ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zn(II) İYONUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN JELLAN GAM-KİTOSAN KOMPLEKS BİYOADSORBANI İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Nazife DOĞAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2022

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Nazife DOĞAN tarafından hazırlanan **"Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerden jellan gam-kitosan kompleks biyoadsorbanı ile uzaklaştırılması"** adlı tez çalışması 28/07/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ

Eş Danışman : Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Jüri Üyeleri :

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Zeynep CİĞEROĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Uşak Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Seda ÖZGEN
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim ÇİFTÇİ
Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerden jellan gam-kitosan kompleks biyoadsorbanı ile uzaklaştırılması**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (28/07/2022).

Nazife DOĞAN

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF210621L11 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Zn(II) İYONUNUN SULU ÇÖZELTİLERDEN JELLAN GAM-KİTOSAN KOMPLEKS BİYOADSORBANI İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Nazife DOĞAN

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ
Eş Danışman: Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Çinko, kuru pil, elektrokaplama endüstrisi, böcek öldürücüler, dökümhane, metalurji, pigmentler ve patlayıcı imalat gibi birçok önemli endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko genellikle maden drenajı, galvanizleme tesisleri, ilaç üretimi ve pigment üretimi dahil olmak üzere birçok kaynaktan gelen atık sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Atık sulardan Zn(II) uzaklaştırmak için kullanılan geleneksel teknolojiler arasında kimyasal çöktürme, membran ayırma, elektroliz, iyon değişimi ve adsorpsiyon yer almaktadır. Bu teknolojiler arasında adsorpsiyon yöntemi ucuz, etkili ve uygulamasının kolay olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Sunulan çalışmada, çapraz bağlı jellan gam tanecikleri (GG), kitosan (CS) çözeltisinde bekletilerek polielektrolit kompleks oluşumu gerçekleştikten sonra tanecikler çözeltiden uzaklaştırılıp saflaştırılmıştır. Hazırlanan bu taneciklerin atık sulardan Zn(II) iyonu uzaklaştırılmasındaki potansiyeli incelenmiştir. Elde edilen polielektrolit kompleksin karakterizasyonu için FT-IR, BET ve SEM/EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit kompleks ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, en uygun pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. Deney koşulları sıcaklık: 25°C, pH: 6, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu 200 ppm ve adsorpsiyon süresi 10 saat olarak uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 42,05 mg/g bulunmuştur. Kinetik çalışmalar deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Langmuir izoterm modeli de denge adsorpsiyon sonuçları ile uyumlu bulunmuştur. Kompleks adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir azalma olmadan en az beş kere kullanılabileceği de tespit edilmiştir.

2022, 39 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Jellan gam, Kitosan, Polielektrolit kompleks, Zn(II)

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF Zn(II) ION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY JELLAN GAM-CHITOSAN COMPLEX BIOADSORBENT

Nazife DOĞAN

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisors: Asst. Prof. Dr. Zehra ÖZBAŞ
Co Advisors: Assoc. Prof. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN

Zinc is widely used in many important industrial applications such as dry cell, electroplating industry, insecticides, foundry, metallurgy, pigments and explosive manufacturing. Zinc is often found in high concentrations in wastewater from many sources, including mine drainage, galvanizing plants, pharmaceutical production and pigment production. Conventional technologies used to remove Zn(II) from wastewater include chemical precipitation, membrane separation, electrolysis, ion exchange and adsorption. Among these technologies, the adsorption method is preferred because it is cheap, effective and easy to apply.

In the presented study, cross-linked gellan gum particles (GG) were kept in chitosan (CS) solution and after polyelectrolyte complex formation took place, the particles were removed from the solution, purified and then cross-linked. The potential of these prepared particles in removing Zn(II) ions from wastewater was investigated. FT-IR, BET and SEM/EDX analyzes were performed for the characterization of the obtained polyelectrolyte complex. In the adsorption studies performed with the polyelectrolyte complex, the optimum pH value was determined as 6. When the experimental conditions were applied at temperature: 25°C, pH: 6, the initial concentration of the solution: 200 ppm, and the adsorption time: 10 hours, the adsorption capacity was found to be approximately 42.05 mg/g. Kinetic studies have shown that the experimental results are consistent with the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm model was also found to be compatible with the equilibrium adsorption results. It has also been determined that the complex adsorbent can be used at least five times without a serious decrease in the adsorption capacity.

2022, 39 pages

Keywords: Gellan gum, Chitosan, Polyelectrolyte complex, Zn(II)

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Zn(II) iyonunun sulu çözeltilerden jellan gam-kitosan kompleks biyoadsorbanı ile uzaklaştırılması” adlı bu çalışma 2021-2022 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne “Yüksek Lisans Tezi” olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimiyle bana destek olan tez danışmanlarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ ve Sayın Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN’a teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen aileme de teşekkürlerimi sunarım.

Nazife DOĞAN
Çankırı, Temmuz 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Polielektrolit Kompleks (PEC) **1**
1.2 Doğal Polimerler **2**
1.2.1 Kitosan (CS) **2**
1.2.2 Jellan gam (GG) **6**
1.3 Çinko **9**
1.3.1 Genel bilgiler **9**
1.3.2 Çinko giderimi **9**
1.4 Adsorpsiyon **10**
1.4.1 Adsorpsiyon kapasitesi ve desorpsiyon oranı **10**
1.4.2 Adsorpsiyon kinetiği **11**
1.4.3 Adsorpsiyon izotermi **12**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **13**
3. MATERYAL VE METOT **17**
3.1 Materyal **17**
3.2 Metot **17**
3.3 Adsorbanın Karakterizasyonu **18**
3.4 Kesikli Adsorpsiyon **18**
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **19**
4.1 Adsorbanın Karakterizasyonu **19**
4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları **25**
4.2.1 pH değerinin etkisi **25**
4.2.2 CS-GG adsorban dozunun etkisi **26**
4.2.3 Temas süresinin etkisi **26**
4.2.4 Adsorpsiyon kinetiği **27**
4.2.5 Termodinamik parametreler **28**

4.2.6 Adsorpsiyon izotermi.....29
4.2.7 Desorpsiyon ve rejenerasyon 32
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....33
KAYNAKLAR 34
ÖZGEÇMİŞ.....39

SİMGELER DİZİNİ

a/a	Ağırlık/Ağırlık
a/h	Ağırlık/Hacim
b	Langmuir sabiti (L/mg)
°C	Santigrat derece
C_o	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Çözeltinin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L)
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
CH_3COOH	Asetik asit
CS	Kitosan
g	Gram
GA	Glutaraldehit
GG	Jellan gam
K_F	Freundlich sabiti (mg/g•(mg/L)^n)
mL	Mililitre
M	Molarite
PEC	Polielektrolit kompleks
ppm	Milyonda bir kısım
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R^2	Korelasyon katsayısı
rpm	Devir/Dakika
q_e	Adsorpsiyon kapasitesi

KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
BET	Brunauer-Emmet-Teller
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared
SEM/EDX	Taramalı elektron mikroskobu/enerji dağıtıcı X-ışını

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Kitinin yapısı (a), kitosanın (CS) yapısı (b) ve GA ile çapraz bağlı CS yapısı (c) (Mirzaei *et al.* 2013)……5
Şekil 1.2 GG'nin $CaCl_2$ ile çapraz bağlanma reaksiyonu (Singh *et al.* 2021)……...8
Şekil 4.1 Saf CS'ye ait FT-IR spektrumu……....18
Şekil 4.2 Saf GG'ye ait FT-IR spektrumu……...19
Şekil 4.3 Çapraz bağlı GG'ye ait FT-IR spektrumu……20
Şekil 4.4 Kompleks adsorbana (CS-GG) ait FT-IR spektrumu……...20
Şekil 4.5 Zn(II) adsorplamış CS-GG'ye ait FT-IR spektrumu……..……..21
Şekil 4.6 CS-GG'ye ait SEM görüntüleri ……...22
Şekil 4.7 Adsorpsiyon sonrası CS-GG'ye ait SEM görüntüleri.....23
Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası CS-GG'ye ait EDX analizi sonucu…….23
Şekil 4.9 pH değerinin etkisi……..….24
Şekil 4.10 CS-GG miktarının etkisi…….25
Şekil 4.11 Adsorpsiyon süresinin Zn(II) adsorpsiyonu üzerine etkisi…….26
Şekil 4.12 Zn(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model grafiği…….27
Şekil 4.13 Zn(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model grafiği…….27
Şekil 4.14 C_e ve q_e arasındaki ilişki…….29
Şekil 4.15 Zn(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği…….30
Şekil 4.16 Zn(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği……30
Şekil 4.17 Adsorbana ait desorpsiyon oranları……31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Zn(II) adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri 26
Çizelge 4.2 Termodinamik parametreler..... 28
Çizelge 4.3 Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri……. 30

1. GİRİŞ

1.1 Polielektrolit Kompleks (PEC)

Polielektrolit kompleks (PEC), anyonik ve katyonik polimerler arasındaki elektrostatik etkileşimin oluşmasıyla elde edilmektedir ve bu şekilde PEC suda az çözünmektedir. Genellikle toksik bir ajan olan çapraz bağlama ajanı eklenmeden pH, sıcaklık ve konsantrasyon ayarlanarak jel oluşturubilir. PEC, iyi geçirgenlik ve elektrolit afinitesi gibi bazı ilginç özelliklere sahiptir ve canlılardaki biyopolimerlere benzer olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ilaç dağıtımı, klinik kemik ve doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalar için kullanılabilmektedir (Hamman 2010; Komoto *et al.* 2019). PEC'ler, yüksek konsantrasyondaki fonksiyonel grupları ve bu fonksiyonel grupların metal iyonları ile güçlü etkileşimleri nedeniyle ağır metal iyonu uzaklaştırma işlemi için de geniş çapta araştırılmaktadır (Fu and Wang 2011; Kalaiselvi *et al.* 2013; Esfahani *et al.* 2020).

PEC'ler, iyonize olabilen tekrarlayan birimler (örneğin karboksilat, amin ve sülfonat) içeren makromoleküllerdir. Polielektrolit komplekslerinin oluşumu ve kararlılığı, zıt yüklü polielektrolitlerin her birinin iyonlaşma derecesi, polielektrolitler üzerindeki yüklerin yoğunluğu, polimerik zincirler üzerindeki yük dağılımı, polielektrolitlerin konsantrasyonu, bunların iyonlaşma derecesi, karışım oranı, karıştırma sırası, etkileşimin süresi, iyonik grupların yapısı, iyonik grupların polimerik zincirler üzerindeki konumu, polielektrolitlerin moleküler ağırlığı, polimer zinciri esnekliği ve ayrıca sıcaklık, iyonik kuvvet ve reaksiyon ortamının pH'ı gibi birçok faktöre bağlıdır (Il‟ina and Varlamov 2005; Etrych *et al.* 2005; Bhattarai *et al.* 2010; Park *et al.* 2010; Hamman 2010). Polielektrolitler, bir yük oranının fazlası (pozitif veya negatif) olacak şekilde karıştırıldığında, genellikle çözünür karakterde ve stokiyometrik olmayan bir kompleks oluşturur. Öte yandan, stokiyometrik bir polielektrolit kompleksi, sıfır net yüke sahip ve her bir zıt yükten eşit miktarda içermektedir. Stokiyometrik polielektrolit kompleksleri genellikle çözünmezdir (Kramarenko *et al.* 2006).

1.2 Doğal Polimerler

Doğal polimerler, hem doğal olarak bol miktarda olmaları hem de biyomalzeme olarak yaygın uygulamaları nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Bunlar, iyi tanımlanmış koşullar altında jel oluşturma yetenekleri nedeniyle hidrojel hazırlamak için kullanılan, suda çözünür polimer grubu olan biyomalzemelerin ana sınıfıdır (Costa *et al.* 2016). Bu materyaller arasında kitosan (CS) ve jellan gam (GG) bulunmaktadır.

Polisakkaritler, polielektrolit olmayan veya polielektrolit (pozitif ve negatif yüklü) olan kompleks malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu kompleksler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Polielektrolit kompleks jellerin sahip olduğu elektrostatik etkileşimler, çoğu ikincil bağlanma etkileşiminden daha güçlüdür (Argin-Soysal *et al.* 2009; Jana *et al.* 2014; Moura *et al.* 2008). Polisakkarit zincirlerinin yapısı sadece ortamın pH'ına ve iyonik gücüne değil, aynı zamanda sıcaklığına ve moleküllerin konsantrasyonuna da bağlıdır (Alvarez-Lorenzo *et al.* 2013; Das and Pal, 2015).

1.2.1 Kitosan (CS)

CS, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen ve suda çözünmeyen bir biyopolimerdir. Kitin ve CS, doğada selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan biyopolimerler olup kabuklular, böcekler ve mantarlar gibi bir dizi ökaryotik türde bulunmaktadır. Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeridir ve deasetilasyona maruz kaldığında yapıda tekrar eden birimler ağırlıklı olarak asetil fonksiyonel grupları içermezler, yani CS β-1,4-D-glukozamin (deasetillenmiş birim) ve N-asetil-D-glukozaminden (asetilenmiş birim) oluşan bir kopolimerik yapıya sahiptir (Hamman 2010; Mirzaei *et al.* 2013). Kitin ve kitosanın yapıları Şekil 1.1'de verilmektedir.

CS elde etme yöntemleri

Mevcut literatürde, deniz kaynaklarından CS veya kitinin hazırlanması kapsamlı bir şekilde ele alınmaktadır. Genel olarak, yayınlanan metodolojiler iki tipte kategorize edilmiştir: CS deniz kabuklularının yan ürünlerinden kimyasal yöntemlerle ve biyolojik yöntemlerle ekstrakte edilmektedir.

Kitosan hazırlamanın kimyasal yöntemleri temel olarak üç reaksiyon aşaması ile gerçekleşmektedir: demineralizasyon (%10 a/h konsantrasyonunda HCl ile 2–3 saat boyunca çalkalama yaparak kabuktaki $CaCO_3$'ü uzaklaştırmak), deproteinizasyon (protein ve kabuktaki kitin dışındaki diğer organik bileşenleri %1 - %10 (a/a) sulu NaOH çözeltisi ile 0,5–12 saat boyunca 65–100°C sıcaklıklarda ısıtmak) ve deasetilasyon (kitini %40 - %50 (a/a) ısıtılmış alkali çözeltisi, örneğin NaOH çözeltisi kullanarak CS'ye dönüştürmek). Deniz kabukluların yan ürünlerinden CS hazırlamak için kimyasal yöntemlerin yanı sıra biyolojik yöntemler (yani enzimatik yöntemler ve fermantasyon yöntemleri) de mevcuttur (Kou *et al.* 2021).

Çözünürlük ve deasetilasyon derecesini etkileyen parametreler

CS doğadaki tek katyonik polisakkarittir ve yük yoğunluğu ortamın asetilasyon derecesi ile pH'ına bağlıdır (Aranaz *et al.* 2021). CS'nin yapısında bulunan büyük miktarlardaki protonlanmış -NH_2 gruplarının varlığı, pKa değeri yaklaşık 6,5 olduğu için asitli sulu ortamdaki çözünürlüğünü sağlamaktadır. Tüm amino gruplarının yaklaşık %50'si protonlandığında, CS çözünür hale gelmektedir. CS'nin çözünürlüğü, polimerin molekül ağırlığı, asetilasyon derecesi, pH, sıcaklık ve polimerin kristalliği gibi farklı faktörlere bağlıdır (Aranaz *et al.* 2021).

Deasetilasyon reaksiyonunun verimini arttırmak için birkaç parametrenin önemli olduğu tespit edilmiştir: deasetilasyon derecesi esas olarak reaksiyon sıcaklığı, kullanılan bazın konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin artmasıyla yükselmektedir. Bununla birlikte, oldukça yüksek reaksiyon sıcaklığı kullanılması deasetilasyon

derecesini arttırırken CS ürünlerinin molekül ağırlıklarının azalmasına da neden olabilmektedir. Önceki araştırmalar ayrıca KOH sulu çözeltisinin %40-%60 (a/h) konsantrasyon seviyesinde deasetilasyon için etkili bir kimyasal madde olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, KOH konsantrasyonunun %60'tan daha yüksek değerlere yükseltilmesinin, deasetilasyon derecesinin artmasına çok az katkıda bulunduğu, bunun yerine üretilen CS'nın molekül ağırlığında azalmaya katkıda bulunduğunu bildirilmişlerdir (Kou *et al.* 2021).

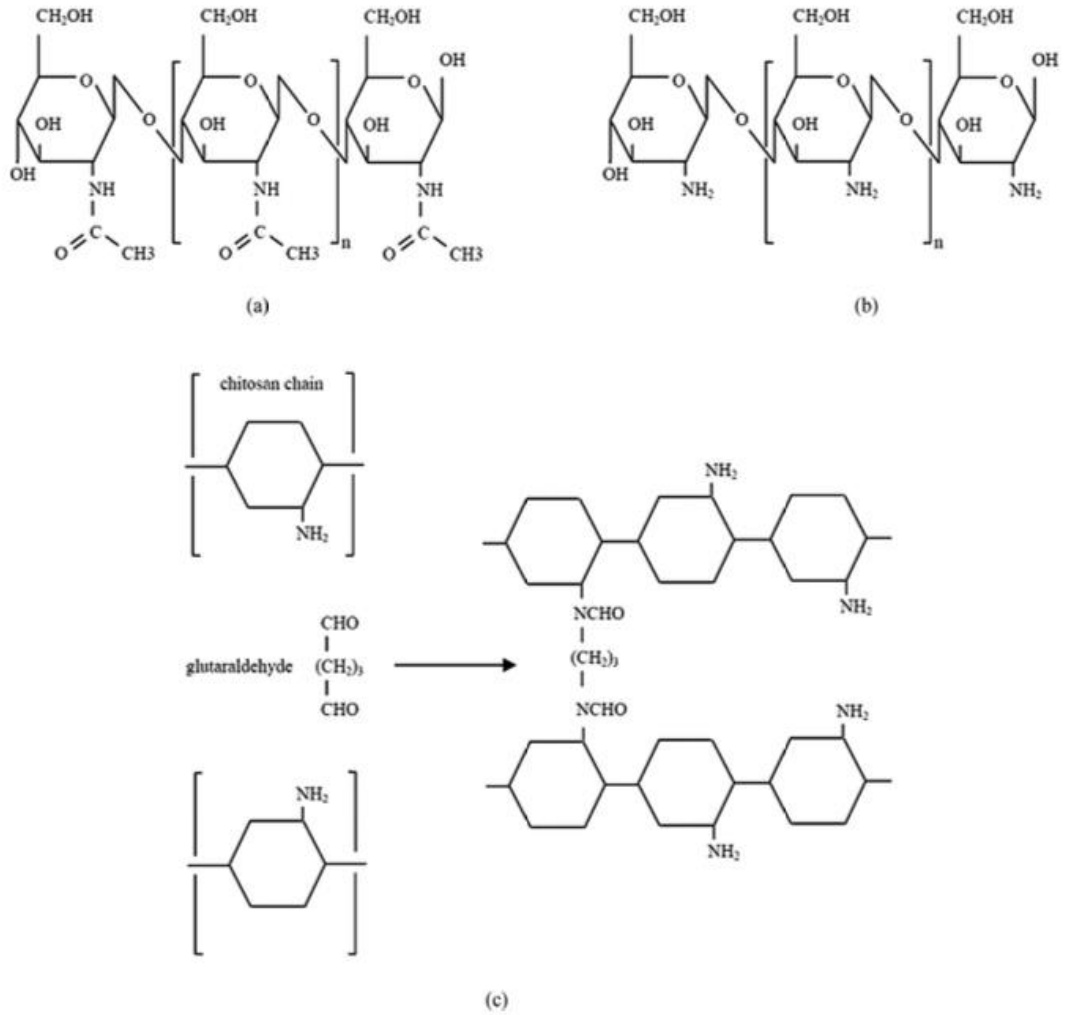
Kullanım alanları

CS'nın jeller, membranlar, nanofiberler, nanofibriller, tanecikler, mikropartiküller, nanopartiküller, yapı iskeleleri ve sünger benzeri formlarında kolayca işlenme avantajı olması, biyobozunur özelliğe sahip olması, toksik olmaması gibi özellikleri gıda teknolojisi, doku mühendisliği, ağır metal giderimi, ilaç salımı, bioyapıştırıcı, yara iyileştirme, gen taşınımı, çevresel biyoteknoloji gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Pal *et al.* 2021).

Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması her zaman zor bir işlemdir. CS, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uygun gözenek boyutu ve hacmi, çok sayıda fonksiyonel grubun varlığı, mekanik stabilitesi, uyumluluğu, kolay erişilebilirliği, polimer zincirinin esnek yapısı, yüksek kimyasal reaktivite, rejenerasyon kolaylığı, maliyet etkinliği, çevre dostu olması, basit işleme prosedürleri ve yüksek seçiciliği nedeniyle ağır metal gideriminde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Asidik ortamlardaki çözünürlüğü, düşük termal stabilitesi, zayıf mekanik mukavemeti ve düşük yüzey alanı nedeniyle CS saf halde kullanılmamaktadır. Sonuç olarak, CS'nin adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için çapraz bağlama, aşılama ve manyetik özellik kazandırma gibi farklı yapısal ve kimyasal modifikasyonlar yaygın olarak uygulanmaktadır (Haripriyan *et al.* 2022).

Çapraz bağlanma reaksiyonu

CS, birçok birincil amino grubu ($–NH_2$) ve ayrıca reaktif birincil ve ikincil hidroksil grupları (–OH) içermektedir. Bu gruplar kimyasal reaksiyonla diğer CS zincirleri ile birbirine bağlı bir yapı oluşturmaktadır. Asidik çözeltilerde kimyasal stabilite, mekanik mukavemet ve doğal niteliklerin iyileştirilmesi, CS'nın ağır metal adsorpsiyonunun artmasına yardımcı olan zincirler arası bağlantıların sağladığı birkaç avantajdır. Bazı dikkate değer çapraz bağlayıcılar arasında glutaraldehit (GA), etilen glikol diglisidil eter, epiklorohidrin ve farklı organik asitler bulunmaktadır (Haripriyan *et al.* 2022). GA ucuz olması, kolayca bulunabilmesi ve sulu çözeltide yüksek oranda çözünür olması nedeniyle diğer reaktiflerden daha sık olarak çapraz bağlama maddesi olarak kullanılmıştır. GA'nın çapraz bağlanması (Şekil 1.1), çapraz bağlama ajanının aldehit uçları ile CS'ın amin grupları arasındaki Schiff baz reaksiyonu yoluyla imin oluşturmak üzere meydana gelmektedir (Ruiz *et al.* 2000).



Şekil 1.1 Kitinin yapısı (a), kitosanın (CS) yapısı (b) ve GA ile çapraz bağlı CS yapısı (c) (Mirzaei *et al.* 2013)

1.2.2 Jellan gam (GG)

Ticari olarak *Sphingomonas elodea* veya *Pseudomonas elodea* bakterilerinden mikrobiyal fermantasyon ile hazırlanan GG, lineer ve hidrofik yapıda olan anyonik bir ekzopolisakkarittir. Yapısındaki β-D-glukoz, β-D-glukuronik asit ve α-L-ramnoz monosakkarit birimleri, 2:1:1 molar oranlarda bulunmaktadır. GG molekülleri, yüksek sıcaklıkta rastgele sarımlar (random coils), düşük sıcaklıkta ise çift sarmallar (double helices) formundadır. Sıcaklığa duyarlı, biyolojik olarak uyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir yapıda olan GG toksik değildir ve anyonik özelliğinden dolayı mukoadezif yapıya sahiptir (Zia *et al.* 2018). Yeni bir GG sınıfı olup daha iyi mekanik

özelliklere sahip olan metakrilatlanmış GG, GG polimerinin metakrilatlanmasıyla hazırlanmaktadır (Zia *et al.* 2018).

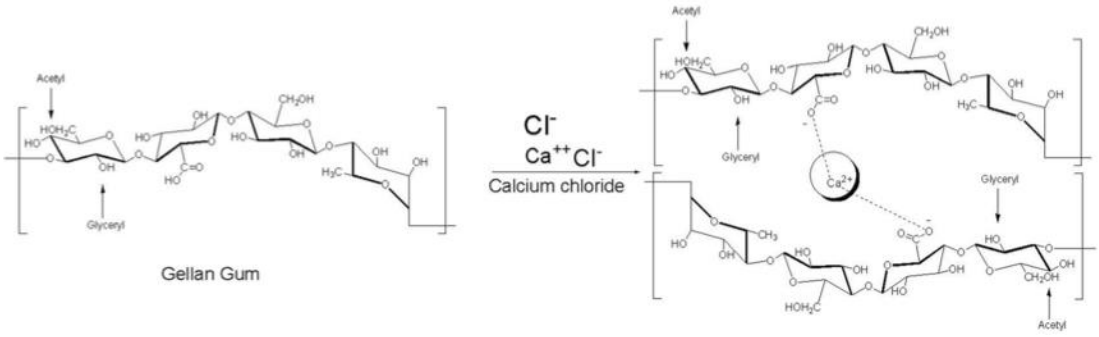
Kullanım alanları

GG, malzemenin kolayca form değiştirmesine olanak tanıyan ve birçok farklı uygulama sağlayan; ısı ve asit stabilitesine, ayarlanabilir elastikiyet ve sertliğe ve yüksek geçirgenliğe sahiptir. GG, mikrobiyal enfeksiyonların yayılmasının önlenmesi, gen tedavisi ve transfeksiyonu, protein taşıyıcı, biyolojik sinyalizasyon, yönlendirilmiş kemik rejenerasyon materyali, yara iyileştirici hücre adezyonu gibi farmasötik ve biyomedikal araştırmalarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda mikroküreler ve poliküreler şeklinde biyoaktif maddeler için bir dağıtım maddesi olarak da kullanılmaktadır. Kontrollü salım yapan makrotanecikler, enjekte edilebilir nanopartiküller, iyonotropik olarak jelleşmiş tanecikler, yerinde jel oluşturma gibi ilacın sürekli salımı için çok sayıda ilaç formülasyonunda kullanılmaktadır. GG, kemik ve fibroblast doku mühendisliği ve doku taklit eden malzemeler için substrat olarak da değerlendirilmektedir (Zia *et al.* 2018). Asit stabilitesi ve termal stabilitesi yüksek olan GG, yüksek iyonik mukavemetli çözeltilerde çok iyi davranmaktadır ve metal iyonları ile reaksiyona girebildiğinden dolayı su ve atık su kütlelerinden kirleticilerin uzaklaştırılması gibi çevresel uygulamalarda da kullanılmaktadır (Modrogan *et al.* 2020).

Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylı olan GG, gıda endüstrisinde stabilizatör, emülgatör, bağlayıcı, jelleştirici, pıhtılaştırıcı, film oluşturucu ve koyulaştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Geleneksel jelleştirici ajanlar (agaroz ve karagenan) düşük pH'da daha az jelleşme kapasitesi gösterirken, GG ile güçlendirilmiş jeller üretilmektedir. GG, kozmetik ve kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır (Cardoso *et al.* 2017; Zia *et al.* 2018).

Çapraz bağlanma reaksiyonu

GG, düşük konsantrasyonlarda güçlü jel oluşturma özelliğine sahiptir. GG; sodyum, kalsiyum, magnezyum ve hidrojen iyonları dahil olmak üzere tüm iyonlarla jel oluşturmaktadır (Zia *et al.* 2018). GG, iki değerlikli katyonların, özellikle Ca^{+2} iyonunun mevcudiyetinde güçlü jeller oluşturma yeteneğine sahiptir (Şekil 1.2), bu da yüksek hacimlerde su veya biyolojik sıvıları emebilen hidrofilik üç boyutlu polimerik ağ oluşturmasını sağlamaktadır (Singh *et al.* 2021).



Şekil 1.2 GG'nin $CaCl_2$ ile çapraz bağlanma reaksiyonu (Singh *et al.* 2021)

CS ile kombinasyonu

GG, negatif yüklü bir polisakkarit olduğundan CS gibi zıt yüklü polimerlerle polielektrolit oluşturmaktadır (Zia *et al.* 2018). CS'nin tekrarlayan glukopiranoz birimlerinin C2 pozisyonundaki katyonik amino grupları, polielektrolit kompleksleri oluşturmak için diğer poliiyonların anyonik grupları (genellikle karboksilik asit grupları) ile elektrostatik olarak etkileşime girmektedir. Doğal kaynaklı (pektin, aljinat, karagenan, ksantan zamkı, karboksimetil selüloz, kondroitin sülfat, dekstran sülfat, hyaluronik asit vb.) veya sentetik kaynaklı (poli (akrilik asit), polifosforik asit, poli (L-laktit) vb.) birçok farklı polianyon CS ile polielektrolit kompleksleri oluşturmak için kullanılmaktadır (Hamman 2010).

1.3 Çinko

1.3.1 Genel bilgiler

Çinko; kuru pil, elektrokaplama endüstrisi, böcek öldürücüler, dökümhane, metalurji, pigmentler ve patlayıcı imalatı gibi birçok önemli endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Çinko genellikle maden drenajı, galvanizleme tesisleri, ilaç üretimi ve pigment üretimi dahil olmak üzere birçok kaynaktan gelen atık sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Zhang *et al.* 2011). İnorganik kirleticisi olarak bilinen çinko, biyolojik olarak parçalanamaz ve besin zinciri yoluyla biyolojik olarak vücutta birikebilmektedir. Çinko yaşam için gerekli bir eser element olarak kabul edilmekte, ancak yüksek konsantrasyonlarda sağlığa zararlı olmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü, içme suyunda kabul edilebilir maksimum çinko konsantrasyonunun 5 mg/L olmasını önermektedir (Wang *et al.* 2013). Zn(II)'ye akut maruziyet mide kramplarına, cilt tahrişlerine, kusmaya, mide bulantısına ve anemiye neden olmaktadır. Spesifik olarak, çok fazla çinko, depresyon, uyuşukluk, artan susuzluk ile nöbet ve ataksi gibi artan nörolojik semptomlara yol açmaktadır (Zhang *et al.* 2011).

1.3.2 Çinko giderimi

Bugüne kadar çinko giderme teknikleri arasında kimyasal çöktürme, elektrokimyasal işlem, iyon değişimi, membran ayırma ve adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılmıştır. Çoğu durumda, endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması yönteminin seçimini tanımlayan kriterler, uzaklaştırma verimliliğinin yanı sıra seçicilik ve işletme maliyeti olmaktadır. Genel olarak adsorpsiyon; ucuz, etkili ve kolay adaptasyonu nedeniyle en sık kullanılan ve araştırılan yöntem olmuştur (Zhang *et al.* 2011; Wang *et al.* 2013). Ağır metal iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması için tanecik formuna dönüştürülen polisakkaritlerin (jellan gam, ksantan gam, keçiboynuzu gamı vb.) ham materyallerden (buğday samanı, meyve, fındık kabukları, algler vb.) daha etkili olduğu

raporlanmıştır (Modrogan *et al*. 2020). Ayrıca, bazı durumlarda adsorpsiyon tersinir olduğundan, adsorbanlar desorpsiyon yoluyla yeniden rejenere edilebilmektedir.

1.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinden çözeltiye adsorbat iyonlarının transferi olarak tanımlanmaktadır. Adsorbandan ayrılan adsorbat miktarına bağlı olarak, adsorpsiyonun tersinirliği (desorpsiyon) değerlendirilebilmektedir. Adsorbat ne kadar fazla emilirse, adsorpsiyon işlemi o kadar tersinir olmaktadır (Burakov *et al*. 2018).

İki tür adsorpsiyon vardır. Bunlar; ara yüzeydeki adsorbat konsantrasyonundaki artışın maddenin doğasına bağlı olmadığı fiziksel adsorpsiyon ile adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel ve kimyasal reaksiyonların neden olduğu kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon zayıf ve tersinirdir, termal etkisi küçüktür (kJ/mol biriminde), kimyasal adsorpsiyon ise seçicidir, genellikle geri döndürülemez, oluşan ısı onlarca ila yüzlerce kJ/mol büyüklüğündedir. Atık sulardan ağır metal giderimi için adsorbanların etkinliğini etkileyen birçok faktör vardır: başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorban dozu, pH, temas süresi ve karıştırma hızı. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi (hızı) genellikle belirtilen bu faktörlerin artmasıyla artmaktadır (Burakov *et al*. 2018).

1.4.1 Adsorpsiyon kapasitesi ve desorpsiyon oranı

Adsorpsiyon denemelerinde kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) Eşitlik (1.1) ile hesaplanmaktadır.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \tag{1.1}$$

C_i: çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e: çözeltinin denge durumundaki konsantrasyonu (mg/L), V: çözelti hacmi (L), m: adsorban miktarı (g)

Desorpsiyon çalışması için, iyon adsorbe edilmiş adsorban uygun bir desorpsiyon çözeltisi ile belirli sıcaklık ve sürede muamele edilmektedir. Desorpsiyon sonrası aynı adsorban örneği kurutularak tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sayesinde adsorbanının yeniden kullanılabilirliğini (rejenerasyonu) da değerlendirilmektedir. % desorpsiyon oranı Eşitlik (1.2) ile hesaplanmaktadır.

$$\%\ desorpsiyon\ oranı = \frac{desorplanan\ metal\ iyonu\ miktarı}{adsorblanan\ metal\ iyonu\ miktarı}.100 \qquad (1.2)$$

1.4.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyonun etkinliğini belirlemek için önemlidir. Buna rağmen, belirli bir sistemdeki adsorpsiyon mekanizmasının türünü belirlemek de gereklidir. Kütle taşınımı ve kimyasal reaksiyon süreçlerini içeren potansiyel hız kontrol adımlarını ve adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak amacıyla, deneysel verileri test etmek için kinetik modellerden yararlanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın katı-çözelti ara yüzeyinde kalma süresini kontrol eden, çözünenin uzaklaştırma hızı olarak ifade edilmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini ve hız sınırlayıcı adımı anlamak için birkaç adsorpsiyon kinetik modeli geliştirilmiştir. Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model en sık kullanılan modellerdir. Bu modellere ait matematiksel ifadeler Eşitlik (1.3) ve (1.4)'te verilmektedir (Lagergren, 1898; Ho and McKay 1999).

$$\ln(q_e - q_t) = ln\ q_e - k_1 t \qquad (1.3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (1.4)$$

q_e: denge anında adsorplanan metal iyonlarının miktarı (mg/g), q_t: t anında adsorplanan metal iyonlarının miktarı (mg/g), t: süre (dak), k_1: yalancı birinci dereceden kinetik modele ait hız sabiti (dak^{-1}) ve k_2: yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait hız

sabiti (g/mg.dak)'dir. $\ln(q_e-q_t)$ ile t arasında çizilen doğrunun eğimi k_1 değerini, t/q_t ile t arasındaki doğrunun kesim noktası ise $1/(k_2.q_e^2)$ değerini verecektir.

1.4.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, çözünen maddelerin adsorbanla nasıl etkileşime girdiğini açıklamak için gereklidir ve bu nedenle adsorban kullanımını optimize etmede kritik öneme sahiptir. Yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich denklemlerine ait bağıntılar Eşitlik (1.5) ve (1.6)'da verilmektedir.

$$1/q_e = \frac{1}{b.q_{max}.C_e} + \frac{1}{q_{max}} \tag{1.5}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e \tag{1.6}$$

q_{max}: adsorbanın tek tabaka kapasitesi (mg/g), b: Langmuir sabiti (L/mg), K_F: Freundlich sabiti ($mg/g\cdot(mg/L)^n$) ve n: adsorpsiyon yoğunluğunun göstergesi (boyutsuz)'dir. q_{max} ve b değerleri $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen lineer doğru yardımıyla, n ve K_F değerleri ise $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasındaki lineer doğru yardımıyla hesaplanmaktadır. Adsorpsiyon işleminin verimliliği, Langmuir modelinin boyutsuz ayırma sabiti R_L ($=1/(1+b.C_0)$) ile belirlenmektedir. $0<R_L<1$ durumunda adsorpsiyon elverişli adsorpsiyonu göstermektedir (Langmuir 1918, Emik 2014). Ayrıca, Freundlich sabiti n değeri 1-10 aralığında ise adsorpsiyon elverişli adsorpsiyona yatkındır (Freundlich 1906; Emik 2014).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Zn(II) iyonunun atık sulardan uzaklaştırılması için farklı biyopolimerler kullanılarak hazırlanan adsorbanlar için literatürde sunulan bazı çalışmalara ait sonuçlar aşağıda verilmektedir:

Chen ve diğerleri (2008) epiklorhidrin ile çapraz bağlanmış CS tanecikleri sulu çözeltiden Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonunu araştırmak için kullanmışlardır. pH:7'de 0,5 M epiklorhidrin/CS oranı ile hazırlanan çapraz bağlı CS taneciklerinin en yüksek adsorpsiyona sahip olduğu görülmüştür. Denge izotermleri adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde, çalışılan konsantrasyon aralığında Langmuir izoterm denklemine uyumlu olduğu belirlenmiştir. Üç metal iyonu için Langmuir izoterm denkleminden adsorpsiyon kapasitelerinin (q_m) sıralaması: Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) şeklinde bulunmuştur.

Kong ve diğerleri (2010) Zn(II) iyonlarının sulu çözeltiden aljinik asit lifleri ile adsorpsiyonu nukesikli yöntemler kullanarak araştırmışlardır. Adsorpsiyonun pH:6'da en yüksek kapasiteye sahip olduğu ve artan başlangıç Zn(II) iyon konsantrasyonu ile arttığı raporlanmıştır. Adsorplanan Zn(II) iyonlarının miktarı, sürecin ilk aşamalarında (0-2 dakika) keskin bir şekilde artmış ve yaklaşık 1 saatte dengeye ulaşmıştır. Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu, sıcaklık arttıkça azalmıştır, bu da adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci dereceden denkleme uyumlu bulunmuştur. Ayrıca, denge adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uyduğu belirtilmiştir.

Milosavljević ve diğerleri (2011) CS, itakonik asit ve metakrilik asit bazlı pH'a duyarlı hidrojeller geliştirilmiş ve bu hidrojelleri Zn(II) iyonları için adsorban olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmada en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip hidrojelin pH: 5,5 ve 25°C sıcaklıkta 105,5 mg/g olduğu rapor edilmiştir. Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modellerinin denge adsorpsiyon verilerine uyduğu ve rejenerasyonun 0,01 M HNO_3 ile sağlandığı belirtilmiştir.

Nadem ve Datta (2014) uçucu kül ve sodyum aljinattan oluşan biyopolimer boncukların, sulu çözeltilerden Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğu kanıtlamışlardır. En uygun çözelti başlangıç pH'ı 6 iken adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Kinetik izotermleri incelendiğinde adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu görülmüştür. Desorpsiyon için 0,1 M HCl çözeltisinin su ve 0,1 M NaOH'ten daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Nastaj ve diğerleri (2016) kalsiyum aljinat vasıtasıyla Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. En uygun pH değerinin 5 olduğu ve adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin yaklaşık 90 dak olduğunu gözlemişlerdir. Kinetik dataların yalancı ikinci dereceden model ile daha uyumlu olduğu, adsorpsiyon denge verilerinin ise Zn(II) iyonu için Freundlich modeli ile daha uyumlu olduğunu rapor etmişlerdir.

Kazemi ve diğerleri (2017) grafen oksit/manyetik CS nanokompozit üzerine aşılanmış Zn(II) iyon baskılı polimerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Gerçek su örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, Langmuir izoterm modelinin, sentezlenmiş iyon baskılı polimerin homojen katı yüzeyini ve çinko moleküllerinin düzenli tek tabakalı adsorpsiyonunu gösteren deneysel verilerle iyi uyum sağladığını göstermişlerdir. Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında ise, adsorpsiyon prosesinin, hedef analitin sorbent üzerine kimyasal adsorpsiyonunu gösteren yalancı ikinci dereceden bir kinetik modeli takip ettiğini göstermişlerdir. Sentezlenen iyon baskılı polimer, manyetik CS/grafen oksidin aşırı geniş yüzey alanına ve çoklu baskı bölgelerine atfedilebilecek yüksek seçicilik, yüksek emme kapasitesi ve önemli ölçüde hızlı kütle transferi sergilediğini raporlamışlardır.

Zhan ve diğerleri (2018) Cu(II), Zn(II) ve Pb(II)'nin karşılaştırmalı ve seçimli adsorpsiyonu için çapraz bağlı selüloz/sodyum aljinatı, polietilenimin ile modifiye etmişlerdir. Deneysel sonuçlar, elde edilen adsorban için en yüksek adsorpsiyon kapasitesini çözeltinin başlangıç pH'ı 5-6 iken bulmuşlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon

izotermi ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu bulunmuştur. Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) için en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla, 177,1, 110,2 ve 234,2 mg/g bulunmuştur. Üç adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi tamamlandığında adsorpsiyon veriminde önemli ölçüde değişme gözlememişlerdir.

Atangana (2019) karidesten elde ettiği CS'yi kullanarak formaldehit ile çapraz bağlı CS vasıtasıyla Zn(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunu incelemiştir. Zn(II) adsorpsiyonu için elde edilen denge verileri Langmuir izoterm modeli ile uyumlu, kinetik verileri ise yalancı ikinci dereceden model ile uyumlu bulmuştur.

Godiya ve diğerleri (2019) sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılabilmesi için sürdürülebilir ve düşük maliyetli bir ipek fibroin /polietilenimin kompozit hidrojeli hazırlamışlardır. Bu hidrojelin adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) ve Ag(I) iyonları için, sırasıyla, 163,9, 185,2, 169,5, 125,0, 140,8 ve 200,0 mg/g olarak belirlenmiştir.

Modrogan ve diğerleri (2020) GG ve grafen oksit bazlı hidrojel kompoziti basit bir jelasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Kesikli adsorpsiyon denemelerinde, kompozitinin Zn(II) iyonları için 272,27 mg/g maksimum sorpsiyon kapasitesini, Zn(II) başlangıç çözelti pH'ı 6 olduğunda tespit etmişlerdir. Adsorpsiyon izotermleri, Langmuir modeli ile tutarlı ve adsorpsiyon kinetiği ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuştur.

Benettayeb ve diğerleri (2021) sulu çözeltiden Ni(II) ve Zn(II) metal iyonlarının uzaklaştırılması için aljinat, aljinat-biüret ve aljinat-üre tanecikleri sentezlemişlerdir. En yüksek Ni(II) adsorpsiyon kapasitesi aljinat, aljinat-biüret ve aljinat-üre tanecikleri için, sırasıyla, 3,22, 4,73 ve 8,53 mmol/g iken Zn(II) için 6,77, 6,97 ve 7,14 mmol/g bulunmuştur. İzoterm çalışmalarının Langmuir modeline daha iyi uyum gösterdiği ve bunun tek tabakalı/homojen bir bağlanma yüzeyi anlamına geldiğini açıklamışlardır. En uygun pH değerinin 5,5 olduğu ve dengeye ulaşma süresinin 6-8 saat olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, kinetik sonuçların yalancı ikinci dereceden model ile daha uyumlu olduğunu da rapor etmişlerdir.

Gürkan ve diğerleri (2022) kalsiyum aljinat boncukları içinde kapsüllenen yerfıstığı biyokömürünü, sulu çözeltiden Cu(II) ve Zn(II)'nin uzaklaştırılması için kompozit bir adsorban olarak sentezlemişlerdir. Zn(II) için en uygun pH:7 olarak belirlenmiştir. Langmuir modeli ile hesaplanan Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi kalsiyum aljinatla kapsüllenen biyokömür tanecikleri için 43,56 ve kalsiyum aljinat tanecikleri için 44,6 mg/g iken Zn(II) için adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla, 37,26 ve 25,07mg/g bulmuşlardır.

Sunulan çalışmada, $CaCl_2$ varlığında çapraz bağlanan GG tanecikleri hazırlandıktan sonra CS çözeltisinde bekletilerek kompleks oluşturması sağlanmış ve son aşamada GA ile çapraz bağlanmıştır. Elde edilen taneciklerin FT-IR, SEM ve BET analizleri gerçekleştirildikten sonra Zn(II) iyonu için uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Yapılan deneysel çalışmada GG, $CaCl_2$, CS, GA, CH_3COOH, çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$), NaOH, HCl kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich ürünüdür. Çözelti hazırlamada ve sentezlenen adsorbanın saflaştırma işleminde destile su kullanılmıştır.

3.2 Metot

Küresel formdaki adsorban taneciklerin üç adımda hazırlanmıştır, bunlar: tanecik oluşturma-birleştirme-çapraz bağlamadır (Zhang *et al.* 2019).

Tanecik oluşturma: % 1,5'lik GG çözeltisi hazırlamak için 1,5 g GG 100 mL destile suda çözünmüştür. Daha sonra GG çözeltisi damla damla % 7'lik $CaCl_2$ çözeltisine şırınga pompa (New Era Pump System, Inc.) kullanılarak damlatılmış ve çapraz bağlı GG jel tanecikleri elde edilmiştir. Bu tanecikler 3 saat çapraz bağlayıcı çözeltisinde tutulduktan sonra yüzeydeki klor iyonlarının uzaklaşması için 1 saat destile suda yıkanmıştır.

Birleştirme: % 1'lik CS çözeltisi hazırlamak için 1 g CS 100 mL % 1'lik CH_3COOH çözeltisinde çözünmüştür. Bir önceki adımda yıkanan GG tanecikleri bu CS çözeltisine transfer edilerek 24 saat bekletilmiştir.

Çapraz bağlama: Birleşmesi sağlanan jel tanecikleri % 1'lik GA çözeltisinde 2 saat oda sıcaklığında bekletilerek çapraz bağlanması sağlanmıştır. Kompleks taneciklerin yüzeyinde kalan GA destile su ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kompleks tanecikler (CS-GG) etüvde kurutulduktan sonra adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

3.3 Adsorbanın Karakterizasyonu

Sunulan çalışmada karakterizasyon için Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR-Bruker Tensor II), yüzey alanı ölçümü (BET-Quantachrome Nova Touch LX4) ve taramalı elektron mikroskobu/enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi (SEM/EDX-Carl Zeiss Sigma 300 VP) ile analizler yapılmıştır. Zn(II) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS-Thermo Scientific-ICE 3500) ile belirlenmiştir.

3.4 Kesikli Adsorpsiyon

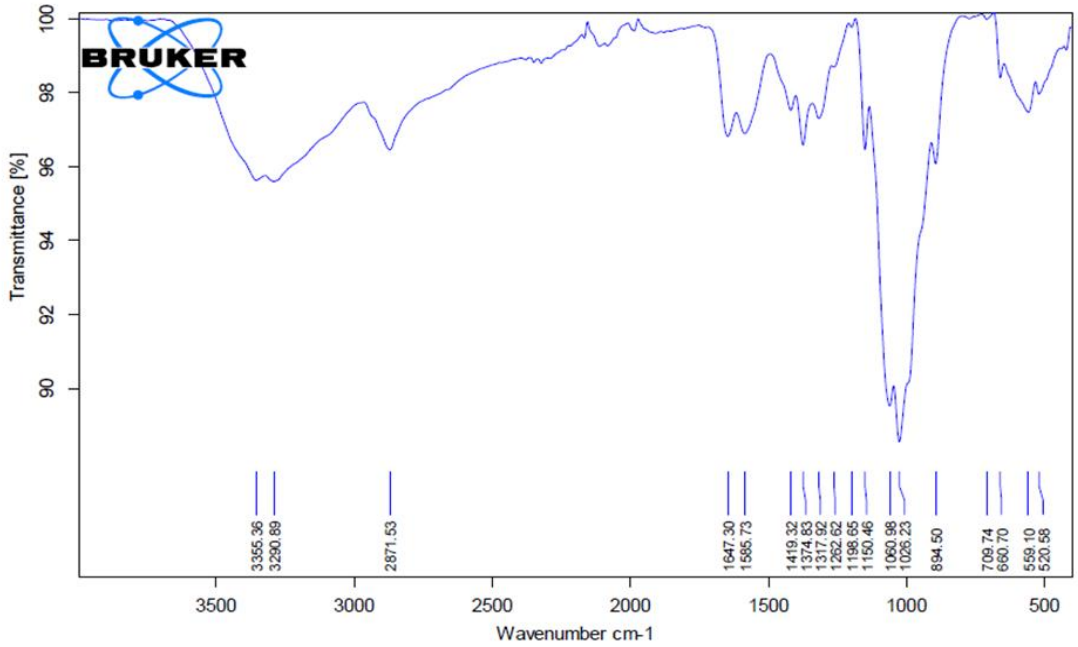
Denemelerde elde edilen kompleks tanecikler vasıtasıyla Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında kesikli sistem uygulanmıştır. Öncelikli olarak 100 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 0,15 g adsorban varlığında çözeltinin başlangıç pH değeri 2-8 aralığında değiştirilecek adsorpsiyon için uygun pH değeri belirlenmiştir. Çözeltinin pH değeri HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Sonraki denemelerde adsorban miktarı (0,15-0,35 g), çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (100-500 ppm), temas süresi (0-28 h) ve sıcaklık (25-45°C) gibi deney koşulları değiştirilerek Zn(II) adsorpsiyonu için uygun koşullar belirlenmiştir. Denemeler belirli sıcaklıklarda 100 rpm karıştırma hızındaki çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda adsorban süzülerek ayrılmış ve çözeltideki Zn(II) konsantrasyonu AAS kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltilerin adsorpsiyon kapasiteleri ise Bölüm 1.4.1'de verilen bağıntı ile bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları için 1 g Zn(II) adsorblamış kompleks adsorban 25°C'de 1 M HCl çözeltisi ile 4 saat boyunca 100 rpm hızda karıştırılmıştır. Desorpsiyon sonrası aynı adsorban örneği kurutularak 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sayesinde kompleks adsorbanının yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorbanın Karakterizasyonu

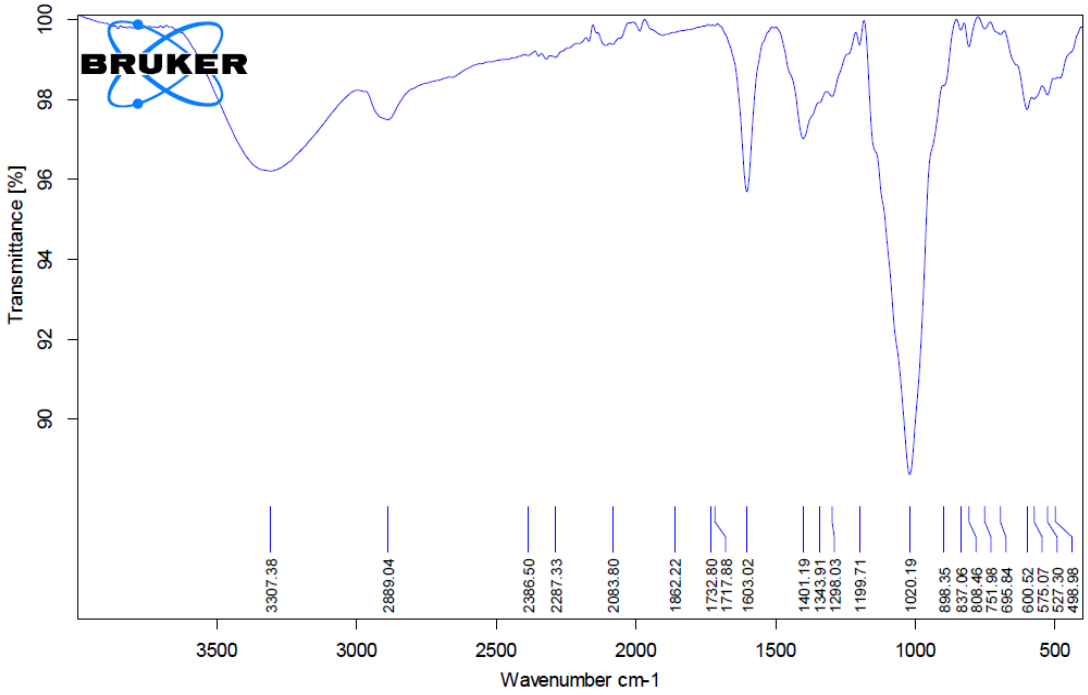
Çalışmada kullanılan biyopolimerlerin ve elde edilen taneciklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. CS ve GG'nin toz hallerine ait FT-IR spektrumları ile çapraz bağlı GG ve elde edilen kompleks adsorban CS-GG'ye ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1-Şekil 4.4'de verilmektedir. Zn(II) adsorpsiyonundan sonra kompleks adsorbana ait FT-IR spektrumu da Şekil 4.5'de sunulmuştur.

Saf CS'nin spektrumunda (Şekil 4.1) görülen 3400-3000 cm^{-1}'deki bant OH grupları gerilme titreşimine, 2872 cm^{-1}'deki bant $–CH_3$ grubundaki C-H bağına, 1647 cm^{-1}'deki bant CONHR amid grubundaki karbonil bandına (C=O), 1586 cm^{-1}'deki bant NH_2 grubunun titreşimine, 1150 cm^{-1}'deki bant CO grubunun asimetrik titreşimine, 1026 cm^{-1}'deki bant C-O gerilme titreşimine atfedilmektedir (Paluszkiewicz *et al.* 2011).



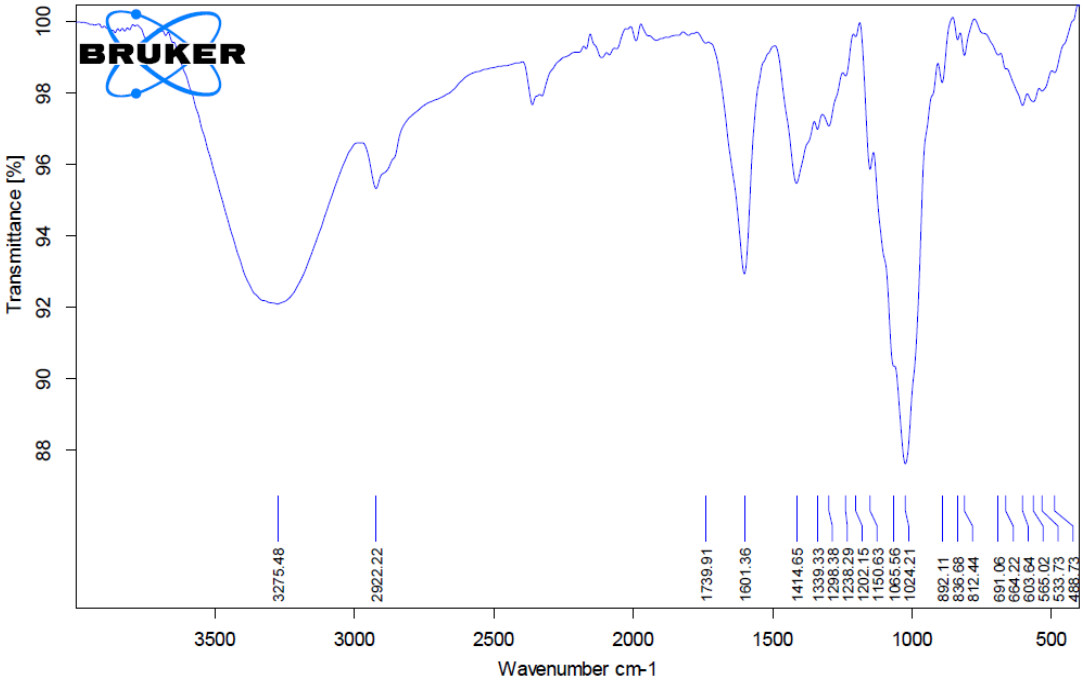
Şekil 4.1 Saf CS'ye ait FT-IR spektrumu

Saf GG'nin spektrumunda (Şekil 4.2) görülen 1020, 1401, 1603, 2889 ve 3307 cm^{-1}'deki tepe noktaları, C–O bağı, COO– (simetrik), COO– (asimetrik), alifatik CH ve –OH bağına atfedilmektedir (Özkahraman ve Özbaş 2020). Çapraz bağlı GG'nin spektrumunda (Şekil 4.3) COO– grubunun asimetrik ve simetrik titreşimlerinden kaynaklanan bantlarda kayma gözlenmiştir. Ayrıca, GG spektrumunda 1020 cm^{-1}'deki bandın 1024 cm^{-1}'e kaymassı –OH grubunun Ca^{+2} ile bağlandığına işaret olarak gösterilmektedir (Verma and Pandit 2012).

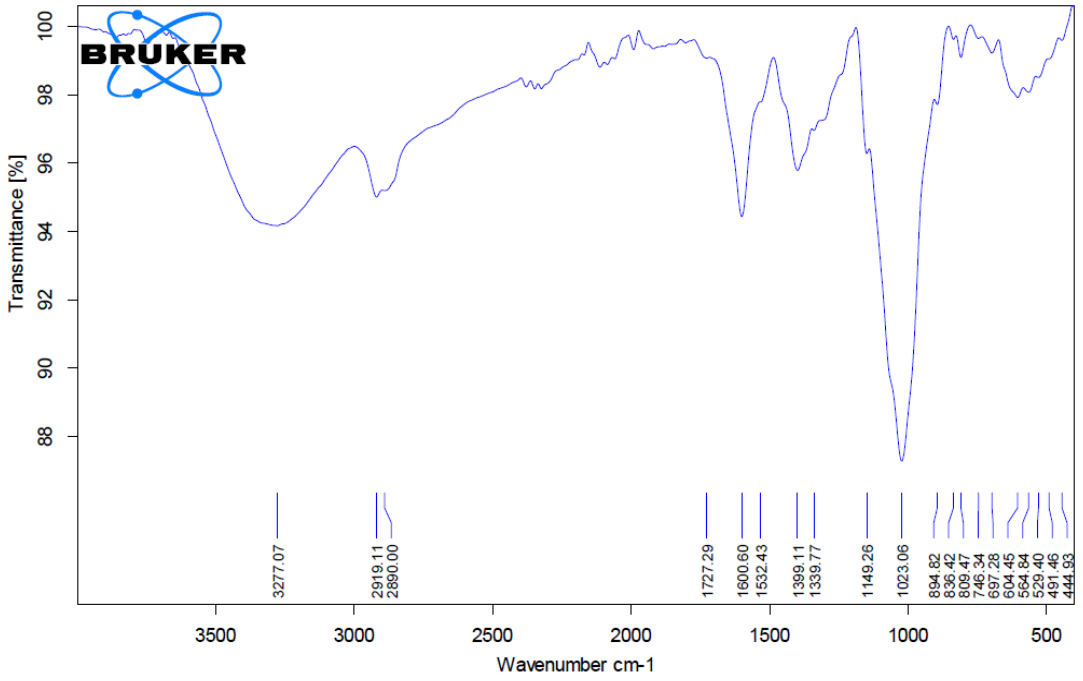


Şekil 4.2 Saf GG'ye ait FT-IR spektrumu

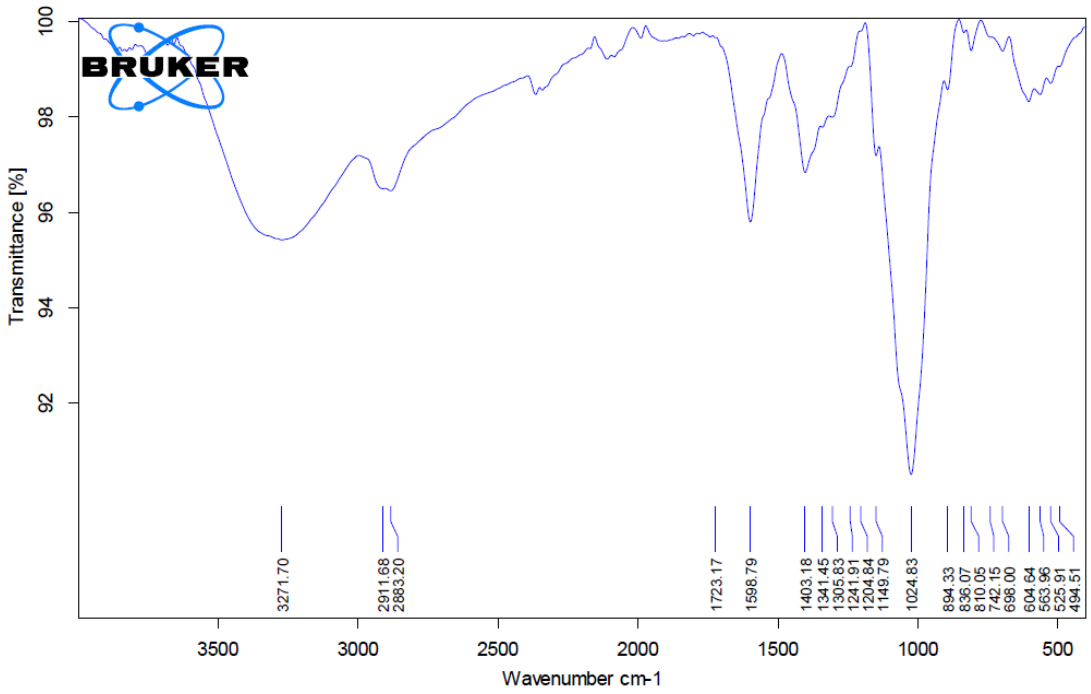
Kompleks adsorban CS-GG'ye ait spektrumda (Şekil 4.4) çapraz bağlı GG'ye ait bantlar ufak kaymalarla görülmektedir. Ayrıca, 1532 cm^{-1}'de görülen Amid II bandı CS'nin GA ile çapraz bağlandığını ispatlamaktadır (Nagireddi *et al.* 2017). Kompleks adsorbana ait spektrumda görülen bantların Zn(II) adsorplamış kompleks adsorbana ait FT-IR spektrumda (Şekil 4.5) kayma göstermesi örnek ile Zn(II) arasındaki molekül içi hidrojen bağı etkileşimini göstermektedir (Sun and Wang 2006; Qiu *et al.* 2019).



Şekil 4.3 Çapraz bağlı GG'ye ait FT-IR spektrumu



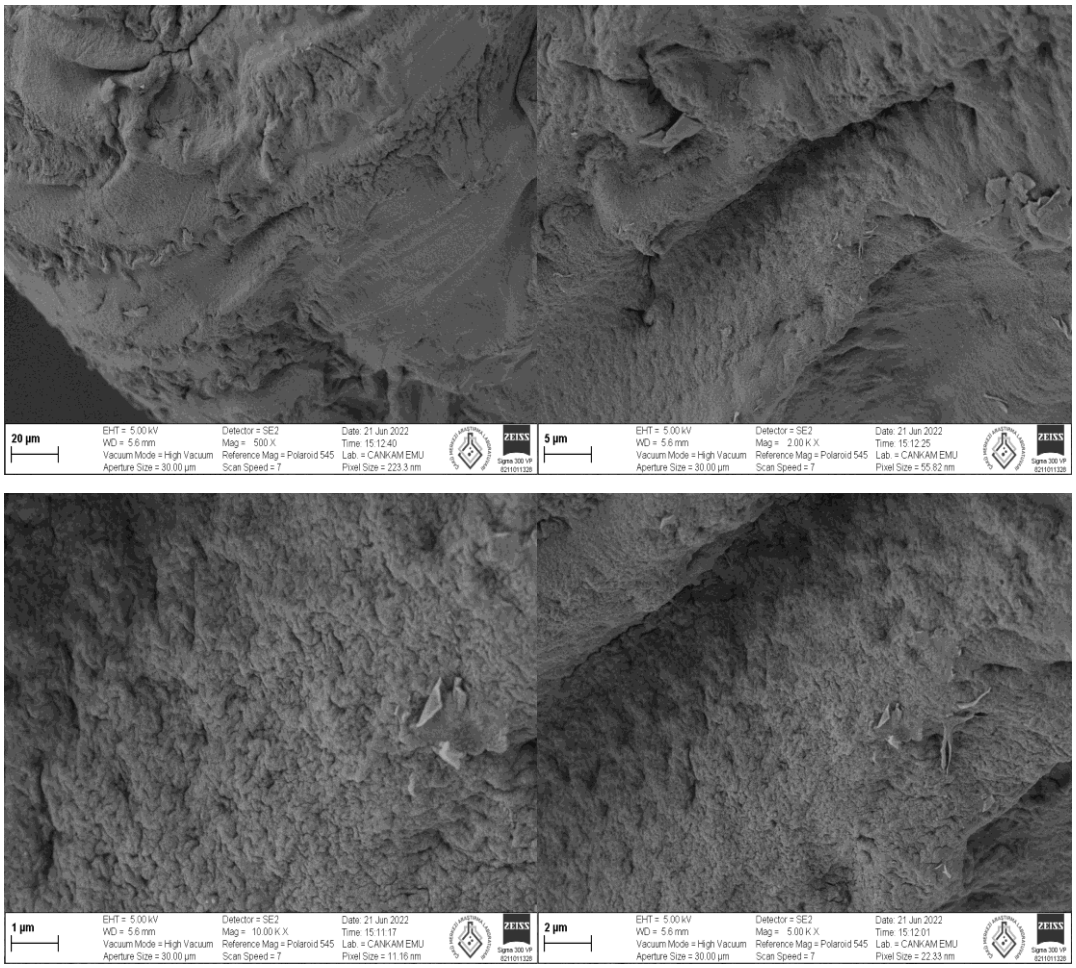
Şekil 4.4 Kompleks adsorbana (CS-GG) ait FT-IR spektrumu



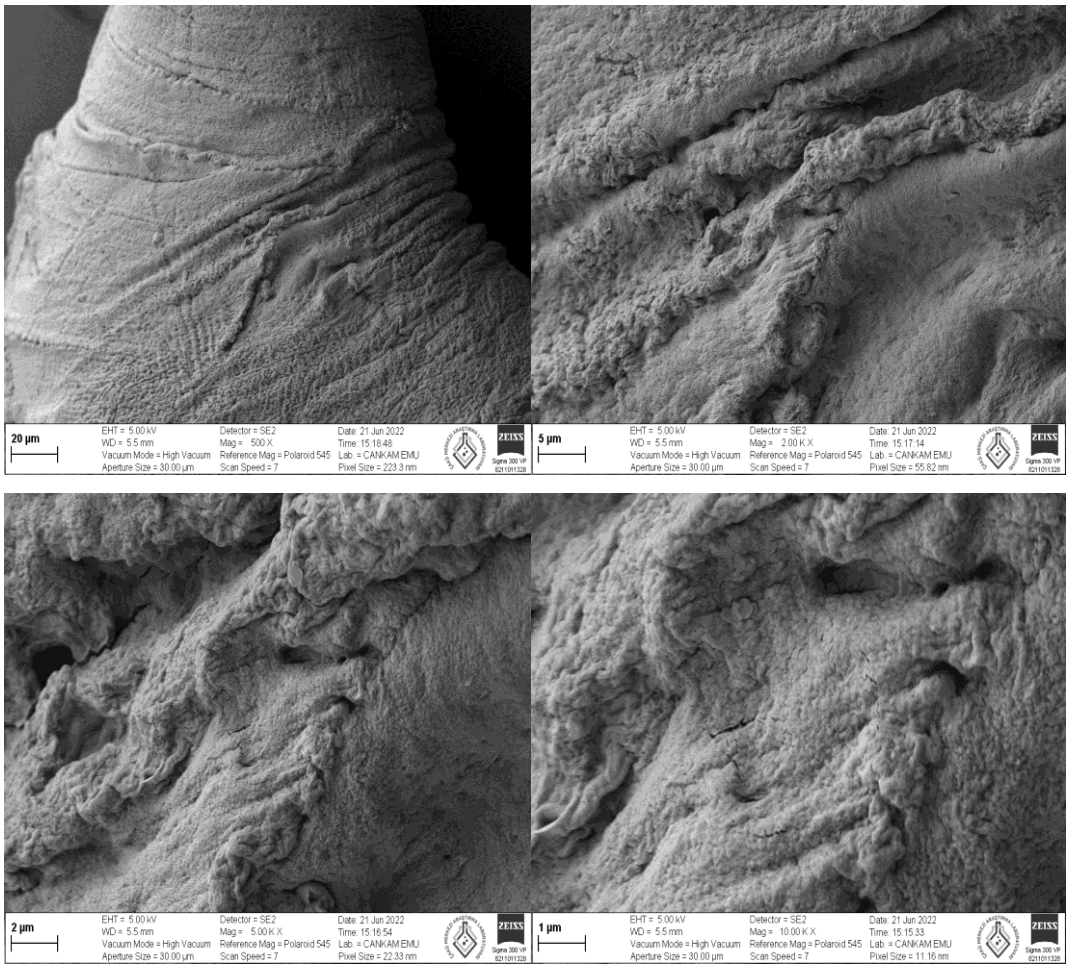
Şekil 4.5 Zn(II) adsorplamış CS-GG'ye ait FT-IR spektrumu

Hazırlanan kompleks adsorban CS-GG'nin yüzey alanı BET tekniği ile araştırılmış ve yüzey alanı 26,98 m^2/g olarak belirlenmiştir.

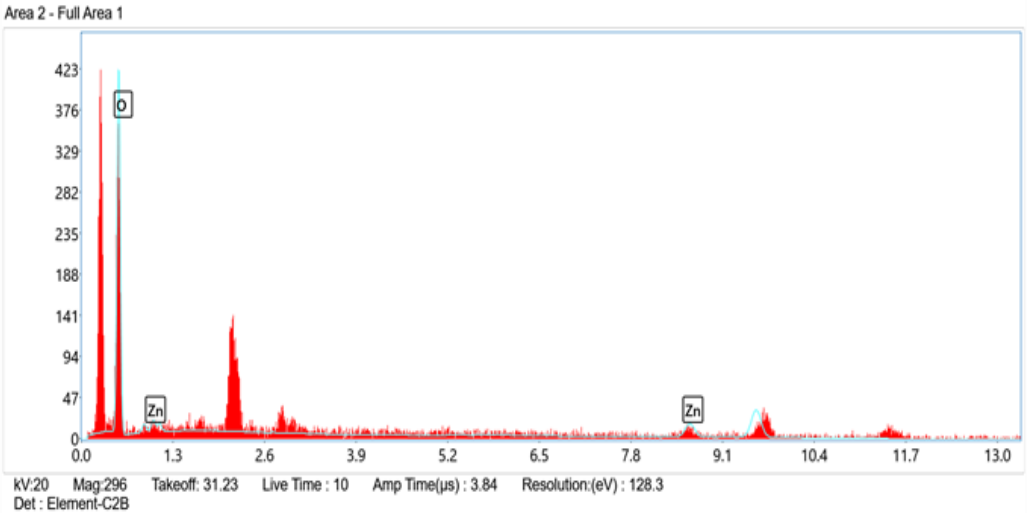
Elde edilen CS-GG kompleks adsorbanının morfolojik yapısını aydınlatmak için adsorpsiyon öncesi ve sonrası alınan SEM görüntüleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Adsorbsiyon sonrası yapılan EDX analizi, Zn(II)'nin varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.6 CS-GG'ye ait SEM görüntüleri



Şekil 4.7 Adsorpsiyon sonrası CS-GG'ye ait SEM görüntüleri



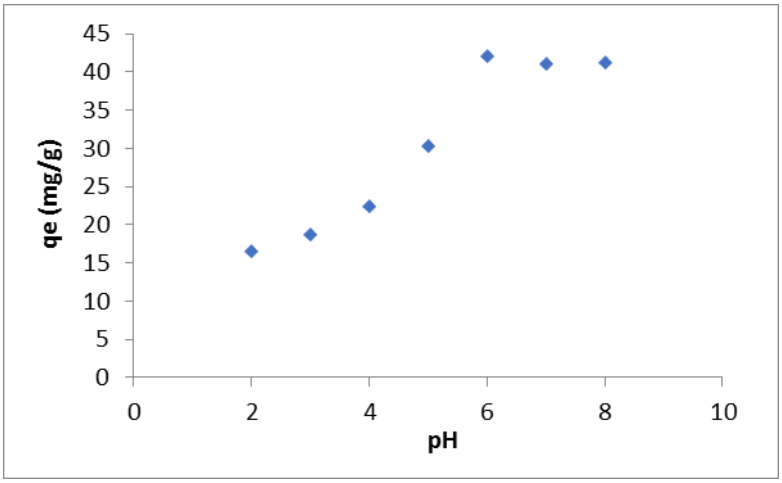
Şekil 4.8 Adsorpsiyon sonrası CS-GG'ye ait EDX analizi sonucu

4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1 pH değerinin etkisi

Başlangıç çözeltisinin pH değeri, adsorbanlar üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonunu yöneten en önemli parametrelerden biridir (Zhang *et al.* 2019). Kompleks adsorban ile Zn(II) adsorpsiyonunda pH değerinin etkisi 2 ile 8 arasında değişen farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu: 200 ppm, adsorpsiyon süresi: 24 h ve adsorban dozu: 0,15 g alındığında elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

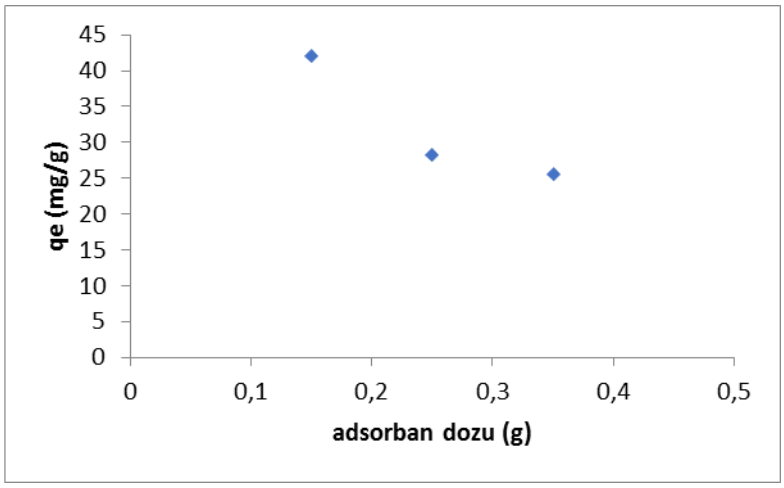
Zn(II)'nin CS-GG adsorbanı kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH: 6,0'da bulunmuştur. Düşük pH'da, tekli NH_3^+ grupları oluşturmak üzere amin gruplarını protonlamak için daha fazla proton mevcut olacağı ve Zn(II)'nin adsorpsiyonu için bağlanma alanlarının sayısının azalacağından dolayıdır. Daha yüksek pH'da H^+'nın inhibitör etkisinin azalması nedeniyle Zn(II) adsorpsiyonu pH'ın artmasıyla artmaktadır. Ancak 7'den yüksek pH'larda, aynı anda Zn(II) çökeltisi meydana gelmektedir (Ding *et al.* 2006). Bu nedenle, adsorpsiyonu etkileyecek olan Zn(II) hidroksit oluşumunu önlemek için Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu için pH 6 uygun pH değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9 pH değerinin etkisi

4.2.2 CS-GG adsorban dozunun etkisi

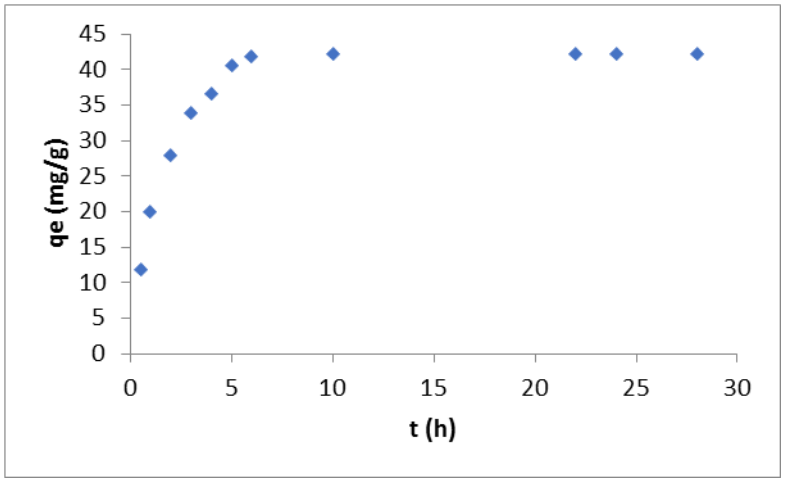
Adsorban dozajlarının Zn(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Başlangıç konsantrasyonu: 200 ppm, adsorpsiyon süresi: 24 h ve pH: 6 olan deney şartlarında, adsorban miktarı 0,15 g ile 0,35 g arasında değiştiğinde Zn(II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu, Zn(II) iyonu için mevcut toplam adsorpsiyon yüzey alanında bir azalma ile sonuçlanan adsorpsiyon bölgelerinin üst üste binmesi veya agregasyonunun bir sonucu olarak açıklanmaktadır (Heydari 2021). Bundan dolayı, sonraki adsorpsiyon çalışmalarında 0,15 g CS-GG miktarı kullanılmıştır.



Şekil 4.10 CS-GG miktarının etkisi

4.2.3 Temas süresinin etkisi

CS-GG ile Zn(II) adsorpsiyonu, başlangıç konsantrasyonu: 200 ppm, adsorban dozu: 0,15 g ve pH: 6'da zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekilde gözlendiği gibi, temas süresindeki artışla, Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi artarak 10 h'te en yüksek değere ulaşmıştır. Bu süreden sonra adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmemiştir. Bu nedenle, sonraki denemeler için 10 h'lik denge süresi seçilmiştir.



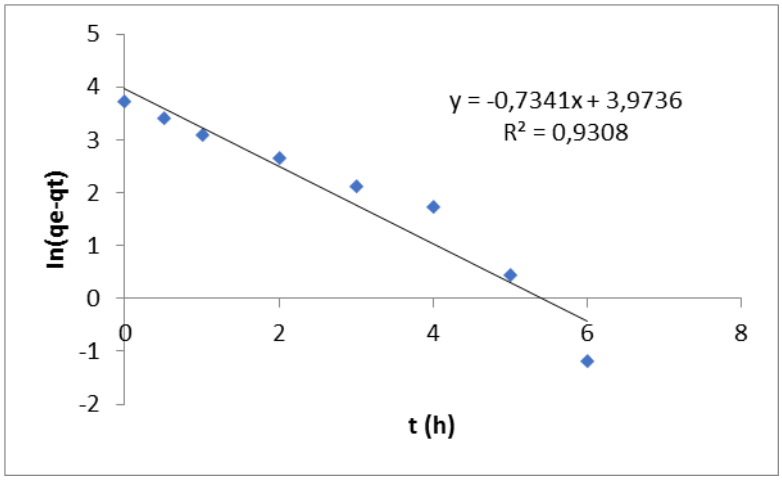
Şekil 4.11 Adsorpsiyon süresinin Zn(II) adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.2.4 Adsorpsiyon kinetiği

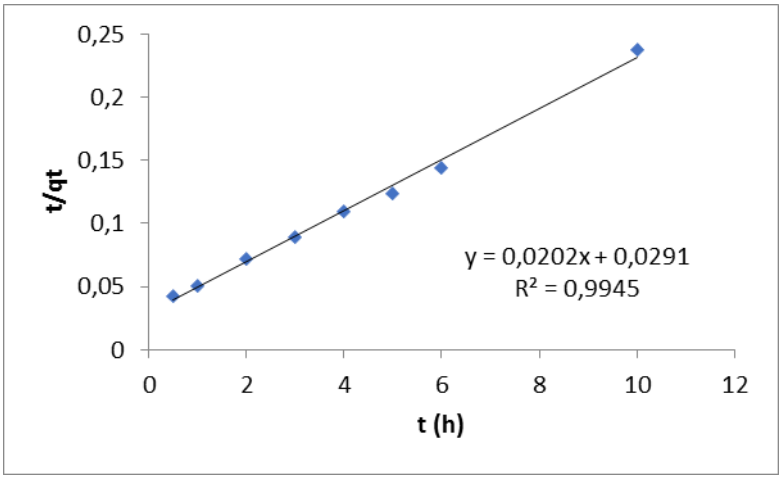
Yapılan çalışmada prosesin hız kontrol adımını belirlemek için adsorpsiyon kinetiği Bölüm 1.4.2'te verilen yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden model ile incelenmiş ve çizilen grafikler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Bu iki model için hesaplanan parametreler ise Çizelge 4.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi yüksek R^2 değeri ve deneysel q_e (42,05 mg/g) değerinin model ile elde edilen q_e değeri ile daha uyumlu olması nedeniyle yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyon kinetiğini tanımladığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 Zn (II) adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri

Kinetik modeller	**Yalancı birinci dereceden**	**Yalancı ikinci dereceden**
Hesaplanan parametreler	k_1= 0,7341 1/h q_e= 53,18 mg/g R^2= 0,9308	k_2= 0,014 g/mg.h q_e= 49,50 mg/g R^2= 0,9945



Şekil 4.12 Zn(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden model grafiği



Şekil 4.13 Zn(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden model grafiği

4.2.5 Termodinamik parametreler

Adsorpsiyon prosesinde termodinamik parametreler temel faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Sıcaklığın kompleks tanecikler üzerindeki etkisi, adsorpsiyon işleminin olasılığını ve mekanizmasını tahmin etmek için başlangıç konsantrasyonu: 200 ppm, adsorban dozu: 0,15 g, pH: 6 ve temas süresi: 10 h iken 293,15, 303,15 ve 313,15 K sıcaklıkta çalışılmıştır. Kompleks tanecikler üzerine Zn(II) adsorpsiyonu için ilgili parametreler aşağıdaki bağıntılar (Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3) ile belirlenmiştir.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.1)$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (4.3)$$

K_d: termodinamik denge sabiti (L/mol), T: sıcaklık (K), R: gaz sabiti (8,314 J/mol.K), ΔH°: adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol), ΔS°: adsorpsiyon entropisi (kJ/mol.K) ve ΔG°: Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisidir (kJ/mol). ΔH° ve ΔS° parametreleri, Eşitlik (4.2)'ye göre In K_d ile 1/T arasındaki grafiğin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanmaktadır. ΔG°'nin büyüklüğü Eşitlik (4.3) ile bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucu bulunan termodinamik parametreler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Termodinamik parametreler

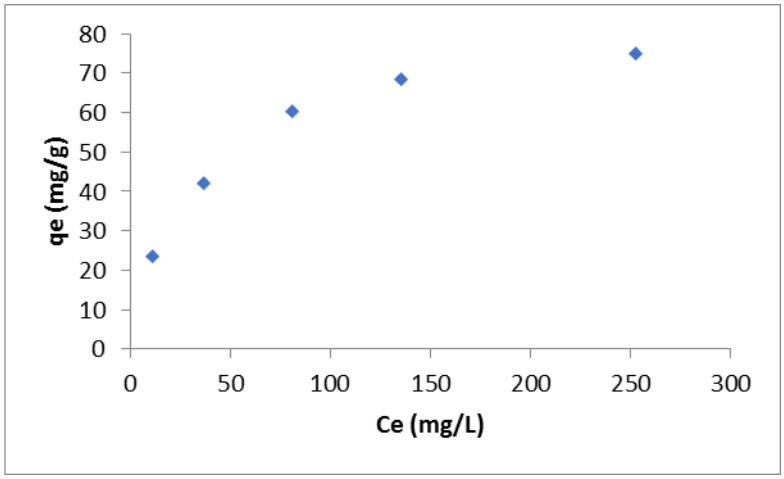
Sıcaklık (K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)
293,15	9,62	0,057	-7,37
303,15			-7,94
313,15			-8,51

ΔH'nin pozitif değerde olması, adsorpsiyon prosesinin endotermik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. ΔS°'nin pozitif değeri, Zn(II) iyonunun uzaklaştırma işlemi sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde rastgeleliği göstermektedir. ΔG° için negatif değerler, sürecin uygulanabilir ve kendiliğinden olduğu anlamına gelmektedir. 293,15 K'den 313,15 K'e yükselen sıcaklıkla ΔG°'nin azalması, afinitenin daha yüksek sıcaklıkta güçlendirilebileceği anlamına gelmektedir (Özkahraman ve Özbaş 2020).

4.2.6 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermleri, adsorbat konsantrasyonu ile sabit sıcaklıkta adsorban yüzeyinde adsorblanan miktar arasındaki spesifik ilişkiyi ifade etmektedir. Şekil 4.14 25°C sıcaklıkta, pH: 6, temas süresi: 10 h iken beş farklı başlangıç metal

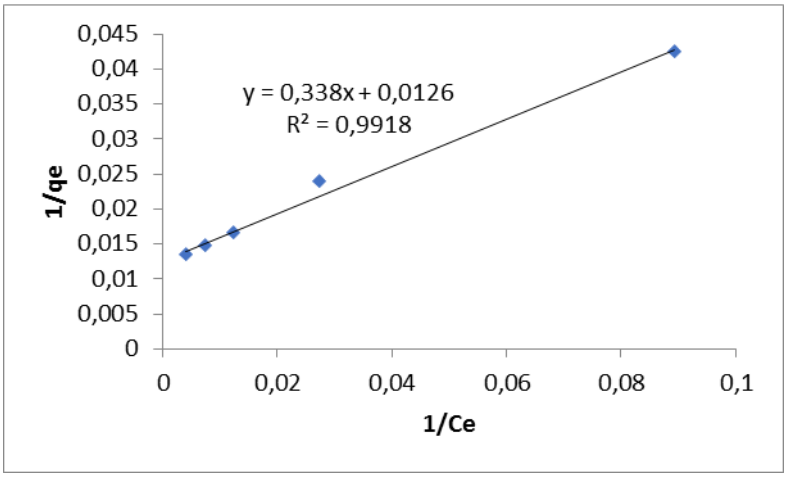
konsantrasyonunda (100-500 ppm), çözeltilerdeki denge Zn(II) iyon konsantrasyonlarının (C_e) bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen Zn(II) miktarlarını (q_e) göstermektedir. Açıkça görüldüğü gibi q_e değerleri başlangıçtaki Zn(II) iyon konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde artma eğilimindedir.



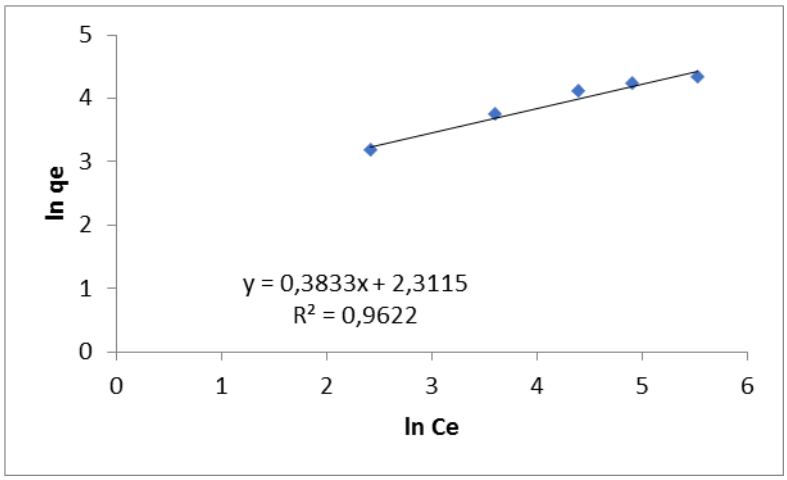
Şekil 4.14 C_e ve q_e arasındaki ilişki

Bölüm 1.4.3'te belirtildiği gibi Langmuir ve Freundlich modelleri genellikle denge izotermlerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu modellere ait grafikler Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sunulmuştur, ayrıca, bu modellerle ilgili sabitler ve elde edilen R^2 değerleri Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, başlangıç konsantrasyonu 500 ppm iken 25°C sıcaklıkta R_L'nin 0 - 1 aralığında olan bir değere sahip olması ve yüksek R^2 değeri Langmuir denkleminin deneysel verilere daha iyi uyduğunu söylemektedir.

Langmuir izoterminin varsayımı, tek tabakalı adsorbat maddeler tarafından adsorbanın doygunluğu olduğunda dengeye ulaşılması gerçeğine dayanmaktadır. Freundlich izotermi ise adsorbanın sahip olduğu heterojen bir yüzey olduğu varsayımına dayanmakta olup, bağlanma yerleri benzer değildir. Bu durumda, CS-GG üzerine Zn(II) adsorpsiyonu prosesinin tek tabakalı olup, adsorpsiyonun adsorban içindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleştiği varsayılmaktadır.



Şekil 4.15 Zn(II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği



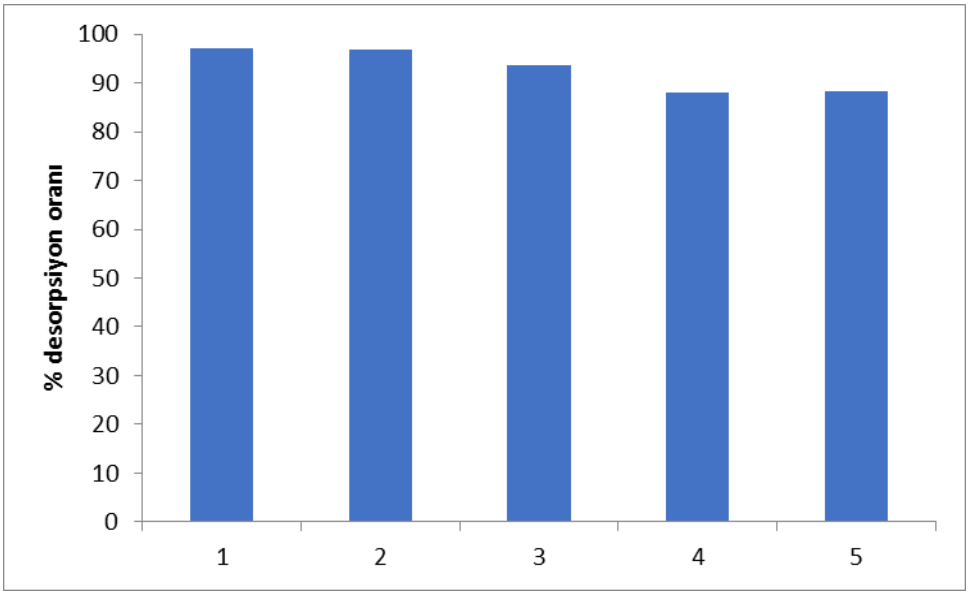
Şekil 4.16 Zn(II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.1 Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir				Freundlich		
b (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R_L	R^2	K_F ((mg/g).(L/mg)$^{1/n}$)	1/n	R^2
0,037	79,36	0,051	0,9918	10,09	0,3833	0,9622

4.2.7 Desorpsiyon ve rejenerasyon

Bir adsorbanın iyi desorpsiyon performansına sahip olması ve rejenerasyonu, pratik uygulamalar için önemli bir parametredir. Bölüm 3.4'te anlatıldığı gibi desorpsiyon çalışmaları için 1 g Zn(II) adsorblamış kompleks adsorban 25°C'de 1 M HCl çözeltisi ile 4 saat boyunca 100 rpm hızda karıştırılmıştır. Desorpsiyon sonrası aynı adsorban örneği kurutularak 5 kez tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sayesinde kompleks adsorbanının rejenerasyonu değerlendirilmiştir. Şekil 4.17'den görüldüğü gibi, adsorbanın % desorpsiyon oranı birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci desorpsiyon işlemleri için sırasıyla 97,0, 96,9, 93,7, 88,2 ve 88,2 olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorbanın Zn(II) adsorpsiyon kapasitesinin, tekrarlanan her adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimi için önemli bir kayıp göstermediği de gözlenmiştir. Adsorbanın birinci ve beşinci adsorpsiyon sonrası kapasitesinde yaklaşık olarak % 11 civarında bir kayıp gözlenmiştir. Bu nedenle, kompleks adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir azalma olmadan yeniden kullanılabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.17 Adsorbana ait desorpsiyon oranları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan çalışmada, CS ve GG ile oluşturulan kompleks adsorban taneciklerinin FT-IR, SEM-EDX ve BET analizleri sonucu başarılı bir şekilde hazırlandığı ortaya konmuştur. Elde edilen bu adsorbanın Zn(II) adsorpsiyonu için en uygun pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. Deney koşulları; sıcaklık: 25°C, pH:b6, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu: 200 ppm, adsorban miktarı: 0,15 g ve adsorpsiyon süresi: 10 h olarak uygulandığında adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık olarak 42,05 mg/g bulunmuştur. Kinetik çalışmalar deney sonuçlarının yalancı ikinci dereceden kinetik model, izoterm çalışmaları ise denge adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Yapılan termodinamik çalışmalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik karakterli bir proses olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kompleks adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde ciddi bir azalma olmadan en az beş kere kullanılabileceği de tespit edilmiştir. Bu çalışma ile hazırlanan polielektrolit kompleks adsorbanın Zn(II)'yi atık sulardan adsorpsiyon ile giderilebileceği ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

Alvarez-Lorenzo, C., Blanco-Fernandez, B., Puga, A. M. and Concheiro, A. 2013 Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery. Adv. Drug Deliv. Rev., 65: 1148-1171.

Aranaz, I., Alcantara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Caballero, A. H. and Acosta, N. 2021. Chitosan: An overview of its properties and applications. Polymers, 13: 3256.

Argin-Soysal, S., Kofinas, P. and Lo, Y. M. 2009. Effect of complexation conditions on xanthan-chitosan polyelectrolyte complex gels. Food Hydrocoll., 23: 202-209.

Atangana, E. 2019. Adsorption of Zn(II) and Pb(II) ions from aqueous solution using chitosan cross-linked formaldehyde adsorbent to protect the environment. J. Polym. Environ., 27: 2281-2291.

Benettayeb, A., Guibal, E., Bhatnagar, A., Morsli, A. and Kessas, R. 2021. Effective removal of nickel(ii) and zinc(ii) in mono-compound and binary systems from aqueous solutions by application of alginate-based materials. Int. J. Environ. Anal. Chem., DOI: 10.1080/03067319.2021.1887164.

Bhattarai, N., Gunn, J. J. and Zhang, M. 2010. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. Adv. Drug Deliv. Rev., 62: 83–99.

Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G. nad Gupta, V. K. 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. Ecotox. Environ. Safe., 148- 702-712.

Cardoso, V. M. O., Cury, B. S. F., Evangelista, R. C. and Gremiao, M. P. D. 2017. Development and characterization of cross-linked gellan gum and retrograded starch blend hydrogels for drug delivery applications. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 65: 317-333.

Chen, A.-H., Liu, S.-C., Chen, C.-Y., Chen, C.-Y. 2008. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. J. Hazard. Mater., 154: 184-191.

Costa, M. P. M., Mello Ferreira, I. L., Macedo Cruz, M. T. 2016. New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay. Carbohydr. Polym., 146: 123-130.

Das, D. and Pal, S. 2015. Modified biopolymer-dextrin based crosslinked hydrogels: application in controlled drug delivery. RSC Adv., 5: 25014-25050.

Ding, P., Huang, K., Li, G., Liu, Y. and Zeng, W. 2006. Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives. Inter. J. Biol. Macromol., 39: 222-227.

Emik, S. 2014. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions. React. Funct. Polym., 75: 63-74.

Esfahani, A. R., Zhang, Z., Sip, Y. Y. L., Zhai, L. and Sadmani, A. H. M. A. 2020. Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats. J. Water Process. Eng., 37: 101438.

Etrych, T., Leclercq, L., Boustta, M. and Vert, M. 2005. Polyelectrolyte complex formation and stability when mixing polyanions and polycations in salted media: A model study related to the case of body fluids. Eur. J. Pharm. Sci., 2: 281–288.

Freundlich, H. M. F. 1906. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem., 57: 385-471.

Fu, F. and Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J. Environ. Manage., 92: 407-418.

Godiya, C. B., Cheng, X., Deng, G., Li, D. and Lu, X. 2019. Silk fibroin/polyethylenimine functional hydrogel for metal ion adsorption and upcycling utilization. J. Environ. Chem. Eng., 7: 102806.

Gürkan, E. H., İlyas, B. and Tibet, Y. 2022. Adsorption of Cu(II) ve Zn(II) ions by alginate-based composites: Full factorial design approach. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures, DOI: 10.1080/1536383X.2021.2021891.

Hamman, J. H. 2010. Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems. Mar. Drugs, 8: 1305-1322.

Haripriyan, U., Gopinath, K. P. and Arun, J. 2022. Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review. Mater. Lett., 312: 131670.

Heydari, S. 2021. Development of aspartame functionalized magnetic polymer nanocomposites for the zinc (II) removal from aqueous solution. Iran. J. Sci. Technol. Trans. Sci., 45: 1311–1318.

Ho, Y.S., and McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., 34(5): 451-465.

Il'ina, A. V. and Varlamov, V. P. 2005. Chitosan-based polyelectrolyte complexes: A review. Appl. Biochem. Microbiol., 41: 5–11.

Jana, S., Banerjee, A. and Gandhi, A. 2014. Preparation and characterization of chitosan based polyelectrolyte complex as a carrier of aceclofenac. J. Pharm. Sci. Technol., 6: 105-121.

Kalaiselvi, G., Maheswari, P., Balasubramanian, S. and Mohan, D. 2013. Synthesis, characterization of polyelectrolyte and performance evaluation of polyelectrolyte incorporated polysulfone ultrafiltration membrane for metal ion removal. Desalination, 325: 65-75.

Kazemi, E., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H. and Ranjbar, M. 2017. Synthesis, characterization, and application of a Zn (II)-imprinted polymer grafted on graphene oxide/magnetic chitosan nanocomposite for selective extraction of zinc ions from different food samples. Food Chem., 237: 921-928.

Komoto, D., Furuike, T. and Tamura, H. 2019. Preparation of polyelectrolyte complex gel of sodium alginate with chitosan using basic solution of chitosan. Inter. J. Biol. Macromol., 126: 54-59.

Kong, Q., Guo, C., Cheng, F., Ji, Q., Li, Y. And Xia, Y. 2010. Batch studies of zinc(ii) ion adsorption onto alginic acid fibres. Adsorp. Sci. Technol., 28:4.

Kou, S. G., Peters, L. M. and Mucalo, M. R. 2021. Chitosan: A review of sources and preparation methods. Int. J. Biol. Macromol., 169: 85-94.

Kramarenko, E. Y., Khokhlov, A. R. and Reineker, P. 2006. Stoichiometric polyelectrolyte complexes of ionic block copolymers and oppositely charged polyions. J. Chem. Phys., 125: 1–8.

Lagergren, S. K. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. Vetenskapsakad. Handingarl, 24: 1-39.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40(9): 1361-1403.

Milosavljević, N. B., Ristić, M. Đ., Perić-Grujić, A. A., Filipović, J. M., Štrbac, S. B., Rakočević, Z. L. and Kalagasidis Krušić, M. T. 2011. Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid. J. Hazard. Mater., 192: 846–854.

Mirzaei, B., Ramazani, S. A., Shafiee, M. and Danaei, M. 2013. Studies on glutaraldehyde crosslinked chitosan hydrogel properties for drug delivery systems. Int. J .Polym. Mater. Polym. Biomater., 62: 605-611.

Modrogan, C., Pandele, A. M., Bobirica, C., Dobrota, D., Dancila, A. M., Garleanu, G., Orbulet, O. D., Borda, C., Garleanu, D. and Orbeci, C. 2020. Synthesis, characterization and sorption capacity examination for a novel hydrogel composite based on gellan gum and graphene oxide (GG/GO). Polymers, 12: 1182.

Moura, M. R., Rubira, A. F. and Muniz, E.C. 2008. Semi-IPN hydrogels based on alginate-Ca^{2+} network and PNIPAAm: hydrophilic, morphological and mechanical properties. Polímeros, 18: 132-137.

Nadeem, U. and Datta, M. 2014. Adsorption studies of zinc(ii) ions on biopolymer composite beads of alginate-fly ash. Eur. Chem. Bull., 3: 682-691.

Nagireddi, S., Katiyar, V. and Uppaluri, R. 2017. Pd(II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. Int. J. Biolog. Macromol., 94: 72-84.

Nastaj, J., Przewlocka, A. and Rajkowska-Mysliwiec, M. 2016. Biosrption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. Pol. J. Chem. Technol., 18: 81-87.

Özkahraman, B., Özbaş, Z. 2020. Removal of Al(III) ions using gellan gum-acrylic acid double network hydrogel. J. Polym. Environ., 28: 689–698.

Pal, P., Pal, A., Nakashima, K. and Yadav, B. K. 2021. Applications of chitosan in environmental remediation: A review. Chemosphere, 266: 128934.

Paluszkiewicz, C., Stodolak, E., Hasika, M. and Blazewicz, M. 2011. FT-IR study of montmorillonite–chitosan nanocomposite materials, Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc., 79: 784-788.

Park, J. H., Saravanakumar, G., Kim, K. and Kwon, I. C. 2010. Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives. Adv. Drug Deliv. Rev., 62: 28–41.

Qiu, B., Xu, X., Deng, R., Xia, G., Shang, X. and Zhou, P. 2019. Construction of chitosan/ZnO nanocomposite film by in situ precipitation. Int. J. Biol. Macromol., 122: 82-87.

Ruiz, M., Sastre, A. M. and Guibal, E. 2000. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. React. Funct. Polym., 45: 155-173.

Singh, A., Thakur, S., Singh, N., Kaur, S. and Jain, S. K. 2021. Novel gellan gum-based in situ nanovesicle formulation of Docetaxel for its localized delivery using depot formation. AAPS PharmSciTech., 22: 165.

Sun, S. and Wang, A. 2006. Adsorption properties and mechanism of cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Zn(II) as template ion. React. Funct. Polym., 66: 819-826.

Verma, A. and Pandit, J. K. 2012. Comparative evaluation of Ca++ and Zn++ cross-linked gellan gum based floating beads. Arch. Des. Sci., 65: 75-84.

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H., Zeng, G., Liu, Y., Wang, X., Lin, N. and Qi, Y. 2013. Adsorption characteristics and behaviours of graphene oxide for Zn(II) removal from aqueous solution. Appl. Surf. Sci., 279: 432-440.

Zhan, W., Xu, C., Qian, G., Huang, G., Tang, X. and Lin, B. 2018. Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) from aqueous single and binary metal solutions by regenerated cellulose and sodium alginate chemically modified with polyethyleneimine. RSC Adv., 8: 18723-18733.

Zhang, H., Tong, Z., Wei, T. and Tang, Y. 2011. Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. Desalination, 276: 103-108.

Zhang, W., Yun, M., Yu, Z., Chen, D. and Li, X. 2019. A novel Cu(II) ion-imprinted alginate-chitosan complex adsorbent for selective separation of Cu(II) from aqueous solution. Poly. Bull., 76: 1861-1876.

Zia, K. M., Tabasum, S., Khan, M. F., Akram, N., Akhter, N., Noreen, A. and Zuber, M. 2018. Recent trends on gellan gum blends with natural and synthetic polymers: A review. Int. J. Biol. Macromol., 109: 1068-1087.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Nazife DOĞAN

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2019-Halen
Lisans	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü	2009-2014

Akademik Aktiviteler

1.