şekli hemen hemen değişmemiştir. Bakırın varlığı Nikel'in adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır [88].

Khan ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada Ni(II) in biyosorpsiyonu MOC (mustard oil cake) üzerinde kesikli ve sürekli kolon süreci ile araştırılmıştır. Temas süresi, tepkime

sıcaklığı biyosorbent dozu ve adsorbe olan madde derişimi önemli bir etki göstermiştir. Optimum biyosorpsiyon pH 8'de elde edilmiştir. Termodinamik çalışmalar biyosorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları Ni(II)'nin asidik ortamda maksimum geri kazanıldığını göstermiştir. Kolon desorpsiyon çalışmaları Ni(II)'in zenginleştirilmesi için, MOC'un uygun bir biyokütle olduğunu göstermiştir [89].

Verma ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada serbest ve immobilize olmuş *Penicillium citrinum* biyokütlesi kullanılarak Cu(II) biyosorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden Cu (II)'nin uzaklaştırılması için biyosorbent olarak mantar *Penicillium citrinum* biyokütlesi kullanılmıştır. Cu(II) biyosorpsiyon kapasitesini karşılaştırırken Ca-aljinat taneleri, Ca-aljinat immobilize P. Citrinum ve serbest ölü P. Citrinum ile çalışılmıştır. Cu(II)'ye karşı immobilize biyokütle daha yüksek bir afinite göstermiştir. Cu(II)'in uzaklaştırılması üzerinde pH etkisi, temas süresi, metal iyonu derişimi ve biyosorbent dozu incelenmiştir. Cu için maksimum biyosorpsiyon pH 5,0'de gözlenmiştir. İmmobilize ve serbest biyokütlenin sırasıyla 30 ve 20 dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. Cu(II) giderimi için 30 dakikalık temas süresinde, immobilize biyokütle için biyosorbent dozu 0,1 g/100 ml, 20 dakikalık temas süresinde P.citrinum serbest biyokütle için biyosorbent dozu 0,15 g/100 ml dir. İmmobilize biyokütlenin biyosorpsiyon potansiyelinin, serbest biyokütleyle oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir [90].

Arshadi ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada Ni(II), Cd(II), Cu(II) ve Co(II) ağır metallerin uzaklaştırılması yeni bir adsorbant olan BSA (arpa samanı külü) ile incelenmiştir. Denge ve kinetik modeller ağır metallerin biyosorpsiyonunun temas süresi, başlangıç ağır metal iyonu derişimleri, sıcaklığın etkisi ve başlangıç pH'ı etkisi göz önünde bulundurarak geliştirilmiştir. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda pseudo birinci ve ikinci dereceden kinetiği, Freundlich, Langmuir ve Langmuir-Freundlich izoterm modelleri ile incelenmiştir. Denge verileri Langmuir-Freundlich modeline göre malzemenin afinite sırası Ni(II)>Cu(II)>Co(II)>Cd(II) şeklindedir. Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°) ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun, kendiliğinden ve 15-80 °C'de endotermik olduğunu göstermiştir [91].

Arpa ve diğerkleri tarafından yapılan çalışmada Reaktif Yeşil HE-4BD Fonksiyonlu Süper Makrogözenekli Poli (hidroksietil metakrilat) kriyojel kullanarak ağır metal giderimi incelenmiştir. Bu çalışmada süper makro gözenekli poli (hidroksietil metakrilat) [PHEMA] kriyojel kullanarak ağır metalin adsorpsiyon performansı araştırılmış ve PHEMA/Reaktif Yeşil HE-4BD kriyojelin ağır metal iyonları içeren atıksu arıtımı için etkili bir adsorbant olarak kullanılabileceğini gösterilmiştir. PHEMA kriyojel kriyo-polimerizasyon ile hazırlanmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. 385 µmol reaktif Yeşil HE-4BD/g içeren PHEMA kriyojel adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. PHEMA kriyojelinin adsorpsiyon kapasitesi metal iyonları yani, Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonları için farklı miktarlarda (5-600 mg / L) ve farklı pH değerlerinde (3,2-6,9) sulu ortamda araştırılmıştır. PHEMA kriyojel için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Pb^{+2} için 11,6 mg/g (56 µmol/g), Cu^{+2} için 24,5 mg/g (385 µmol/g) ve Cd^{+2} için 29,1 mg/g (256 µmol/g) elde edilmiştir. Yarışmalı adsorpsiyon kapasiteleri 10,9 mg/g (52 µmol/g) Pb^{+2} için, 22,1 mg/g (196 µmol/g) Cd^{+2} için ve 23,2 mg/g (365 µmol/g) Cu^{+2} için bulunmuştur. PHEMA / Reaktif Yeşil HE-4BD kriyojelin molar bazda metal iyon afinite dizilimi $\text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$ şeklindedir [92].

Çimen ve diğerkleri tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesinde Poli-L-Histidin ekli poli (glisidil metakrilat) kriyojel (P-His@PGMA) disklerin performansını araştırılmıştır. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının [Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) ve Cu(II)] giderilmesi için Poli-L-histidin immobilize edilmiş poli (glisidil metakrilat) (PGMA) kriyojel diskler kullanılmıştır. PGMA ve poli-L-histidin immobilize PGMA [P-His@PGMA] kriyojel diskler şişme deneyi, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Metal iyonu derişimi (10-800 mg/L) ve pH'ın (3,0-6,0) adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. P-His@PGMA kriyojel disklerin ağır metal iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesi 6,9 mg Pb(II) /g, 6,4 mg Cd(II) /g, 5,6 mg Cu(II) /g ve 4,3 mg Zn(II) /g . Tek bileşenli metaller için gözlenen afinite sırası molar bazda $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$ olarak belirlenmiştir. Ağır metal iyonlarının desorpsiyonu 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile incelenmiştir. Bu kriyojel disklerin tekrarlanan beş adsorpsiyon/desorpsiyon süreci sonrası önemli kayıp olmadan kullanılabileceği gözlenmiştir. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının [Pb(II) , Cd(II) , Zn(II) ve Cu(II)] uzaklaştırılması için P-His@PGMA kriyojel diskler etkili biçimde uygulanabilir [93].

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ve N,N,N',N'- tetrametil-etilendiamin (TEMED) Fluka (Buchs, İsviçre) firmasından, N,N'-metilen-bis(akrilamid) (MBAA), akrilamid ve amonyum persulfat (APS) ise Sigma (St Lois, ABD) firmasından alınmıştır. Kullanılan diğer kimyasal maddeler ise $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Deneylerde kullanılan su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP birimi ve ardından Barnstead D3804 NANOpure organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgulu kolon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen saf suyun (deiyonize su) iletkenliği $18 \mu\Omega/\text{cm}$ 'dir. Deneylerde kullanılacak olan cam malzemeler bir gece boyunca 4M nitrik asitte bekletilmiş ve saf sudan geçirilmiştir. Ağır metal stok çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır.

4.2. Cihazlar

Nikel ve Bakır iyonlarının sudaki miktarları Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (Analyst 800 Perkin Elmer GF-AAS) ölçülmüştür. GF-AAS' de bu ölçümler için bakır numuneleri 50 kat nikel numuneleri ise 100 kat seyreltilmiştir. GF-AAS cihazında yapılan ölçümlerde Döteryum zemin düzeltmesi yapılmıştır ve spektral slit genişliği $0,2 \text{ nm}$ 'dir. Çalışma akımı/dalgaboyu $10 \text{ mA}/193,7 \text{ nm}$ 'dir. Cihazın duyarlılığı periyodik olarak standart nikel ve bakır çözeltileri ile kontrol edilmiştir.

4.3. Yöntem

4.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan stok metal iyonu çözeltilerinin derişimi 10 g/L olacak şekilde deiyonize su ile hazırlanmıştır.

4.3.2. Çalışmada kullanılan mikroorganizma (veya beyaz çürükçül mantar biyosorbent)

Basidiomycetes sınıfı içerisinde yer alan bir beyaz çürükçül mantar türü olan *Funalia troglia* Hacettepe Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda bulunan fungus kültür stokundan temin edilmiştir. Ağır metallerin uzaklaştırılmasında, beyaz çürükçül mantar biyokütlesi biyosorbent olarak kullanılmıştır.

4.3.3. PHEMA kriyojellerin hazırlanması

Kriyojellerin hazırlanmasında izlenen yöntem şu şekildedir.

1. Monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA; 1,3 mL) deiyonize suda (3,7 mL) manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
2. Çapraz bağlayıcı N,N'-metilen-bisakrilamid (MBAA; 0,283 g) deiyonize suda (10 mL) manyetik karıştırıcıda çözünmüştür.
3. İki çözelti aynı beherde 5 dakika daha karıştırılmıştır.
4. Serbest radikal polimerleşmesi APS ve TEMED çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS; 20 mg), aktive edici (katalizör) olarak ise N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamin (TEMED; 25 µL) kullanılmıştır.
5. Hazırlanan son karışım iki cam plaka arasına aktararak derin dondurucuya konulmuştur.
6. Dondurucuda 24 saat boyunca bekletilen kriyojeller dondurucudan alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
7. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için ilk önce HCl çözeltisi ve su-etanol karışımı ile sonrasında ise deiyonize su ile kriyojelin temiz olduğu tespit edilene kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştığından emin olmak için, yıkama çözeltisinin 280 nm'de verdiği absorbans sıfır olana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir.
8. Yıkama işleminden sonra kriyojeller perforatör yardımı ile kesilerek 2,5 cm çapında diskler elde edilmiştir.
9. Disk kriyojeller, % 0,02 sodyum azid (NaN_3) içeren çözeltide 4 °C'de kullanılabilecek kadar saklanmıştır.

Disk şeklindeki kriyojellerin elde edilmesinden sonra mantar-kriyojel kompozit sisteminin hazırlanmasına geçilmiştir. Bu aşamada ise izlenen yöntem şu şekildedir.

1. Monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA; 1,3 mL) deiyonize suda (3,7 mL) manyetik karıştırıcıda çözülmüştür.
2. Çapraz bağlayıcı N,N'-metilen-bisakrilamid (MBAA; 0,283 g) deiyonize suda (10 mL) manyetik karıştırıcıda çözülmüştür.
3. İki çözelti aynı beherde 5 dakika karıştırıldıktan sonra içerisine 10 mg mantar eklenmiş ve homojen bir süspansiyon elde edilene kadar karıştırılmıştır.
4. Serbest radikal polimerleşmesi APS ve TEMED çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS; 20 mg), aktive edici (katalizör) olarak ise N,N,N',N',-tetrametil-etilendiamin (TEMED; 25 µL) kullanılmıştır.
5. Hazırlanan son karışım iki cam plaka arasına aktararak derin dondurucuya konulmuştur.
6. Dondurucuda 24 saat boyunca bekletilen kriyojeller dondurucudan alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
7. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için ilk önce HCl çözeltisi ve su-etanol karışımı ile sonrasında ise deiyonize su ile kriyojelin temiz olduğu tespit edilene kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştığından emin olmak için, yıkama çözeltisinin 280 nm'de verdiği absorbans sıfır olana kadar yıkama işlemine devam edilmiştir.
8. Yıkama işleminden sonra kriyojeller perforatör yardımı ile kesilerek 2,5 cm çapında diskler elde edilmiştir.
9. Disk kriyojeller, % 0,02 sodyum azid (NaN_3) içeren çözeltide 4 °C'de kullanılabilecek kadar saklanmıştır.

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

PHEMA kriyojelin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme deneyi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Denge şişme oranı (veya şişme deneyleri)

PHEMA kriyojelin şişme davranışlarının belirlenmesinde aşağıda verilen yöntem izlenmiştir.

Kriyojel, sabit bir ağırlığa ulaşmaya kadar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuru olan kriyojel tartıldıktan ($\pm 0,0001$ g) sonra 50 mL deiyonize su içeren behere konulmuştur. Beher içerisindeki kriyojel farklı zaman aralıklarında (1-120 dakika) ve 24 saat süresince sabit sıcaklıktaki ($25 \pm 0,5$ °C) su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonrasında sudan alınan kriyojel, filtre kağıdı yardımı ile yüzeyinde bulunan su uzaklaştırılarak tartılmıştır. Kuru ve ıslak örneklerin ağırlıkları kaydedilerek, aşağıdaki eşitlik yardımı ile PHEMA kriyojelin şişme oranları hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = [(W_s - W_0) / W_0] \times 100 \quad (4.1.)$$

Burada W_0 ve W_s sırası ile kriyojelin şişmeden önceki ve sonraki ağırlıklarını (g) ifade etmektedir.

PHEMA kriyojellerdeki makrogözeneklerin yüzdesinin belirlenmesi için ise aşağıda verilen yöntem uygulanmıştır.

Denge şişme oranına ulaşmış kriyojel örneği tartılmıştır. Daha sonra şişmiş olan kriyojel bir şırınga içerisine konulmuştur. Kriyojelin makrogözeneklerinde bulunan suyun uzaklaştırılması için kriyojel şırınga yardımı ile sıkıldıktan sonra tartılmıştır. Kriyojelin sahip olduğu makrogözeneklilik yüzdesi aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Makrogözenek miktarı (\%)} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100 \quad (4.2.)$$

Yukarıda verilmiş olan eşitlikte W_1 denge şişme oranına ulaşmış kriyojelin ağırlığını (g), W_2 ise denge şişme oranına ulaşmış kriyojelin sıkıldıktan sonraki ağırlığını (g) göstermektedir.

Yukarıda yapılan işlemler mantar-PHEMA kriyojel kompozit sistemi için de gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. Yüzey morfolojisi

Hazırlanan PHEMA kriyojel ve mantar-PHEMA kriyojel kompozit sisteminin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM, JOEL, JEM 1200EX, Tokyo, Japonya) kullanılarak incelenmiştir.

İlk aşamada kurutulmuş olan kriyojel iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakasının üzerine tutturulmuştur. Vakum altındaki örneğin yüzeyi 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirilmiştir. Daha sonra hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirilmiştir ve çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri alınmıştır.

4.5. Biyosorpsiyon Deneyleri

PHEMA kriyojel-mantar kompozit sisteminin biyosorpsiyon deneyleri iki farklı metal iyonu için, çeşitli derişim ve pH değerlerinde 150 rpm’de kesikli sistemde yapılmıştır. Biyosorpsiyon deneyinde kullanılan stok çözeltiler, metal iyonu ve deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. 25 mL’lik numune kaplarına üç adet membran konulmuş 20 mL’ lik farklı derişim ve pH’larda çözeltiler hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden deney çözeltileri hazırlanırken seyreltmeler çalışılan pH’a uygun olan tampon çözeltiler ile yapılmıştır.

Farklı derişim ve pH’larda hazırlanan bu çözeltilerden deneye başlamadan önce ve deney bitiminde ($t=3$ saat) örnekler alınarak AAS’de analizleri yapılmış ve elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak derişimleri hesaplanmıştır. Bu derişimlerle membranının ağırlığı başına adsorpladığı metal miktarı ve yüzde adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PHEMA kriyojellere mantar hücreleri gömülerek kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların farklı pH ve çözelti derişimlerinde ağır metal (nikel, bakır) uzaklaştırılmasındaki etkinliği belirlenmiştir. Yapılan deneyler yardımıyla pH ve derişim değerlerinin değiştirilmesiyle kriyojellerin adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen bu deneysel bilgiler yardımıyla Ni ve Cu metali için optimum değerler saptanmaya çalışılmıştır.

Eşitlik 5.1. kullanılarak birim adsorban başına adsorblanan madde miktarı, q_e (mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V_{\text{çöz}}}{W_s} \quad (5.1.)$$

q_e = Birim adsorban üzerinden adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_0 = Başlangıç konsantrasyonu miktarı (mg/L),

C_e = Çözeltide kalan metal derişimi miktarı (mg/L),

$V_{\text{çöz.}}$ = Çözelti hacmi (L),

W_s = Adsorban madde miktarı (g),

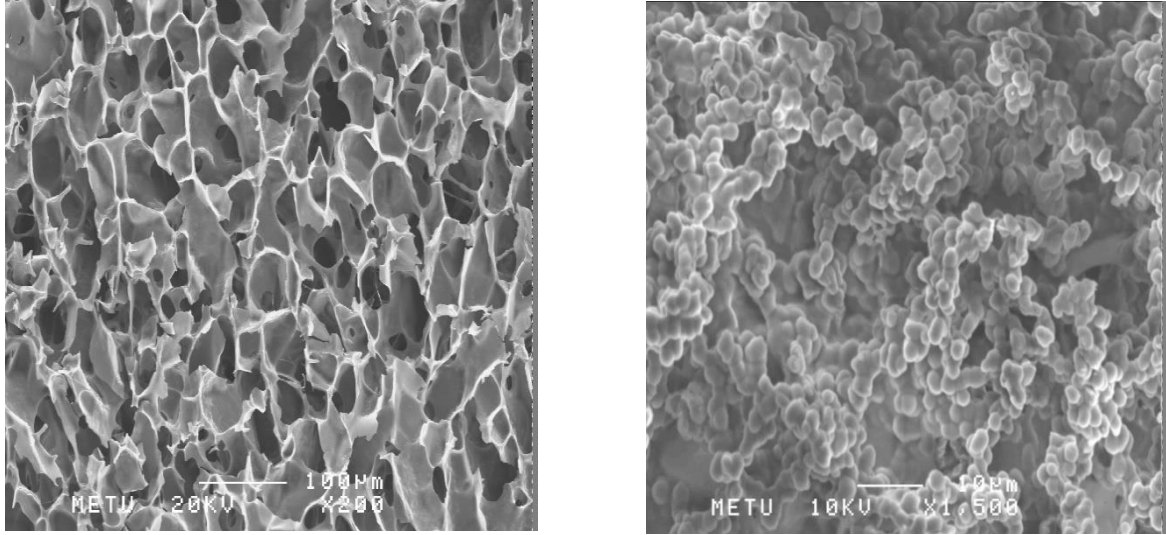
Metal iyonlarının hidrolizi ve çökmesi hem pH'a hem de ilgilenilen metal iyonunun derişimine bağlıdır. Metal iyonlarının çökmesi yaklaşık pH 7,0'de önemli bir hale gelir. [86].

Çalışmada metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisini saptamak için kesikli sistemdeki adsorpsiyon çalışmaları pH = 4,0–7,0 aralığında yapılmıştır. Bu gruptaki deneylerde, nikel ve bakır iyonlarının başlangıç derişimi 50-300 mg/L arasında değiştirilmiştir.

5.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Mantar-PHEMA kriyojel için şişme oranı Eşitlik 4.1. kullanılarak % 626 olarak hesaplanmıştır. Denge şişme oranı ise 6,42 gr H₂O/gr kriyojel olarak bulunmuştur.

PHEMA ve mantar kriyojel kompozit sisteminin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



Resim 5.1. a) PHEMA kriyojel SEM fotoğrafları b) Mantar kriyojel SEM fotoğrafları

PHEMA kriyojelin ve mantar kriyojel kompozit sistemin yüzey morfolojisi ve içyapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve Resim 5.1’ de verilmiştir. Polimerler gözenekli yapılarını kaybetmemeleri için -53°C derecede liyofilizatörde dondurularak kurutulmuştur. Resim 5.1.a’ da açıkça görüldüğü gibi PHEMA kriyojelin gözeneklerin boyutları $100\ \mu\text{m}$ civarındadır. Bu akış kanalları ve yüksek gözeneklilik ağır metallerin yapı içine daha kolay difüzyonunu ve etkileşmesini sağlar. Resim 5.1.b’ de kompozit sistemin SEM görüntüsü verilmektedir. Mantar hücrelerinin kriyojelin yapısına homojen bir şekilde entegre edildiği gözlenmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Papancea ve diğerleri (2010), Tekin ve diğerleri (2011)’nın yaptıkları çalışmada kompozit kriyojellerin karakterizasyonunun şişme ve SEM ile karakterize edildiği gözlenmiştir [84, 86].

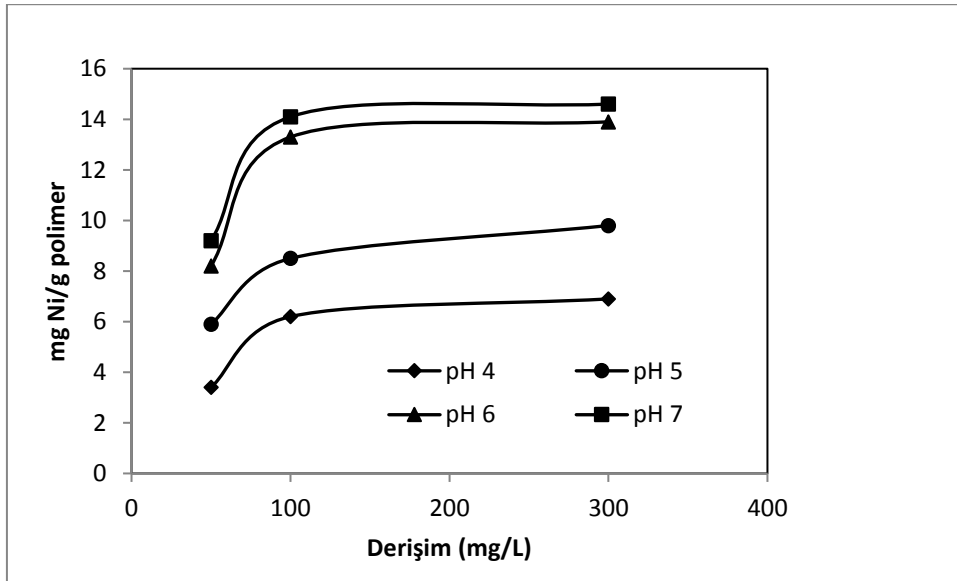
5.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

5.2.1. Nikel iyonu adsorpsiyon deney sonuçları

Sentetik atık sulardan Ni uzaklaştırması için yapılan deneylerde farklı pH ve başlangıç metal derişimlerde çözeltiler kullanılmış ve sentezlenen mantar-kriyojel kompozit sisteminin Ni giderim performansı araştırılmıştır (Şekil 5.1). Analiz sonuçları Ek-1’ de

verilmiştir. Şekil 5.1 incelendiğinde bütün pH değerleri için derişim 100 mg/L'ye kadar artırıldığında adsorplama miktarı değerlerinde de belirgin bir artış görülmüştür. 100 mg/L'den daha yüksek derişimlerde ise dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Belli bir metal derişimi değerinde mantarın yüzeyindeki aktif grup miktarı azaldığı için adsorpsiyon miktarında daha fazla bir artış görülmemiştir.

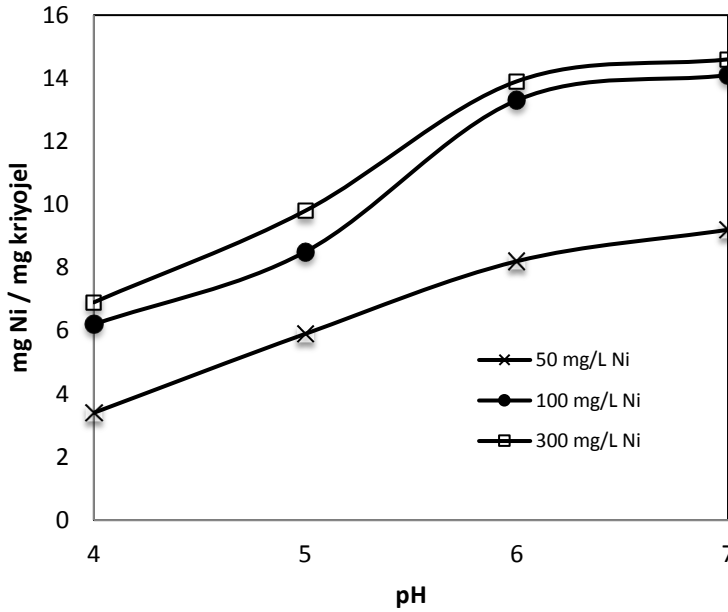
Çözelti pH'ının adsorplama miktarı üzerinde etkisi incelendiğinde; pH arttıkça adsorplama miktarının da arttığı belirlenmiştir. En yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de 300 mg/L Nikel derişiminde 14,6 mg/g olarak belirlenmiştir. pH artışıyla Ni(II) iyonlarının birim başına tutunma miktarı artmaktadır. Sonuçlardan, pH'ın metal iyonlarının adsorpsiyonuna önemli derecede etki ettiği söylenebilir. Adsorplama miktarı pH = 4,0'de daha düşük değere sahipken pH = 5,0 – 6,0 aralığında artış göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon için en uygun pH değeri 7,0 olarak belirlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Khan ve diğerleri (2012)'nin yaptıkları çalışmada optimum biyosorpsiyon pH 8,0 de gözlenmiştir [89].



Şekil 5.1. Nikel iyonunun değişen pH'larda derişime karşılık adsorplama miktarı

Adsorplama miktarı, pH 4,0 ve 7,0 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 5.2' de verilmiştir. Nikel için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0 de gerçekleşmiştir. pH 7,0'de Ni için maksimum adsorplama miktarı 14,6 mg Ni²⁺/g adsorbenttir. Bu değer altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi pH değerinin artışı ile beraber

adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Uzun ve diğerleri (2011)'nın yaptıkları çalışmada Nikel (II) için adsorpsiyon kapasitesinin 16,43 mg/g olduğu gözlenmiştir [85].



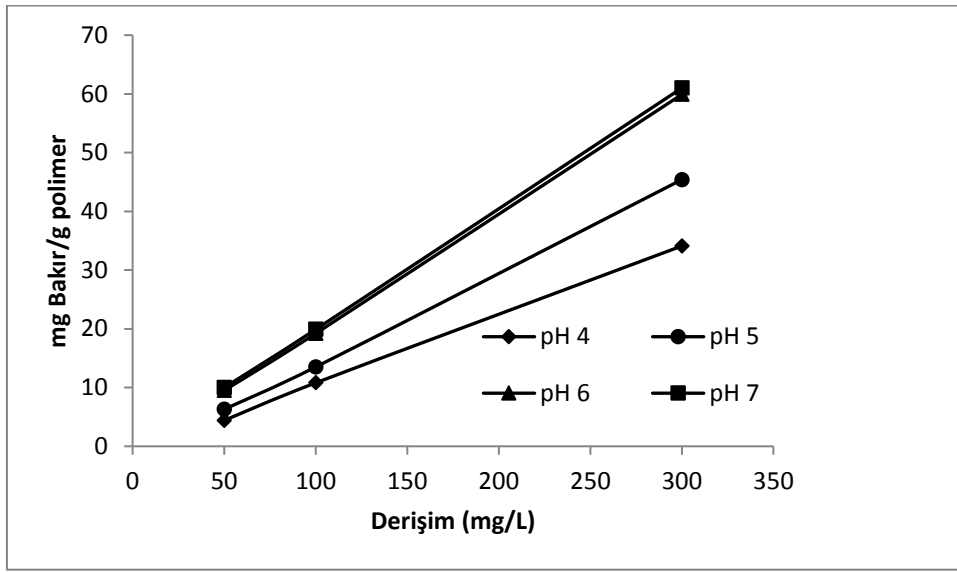
Şekil 5.2. Nikel iyonunun değişen pH'larda birim başına adsorplama miktarı

Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon/biyosorpsiyon proseslerinde pH'ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbentin/biyosorbentin yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin/biyosorbentlerin yüzeyleri H^+ değişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip $Cu(II)$, $Ni(II)$ iyonlarının adsorbentin/biyosorbentin yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır [94-96].

5.2.2. Bakır iyonu adsorpsiyon deney sonuçları

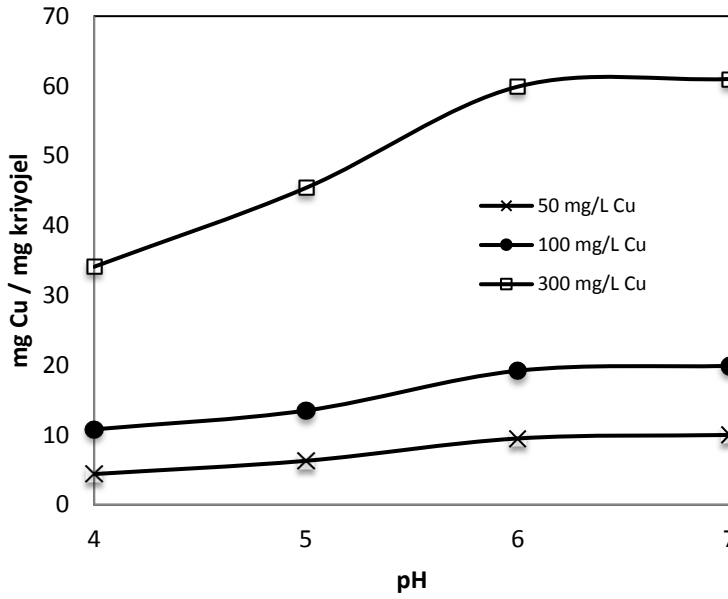
Sentetik atık sulardan Cu uzaklaştırması için yapılan deneylerde farklı pH ve derişimlerde çözeltiler kullanılmış ve sentezlenen mantar-kriyojel kompozit sisteminin Cu giderim performansı araştırılmıştır. Cu derişimine karşı adsorplama miktarı farklı pH'larda incelenerek Şekil 5.3' de verilmiştir. Analiz sonuçları Ek-2' de verilmiştir. Grafik incelendiğinde bütün pH değerleri için derişim miktarı arttıkça birim başına adsorplama miktarında artış görülmüştür. Çözeltideki metal iyonu derişiminin artmasıyla, adsorplanan metal iyonu miktarı artmaktadır. Nikelden farklı olarak bakır adsorpsiyonunda başlangıç

metal iyonu derişimi arttıkça adsorplanan Cu(II) iyonunda da sürekli bir artış görölmektedir. Bu da bakır adsorpsiyonu için aktif grupların bulunduğunu göstermektedir. Çözelti pH'ının adsorplama miktarı üzerinde etkisi incelendiğinde; pH arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı görölmüştür. En yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de 300 mg/L bakır derişiminde 61,0 mg/g olarak belirlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görölmektedir. Kapoor ve diğerleri (1999) ve Hammami ve diğerleri (2007)'nin yaptıkları çalışmada Cu (II) adsorpsiyonu için en uygun pH'ın 4,0 olduğu gözlenmiştir [79, 82].



Şekil 5.3. Bakır iyonunun değişen pH'larda derişime karşılık adsorplama miktarı

Adsorplama miktarı, pH 4,0 ve 7,0 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Bakır iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 5.4' de verilmiştir. Bakır için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de gerçekleşmiştir. pH 7,0'de Cu için maksimum adsorplama miktarı 61,0 mg Cu⁺²/g adsorbenttir. Bu değerin altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi pH değerinin artışı ile beraber adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görölmektedir. Arpa ve diğerleri (2010), Çimen ve diğerleri (2015) 'nin yaptıkları çalışmada Cu (II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 24,5 mg/g ve 5,6 mg/g olarak gözlenmiştir [92, 93].

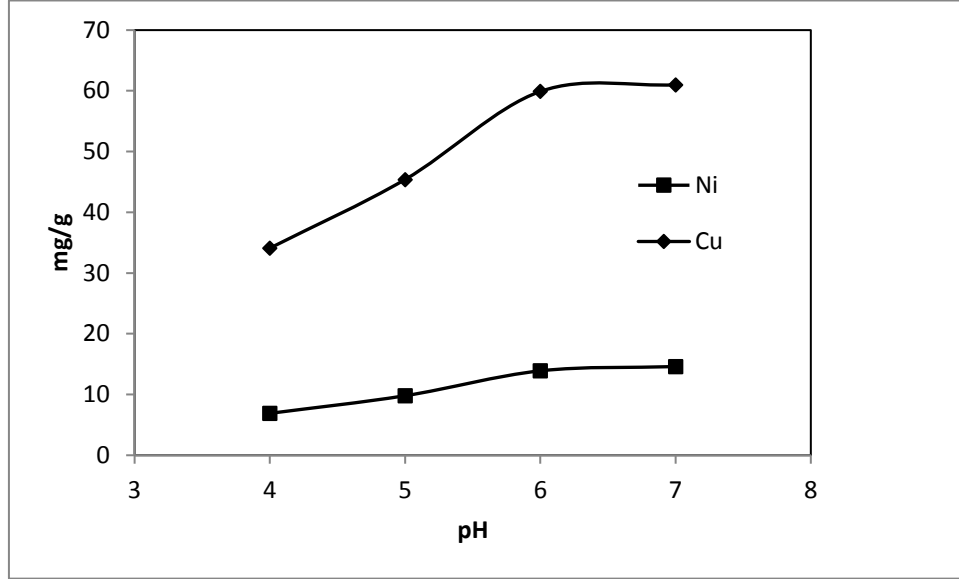


Şekil 5.4. Bakır iyonunun değişen pH'larda birim başına adsorplama miktarı

Artan pH'larda daha iyi verim tespit edilmiştir. Bu sonuca bir etken olarak metal kationların çözelti bazikleştikçe çökelme eğilimlerinin artması ilave gerekçe olarak gösterilebilir. Düşük pH değerlerinde daha düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi ortamda H^+ iyonunun fazla olması nedeniyle çözelti metal iyonu adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemektedir. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve yüksek adsorpsiyon gözlenir [97].

Nikel ve Bakır iyonlarının sentezlenen kompozit kriyojel diskler ile adsorpsiyonunun karşılaştırılmasında başlangıç Cu(II) ve Ni(II) derişimi 50 mg/L olup, çalışılan süre içinde (180 dk) çökme gözlenmemiştir. Cu ve Ni iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 5.5' de verilmiştir. Adsorplama miktarı, pH 4,0 ve 7,0 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Hem Ni hem de Cu için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0 de sırasıyla, 14,6 mg/g adsorbent ve 61,0 mg/g adsorbent olarak belirlenmiştir. Bu değerler altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. Sentezlenen mantar kriyojel sisteminin Cu(II) iyonlarını Ni(II) iyonlarına göre yaklaşık 4 kat daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir. Bu da sistemin Cu(II) iyonlarına karşı daha seçici olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyonun nötr ortamda gerçekleşmesi de olası bir endüstriyel uygulamada bir avantaj olarak düşünülebilir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Uzun ve diğerleri (2011)'nin yaptıkları çalışmada adsorpsiyon kapasiteleri

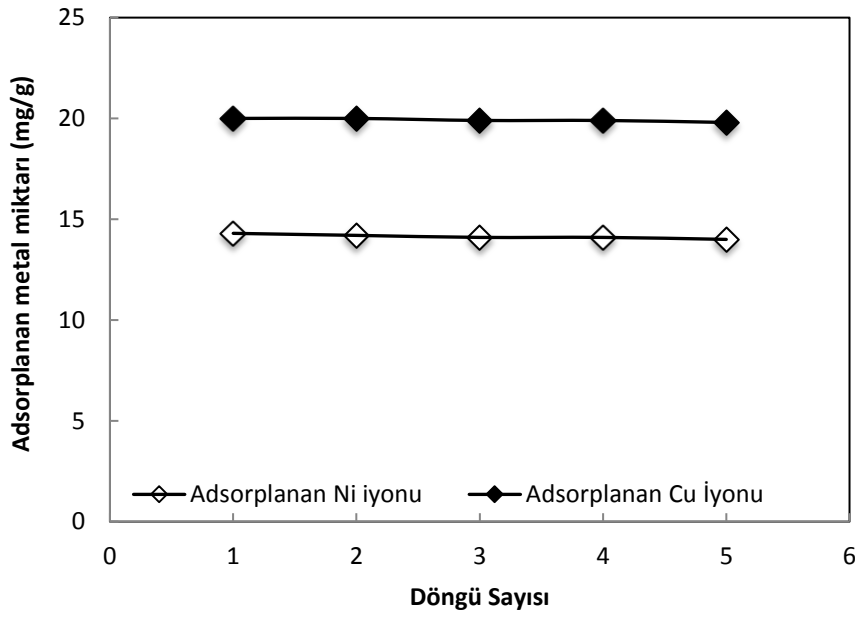
Ni(II) için 16,43 mg/g, Cu(II) için 58,46 mg/g olarak gözlenmiştir. Afinite sırasının Cu(II)>Ni(II) şeklinde olduğu, bakır iyonları nikel iyonlarına oranla daha fazla adsorplandığı gözlenmiştir [85].



Şekil 5.5. Ni ve Cu iyonunun değişen pH'lardaki birim başına adsorplama miktarı

5.3. PHEMA ve Mantar- Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu

Ağır metal iyonlarının elüsyonu 10 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı 1 saat içinde belirlenmiş, adsorpsiyon ortamının yeniden kullanılabilirliği beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için test edilmiştir. Her adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra kriyojel diskler önce 50 mM NaOH çözeltisi, daha sonra deiyonize su ile yıkanmıştır.



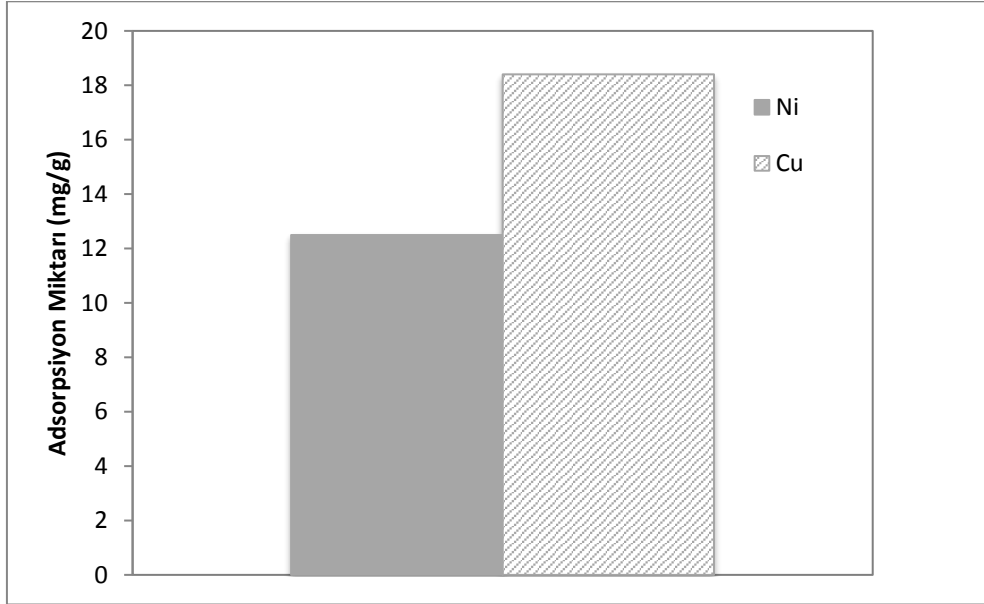
Şekil 5.6. Ni ve Cu iyonunun adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü

Şekil 5.6 ‘da hem Ni(II) hem de Cu(II) için adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri verilmiştir. Beş döngüden sonra, her iki metal iyonunun da adsorpsiyon değerleri önemli bir değişime uğramamıştır. Deneyler, sentezlenen kriyojel disklerin verimli bir şekilde tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer sonuçlar görülmektedir. Çimen ve diğerleri (2015)’nın yaptıkları çalışmada sentezlenen kriyojel disklerin tekrarlanan beş adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonrası önemli kayıp olmadan kullanılabileceği gözlenmiştir [93].

5.4. İkili Karışım Deneyleri

Tekli sistem deneyleri ardından nikel ve bakır içeren ikili sistemden seçicilik belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyde pH 7’de sıcaklık 25 °C ve 3 adet 0,03 g PHEMA-mantar diskler kullanılmıştır. 50 ml 50 ppm’lik ikili çözeltiler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve hızı 120 rpm’e getirilmiştir. 240 dakika sonunda çözeltilerden alınan numuneler seyreltikten sonra AAS yardımıyla çözeltilerde kalan derişimler her bir metal iyonu için ayrı katot lambası takılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Analiz sonuçları Ek-3’ de verilmiştir. Adsorpsiyon miktarı Ni iyonu için 12,5 mg/g , Cu iyonu için 18,4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu veriler tekli sistem sonuçları ile karşılaştırıldığında her iki iyonun da tutulumunun tekli sistemdeki sonuçlarına yakın ancak

biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir. İkili karışımda da sentezlenen adsorbent bakır iyonları nikel iyonlarına göre daha çok tutmuştur.



şekil 5.7. Farklı ön işlemlere tabi tutulan nikel ve bakır iyonlarının ikili metal karışımındaki birim gram başına adsorplama değerleri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentetik atık sulardan nikel ve bakır ağır metallerini uzaklaştırmak için kriyojel-mantar kompozit malzemesi sentezlemek ve karakterizasyonunu incelemek amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında şu sonuçlara varılmıştır.

- Sulu çözeltilerden Ni(II) ve Cu(II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma işlemi adsorpsiyon yöntemiyle deney basamaklarına uygun bir şekilde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce kullanılan kimyasallar ve biyosorbent olarak kullanılan beyaz çürükcül mantar türü olan *Funalia trogii* başarılı şekilde temin edilmiştir.
- PHEMA kriyojeller deney basamaklarına uygun bir şekilde hazırlanmıştır. 24 saat dondurucuda bekletilerek hazırlanan kriyojeller, dondurucudan alınıp oda sıcaklığına getirilip kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
- Mantar-kriyojelkompozit sistemi deney basamaklarına uygun bir şekilde hazırlanmıştır. PHEMA kriyojellerden farkı içerisine 10 mg mantar eklenmiş olmasıdır.
- PHEMA kompozit sistemin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme deneyi yapılarak gerçekleştirilmiştir.
- PHEMA kriyojel farklı zaman aralıklarında (1-120 dakika) ve 24 saat boyunca sabit sıcaklıktaki ($25 \pm 0,5$ °C) su banyosunda bekletilerek filtre kağıdı yardımı ile yüzeyinde bulunan su uzaklaştırılarak tartılmış ve şişme davranışı belirlenmiştir. Kuru ve ıslak örneklerin ağırlıkları kaydedilerek, PHEMA kriyojelin şişme oranları hesaplanmıştır.
- Hazırlanan PHEMA kriyojel ve mantar-PHEMA kriyojel kompozit sisteminin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri alınarak PHEMA ve mantar hücrelerinin yapıya başarılı bir şekilde entegre edildiği belirlenmiştir. PHEMA kriyojelin gözeneklerinin boyutlarının 20-100 µm civarında olduğu görülmüştür. Bu akış kanalları ve yüksek

gözeneklilik ağır metallerin yapı içine daha kolay difüzyonunu ve etkileşmesini sağlar. Kompozit sistemin SEM görüntüsünde ise mantar hücrelerinin kriyojelin yapısına homojen bir şekilde entegre edildiği gözlenmektedir.

- PHEMA kriyojel-mantar kompozit sisteminin biyosorpsiyon deneyleri nikel ve bakır metal iyonları için, çeşitli derişim (50-300 mg/L) ve pH (4,0-7,0) değerlerinde 150 rpm’de kesikli sistemde deney basamaklarına uygun şekilde yapılmıştır. Farklı derişim ve pH’larda hazırlanan bu çözeltilerden deneye başlamadan önce ve deney bitiminde 3 saat örnek alınarak AAS’de analizleri yapılmış ve elde edilen kalibrasyon grafikleri kullanılarak derişimleri hesaplanmıştır. Bu derişimlerle membranın ağırlığı başına adsorpladığı metal miktarı elde edilmiştir.
- Nikel iyonunun adsorpsiyonu farklı pH ve başlangıç metal derişimlerde çözeltiler kullanılarak sentezlenen mantar-kriyojel kompozit sisteminin Ni giderim performansı araştırılmıştır. Bütün pH değerleri için derişim 100 mg/L’ye kadar arttırıldığında adsorplama miktarı değerlerinde de belirgin bir artış görülmüş 100 mg/L’den daha yüksek derişimlerde ise dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Belli bir metal derişimi değerinde mantarın yüzeyindeki aktif grup miktarı azaldığı için adsorpsiyon miktarında daha fazla bir artış görülmemiştir.
- Nikel iyonu için çözelti pH’ının adsorplama miktarı üzerinde etkisi incelenmiştir. pH arttıkça adsorplama miktarının da arttığı belirlenmiştir. En yüksek adsorplama miktarı pH 7,0’de 300 mg/L Nikel derişiminde 14,6 mg/g olarak belirlenmiştir. pH artışıyla Ni(II) iyonlarının birim başına tutunma miktarı artmaktadır. Sonuçlardan, pH’ın metal iyonlarının adsorpsiyonuna önemli derecede etki ettiği söylenebilir.
- Nikel iyonunun adsorplama miktarı, pH 4,0 ve 7,0 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Nikel için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0’de gerçekleşmiştir. pH 7,0’de Ni için maksimum adsorplama miktarı 14.6 mg Ni²⁺/g adsorbenttir. Bu değer altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. pH değeri arttıkça adsorplanan madde miktarının arttığı görülmüştür.
- Bakır iyonu adsorpsiyonu farklı pH ve derişimlerde çözeltiler kullanılarak sentezlenen mantar-kriyojel kompozit sisteminin Cu giderim performansı araştırılmıştır. Bütün pH değerleri için derişim miktarı arttıkça birim başına adsorplama miktarında artış

görülmüştür. Çözeltideki metal iyonu derişiminin artmasıyla, adsorplanan metal iyonu miktarı artmaktadır. Nikelden farklı olarak bakır adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişimi arttıkça adsorplanan Cu(II) iyonunda da sürekli bir artış görülmektedir. Bu da bakır adsorpsiyonu için hala aktif grupların bulunduğunu göstermektedir.

- Bakır iyonu için çözelti pH'ının adsorplama miktarı üzerinde etkisi incelenmiştir. pH arttıkça adsorplanan madde miktarının da arttığı görülmüştür. En yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de 300 mg/L bakır derişiminde 61,0 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Bakır iyonunun adsorplama miktarı, pH 4,0 ve 7,0 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Bakır için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de gerçekleşmiştir. pH 7,0'de Cu için maksimum adsorplama miktarı 61,0 mg Cu²⁺/g adsorbenttir. Bu değerin altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. pH değeri arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.
- Nikel ve bakır iyonlarının adsorpsiyona pH'ın etkisini karşılaştırırken pH 4,0 ve 7,0 arasında başlangıç Cu(II) ve Ni(II) derişimi 50 mg/L olup, çalışılan süre içinde (180 dk) çökme gözlenmemiştir. Hem Ni hem de Cu için en yüksek adsorplama miktarı pH 7,0'de sırasıyla, 14,6 mg/g adsorbent ve 61,0 mg/g adsorbent olarak belirlenmiştir. Bu değerin altındaki pH değerlerinde adsorplama miktarı azalmıştır. Sentezlenen mantar kriyojel sisteminin Cu(II) iyonlarını Ni(II) iyonlarına göre yaklaşık 4 kat daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir. Bu da sistemin Cu(II) iyonlarına karşı daha seçici olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyonun nötr ortamda gerçekleşmesi de olası bir endüstriyel uygulamada bir avantaj olarak düşünülebilir.
- pHEMA ve mantar- kriyojel kompozit sistemin rejenerasyonu deney basamaklarına uygun olarak başarılı şekilde gerçekleştirilmiştir. Ağır metal iyonlarının elüsyonu 10 mL 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak desorpsiyon oranı 1 saat içinde belirlenmiş, adsorpsiyon ortamının yeniden kullanılabilirliği beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü için test edilmiştir. Ni(II) ve Cu(II) için beş adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, her iki metal iyonunun da adsorpsiyon değerleri önemli bir değişime uğramamıştır. Deneyler, sentezlenen kriyojel disklerin verimli bir şekilde tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

- Nikel ve bakır içeren ikili sistemden seçicilik belirlenmeye çalışılmıştır. AAS yardımıyla çözeltide kalan derişimler her bir metal iyonu için belirlenmiştir. Adsorpsiyon miktarı Ni iyonu için 12,5 mg/g, Cu iyonu için 18,4 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu veriler tekli sistem sonuçları ile karşılaştırıldığında her iki iyonun da tutulumunun tekli sistemdeki sonuçlarına yakın ancak biraz daha düşük olduğu belirlenmiştir. İkili karışım da sentezlenen adsorbent bakır iyonları nikel iyonlarına göre daha çok tutmuştur.

KAYNAKLAR

1. Gündüz, T. (2008). *Çevre kimyası* (Birinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 339.
2. Galiatsatou, P., Metaxas, M. and Rigopoulou, V. K. (2002). Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 187-203.
3. Vural, N., Güvendik, G. (1983). Ankara’da hava ve insanlarda kan kurşun seviyesinin araştırılması. *Doğa Dergisi*, 7, 191-200.
4. Baş, A. L., Demet, Ö. (1992). Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. *Ekoloji Dergisi*, 5, 42-46.
5. Huang, C., Chiu, H. H. (1994). Removal of trace Cd(II) from aqueous solutions by fungal adsorbents: an evaluation of self-immobilization of *Rhizopus oryzae*. *Water Science and Technology*, 30(3), 245-253.
6. Beauvais, R. A., Alexandratos, S. D. (1998). Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. *Reactive and Functional Polymers*, 36(2), 113-123.
7. Fırat, B. (2007). *Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
8. Görmez, Y. (1997). *Çevre sorunları ve Türkiye*. Ankara: Gazi Kitabevi, 54-55.
9. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (4 Eylül 1988). *Resmi Gazete*, 13-16.
10. Aşkal, M. (2014). *Atık sulardan tekstil boyalarının ve ağır metalin doğal maddeler kullanılarak gideriminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
11. Egemen, Ö. (2000). *Çevre ve su kirliliği* (Üçüncü Baskı). İzmir: Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları.
12. Engel, D. W., Sunda, W. G. and Fowler, B. A. (1981). Factors affecting trace metal uptake and toxicity to estuarine organism. I. Environmental parameters. *Biological Monitoring of Marine Pollutants*, Academic Press, 127-144.
13. Tchobanoglous, G., Burton, F. L. and Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse* (Fourth edition). New York: Mc Graw-Hill, 77 – 80.
14. Şahan, T. (2008). *Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması ve biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonu*, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
15. Zengin, O. (2008). *Van gölü ve gölü besleyen kaynaklarda ağır metal kirliliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

16. İleri, R., Çakır, G. (2006). Bakır (Cu^{+2}) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi. *Çevre Koruma Dergisi*, 15(59), 8-17.
17. Fialkowski, W., Newman, W. A. (1998). A pilot study of heavy metal accumulations in a barnacle from the Salton Sea, Southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 36(2), 138-143.
18. Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (Third edition). USA: U. S. Geological Survey Water-Supply Paper.
19. Gurnham, C. F. (Editör). (1965). *Industrial wastewater control*. USA: Academic Press, 168-357.
20. Tanyolaç, A., Çelebi, S. S. (Editörler). (1992). *Endüstriyel atıksu arıtımı*. Ankara: TMMOB-Türk Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, 67-83.
21. Gardea-Torresdey, J. L., de la Rosa, G. and Peralta-Videa, J. R. (2004). Use of phytofiltration technologies in the removal of metals: A review. *Pure and Applied Chemistry*, 76(4), 801-813.
22. Yalçın, H. (2003). *Su Teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi, 54.
23. Venedik, D. (2006). *Sulardaki krom (III) kirliliğinin diatomit ile giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
24. Chai, X., Chen, G., Yue, P. L. and Mi, Y. (1997). Pilot scale membrane separation of electroplating wastewater by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 123(2), 235-242.
25. Han, X., Wong, Y. S., Wong, M. H. and Tam, N. F. Y. (2007). Biosorption and bioreduction of Cr (VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 65-72.
26. Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for next century. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 203-216.
27. Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S. and Marhaba, T. F. (2006). Biosorption of Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , and Zn^{+2} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology*, 97(18), 2321-2329.
28. Deniz, C. (2010). *Ağır metal ve renk içeren atıksuların gideriminin adsorpsiyon/biyosorpsiyon yöntemleriyle araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
29. Balkaya, N., Cesur, H. (2002). Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(42), 27-29.
30. Özdilek, K. (2009). *Cibacron blue F3GA takılı magnetik PHEMA ile atık sularda bulunan fenol ve nitrofenol türevlerinin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

31. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity* (Second Edition). New York: Academic Press, 25-36.
32. Kayacan, S. (2007). *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 84.
33. Nollet, H., Roels M., Lutgen, P., Meeren, P. V. and Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.
34. Gadd, G. M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46(8), 834-840.
35. Aksu, Z., Ertuğrul, S. and Dönmez, G. (2010). Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecyl sulfate) surfactant on biosorption properties. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 474-481.
36. Veglio, F., Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44(3), 301-316.
37. Kotrba, P., Mackova, M. and Macek, T. (Editörler). (2011). *Microbial biosorption of metals*, New York: Springer, 48-49.
38. Aslan, S., Bozkurt, Z. ve Tekeli, A. N. (2007). Removal of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences (Sigma)*, 25(2), 209-222.
39. Gong, R., Ding, Y., Li, M., Yang, C., Liu, H. and Sun, Y. (2005). Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 64(3), 187-192.
40. Aksu, Z., Kabasakal, E. (2004). Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 35(3), 223-240.
41. Gao D., Du L., Yang J., Wu W. M. and Liang H. (2010). A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30(1), 70-77.
42. Wesenberg, D., Kyriakides, I. and Agathos, S. N. (2003). White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances*, 22(1-2), 161-187.
43. Pointing, S. (2001). Feasibility of bioremediation by white-rot fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57(1), 20-33.
44. Göksel Dizge, M. (2007). *Trametes versicolor beyaz çürükçül fungusundan Lakkaz enziminin saflaştırılması ve kısmi nitelendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

45. Chagas, E. P., Durrant, L. R. (2001). Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*, *Enzyme and Microbial Technology*, 29(8-9), 473-477.
46. Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel, P. and Rother, E. (2006). Biosorption of dyes using dead macro-fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresource Technology*, 97(3), 512-521.
47. Matheickal, J. T., Yu, Q. (1997). Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Phellinus Badius*. *Minerals Engineering*, 10(9), 947-957.
48. Rogalski, J., Lundell, T., Leonowicz, A. and Hatakka, A. (1991). Production of laccase lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase by various strains of *Trametes versicolor* depending on culture conditions. *Acta Microbiologica Polonica*, 40(3-4), 221-234.
49. Dhawale, S. S., Lane, A. C. and Dhawale, S. W. (1996). Effects of mercury on the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(5), 825-832.
50. Gabriel, J., Kofronova, O., Rychlovsky, P. and Krenzelok, M. (1996). Accumulation and effect of cadmium in the wood-rotting basidiomycete *Daedalea quercina*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(3), 383-390.
51. Nyanhango, G. S., Gomes, J., Gübitz, G. M., Zvaunya, R., Read, J. and Steiner, W. (2002). Decolorization of textile dyes by laccase from a newly isolated strain of *Trametes modesta*. *Water Research*, 36(6), 1449-1456.
52. Swamy, J., Ramsay, J. A. (1999). The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 24(3-4), 130-137.
53. Kuhad, R. C., Singh, A. and Eriksson, K. E. L. (1997). Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 57, 45-125.
54. Kahraman, S., Yeşilada, Ö. (2001). Industrial and agricultural wastes as substrates for laccase production by white-rot fungi. *Folia Microbiol*, 46(2), 133-136.
55. Yeşilada, S., Şık, M. and Şam, M. (1999). Treatment of olive mill wastewater with fungi. *Turkish Journal of Biology*, 23(2), 231-240.
56. Cardoso, M. B., Nicoli, J. R. (1981). Single cell protein from the thermotolerant fungus *Phanerochaete chrysosporium* grown in vinasse. *Nutrition Reports International*, 24(2), 237-247.
57. Yürekli, F., Yeşilada, Ö., Yürekli, M. and Topçuoğlu, S. F. (1999). Plant growth hormone production from olive oil mill and alcohol factory wastewaters by white rot fungi. *World Journal of Microbiology Biotechnology*, 15(4), 503-505.
58. Duran, N., Esposito, E. (2000). Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(2), 83-99.

59. Couto, S. R., Herrera, J. L. T. (2006). Industrial and biotechnological applications of laccases: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 500-513.
60. Haghighi, B., Gorton, L., Ruzgas, T. and Jönsson, L. J. (2003). Characterization of graphite electrodes modified with laccase from *Trametes versicolor* and their use for bioelectrochemical monitoring of phenolic compounds in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 487(1), 3-14.
61. Lozisky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H. and Mattiasson, B. (2003). Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445-451.
62. Denkbaz, E. (2007). *Biyopolimerik kriyojellerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi*, XVIII. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, Eskişehir, Türkiye.
63. Noir, M. L., Plieva, F., Hey, T., Guieysse, B. and Mattiasson, B. (2007). Macroporous molecularly imprinted polymer/cryogel composite systems for the removal of endocrine disrupting trace contaminants. *Journal of Chromatography A*, 1154(1-2), 158-164.
64. Bereli, N., Şener, G., Altıntaş, E. B., Yavuz, H. ve Denizli, A. (2010). Poly (glycidyl methacrylate) beads embedded cryogels for pseudo-specific affinity depletion of albumin and immunoglobulin G. *Materials Science and Engineering C*, 30(2), 323-329.
65. Baydemir, G., Bereli, N., Andaç, M., Say, R., Galaev, I. Y. and Denizli, A. (2009). Supermacroporous poly(hydroxyethyl methacrylate) based cryogel with embedded bilirubin imprinted particles. *Reactive and Functional Polymers*, 69(1), 36-42.
66. Lee, J., Tan, C. Y., Lee, S. K., Kim, Y. H. and Lee, K. Y. (2009). Controlled delivery of heat shock protein using an injectable microsphere/hydrogel combination system for the treatment of myocardial infarction. *Journal of Controlled Release*, 137(3), 196-202.
67. Plieva, F. M., Karlsson, M., Aguilar, M. R., Gomez, D., Mikhlovsky, S. and Galaev, I. Y. (2005). Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels. *Soft Matter*, 1(4), 303-309.
68. Plieva, F. M., Galaev, I. Y. and Mattiasson, B. (2007). Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate containing fluids and cell culture applications. *Journal of Separation Science*, 30(11), 1657-1671.
69. Plieva, F. M., Savina, I. N., Deraz, S., Andersson, J., Galaev, I. Y. and Mattiasson, B. (2004). Characterization of supermacroporous monolithic polyacrylamide based matrices designed for chromatography of bioparticles. *Journal of Chromatogr B*, 807(1), 129-137.
70. Chen, J., Jo, S. and Park, K. (1995). Polysaccharide hydrogels for protein drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 28(1), 69-76.
71. Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H. and Zhang, J. (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 9-29.

72. Arvidsson, P., Plieva, F.M., Savina, I. N., Lozinsky, V. I., Fexby, S., Bülow, L., Galaev, I. Y. and Mattiasson, B. (2002). Chromatography of microbial cells using continuous supermacroporous affinity and ion-exchange columns. *Journal of Chromatography A*, 977(1), 27-38.
73. Arvidsson, P., Plieva, F. M., Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y. and Mattiasson, B. (2003). Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 986(2), 275-290.
74. Kumar, A., Plieva, F. M., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B. (2003). Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel. *Journal of Immunological Methods*, 283(1-2), 185-194.
75. Biçen, Ö. (2009). *Moleküler baskılanmış polimer tabanlı kriyojel ayırma sistemleri ve biyo-ayırma uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-13.
76. Denizli, A. (2002). Preparation of immuno-affinity membranes for cholesterol removal from human plasma. *Journal of Chromatography B*, 772(2), 357-367.
77. Horak, D., Jayakrishnan, A. and Arshady, R. (2003). *Preparation and properties of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) in polymers in medicine and biology*. London: Kentus Books, 80-107.
78. Yılmaz, F., Bereli, N., Yavuz, H. ve Denizli, A. (2009). Supermacroporous hydrophobic affinity cryogels for protein chromatography. *Biochemical Engineering Journal*, 43(3), 272-279.
79. Kapoor, A., Viraraghavan, T. and Roy Cullimore, D. (1999). Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70(1), 95-104.
80. Alhakawati, M. S. and Banks, C. J. (2004). Removal of copper from aqueous solution by *Ascomyces nodosum* immobilised in hydrophilic polyurethane foam. *Journal of Environmental Management*, 72(4), 195-204.
81. Akar, T. ve Tunalı, S. (2006). Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technology*, 97(15), 1780–1787.
82. Hammami, A., Gonzalez, F., Ballester, A., Blazquez, M. L. and Munoz, J. A. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *Journal of Environmental Management*, 84(4), 419–426.
83. Schulte-Bockholt, M. and Schuster, M. (2008). Removal enrichment and recovery of Ni(II), Zn(II) and phosphate from phosphation rinsing waters with liquid-phase polymer-based retention technique. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 172–178.
84. Papancea, A., Valente, J. M. A. and Patachia, S. (2010). PVA cryogel membranes as a promising tool for the retention and separation of metal ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(3), 1567–1573.

85. Uzun, L., Sağlam, N., Safarikova, M., Safarik, I. ve Denizli, A. (2011). Copper biosorption on magnetically modified yeast cells under magnetic field. *Separation Science and Technology*, 46(6), 1045-1051.
86. Tekin, K., Uzun, L., Şahin, Ç. A., Bektaş, S. ve Denizli, A. (2011). Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers*, 71(10), 985-993.
87. Salem, N. M. and Awwad, A. M. (2014). Biosorption of Ni(II) from electroplating wastewater by modified (*Eriobotrya japonica*) loquat bark. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 379-386.
88. Kleinübing, S. J., da Silva, E. A., da Silva, M. G. C. and Guibal, E. (2011). Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource Technology*, 102(7), 4610-4617.
89. Khan, M. A., Ngabura, M., Choong, T. S. Y., Masood, H. and Chuah, L. A. (2012). Biosorption and desorption of Nickel on oil cake: Batch and column studies. *Bioresource Technology*, 103(1), 35-42.
90. Verma, A., Shalua, Singha, A., Bishnoia, N. R. and Gupta, A. (2013). Biosorption of Cu(II) using free and immobilized biomass of *Penicillium citrinum*. *Ecological Engineering*, 61(A), 486-490.
91. Arshadi, M., Amiri, M. J. and Mousavi, S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*, 6, 1-17.
92. Arpa, Ç., Bereli, N., Özdil, E., Bektaş, S. ve Denizli, A. (2010). Reactive green HE-4BD functionalized supermacroporous poly(hydroxyethyl methacrylate) cryogel for heavy metal removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(4), 2208-2215.
93. Çimen, D., Türkmen, D. ve Denizli, A. (2015). Poly-L-Histidine attached poly (glycidyl methacrylate) cryogels for heavy metal removal. *Journal of Macromolecular Science, Part A, Pure and Applied Chemistry*, 52(9), 724-731.
94. Muhamad, H., Doan, H. and Lohi, A. (2010). Batch and continuous fixed-bed column biosorption Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 369-377.
95. Graham, N., Chen, X. G. and Jeyaseelan, S. (2001). The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Science and Technology*, 43(2), 245-252.
96. Müjde, B. ve Özer, A. (2003). Şeker pancarı küspesi karbonizasyon ürünü ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2), 233-243.
97. Küçükgül, E.Y. ve Kutlu, S. (2006). Çinko ve Bakırın sulu çözeltilerde aktif karbonla tekli adsorpsiyonu. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 21-30.

EKLER

EK-1. Nikel analizi

Numune	pH	Derişim (mg/L)	S.O	Absorbance	Analiz Sonuç (mg/L)
T=0 h					
4N50t=0	4	50	50	0,069	50,6
4N100t=0		100	50	0,135	98,9
4N300t=0		300	50	0,413	302,6
5N50t=0	5	50	50	0,069	50,6
5N100t=0		100	50	0,132	96,7
5N300t=0		300	50	0,423	310,0
5N300Ht=0		300	50	0,424	310,7
6N50t=0	6	50	50	0,068	49,8
6N100t=0		100	50	0,136	99,7
6N300t=0		100	50	0,135	98,9
7N50t=0	7	50	50	0,07	51,3
7N100t=0		100	50	0,137	100,4
7N300t=0		300	50	0,41	300,4
7N100Ht=0		100	50	0,136	99,7

Nikel Adsorpsiyonu		
Derişim	pH	mg/g
50	4	3,4
100	4	6,2
300	4	6,9
50	5	5,9
100	5	8,5
300	5	9,8
pHEMA300	5	0,3
50	6	8,2
100	6	13,3
300	6	13,9
50	7	9,2
100	7	14,1
300	7	14,6
pHEMA100	7	0,3

EK-2. Bakır analizi

Numune	pH	Derişim (mg/L)	S.O	Absorbance	Analiz Sonuç (mg/L)
T=0 h					
4C50t=0	4	50	100	0,076	50,3
4C100t=0		100	100	0,152	100,6
4C300t=0		300	100	0,45	297,7
5C50t=0	5	50	100	0,077	50,9
5C100t=0		100	100	0,154	101,9
5C300t=0		300	100	0,459	303,6
5C300Ht=0		300	100	0,453	299,7
6C50t=0	6	50	100	0,076	50,3
6C100t=0		100	100	0,15	99,2
6C300t=0		100	100	0,462	305,6
7C50t=0	7	100	100	0,077	50,9
7C100t=0		100	100	0,152	100,6
7C300t=0		300	100	0,46	304,3
7C100Ht=0		100	100	0,151	99,9

Bakır Adsorpsiyonu		
Derişim	pH	mg/g
50	4	4,4
100	4	10,8
300	4	34,1
50	5	6,3
100	5	13,5
300	5	45,4
pHEMA300	5	0,7
50	6	9,5
100	6	19,2
300	6	59,9
50	7	10,0
100	7	19,9
300	7	61,0
pHEMA100	7	0,3

EK-3. İkili karışım analizi

	pH	Ni			Cu		
		S.O	Absorbance	Analiz Sonuç (mg/L)	S.O	Absorbance	Analiz Sonuç (mg/L)
6NC100t=0	7	50	0,137	100,4	50	0,3	99,2
6NC100t=3	7	50	0,06	44,0	50	0,05	16,5
			mg/g	12,5		mg/g	18,4

	mg/g
Ni	12,5
Cu	18,4

EK-4. Birim adsorban başına adsorblanan madde miktarının hesaplanması

Bakır için yapılan hesaplama

pH:7 için

Cu: 300 mg/L

V:20 mL

m_{kriyojel} :0,093 g

$C_{Cu} = 6,615 \cdot (\text{Absorbans}) \cdot (\text{Seyreltme Oranı})$

t=0 $C_{Cu,0} = 6,615 \cdot (0,46) \cdot (100)$

$C_{Cu,0} = 304,3 \text{ mg/L}$

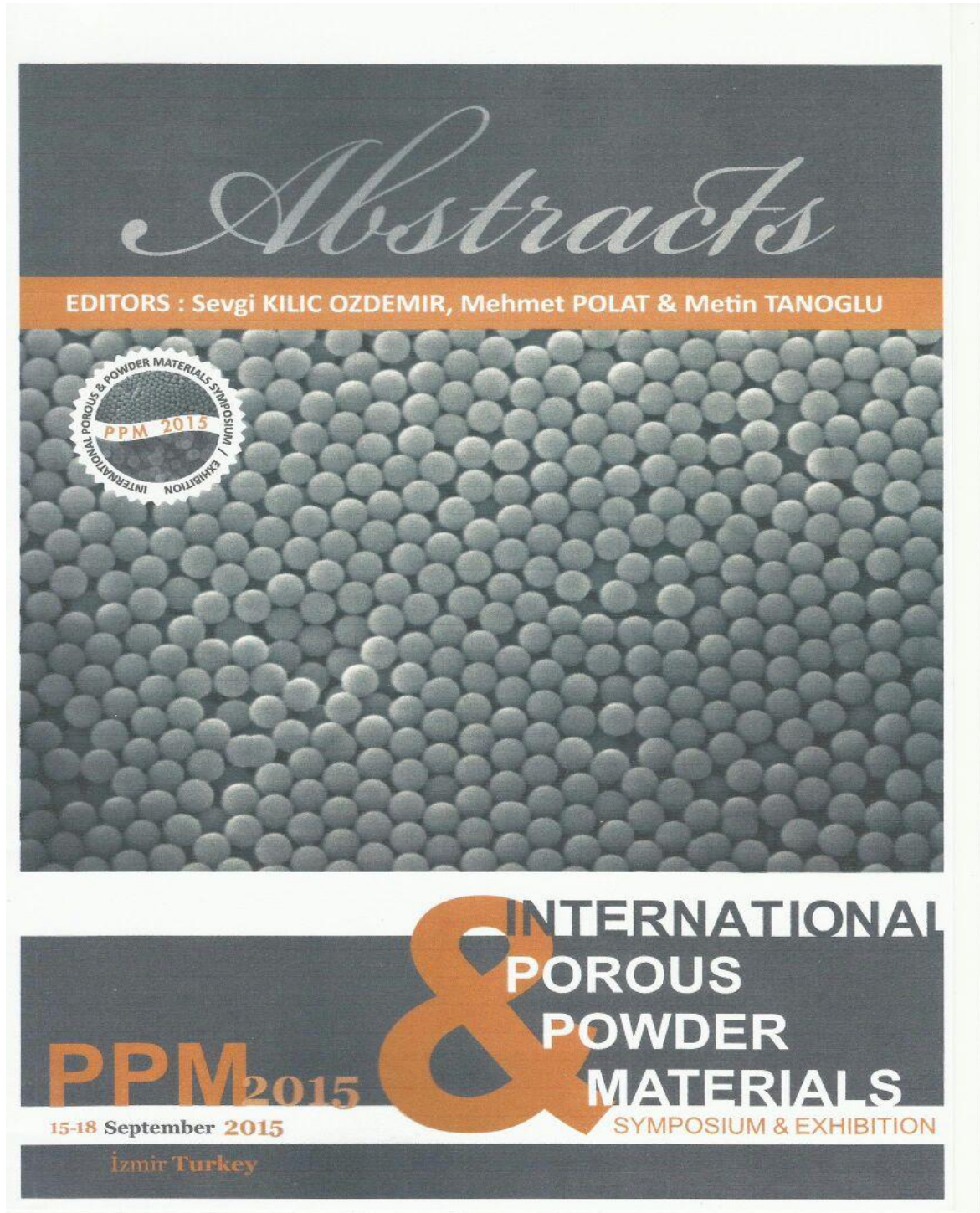
t=3 $C_{Cu} = 6,615 \cdot (0,031) \cdot (100)$

$C_{Cu} = 20,5 \text{ mg/L}$

$$q_e = \frac{(304,3 - 20,5) \text{ mg/L} (20 \times 10^{-3}) \text{ L}}{0,093 \text{ g}}$$

$q_e = 61,03 \text{ mgCu/g kriyojel}$

EK-5. 15-18 Eylül 2015 tarihleri arasında İzmir Çeşme’de düzenmiş olan uluslar arası “International Porous Powder Materials” adlı sempozyum ile ilgili kabul yazısı ve bildiri özet metni.



EK-5. (devam) 15-18 Eylül 2015 tarihleri arasında İzmir Çeşme’de düzenmiş olan uluslararası “International Porous Powder Materials” adlı sempozyum ile ilgili kabul yazısı ve bildiri özet metni.



Dear **Ceren Oktar**,

We appreciate your contribution to the International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2015).

We are happy to inform you that your work titled

Abstract ID 727 - REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTE WATERS USING FUNGI EMBEDDED MACRO-POROUS CRYOGEL MEMBRANES

has been accepted as A POSTER PRESENTATION by the Scientific Committee within over 500 abstracts from 40 countries.

Here are some important details about your presentation and about the symposium in general:

- Poster presentations will have a dedicated one-hour sessions in the first and second days of the symposium. No oral sessions will be held during the poster sessions to ensure attendance.
- The details of the poster formats and the symposium program will be announced in due time in the symposium web site (www.ppm2015.org).
- Please make your registration/payment as soon as possible to benefit from the Early Bird rates.
- Please arrange your hotel reservations in your earliest convenience to enjoy the low symposium rates since only a limited number of rooms have been reserved in Cesme Ilica Hotel Spa & Wellness Resort (www.ilicahotel.com).
- **IMPORTANT NOTE:** Although it is not mandatory, we encourage you to submit your work as a full paper to be printed in the electronic PPM 2015 Proceedings Book with an ISBN number. The deadline to submit the full papers is July 15, 2015. **Note that registration with payment to the symposium is required** for your paper to be included in the Proceedings Book.
- Please mail your full manuscript to manuscript@ppm2015.org in Microsoft Word format. You can find the guidelines for preparing your manuscript from our web page (www.ppm2015.org).
- You can also download the previous proceedings book for PPM 2013 from the web page as a reference.

We thank you again for your contribution and looking forward to seeing you in Cesme, Izmir.

Best regards.

Prof. Dr. Mehmet Polat

Prof. Dr. Metin Tanoglu

Symposium Chairs

Organising Agency: ALBEDO

PPM 2015 International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, Cesme Izmir, TURKEY (www.ppm2015.org)
Phone: +90 212 230 17 97 (pbx) Mobile: +90 542 651 54 88 Fax: +90 212 234 16 49 E-Mail: ppm2015@ppm2015.org

EK-5. (devam) 15-18 Eylül 2015 tarihleri arasında İzmir Çeşme’de düzenmiş olan uluslararası “International Porous Powder Materials” adlı sempozyum ile ilgili kabul yazısı ve bildiri özet metni.

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTE WATERS USING FUNGI EMBEDDED MACRO-POROUS CRYOGEL MEMBRANES

Ceren Oktar^{1,a}, Nihal Kocak¹

1. Gazi University, Department of Advanced Technologies, Ankara, Turkey
2. Izmir Institute of Technology, Department of Mechanical Engineering, 35430, Izmir, Turkey
a. Corresponding author (ceren.oktar@gazi.edu.tr)

Heavy metal ions are being used in many industries due to their technological importance. However presence of heavy metals in the industrial wastewaters is an important threat to many living organisms. Biosorption process offers a number of advantages when compared to the conventional methods used, such as selective removal of metals over a broad range of pH and temperature, its rapid kinetics of adsorption and desorption and high adsorption yield even with low initial metal concentration. Macroporousmonolithic hydrogels (cryogels) lead to low pressure drop in column studies due to their macroporous structure and eliminate the problems that are experienced while studying with viscous media (like waste waters). Despite these advantages, cryogels have low adsorption capacity due to their macroporous structure and consequently low surface area. In cryogel based biosorption processes, increasing the binding capacity of cryogels is very important. In order to overcome this drawback, particles can be embedded in the structure of the cryogel. In the present study, *funalitrogii* embedded pHEMA membranes are synthesized for heavy metal removal. The composite system is characterized using FTIR and SEM. Heavy metal adsorption capacities for different heavy metals are tested at various pH and initial metal concentrations.

SURFACE TREATMENTS ON THE PURE TITANIUM IMPLANTS G4 (GRADE 4) USED IN DENTAL IMPLANTOLOGY

Saniye Ozgur, H. Aygul Yeprem^a, Bunyamin Aksakal

Yildiz Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 34210, Istanbul, Turkey.
Corresponding author (aygul@yildiz.edu.tr)

Nowadays, functionalizing and the use of implanted dental devices is a well-acknowledged practice in the field of orthopaedic as well as dental surgery. Today, many different kind of surface modification techniques are being applied on dental implant surfaces such as G4 and G5 grades Ti alloys. Modifying the implant surfaces and improving their implant-to bone interaction, an optimized metallic implant surface modification is needed. There are many different techniques to improve the osseo integration between tissue and implant material. It is also important to provide high biomechanical properties and better biocompatibility. On that aspect, processing and controlling of implant surfaces in the manufacturing stage is vital for final product quality. 2D inspection methods generally give information for roughness specifications (forexample; Ra, Rq, Rz, Rt, etc). In this study, different surface modifications are investigated on dental implants. In particular, roughness characteristics, mechanical and structural properties of Grade-4 Ti alloys are evaluated.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KORKMAZ, Nihal
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 20.09.1988, Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0(506)254 58 64
e-mail : nihal.kocak@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/İleri Teknolojiler	Devam Ediyor
Lisans	Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi	2011
Lise	Mobil Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011	Sınav Eğitim Kurumları	Stajyer Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, seyahat etmek, yüzmek.



GAZİ GELECEKTİR..