MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Pb(II) İYONUNUN ADSORPSİYONU

Burcu BOZTEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

İSTANBUL, 2013

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOL FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Pb(II) İYONUNUN ADSORPSİYONU

Burcu BOZTEPE

(520410004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU

İSTANBUL, 2013

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Burcu BOZTEPE'nin "**İmidazol fonksiyonel grubu içeren hidrojeller ile sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu**" başlıklı tez çalışması, 17.09.2013 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Doç.Dr. Ece Kök YETİMOĞLU (Danışman)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA) .....

Doç.Dr. M.Vezir KAHRAMAN (Üye)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA) .....

Yrd.Doç.Dr. Serap KARADERİ (Üye)

Marmara Üniversitesi ..... (İMZA) .....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.10.13 tarih ve 2013/18-94 sayılı kararı ile yüksek lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Abdülkerim KAR
Müdür

ÖNSÖZ

Bu yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam süresince aktarmış olduğu teorik bilgiler ve deneysel katkılar ile beni yönlendiren, literatür araştırmalarımda yardımcı olan, bu çalışmanın tamamlanmasında büyük emeği bulunan değerli danışman hocam Doç. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU'na,

Atomik absorpsiyon spektrofotometre analizlerim sırasında büyük bir sabırla bana yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sabahattin DENİZ' e,

Çalışmalarım boyunca bana destek olan Melike FIRLAK' a, yardımlarını ve manevi desteğini eksik etmeyen dostluğuna çok değer verdiğim sevgili arkadaşım Yeşim KOVANKAYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü sıkıntılarımda ve sevinçlerimde yanımda olan, benden desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim sevgili aileme, kuzenim Özge BOZTEPE' ye ve babaannem Bahriye BOZTEPE' ye sonsuz teşekkür ederim.

TEMMUZ 2013 **Burcu BOZTEPE**

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	**i**
İÇİNDEKİLER	**ii**
ÖZET	**v**
ABSTRACT	**vi**
SEMBOLLER	**vii**
KISALTMALAR	**viii**
ŞEKİL LİSTESİ	**x**
TABLO LİSTESİ	**xi**
1. GİRİŞ	**1**
2. GENEL BİLGİLER	**2**
2.1. AĞIR METALLER	**2**
2.2. KURŞUN	**3**
2.2.1. Kullanım Alanları	4
2.2.2. Zararları	4
2.2.3. Kurşun Giderme Yöntemleri	5
2.2.3.1. Kimyasal Çöktürme	5
2.2.3.2. İyon Değiştirme	5
2.2.3.3. Adsorpsiyon	6
2.2.3.4. Ters Osmoz	6
2.3. HİDROJELLER	**7**
2.3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması	8
2.3.1.1. pH'a Duyarlı Hidrojeller	9
2.3.1.2. Manyetik Alana Hassas Hidrojeller	9
2.3.1.3. Isıya Duyarlı Hidrojeller	10
2.3.1.4. Kompleks Oluşturan Hidrojeller	10
2.3.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları	10

2.4. ADSORPSİYON **11**
2.4.1. Adsorpsiyon Türleri 12
2.4.2. Adsorpsiyon İzotermleri 12
2.4.2.1. Freundlich İzotermi 12
2.4.2.2. Langmuir İzotermi 13
2.5. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ **14**
2.5.1. Işık Kaynakları 16
2.5.1.1. Oyuk Katot Lambaları 16
2.5.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambaları 17
2.6. SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR **18**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **21**
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR **21**
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR **22**
3.3. YÖNTEM **23**
3.3.1. Hidrojellerin Hazırlanması 23
3.3.2. Hidrojellerin Karakterizasyonu 23
3.3.2.1. FT-IR Analizi 23
3.3.2.2. TGA Analizi 23
3.3.2.3. Yüzey Morfolojisi 23
3.3.2.4. Jelleşme Testi 23
3.3.2.5. Şişme Testi 24
3.3.2.6. Hidrojeller İle Adsorpsiyon Çalışmaları 24
3.3.2.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik 25
3.3.2.8. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması 25
3.3.2.9. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich Ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği 26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **27**
4.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU **27**
4.1.1. FTIR Analizi 27
4.1.2. TGA Analizi 27
4.1.3. Yüzey Morfolojisi 28

4.1.4. Jelleşme Testi 29
4.1.5. Şişme Testi 30
4.2. ADSORPSİYON **30**
4.2.1. P(PEGDA-VIM)Hidrojeli ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları 30
4.2.1.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi 30
4.2.1.2. Adsorpsiyon Denge Zamanı 31
4.2.1.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi 33
4.2.1.4. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich Ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği 34
4.2.1.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik 35
4.2.1.6. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışmaları 37
4.2.1.7. Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi (LOD-LOQ) 38
4.2.1.8. Hidrojellerin Gerçek Numunelere Uygulanabilirliğinin Belirlenmesi 39
5. SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER **40**
KAYNAKLAR **42**

ÖZET

İMİDAZOL FONKSİYONEL GRUBU İÇEREN HİDROJELLER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Pb(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

Bu çalışmada sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla 1-vinilimidazol, PENTA, PEGDA, Comphorquinone monomerleri kullanılarak P(PEGDA-VIM) hidrojelleri sentezlendi. Hidrojellerin yapıları fourier transform ınfrared spektroskopisi, termal gravimetrik analiz, taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir.

Hidrojellerin metal iyonlarını adsorplama kapasiteleri, pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorpsiyon denge süresinin etkisi incelenmiştir.

Hidrojellerin seçiciliği Pb(II), Cd(II), Hg(II), ve Au(II) iyonlarına karşı incelendiğinde Pb(II)>Au(II)>Cd(II)>Hg(II) şeklinde olduğu test edilmiştir.

Adsorpsiyon parametreleri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak tayin edilmiş ve P(PEGDA-VIM) hidrojeli üzerine Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunda en uygun langmuir izoterm modeli olduğu görülmüştür. 0,5 M HCl çözeltisi kullanılarak yapılan rejenerasyon işlemleri, P(PEGDA-VIM) polimerlerinin adsorpsiyon kapasitesinde kayıp olmaksızın 5 kez kullanılabileceğini göstermiştir. Hidrojelin gözlenebilme ve tayin sınırları tespit edilmiştir ve ayrıca optimum adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra gerçek numunelere uygulanabilirlik çalışmaları yapılmıştır.

TEMMUZ, 2013 **Burcu BOZTEPE**

ABSTRACT

ADSORPTION OF Pb(II) IONS BY IMIDAZOL FUNCTIONAL GROUP WITH HYDROGELS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

In this study, P(PEGDA-VIM) hydrogels were synthesized using 1-vinylimidazole, PENTA, PEGDA, Comphorquinone monomers in order to remove Pb(II) from aqueous solutions . The structures of hydrogels were characterized by fourier transform ınfrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis and scanning electron microscopy.

The effect of pH, initial metal ion concentration and adsorption equilibrium time on the metal ion binding capacity of hydrogels was also investigated.

The selectivity of the hydrogels towards to Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Au(II) ions tested was Pb(II)>Au(II)>Cd(II)>Hg(II).

The adsorption parameters were determined using both Langmuir and Freundlich isotherm models and it was seen that the langmuir isotherm model was the best fit fort he adsorption of Pb(II) ions on P(PEGDA-VIM) hydrogel. A regeneration procedure by treatment with 0.5 M HCl solution showed that the P(PEGDA-VIM) polymers could be used three times without loss of their adsorption capacities. The detection and determination limits of the prepared hydrogel was determined and applicability to real samples were carried out after defining the optimum adsorption conditions

JULY, 2013 **Burcu BOZTEPE**

SEMBOLLER

A	**:** Absorbans
a	**:** İzoterm sabiti
b	**:** Yüzey bağlanma enerjisiyle ilgili sabit (L/mmol)
C_e	**:** Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde (mmol/L)
k	**:** İzoterm sabiti
n	**:** İzoterm sabiti
Q	**:** Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)
q_e	**:** Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mmol/g)
W_0	**:** Hidrojelin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı
W_t	**:** Hidrojelin belirli t anındaki ağırlığı
ΔH	**:** Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi
ΔG	**:** Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔS	**:** Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi

KISALTMALAR

cm : santimetre

EDMA : Etilen dimetakrilat

FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopi

g : Gram

HEMA : 2-Hidroksietil Metakrilat

IPN : İç içe geçmiş polimerik hidrojeller

L : Litre

m : Metre

mg : Miligram

mm : Milimetre

mmol : Milimol

nm : Nanometre

AAc : Akrilik asit

PAM : Poliakrilamid

PEG : Polietilen glikol

PEGDA : Polietilen Glikol Diakrilat

PENTA : Pentaerythrit-tetrakis-3(mercapto-propionat)

PGMA : Poligliseril metakrilat

PHEMA : Polihidroksietil metakrilat

PHPMA : Poli(3-hidroksietil metakrilat)

PNVP : Poli(Nvinil-2-pirolidin)

PVA **:** Polivinil alkol

PVP **:** Poli(N-vinil-2-pirolidon)

SEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

TGA **:** Termal Gravimetrik Analiz

UV **:** Ultraviyole

µ **:** Mikro

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Hidrojelin şematik gösterimi 7

Şekil 2.2. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi 8

Şekil 2.3. Alevli Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi 15

Şekil 2.4. Oyuk Katot Lambası 16

Şekil 2.5. Elektrotsuz Boşalım Lambası 17

Şekil 4.1. P(PEGDA-VIM) hidrojelinin FTIR spekturumu 27

Şekil 4.2. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait TGA analiz sonuçları 28

Şekil 4.3. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait SEM fotoğrafı 29

Şekil 4.4. Farklı pH larda P(PEGDA-VIM) hidrojelinin % şişme grafiği 30

Şekil 4.5. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi 31

Şekil 4.6. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi 32

Şekil 4.7. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 34

Şekil 4.8. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi 34

Şekil 4.9. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi 35

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait TGA sonuçları 28

Tablo 4.2. P P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin çeşitli pH lardaki Pb(II) iyonunu adsorplama kapasiteleri 31

Tablo 4.3. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi 32

Tablo 4.4. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi 33

Tablo 4.5. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) hidrojellerin

% desorpsiyonu 36

Tablo 4.6. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) Hidrojellerin 2 saatte

% desorpsiyonu 36

Tablo 4.7. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) hidrojellerin tekrar kullanılabilirliği 37

Tablo 4.8. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını altın içeren çözeltide oda sıcaklığında adsorplama kapasiteleri 38

Tablo 4.9. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını altın içermeyen çözeltide oda sıcaklığında adsorplama kapasiteleri 38

BÖLÜM 1

1.1.GİRİŞ

Dünyadaki hayatın devamı için gerekli unsurların en önemlisi sudur. Suyun olmadığı yerlerde yaşamın ya hiç olmadığı, yada çok farklı biçimlerde oluştuğu bilinmektedir. Dünyamızın yaşanabilir bir gezegen olmasının nedeni, yüzeyinin 2/3 'ünün sularla kaplı olmasındandır [1].

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularındabulunur. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir [2].

Ortamda bulunan ağır metal varlığı toksik etkisi nedeniyle birçok canlı üzerinde önemli etki oluştururlar. Ağır metaller çeşitli endüstrilerde özellikle madencilik, metal, kaplama, apre ve işleme alanlarında bulunabilirler. Endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi için kullanılan başlıca teknikler yağış, redüksiyon, iyon değişimi ve adsorpsiyondur [3].

BÖLÜM 2

2.1. GENEL BİLGİLER

Son yıllarda sanayi ve endüstriyel gelişmenin büyümesiyle şehirlerin büyümesi ve nüfusun artması sonucu çevre kirliliği sorunları büyük önem kazanmıştır [4]. Bu sorunların en başında da su kirliliği gelmektedir.

Toksik organik ve inorganik kirleticilerin sulara karışması önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu kirleticilerin başında radyoaktif maddeler, pestisitler, fenoller ve ağır metaller gelir. Özellikle yaygın kullanım alanına sahip ağır metal iyonlarının sulara karışması canlı organizmalar üzerinde toksik etkiye neden olmaktadır.

Pek çok endüstrinin atıksuları deşarj edildikleri ortamda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan Al, Cr, Fe, Cu, Zn, Ar, Cd, Hg, Pb ve Ni gibi ağır metalleri içerebilmektedir. Bunlardan Cu, Cd ve Pb yaygın kullanımı nedeniyle sularda sık rastlanılan ağır metallerdendir. Önemli çevre kirleticiler arasında yer alan, gerek metalik ve gerekse de bileşikleri halinde yaygın olarak kullanılan kurşun, sularda ağır metal kirliliğine neden olan metallerden biridir [5].

2.1. AĞIR METALLER

Yoğunluğu 5 g/cm^3 ten fazla olan element metallere, genel olarak "**ağır metaller**" adı verilmektedir. Suyun yoğunluğunun 1 g/cm^3 olduğunu düşünürsek bu metallerin sudan 5 kat daha ağır olduğu gerçeğiyle yüzleşebiliriz. Ağır metaller bozulmazlar, yok edilemezler, tehlikelidirler çünkü biyobirikme eğilimlidirler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler.

Birçok endüstri dalında ve tarımsal proseslerde madencilik aktivitelerinde artmasıyla, su ve atık sulardaki toksik atık konsantrasyonlardaki artış, dünya çapında saptanan bir gerçektir. Literatür kayıtları incelendiğinde, toksit atık konsantrasyonunun artışı ve su kirliliği oluşumu 1960 yıllarında endüstrisi gelişen ülkelerde baş gösteren bir sorun olarak ortaya çıkmış ve insan sağlığına zarar vermesi açısından önemli bir noktaya ulaşılmıştır [6].

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir [2].

Civa**,** Kadminyum ve Kurşun ağırmetaller arasında en tehlikeli olanlarıdır. Bu metaller, günümüzde endüstri toplumunun egemenliğiyle birlikte, fabrika ve üretim tesislerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu artışlarla birlikte uygun kirlilik giderme yöntemleri yasal süreçlerde önem kazanmaya başlamıştır [7].

2.2. KURŞUN

Kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dur. Nabit (doğal) olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit ($PbCO_3$) ve anglezittir ($PbSO_4$) [8].

Kurşun yaygın olarak M.Ö. 5000'den itibaren metal ürünleri, kablolar ve boru hatları alanlarında ve hatta boya ve pestisitlerde kullanılmaktadır. Kurşun insan sağlığına en çok zarar veren 4 metalin dışındadır. İnsan vücuduna gıdalardan (65%), sudan (20%), ve havadan (15%) girebilir [9].

Korozyona karşı dayanıklı, kolayca sekil verilebilen, yüksek özgül ağırlığı (11,4 g/cm^3) ile kurşun, değişik alaşımlar olarak kullanılabilen özelliklerine sahiptir. Altın hariç günlük kullanılan veya çok bilinen metallerin en ağırıdır. Kolayca şekil verilebilir. Bakırla mukayese edilirse, kurşun kötü bir ısı ve elektrik iletkenidir. Ses ve radyasyon geçirgenliği oldukça azdır.

Üzerinde çok az ince bir koruyucu tabaka meydana geldiğinden, dış tesirlere dayanıklıdır. Eğer bu tabaka sülfat, karbonat ve fosfat gibi çözünmez kurşun tuzu ise korozyona mukavemeti iyidir. Eğer bu tür örtü kazınarak ortadan kaldırılırsa yenisi hâsıl olur. Diğer taraftan eğer nitrat ve asetat gibi çözülebilir kurşun tuzu örtü olarak meydana gelirse korozyonu karşı mukavemet düşük olur.

Hidrojenden biraz daha fazla elektropozitif olduğu için sulu asitlerden hidrojen çıkarabilir. Bu bakımdan en elverişli asit, kurşun nitratın suda çözünen bir tuz olması

sebebiyle, seyreltik nitrat asididir. Kurşun sülfat ve kurşun klorürün koruyucu filmler teşkil sebebiyle kurşun sülfat asidine ve klorür asidine dayanır [10].

2.2.1. Kullanım Alanları

Sanayinin vazgeçemediği metallerden birisi olan kurşun piyasada; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik bazda işlem görür. Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

• Otomotiv ve makine imalat sanayi: akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretimi,

• İnşaat: kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi, kurşun yünü yapımında,

• Savunma sanayi: mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,

• Ambalaj sanayi: paket mühürü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,

• Matbaacılık: matbaa harfleri imalatı ve kalıp yapımında,

• Kimya sanayi: kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi, kurşun boro silikat üretiminde,

• Diğer: aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşim önleyici bloklar, X ışınlarından korunma amaçlı araç gereçler, lehim olarak, anot olarak, av saçması yapımında [7].

2.2.2.ZARARLARI

Kurşun, yüksek dozlarda insan için toksik özelliğe sahip olup, insanların bu dozlarla karşı karşıya kalması sonucunda ciddi sağlık problemleri meydana gelebilmektedir. Bilindiği kadarıyla, insan vücudunda kurşun hiçbir gerekli fonksiyonu yerine getirmez. Gıda, hava veya sudan yüksek alımından sonra yalnızca hasara neden olur. Kurşun bileşikleri toz ve buhar ile havaya karışabilir. Bunlar sindirim ve solunum yoluyla vücuda girerek kolayca absorbe olup kana geçer böylece erişkinlerde hemoglobin metabolizmasında aksamalara ve anemiye, kan basıncında artışa, beyin ve merkezi sinir sistemi üzerinde meydana getirdiği etkiler ile insan sağlığı açısından pek çok rahatsızlıklara neden olabilir [11-12].

2.2.3.KURŞUN GİDERME YÖNTEMLERİ

Sulu ortamdaki ağır metallerin varlığı suda oluşturdukları ağır toksisite nedeniyle su yaşamı, insan ve çevre etrafında önemli tehlike oluşturmaktadırlar. Bu tehlikeyi ortadan kaldırmak için atık sulardan ağır metal giderimi için çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir [13].

2.2.3.1.KİMYASAL ÇÖKTÜRME

Kimyasal çöktürme işleminin, endüstriyel atık su arıtımında, en yaygın uygulaması ağır metallerin giderilmesi amacına yöneliktir. Bu işlemin hareket noktası, atık suda çözünür bileşik halinde bulunan ağır metallerin en az çözünür hale dönüştürülmeleri; ya da atık suda bulunan kimyasal dengenin, alüm, kireç ya da demir tuzları gibi çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bozulup yeni bir kimyasal dengeye dönüştürülmesidir. İnorganik formda bulunan ağır metaller için uygulanan en yaygın arıtma yöntemi ise, genel olarak, sönmüş kireç veya kostik ilavesi ile pH'ın ayarlanması ve metallerin hidroksit olarak çöktürülmesidir [14].

Bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetleri ve arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar ürettikleri için sınırlı kullanım alanlarına sahiptirler. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur arıtma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir [15].

2.2.3.2.İYON DEĞİŞTİRME

İyon değiştirici reçineler, organik veya inorganik yapıya sahiptirler. Ayrıca bu esas yapıya bağlanmış fonksiyonel grupları içerirler. Atık su arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin çoğu sentetik reçinelerdir ve organik bileşiklerin gözenekli ve üç boyutlu bir yapıya sahip olacak şekilde polimerize edilmesi yoluyla elde edilmektedirler [14].

Bu prosesin en yaygın kullanımı içme sularının yumuşatılmasıdır. Bu işlemde arıtılması istenen sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonları, katyon değiştirici bir reçinedeki sodyum iyonları ile yer değiştirir, böylece sertlik azalır. Toplam çözünmüş katıların azaltılması için, anyon ve katyon değiştirici reçinelerin her ikisi de kullanılmalıdır [16].

İyon değiştirme yöntemi, metal iyonlarının geri kazanılmasıyla birlikte, pahalı ve karmaşık bir yapıya da sahiptir [17].

2.2.3.3.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler iki faz arasındaki sınırda yer alır. Çeşitli faz türlerine bağlı olarak sıvı-gaz, sıvı-katı, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz sistemlerini izleyebiliriz. Endüstriyel ölçekte büyük gelişme gösteren adsorpsiyon prosesleri genellikle katı-gaz ve katı-sıvı ara ile ilgilenir fakat çeşitli laboratuar ayırma tekniklerinde her türlü arabirimler uygulanır [18].

Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban olan aktif karbonun pahalı olduğu, araştırıcıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir [7].

2.2.3.4.TERS OSMOZ

Ters ozmoz teknolojisi, bilinen en hassas membran filtrasyon teknolojisidir. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atık su arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

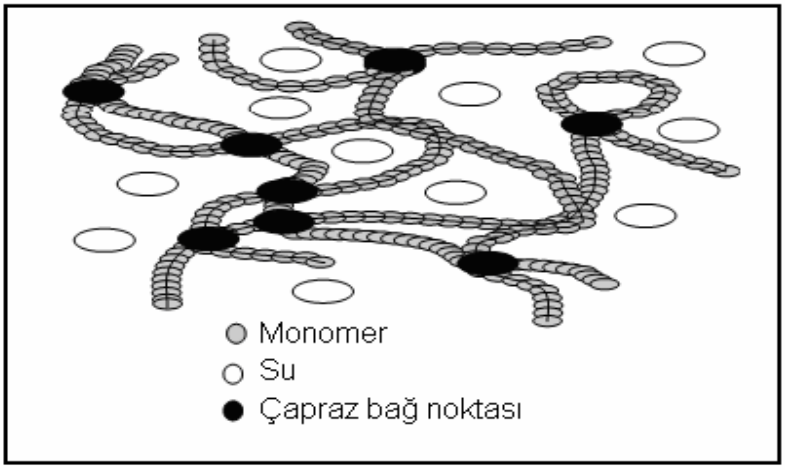
Filtrasyon amacıyla membranların kullanılması son yıllarda yaygınlaşmaya başlamıştır. Bunlar üzerinde küçük gözenekler bulunan, polimerik (plastik) veya

seramik yapıdadırlar. Katı maddelerin yanı sıra çözünmüş inorganik ve organik maddelerin büyük bölümünü tutarlar. Temel olarak membran filtrasyon uygulanan basınç artışına bağlı olarak mikro filtrasyon (MF), ultra filtrasyon (NF) , nano filtrasyon (NF) ve ters ozmoz şeklinde sıralanır [19].

2.3.HİDROJELLER

Hidrojeller çözücü yada yapısal bütünlüğünü kaybetmeden önemli miktarda su absorplayabilen hidrofilik polimer yapılar olarak bilinirler. Hem kimyasal hem de fiziksel yöntemler kullanılarak hidrojeller sentezlenebilirler [19].

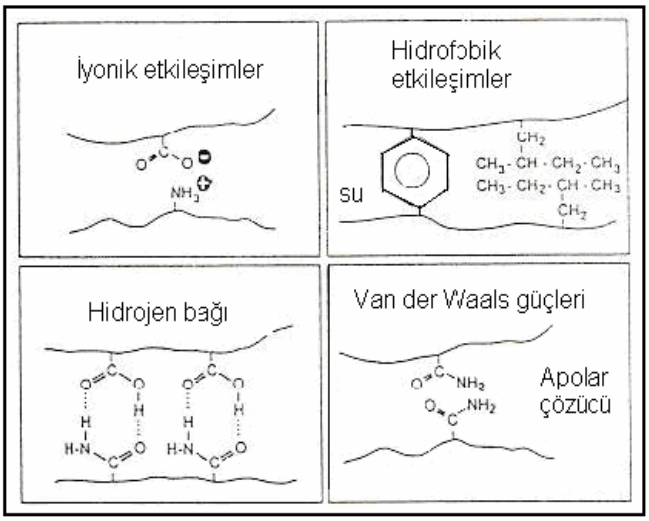
Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılırlar. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar hidrojel adını alır. Hidrojeller, su sever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılırlar [20]. Hidrojellere ait genel bir şematik gösterim Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1.Hidrojelin şematik gösterimi

Hidrojeller suda şişebilen çapraz bağlanmış polimerlerin özel bir sınıfını oluşturular. Sıcaklık, pH gibi çevresel bir durumun küçük bir değişimiyle birlikte kendi yapılarında değişiklikler meydana gelebilir [21]. Çapraz bağlı yapılarda bağlar kovalent veya iyoniktir. Bu bağlardan daha zayıf olan Van der Waals kuvvetleri ve

hidrojen bağı ile bir arada tutulan yapılar da, çapraz bağ gibi davranarak hidrojel davranışı gösterir ve suda çözünmezler [22].



Şekil 2.2. Hidrojeller içindeki dört temel moleküler etkileşimin sistematik olarak gösterilmesi

Hidrojeller camsı ve elastiki özelliklere sahiptirler ve bazı uygulamalarda kullanılırlar. Bu maddeler sensör, ayırma membranları, adsorbanlar, ilaç taşınımı, ekolojik ve biyolojik sorunların çözülmesinde çok başarılı olduklarından ilgi çekicidirler [23-24].

2.3.1.HİDROJELLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerik hidrojeller, hazırlama yöntemlerine, iyonik yüklerine, fiziksel yapılarına ve çapraz bağlanma durumlarına bağlı olarak sınıflandırılabilirler [25].

Hazırlanma yöntemlerine göre dört tip hidrojel vardır:

• Homopolimerik hidrojeller, tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar.

• Kopolimerik hidrojeller, iki komonomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar.

• Çoklu polimerik hidrojeller, iki ya da daha fazla monomerin tepkimesiyle oluşurlar.

• İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (IPN, interpenetrating network) ise çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar.

Hidrojeller iyonik yüklerine göre ise;

• Nötral (yüksüz) hidrojeller,

• Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller,

• Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller ve

• Amfoterik (her iki yüke sahip) hidrojeller olmak üzere dört sınıfta toplanırlar.

Fiziksel yapılarına göre sınıflandırma şu şekilde olur;

• Amorf hidrojellerde, makromolekül zincirleri dağınık yerleşmiştir.

• Yarı kristalin hidrojeller, makromolekül zincirlerinin düzenli yerleştiği yoğun kısımlara sahiptirler.

• Hidrojen bağ yapılı hidrojeller, yapılarında hidrojen bağı içerirler [26].

2.3.1.1.pH'a Duyarlı Hidrojeller

Fizyolojik olarak hidrojellerin tiplerinden en geniş olarak çalışılanlarından biri pH duyarlı hidrojellerdir. Bu hidrojeller asidik veya bazik askıda kalan grupların oluşturduğu iyonik ağlardan şişmektedir. pH ve iyonik kuvvet yaklaşımının sudaki araçlarında askıda kalan gruplar iyonize olabilir.

2.3.1.2.Manyetik Alana Hassas Hidrojeller

Manyetik alana duyarlı sistemler mikro reçineler içeren kopolimer yada polimerlerden oluşur. Bu sistemler en çok polimerlerden hazırlanabilir, bununla birlikte bu sistemler için en çok kullanılan kopolimer hidrofobik polimer polietilen kovinil asetattır. Bazı hidrojeller gibi tipik olarak sınıflandırılamaz, bunun nedeni

fark edilemeyecek kadar şişmeleridir. Bu sistemlerin 3 boyutlu yapısı manyetik alan uygulanmadığında ilaç salınımının oluşmaması şeklindedir [27].

2.3.1.3.Isıya Duyarlı Hidrojeller

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık-duyarlı hidrojeller ilaç serbestleştirme araştırmalarında çevre-duyarlı polimer sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır. Sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklık duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak da yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik gruplar arasındaki dengenin değişmesiyle hidrojelleri oluşturan hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişmelerine sebep olmaktadır [25].

2.3.1.4.Kompleks Oluşturan Hidrojeller

Bazı hidrojeller polimer komplekslerinin oluşumundan dolayı çevresel duyarlılık sergiler. Kompleksler farklı zincirlerde polimerler arası tekrarlanan ünitelerin birleşmesinden dolayı oluşur. Polimer kompleksleri saran komplekslerden polielektrot kompleksler ve birleşmenin doğasıyla oluşan hidrojen bağlı kompleksler olarak sınıflandırılır. Birleşmelerin stabilitesi şişme ajanının tabiatı, ısı, çözünme ortamı tipi, pH ve iyonik kuvvet, ağ kompozisyonu ve yapısı ve etkileşen polimer zincirlerinin uzunluğu gibi bir takım faktörlere bağlıdır [27].

2.3.2. Hidrojellerin Şişme Davranışları

Jellerin karakterizasyonu için en temel yöntemlerden biri, şişme davranışının anlaşılmasıdır.

Şişme kinetiğinin incelenmesi, difüzyon türü veya difüzyon mekanizmasının belirlenmesi için öncelikle şişme eğrilerinin oluşturulması gerekir. Şişme eğrileri, çözücü ortamındaki jelin çözücü alarak kütlesindeki ya da hacmindeki artışın zamanla değişimi takip edilerek oluşturulur.

Çapraz bağlı, ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesiyle şişmeye başlar. Belirli bir süre sonra çözücünün jele

girme hızı ile jelden salım hızı birbirine eşit olur. Bu durum, en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur.

Hidrojellerin kütlece şişme yüzdeleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\%S = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100 \quad (2.1)$$

m_0 kuru jelin kütlesini ve m_t ise şişmiş jelin t anındaki kütlesini ifade eder [26].

2.4.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; bir sıvı veya katı fazı türünün sınır yüzeyi üzerindeki konsantrasyon değişmesi prosesidir. Yüzeye transfer olan maddeye adsorbent (adsorplayıcı), yüzeye transfer olup birikim gösteren maddeye ise adsorbat (adsorplanan) denir. Adsorpsiyon prosesleri doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde meydana gelirler ve özellikle suyun arıtılmasında yoğun olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar [28].

Solid yüzeyinde adsorpsiyon bazı özellikler gösterir [29] :

- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.
- Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir olaydır. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım ön işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.
- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde konsantrasyonu ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar yoluyla bağlantılıdır.
- Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir, yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir.

2.4.1.Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında olan Van der Waals kuvvetleri etkin durumdadır. İki molekül arasında elektron transferi gerçekleşmez. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olmasından dolayı desorpsiyon mümkün olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilmekle beraber adsorbat molekülleri tüm adsorbent yüzeyinde hareketli durumda olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorbent ve adsorbat arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorbent ile adsorbat birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkan vermez. Adsorbat, adsorbent yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için ortama dışardan ilave enerji vermek gerekir [30].

2.4.2.Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim C ile adsorblayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır. Adsorpsiyon izotermlerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve BET izotermidir.

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon proseslerinin kantitatif olarak ifadesinde önemlidir. Bunlardan, boyama ve çeşitli saflaştırma işlemlerinde faydalanılır. İyon degişim reçineleri, suyun yumuşatılması, düşük konsantrasyonlu çözeltilerden iyonların kazanılması ve nadir toprak elementlerinin ayrılmasında önemlidir [31].

2.4.2.1.Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, tutunma yüzeyindeki doluluğun artmasıyla birlikte, tutunma enerjisinin logaritmik olarak düştüğünü kabul eder.

Heterojen bir katı yüzeyinde, metale ait tutunma yoğunluğu ile çözeltideki metal konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi anlatır [32].

İzoterm Freundlichand Küster tarafından 1894 yılında yayınlanmıştır [33].

Freundlich izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir:

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

Burada:

K_f : Freundlich sabiti, adsorpsiyon kapasitesi (1/g)

n : Sabit (n > 1), adsorpsiyon yoğunluğu

C_e : Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafınında logaritması alınarak doğrusal hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Log q_e' nin log C_e' ye karşı değişiminin grafiği çizildiğinde y ekseninin kesim noktası log K_f' yi, eğimi de 1/n' i verir. n değerinin 1' den büyük olmaması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [32].

2.4.2.2. Langmuir İzotermi

Langmuir bağıntısı homojen bir tutunmayı ifade eder. Tutunma yüzeyinde, tutunma enerjisinin eşit olduğunu kabul eder. Doygunluk halinde, çözelti içerisindeki moleküller, tutunma yüzeyinde tek tabakaya karşılık gelirler.

- Tutunma yüzeyi sayısının sabit olduğu kabul edilir.

- Tutunma, tek tabaka formasyonu sonucunda oluşur.

- Tutunma davranışı, yüzeyin kaplanmasından bağımsızdır.

- Bütün tutunma yerleri benzer tipteki fonksiyonel gruplardan temsil edilmektedir [34].

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorbent yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Langmuir modeli şu denklemle ifade edilir; [35]

$$Ce / qA = 1 / K_L .M + Ce / M \quad \text{olur.}$$

$$C_e/q_e = 1/K_L + (a_L / K_L) C_e$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : Adsorbantın adsorptivitesine bağlı olan sabit (1/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (1/mg)

a_L/K_L : Tek tabakalım adsorbent kapasitesini göstermektedir. (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve 1/ K_L sabitlerinin değerini verecektir.

C' ye karsı C/qA değerleri grafiğe geçirilerek şekildeki grafik elde edilir. Bu grafik ile de a ve b sabitleri hesaplanabilir.

2.5.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Çizgi spektrumlarında her çizgi "monokromatik" ışın olarak düşünülebilir. Işığın dalga karakteri dolayısıyla spektrumdaki her hat kendi dalga boyu (λ) cinsinden karakterize edilir. Işın absorpsiyonu veya emisyonu, atomdaki elektronun iki enerji seviyesi arasındaki bir geçisin sonucudur. En düşük enerji seviyesi, her atomda mevcut olan temel haldir. Daha yüksek enerjili seviyeler uyarılmış hale tekabül eder. Bir atom, ışığı sadece uyarılmış halde iken yayar. Atom daha düşük enerjili hale (ya da temel hale) dönerken ısı veya ısın seklinde enerji açığa çıkar. Oda sıcaklığında atomların çoğu temel haldedir. Atomlar ancak uygun dalga boylu ışınla uyarıldıkları zaman absorpsiyon spektrumu elde edilebilir [36].

Atomik absorpsiyon spektrometresinde nicel analizin esası, Beer-Lambert yasasına dayanır. Ortama gelen ışıma şiddeti, Io, ortamdan çıkan ışıma şiddeti, I ise Io/I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A) ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Absorbans, A= log Io/I = abc şeklinde formüle edilir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser elementlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Atomik absorpsiyon spektrometresi, biyolojik, klinik ve çevre araştırma laboratuarlarında ve rutin analizler için analitik laboratuarlarında kullanılmaktadır [37].

Atomik absorpsiyon cihazları temel olarak iki tiptedir.

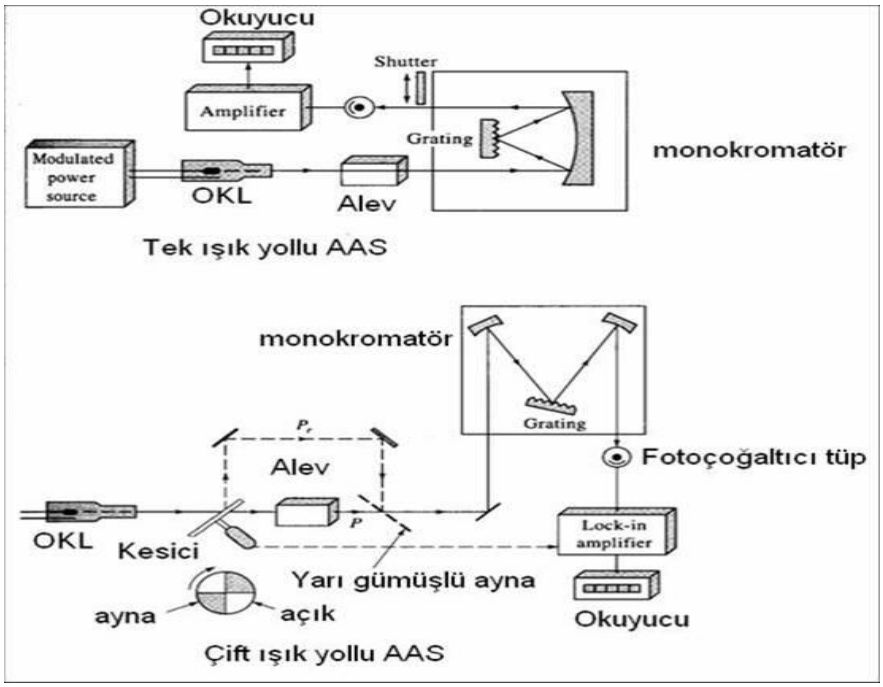
1. Tek ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi:

Işık kaynağı yapıldığı elemente ait dalga boyunda ışın yayar, bu ışın monokromatöre örnek hücresinden odaklanır.

Işık kaynağı elektronik olarak modüle edilmeli ve ışık kaynağından gelen ışık ve örnek hücresinden yayılan ışık mekanik olarak ayrılmalıdır. Monokromatör ışığı dağıtır ve foto çoğaltıcı tüp olarak adlandırılan dedektöre izole edilen ışık geçer. Işık şiddetine bağlı olarak bir elektriksel akım üretilir ve cihaz tarafından algılanır. Elektronikler örnek hücresindeki ışık miktarını ölçerler ve gerçek örnek konsantrasyonuna çevirirler.

2. Çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi:

Işık kaynağından çıkan ışın örnek hücresine gelen ışın ve örnek hücresinin dışından geçen ışın olarak ikiye bölünür. Çift ışık kaynaklı spektrometrelerde, okuyucu referans ışın ve örnek hücresinden geçen ışını oranlarını sunar. Böylece ışık şiddetindeki dalgalanma cihaz okumasında dalgalanma oluşturmaz ve kararlılık arttırılır. Genellikle analizler lamba ısıtılması olmadan derhal gerçekleştirilir [38].



Şekil 2.3. Alevli Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi

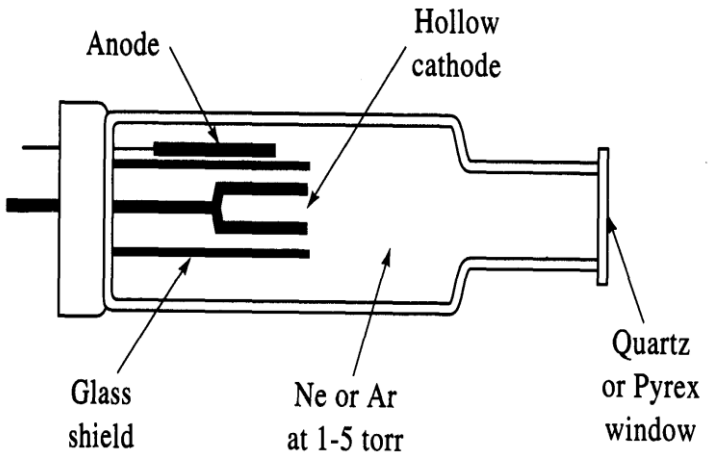
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yapan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör' dür [39].

2.5.1.Işık Kaynakları

Atomlar çok spesifik dalga boylarında ışık absorpladıkları için ilgili elementin çok dar spektrum hattını veren ışık kaynakları kullanmak gerekir. Dar spektrum hattı veren ışık kaynakları yüksek şiddet sağlar ve atomik absorpsiyonu spesifik analitik tekniği yapar. Atomik absorpsiyon için kullanılan temel kaynaklar oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır [38].

2.5.1.1.Oyuk Katot Lambaları

Düşük basınçta neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil.2.4.Oyuk Katot Lambası

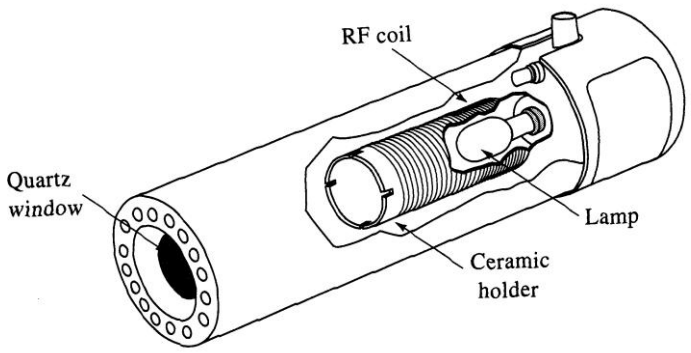
Anot (+) ve metal katot (-) arasında 300 V uygulandığında lambadaki asal gaz atomları iyonlaşır.

Oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar.

Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar [39].

2.5.1.2.Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Çoğu elementler için, oyuk katot lambası atomik absorpsiyon için tümüyle memnunluk verici bir kaynaktır. Fakat birkaç olayda analizin niteliği oyuk katot lambasının sınırlamalarıyla bozulur. İlk durumlar düşük şiddet ve kısa lamba süresinin bir problem olduğu daha uçucu elementleri içerir. Bu elementlerin atomik absorpsiyon tayinleri elektrotsuz boşalım lambaları gibi daha parlak ve daha kararlı ışık kaynaklarının kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Kaynak olacak elementin tuzu ya da metalin küçük miktarı quartz tüp içerisine doldurulur. Bu tüp RF jeneratörüne yerleştirilir. Güç uygulandığı zaman, bir RF alanı meydana getirilir. Çiftleşmiş enerji atomların karakteristik spektrumlarını vermek için onların bulunduğu tüp içerisindeki atomları buharlaştırır ve uyarır. Çoğu spektrometre modelleriyle, bir ikinci derecede olan güç kaynağı elektrotsuz boşalım lambalarının çalışması için gereklidir [38].



Şekil.2.5.Elektrotsuz Boşalım Lambası [42].

As, Se, Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir. Bunlarda bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı konmuştur; kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 watt'lık bir güç uygulama ile uyarma sağlanır [39].

Elektrotsuz boşalım lambaları tipik olarak çok daha şiddetlidir ve bazı durumlarda oyuk katot lambalarından çok daha duyarlıdır. Onlar böylece daha iyi kesinliğin analitik avantajlarını sunarlar ve daha düşük gözlenebilme sınırı sunarlar. Üstünlük sağlayıcı performanslarına ek olarak bir elektrotsuz boşalım lambasının çalışma ömrü tipik olarak aynı element için oyuk katot lambasınınkinden çok daha uzundur [38].

2.6. SON YILLARDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Kara ve arkadaşları n-vinil imidazol (VIM) ile kopolimerleştirilen etilen glikoldimetakrilat (EGDMA) kullanarak poli(etilenglikoldimetakrilat-n-vinilimidazol) [poli(EGDMA-VIM)] hidrojelini (ortalama 150-200 μm çapında) hazırlamışlar ve FTIR, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve şişme testleri ile karakterize etmişlerdir. Metal adsorpsiyon çalışmaları için %78 şişme oranına sahip reçineleri kullanmışlardır. Poli (EGDMA-VIM) reçinelerinin Cd(II),Hg(II) ve Pb(II) iyonlarını absorplama kapasitesini belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda (10-750 mg/l) ve farklı pH'ların (3,0-7,0) etkisini incelemişlerdir. Poli(EGDMA-VIM) reçinelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 69,4mg Cd(II)/g polimer,114,8 mg Pb(II)/g polimer ve 163,5 mg Hg(II)/g polimer olarak saptamışlardır. Molar bazda afinite sırasını pH 5' de Hg(II)>Cd(II)>Pb(II) olarak saptamışlardır [40].

Pekel ve arkadaşları N-vinil imidazol (VIM) ve akrilonitril (AN) monomerlerin ikili karışımı ile elde edilen kopolimerleri 60Co-g ışınları ile çözelti irridasyonu ile hazırlamışlardır ve termal analiz, FTIR ve şişme testleri ile karakterize etmişlerdir. Yüzde jelleşme grafikleri oluşturmuşlar ve maksimum %80 jelleşmeye ulaşmışlardır. Hidrojellerin başlangıçtaki şişme yüzdeleri %54 iken daha sonra %220 şişme oranını elde etmişlerdir [41].

Fırlak ve çalışma grubu gözenekli ve sürekli faz kurşun (II) adsorban hidrojelini, N-vinil imidazol (VIM) ile birlikte 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), akrilik asit (AAC) ve N,N0-metilen (MBAAm) kopolimerleştirilmesiyle hazırlamışlar ve fotopolimerizasyon ile karakterize edilmiştir. Fonksiyonel monomer yüzde temas süresi, besleme konsantrasyonu, hidrojel metal iyonu bağlanma kapasitesi ve pH gibi koşullarının etkisini test etmişlerdir. Farklı metal iyonlarına karşı seçimlilik sırasını Pb(II)>Zn(II)>Cd(II) olarak saptamışlardır. Ağır metal iyonlarının şelasyon davranışını hem Langmuir hem de Freundlich izotermlerini kullanarak incelemişler ve Langmuir izoterm modelinin (VIM/AAc/HEMA) hidrojelinde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun olduğunu saptamışlardır. Hidrojeller, beş kez tekrar kullanıldığında adsorpsiyon kapasitelerinde belirgin bir azalmanın olmadığını saptamışlardır [42].

Pekel ve arkadaşları poli (N-vinil imidazol) (PVIM) hidrojellerini 4,5 kGy/saat doz oranına sahip bir Co-ɤ kaynakta N-vinil imidazol-su ikili karışımının y-ışın yayımı ile hazırlamışlar ve spektrofotometrik çalışmalar ile gravimetrik tayinlerle karakterize etmişlerdir. Metal iyonları adsorpsiyon çalışmalarında %600 şişme oranına sahip hidrojelleri kullanmışlardır. Yığın denge çalışmasında Cu^{+2},Co^{+2},Cd^{+2},Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH, denge süresi ve ilk metal iyon konsantrasyonu etkilerini göz önüne almışlardır. Maksimum adsorpsiyonun pH 6'da gerçekleştiğini belirtmişlerdir [43].

Şahiner ve arkadaşları hassas amfifilik,pH ve manyetik alana duyarlı polimer partiküllerini poli(akrilonitril-co-1-vinilimidazol) (p(AN-c-1-VI)) çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin modifikasyonundan elde etmişlerdir. Polimerik partikülleri AN çekirdeği taşıyan çekirdek-kabuk morfolojisinde ve kompozit p(AN-c-1-VI) parçacık bileşeni yeni fonksiyonel grupları ikna etmek için eşsiz bir fırsat sunan VI kabukta mikroemülsiyon polimerizasyonunu kullanarak hazırlamışlardır. Kompozit p(AN-c-1-VI) materyalleri polimerizasyon sırasında mikroemülsiyon manyetik metal nanopartiküllerin (Fe_3O_4) sarılması ile hazırlamışlardır. Hazırlanan duyarlı potansiyel parçacıkların bir katalizör ortamında ilaç taşıyıcı olarak görev yaptıklarını saptamışlardır [44].

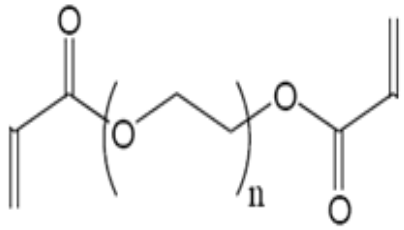
Tekin ve arkadaşları imidazol fonksiyonel gruplar içeren kriyojelleri iki farklı yaklaşım ile hazırlamışlar ve sulu çözeltilerden Pb^{+2},Cd^{+2},Zn^{+2},Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılımasında kullanmışlardır. İlk yaklaşımda, poli(2-hidroksietil metakrilat-N-vinil imidazol) [poli(HEMA-VIM)] kriyojeli N-vinil imidazol monomerini kullanarak hazırlamışlardır. İkinci yaklaşımda,yüzey alanını arttırmak için,poli(HEMA-VIM)/poli (HEMA) kompozit krojeli poli(HEMA) krojel,poli(2-hidroksietil metakrilat) ın süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan poli(HEMA-VIM) partiküllerinin yerleştirilmesiyle hazırlamışlardır. Poli (HEMA-VIM) krojeli ve poli (HEMA-VIM)/poli (HEMA) kompozit krojelini şişme çalışmaları, FTIR, elementel analiz, yüzey alanı ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda krojel adsorpsiyon kapasitesinin kompozit oluşumu ile arttığını gözlemlemişlerdir. Azalan adsorpsiyon kapasitesi miktarlarını Cu^{+2} için %38,5, Pb^{+2} için %39,1, Zn^{+2} için %66,9 ve Cd^{+2} için %69,9 olarak hesaplamışlardır. Kütle bazında maksimum adsorpsiyon kapasitelerini Pb^{+2} (7620μg/g) > Cd^{+2} (5800 μg/g) > Zn^{+2} (4340 μg/g) > Cu^{+2} (2540 μg/g) olarak ve molar bazda maksimum adsorpsiyon kapasitelerini de sırasıyla Zn^{+2} (66,4 μmol/g) > Cd^{+2} (51,6 μmol/g) > Cu^{+2} (40,0 μmol/g) > Pb^{+2} (36,8 μmol/g) olarak saptamışlardır [45].

BÖLÜM 3

3. MATERYAL VE YÖNTEM

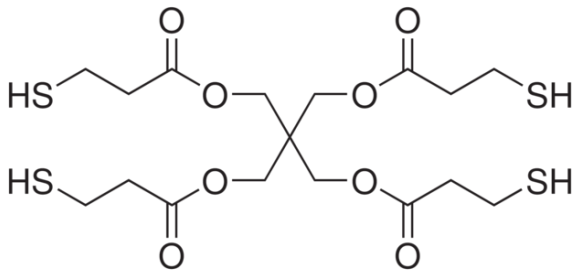
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Polyethylene (glycol) diacrylate (PEGDA)



Sigma-aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. Molekül ağırlığı: 3700 g/mol

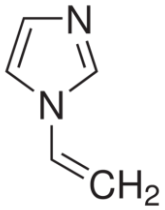
Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)



Sigma-aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 488,66 g/mol

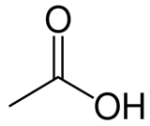
1-Vinylimidazole



Sigma-aldrich firmasından temin edildi.Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 94, 11 g/mol

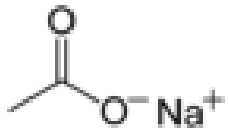
Asetik Asit (CH_3COOH)



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. Molekül ağırlığı: 60,05 g/mol Yoğunluk:1,04 g/ml

Kaynama Noktası: 117-118 ºC Erime Noktası: 16-16,5 ºC

Sodyum Asetat (CH_3COONa)



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 82,03 g/mol

Kurşun (II) Nitrat (Pb(NO3)2)

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 331,2098 g/mol Yoğunluk:4,53 g/ml

Erime Noktası: 470 ºC

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Analytikjena Zeenit 700

UV lambası, Orsam Ultrawit 300.

Vakum Etüvü, Nüve EV018.

Çalkalayıcı, Clifton

pH metre, Hanna

3.3. YÖNTEM

3.3.1.Hidrojellerin Hazırlanması

PEGDA-VIM hidrojelinin sentezi için 2.443g (1 mol) PENTA, 0.4705g(1 mol) 1-vinylimidazole, 5.25g (1.5 mol) PEGDA, 0.1225g (% 1.5) Comphorquinone ve 1.633g (% 20/111 mmol) su karışımı tamamen çözünene kadar karıştırılıp kalıplara dökülmüştür. Kalıba dökülen karışımlar 3dk. süreyle UV lambası altında sertleştirilmiştir. Kalıptan çıkarılan hidrojeller, polimerleşmeden kalan monomerlerin uzaklaştırılması için 24 saat destile suda bekletilmiştir. Suda bekleyen hidrojeller vakum etüvünde 40 ºC' de kurutulmuştur.

3.3.2. Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.3.2.1. FTIR Analizi

Hidrojellerin FTIR spektrumları FTIR spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

3.3.2.2. TGA Analizi

P(PEGDA-VIM) hidrojel formülasyonlarının TGA analizleri Perkin Elmer marka TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. N_2 atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla 30^{o}C sıcaklıktan 700°C' ye kadar ısıtılarak çekilmiştir.

3.3.2.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.2.4.Jelleşme Testi

Hazırlanan hidrojeller tartılarak w_0 değeri bulunmuştur. İlk ağırlıkları belirlenen hidrojeller jel yapısında polimerleşmeye katılmayan monomerlerin

uzaklaştırılması için destile suda 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra jeller 40 ºC'de vakum etüvünde kurutularak w değeri bulunmuştur. Aşağıdaki eşitliğe göre % jelleşmeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Jelleşme} = \frac{W}{W_0} \times 100 \qquad (3.1)$$

3.3.2.5.Şişme Testi

Polimerleşmeye katılmayan monomerler hidrojel yapısından uzaklaştırıldıktan sonra kurutulan hidrojellerin sudaki ve farklı pH'lardaki tampon çözeltilerindeki % şişme testleri yapılmıştır. Hidrojellerin başlangıç kuru ağırlıkları belirlendikten sonra su ve çözeltiler içerisinde şişmeye bırakılmıştır. Belirli t sürelerinde hidrojeller alınarak süzgeç kâğıdı ile kurulanıp tartılmıştır. Dinamik olarak şişmesi belirlenen örneklerde, zamanla değişmeyen ağırlık değeri elde edildiğinde şişme deneyine son verilmiştir. Tartım değerlerinin aşağıdaki eşitlikte yerine konulması ile % şişme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \qquad (3.2)$$

$w_{0,}$ hidrojelin şişmeye bırakılmadan önceki ilk ağırlığı; $w_{t,}$ ise hidrojelin belirli t anındaki ağırlığını göstermektedir.

3.3.2.6. Hidrojeller İle Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyonu kesikli sistemde çalışılmıştır. Hidrojellerin Pb^{2+} iyonunun adsorpsiyon/desorpsiyon denemeleri hızı ayarlanabilir

bir magnetik karıştırıcıda 25ml'lik kapaklı cam kaplarda içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesine; başlangıç metal iyon derişimi, süre, pH ve diğer iyonların etkisi incelenmiştir. Çözeltiler CH_3COOH-$NaCH_3COO$ tampon sisteminde hazırlanmıştır. Adsorpsiyon, adsorpsiyon denge süresince çözelti ve hidrojel karışımının magnetik karıştırıcıda karıştırılması ile sağlanmıştır. Süre sonunda çözelti dekante edilerek hidrojelden ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonunun derişimleri atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Sonuçlar üç kez tekrarlanan adsorpsiyon işlemlerinin ortalaması olarak verilmiştir.

3.3.2.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Hidrojellerin adsorpladığı metal iyonlarının desorpsiyon denemeleri, adsorpsiyon denemelerinde olduğu gibi kesikli sistemde yapılmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 3 M HCl ile 0,8 M Tiyoüre, 0,5 M HCl, 0,5 M HNO_3,1 M HCl ile 0,8 M Tiyoüre, 1 M HNO_3 ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. En uygun desorpsiyon oranı 2 saat süre ile hidrojellerin 0,5 M HCl çözeltisinde oda sıcaklığında karıştırılması ile sağlanmıştır. Desorpsiyon oranı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\%\ \text{desorpsiyon} = \frac{\text{desorpsiyon alanına salınan metal iyonu}}{\text{adsorplanan metal iyonu}}\ \text{x}\ 100$$

Desorpsiyon çözeltisine salınan metal iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresinde belirlenmiştir.

3.3.2.8. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojellerin adsorplanma kapasitelerinin belirlenmesi için iki çeşit sentetik atıksu hazırlanmıştır. Sentetik atıksuyun hazırlanması; her birinden 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) alınıp üzerine 700 mg NaCl

eklenerek bir litreye önceden belirlenen pH 6 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Herbirinden ayrıca 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek bir litreye önceden belirlenen pH 6 tampon çözeltisi ile tamamlanarak diğer atıksu hazırlanmıştır.

3.3.2.9.Pb(II) Adsorpsiyonuna Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

Pb(II) adsorpsiyonunun Freunlich ve Langmuir izotermlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi için, hidrojeller, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Pb(II) çözeltileri ile 24 saat 150 rpm'de oda sıcaklığında çalkalanmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait grafikler çizilerek metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanabilirlikleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

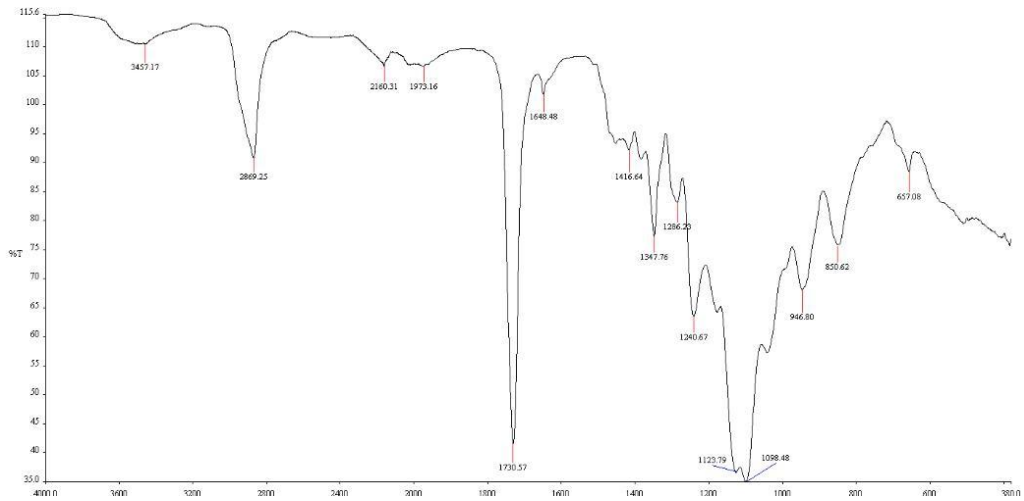
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. HİDROJELLERİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1.FTIR Analizi

P(PEGDA-VIM) hidrojeline ait FT-IR spektrumu şekil 4.1'de görülmektedir.

Şekil 4.1'de verilen spektrum incelendiğinde; 3457 cm^{-1} 'de C-H alifatik titreşim bandı görülmektedir. 1730 cm^{-1} 'de –C=O– titreşim piki görülmektedir. 1680 cm^{-1} 'de C=C ve 1242 cm^{-1} 'de C–C gerilme titreşimi görülmektedir.



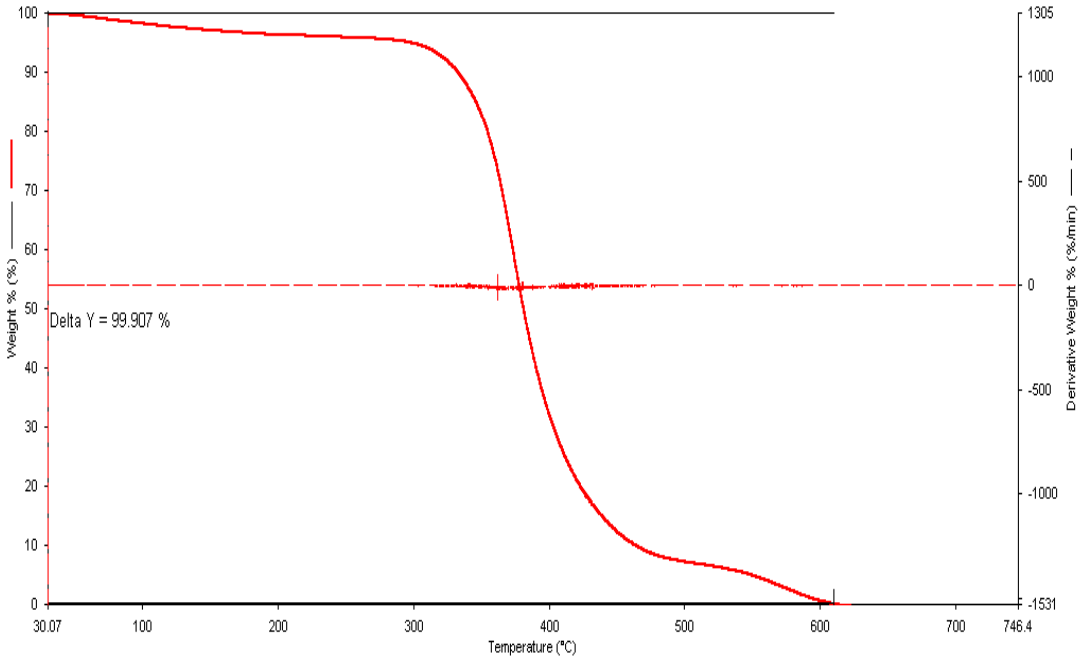
Şekil 4.1. P(PEGDA-VIM) hidrojelinin FTIR spekturumu

4.1.2. TGA Analizi

P(PEGDA-VIM) hidrojel formülasyonlarının TGA analizleri Perkin Elmer marka TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. N_2 atmosferi koşullarında 10°C/dak ısıtma hızıyla 30 ^{o}C sıcaklıktan 700°C'ye kadar ısıtılarak çekilmiştir. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait analiz sonuçları tablo 4.1'de ve şekil 4.2'de görülmektedir.

Tablo 4.1. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait TGA sonuçları

Örnek adı	Ana kütle kaybı	% kül miktarı
P(PEGDA-VIM)	Bozunan %72 Kalan %28	0,093

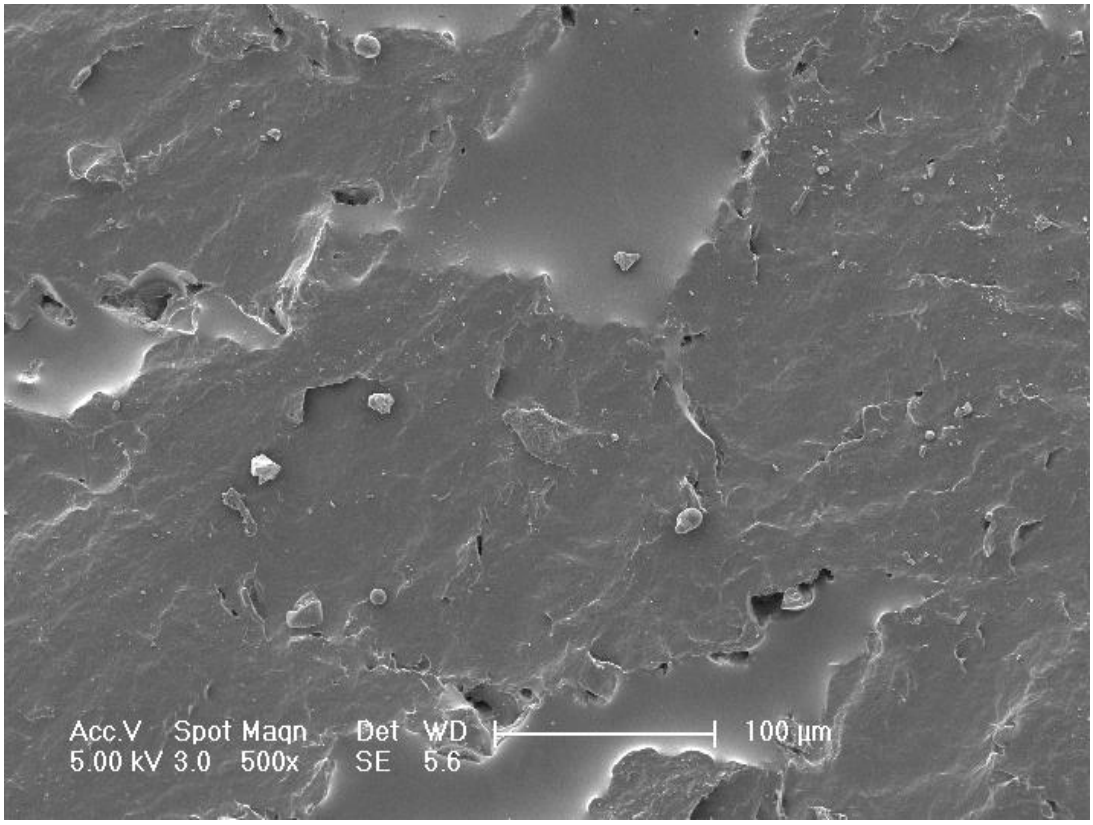


Şekil 4.2. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait TGA analiz sonuçları

4.1.3. Yüzey Morfolojisi

Hidrojellerin yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.3'deki fotoğraf fotopolimerizasyon sonucunda

Hidrojeller kırılarak iç yapıları incelenmiştir. Kırık yüzeyden alınan görüntüler hidrojelin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine ait SEM fotoğrafı

4.1.4. Jelleşme Testi

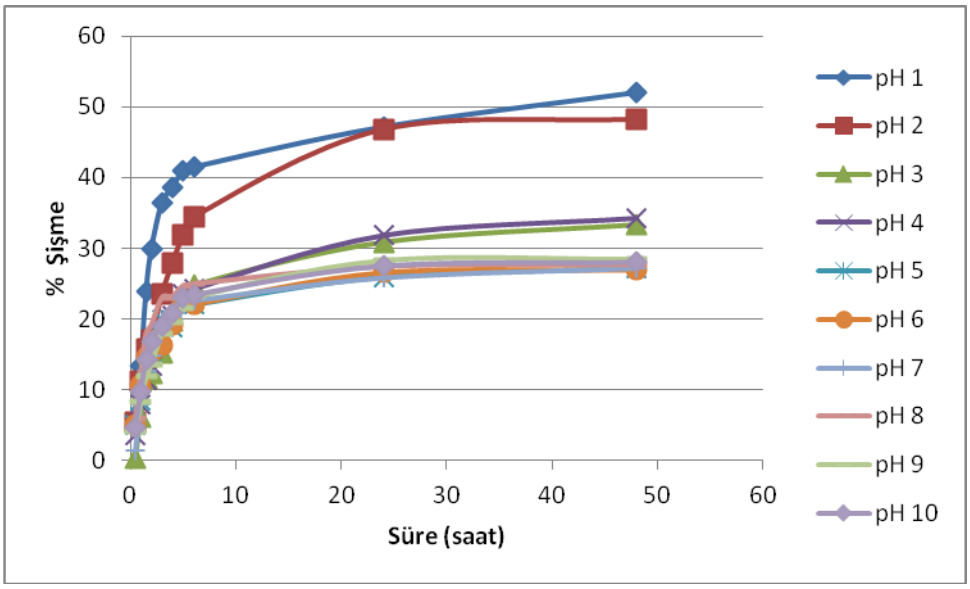
Sentezlenen hidrojellerin % jelasyon değerleri hesaplanmıştır. Buna göre;

İlk tartım : 0,2233 g

Son tartım : 0,1891 g

Jelleşme : % 84,61

4.1.5. Şişme Testi



Şekil 4.4. Farklı pH larda P(PEGDA-VIM) hidrojelinin % şişme grafiği

4.2. ADSORPSİYON

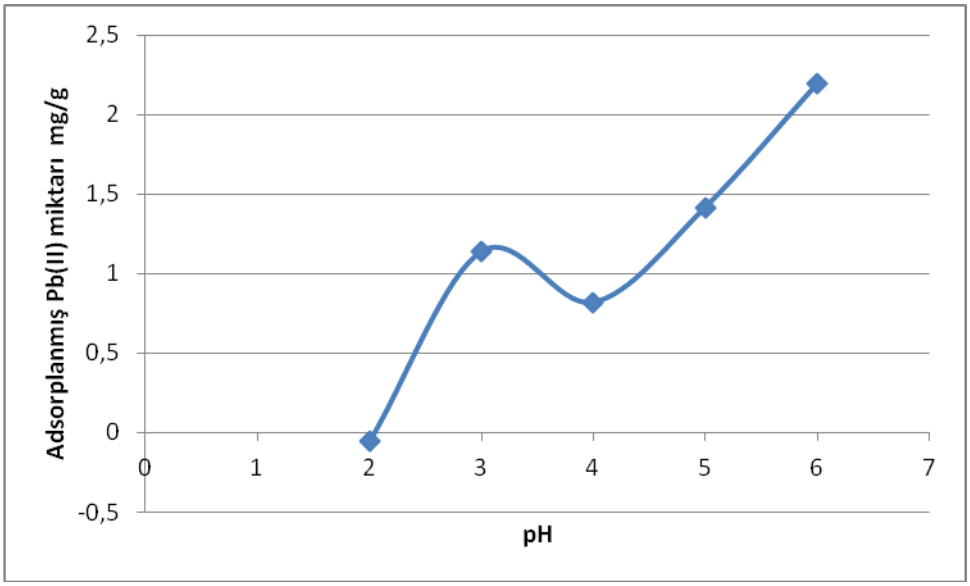
4.2.1.P(PEGDA-VIM) Hidrojeli ile Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1.1. Pb(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Polimerize olabilen ligandların metal iyonları ile kompleks oluşturabilmesinde pH önemli bir etkendir. Şekil 4.2' de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna pH'ın etkisi görülmektedir. Pb (II) adsorpsiyonu deneylerinde ortamın pH'ı 2-6 aralığında değiştirilmiştir. Kuvvetli asidik pH'larda kurşun adsorpsiyonunun düşük olduğu fakat zayıf asidik koşullarda adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. pH 6'nın üzerinde ortamdaki kurşun miktarına bağlı olarak kurşun çökebilmektedir. Bu nedenle pH 6'dan yüksek pH'larda çalışılmamıştır.

Tablo 4.2. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin çeşitli pH lardaki Pb(II) iyonunu adsorplama kapasiteleri

pH	Q mg Me/g hidrojel
2	-0,088
3	1,137
4	0,817
5	1,311
6	2,191



Şekil 4.5. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisi

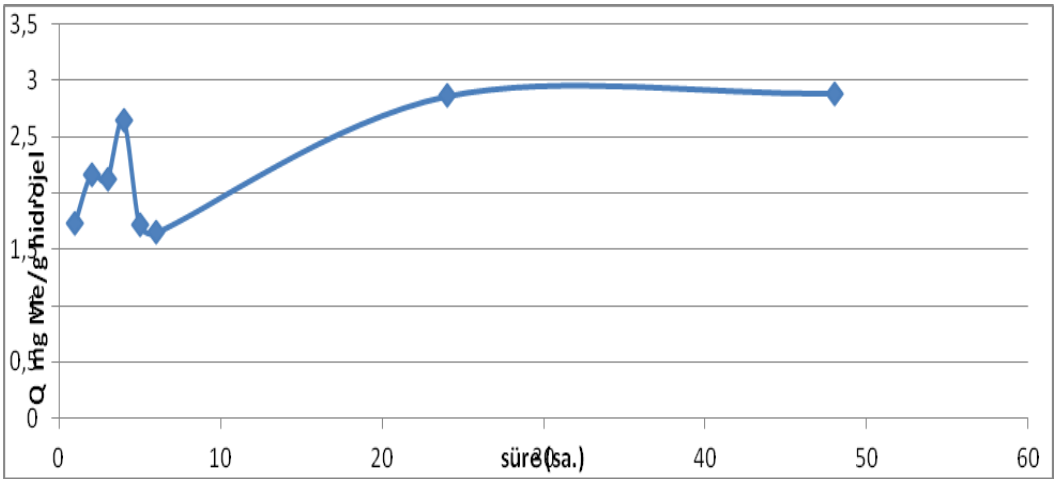
4.2.1.2. Adsorpsiyon Denge Zamanı

P(PEGDA-VIM) hidrojelleri oda sıcaklığında pH 6 tampon çözeltisinde hazırlanmış 100 ppm'lik Pb^{+2} çözeltisinde farklı sürelerde muamele edilerek 10 ml ilave edilip adsorpsiyonun denge adsorpsiyon zamanı bulunmuştur. Şekil 4.6 ve

Tablo 4.3'de hidrojellere Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna sürenin etkisi görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin başında yüksek adsorpsiyon gözlenmiştir ve 24 saat sonunda doyuma ulaştığı görülmüştür. Adsorpsiyon denge zamanı hidrojeldeki fonksiyonel grupların Pb(II) iyonları ile kompleksleşme hızına bağlıdır.

Tablo 4.3. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

Süre (saat)	Q mg Me/g hidrojel
1	1,730
2	2,160
3	2,127
4	2,652
5	1,714
6	1,649
24	**2,863**
48	2,886



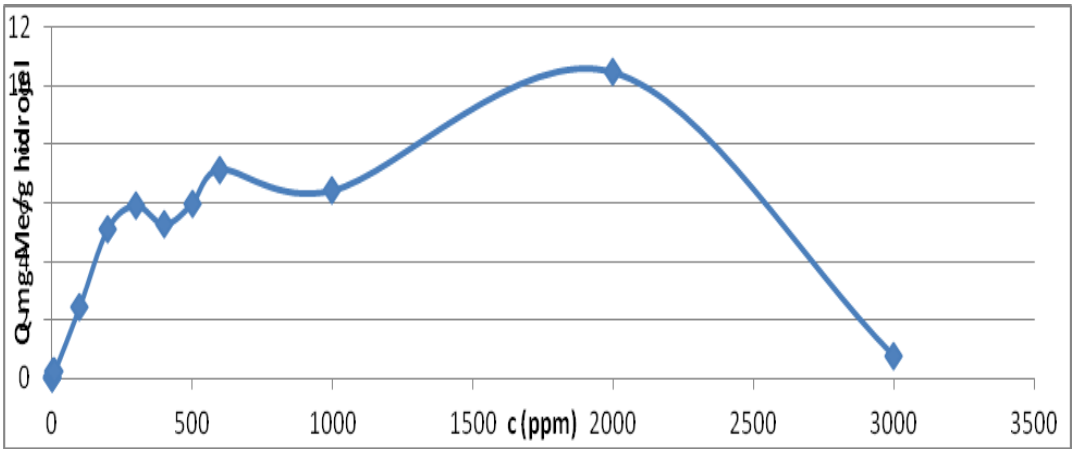
Şekil 4.6. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna sürenin etkisi

4.2.1.3. Pb(II) Başlangıç Derişiminin Etkisi

pH 6 tampon çözeltisi ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki Pb(II) çözeltileri 25^{o}C sıcaklıkta 4 saat süre ile hidrojeller ile muamele edilmiştir. Süre sonunda çözelti dekante edilip çözeltide kalan Pb(II) iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresinde analiz edilmiştir. Şekil 4.7' de hidrojellerin adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Hidrojeller tarafından adsorplanan Pb(II) iyonu miktarı başlangıç derişimine bağlı olarak 2000 ppm'e kadar artmaktadır.

Tablo 4.4. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Konsantrasyon	Q mg Me/g hidrojel
0,1	0,003
0,5	0,022
1	0,065
5	0,233
10	0,240
100	2,469
200	5,123
300	5,893
400	5,254
500	5,966
600	7,143
1000	6,416
2000	**10,460**
3000	0,773

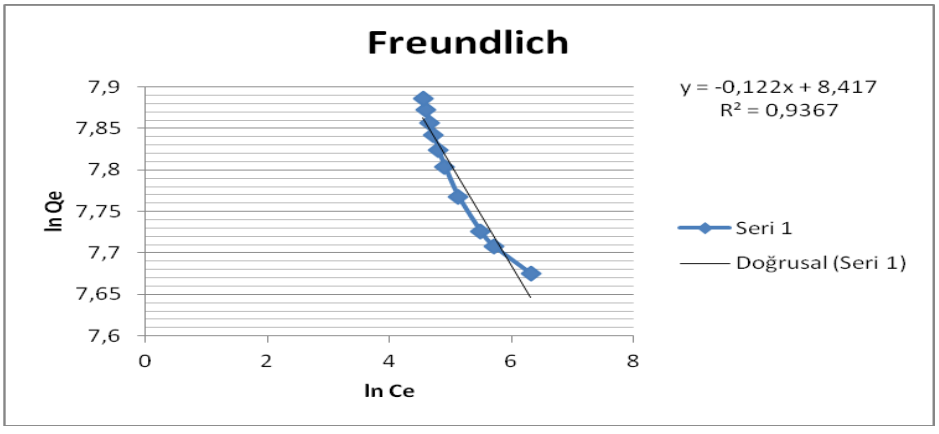


Şekil 4.7. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

4.2.1.4. Pb(II) Adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir İzotermlerine Uygulanabilirliği

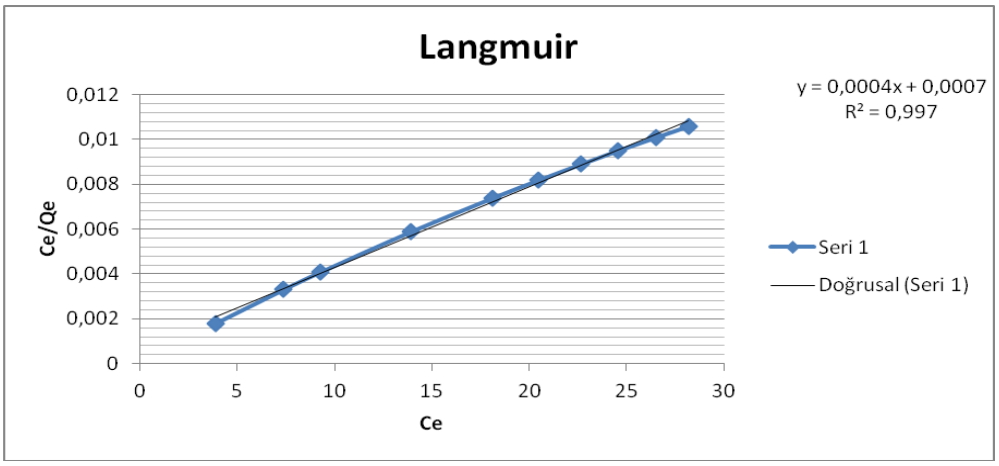
Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine ait eşitliklerden yola çıkılarak izotermler oluşturulmuş ve izoterm sabitleri belirlenmiştir.

Freundlich izotermi için; ln C_e'e karşı ln q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen noktalardan geçen doğrunun regresyon katsayısının Langmuır izotermi için çizilen grafiğin regrasyon katsayısından daha küçük olması adsorbent yüzeyine Pb(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.8. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Langmuir izotermi için; Ce/Qe-Ce grafiği çizildiğinde elde edilen değerlerden geçen doğrunun regresyon katsayısı 0,997 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin bir doğru denklemi vermesi Pb(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. P(PEGDA-VIM) hidrojellerine Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

4.2.1.5. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

P(PEGDA-VIM) hidrojellerine adsorplanmış Pb(II) iyonunun desorpsiyonu 10 mL HCl çözeltisi ile 2 saat 150 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon oranı % 99,887 olarak belirlenmiştir. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sonucunda adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadan kullanılabileceği görülmüştür.

Tablo 4.5. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) hidrojellerin % desorpsiyonu

Desorpsiyon çözeltisi	Desorpsiyon yüzdesi				
	2saat	4saat	6 saat	8 saat	24 saat
NaOH	1,141	0,249	0,086	0,315	0,393
1M HCl+0,8M TU	87,861	19,080	7,700	4,279	……
0,5 M HCl	**99,887**	**4,609**	**0,679**	**0,463**	**……**
0,5 M HNO3	97,916	6,546	1,014	0,703	……
3M HCl+0,8M TU	99,521	…….	……	…….	……
1 M HNO3	97,337	5,486	0,984	…….	……

Tablo 4.6. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) Hidrojellerin 2 saatte % desorpsiyonu

Desorpsiyon Çözeltisi	% Desorpsiyon
NaOH	1,141
1M HCl+0,8M TU	87,861
0,5 M HCl	**99,887**
0,5 M HNO3	97,916
3M HCl+0,8M TU	99,521
1 M HNO3	97,337

Tablo 4.7. Pb(II) adsorpsiyonu yapmış P(PEGDA-VIM) hidrojellerin tekrar kullanılabilirliği

Döngü	(%) Adsorpsiyon	(%) Desorpsiyon
1	61,90	99,87
2	58,40	99,81
3	58,93	99,75
4	57,25	99,55
5	60,86	98,56

4.2.1.6. Farklı Metal İyonları İçeren Ortamlarda Adsorpsiyon Çalışması

Farklı metal iyonlarını içeren ortamda hidrojellerin adsorplanma kapasiteleri belirlemek için iki çeşit sentetik atıksu hazırlanmıştır. Sentetik atıksuyun hazırlanması; her birinden 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH 6 tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Her birinden ayrıca 1 mmol Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) alınıp üzerine 700 mg NaCl eklenerek litreye önceden belirlenen pH 6 tampon çözeltisi ile tamamlanarak diğer atıksu hazırlanmıştır.

Tablo 4.8. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını altın içeren çözeltide oda sıcaklığında adsorplama kapasiteleri

Metal İyonu	Q1(mmol)	Q2(mmol)	Q3(mmol)	Qort(mmol)
Au	0,480	0,675	1,151	0,769
Hg	-0,062	-0,094	-0,020	-0,059
Pb	**9,551**	**9,034**	**10,236**	**9,607**
Cd	0,079	0,050	0,049	0,059
Toplam	10,048	9,665	11,416	10,376

Tablo 4.9. P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin farklı metal iyonlarını altın içermeyen çözeltide oda sıcaklığında adsorplama kapasiteleri

Metal İyonu	Q1(mmol)	Q2(mmol)	Q3(mmol)	Qort(mmol)
Hg	0,305	0,592	1,110	0,669
Pb	**12,110**	**10,167**	**10,882**	**11,053**
Cd	0,763	0,670	0,708	0,714
Toplam	13,178	11,429	12,700	12,436

4.2.1.7. Gözlenebilme ve Tayin Sınırlarının Belirlenmesi (LOD-LOQ)

Ölçülebilen en düşük konsantrasyon değerinin hesaplanabilmesi için 0,05 ppm'lik standart Pb(II) çözeltisinden 10 adet hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğindeki en küçük konsantrasyon değeri, standart sapma ve kalibrasyon grafiğinin eğiminden yola çıkarak aşağıda verilen eşitliklere göre LOD ve LOQ değerleri sırası ile; 5,565 ve 16,695 olarak hesaplanmıştır.

LOD=(x + 3s)/m

LOQ=3LOD

4.2.1.8. Hidrojellerin Gerçek Numunelere Uygulanabilirliğinin Belirlenmesi

P(PEGDA-VIM) hidrojellerinin gerçek numunelere uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 100 ppm konsantrasyonunda Pb(II) içeren atıksu örneği ve 0,1 ppm konsantrasyonunda Pb(II) içeren çeşme suyu örneği kullanılmıştır. 24 saat oda sıcaklığında çalkalanarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrası geri kazanım için 2 saat 0,5 M HCl çözeltisi ile desorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Aşağıda verilen eşitlik yardımı ile geri kazanım atık su örneği için % 99,78 çeşme suyu örneği için % 99,71 olarak hesaplanmıştır.

Geri kazanım (%) = (Bulunan miktar / Eklenen miktar) x 100

BÖLÜM 5

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; Vinilimidazol, Polietilen Glikol Diakrilat (PEGDA), Pentaerythrit-tetrakis-3(mercapto-propionat) (PENTA) monomerleri kullanılarak, fotopolimerizasyon yöntemi ile UV ışınları ile sertleştirilerek [P(PEGDA-VIM)] hidrojeli sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin yapısı TGA, SEM, FT-IR teknikleriyle ve % jelleşme, % şişme testleri ile karakterize edilmiştir.

P(PEGDA-VIM) hidrojeline ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, fonksiyonel gruplara ait titreşim bandları görülmektedir. Hidrojellerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3457 cm^{-1} 'de C-H alifatik titreşim bandı görülmektedir. 1730 cm^{-1} 'de –C=O– titreşim piki görülmektedir. 1680 cm^{-1} 'de C=C ve 1242 cm^{-1} 'de C–C gerilme titreşimi görülmektedir.

Hidrojellerin SEM fotoğrafları incelendiğinde; hidrojellerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Hidrojellerin gözenekli yapıya sahip olmaları metal iyonlarını daha iyi adsorplamasına olanak sağlamaktadır.

Pb(II) iyonunun hidrojeller ile adsorpsiyon çalışmalarında en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla pH 2-6 aralığında çalışılmıştır. pH 6 değeri pH'larda kurşun hidroksiti halinde çöktüğü bilinmektedir. Bu çalışmada maksimum adsorpsiyon pH 6 da alındığı için pH 6 tamponu ile çalışılmıştır.

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi için 1-48 saat zaman aralığında çalışılmıştır. 24 saatte adsorpsiyon dengesinin sağlandığı görülmüştür.

Pb(II) iyonlarının hidrojeller ile adsorpsiyonunda başlangıç metal iyonu derişiminin belirlenmesi için 0,1-3000 ppm aralığında çalışılmıştır. Birim hidrojel kütlesi başına adsorplanan metal iyonu derişimi 2000 ppm'e kadar artmaktadır.

Desorpsiyon işlemi, 1 M HCl ile asitlendirilmiş 0,8 M Tiyoüre, 0,5 M HCl, 0,5 M HNO_3, 1 M HNO_3, 3 M HCl ile 0,8 M Tiyoüre ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Pb(II) adsorplamış P(PEGDA-VIM) hidrojeli 24 saat boyunca 2 saatlik periyotlarla desorpsiyon çözeltisi değiştirilerek takip edilmiş bunun sonucunda en

uygun desorpsiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Denemeler sonucunda desorpsiyon işlemi için 0.5M HCl çözeltisinin uygun olduğu belirlenmiştir.

Hidrojellerle Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Au(III) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonunda, P(PEGDA-VIM hidrojeli için seçimlilik sırasının; Au iyonu içeren çözelti için; Pb>Au>Cd>Hg, Au iyonu içermeyen çözelti için; Pb>Hg>Cd şeklinde olduğu görülmüştür.

Pb(II) adsorpsiyonunun Freunlich ve Langmuir izotermlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi için, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Pb(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait grafikler çizilmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli daha büyük korelasyon katsayısı (R^2) verdiğinden Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür, buda adsorpsiyonunun homojen ve tek bir tabaka üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

Hazırlanan hidrojellerin tekrar kullanılabilirliği ile ilgili yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesinde düşüş olmaksızın 5 kez tekrar kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

Önderişiklendirme çalışmalarında hidrojelin Pb(II) iyonlarını 25 kat derişiklendirebildiği gözlenmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan hidrojel ile atıksudan Pb(II) iyonlarının geri kazanılması çalışmalarında geri kazanım yüzdesinin %99,78 olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Ö. F. Altıntabak. (1996) "Isparta kentinde çevre sorunları ve çözüm önerileri". *Yüksek Lisans Tezi*. Süleyman Demirel Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü. Isparta. Türkiye.

[2] A.Türkman. Ş.Aslan. İ.Ege. (2001) ''Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi (lead removal from wastewaters by natural zeolıtes)". *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* Cilt: 3 Sayı: 2 Sh.13-19

[3] B.Lalvani. T.Wiltowski. A.Weston. "Metal ıons removal from wastewater by adsorptıons". Department of Mechanical Engineering and Energy Processes Department of Engineering Technology Southern Illinois University Carbondale 62901

[4] N.Pekel. O.Güven (2004) " Separation of heavy metal ions by complexation on poly (N-vinyl imidazole) hydrogels ". *Polymer Bulletin*.51. 307-314.

[5] A.Özverdi. " Pirit ve sentetik demir sülfür kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderimi ". *Yüksek Lisans Tezi*. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

[6] C.Küçük. (2007) " Siyanürle liç yöntemiyle cevherden altın kazanımı, çevresel sorunlar ve Türkiye örnekleri (Türkiye açısından altın üretimi ". *Yüksek Lisans Tezi*. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı

[7] B.Fırat. (2007) "Atık sulardan kurşun(II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi". Gazi Üniversitesi Fen Enstitüsü.

[8] A.Denizli. B.Garipcan. A.Karabakan. H.Şenöz. (2005) " Synthesis and characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-(L)-glutamic acid) copolymer beads for removal of lead ions ". *Materials Science and engineering C*. 25. 448-454.

[9] K.Sekhar. C.T.Kamala. S.N.Chary. A.R.K.Sastry. T.N.Rao. M.vairamani. (2004) " Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass ". *Journal of Hazardous Materials*. B108. 111–117.

[10] E.Yerlikaya. (2008) " Atık Sulardan Nikel (II) ve Kursun (II) _yonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklastırılması". *Yüksek Lisans Tezi*. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.

[11] B.Tombul. (2005) "Akülerin çevreye zararları ve geri kazanılması". *Yüksek Lisans Tezi*. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği.

[12] C.D.Klassen. M.O.Amdur. J.Doull. (1986) "Toxicology. 3th Ed.Macmillan Publishing Company. NewYork.

[13] R.Han. W.Zou. H.Li. Y.Li. J.Shi. "Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite". Departman of Chemistry. Zhengzhou University. No :75 of Daxue North Road, PR China

[14] L.Gürel. (2005) "Akü sanayi atıksularından kurşunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderilmesi". *Yüksek Lisans Tezi*. Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

[15] M.F.Coughlin. B.K. Kinkle. A.Teper. P.L. Bishop. (1997) "Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity in Biofilms" Water Science and Tecnology, 36(1) 215-220.

[16] T.Bahadır. (2005) "Endüstriyel atıksulardan biyosorpsiyonla kurşun gideriminin incelenmesi". *Yüksek Lisans Tezi*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[17] V.C.Taty-Costodes. H. Fauduet. C. Porte. A.Delacroix. (2003) " Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris"*. Journal of Hazardous Materials. 105. 121-142.

[18] F.Genç. (2007) "Quaternızatıon of poly(1-vınylımıdazole) hydrogel and ıts use ın anıon adsorptıon". Submitted to Institute of Natural and Applied Sciences of Hacettepe as a Partial Fullfilment for The Requirements for The Degree of Master of Scıence in Chemıstry.

[19] N. Wu, Z. Li*; (2013) " Synthesis And Characterization Of Poly(HEA/MALA) Hydrogel And İts Application İn Removal Of Heavy Metal İons From Water" Chemical Engineering Journal 215–216 894–902

[20] S.Kundakcı. (2006) "Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması [Preparation and swelling characterization of polymeric hydrogel/clay composites

containing acrylamide and investigation of their adsorption properties]". *Yüksek Lisans Tezi*. Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya.

[21] M.Fırlak. E.Kok Yetimoğlu. M.V.Kahraman. N.Kayaman Apohan. S.Deniz. "Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Sulphur and Oxygen Donor Ligand Bearing Hydrogels". Faculty of Art and Science, Chemistry Department, Marmara University, Istanbul, Turkey

[22] F.Tanrıverdi. (2007) "Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi". *Yüksek Lisans Tezi*. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya.

[23] E.Karadağ. Ö.B.Üzüm. D. Saraydın. (2002) "Swelling equlibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels". European Polymer Journal. 38. 2133-2141

[24] E.Karadağ. E.Saraydın. O.Güven. (2003) "Cationic dye adsorption by Acrylamide/Itaconic Acid Hydrogels in Aqueous Solutions". Polymer for Advanced Technologies.8. 574-578

[25] H.İ.Özgündüz. (2006) "Akrilik asit-akrilamid-poli(vinil alkol) içeren yarı-ıpn tipi hidrojellerin şişme özellikleri ve lipaz salım davranışları". *Yüksek Lisans Tezi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

[26] S.Ağaçkanlı. (2006) "Poli [n,n-(dietilamino) etil metakrilat-ko-n,ndimetilakrilamit] hidrojelleri ve değişik ph değerlerine sahip yüzey aktif madde çözeltilerindeki şişme davranışları". *Yüksek Lisans Tezi.* Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[27] M.Fırlak. (2008) "2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit bazlı hidrojellerle ağır metallerin adsorpsiyonu". *Yüksek Lisans Tezi.* Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[28] E.C.Juncosa. "Adsorption properties of synthetic iron oxides – as(V) adsorption goethite (alpha – FeOOH) ". D Master Thesis. Lulea University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Chemical Technology.

[29] K.Güçlü. (1999) " pH ve kompleksan bağımlı ağır metal adsorpsiyonunun incelenmesi ve modellenmesi ". *Doktora Tezi.* İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

[30] Ö.Etci. (2008) " Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi ".*Yüksek Lisans Tezi* . Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

[31] N.G.Kabaş. (2007) " Modifiye edilmiş pomza ile ağır metal uzaklaştırılması". *Yüksek Lisans Tezi*. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[32] Ö.Göksu. (2007) " Ege, Akdeniz ve orta Karadeniz bölgelerinden alınan toprak örneklerinde bakır ve kurşun adsorpsiyonunun ve gideriminin karşılaştırmalı incelenmesi''. *Yüksek Lisans Tezi.* Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[33] K.M.Khoda. (2009) " Adsorption İsoterhms''. Ph.D.Student SCBE, NTU. Nanyang Technological University.

[34] J.Yener. Z.Aksu. (1999) "Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu''. Karaelmas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü. Tr. J. of Engineering and Environmental Science 23. 93 - 104. TÜBİTAK.

[35] İ. Karapınar Kapdan. F. Kargı. (2000) "Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi ".Dokuz Eylül Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. Tr. J. of Engineering and Environmental Science 24. 161-169 . TÜBİTAK. (1998)

[36] A.Özdağ Höl. (2005) " İnorganik – arsenik deriştirilmesi ve tayini''. *Yüksek Lisans Tezi*. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[37] N.Erdoğan. (2005) "Birlikte çöktürme ile eser düzeydeki bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve aas ile tayinleri''. *Yüksek Lisans Tezi*. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[38] H.Balgüneş. "Çeşitli çevresel örneklerde bazı metal iyonlarının birlikte çöktürme ile zenginleştirilmesi

[39] Doç.Dr. M. Altınışık. (2004) " Spektroskopik analiz yöntemleri''. ADÜTF Biyokimya AD.

[40] A. Kara.; L. Uzun; N. Beşirli; A. Denizli. (2004) " Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal". *Journal of Hazardous Materials*. 106 B. 93-99

[41] N.Pekel.; N.Şahiner.; O.Güven (2000) "Development of new chelating hydrogels based on N-vinyl imidazole and acrylonitrile " Radiation Physics and Chemistry. 59. 485-491

[42] M.Fırlak; S.Çubuk; E.Kök Yetimoğlu; V.M.Kahraman (2011) "Uptake of Pb^{+2} using N-vinyl imidazole based uniform porous hydrogels'' *Separation Science*. 46. 1984-1993

[43] N.Pekel; O.Güven (2004) "Separation of heavy metal ions by complexation on poly(N-vinyl imidazole) hydrogels'' *Polymer Bulletin.* 51. 307-314

[44] N.Şahiner; S.Butun; P.Ilgin (2011) "Soft hydrogel particles with high functional value'' *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects*. 381. 74-84

[45] K.Tekin; L.Uzun; A.Ç.Şahin; S.Bektaş; A.Denizli (2011) "Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal'' *Reactive & Functional Polymers.* 71. 985-993

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu Boztepe

Doğum Yeri ve Tarihi : 26.09.1987 / İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Hasan Şadoğlu Süper Lisesi	2005
Üniversite	Kimya	Süleyman Demirel Ünv.	2010

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	Henkel-Cognis	Stajyer
2012-….	Tüm Ekip İlaç A.Ş.	Kimyasal Kalite Kontrol Analisti