



**ATIK SULARDAN BOR AYIRIMI İÇİN KOMPOZİT KRIYOJEL
SİSTEMİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hande Dilara GİRGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Hande Dilara GİRGİN tarafından hazırlanan “ATIK SULARDAN BOR AYIRIMI İÇİN KOMPOZİT KRİYOJEL SİSTEMİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ceren HAKTANIR

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan: Doç. Dr. Ebru KONDOLOT SOLAK

Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme
Teknolojileri Bölümü Gazi Üniversitesi

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

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, TOBB Etü
Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 04/07/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

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.

Hande Dilara GİRĞİN

04/07/2019

ATIK SULARDAN BOR AYIRIMI İÇİN KOMPOZİT KRIYOJEL SİSTEMİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Hande Dilara GİRĞİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Türkiye, dünyanın bor rezervlerinin yaklaşık % 60 'ına sahiptir. Bor kimya, kozmetik, otomotiv, kâğıt, seramik, ahşap, cam ve ilaç sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ileri teknoloji ve nanoteknoloji araştırmalarında ve fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra insan bünyesi ve bitki gelişimi açısından birçok faydası da bulunmaktadır. Ancak birkaç mg derişimindeki bor hem insan hem de bitkilere zarar verebilmektedir. Bor derişimi jeotermal atık sularda 30 – 40 mg/Lt kadar yüksek derişime sahip olmaktadır. Bu nedenle borun hem geri kazanımı hem de atık sulardan uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada atık sulardan bor geri kazanımı için pHEMA - Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen pHEMA - Aktif Karbon kompozit kriyojelleri kullanarak sularda bulunan borun geri kazanımı için adsorpsiyonu farklı pH ve farklı derişimlerde incelenmiştir. Bunun sonucunda bor adsorplama yüzdeleri ve optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91202

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Bor, Kriyojel

Sayfa Adedi : 69

Danışman : Dr. Öğretim Üyesi Ceren HAKTANIR

RECOVERY OF BORON FROM WASTE WATER USING COMPOSITE CRYOGELS AND CHARACTERISATION

(M. Sc. Thesis)

Hande Dilara GİRGIN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

Turkey has about 60 % of the world's boron reserves. Boron is widely used in many industrial fields such as chemicals, cosmetics, automotive, paper, ceramics, wood, glass, pharmaceutical and industry. It is also used in advanced technology and nanotechnology research and photography. In addition, it has many benefits for human body and plant development. However, boron at several mg concentrations can damage both human and plants. Boron concentration in geothermal wastewater has a high concentration of 30 – 40 mg / lt. For this reason, both the recovery of boron and its removal from waste water are important. In this study, synthesis and characterization of pHEMA - Activated Carbon composite cryogel system for boron recovery from wastewater is studied. By using the synthesized pHEMA - Activated Carbon composite cryogels, the adsorption of the boron in water was investigated at different pH and different concentrations. As a result, the percent adsorption and optimum operating conditions were determined.

Science Code : 91202

Key Words : Adsorption, Activated Carbon, Boron, Cryogel

Page Number : 69

Supervisor : Dr. Lecturer Ceren HAKTANIR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi, deneyim, yorum ve önerileriyle bana araştırmalarım sırasında yol gösteren, çalışmalarım sırasında ve umutsuzluğa kapıldığım aşamalarda manevi desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Ceren HAKTANIR'a, kriyojellerin hazırlanması aşamasında laboratuvarını kullanmamızı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Biyokimya Ana bilim dalından Prof. Dr. Adil DENİZLİ ve Doç. Dr. Nilay BERELİ'ye ve bugüne kadar beni her zaman destekleyen, hayatımın her aşamasında yanımda olan ve bu süreçte de desteklerini esirgemeyen, ellerinden geleni sonuna kadar yapan sevgili ailem Gürol GİRGİN, Nilüfer GİRGİN ve Ataberk GİRGİN, arkadaşlarım Çağlar Emrah DOĞRU, Irmak Sıray EREN, Gözde KILIÇ, Nehir Deniz ATAK, Yağmur BATMAZ ASLAN, Seçil KAYA, Canan ALAGÖZLÜ, Ayla AKCA ÇAĞLAR, Kadriye TÜKENMEZ, Derya POLAT, Tuğba POLAT ve Demet POLAT'a sonsuz teşekkürlerimi 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. ATIK SULARDA TOKSİK METAL KİRLETİCİLER	3
3. BOR.....	5
3.1. Borun Kullanım Alanları.....	6
3.2. Borun Çevresel Etkileri.....	7
3.3. Bor Ayırma Yöntemleri	7
3.3.1. Elektrodializ	7
3.3.2. Membran ayırma prosesi.....	7
3.3.3. İyon değişimi.....	9
3.3.4. Kimyasal çöktürme	9
3.3.5. Adsorpsiyon	10
4. KRİYOJELLER	19
4.1. Kriyojel Oluşumu	21
4.2. Kriyojellerin Sentezlenmesinde Kullanılan Bileşenler	21
5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	23

	Sayfa
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	29
6.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	29
6.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	29
6.3. Yöntem.....	29
6.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması.....	29
6.3.2. pHEMA membran kriyojellerin hazırlanması.....	30
6.3.3. pHEMA – aktif karbon kompozit kriyojellerin hazırlanması	31
6.4. Karakterizasyon Çalışmaları.....	32
6.4.1. Yüzey morfolojisi	32
6.4.2. Şişme testi.....	33
6.5. Bor Adsorpsiyon Deneyleri	34
6.5.1. Membran kriyojellerin bor adsorpsiyon deneyleri.....	34
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
7.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları.....	35
7.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları	36
7.2.1. Membran kriyojellerin adsorpsiyon deney sonuçları	36
7.3. pHEMA Kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon Kriyojel Kompozit Sisteminin Rejenerasyonu	41
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR	47
EKLER.....	55
EK-1. Bor Analiz Sonuçları	56
EK-2. Kriyojel Rejenerasyon Analiz Sonuçları	61
EK-3. BORON 2019 Bildiriler Kitabı	62
ÖZGEÇMİŞ	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	6
Çizelge 3.2. Bazı doğal adsorban çeşitleri	15
Çizelge 3.3. Bazı sentetik adsorban çeşitleri.....	16
Çizelge 3.4. Aktif karbon sentezlemek için kullanılan çeşitli materyaller	16
Çizelge 7.1. 50 mg/lt derişim için farklı pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu değerleri.....	39
Çizelge 7.2. Rejenerasyon döngüsü değerleri.....	42

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 7.1. Farklı pH ve derişim değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı .	38
Şekil 7.2. Farklı derişim ve pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı .	38
Şekil 7.3. 50 mg/lt derişim için farklı pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı	39
Şekil 7.4. Rejenerasyon döngüsü grafiğı	42

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Şematik olarak membran ayırma prosesi	8
Resim 3.2. Membran ayırma proseslerinin karşılaştırılması.....	9
Resim 3.3. Adsorpsiyon işleminin basamakları.....	10
Resim 3.4. Adsorban ile adsorbat arasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon	12
Resim 3.5. Adsorban ile adsorbat arasında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon.....	12
Resim 4.1. Kriyojel sentez şeması; 1 – Çözeltideki makromoleküller, 2 – Çözücü, 3 – Düşük molekül ağırlıklı çözünen moleküller, 4 – Dondurulmuş çözücünün polikristalleri, 5 – Donmamış sıvı mikrofaz, 6 – Polimerik kriyojel, 7 – Makrogözenekler, 8 - Çözücü	20
Resim 6.1. Polyhidroksietilmetakrilat (pHEMA) kriyojel sentezi	30
Resim 6.2. Polyhidroksietilmetakrilat (pHEMA) – aktif karbon kompozit kriyojel sentezi	31
Resim 7.1. (a) pHEMA (b) AC – pHEMA kompozit sisteminin SEM görüntüleri	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

A°	Angström
cm	Santimetre
gr	Gram
J	Joule
kJ	Kilojoule
lt	Litre
m	Metre
M	Molarite
mg	Miligram
μΩ	Mikro ohm
μL	Mikro litre
μm	Mikro metre

Kısaltmalar

Açıklamalar

AC-pHEMA	Polyhidroksietilmetakrilat -Aktif Karbon Kompozit Kriyojel
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

Kısaltmalar**Açıklamalar****pHEMA**

Polyhidroksietilmetakrilat Kriyojel

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve sanayi insan hayatını kolaylaştırırken, insanların daha rahat hayat sürdürmelerini sağlarken diğer taraftan da yaşam için büyük tehlike yaratmaktadır [1]. Bu tehlikelerden bir tanesi dünyamızı tehdit eden küresel ısınmadır. Küresel ısınma nedeniyle insanoğlunun su kaynaklarında önemli ölçüde azalmalar ve kirlenmeler olmuştur. Zaman ilerledikçe su kaynakları dolayısıyla insanoğlu yok olma tehlikesi ile karşı karşıya kalmıştır [2-7]. Sularda kimyasal, fiziksel ve biyolojik kirlilikler görülmektedir. Suyun koku, tat, renk gibi özellikleri fiziksel özellikleridir. Bu özelliklerin değişmesi, fiziksel kirliliğe neden olurlar. Algler, bakteriler ve küfler biyolojik kirliliğe neden olurlar. İnorganik atıklar, toksik metaller ve ağır metaller sularda hem doğal olarak hem de insan kaynaklı olarak yüksek toksisiteye sahip kimyasal kirliliğe sebep olurlar [1,4-6].

Genel olarak sulardaki kirliliğin sorumlusu yüksek derişimlerde toksik ve ağır metallerdir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda atık sularda genelde yüksek derişimlerde toksik ve ağır metaller bulunmaktadır. Fakat sularda, bu metallerin eser miktarda dahi bulunmaları sonucu suda yaşayan organizmalar tarafından besin kaynağı olarak kullanılmakta ve organizmada birikim yapmaktadır [1]. Tam olarak arıtılmadan çeşitli faaliyetlerde kullanılmak üzere alıcı ortamlara verilmeleri sonucunda da bu organizmalar sebebiyle besin zincirlerine kadar ulaşabilmektedirler. Bu şekilde besin zincirinin ilk halkasından, en son halkasında yer alan insanlara kadar ulaşırlar. Böylece toksik ve ağır metallerin birikim sağladığı bu organizmalar da insan sağlığını tehdit ederler. Toksik metaller su ortamında bulunan canlı formları üzerinde, metalin sudaki derişimi ile orantılı olarak toksik etkiler yaratmaktadır [3,7-8].

Toksik metal kirlenmeleri, endüstriyel faaliyetler, şehir atıkları, zirai atıklardan meydana gelmektedir [3,9]. Sularda bulunan toksik metal çeşitleri bor, bakır, nikel, kurşun, cıva, krom, demir ve arsenik gibi metallerdir ve bu metaller canlılar için tehlikelidir [1,10].

Atık sularda bulunan ağır metal ve toksik metal kaynakları ise, maden, petrokimya, metal, çimento, deri, demir – çelik, tekstil, cam üretimleri ve termik santrallerden ve tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisitlerden meydana gelmektedir [3,9].

Bu metaller canlıların bünyelerine zarar verdikleri için atık sulardan ayrılmalari gerekmektedir. Metal kirleticiler sulardan organik kirleticiler gibi aktif çamurlarda bulunan mikroorganizmalar ile giderilememektedir [3,8]. Bunun için kimyasal çöktürme, nötralizasyon, membran, ters osmoz, iyon değişimi, redoks, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır [3,11]. Bu yöntemlerden kimyasal çöktürme, membran, iyon değişimi gibi yöntemler hem yetersiz hem de pahalıdır [3,12]. Diğer yandan bu yöntemlerden en etkili ve ucuz olan yöntem adsorpsiyon yöntemidir [3].

Adsorpsiyon yönteminde ağır metal ve toksik metal giderimi için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bunlara doğal ve sentetik zeolitler, aktif karbon ve uçucu kül örnek olarak gösterilebilir. Bunların içinde aktif karbon çok yüksek metal adsorplama kapasitesine sahiptir [3,13-14].

Aktif karbon genelde yapısal formülü olmayan ve herhangi bir kimyasal analiz yoluyla elde edilemeyen malzemelerdir. Aktif karbonlar yüksek adsorplama kapasitesine sahiptirler. Çok sayıda mikro gözenek yapısına sahiptir. Ayrıca yüksek gözenek hacmine ve yüzey alanına sahiptir. Mikrokristalin yapıdadır. Genellikle aktif karbonun gözenek hacmi 0,2 cm³/gr 'dan, yüzey alanı 400 m²/gr 'dan daha fazladır. Gözenek boyutları genellikle en az 3 Å 'dur. Aktif karbonlar yapısında genelde % 95 oranında karbon içermektedir. Hemen hemen her çeşit karbon içeren hammadde kullanılarak aktif karbon elde edilebilmektedir. Örneğin; kömür, odun, talaş vb [15-16].

Son yıllarda yeni kullanılmaya başlanan kriyotropik jelleşme tekniği ile sıfırın altında sıcaklıklarda hidrofilik makrogözenekli polimer malzemeler üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Bu yeni nesil malzemelere kriyojel denir. Kriyojeller, kısmen donmuş monomer ve polimer çözeltileri kullanılarak düşük sıcaklıklarda hazırlanan jel matrisleridir [17]. Kriyojellerin morfolojisi süngerimsi ve yüksek esnekliğe sahiptirler. İçyapıları birbirlerine bağlı makro ve süper makro gözenekler içermektedirler [17-18]. Bu gözenekler kriyojellerin kullanım alanlarını arttırmaktadır. Kriyojellerde gözenekler birbirine bağlı ve esnektirler. Kriyojeller heterofaz olarak polimerleşirler. Kriyojeller geçtiğimiz 30 yılda bilinmesine rağmen ayırma özellikleri son birkaç yıldır fark edilmiştir. Kriyojeller kolon, membran disk ve mikro küreler şeklinde sentezlenebilmektedirler [17].

2. ATIK SULARDA TOKSİK METAL KİRLETİCİLER

Endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan atık sular çeşitli toksik metaller içermektedir. Bu metaller eser miktarda da olsa canlı bünyeleri için gereklidir [19-20]. Fakat fazlası canlı bünyesinde zehirleyici etkiler göstermektedir [20]. Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran özellikleri, canlıların bünyeleri tarafından ne oluşturulabilmeleri ne de yok edilebilmeleridir. Bu metaller canlı bünyelerine havadan, sudan ve besinlerden girebilmektedirler [19]. Toksik metaller çinko, bakır, bor, krom, kadmiyum, kurşun, nikel, cıva, demir,...gibi 50'den fazla metal içermektedir [3,21].

“Ağır metaller çevreye çok çeşitli şekillerde ve kaynaklardan yayılmaktadır. Bu kaynakları aşağıdaki gibi inceleyebiliriz;

- Toprak ana materyali,
 - Endüstriyel faaliyetler,
 - Tarımsal faaliyetler,
 - Fosil yakıtlar” [3].
- Toprak ana materyali: Ağır metal kaynaklarının en temel, en doğal kaynağıdır. Toprak özellikle krom, çinko, mangan, demir, nikel gibi ağır metalleri bünyesinde içeren mineraller bulunmaktadır. Toprakta bulunan ağır metaller çeşitli hava olayları sebepleriyle alıcı su ortamlarına ulaşmaktadır [3].
 - Endüstriyel faaliyetler: Endüstriyel faaliyetler insan eliyle ağır metallerin alıcı su ortamlarına karışmasına sebep olan en önemli nedenlerinden biridir. Bu sanayi alanları, maden, metal, termik santraller, demir – çelik, çimento, cam,...gibi alanlardır. Ağır metal içeren endüstriyel atık sular genelde asidiktirler. Bu tür suların içinde canlılar yaşayamazlar ve insanlar tarafından kullanılamazlar. Ayrıca aktif çamur arıtımı yönteminde kullanılan mikroorganizmalar için de ölümcül karakterdedir [3].
 - Tarımsal faaliyetler: Tarımda kullanılan gübreler ve pestisitler ağır metaller içermektedir. Gübreler bakır, çinko, krom, kadmiyum, kurşun içermektedir. Pestisitler ise bakır, çinko, mangan, kurşun ve cıva içermektedir [3].

- Fosil yakıtlar: Krom, bakır, çinko, kadmiyum, kurşun ve mangan gibi ağır metalleri içermektedir. Bu yakıtlar yakıldığında bünyelerindeki bu ağır metaller atmosfere ve alıcı su ortamlarına karışmaktadır [3].

3. BOR

Bor, periyodik tabloda 3A grubunda bulunmaktadır. Bor elementi 'B' ile sembolize edilmektedir. Atom numarası 5, kütle numarası yaklaşık olarak 10,81 g/mol 'dür [22-23]. Yoğunluğu 2,84 gr/cm³ 'tür [24]. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği düşüktür fakat yüksek sıcaklıklarda çok iyi iletkenidir [25-27]. Yarı iletken özellikler gösterir [22,24]. Bu özelliklerden dolayı 3A grubunun metal olmayan tek üyesidir [25,28]. Bor elementi, berilyum metali ve karbon ametali arasında bulunmaktadır. Bu yüzden bor elementi yarı metal olarak düşünülmektedir [23].

Bor, yeryüzünde yaygın element olarak 51. sırada yer almaktadır [22,25,28]. Toprakta, kayalarda ve suda yaygın olarak bulunur [25]. Bor, tüm canlıların gelişimi için önemlidir. Fakat yüksek derişimlerde bora maruz kalan canlılar için toksik etki yaratırlar [27].

Doğada 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu bulunmaktadır [22-24,29]. 10 numaralı izotop doğada yaklaşık olarak % 20 kadar, 11 numaralı izotop ise doğada yaklaşık olarak % 80 kadar bulunmaktadır [22-23]. Bor doğada 7 farklı allotropik formda bulunur. Bunlardan biri amorf, 6 tanesi kristalin yapıdadır [22].

Bor doğada elementel olarak bulunmaz [22-23]. Genelde doğada borik asit olarak bulunur. Fakat borik asit kadar sodyum borat ve kalsiyum borat halinde de bulunmaktadır [23,25,30]. Beyaz bir kaya şeklinde, çok sert ve ısıya dayanıklı bir elementtir [25,30]. Elmaştan sonraki en sert elementtir [22,27,30].

Bor mineralleri içerdikleri Ca, Na ve Mg elementlerine göre adlandırılırlar. Na içerikli olana tinkal (boraks) ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Ca içerikli olana kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Na-Ca içerikli olana üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) denir [22]. Bunlar en önemli bor mineralleridir ve farklı oranlarda B_2O_3 (bor oksit) içerirler [25,31]. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojilerine göre farklılık gösterir [22,25].

Çizelge 3.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom Kütlesi	18,811 g/mol
Erime Noktası	2573 K – 2300 °C
Kaynama Noktası	4275 K – 4002 °C
Spesifik Isı (Cp)	1,02 J/g*K
Yoğunluğu (ρ)	2,34 g/cm ³
Buharlaştırma Isısı	489,7 kJ/mol
Kristal Yapısı	Hekzagonal

3.1. Borun Kullanım Alanları

Borun ametal ve metallerle yaptığı bileşikler farklı özellikler gösterdikleri için birçok endüstriyel alanda kullanımına olanak sağlar. Bu alanlar [22,32];

- Cam sanayi (Isıya dayanıklı cam ve elyaf imalatı)
- Seramik sanayi (Emaye, Frit ve Sır imalatı)
- Deterjan üretimi
- Yanmayı önleyici malzemeler
- Tarım (Gübre ve zirai ilaç yapımı)
- Metalürji
- Nükleer uygulama (Atom reaktörlerinde)
- Dericilik
- Fotoğrafçılık
- İlaç

Fakat borun öncelikli olarak kullanım alanları üretim miktarları fazla olan bor ürününe bağlıdır. Buna göre borik asit ve bor trioksit en fazla üretilen bor ürünü olarak camlarda katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [23,33].

3.2. Borun Çevresel Etkileri

Bor ve bor ürünlerinin çevreye olan etkileri diğer endüstri dallarına göre daha düşüktür. Bor insan ve tarım için gerekli bir mineral olarak görülebilir. Fakat gereken düzeylerden daha fazla alınırsa toksik etki yaratıp zehirlemektedir.

Canlılar günlük bor ihtiyaçlarını su ve yine tarımsal bitkilerden karşılarlar. Dünya sağlık örgütünün 1998 de yaptığı araştırmaya göre insanların günlük olarak aldığı bor miktarı günde 1,2 mg olarak düşünülmektedir. Yetişkinlerde bu miktar günde 13 mg'a kadar çıkabilir. Atık sularda en yüksek bulunma sınırının ise 0,3 mg/l'tir [22].

3.3. Bor Ayırma Yöntemleri

Suları arıtmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler adsorpsiyon, elektrodializ, membran filtrasyon yöntemleri, iyon değişimi ve kimyasal çöktürmedir. Özellikle bor arıtılmasında genel olarak yapılan çalışmalara bakıldığında adsorpsiyonun kullanıldığı görülmüştür.

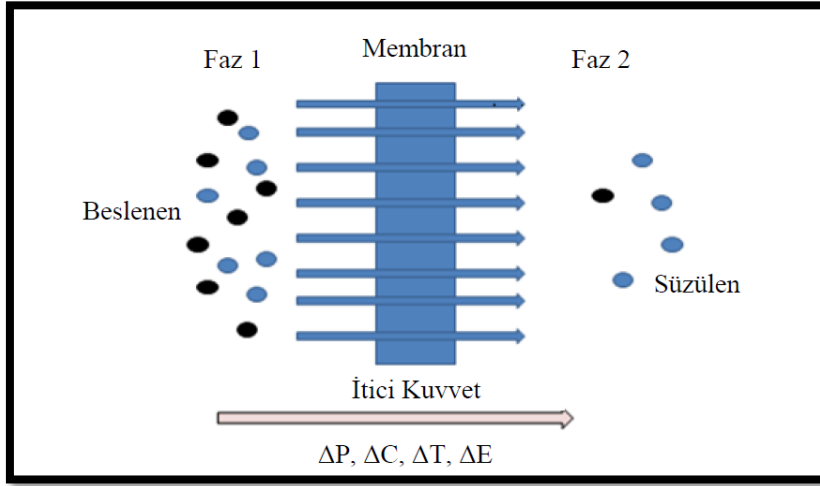
3.3.1. Elektrodializ

İyon seçici, yarı geçirgen bir membran aracılığıyla çözeltinin iyonik bileşenlerinin birbirinden ayrılmasıdır [3]. Elektrodializ ile 1 litrede 1000 mg dan daha fazla derişime sahip atık sular arıtilamamaktadır. Yalnızca 1 litrede en fazla 20 mg toksik metal bulunan atık sular etkili bir biçimde arıtilabilmektedir. Bu yüzden elektrodializ yöntemi atık su arıtımı için çok uygun bir yöntem değildir. Hem pahalı bir proses hem de membranı zamanla tıkanmasından dolayı dezavantajlı bir yöntemdir [3,34].

3.3.2. Membran ayırma prosesi

Membran, seçici geçirgen ayırma malzemeleridir [35-36]. Simetrik ve asimetrik membranlar olarak iki farklı gruba ayrılmaktadır. Bu membranlar arasındaki farklılıklar kesitlerinde ve gözenek boyutlarındadır [35].

Destek tabakası ve aktif yüzey tabakası farklı olarak yapılmış kompozit membranlara asimetrik membranlar denmektedir [35]. Genel olarak proseselerde bu tip membranlar kullanılır. İletken polimer membranlar geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle iletken polimer membranlardan olan iyon değiştirici membranlar atık sulardan iyonların uzaklaştırılmasında verimli olarak kullanılmaktadır. Membran ayırma prosesleri düşük enerjili ayırma prosesleridir [35-36]. Membran ayırma prosesinde, iyonlar membranın bir tarafından diğer tarafına oluşan basınç farkı, elektriksel potansiyel farkı, derişim farkı veya sıcaklık farkı kuvvetlerinden oluşan itici kuvvet ile geçerir [35]. Membran filtrasyonu, petrokimya, çevre, ilaç, gıda gibi pek çok endüstride kullanılır [35,37].

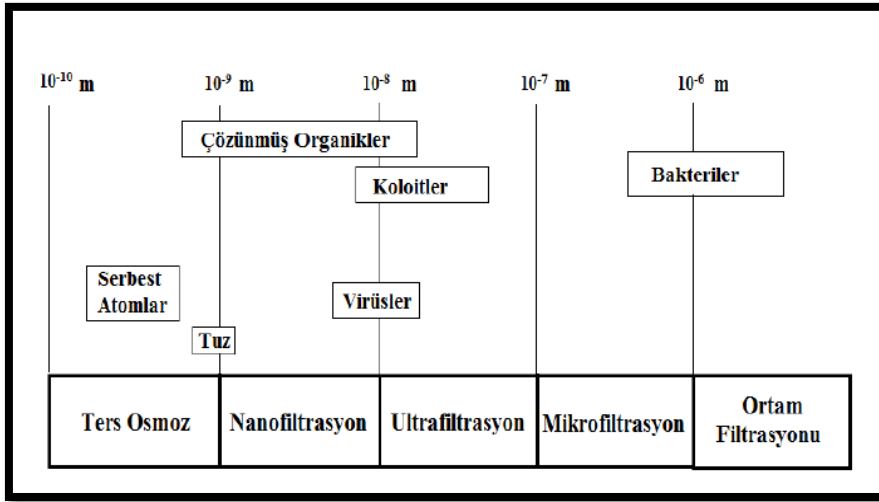


Resim 3.1. Şematik olarak membran ayırma prosesi [35,37]

Günümüzde kullanılan membran filtrasyon yöntemleri şunlardır [35,37]

- Mikrofiltrasyon
- Ultrafiltrasyon
- Nanofiltrasyon
- Ters Osmoz

Bu yöntemlerden uygun olanı gözenek çapı ve madde büyüklüğüne göre belirlenir [35,37].



Resim 3.2. Membran ayırma proseslerinin karşılaştırılması [35,37]

Ters osmoza doğru gidildikçe ayırma işleminde kimyasal benzeşme, yük gibi kriterler öne çıkmaktadır. Mikrofiltrasyon düşük basınçta yüksek verimle çalışırken, ters osmoz yüksek basınçta bile düşük verimle çalışmaktadır [35].

3.3.3. İyon değişimi

Bu yöntemde ayrılmak istenen iyonlar fonksiyonel grup olarak iyon değiştirici reçinelere tutunarak, ortamdaki farklı iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. İyon değiştirme ile arıtım yönteminde basit ekipmanlar kullanılmaktadır ve süreç kısa olmaktadır. Ayrıca çamur oluşmamaktadır. Fakat bunun dışında fazla maliyetli olması ve tüm ağır ve toksik metallerin arıtmaları için kullanılamaması gibi dezavantajları vardır [3].

3.3.4. Kimyasal çöktürme

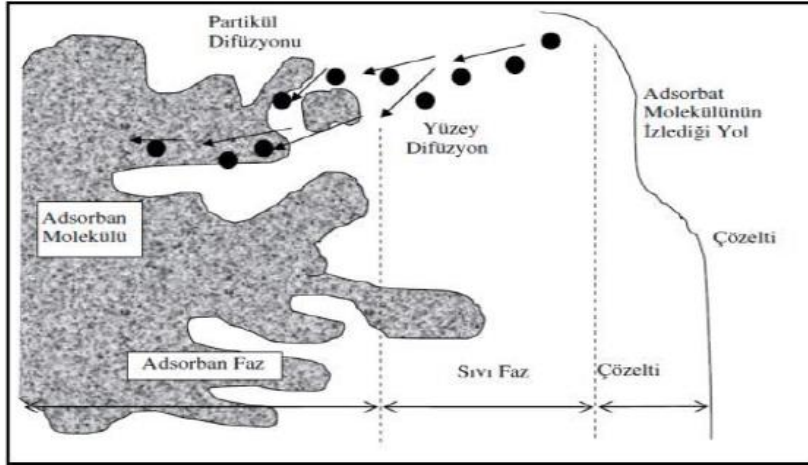
Kimyasal çöktürme toksik metal iyonlarının arıtılmasında en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem toksik metallerin çözünmeyen ya da az çözünen tuzlarının oluşturulması ile gerçekleştirilir. Metallerin kükürt ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlükleri çok azdır. Atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çöktürme işlemi yapılır. Fakat sonunda çok fazla miktarda çökelek oluşması ve büyük alanlar gerektirmesi yöntemin dezavantajıdır [3]. Ayrıca işlem sonucu oluşan zehirli çamurun da giderimi için fazladan maliyet ve çevresel sorunlar getirmektedir [1,3].

3.3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, fazlar arası yüzeyde moleküllere etkiyen dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimleri sonucu dengelenmesine denir [20,38]. Katı adsorplayıcı yüzeyi ile gaz ya da sıvı çözeltiler arasında oluşan çekim kuvvetiyle adsorplayıcı yüzeyinde toplanması prosesine adsorpsiyon denir [3,35,39-40]. Adsorplayıcı yüzeyinde denkleşmemiş olan moleküller arası çekim kuvvetleri çözelti içindeki moleküllerle etkileşir böylece adsorpsiyon gerçekleşir [35,40]. Adsorpsiyon prosesinde adsorplanan iyonlara adsorbat denir [35,41]. İyi bir adsorbanın sahip olması gereken özellikler birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır [15,42]. Adsorbatın tutunduğu yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir [35,40]. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği maddeye ise adsorban denir [3,20]. Geniş yüzey alanına sahip olan adsorbanlar iyi adsorban türleridir [35,41].

Adsorpsiyonun tersine desorpsiyon denir. Yani yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasıdır. Yüzeye tutunan taneciklerin katı içinde yayılmasına ise absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ve absorpsiyon aynı anda gerçekleşiyorsa bu duruma sorpsiyon denir [3].

Sıvı adsorbat ve katı adsorbanın adsorpsiyonu şekildeki gibidir [3,20,43]. Adsorpsiyonun ilk aşaması bulk difüzyonudur. Bu aşamada adsorbatın sıvı katı ara yüzeyine doğru difüze edilir. İkinci aşamada film difüzyonu gerçekleşir. Burada adsorbat sıvı, adsorbanın gözeneklerine doğru geçiş yapar. Adsorpsiyonun üçüncü aşaması gözenek difüzyonudur. Burada adsorbat kendi boyutlarına uygun boyutlardaki gözeneklerde ilerlemeye başlar. Adsorpsiyon prosesinde son olarak gözeneklerde ilerleyen adsorbat molekülleri adsorbana tutunmasıyla gerçekleşmiş olur [3,15,20,43].



Resim 3.3. Adsorpsiyon işleminin basamakları [3]

Adsorpsiyon birçok endüstri dalında kullanılmaktadır [20]. Bunlar su ve atık su arıtımı, nem uzaklaştırma, renk giderimi, koku ve tat giderimi, ağır metal giderimi gibidir [3,20].

Atık sulardan toksik metallerin giderimi için kullanılan yöntemlerden biride adsorpsiyondur. Toksik metaller sulardan adsorbanın yüzeyinde bulunan radikaller sayesinde ayrılırlar. Yani metaller bu radikal gruplara fiziksel ve kimyasal bağlarla bağlanarak atık sulardan ayrılırlar.

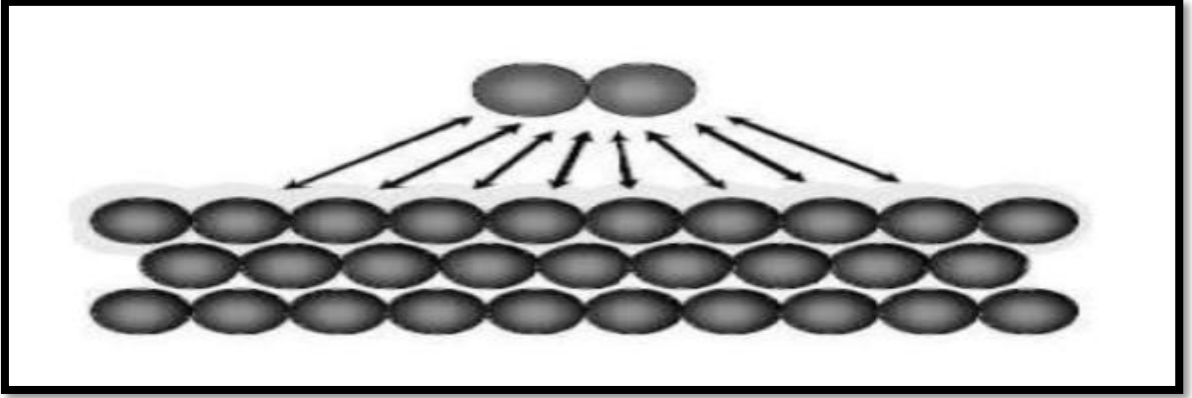
Bu işlemde adsorban olarak aktif karbon, klinoptilolit gibi zeolitler, reçineler ve killer gibi birçok doğal ve sentetik malzeme kullanılır. Burada aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir [3]. Daha önceleri maliyetinin yüksek olmasından kullanımları sınırlıyken artık uygulamaları arttıkça maliyetleri düşmüştür.

Adsorpsiyon türleri

Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetine göre üç farklı adsorpsiyon türü vardır [35].

Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi van der Waals etkileşimleri ve dipol-dipol etkileşimleri ile gerçekleşiyorsa buna fiziksel adsorpsiyon denir [3,35,44-45].

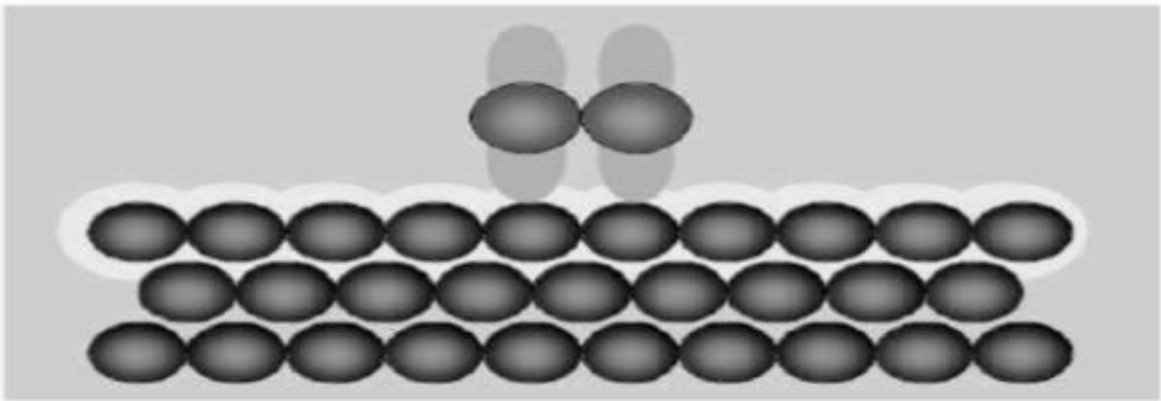


Resim 3.4. Adsorban ile adsorbat arasında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon [3]

Fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğinde salınan enerji çok küçüktür. Fiziksel adsorpsiyonun enerjisi genellikle 2 – 20 kJ/mol değerleri arasındadır [3,35,44-45]. Bu enerji değerleri bağları parçalayamaz. Bu sebepten fiziksel adsorpsiyonda molekülün yapısı bozulmaz [35,46]. Fiziksel adsorpsiyon hem tek tabaka hem de çoklu tabaka halinde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, ekzotermik gerçekleşir ve tersinirdir. Bu sebepten adsorpsiyon ısısı yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Adsorban ve adsorbatın geri kazanımı açısından ekonomiktir. Tersinirlikten yararlanılarak desorpsiyon işlemi yapılarak yeniden kullanılabilir [3,45].

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban ile adsorbat arasındaki radikal grupların kimyasal olarak etkileşimleri sonucu gerçekleşen adsorpsiyon türüne denir. Kimyasal adsorpsiyonda genellikle kovalent bağ oluşur [3,45].



Resim 3.5. Adsorban ile adsorbat arasında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon [3]

Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi genellikle 20 – 418 kJ/mol değerleri arasındadır [35,44]. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve tersinmezdirler. Ayrıca Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun sıcaklığı çok yükseltirse kimyasal adsorpsiyona dönüşebilmektedir [3,45].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilmesi deneysel çalışmalar ile görülür [35,44]. Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi fiziksel adsorpsiyonun enerjisinden daha büyüktür ve deneysel çalışma sonucu adsorpsiyon türünü belirlemede kullanılır [35]. Diğer bir ayırma kriteri ise fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyondan daha hızlı gerçekleşmesidir. Diğer bir kriter sıcaklık aralığıdır. Fiziksel adsorpsiyon türünde sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı da düzenli olarak azalmaktadır. Ayırım yapmak için bakabileceğimiz son kriter ise adsorpsiyonun karakteristiklik derecesidir. Kimyasal bağlar parçalanıp yeni bağlar oluştuğu için kimyasal adsorpsiyon olup olmadığı bu kriter ile de anlaşılabilir [35,46].

İyonik adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban arasında elektriksel çekim kuvvetiyle gerçekleşiyorsa buna iyonik adsorpsiyon denir. Genel olarak iyon değişimi de iyonik adsorpsiyon sınıfına dâhil edilmektedir [3,35]. Adsorbatın pozitif yüklü parçacıkları ile adsorbanın negatif yüklü parçacıkları arasında oluşan elektriksel çekim adsorpsiyonun verimini artırır [3,35,46]. Böylece iyon çapı küçük atomlar daha iyi adsorbe olurlar [35,46].

Adsorpsiyona etki eden faktörler

Yüzey alanı

Kimyasal tepkimelerde daha büyük yüzey alanı reaksiyon hızını artırır. Adsorpsiyonda ise adsorbanın büyük yüzey alana sahip olması adsorbat ile daha geniş temas yüzeyine sahip olması demektir. Yani küçük boyutlu, geniş yüzey alanlı ve bol gözeneğe sahip adsorbat, adsorpsiyonu artırır [3,47].

pH

Birkaç nedenden dolayı pH adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. H^+ ve OH^- iyonları daha kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için diğer iyonlar çözelti pH'ından etkilenip daha az adsorplanır. Çözeltilerdeki bileşiklerin asitlik ve bazlık dereceleri de adsorpsiyonu etkiler. Adsorplanan iyonların cinsi, adsorplayıcının cinsi ve çözeltideki davranışları pH parametresinin etkisini değiştirmektedir [3].

Sıcaklık

Adsorpsiyon reaksiyonları sırasında ısı açığa çıkar yani genelde ekzotermik reaksiyon gerçekleşir. Ekzotermik olması sebebiyle sıcaklık düştüğünde adsorpsiyon artar. Adsorpsiyonda endotermik reaksiyon gerçekleşiyorsa dışarıdan ısı verilirse adsorpsiyon yine artar [3,47].

Karıştırma hızı

Adsorpsiyon derecesi adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karıştırma hızına bağlı olarak etkilenmektedir. Bazı durumlarda adsorpsiyon sırasında çökmeler oluşabilir bu da adsorpsiyon hızını düşürür. Çözeltide bulunan iyonların karıştırma ile daha hızlı yayılması adsorpsiyonu arttırabilmektedir [3].

Temas süresi

Adsorpsiyon başladığında yüzey alanı geniş olduğu için adsorpsiyon miktarı yüksektir. Fakat yüzey alanı azaldıkça adsorpsiyon miktarı da düşmektedir. Gözeneksiz olan adsorbantlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorblama hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbantlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır [3,48].

Başlangıç metal derişimi konsantrasyonu

Adsorpsiyonda çözelti derişimi yüksekse başlangıçta adsorpsiyon hızı o kadar fazladır. Ancak adsorbanın yüzey alanı azaldıkça konsantrasyonun da önemi kalmamaktadır.

Adsorpsiyon süresi ilerledikçe adsorpsiyon hızında ve adsorpsiyon miktarında azalma olur [3,45].

Adsorban türü ve miktarı

Adsorban türünün seçimi için belirli özellikler vardır. Bunlar, ağır metal tutulumu yüksek olan karboksil grupları fazlaca içermeleri, maliyetlerinin ucuz olması, tekrar tekrar kullanılabilir olması ve saflık derecesinin yüksek olmasıdır.

Adsorban seçiminden sonra kullanılacak miktar ise deneyler ile belirlenir. Koşullara göre seçilen adsorbanın miktarı arttıkça adsorplayacağı miktarda o kadar artması gerekmektedir [3].

Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorban çeşitleri

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanlar prostesten geçen çözeltilerin özelliklerine göre değişmektedir. Bu şekilde doğal ve sentetik birçok adsorban vardır. Günümüzde adsorban materyallerinin maliyetlerini düşürmek amacıyla çeşitli malzemelerden adsorban elde etmek için çalışmalar yapılmaktadır [49].

Doğal adsorban çeşitleri

Çizelge 3.2. Bazı doğal adsorban çeşitleri [49]

Zeolit	Dolomit
Bentonit	Montmorillonit
Hematit	Antrasit
Perlit	Kaolin
Klinoptilolit	Sepiyolit

Sentetik adsorban çeşitleri

Çizelge 3.3. Bazı sentetik adsorban çeşitleri [49]

Silika Jel	Aktif kil
Aktif Karbonlar	Polimerler
Kırmızı Çamur	Alümina

Adsorban olarak aktif karbon sentezlemek için kullanılan çeşitli materyaller

Çizelge 3.4. Aktif karbon sentezlemek için kullanılan çeşitli materyaller [49]

Odun Külü	Fırın Külleri	Linyit
Mısır Koçanı	Fındık Kabuğu	Zeytin Çekirdeği
Kayısı Çekirdeği	Kahve Çekirdekleri	Ağaç Kabukları
Yağ Ürünleri	Odun Talaşı	Bitümlü Kömür
Uçucu Kül	Ceviz Kabuğu	Hindistan Cevizi Kabuğu
Saman	Şeftali Çekirdeği	Turba
Kan	Kömür	Badem Kabuğu
Kemik	Pirinç Kabuğu	Kok Kömürü
Petrol Atıkları	Ağaç Kökleri	Ayçiçeği
Tarımsal Ürün Atıkları	Talaş	Orman Atıkları

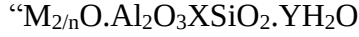
Perlit

Volkanik camdır. Perlit ısıyla genişir ve gözenekli hale gelir. Bu haliyle çok hafiftir. Perlitin yapısında % 2 ila % 6 su bulunmaktadır. Suyun oranı perlitin kararlılığını artırır veya azaltır. Perlit % 70 oranından fazla adsorplama özelliğine sahiptir [20].

Zeolitler

Toprak alkali ve alkali metalleri yapısında içeren sulu alümino silikatlara zeolit denir [3,50]. Zeolitler çok gözenekli, homojen ve sağlam yapıdırlar [3,51]. Zeolitlerin doğada 40 tan fazla çeşidi bulunmaktadır. Zeolitlerin kimyasal yapıları, $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2 \cdot YH_2O$ şeklindedir [3,50]. Zeolitlerin en küçükleri SiO_4 ya da AlO_4 düzgün dört yüzlü

molekülleridir [3,52]. Adsorban olarak kullanılan zeolit çeşitleri Si/Al oranına göre tespit edilmektedir [3,51]. Zeolitlere moleküler elekte denmektedir [3,50].



Burada,

M = Herhangi bir alkali katyonu veya toprak alkali katyonu

n = Katyonun değeri

X = 2 ‘den 10 ‘a kadar değişebilen sayılar

Y = 2 ‘den 7 ‘ ye kadar değişebilen sayılar” [3]

Zeolitlerin çeşitli kullanım alanları vardır. Bunlar; kirlilik kontrolü, radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların temizlenmesi, çöp depo alanları, enerji, tarım ve hayvancılık, maden ve metalürji, adsorban olarak, katalizör olarak, çeşitli endüstriyel alanda kullanılmaktadır [3,53].

Aktif karbon

Aktif karbon gözenekli malzemelerdir. Yapılarında çok fazla gözenek içermektedir. Yapıları kimyasal analizler ile karakterize edilemez [15,17]. Amorf yapıdadır [15,55-57]. Yüzey alanı ve gözenek hacimleri oldukça yüksektir. Aktif karbon bünyesinde birçok mikro gözenek içermektedir ve adsorplama özelliklerini de bundan alırlar. Gözenek hacimleri 0,2 cm³/gr ‘dan daha yüksek değerlere, yüzey alanları 400 m²/gr ‘dan daha yüksektir. BET analizinde gözenek boyutlarının 3 Å ‘dan daha yüksektir [15-16].

Aktif karbon bünyesinde % 87 ila % 97 kadarı karbondur. Geri kalan kısımlarında ise genellikle oksijen, hidrojen, kükürt ve azot içerir. Aktif karbon üretimi esnasında kullanılan hammadde ve diğer kimyasallara göre de bu içerikleri değişebilir. Aktif karbon üretiminde petrol türevleri, tarımsal atıklar kullanılmaktadır [15,54].

Aktif karbonlar son yıllarda atık suların arıtımında en çok kullanılan adsorban çeşididir. Özellikle granül haldeki aktif karbonlar suların arıtımı için çokça kullanılmakta ve çok iyi sonuçlar elde edilebilmektedir [15].

Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbonun kullanım alanlarını 3 ana grupta incelenebilir. Gazların adsorplanmasında bu alanda gaz maskelerinde, doğalgazdan benzinin geri kazanımında, çeşitli proseslerde kullanılan çözücülerin geri kazanımında, çeşitli gazlardan safsızlıkların giderilmesi gibi kullanımı vardır. Renk gideriminde ve saflaştırma işlemlerinde glikoz ve çeşitli şurupların gideriminde, yağların temizlenmesinde, çeşitli safsızlıkların giderilmesinde, tıpta kullanılan ürünlerin gideriminde, sulardan tat ve koku gideriminde ve sulu çözeltilerden ağır ve toksik metallerin gideriminde kullanılırlar. Katalizör destek maddesi ve katalizör olarak ise vinil klorür ve vinil asetat üretiminde katalizör taşıyıcı olarak kullanılırlar [15,56].

4. KRİYOJELLER

Kriyojelleşme ile süper makrogözenekli ve üst seviye de mekanik özelliklere sahip monomer bazlı malzemeler sentezlenebilir [58]. Yani süper makrogözenekli üç boyutlu jel matrislere kriyojel denir [17,70,72]. Kriyojel terimi ilk olarak 1984 yılında kullanılmıştır. Kriyo, yunanca kryostan gelmektedir [17]. Kyros, don ya da buz anlamına gelmektedir [17,58-59].

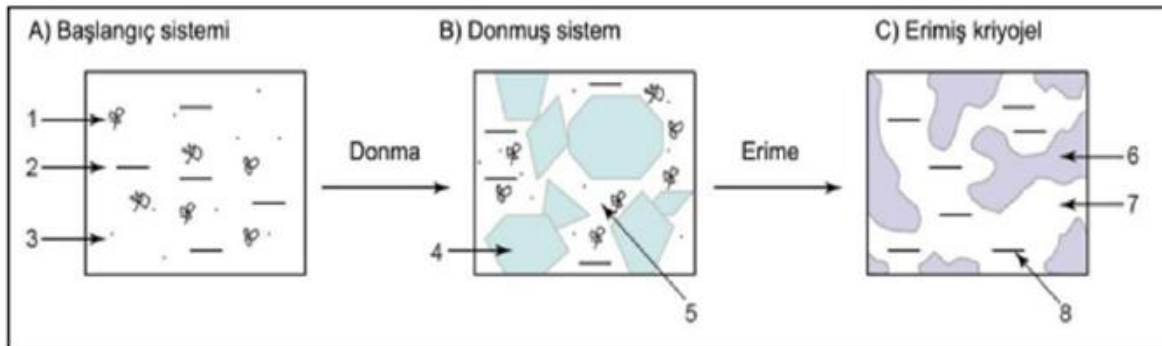
Kriyojeller, hidrojel sınıfına dahillerdir [70]. Fakat kriyojelleri hidrojellerden ayıran üstün mekanik özellikleri vardır. Bunlardan bir tanesi gözeneklerin oluşum şekilleridir [58]. Hidrojellerde gözenekler jelleşmeden sonra kurutma aşamasında oluşurken, kriyojellerde jelleşmeden hemen önce oluşurlar [58,60]. Kriyojellerin gözenek duvarları hidrojellerin gözenek duvarlarından daha fazla polimer konsantrasyonuna sahiptir [58]. Kriyojellerin bu özelliği mekanik olarak, onların hidrojellerden daha dayanıklı olmalarını sağlar [57,61-63]. Ayrıca kriyojeller % 100 kadar bir oranda sıkıştırılıp çözücü eklendiğinde ise eski konumuna kolaylıkla dönebilir [58].

Kriyojeller monomer veya polimer çözeltilerinin donma sıcaklığı altında – 10 °C ila – 20 °C gibi düşük sıcaklıklarda jelleşmeleri sonucunda oluşmaktadırlar [58,70]. Kriyojeller doğal, yapay veya doğal-yapay polimerlerin birleşiminden elde edilebilir. Kriyojeller, kimyasal bağların hem fiziksel hem de kimyasal çapraz bağlanmalarıyla oluşur [70]. Mikroskop altında incelendiğinde donmuş moleküller ve kristal yapıların oluştuğu görülür [17,73].

Kriyojellerin süngerimsi yapıları ve büyük gözenekleri farklı boyutlardaki moleküllerin jel boyunca düzgün akışını sağlar [70]. Gözenek boyutları herhangi bir boyuttaki çözünen moleküllerin geçişi için uygundur. Kriyojelin bu yapısı spesifik yüzey alanı ve çözelti akışını kolaylaştıran büyük gözenekler içerir [74]. Çözelti kriyojelde hem difüzyon hem de taşınım ile rahat hareket eder. Bu da kütle aktarımının çok etkin bir verimde gerçekleşmesini sağlar [70-71]. Ayrıca bu yapısı sayesinde kolon desorpsiyonunun başarılı şekilde gerçekleşmesini sağlar [70].

Akrilamid bazlı kriyojeller, şimdiye kadar en çok kullanılan ve tam olarak karakterize edilebilmiş kriyojel çeşididir. Bu kriyojellerin kullanım alanlarından biri de toksik metaller ve ağır metallerin giderimidir. Bu kriyojellerin avantajları direk olarak proseslere uygulanabilmeleri, düşük maliyetleridir [70]. Ayrıca kriyojellerin kolon uygulamalarında düşük hidrolik direnç sayesinde ayırım hızlı olur. Bu da en önemli avantajlarından biridir. Süper makrogözenekli jellerin gözenek boyutları 200 μm ye kadar ulaşabildikleri için tanecik içeren akışkanlar, kan, atık su gibi örneklerde rahatlıkla kullanılabilir [74].

Kriyojel oluşurken, öncelikle kullanılan polimer öncülleri uygun çözücü içinde çözülür. Bu çözücü genellikle saf sudur. Daha sonra bu çözücü birbirine bağlı büyük buz kristallerini oluşturur [70]. Oluşan buz kristalleri kalıp görevi görür [58-59,64-69,74]. Polimer öncülleri ise bu buz kristalleri etrafında ağ yapıyı oluştururlar [58-59,64,70]. – 10 °C ila – 20 °C sıcaklıkları aralığında oluşan buz kristalleri arasında donmamış bölgeler bulunur. Bu bölgelerin donmamasının sebebi ise buz kristalleri ayrılmaya başladığında donmayan sıvı fazdaki madde konsantrasyonunun artmasıdır. Konsantrasyonun artması o bölgelerin donmalarını güçleştirir. Yarı donmuş fazda ortamda bulunan çözünmüş reaktifler jelleşme reaksiyonun gerçekleştiği donmamış sıvı fazda yoğunlaşır. Böylece polimer zincirleri gözeneklerden gözenek duvarlarına geçer. Böylece kriyojel oluşur [58]. Tepkime sonlandığında ise oluşturulan karışım oda sıcaklığına getirilir. Bu aşamada oluşmuş olan buz kristalleri erir ve kriyojel elde edilir [70]. Gözenek duvarının etrafındaki çözücünün yüzey geriliminden dolayı buz kristallerinin erimesi sayesinde kriyojellerdeki gözenekler dairesel şekle sahip olur [70-71].



Resim 4.1. Kriyojel sentez şeması; 1 - Çözültideki makromoleküller, 2 - Çözücü, 3 - Düşük molekül ağırlıklı çözünmüş moleküller, 4 - Dondurulmuş çözücünün polikristalleri, 5 - Donmamış sıvı mikrofaz, 6 - Polimerik kriyojel, 7 - Makrogözenekler, 8 - Çözücü [71,74]

4.1. Kriyojel Oluşumu

Düşük ve ya yüksek molekül ağırlığına sahip monomer ve polimer öncüllerinin jelleşmeleri sonucunda kriyojeller oluşurlar. Monomer ve polimerlerin çözünürlüğü yalnızca pozitif sıcaklıklarda değil donmamış sıvı fazda da yeterince yüksek olmalıdır. Kriyojelin oluşumunda jelleşme sıcaklığı genelde çözücülerin donma sıcaklığının 2 °C ila 200 °C altına kadar inebilir. Donmamış sıvı fazın oluşması için çözücüler kristallenebilir olmalıdır.

Kriyojel sentezlerken geniş derişim aralığı kullanmak mümkündür. Genelde % 2 ila % 20 (w/v) konsantrasyon aralığında çalışılır. Başlangıç derişimi ne kadar yüksek olursa ya da sentez sıcaklığı ne kadar düşük olursa gözenek boyutu o kadar düşer. Buna karşılık mekanik dayanımı artar. Fakat başlangıçta kullanılan monomer ya da polimerlerin derişimleri arttırıldığında gözenek duvarları kalınlaşır.

Kriyojel üretim prosesi jelleşme öncüllerini bulunduran sistemin dondurulması, donmuş halde bekletme ve son olarak eritme basamaklarını içermektedir. Sıvı fazda ve buzda oluşan çözünürlük farkı kriyokonsantrasyon etkisine yol açar. Çözünmüş bileşikler azalan sıcaklıktan dolayı sulu sıvı faza doğru itilir, buna kriyokonsantrasyon etkisi denir. Daha sonra gözenek oluşmaya başlar. Gözeneklerin duvarlarını oluşturan bileşenler fiziksel ve kimyasal çapraz bağlanmaları sonrasında, oda sıcaklığında erime işlemi tamamlanır.

Kriyojel sentezlenirken termotropik jel öncülleri kullanılamaz. Bunun sebebi, sıcaklık, öncül bileşimi, pH gibi çeşitli faktörler kriyojel yapısını bozmaktadır.

Kriyojellerin yapılarını belirleyebilmek için SEM, TEM, NMR, şişme testi gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir [74].

4.2. Kriyojellerin Sentezlenmesinde Kullanılan Bileşenler

Çeşitli monomer çiftleri serbest radikal kopolimerizasyonunda kullanılır. Genellikle akrilamid, N,N'- dietilakrilamid, N,N- dimetilakrilamid, akrilik asit, N-izopropilakrilamid, 2 -hidroksi etilmetakrilat ve N,N-metilen (bis) akrilamid, poli(etilenglikol diakrilat) ve biyobozunur çapraz bağlayıcılar ile amonyum persülfat ve N,N,N',N'-tetrametil

etilendiamin (TEMED) redoks başlatıcı sistemi kullanılır. Başlatıcılar eklenmeden önce çözeltilerin iyice karışmış olması gerekmektedir. Çözücü olarak genellikle saf su kullanılır. Bunun yanı sıra bazen benzen, dioksan, formamid, dimetil sülfoksit gibi çözücüler de hidrofobik kriyojel sentezinde kullanılır.

Kriyojel sentezlenirken düşük moleköl ağırlığına sahip tuzlar, aktif karbon, uçucu kül, klinoptilolit gibi çeşitli katkıları eklenirse daha küçük ve daha kalın çeperli gözenekler oluşmasına sebep olur. Bu katkıları sayesinde donmamış çözelti hacmi artar [74].

5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

- Edebali yaptığı ‘Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon – Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması’ adlı çalışmasında Cr (III) ve Cr (VI) iyonlarının sulu çözeltilerden giderimi için çeşitli katyon ve anyon değiştirici reçineler iyon değiştirme prosesinde deneyler yapmıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık, sorbent miktarı, iyon derişimleri, pH ve tutulma zamanı parametreleri incelenmiştir. Deneyler iki aşamalı gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada kesikli iyon değiştirici prosesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise sorpsiyon – mikrofiltrasyon sistemi deneyleri yapılmıştır. Deneylerin ikinci aşamasında reçine boyutu küçültülmüş, reçine miktarı azaltılmış ve yüzey alanı arttırılmıştır. Bu hibrit sistemde ise deneyler sürekli sistemde yapılmıştır. Bu hibrit sistemde ise pH, reçine miktarı, basınç gibi bazı parametreler incelenmiştir. Sonuç olarak reçinelerin Cr (III) ve Cr (VI) iyonlarının çözeltilerden giderimi için kullanılabileceği görülmüştür. Cr (III) için Diaion CR11 reçinesi Cr (VI) için Dowex 1x8 reçinesi en iyi performansları göstermiştir. Ayrıca ilk aşama da reçine miktarları artarken sorpsiyon miktarının da arttığı ve bir süre sonra da sabitlendiği görülmüştür. Buna göre reçine miktarı optimize edilmiştir. Temas süresi 30 dk olarak optimize edilmiştir. pH parametresi arttıkça Cr (III) iyonu için önce artmış sonra azalmaya başlamıştır. Cr (VI) iyonu için ise sabitlediği gözlenmiştir. Sıcaklık parametresi ise sisteme etki etmemiştir. İkinci aşaması olan hibrit sistem deneylerinde ise iyonların tutulumu % 90 gibi yüksek bir oranda gerçekleşmiştir. İki prosesi karşılaştırıldığında ise hibrit sistemin daha üstün olduğu görülmüştür [1].
- Aysan yaptığı ‘Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Cr (VI) ve Ni (II) Giderimi’ adlı çalışmasında şabazit minerallerini kullanarak nikel (II) ve krom (VI) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiş ve şabazit mineralini adsorban çeşidi olarak karakterize etmiştir. Burada adsorban miktarı, sıcaklık, temas süresi, pH, ve konsantrasyon parametreleri incelenmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde Cr (VI) giderimi için pH = 3, 100 mg/l konsantrasyonunda, 20 g/l adsorban miktarında, 120 dk süresince % 79 verim sağlanmıştır. Ni (II) giderimi için pH = 8, 100 mg/l konsantrasyonda, 1,5 g/l adsorban miktarında, 90 dk süresince % 75 verim sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre şabazit mineralini adsorban

olarak kullanarak Cr (VI) ve Ni (II) iyonları gideriminde yeterli seviyede adsorplama kapasitesi olduğu görülmüştür [3].

- Yazoğlu yaptığı ‘Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması’ adlı çalışmada aktif karbonun yüksek maliyetinden dolayı kullanılabilecek alternatifler aramıştır. Bu çalışmada aktif karbon yerine kalsiyum silikat kullanılmıştır. Kalsiyum silikat Adsorban olarak çözeltilerden çinko, bakır ve kurşun giderimi için kullanılmıştır. Bununla birlikte kalsiyum silikat-aktif karbon, aktif karbon, pirinç kabuğu külü ve tekrar yakılmış pirinç kabuğu külleri ile birlikte de deneyler yapılmıştır. Bütün adsorban çeşitlerinin Zn, Cu ve Pb iyonlarının giderimleri için adsorpsiyon süreleri karşılaştırılmıştır. Bakır iyonları için derişim parametresi incelenmiştir. Bakır tutulumu incelendiğinde en iyi adsorbanın % 99,78 verimle kalsiyum silikat olduğu görülmüştür. Temas süresi parametresi incelendiğinde yine kalsiyum silikatın diğer adsorbanlara göre daha kısa sürede dengeye geldiği görülmüştür. Kurşun iyonları için temas süresi ve derişim parametreleri incelendiğinde ise aktif karbon ile % 100 verim ile 15 dakikada dengeye geldiği görülmüştür. Çinko iyonları için derişim ve temas süreleri parametreleri incelendiğinde de kalsiyum silikat adsorbanın verimi % 98 olmuştur. Yani çinko iyonu için en iyi adsorban çeşidinin kalsiyum silikat olduğu görülmüştür. Sonuçta kalsiyum silikatın bazı metaller için daha iyi olmak koşulu ile bu çalışmada her metal için alternatif bir adsorban olduğu görülmüştür [15].
- Şenyuva yaptığı ‘Nanogözenekli Kompozitler ile Sudan Krom (VI) İyonunun Uzaklaştırılması’ adlı çalışmada sulardan Cr (VI) iyonlarının giderimi için kesikli adsorpsiyon ve nanofiltrasyon proseslerini incelemiştir. Burada adsorpsiyon için polianilin/NafionTM ve polianilin/poli (akrilonitril-2etilheksil akrilat) adsorbanları hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde başlangıç Cr (VI) iyonları derişimi, temas süresi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Nanofiltrasyon prosesi için polianilin/poli (akrilonitril-butil akrilat) ve polianilin/poli (akrilonitril-tersiyer butil akrilat) nanogözenekli membranlar hazırlanmıştır. Nanofiltrasyon deneylerinde sonlu uç filtrasyon yöntemi kullanılmıştır. Burada %99,9 oranda Cr (VI) iyonu giderimi sağlanmıştır. Sentezlenen membran ve adsorbanların karakterizasyonu için FTIR ve SEM kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda her iki proseste de hazırlanan

membranlar ve adsorbanlar sulardan Cr (VI) iyonlarının gideriminde yüksek verimli oldukları gözlenmiştir. Fakat adsorpsiyon ve nanofiltrasyon prosesleri kendi içlerinde karşılaştırıldıklarında Cr (VI) iyonlarının gideriminde nanofiltrasyon prosesinin daha yüksek etkinlik gösterdiği bulunmuştur [35].

- Korkmaz yaptığı ‘Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarını Uzaklaştırmak İçin Modifiye Edilmiş Mantar – Kriyojel Kompozit Adsorbentlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu’ adlı çalışması kapsamında, sentetik olarak hazırlanmış atık sulardan Ni(II) ve Cu(II) ağır metallerini *Funalia trogii* türü mantar ile sentezlemiştir. Mantar – kriyojel kompozit sistemi ile biyosorpsiyonu incelenmiştir. *Funalia trogii* türü beyaz çürükçül mantarını biyosorbent olarak kullanılmıştır. Hazırlanan mantar – pHEMA Kompozit kriyojel sisteminin karakterizasyon işlemi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme deneyleri ile yapılmıştır. Atık sulardan Ni(II) ve Cu(II) giderimi için optimum değerlere ulaşmak adına 25 °C sabit sıcaklıkta, kesikli adsorpsiyon sisteminde pH 4 ila pH 7 aralığında ve 50 mg/L ila 300 mg/L derişim aralığında biyosorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Burada iyonların en yüksek adsorplanma miktarları pH 7 ve 300 mg/L derişim değerlerinde Ni(II) için 14,6 mg/g, Cu(II) için ise 61 mg/g olarak belirlenmiştir. Daha sonra bu iyonların desorpsiyonu için ise 10 ml 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. 1 saatte desorpsiyon tamamlanmıştır. Sentezlenen mantar – pHEMA kompozit kriyojel sisteminin adsorpsiyon ve desorpsiyonda 5 defa kullanılabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Sentezlenen mantar – PHEMA kompozit kriyojel sisteminin tekrar tekrar kullanılabildiği sonucuna ulaşılmıştır [75].
- Özkan yaptığı ‘Hümkik Madde Esaslı Monolitik Kriyojellerin Hazırlanması ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi’ adlı çalışması kapsamında HA – pHEMA kompozit kriyojel sentezlemiştir. Elde edilen kompozit kriyojeller iyon değıştirici olarak incelenmiştir. Sentezlenen kriyojellerin karakterizasyonu elementel analizler, FTIR, SEM gibi yöntemlerle yapılmıştır. pHEMA içine eklenen hümkik asidin miktarı 45 mg/g olarak bulunmuştur. Kompozit kriyojel sisteminin herhangi bir çalışma şartında çözünme riskinin bulunmadığı görülmüştür. İyon değıştirici özelliklerin ölçülmesi adına çeşitli model proteinler kullanılmıştır. Deneysel aşamada model proteinlerin iyon değışimi üzerinde durulmuştur. Burada proteinlerin bulunduğu hareketli fazın iyonik şiddeti ve pH’ı ölçülmüştür. Sentezlenmiş olan HA – pHEMA

kompozit kriyojellerin özelliklerinin iyon değiştirici olarak beklenen özellikleri gösterdiği sonucuna varılmıştır [76].

- Korkmaz yaptığı ‘Bor İçeren Sulardan Purolite S 108 Reçinesi Kullanarak Bor Giderimi’ adlı çalışmada bor ve çeşitli bor bileşiklerinin jeotermal atık suların bırakıldığı deşarj bölgelerinde bulunan canlı hayatı için toksik etkiler yaratabilir. Çünkü deşarj bölgelerine yüksek derişimde bor ve çeşitli bor bileşikleri canlı bünyesi için zararlıdır. Bu çalışma da ise deşarj ortamlarına bırakılan jeotermal atık sulardan yüksek derişimde bulunan borun giderimi için Purolite S 108 reçinesi ile iyon değiştirici sistemi incelenmiştir. Çalışmada incelenen parametreler pH, sıcaklık, derişim, karıştırma hızı, reçine miktarı ve rejenerasyon sayısıdır. Yapılan deneyler sonucunda pH ve reçine miktarları arttırıldıkça bor tutma kapasitesi artmıştır. Buna karşın sıcaklık ve derişimin artması ile azalmıştır. Karıştırma hızı ise hiçbir değişikliğe sebep olmamıştır. Reçine ilk tutulundan sonra NaOH ile rejenere edildikten sonra kapasitesi artmıştır. Fakat 3. Rejenerasyondan sonra azalmaya başlamıştır [77].
- Bayar yaptığı, “Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı” adlı çalışmada, Eskişehir Kırka Bor tesislerinin atık sularında bulunan borun giderimini incelemiştir. Atık sulardan borun giderimi için adsorpsiyon, iyon değişimi ve kimyasal çöktürme yöntemleri uygulanabilmektedir. Çalışmada adsorpsiyonun kullanıldığı görülmüştür. Adsorban olarak alümina, sepiyolit ve aktif karbon kullanılmıştır. pH = 10 ‘da 20 °C ‘de aktif karbon ile maksimum giderim sağlanmıştır. Deney tasarımı yapılırken atık sulardan bor giderimi için adsorban, sıcaklık ve pH parametreleri araştırılmıştır. Deneylerin tamamı kesikli olarak yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda adsorban, sıcaklık ve pH değerleri optimize edilmiştir. Aktif karbonun adsorban olarak kullanıldığı deneylerde % 60 a kadar borun giderildiği görülmüştür. Deneyler sonucunda adsorban türünün, pH değerlerinin ve sıcaklığın etkisinin olduğu görülmüştür. Ayrıca bu parametrelerin ikili ve üçlü etkisi birlikte incelendiğinde en fazla etkinin adsorban türü ve pH değerlerinin birlikte daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır [78].
- Karahan yaptığı, “Bor Adsorpsiyonu” adlı çalışmada atık sulardan borun uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemini kullanmıştır. Burada çeşitli adsorbanlar

kullanmıştır. Çalışmada adsorban olarak bentonit, illit, sepiyolit ve çeşitli organo kil örnekleri kullanılmıştır. Kil örneklerini karakterizasyonları BET ile yapılmıştır. Deneylerden sonra killerde ki bor miktarları element analiz cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca borun sulu çözeltilerden adsorpsiyonu sırasında pH ve iyon şiddeti parametreleri incelenmiştir. Borun sulardan gideriminin pH = 10 ve yüksek iyon şiddetinde en fazla olduğu görülmüştür [79].

- Erden yaptığı, “Borlu Atık Suların Farklı Doğal Malzemelerle Arıtılmasının Araştırılması” adlı çalışmasında atık sulardan klinoptilolit, perlit ve bentonit adsorbanları kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle bor uzaklaştırması üzerine çalışmıştır. Deneylerin tamamı kesikli düzenekte yapılmıştır. Deneylerde adsorban miktarı, pH, başlangıç bor derişimi, sıcaklık ve karıştırma zamanı gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi şartlar optimize edilmiştir. Sonuçlara göre klinoptilolit ve perlitin bor giderimi konusunda hiçbir etki gösteremedikleri görülmüştür. Bentonitin ise 20 °C sıcaklıkta, 5 gr bentonit/250 gr çözelti adsorban dozu, pH = 8 ve 50 mg/lt başlangıç bor derişiminde, 60 dk karıştırma süresinde bor adsorplama kapasitesinin % 73 olduğu görülmüştür [80].
- Baran yaptığı “Atık Sulardan Bor Gideriminde Modifiye Doğal Kil Minerallerinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı çalışmasında perlit ve vermikülit zeolitlerinin HDTMA ve GA varlığında uygun şartlar oluşturularak borun adsorpsiyon ile giderilmesi üzerine çalışmıştır. Deneyler kesikli sistemde gerçekleştirmiştir. İlk aşamada zeolitlerin yapıları karakterize edilmiştir. Daha sonra çeşitli parametrelerle birlikte bor giderimi üzerine performansları incelenmiştir. Bu parametreler temas süresi, pH, sıcaklık gibi değerlerdir. Elde edilen verilerle izoterm, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Adsorbanların karakterizasyonları XRD, FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Vermikülit için optimum şartlar 50 mmol/lt derişimde, 15 saat, pH değeri 9 bulunmuştur. Perlit için optimum şartlar ise 4 mmol/lt, 4 saat bulunmuştur. pH değeri için ise perlitte her hangi bir etki gözlenmemiştir [81].
- Kunahong yaptığı “Farklı Fonksiyonel Gruplu Polimerlerin Bor Gideriminde Değerlendirilmesi” adlı çalışmasında bor seçici reçinelerle adsorpsiyon prosesinin değerlendirilmesi ve çeşitli parametreler incelenerek prosesin optimizasyonunu

çalışmıştır. Deneyler kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan kolon çalışmalarında en son rejenerasyon işlemi yapılmıştır. Çalışmada VBC – NMG ve GMA – PVC polimer esaslı adsorbanları kullanılmıştır. Her iki adsorban içinde bor giderim yüzdeleri ilk 8 saatte GMA – PVC için % 95, VBC – NMG için % 96 olduğu görülmüştür. 18 saat sonunda ise bu oranların sırasıyla % 97 ve % 98 olduğu görülmüştür. Rejenerasyonda ise ilk döngüde VBC – NMG için % 94, GMA – PVC için % 94,3 bor desorpsiyonu sağlanmıştır. Ancak 5 döngü sonrası bu oranlar sırasıyla % 79,5 ve % 78,6 oranlarında bor desorpsiyonunda düşüş olduğu görülmüştür [82].

- Önen yaptığı “Borun Grafen Oksit ile Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” adlı çalışmasında atık sularda bulunan boru azaltmak için adsorpsiyon yöntemini incelemiştir. Adsorpsiyon yöntemi ucuz olması, kolay uygulanabilir olması ve efektif sonuçlar elde edilebilir olması özellikleriyle öne çıkmaktadır. Çalışmada Modifiye Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit bor giderimi için adsorban olarak kullanılmıştır. Grafen oksitin geniş yüzey alanı ve çok bulunan oksijen içeren gruplar onu adsorban çeşidi olarak öne çıkarmaktadır. Yapılan çalışmada adsorban miktarı, sıcaklık, pH, başlangıç bor derişimi ve temas süresi parametreleri incelenmiştir. Sentezlenen grafen oksitin karakterizasyonu SEM – EDS, FTIR ve XRD ile yapılmıştır. Grafen oksitin yüzeyi pH değeri arttıkça negatif yüklenmektedir. Fakat pH yükseldikçe bor da sulu çözeltilerde negatif yüklenmektedir. Bu yüzden grafen oksitin yüksek pH ‘larda bor adsorsiyonu için uygun olmadığı görülmüştür. Burada grafen oksit ile bor adsorpsiyonunun en iyi pH değerinin 6 olduğu görülmüştür. Ancak temas süresinin farklı adsorbanlara göre daha uzun sürede yani 24 saat olduğu görülmüştür. Başlangıç bor derişimi 4 mg/l olan çözeltilerden adsorpsiyon veriminin % 97,7 olduğu görülmüştür ve bu verime sadece 0,2 gram adsorban ile ulaşılmıştır [83].
- Barutçu yaptığı “Valonya Tanen ile Atık Sulardan Bor Gideriminin İncelenmesi” adlı çalışmasında valeksten adsorban sentezlenerek atık sulardan bor giderimi için kullanmıştır. Bunun için sıcaklık, temas süresi, pH ve adsorban miktarı parametreleri incelenmiş ve çalışma şartları optimize edilmiştir. Elde edilen adsorbanın karakterizasyonları FTIR ve SEM ile yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda en iyi pH değeri 3, başlangıç bor derişimi 8 mg/l, 1 gr adsorban miktarı, 24 saat temas süresi ve 35 °C sıcaklık değerleri optimum değerler olarak bulunmuştur [84].

- Foo, Lee ve Hameed yaptıkları “Preparation of Banana from Activated Carbon by Microwave Induced Activation of the Removal of Boron and Total Iron from Lanfill Leachate” adlı çalışmalarında atık sulardan bor ve demirin ayrımı için mikrodalga ile uyarılmış KOH ile aktive edilmiş muz yaprağından aktif karbon sentezlemişlerdir. Sentezledikleri BFAC ‘ın özellikleri SEM ve FTIR ile incelenmiştir. Adsorban dozu, temas süresi, pH ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre temas süresi, adsorban miktarı ve sıcaklık parametreleri arttırıldığında adsorpsiyonun da arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon performansları bu parametreler incelendiğinde sırasıyla bor için % 93,56 demir için ise % 95,14 olarak bulunmuştur. Sonuçlar sözde ikinci dereceden modele uygun bulunmuştur. BFAC ‘ın adsorpsiyon performansı Freundlich ve Langmuir izotermine uygun bulunmuştur. Bulgulara göre BFAC ile bor ve demirin atık sulardan arıtımı için uygulanabilirliği görülmüştür [85].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Yaptığımız çalışmada kullanılan HEMA, TEMED, MBAA, APS, bor ve aktif karbon MERCK firmalarından temin edilmiştir.

Deneyler sırasında kullanılan saf su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP birimi ve ardından Barnstead D3804 NANO pure organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgulu kolon sistemi bulunan su arıtım cihazı ile saflaştırılmıştır. Saf suyun iletkenlik değeri $18 \mu\Omega/\text{cm}$ 'dir [75].

Deneyde kullanılan tampon çözeltiler için saf su kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde kullanılan cam malzemeler bir gün boyunca 4 M 'lık nitrik asit (HNO_3) çözeltisi içinde bekletilmiştir. Daha sonra asit çözeltisinden çıkartılıp saf su ile yıkanmıştır.

6.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL, JSM – 6400, Tokyo, JAPONYA) ile incelenmiştir.

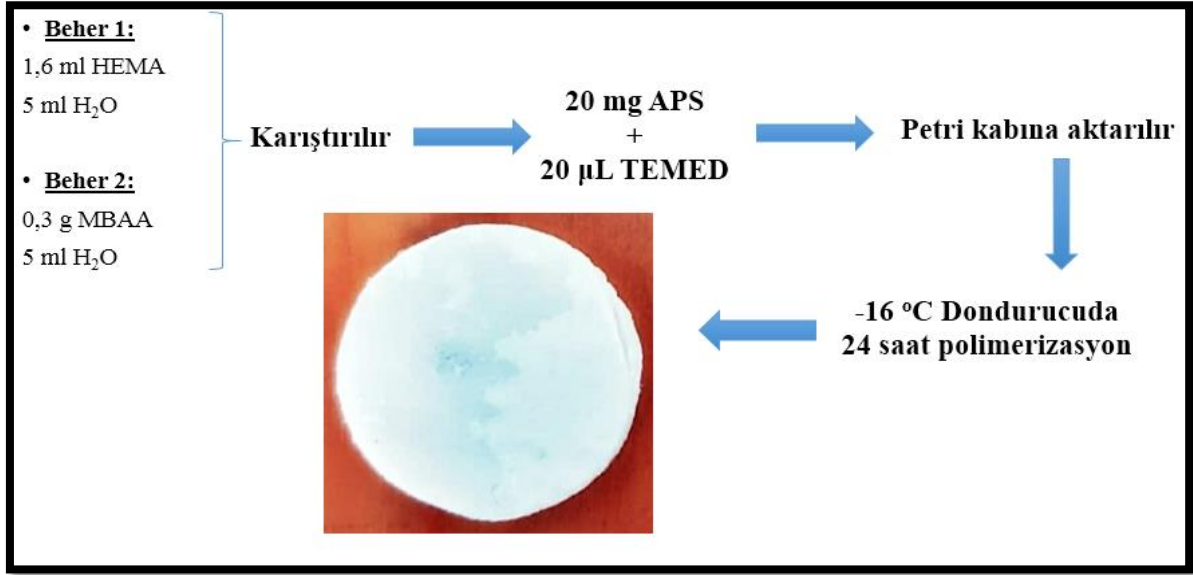
Deney öncesi tampon çözeltilerden örnekler alınmıştır. Daha sonra içinde 4 saat boyunca kriyojel bekletilen tampon çözeltilerden de örnekler alınmıştır. Her iki durumda alınan örnekler Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde ICP – OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi) (Teledyne Leeman Labs, Inc.) cihazı ile analiz edilmiştir.

6.3. Yöntem

6.3.1. Metal çözeltilerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan tampon çözeltileri 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/lit derişimlerde ve 3, 5, 6, 7, 9 pH değerlerinde olacak şekilde hazırlanmıştır.

6.3.2. pHEMA membran kriyojellerin hazırlanması



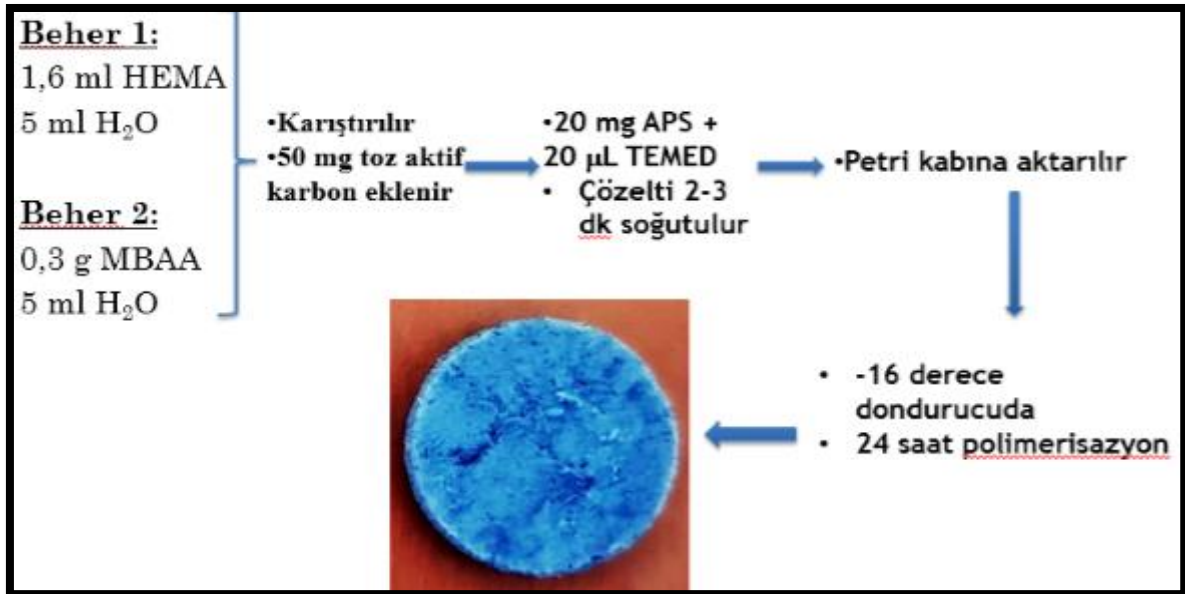
Resim 6.1. Polyhidroksietilmetakrilat (pHEMA) kriyojel sentezi

1. Monomer 1,6 ml HEMA (hidroksietil metakrilat) 5 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür.
2. Çapraz bağlayıcı 0,3 gr MBAA (N,N' – metilen – bisakrilamid) 5 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ve ultrasonik homojenizatör yardımıyla çözülmüştür.
3. Sonraki adımda monomer ve çapraz bağlayıcı çözeltileri derişim % 16 (w/v) olacak şekilde aynı behere alınıp yaklaşık 5 dk karıştırılmıştır.
4. Serbest radikal polimerleşmesi APS (amonyum persülfat) ve TEMED (N,N,N',N' – tetrametil etilendiamin) çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak 20 mg APS % 1 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir. Aktive edici olarak ise 20 µL TEMED % 1 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir.
5. Hazırlanan yeni karışım petri kaplarına dökülerek dondurucuya koyulmuştur.
6. – 16 °C 'de 24 saat boyunca dondurucu içinde bekletilen kriyojeller alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak

bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.

7. Elde edilen kriyogel tabakaları, bir perforatörle dairesel parçalara (2 cm çapında) kesilmiştir.
8. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için etanol ve su ile yıkanmıştır.
9. Elde edilen membran kriyojeller, + 4 °C 'de % 0,02 sodyum azit (NaN_3) çözeltisinde içeren çözeltide saklanmıştır.

6.3.3. pHEMA – aktif karbon kompozit kriyojellerin hazırlanması



Resim 6.2. Polyhidroksietilmetakrilat (pHEMA) - aktif karbon kompozit kriyojel sentezi

1. Monomer 1,6 ml HEMA (hidroksietil metakrilat) 5 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür.
2. Çapraz bağlayıcı 0,3 gr MBAA (N,N' – metilen – bisakrilamid) 5 ml saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ve ultrasonik homojenizatör yardımıyla çözülmüştür.

3. Sonraki adımda monomer ve çapraz bağlayıcı çözeltileri derişim % 16 (w/v) olacak şekilde aynı behere alınıp yaklaşık 5 dk karıştırılmıştır.
4. Bu aşamada çözeltiye 50 mg aktif karbon eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
5. Serbest radikal polimerleşmesi APS (amonyum persülfat) ve TEMED (N,N,N',N' – tetrametil etilendiamin) çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak 20 mg APS % 1 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir. Aktive edici olarak ise 20 µL TEMED % 1 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir.
6. Hazırlanan yeni karışım petri kaplarına dökülerek dondurucuya koyulmuştur.
7. – 16 °C 'de 24 saat boyunca dondurucu içinde bekletilen kriyojeller alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.
8. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için etanol ve su ile yıkanmıştır.
9. Elde edilen membran kriyojeller, + 4 °C 'de % 0,02 sodyum azit (NaN₃) çözeltisinde içeren çözeltide saklanmıştır.

6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

6.4.1. Yüzey morfolojisi

Sentezlenen pHEMA kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon Kompozit kriyojellerin yüzey ve yığın yapı karakterizasyonları SEM (taramalı elektron mikroskobu) (JEOL, JSM – 6400, Tokyo, JAPONYA) cihazı ile Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde incelenmiştir.

Elde edilen kriyojel örneklerinden görüntü alınabilmesi için iletkenlik kazanmaları gerekmektedir. İletkenlik kazanabilmeleri için kriyojeller ilk olarak vakum altında altın ile kaplanmıştır. Daha sonra ise hazırlanan altın kaplanmış kriyojel örneklerinin yüzey ve yığın yapıları çeşitli büyütme oranlarında SEM ile görüntüleri alınmıştır.

6.4.2. Şişme testi

pHEMA kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sistemlerine şişme testi yapılmıştır. Sentezlenen kriyojeller sabit ağırlığa ulaşmaya kadar çeşitli zaman aralılarında tartımlar alınarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. İyice kurutulmuş kriyojellerin kuru halleri ile ($\pm 0,0001$ gr) tartımı alınıp kayıt edilmiştir. Daha sonra bir kriyojel 50 ml saf suyun içine koyulmuştur. Bu kriyojel farklı zaman aralıklarında tartımlar alarak 24 saat boyunca $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonra sudan alınan kriyojel filtre kâğıdı yardımıyla üzerindeki fazla su uzaklaştırılarak yeniden tartılmıştır.

Islak ve kuru örneklerin ağırlıklarını eşitlikte yerlerine yerleştirilerek % şişme oranı hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme Oranı} = \left[\frac{(W_s - W_0)}{W_0} \right] \times 100 \quad (6.1)$$

W_0 = Kriyojelin ilk ağırlığı (gr)

W_s = Kriyojelin son ağırlığı (gr)

pHEMA kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojellerin makro gözenek yüzdelерinin belirlenmesi için de denge şişme oranına ulaşmış kriyojel tartılmıştır. Tartımı alınan kriyojel daha sonra şırınga içine alınıp gözeneklerde bulunan suyun ayrılması için sıkılmıştır. Sıkılan kriyojel yeniden tartılmıştır.

Yüzde adsorpsiyon miktarını bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon Miktarı} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (6.2)$$

C_i = Tampon çözeltinin ilk konsantrasyonu

C_f = Tampon çözeltinin son konsantrasyonu

6.5. Bor Adsorpsiyon Deneyleri

6.5.1. Membran kriyojellerin bor adsorpsiyon deneyleri

pHEMA kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin adsorpsiyon deneyleri belirlenmiş olan çeşitli başlangıç bor derişimlerine ve çeşitli pH değerlerine sahip tampon çözeltileri hazırlanmış ve kesikli sistemde deneyler yapılmıştır.

10 mg/lt, 20 mg/lt, 30 mg/lt, 40 mg/lt ve 50 mg/lt başlangıç bor derişiminde ve pH = 3, 5, 6, 7, 9 değerlerinde tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 25 ml’lik numune kaplarına ayrılmıştır. Farklı başlangıç bor derişiminde ve pH ‘larda ayarlanan çözeltilerden deney öncesinde örnekler alınmıştır. Daha sonra bu çözeltilere 3 ‘er adet membran kriyojeller eklenmiştir. Bu çözeltiler 25 °C ‘de çalkalamalı su banyosunda 150 rpm ‘de 4 saat karıştırılmıştır. İşlem sonunda çözeltilerden alınan örnekler Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde ICP – OES cihazı ile analiz edilmiş ve derişimler hesaplanmıştır. Derişimler sonucunda kriyojellerin ağırlığı başına adsorpladığı metal iyonları miktarları ve yüzde adsorpsiyon değeri belirlenmiştir.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada sentetik atık sulardan borun geri kazanılması için pHEMA kriyojellere aktif karbon gömülü kompozit membran kriyojel sistemleri sentezlenmiştir. Hazırlanan kriyojeller farklı başlangıç bor derişimlerinde ve pH değerlerinde atık sulardan borun geri kazanımında etkinliği belirlenmiştir. Deneyler sonucunda farklı başlangıç bor derişimleri ve pH değerlerinde kriyojellerin adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler sonucunda bor için optimum değerler bulunmuştur. Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, q_e (mg/gr) olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_{\text{çöz}}}{W_s} \quad (7.1)$$

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

C_0 = Başlangıç konsantrasyonu miktarı (mg/l)

C_e = Çözeltide kalan metal derişimi miktarı (mg/l)

$V_{\text{çöz}}$ = Çözelti hacmi (lt)

W_s = Adsorban madde miktarı (gr)

Burada borun adsorpsiyonuna pH etkisini saptamak için sürekli sistemde pH = 3 ila pH = 9 aralığında yapılmıştır. 10 mg/l ila 50 mg/l aralığında da başlangıç bor derişimleri ne sahip tampon çözeltilerde yapılmıştır.

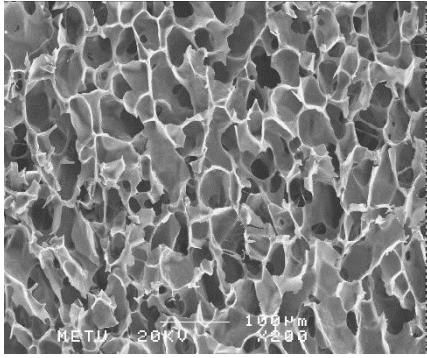
7.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları

pHEMA kriyojellerin şişme testi sonucunda elde edilen verileri eşitlik 6.1 kullanılarak % 750 olarak bulunmuştur. Denge şişme oranı 7,5 gr H₂O/gr kriyojel bulunmuştur.

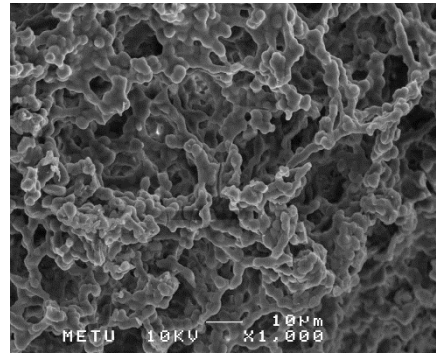
pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin şişme testi sonucunda elde edilen verileri eşitlik 6.1 kullanılarak % 626 olarak bulunmuştur. Denge şişme oranı 6,42 gr H₂O/gr kriyojel bulunmuştur.

Sentezlenen kriyojellerin yığın yapısı ve yüzey morfolojisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelenmiştir. Bu da resim 7.1 'de verilmiştir.

Sentezlenen aktif karbon gömülü kriyojellerin oluşması sırasında buz kristalleri meydana gelmiştir. Polimerizasyon işlemi bittikten sonra oda sıcaklığına getirilerek erimesi sağlanmıştır. Buz kristallerinin erimesi sonucunda birbiri ile bağlantılı makro gözenekli polimer ağ yapı oluşmaktadır. Birbiri ile bağlantılı makro gözeneklere sahip pHEMA ve pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sistemlerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri resim 7.1 ‘de verilmiştir.



(a)



(b)

Resim 7.1. (a) pHEMA (b) AC-pHEMA kompozit sisteminin SEM görüntüleri

pHEMA kriyojellerin gözenek boyutu 10 µm ile 100 µm arasında değişmektedir. Oluşan gözeneklerin şekli ve büyüklüğü buz kristallerinin şekil ve büyüklüklerine bağlıdır. Bu yüksek gözeneklilik borun kriyojel içine daha kolay difüzyonunu ve etkileşmesini sağlar. SEM analizi sonucu pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminde ise aktif karbonun kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağılarak yapıya uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Makro gözenekli yapı içerisine yerleşmiş olan aktif karbon, pHEMA kriyojellere göre daha geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Her iki kriyojel türünde de gözenek dağılımı ve yapıdaki gözeneklerin homojen olduğu görülmüştür.

7.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

7.2.1. Membran kriyojellerin adsorpsiyon deney sonuçları

Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden birisini oluşturmaktadır. Başlangıç borik asit derişimi, sıvı ve katı faz arasındaki borik asit kütle transfer direncini yenmek için önemli bir itici kuvvet

sağlamaktadır. Bu nedenle daha yüksek başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon işlemini daha etkin hale getirmektedir [86].

Borik asit derişimin yüzde adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 10, 20, 30, 40, 50 mg/lit başlangıç borik asit derişimleri değerlerinde tampon çözeltiler ile çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar 25 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında belirlenen pH değerlerinde ve 25 ml 'lik numunelerle gerçekleştirilmiştir.

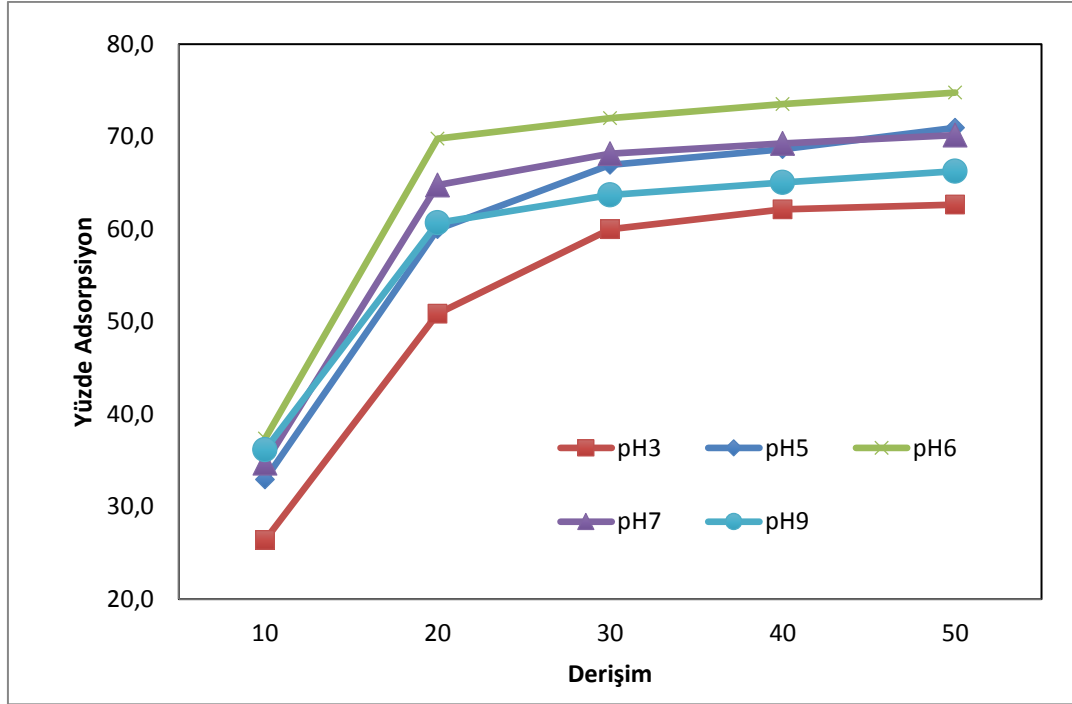
pH değerinin ve başlangıç bor derişiminin adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemek için pH 3, 5, 6, 7 ve 9 değerlerinde çalışılmıştır. Bunun için pH 3 ila pH 9 aralığında ve 10 ila 50 mg/lit borik asit içeren tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.1 'de verilmiştir.

Şekil 7.1 incelendiğinde bütün pH değerleri için başlangıç borik asit miktarı arttırıldığında yüzde adsorpsiyon değerinin 20 mg/lit değerine kadar hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. Ancak bu değerden sonra yavaşladığı görülmüştür. 40 mg/lit değerinden sonra ise sabitlendiği görülmüştür. Yüzde adsorpsiyon bütün başlangıç borik asit değerleri için pH = 3 'den pH = 6 'ya kadar artmış, pH = 6 'da en yüksek değerine ulaştıktan sonra düştüğü görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon değeri pH = 6 ve başlangıç borik asit değeri 50 mg/lit 'de eşitlik 6.2 kullanılarak % 75 olarak belirlenmiştir.

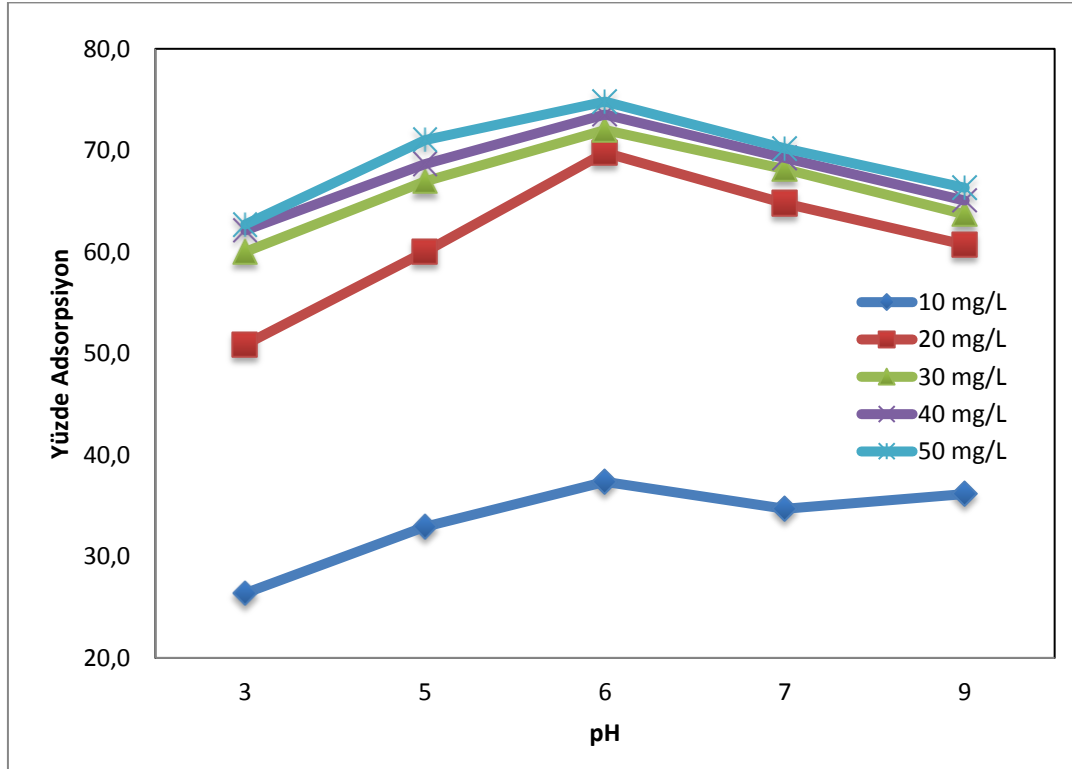
Tampon çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH 'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbatın yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda, adsorbatların yüzeylerinde H^+ derişimi daha yüksektir. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip bor iyonlarının adsorbatın yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır [87-89].

Borun sulu çözeltilerinde borik asit (H_3BO_3) ve borat anyonu $[B(OH)_4^-]$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$ şeklinde bulunmaktadır [90]. Kuvvetli asidik ortamlarda ($2 < pH < 4$) baskın tür borik asittir. pH etkisi şekil 7.2 ve şekil 7.3 'te verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, burada borik asit, su ile direkt yarışması nedeniyle aktif karbon yüzeyine zayıf olarak tutunmaktadır. Bu da düşük pH değerlerinde borik asitin yüzde adsorpsiyon değerinin düşük olmasının nedeni olarak gösterilebilir. Çözelti pH değeri 2 'den 6 'ya yükseltildiğinde borat anyonu derişimi artmaktadır. Bu da borat anyonunun adsorpsiyonunun artmasını sağlamaktadır [91]. Şiddetli bazik ortamlarda ise hem aktif

karbon yüzeyinin negatif yüklü olması hem de hidroksil iyonları ile borat anyonunun yarışması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.



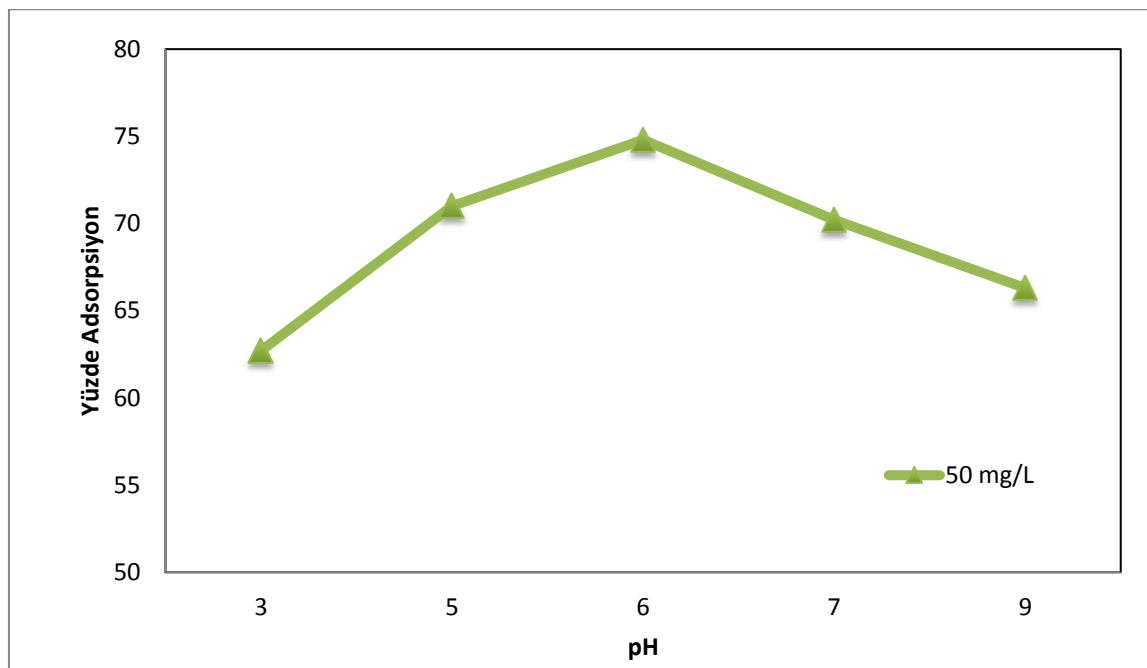
Şekil 7.1. Farklı pH ve derişim değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı



Şekil 7.2. Farklı derişim ve pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı

Çizelge 7.1. 50 mg/lt derişim için farklı pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu değerleri

pH	Derişim	% Adsorpsiyon
3	50 mg/L	62,7
5		71
6		74,8
7		70,2
9		66,3



Şekil 7.3.50 mg/lt derişim için farklı pH değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu grafiğı

7.3. pHEMA Kriyojel ve pHEMA – Aktif Karbon Kriyojel Kompozit Sistemin Rejenerasyonu

pHEMA ve pHEMA – Aktif karbon kompozit kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu için 10 ml 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon oranı yaklaşık olarak 1 saat içinde sonuçlandırılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin tekrar tekrar kullanılabilirliği beş adsorpsiyon – desorpsiyon döngüsü için tekrarlanmıştır. Her döngü sonrasında kriyojeller önce 50 ml NaOH çözeltisi, daha sonra saf su ile yıkanmıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sentetik atık sulardan borun geri kazanımı için pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sistemini sentezlemek ve karakterizasyonunu incelemek amaçlanmıştır. Bu amaç kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Sentetik olarak elde edilen sulu çözeltilerden bor iyonlarını membran kriyojeller ile uzaklaştırma işlemi kesikli adsorpsiyon yöntemiyle deney basamaklarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce kullanılan tüm kimyasallar MERCK firmasından temin edilmiştir.
- ✓ pHEMA kriyojeller deney basamaklarına uygun olarak hazırlanmıştır. Membran kriyojeller 24 saat dondurucuda bekletilerek sentezlenmiştir. 24 saatlik süre sonunda dondurucudan alınıp oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesi sağlanmıştır. Bu işlem ile kriyojel içinde birbiriyle bağlantılı makro gözeneklerin oluşması sağlanır.
- ✓ pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojeller deney basamaklarına uygun olarak hazırlanmıştır. pHEMA kriyojellerin sentezinden farklı olarak elde edilen çözeltilere 50 mg aktif karbon eklenir.
- ✓ pHEMA kriyojel farklı zaman aralıklarında tartımlar alarak 24 saat süresince 25 °C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonra sudan alınan kriyojel filtre kâğıdı yardımıyla üzerindeki fazla su uzaklaştırılarak yeniden tartılmış ve şişme davranışı belirlenmiştir. Kuru ve ıslak örneklerin ağırlıkları kaydedilerek, pHEMA kriyojelin şişme oranları % 750 ve 7,5 gr H₂O/ gr kriyojel olarak hesaplanmıştır.
- ✓ pHEMA – Aktif karbon kriyojel farklı zaman aralıklarında tartımlar alarak 24 saat süresince 25 °C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. 24 saat sonra sudan alınan kriyojel filtre kâğıdı yardımıyla üzerindeki fazla su uzaklaştırılarak yeniden tartılmış ve şişme davranışı belirlenmiştir. Kuru ve ıslak örneklerin ağırlıkları kaydedilerek, pHEMA – Aktif karbon kriyojelin şişme oranları % 626 ve 6,42 gr H₂O/ gr kriyojel olarak hesaplanmıştır.

- ✓ pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sistemi ve pHEMA kriyojellerin karakterizasyonu Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde taramalı elektron mikroskopunda (SEM) (JEOL, JSM – 6400, Tokyo, JAPONYA) yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kriyojellerin çeşitli büyütme oranlarında görüntüleri alınmıştır.
- ✓ pHEMA kriyojelin gözeneklerinin boyutlarının 10 – 100 µm civarında olduğu görülmüştür. pHEMA - Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminde ise aktif karbonun kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağılarak yapıya uyum sağladığı gözlenmektedir. Aktif karbon kriyojele oldukça yüksek gözeneklilik kazandırmaktadır. Bu yüksek gözeneklilik borun yapı içinde daha kolay difüzlenmesini ve etkileşmesini sağlar.
- ✓ pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin adsorpsiyon deneyleri bor için, çeşitli derişim (10 – 50 mg/l) ve pH (3 – 9) değerlerinde 150 rpm 'de sürekli sistemde deney basamaklarına göre yapılmıştır. Farklı derişim ve pH 'larda hazırlanan bu çözeltilerden deneye başlamadan önce ve deney başladıktan 4 saat sonra örnekler alınarak Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde ICP – OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi) (Teledyne Leeman Labs, Inc.) cihazıyla analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen derişim değerleri kullanılarak Yüzde adsorpsiyon değerleri ve kriyojel ağırlığı başına adsorpladığı metal iyon miktarı hesaplanmıştır.
- ✓ Bor iyonunun adsorpsiyonu farklı pH ve başlangıç bor derişimlerde çözeltiler kullanılarak sentezlenen pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminde geri kazanım performansı araştırılmıştır. Bütün pH değerleri için derişim 20 mg/l 'ye kadar arttırıldığında adsorplama miktarı değerlerinde de hızla ve belirgin bir artış görülmüş 20 mg/l 'den daha yüksek derişimlerde ise neredeyse dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Bu değerden sonra belirli metal derişimi değerine geldikten sonra aktif karbonun yüzeyindeki aktif yüzey miktarı azaldığı görülmüştür. Bu yüzden adsorpsiyon miktarında daha fazla bir artış görülememiştir.
- ✓ Bor için çözelti pH 'ının adsorplama miktarı üzerinde etkisi incelenmiştir. Borun adsorplama miktarı, pH 3 ve 9 arasında farklı pH değerlerinde incelenmiştir. İlk etapta pH arttıkça adsorplama miktarının da arttığı görülmüştür. En yüksek adsorplama miktarı pH 6 'da 50 mg/l bor derişiminde 8,38 mg B / gr kriyojel olarak

belirlenmiştir. pH 6 ‘dan sonra pH artışıyla borun birim başına tutunma miktarlarında azalma olduğu görülmüştür.

- ✓ Sentezlenen pHEMA – Aktif Karbon kompozit kriyojel sisteminin bor iyonlarına karşı seçici olduğunu söylenebilir. Maksimum adsorpsiyonun pH = 6 ‘da yani nötr ortama yakın gerçekleşmesi de olası endüstriyel uygulamalar adına bir avantaj olarak düşünülebilir.
- ✓ pHEMA ve pHEMA – Aktif karbon kompozit kriyojel sistemlerinin rejenerasyon çalışmaları deney basamaklarına uygun olarak yapılmıştır. pHEMA ve pHEMA – Aktif karbon kompozit kriyojel sistemlerinin rejenerasyonu için 10 ml 0,1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon oranı yaklaşık olarak 1 saat içinde sonuçlandığı görülmüştür. Adsorpsiyon sisteminin tekrar kullanılabilirliği beş adsorpsiyon – desorpsiyon döngüsü için tekrarlanmıştır. Her döngü sonrasında kriyojeller önce 50 ml NaOH çözeltisi, daha sonra saf su ile yıkanmıştır.
- ✓ Sürekli prosese uyarlanabilmesi için pHEMA – Aktif karbon kriyojel sistemi kolon olarak sentezlenip pH = 6 ve 50 mg/lt derişimde kapasite belirleme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Edebali, S. (2010). *Sulu Çözeltilerden Krom İyonlarının Uzaklaştırılmasında Sorpsiyon ve Sorpsiyon – Mikrofiltrasyon Hibrit Sisteminin Uygulanması*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
2. Gürbüz, A.A. (2007). *Magnetik Nanopartiküller ile Sulu Çözeltilerden Krom Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
3. Aysan, H. (2014). *Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi ile Sudan Krom (VI) ve Nikel Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
4. Mustafa, S., Bashir, H., Rehana, N. ve Naeem, A. (1997). Selectivity Reversal and Dimerization of Chromate in The Exchanger Amberlite IRA-400. *Reactive & Functional Polymers*, 34, 135-144
5. Aggarwal, D., Goyal, M. ve Bansal, R. C. (1999). Adsorption of Chromium by Activated Carbon From Aqueous Solution Carbon. *Carbon – American Carbon Committee*, 37, 1989-1997
6. Daneshvar, N., Salari, D. and Aber S. (2002). Chromium Adsorption and Cr(VI) Reduction to Trivalent Chromium in Aqueous Solutions by Soya Cake. *Journal of Hazardous Materials*, B94, 49–61
7. Pastircakova, K., (2004). Determination of Trace Metal Concentrations in Ashes From Various Biomass Materials. *Energy Education Science and Technology*, 13, 97-104
8. Çelik, A. and Demirbaş, A. (2005). Removal of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution via Adsorption Onto Modified Lignin From Pulping Wastes. *Energy Sources*, 27 (12), 1167-1177
9. Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege. İ. (2001), Doğal Zeolitlerle Atık Sulardan Kurşun Giderimi. *Dokuz Eylül Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2), 13-19
10. Mohan, D., and Pittman Jr. C. U. (2006). Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 762–811
11. Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y. ve Chen, C. (1998). Removal of Lead from Aqueous Solution by Non-Living Rhizopus Nigricans. *Water Research*, 32, 1437-1444
12. Corbitt, R.A. (1999). *Standard Hand Book of Environmental Engineering* (Second Edition). McGraw Hill, 109-110
13. Cheung, C.W., Porter, J.F. and Mckay G. (2001). Sorption Kinetic Analysis for the Removal of Cadmium Ions from Effluents using Bone Char. *Water Research*, 35, 605-612

14. Sabah E., ve Çelik, M.S. (2006). Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit İle Uzaklaştırılması. *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, 1 (1), 55-72
15. Yazoğlu, P. T. (2010). *Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
16. Gürdal, G. ve Yalçın, M.N. (4 – 8 Mayıs 1992). *Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parameteler – Genel Bakış*. Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB MMO Zonguldak Şubesi, Zonguldak
17. Çoban Aslıyüce, S. (2015). *Protein A Baskılanmış Süpermakrogözenekli Poli (Hidroksietil-Metakrilat) Kriyojeller*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
18. Plieva, F. M., Karlsson, M., Aguilar, M. R., Gomez, D., Mikhlovsky S. and Galaev, I. Y. (2005). Pore Structure in Supramacroporous Polyacrylamide Based Cryogels. *Soft Matter*, 1, 303-309
19. Aksoy, M. S. (2009). *Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzey Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van
20. Elmas, A. (2014). *Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
21. Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2009). *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji Dergisi, 136
22. Erkmen, J. (2013). *Boraksın Bipolar Membranlı Bir Hücrede Elektrodializi ile Borik Asit ve Sodyum Hidroksit Üretimi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
23. Yünlü, K. *Bor ve Bileşikleri Sentez Yöntemleri. Yapı Özellikleri ve Uygulama Alanları*. Boren, Ankara
24. Duman, M. V. (2012). *Bigadiç Bor İşletmesi Simav Açık Ocak Taban Suyundan Ters Osmoz Yöntemi ile Bor Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
25. Dırak, S. (2011). *Eti Madem Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
26. Büyükyıldız, E. (2007). *Emet Borik Asit Fabrikası Atıklarından Bor'un Kazanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya

27. Aysal, Z. (2011). *Farklı Bor Kaynağı Kullanılarak Soğuk Şekillendirme Sacının Borlama Özelliğine Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
28. Ediz, N. ve Özday, H. (2001). Bor Mineralleri ve Ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı 2, Kütahya
29. Angın, M. H. ve Yılmaz, A. (2003). *Tekstil Tipi Cam Elyafı Ön Fizibilite Etüdü*. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara
30. Bozkır, S. M. (1995). *Bor Ekonomisi*. Raskill Information Services LTD, 2 Clampham Road London SW9 Oja – England, 145
31. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2002). *Bor Sektörüne Genel Bakış*. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara
32. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, (2007). *Product Catalogue*. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara
33. Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, (2016). *Bor Sektör Raporu 5*. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara
34. 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
35. Şenyuva, E. A. (2013). *Nanogözenekli Kompozitler ile Sudan Krom (VI) İyonunun Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
36. Salt, Y. and Dinçer, S. (2006). An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. *Sigma*, 4
37. Bozkır, S. (2010). *Preparation And Performance Analysis Of Acrylonitrile Based Nanocomposite Membranes For Chromium (VI) Removal From Aqueous Solutions*, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
38. Singh V. P. and Yadava, R. N. (2003). Wastewater Treatment and Waste Management. *Allied Publishers*, New Delhi
39. Zahoor M. (2011). *Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon – Filtrasyon ve Adsorpsiyon – Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
40. Erkut, E. (2008). *Aktif karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
41. Karadağ, A. (2008). *Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir

42. Tantekin, T. (2006). *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
43. Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P. and Chacha, J. (2008). Studies of Chromium Removal from Tannery Wastewaters by Algaebiosorbents, *Spirogyra Condensata* and *Rhizoclonium Hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 605–614
44. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H. (2009). Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on Oil Palm Empty Fruit Bunch – Based Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 473-482
45. Kızılkaya, B. (2011). *Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır metallerin Giderimi*, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale
46. Kayacan S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
47. Etcı, Ö. (2008). *Ağır Metal İçeren Atıksulardan Doğal Kil Minerali Beydellit ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi, Gebze
48. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S. and Dorris, K.L. (2000). The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorbtion – Removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80, 33-42
49. İnternet: Bal Ö. ve Öz G. (2016). *Adsorpsiyon Teorisi ve Adsorbent Çeşitleri*, URL: <https://slideplayer.biz.tr/slide/9161959/> , <https://slideplayer.biz.tr/slide/9195166/> , Son Erişim Tarihi: 04/05/2019
50. Deniz, C. (2010). *Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas
51. Dikmen, A.U. (2008). *Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun ve Kadmiyum için İyon Değişim Kapasitesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
52. Breck,D.W. (1984). Zeolite Molecular Sieves. *Structure and Chemistry*, 10, 392-409
53. Devlet Planlama Teşkilatı (2001). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu*. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara

54. Jagtoycn, M., Thwaites, M., Stencel, J., McEnancy, B. and Derbyshire, F. (1992). Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphoric Acid Activation. *Carbon*, 30, 1089-1096
55. Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 41-56
56. Vamvuka, D., Troulinos, S. and Kastanaki, E. (2006). The Effect of Mineral Matter on The Pyhsical and Chemical Activation of Low Rank Coal and Biomass Materials. *Fuel*, 85, 1763-1771
57. Cao, N., Darmstadt, H. and Roy, C. (2001). Activated Carbon Produced from Charcoal Obtained by Vacumm Pyrolysis of Softwood Bark Residues. *Energy and Fuels*, 15, 1263-1269
58. Yetişkin B. (2015). *Mekanik Olarak Dayanıklı Tek-, Çift- ve Üç-Ağ Yapılı Fibroin Kriyojellerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
59. Lozinsky, 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
60. Ak, F., Oztoprak, Z., Karakutuk, I. and Okay O. (2013). Macroporous Silk Fibroin Cryogels. *Biomacromolecules*, 14, 719-727
61. Ceylan, D. and Okay, O. (2007). Macroporous Polyisobutylene Gels: A Novel Tough Organogel with Superfast Responsivity. *Macromolecules*, 40, 8742-8749
62. Arvidsson, P., Plieva, F.M., Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B.J. (2003). Direct Chromatographic Capture of Enzyme from Crude Homogenate Using Immobilized Metal Affinity Chromatography on Continuous Supermacroporous Adsorbent. *Journal of Chromatography A*, 986, 275-290
63. 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, 303-309
64. Lozinsky, V.I. (2002). Cryogels on The Basis of Naturel and Synthetic Polymers: Preparation, Properties and Application. *Russian Chemical Reviews*, 71, 489-511
65. Lozinsky, V.I., Plieva, F.M., Galaev, I.Y. and Mattiasson, B. (2002). The Potential of Polymeric Cryogels in Bioseparation. *Bioseparation*, 10, 163-174
66. Ozmen, M. M. and Okay, O. (2005). Superfast Responsive Ionic Hydrogels with Controllable Pore Size. *Polymer*, 46, 8119-8127

67. Dinu, M.V., Ozmen, M.M., Dragan, E.S. and Okay, O. (2007). Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels. *Polymer*, 48, 195-204
68. Mattiason, B. and Galaev, I. (2007). *Smart Polymers: Application in Biotechnology and Biomedicine*, 2, 269-299
69. Tuncaboylu, D.C. and Okay, O. (2010). Hierarchically Macroporous Cryogels of Polyisobutylene and Silica Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (10), 7574-7581
70. Efe, H. (2015). *Lizozim Adsorpsiyonu için Yeni Nesil Kriyojellerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
71. Denizli, A. ve Küfrevioğlu, Ö. İ., (2009). *Protein Kromatografisi ve Yeni Nesil Polimerik Sistemler*. Hacettepe Üniversitesi Biyokimya Ana Bilim Dalı, Ankara
72. Lozinsky, V. I. (2002). Cryogels on The Basis of Natural and Synthetic Polymers: Preparation, *properties and Application*. *Russian Chemical Reviews*, 71, 489-511
73. Sergeev, G. B. and Batyuk, V. (1976). Reactions in Frozen Multicomponent Systems. *Russian Chemical Reviews*, 45, 391
74. Kavoshchian, M. (2015). *Bilirubin Uzaklaştırılması İçin HSA Takılı PHEMA Kriyojellerin Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
75. Korkmaz, N., (2017). *Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarını Uzaklaştırmak için Modifiye Edilmiş Mantar – Kriyojel Kompozit Adsorbentlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
76. Özkan, A. E. (2016). *Hüyük Madde Esaslı Monolitik Kriyojellerin Hazırlanması ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde
77. Köse, T.E., Demiral, H. and Öztürk, N., (2012). Adsorption of Boron from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Olive Bagasse. *Desalination and Water Treatment*, 29(1-3), 110-118
78. Bayar, D. (2001). *Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
79. Karahan, S. (2004). *Bor Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
80. Erden, B. (2008). *Borlu Atık Suların Farklı Doğal Malzemelerle Arıtılmasının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

81. Baran, P. (2014). *Atık Sulardan Bor Gideriminde Modifiye Doğal Kil Minerallerinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
82. Kunahong, Y. (2015). *Farklı Fonksiyonel Gruplu Polimerlerin Bor Gideriminde Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
83. Önen, M. F. (2018). *Borun Grafen Oksit ile Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
84. Barutçu, G. (2018). *Valonya Tanen ile Atık Sulardan Bor Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
85. Foo, K. Y.; Lee, L. K. and Hameed, B. H. (2013). Preparation of Banana from Activated Carbon by Microwave Induced Activation of the Removal of Boron and Total Iron from Landfill Leachate. *Chemical Engineering Journal*, 223, 604-610
86. Korkmaz, M. (2011). *Bor İçeren Sulardan Purolite S 108 Reçinesi Kullanarak Bor Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
87. Foo, T.Y., Lee, L.K. and Hameed B.H. (2013). Modeling and Optimization of Nitrate and Total Iron Removal from Wastewater by TiO₂/SiO₂ Nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 223, 604-610
88. 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
89. 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
90. Müjde, B. ve Özer, A. (2003). Şeker Pancarı Küspesi Karbonizasyon Ürünü ile Sulu Çözeltilerden Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2), 233-243
91. Greenwood, N.N. (1973). The Chemistry of Boron. *Pergamon Press*, New York

EKLER

EK-1. Bor Analiz Sonuçları

Çizelge 1.1. Bor analizi

Numune	pH	Derişim (mg/L)	İntensite	Analiz Sonuç (mg/L)
T=0 h				
3B10t=0	3	10	8150	9,8
3B20t=0		20	17300	20,8
3B30t=0		30	25000	30,0
3B40t=0		40	33000	39,6
3B50t=0		50	41500	49,8
5B10t=0	5	10	8200	9,8
5B20t=0		20	17000	20,4
5B30t=0		30	25100	30,1
5B40t=0		40	33500	40,2
5B50t=0		50	42000	50,4
6B10t=0	6	10	8300	10,0
6B20t=0		20	17200	20,6
6B30t=0		30	25000	30,0
6B40t=0		40	34000	40,8
6B50t=0		50	42000	50,4
7B10t=0	7	10	8270	9,9
7B20t=0		20	17600	21,1
7B30t=0		30	24800	29,8
7B40t=0		40	33500	40,2
7B50t=0		50	41900	50,3
9B10t=0	9	10	8300	10,0
9B20t=0		20	17300	20,8
9B30t=0		30	24500	29,4
9B40t=0		40	32900	39,5
9B50t=0		50	41500	49,8

EK-1. (Devam) Bor Analiz Sonuçları

Çizelge 1.2. Bor analizi

Numune	pH	Derişim (mg/L)	İntensite	Analiz Sonuç (mg/L)
T=0 h				
3B10t=3	3	10	6000	7,2
3B20t=3		20	8500	10,2
3B30t=3		30	10000	12,0
3B40t=3		40	12500	15,0
3B50t=3		50	15500	18,6
5B10t=3	5	10	5500	6,6
5B20t=3		20	6800	8,2
5B30t=3		30	8300	10,0
5B40t=3		40	10500	12,6
5B50t=3		50	12200	14,6
6B10t=3	6	10	5200	6,2
6B20t=3		20	5200	6,2
6B30t=3		30	7000	8,4
6B40t=3		40	9000	10,8
6B50t=3		50	10600	12,7
7B10t=3	7	10	5400	6,5
7B20t=3		20	6200	7,4
7B30t=3		30	7900	9,5
7B40t=3		40	10300	12,4
7B50t=3		50	12500	15,0
9B10t=3	9	10	5300	6,4
9B20t=3		20	6800	8,2
9B30t=3		30	8900	10,7
9B40t=3		40	11500	13,8
9B50t=3		50	14000	16,8

EK-1. (Devam) Bor Analiz Sonuçları % Adsorpsiyon Değerleri

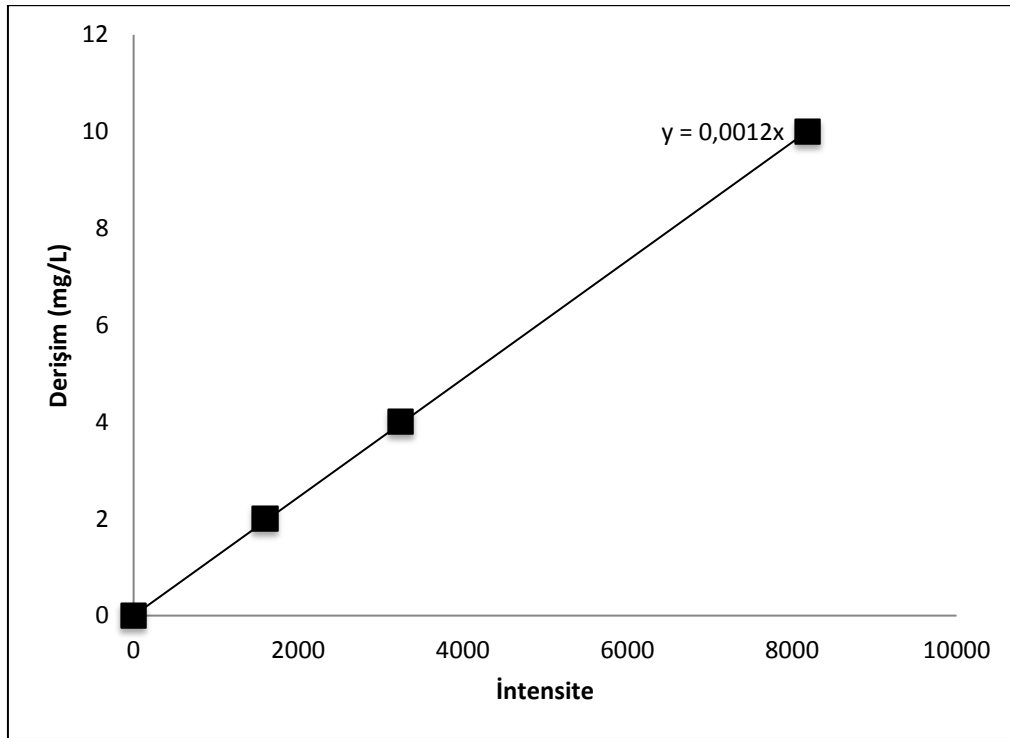
Çizelge 1.3. Bor % adsorpsiyon değerleri

Derişim (mg/L)	pH	% Adsorpsiyon
10	3	26,4
20		50,9
30		60,0
40		62,1
50		62,7
10	5	32,9
20		60,0
30		66,9
40		68,7
50		71,0
10	6	37,3
20		69,8
30		72,0
40		73,5
50		74,8
10	7	34,7
20		64,8
30		68,1
40		69,3
50		70,2
10	9	36,1
20		60,7
30		63,7
40		65,0
50		66,3

EK-1. (Devam) İntensite – Derişim

Çizelge 1.4. İntensite değerleri

conc.	intensity
0	0
2	1600
4	3250
10	8200



Şekil 1.1. İntensite – derişim grafiğı

EK-1. (Devam) Bor Analiz Sonuçlarına Göre Birim Adsorban Başına Adsorplanan Madde Miktarı Hesabı

$$\text{pH} = 6$$

$$C_B = 50 \text{ mg/l}$$

$$V_{\text{Çöz.}} = 20 \text{ ml} = 0,02 \text{ lt}$$

$$M_{\text{Kriyojel}} = 0,09 \text{ gr}$$

$$t = 0 \text{ için } C_{B,0} = 50,4 \text{ mg/l}$$

$$t = 3 \text{ için } C_{B,3} = 12,7 \text{ mg/l}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_{\text{Çöz.}}}{W_S} = \frac{(50,4 \text{ mg/l} - 12,7 \text{ mg/l}) * 0,02 \text{ lt}}{0,09 \text{ gr}}$$

$$= 8,38 \text{ mg B/gr Kriyojel}$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 = \frac{50,4 - 12,7}{50,4} * 100 = 74,8$$

EK-2. Kriyojel Rejenerasyon Analiz Sonuçları

Çizelge 2.1. Rejenerasyon değerleri

Döngü Sayısı	pH	İlk Der. (mg/ml)	Intensite	Initial Conc. (mg/ml)	Son İntensite	Son Der. (mg/ml)	%adsorbed
1	6	50	42000	50	10600	12,72	75
2	6	50	41900	50	10800	12,96	74
3	6	50	42200	51	11200	13,44	73
4	6	50	41990	50	11500	13,8	73
5	6	50	42000	50	11700	14,04	72

EK-3. BORON 2019 Bildiriler Kitabı



Resim 3.1. BORON 2019 bildiriler kitabı

ATIK SULARDAN BORUN AKTİF KARBON İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KRİYOJELLER İLE GERİ KAZANIMI

Hande Dilara Girgin¹, Ceren Haktanır²

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler A.B.D. (handedilarag@gmail.com)

²Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler A.B.D. (ceren.oktan@gazi.edu.tr)

ÖZET

Türkiye, dünyanın bor rezervlerinin yaklaşık % 60'ına sahiptir. Bor kimya, seramik, kağıt, ahşap, otomotiv, cam, ilaç ve kozmetik sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Ayrıca nanoteknoloji araştırmalarında, ileri teknoloji araştırmalarında, fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra insan bünyesi ve bitki gelişimi açısından birçok faydası da bulunmaktadır. Ancak birkaç mg/L derişimindeki bor hem insan hem de bitkilere zarar verebilmektedir. Bor derişimi jeotermal atık sulara 30-40 mg/L kadar yüksek derişime sahip olmaktadır [2]. Bu nedenle borun hem geri kazanımı hem de atık sulara uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada atık sulara bor geri kazanımı için aktif karbon-PHEMA kompozit kriyojel sisteminin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen PHEMA kompozit kriyojelleri kullanarak sulara bulunan borun geri kazanımı için adsorpsiyonu farklı pH ve farklı derişim aralıklarında incelenmiştir. Bunun sonucunda bor adsorplama yüzdeleri ve optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

ABSTRACT

Turkey has about 60% of the world's boron reserves. Boron is widely used in many industrial fields such as chemicals, ceramics, paper, wood, automotive, glass, pharmaceutical and cosmetics industry [1]. It is also used in nanotechnology research, advanced technology research and photography. In addition, it has many benefits for human body and plant development. However, boron at several mg / L concentrations can damage both human and plants. Boron concentration in geothermal wastewater has a high concentration of 30-40 mg / L [2]. For this reason, both the recovery of boron and its removal from waste water are important. In this study, synthesis and characterization of activated carbon-PHEMA composite cryogel system for boron recovery from wastewater is studied. By using the synthesized composite cryogels, the adsorption of the boron in water was investigated at different pH and different concentration ranges. As a result, the percent adsorption and optimum operating conditions were determined.

GİRİŞ

İnsan sağlığını ve tarımsal üretimi olumsuz etkileyen içme ve sulama sularındaki borun uzaklaştırılması ve geri kazanımı için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları iyon değişimi, membran prosesleri ve adsorpsiyondur. Ancak bazı yöntemlerde bor geri kazanımında çeşitli kısıtlamalar nedeniyle standartlar sağlanamamaktadır. Özellikle düşük bor derişimlerinde çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Su ve atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile maddelerin uzaklaştırılması ve geri kazanımında düşük maliyetli ve kolaylıkla elde edilebilir materyallerin kullanılması ile ilgili araştırmalar son yıllarda artmıştır [3]. Bunun için kil, modifiye edilmiş kil, polimerik jeller, sepiyolit, kurumu çamur, klinoptilolit, ve aktif karbon gibi adsorbentler kullanılmaktadır [3].

EK-3. (Devam) BORON 2019 Bildiri Metni

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formülü olmayan. Kimyasal analiz yoluyla karakterize edilemeyen, yüksek adsorplama özelliği olan mikro ve çok gözenekli karbonlu malzemelere denir. Gözenek hacmi ve yüzey alanı çok yüksektir. Mikrokristalin yapıdadır. Genellikle aktif karbonun gözenek hacmi $0,2 \text{ cm}^3/\text{gr}$ dan, yüzey alanı $400 \text{ m}^2/\text{gr}$ dan daha fazladır. Gözenek boyutları genellikle en az 3 Å dur [4].

Kriyojeller kısmen donmuş ortamda radikalik polimerizasyon ile hazırlanmaktadır [5-7]. Geniş gözenekli yapıları sayesinde düşük basınç düşmesine neden olmakta ve yüksek viskoziteye sahip ortamlarda (atık sularda olduğu gibi) çalışma problemini ortadan kaldırmaktadır. Bütün bu avantajlarına karşın jel matrisinde geniş gözeneklerin varlığı ve dolayısıyla düşük yüzey alanı nedeniyle kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Ayrırma işlemlerinde süpermakrogözenekli kriyojelin bağlama kapasitesini artırmak büyük öneme sahiptir. Bu amaçla kriyojel yapısına nano-mikro partiküllerin gömülmesi etkili yaklaşımlardan birisidir [8,9]. Bu çalışmada, literatürden farklı olarak yeni bir yaklaşımla atık sulardan borun uzaklaştırılması ve geri kazanımı için aktif karbon PHEMA kriyojel matris içine gömülerek kompozit membranlar sentezlenmiş, SEM ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen PHEMA kompozit kriyojelleri kullanarak sularda bulunan borun geri kazanımı için pH ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Aktif karbon katkılı PHEMA kompozit kriyojellerin bor adsorplama yüzdeleri belirlenmiştir.

YÖNTEMLER

1. PHEMA-AC Kompozit Kriyojel Sisteminin Sentezi

Monomerler (1,6 mL HEMA ve 0,3 g N, N-metilen-bis (akrilamid) (MBAAm) deiyonize su (5 mL) içinde çözüldü. Karşın monomerlerin toplam derişimi % 16 (w/v) olacak şekilde hazırlandı. Elde edilen çözeltiye 5,0 mg toz aktif karbon (AC) ilave edildi ve homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırıldı Kriyojel, TEMED ve APS ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile üretildi. APS (20 mg, toplam monomer derişiminin % 1 (w/v)) eklendikten sonra çözelti bir buz banyosunda 2-3 dakika soğutuldu. Çözeltiye TEMED (20 μL , toplam monomer derişiminin % 1 (w/v)) ilave edildi ve tepkime karışımı, 1 dakika boyunca karıştırıldı, daha sonra reaksiyon karışımı, 1,5 mm kalınlığında aralayıcılarla ayrılmış iki cam plaka arasına döküldü, plakalar arasındaki polimerizasyon çözeltisi, -16°C 'de 24 saat boyunca donduruldu ve daha sonra oda sıcaklığında eritildi. Elde edilen kriyojel tabakaları, bir perforatörle dairesel parçalara (2 cm çapında) kesildi. Tepkimeye girmemiş monomer veya başlatıcıları uzaklaştırmak için etanol ve suyla yıkandı ve daha sonra 4°C 'de % 0.02 sodyum azit çözeltisi içinde saklandı.

2. Sentezlenen Kompozit Sistemin Karakterizasyonu Karakterizasyon

Hazırlanan PHEMA-Aktif Karbon kriyojel kompozit sisteminin yüzey ve yoğun yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL, JSM-6400, Tokyo, Japonya) kullanılarak incelenmiştir.

3. Bor Adsorpsiyon Deneyleri

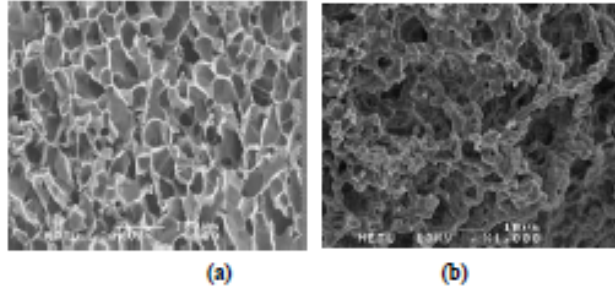
Sentezlenen kompozit sistem kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Bor derişimi ve çözelti pH'nın etkisi 25 mL'lik tampon çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Farklı pH (3-9) ve başlangıç Bor derişiminde (10-50 mg/L) çözeltiler kullanarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde yaklaşık 0,1 g ağırlığındaki kriyojel diskler belirlenen pH ve derişimdeki çözeltilere eklenmiş ve bu çözeltiler 25°C 'deki çalkalamalı su banyosunda 150 rpm'de 4 saat karıştırılmıştır. Kriyojeller eklenmeden önce ve 4 saat sonunda çözeltiden örnekler alınarak ICP-OES ile derişimler belirlenmiştir.

Resim 3.3. BORON 2019 bildiri metni

EK-3. (Devam) BORON 2019 Bildiri Metni

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentetik ank sularından Borun geri kazanılması için sentezlenen aktif karbon gömülü kriyojellerin oluşması sırasında meydana gelen buz kristalleri, polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek erimesi sağlanır. Buz kristallerinin erimesi sonucunda birbiri ile bağlantılı makro gözenekli polimer ağ yapı oluşur. Birbiri ile bağlantılı makro gözeneklere sahip PHEMA ve PHEMA-Aktif Karbon kompozit kriyojellerin SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: (a) PHEMA (b) AC-PHEMA kompozit sisteminin SEM görüntüleri

PHEMA kriyojellerin gözenek boyutu 10 µm ile 200 µm arasında değişmektedir. Oluşan gözeneklerin şekli ve büyüklüğü buz kristallerine bağlıdır. PHEMA-Aktif karbon kompozit kriyojel sisteminde ise aktif karbonun kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağılarak yapıya entegre olduğu gözlenmektedir. Makro gözenekli yapı içerisine yerleşmiş olan aktif karbon, PHEMA kriyojellere göre daha geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Her iki kriyojel türünde de gözenek dağılımı ve yapıdaki gözenek örgüsünün homojen olduğu görülmektedir.

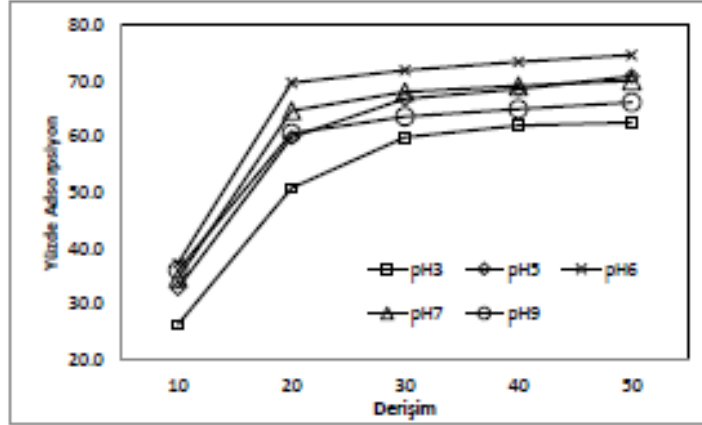
Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden birisini oluşturmaktadır. Başlangıç borik asit derişimi, sıvı ve katı faz arasındaki borik asit kütle transfer direncini yenmek için önemli bir itici kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle daha yüksek başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon işlemi daha etkin hale getirmektedir [10].

Borik asit derişimin yüzde adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 10-50 mg/L başlangıç borik asit derişimi değerlerinde çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar, 25 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. pH değerinin ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemek için pH 3, 5, 6, 7 ve 9 değerlerinde çalışılmıştır. Bunun için pH 3-9 aralığında ve 10-50 mg/L borik asit içeren tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2 incelendiğinde bütün pH değerleri için başlangıç borik asit miktarı arttırıldığında yüzde adsorpsiyon değerinin 20 mg/L değerine kadar hızlı bir şekilde arttığı ancak bu değerden sonra ivmenin yavaşladığı hatta 40 mg/L değerinden sonra sabitlendiği görülmektedir. Yüzde adsorpsiyon bütün başlangıç borik asit değerleri için pH 3'den pH 6'ya kadar artmış, pH 6'da en yüksek değerine ulaştıktan sonra düşmüştür. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 6 ve başlangıç borik asit değeri 50 mg/L'de % 75 olarak belirlenmiştir.

Boron suyu çözeltilerde borik asit (H_3BO_3) ve borat anyonu ($B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$) şeklinde bulunmaktadır [11]. Kuvvetli asidik ortamlarda ($2 < pH < 4$) baskın tür borik asittir. Bu tür su ile direkt yarışma nedeniyle aktif karbon yüzeyine zayıf olarak tutunmaktadır. Bu da düşük pH değerlerinde borik asitin yüzde adsorpsiyon değerinin düşük olmasının nedeni olarak gösterilebilir. Çözelti pH değeri 2'den 6'ya yükseltildiğinde borat anyonu derişimi artmaktadır. Bu da borat anyonunun adsorpsiyonunun artmasını sağlamaktadır [12]. Şiddetli bazik ortamlarda ise hem aktif karbon yüzeyinin negatif yüklü olması hem de hidroksil iyonları ile borat anyonunun yarışması nedeniyle adsorpsiyon düşmektedir.

EK-3. (Devam) BORON 2019 Bildiri Metni



Şekil 2: Farklı pH ve derişiml değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada aktif karbon ile modifiye edilmiş pHEMA krijojeller kullanılarak sentetik atık sulardan bor uzaklaştırılması ve geri kazanılması çalışılmıştır. Farklı pH ve başlangıç derişim değerlerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzde adsorpsiyon 50 mg/L borik asit derişiminde pH 6'da % 75 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak pHEMA kriyojele aktif karbon gömülmesinin bir kriyojenik adsorbanın adsorpsiyon kapasitesindeki artış için önemli bir rol oynadığı ve önerilen malzemenin etkin bir adsorban ve borik asidin geri kazanımı açısından alternatif olarak sınıflandırılabilceği sonucuna varılabilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Dilek, C.; Özbelge, H.Ö.; Bıçak, N.; Yılmaz, L., Sep. Sci. Tech., 37, 2002, 1257.
2. Geffen, N.; Semiat, R.; Eisen, M.S.; Balazs, Y.; Katz, I.; Dosoretz, C.G. J. Mem. Sci., 286, 2006, 45.
3. Bilici Başkan, M.; Atalay, N., Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20 (3), 2013, 78 – 84.
4. Yazoğlu, P. T. "Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması" Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (Ekim 2010)
5. V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, F. M. Plieva, I. N. Savina, Trends in Biotechnol., 21, 2003, 445-451.
6. C. Babaç, H. Yavuz, I. Y. Galaev, E. Pişkin, A. Denizli, React. Funct. Polym., 66, 2006, 1263-1271.
7. P. Arvidsson, F. M. Plieva, V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, Mattiasson, B., J. Chromatogr. A, 986, 2003, 275-290.
8. N. Bereli, G. Şener, E. B. Altuntaş, H. Yavuz, A. Denizli, Materials Science and Engineering C, 30, 2010, 323-329.
9. M. L. Noir, F. Plieva, T. Hey, B. Guieysse, B. Mattiasson, B., J. Chromatogr. A, 1154, 2007, 158-164.
10. K. Y. Foo, L. K. Lee, B. H. Hameed, Chem. Eng. J., 223, 2013, 604-610.
11. N. N. Greenwood, The Chemistry of Boron, Pergamon Press, New York, 1973.
12. T. E. Köse, H. Demiral, N. Öztürk, Desalin. Water. Treat., 29, 2012, 110-118.

EK-3. (Devam) BORON 2019 Katılım Sertifikası



Resim 3.6. BORON 2019 katılım sertifikası

EK-3. (Devam) BORON 2019 Katılım Belgesi



Resim 3.7. BORON 2019 katılım belgesi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GİRGİN, Hande Dilara
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.07.1989, Erzurum
 e-mail : handedilarag@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / İleri Teknolojiler	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Ön Lisans	Anadolu Üniversitesi / Fotoğrafçılık	2015
Lise	Etimesgut Mehmetçik Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017 – 2018	Seyrani Unlu Mamülleri	Üretim – Planlama Müdürü
2015 – 2017	Anka Gıda (Gusto Sandviç)	Üretim Müdürü

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Girgin, H. D ve Haktanır, C. (2019, 17-19 Nisan). *Atık Sulardan Borun Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Kriyojeller ile Geri Kazanımı*. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunuldu, Nevşehir



GAZİ GELECEKTİR...