ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cr(VI) İYONLARININ ATIK SULARDAN SODYUM ALJİNAT ESASLI POLİMERLER VASITASIYLA UZAKLAŞTIRILMASI

Fahissa OSMAN ABDİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2022

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fahissa OSMAN ABDİ tarafından hazırlanan **"Cr(VI) İyonlarının Atık Sulardan Sodyum Aljinat Esaslı Polimerler Vasıtasıyla Uzaklaştırılması"** adlı tez çalışması 16/05/2022 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

Jüri Üyeleri **:**

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

Üye **:** Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN
Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Hitit 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 "**Cr(VI) İyonlarının Atık Sulardan Sodyum Aljinat Esaslı Polimerler Vasıtasıyla 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 (16/05/2022).

Fahissa OSMAN ABDİ

Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF080120B29 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Cr(VI) İYONLARININ ATIK SULARDAN SODYUM ALJİNAT ESASLI POLİMERLER VASITASIYLA UZAKLAŞTIRILMASI

Fahissa OSMAN ABDİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ

Metal kaplama, çelik imalatı, boya ve pigment üretimi, ahşap işleme ve deri tabaklama gibi endüstrilerden gelen proses atıkları, deşarj limitlerini aşan konsantrasyonlarda ağır metaller içermektedir. Bu ağır metallerin kolayca uzaklaştırılabilmesi için kullanılan adsorpsiyon yöntemi, basit çalışması, ağır metal iyonlarının geri kazanılabilirliği, adsorbanların geri dönüştürülebilirliği ve özellikle düşük konsantrasyonlu ağır metaller içeren atık suların arıtılmasındaki etkinliği nedeniyle son yıllarda odak noktası haline gelmiştir. Mevcut çalışmada, çapraz bağlı sodyum aljinat tanecikleri (CRSA), glisidil metakrilat (GMA) ile aşılandıktan sonra etilendiamin (EDA) varlığında modifiye edilmiş ve elde edilen ürünün Cr(VI) adsorpsiyonundaki etkinliği incelenmiştir.

Çalışmada, öncelikle yüksek aşı etkinliği için aşılama reaksiyonu parametrelerinin farklandırılması sonucu % 42 aşı etkinliğine sahip olan CRSA-aşı-PGMA kopolimeri EDA varlığında modifiye edilerek elde edilen ürünlerin FTIR ve SEM analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, düşük pH'ta gerçekleştirilen denemelerde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Başlatıcı konsantrasyonu 100 ppm, adsorban miktarı 20 mg, pH 2, temas süresi 8 saat ve reaksiyon sıcaklığı 25°C'de adsorpsiyon kapasitesi 238,45 mg/g bulunmuştur. Kinetik adsorpsiyon sabitlerini belirlemek için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmış ve yalancı ikinci dereceden modelin daha uyumlu olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerde, adsorpsiyon dengesine ait deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, Cr(VI) adsorplamış polimerin de FTIR ve SEM analizleri de yapılmıştır.

2022, 50 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Sodyum aljinat, Aşı kopolimer, Cr(VI) adsorpsiyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REMOVAL OF Cr(VI) IONS FROM WASTEWATER BY SODIUM ALGINATE-BASED POLYMERS

Fahissa OSMAN ABDI

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

Advisor: Asst. Prof. Dr. Zehra ÖZBAŞ

Process wastes from industries such as metal plating, steelmaking, paint and pigment production, woodworking and leather tanning contain heavy metals in concentrations exceeding discharge limits. The adsorption method, which is used for the easy removal of these heavy metals, has become a focus in recent years due to its simple operation, the recyclability of heavy metal ions, the recyclability of adsorbents, and its effectiveness in the treatment of wastewater containing especially low concentrations of heavy metals. In the present study, cross-linked sodium alginate beads (CRSA) were modified in the presence of ethylenediamine (EDA) after grafting with glycidyl methacrylate (GMA) and the efficiency of the obtained product in Cr(VI) adsorption was investigated.

In the study, as a result of differentiation of grafting reaction parameters for high graft efficacy, the CRSA-g-PGMA copolymer, which has 42% graft efficiency, was modified in the presence of EDA, and the characterization of the obtained products was carried out by FTIR and SEM analyzes. In the adsorption studies performed with the synthesized product, higher adsorption capacity was obtained at low pH. The adsorption capacity was 238.45 mg/g at the initiator concentration of 100 ppm, the adsorbent amount of 20 mg, the pH of 2, the contact time of 8 hours, and the reaction temperature at 25°C. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to determine the kinetic adsorption constants, and the pseudo-second-order model was found to be more suitable. Experimental data of adsorption equilibrium were evaluated with Langmuir and Freundlich isotherms in experiments carried out at different temperatures. The obtained results showed that the Langmuir isotherm model is more suitable. In addition, FTIR and SEM analyzes of Cr(VI) adsorbed polymer were also performed.

2022, 50 pages

Keywords: Sodium alginate, Graft copolymer, Cr(VI) adsorption

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Cr(VI) iyonlarının atık sulardan sodyum aljinat esaslı polimerler vasıtasıyla uzaklaştırılması” adlı bu çalışma 2021-2022 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne “Yüksek Lisans Tezi” olarak sunulmuştur.

Öncelikle bu işi bitirebilme gücünü ve sıhhatini veren Allah'a şükrediyorum. Yüksek lisans çalışmam boyunca ve tez yazım aşamasında bilgi ve deneyimiyle bana destek olan tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zehra ÖZBAŞ’a teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, yüksek lisans öğrenimim süresince beni destekleyen The Djibouti Center for Studies and Research (CERD)’a teşekkür ederim.

Fahissa OSMAN ABDİ
Çankırı, Mayıs 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 Aşı Kopolimerizasyonu **1**
1.1.1 Aşı kopolimerizasyonu yöntemleri **1**
1.1.2 Aşı kopolimerizasyonu sentezi **2**
1.2 Biyopolimerler **4**
1.2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması **4**
1.2.2 Polisakkaritler **5**
1.3 Glisidil Metakrilat **8**
1.4 Krom **9**
1.4.1 Genel bilgiler **9**
1.4.2 Kromun insan sağlığı üzerine etkileri **11**
1.4.3 Kromun çevresel konsantrasyonları **12**
1.4.4 Krom giderimi **12**
1.5 Adsorpsiyon **13**
1.5.1 Adsorpsiyon kapasitesi **14**
1.5.2 Adsorpsiyon kinetiği **15**
1.5.3 Adsorpsiyon izotermi **16**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **19**
3. MATERYAL VE METOT **25**
3.1 Materyal **25**
3.2 Metod **25**
3.2.1 Amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş adsorban malzemenin sentezi **25**

3.2.2 Çapraz bağlı SA (CRSA) taneciklerinin hazırlanması 25
3.2.3 Aşı kopolimerlerin (CRSA-aşı-PGMA) hazırlanması 26
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları 28
3.4 Adsorpsiyon Denemeleri 29
3.4.1 Cr(VI)'nın kolorimetrik tayini 29
3.4.2 Adsorpsiyon parametreleri 29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 31
4.1 Aşı Etkinliği (%) 31
4.2 FTIR Analizi 32
4.3 SEM Analizi 33
4.4 Adsorpsiyon Denemeleri 35
4.4.1 pH'ın etkisi 35
4.4.2 Adsorban miktarının etkisi 36
4.4.3 Temas süresinin etkisi 37
4.4.4 Adsorpsiyon kinetiği 38
4.4.5 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi 40
4.4.6 Adsorpsiyon izotermi 41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 43
KAYNAKLAR 44
ÖZGEÇMİŞ 50

SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
b	Langmuir sabiti (L/mg)
°C	Santigrat derece
C_0	Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Çözeltinin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L)
$CaCl_2$	Kalsiyum klorür
CAN	Seryum amonyum nitrat
DMF	Dimetilformamid
EDA	Etilen diamin
g	Gram
GE	Aşı etkinliği
GMA	Glisidil metakrilat
K	Termodinamik sıcaklık (Kelvin)
K_F	Freundlich sabiti (mg/g•(mg/L)^n)
mL	Mililitre
M	Molarite
nm	Nanometre
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
ppm	Milyonda bir kısım
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
R^2	Korelasyon katsayısı
rpm	Devir/Dakika
q_e	Adsorpsiyon kapasitesi
SA	Sodyum aljinat
t	Süre
T	Sıcaklık

KISALTMALAR DİZİNİ

CRSA	Çapraz bağlı sodyum aljinat
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-görünür alan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Aşı kopolimerizasyonu yöntemleri: a) yüzeye aşılama (grafting-onto), b) yüzeyden aşılama (grafting-from), c) yüzey boyunca aşılama (grafting-through) (Uchida 2013) 2
Şekil 1.2 Sodyum aljinatın dizilişi (a) homojen g blokları, (b) homojen m blokları, (c) heterojen mg blokları (Fu *et al.* 2011) 6
Şekil 1.3 Kalsiyum aljinat jeli için "yumurta-kafes" modelinin gösterimi (Fu *et al.* 2011) 7
Şekil 1.4 Kroma ait eh-ph diyagramı (Sueker 2006) 11
Şekil 1.5 Adsorpsiyon prosesine ait temel terimler (Worch 2012) 14
Şekil 1.6 Adsorpsiyon kütle transferi adımları (Wang and Guo 2020) 15
Şekil 3.1 CRSA oluşumuna ait reaksiyon 26
Şekil 3.2 Aşı kopolimer oluşumuna ait reaksiyon 27
Şekil 3.3 Aşı kopolimerin modifikasyonuna (SG4-A) ait reaksiyon 28
Şekil 4.1 CRSA, SG4 aşı kopolimeri ile Cr(VI) adsorplamamış ve adsorplamış SG4-A ürünlerine ait FTIR spektrumları 33
Şekil 4.2 CRSA, SG4 aşı kopolimeri ile Cr(VI) adsorplamamış ve adsorplamış SG4-A ürünlerine ait SEM görüntüleri 34
Şekil 4.3 pH'ın etkisi 36
Şekil 4.4 Adsorban miktarının etkisi 37
Şekil 4.5 Temas süresinin etkisi 38
Şekil 4.6 Yalancı birinci dereceden kinetik modele ait grafik 39
Şekil 4.7 Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait grafik 40
Şekil 4.8 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi 41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Aşı kopolimerlerin sentezinde kullanılan girdi miktarları ve reaksiyon süreleri 27
Çizelge 4.1 Kopolimerlere ait aşı etkinliği yüzdesi (% GE) değerleri..... 32
Çizelge 4.2 Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere ait parametreler 39
Çizelge 4.3 SG4-A üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerin parametreleri..... 41
Çizelge 4.4 Karboksil ve amin gruplarına sahip adsorbanlar ile yapılan denemeler sonucu elde edilen Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ve uygun izoterm-kinetik modeller 42

1. GİRİŞ

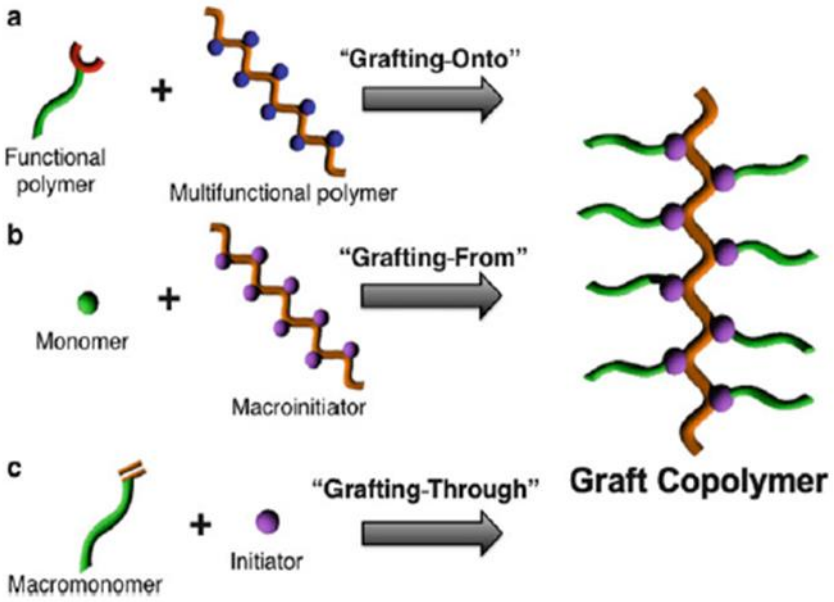
1.1 Aşı Kopolimerizasyonu

Yinelenen birimlerin iki veya daha fazla farklı monomerden oluştuğu polimere kopolimer adı verilmektedir. Relatif aktivitelerine bağlı olarak monomerlerin birbirine bağlanma sırası farklılık göstermektedir. Kopolimerler rastgele, alternatif, blok ve aşı kopolimerler olarak sınıflandırılmaktadır. İlk üç tip kopolimer, monomerlerin sıralanmasına göre farklılık göstermektedir. Rastgele kopolimer durumunda, monomer birimleri rastgele düzenlenmektedir, alternatif kopolimer durumunda ise monomerler sıralı bir formda bulunmaktadır. Blok kopolimer, zincir sonlarında farklı monomer segmentlerinin birbirine bağlanması ile oluşmaktadır. Aşı kopolimeri; bir omurga görevi gören önceden oluşturulmuş bir polimere, farklı noktalarından polimer zincirlerinin bağlandığı yapılardır. Bu nedenle, aşı kopolimeri, yanal kovalent olarak bağlanmış yan zincirlere sahip bir polimer omurgadan oluşmaktadır. Yan zincirler tek bir monomerden veya ikili karışımdan oluşabilmektedir. Tek monomer içeren aşı kopolimerizasyonu genellikle tek bir adımda meydana gelirken, vinil monomerlerinin varlığında ikili karışımların aşı kopolimerizasyonu, monomerlerin aynı anda veya sırayla eklenmesiyle meydana gelmektedir (Kalia and Sabaa 2013).

1.1.1 Aşı kopolimerizasyonu yöntemleri

Aşı kopolimerlerinin sentezi için omurga üzerinde fonksiyonel grupların bulunması gerekmektedir. Aşı kopolimerizasyonu; yüzeye aşılama (grafting-onto), yüzeyden aşılama (grafting-from) ve yüzey boyunca aşılama (grafting-through) olmak üzere üç yöntemle gerçekleşmektedir (Şekil 1.1). Yüzeye aşılama yöntemi, yan zincir polimerlerinin bir omurga polimerine bağlandığı polimer-polimer birleştirme reaksiyonuna dayanmaktadır. Yüzeyden aşılama yöntemi, yüzeye bağlanan bir makrobaşlatıcı ile yüzeyde polimerizasyonun başlaması sayesinde aşı kopolimerinin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Yüzey boyunca aşılama yöntemi ise uç kısmında polimerize edilebilir bir gruba sahip olan makromonomerlerin homo- veya

kopolimerizasyonu ile açıklanmaktadır, polimerin uç kısmına polimerize olabilen bir fonksiyonel grubun eklenmesiyle çeşitli makromonomerler sentezlenebilmektedir (Uchida 2013).



Şekil 1.1 Aşı kopolimerizasyonu yöntemleri: a) yüzeye aşılama (grafting-onto), b) yüzeyden aşılama (grafting-from), c) yüzey boyunca aşılama (grafting-through) (Uchida 2013)

1.1.2 Aşı kopolimerizasyonu sentezi

Aşı kopolimerizasyonunun sentezinin arkasında yatan temel ilke, omurgada serbest radikaller veya bir fonksiyonel grup şeklinde aktif alanların üretilmesidir. Monomerlerin aktif bölgeler üzerinde polimerizasyonu, aşı kopolimerizasyonu ile sonuçlanmaktadır. Önceden var olan polimerik omurga üzerinde aktif bir bölgenin oluşturulması, aşı kopolimerlerinin sentezine yönelik çoğu yöntemin ortak özelliğidir. Aktif bölge, bir iyonik polimerizasyona veya bir yoğunlaştırma işlemine dahil olabilen bir serbest radikal veya kimyasal bir grup olabilmektedir. Bu aktive edilmiş omurga polimeri üzerinde uygun bir monomerin polimerizasyonu, bir aşı kopolimerinin oluşumuna yol açmaktadır (Kalia and Sabaa 2013).

1.Kimyasal yöntem: Aşı kopolimerizasyonunun kimyasal yöntemi, omurgada aktif bölgeler oluşturmak için başlatıcı görevi gören kimyasalların kullanılmasını içermektedir. Kimyasal aşılama için Lewis asitleri, güçlü bazlar ve metal karboniller gibi çeşitli redoks başlatıcı sistemler kullanılmaktadır. Vinil monomerlerin polimerik omurgalara aşılanması, dibenzoil peroksit, azobis (izobütironitril) (AIBN), seryum amonyum nitrat, potasyum persülfat, potasyum permanganat ve Fenton reaktifi gibi bir dizi serbest radikal başlatıcı ve redoks sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca istenen özelliklerin omurgaya dahil edilmesi için yeni redoks sistemleri de geliştirmektedir. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), hareketsiz zincirler üzerinde serbest radikal bölgeleri oluşturmak için kullanılan modern bir yöntemdir. Bu yöntemde, halojen atomları içeren bir başlatıcı ve bir geçiş metali, ligand ile metal kompleksi oluşturmakta ve bu kompleks ile aktif radikal oluşumu sağlanmasıyla yapıya monomerler dahil olarak polimerizasyon gerçekleştirilmektedir (Kalia and Sabaa 2013).

2.Radyasyonla başlatılan aşılama yöntemi: Bu yöntemle aşı kopolimerizasyonu, aşılanmış zincirlerin sayısı ve uzunluğu üzerinde yüksek derecede kontrole olanak sağlamaktadır. Uygun doz ve oran seçimi önemli parametrelerdir. Elektromanyetik radyasyonlar omurgadan geçtiğinde, reaksiyon için aktif alanların oluşmasına neden olmaktadır. Radyasyon tekniği, kontaminasyondan arınmış olduğu için ürünün saflığının korunmasını da sağlamaktadır. Kullanılan radyasyonun nüfuz etme gücüne bağlı olarak farklı omurga derinliklerinde reaksiyon yapılması mümkün olmaktadır. Ayrıca, oluşan polimerin moleküler ağırlığı, radyasyonla başlatılan aşılama durumunda ayarlanabilmektedir (Kalia and Sabaa 2013).

3. Enzimatik aşılama yöntemi: Enzimatik aşılamada, enzim, polimer omurgasına kimyasal aşılamayı başlatan bir başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Enzimatik modifikasyon, daha hafif reaksiyon koşulları ve omurgada tahribatsız dönüşüm ile sonuçlanan oldukça spesifik yüzey modifikasyonu gerekliliği nedeniyle dikkat çekmektedir (Kalia and Sabaa 2013).

4. Plazma-başlatıcılı aşılama yöntemi: Polimerlerin plazma polimerizasyon tekniği ile yüzey modifikasyonu oldukça ilgi görmektedir. Yavaş deşarj yoluyla elde edilen plazma koşulları, iyonlaştırıcı radyasyonla aynı olasılıkları sunmaktadır. Plazmalardaki ana süreçler elektron kaynaklı uyarma, iyonizasyon ve ayrışmadır. Bu nedenle, plazmadan gelen hızlandırılmış elektronlar, aşı kopolimerizasyonunu başlatmak için makromoleküler radikaller oluşturan polimerik yapıdaki kimyasal bağların bölünmesini indüklemek için yeterli enerjiye sahiptirler (Kalia and Sabaa 2013).

1.2 Biyopolimerler

Biyopolimerler; bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilen doğal polimerler olarak tanımlanmaktadır. Fosil yakıtlardan elde edilen polimerlere kıyasla, biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilirlik, toksik olmama ve biyo-uyumluluk gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır ve bu da biyopolimerleri tıp, farmakoloji ve ambalaj, kozmetik, adsorban, elektronik, tarım, su arıtma, giyim kumaşları, plastik ve biyosensörler dahil olmak üzere farklı endüstrilerde çok çeşitli uygulamalar için mükemmel adaylar yapmaktadır (Sivakanthan *et al.* 2020).

1.2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması

Biyopolimerler, doğal ve sentetik esaslı olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Bu gruplar da kendi aralarında ikiye ayrılmaktadır.

Doğal polimerlerden elde edilenler: 1. Biyokütle-tarımsal kaynaklı olanlar: Bu grup polisakkarit kaynaklı olanlar (nişasta, selüloz, pektin, guar gam, karagenan, aljinat, kitin, kitosan, hyaluranik asit, jellan, dekstran, pullulan) ve protein kaynaklı olanlar (kolajen, jelatin, keratin, ipek, gluten, soya proteini, zein, kazein) şeklinde ikiye ayrılmaktadır. 2. Mikroorganizma kaynaklı olanlar: Polihidroksi alkanoatlar (polihidroksibütirat, polihidroksibütirat-ko-valerat).

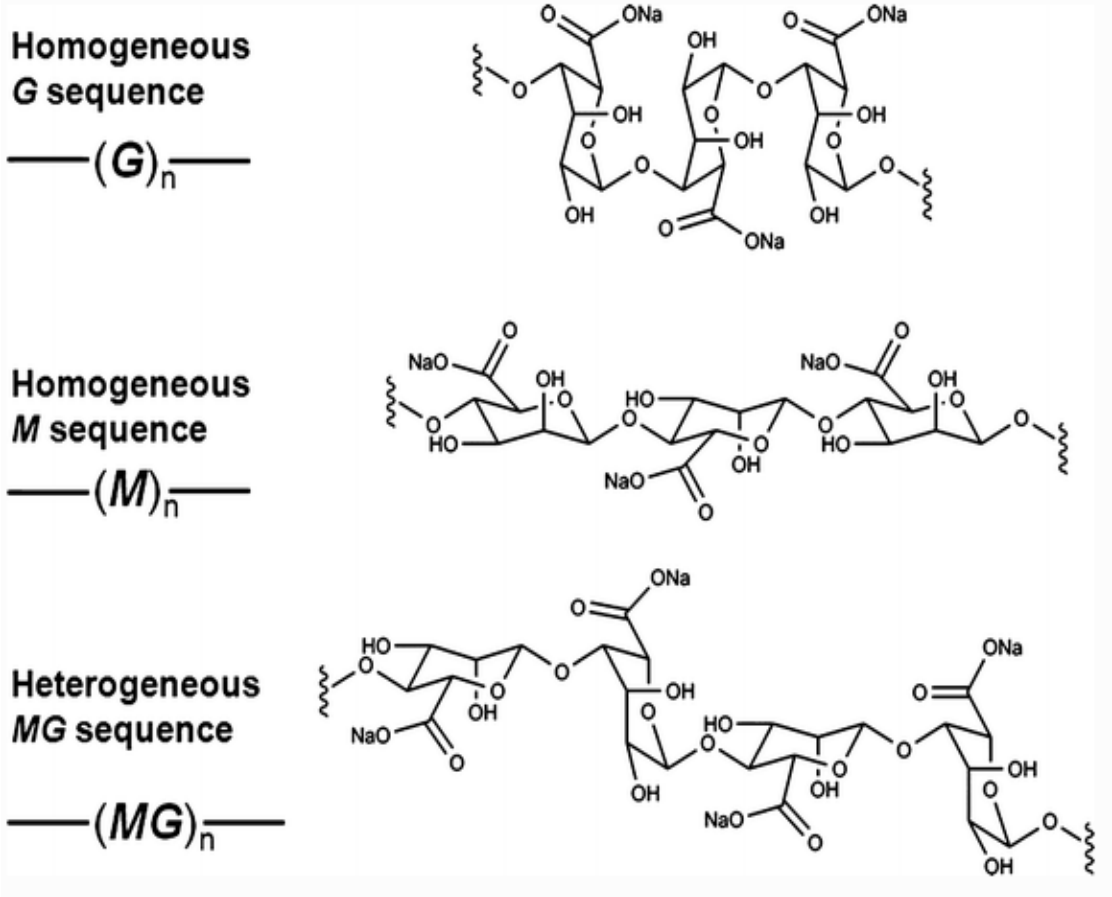
Sentetik polimerlerden elde edilenler: 1. Biyo-türevler monomerlerden hazırlanan polimerler (poli (laktik asit), poli (glikolik asit), poli (laktik-ko-glikolik asit)). 2. Petrokimyasal prosesler ile hazırlanan polimerler (polikaprolakton, poliüretan, poliesteramid) (Gurunathan *et al.* 2015).

1.2.2 Polisakkaritler

Polisakkaritler, farklı dallanma derecelerine sahip olan ve tekrarlanan birimlerin birbirlerine glikozit bağları ile bağlandığı polimerik karbonhidrat yapılardır. Polisakkaritlerin genel formülü $C_x(H_2O)_y$ olup, burada y genellikle 200 ile 2500 arasında değişmektedir. Polisakkaritler, fonksiyonel özellikleri ve çevre dostu özellikleri ile benzersiz birleşimine sahip biyo esaslı malzemelerdir. Ayrıca; toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir özelliklere sahip malzemelerdir (Kalia and Sabaa 2013, Di Donato *et al.* 2019). Polar fonksiyonel grupların varlığı, yüksek moleküler ağırlık ve nispeten sert omurga, polisakkaritlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkileyen temel özelliklerdir. Polisakkaritler kısa bir süre boyunca yaklaşık 200°C'ye kadar olan sıcaklıklarda nispeten stabildir. Zincirlerarası yüksek yapışma kuvvetleri nedeniyle, yüksek erime ve yumuşama sıcaklıklarına sahiptirler. Sert omurgası yapılarını kırılgan hale getirmekte ve yüksek derecede kristallik derecesine sahip oldukları için suda ve temel organik çözücülerde çözünmemektedirler (Kalia and Sabaa 2013). Kimyasal bileşimlerinin ve yapılarının çeşitliliği nedeniyle polisakkaritler; doku mühendisliği, gıda, gıda ambalajı, biyoplastik üretimi, ağır metal giderimi gibi farklı uygulama alanlarına sahiptirler (Na *et al.* 2020, Di Donato *et al.* 2019). Deniz yosunu, ilginç fiziksel özelliklere sahip önemli bir doğal polisakkarit kaynağı olup, özellikle, Phaeophyceae ailesine ait olan kahverengi yosunların hücrelerarası duvarları, çoğunlukla en yaygın polisakkaritlerden biri olan sodyum aljinattan oluşmaktadır (Di Donato *et al.* 2019).

Sodyum aljinat (SA)

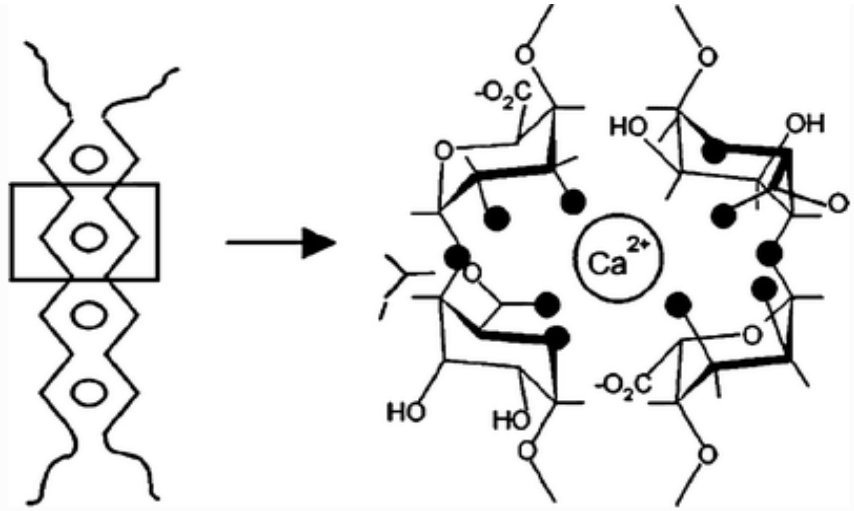
Aljinat biyo-uyumlu, toksik olmayan, immünojenik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen hidrofilik ve lineer bir biyopolimerdir. Aljinat, D-mannuronik asit (M blok) ve L-guluronik asit (G blok) ünitelerinden oluşan anyonik bir kopolimer olarak nitelendirilmekte olup; farklı oranlardaki G ve M blokları homojen veya heterojen sıralı olarak düzenli veya düzenli olmayan şekilde organize olmuşlardır (Shirwaiker *et al.* 2014; Fu *et al.* 2011). Oluşan bu homojen ve heterojen yapılar Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1.2 Sodyum aljinatın dizilişi (a) homojen G blokları, (b) homojen M blokları, (c) heterojen MG blokları (Fu *et al.* 2011)

Mannuronik asit, β(1→4) bağını oluşturduğu için M blok segmentleri doğrusal ve esnek bir konformasyon göstermektedir; Guluronik asit ise aksine, karboksil gruplarının etrafına sterik bir engel oluşturmayı sağlayan α(1→4) bağına neden

olmaktadır. Bu nedenle, G blok segmentleri, moleküler zincirlerin belirgin olan sertliğinden sorumlu rijit yapısal konformasyonlar sağlamaktadır (Yang *et al.* 2011). Sodyum aljinat, kalsiyum gibi iki değerlikli katyonlar ile hafif koşullar altında jel oluşturma kabiliyetinden dolayı bir jelleştirici ajan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sodyum aljinatın kalsiyum katyonları (Ca^{+2}) ile iyonotropik jelleşmesi, kalsiyum katyonlarının, aljinat moleküler zincirlerinin G bloklarının eşleştirilmesiyle oluşturulan boşluklardaki guluronik asit monomeri ile etkileşime girdiği yumurta-kafes (egg-box) modeli ile ifade edilmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Kalsiyum aljinat jeli için "yumurta-kafes" modelinin gösterimi (Fu *et al.* 2011)

1.2.2.1.1 Sodyum aljinatın modifikasyonu

Aljinat, polimer zincir omurgası boyunca dağılmış bol miktarda serbest hidroksil ve karboksil gruplarına sahiptir ve bu nedenle, nötral polisakkaritlerin aksine, ana bileşiklere kıyasla özellikleri değiştirmek için modifiye edilebilen iki tip fonksiyonel gruba sahiptir. Aljinatın hidroksil gruplarının modifikasyonu için kullanılan yöntemler arasında kopolimerizasyon, oksidasyon, indirgeyici aminasyon, sülfasyon ve siklodekstrin birimleri ile birleştirilmesi yer almaktadır. Karboksil gruplarının modifikasyonu için kullanılan yöntemler ise esterleştirme, Ugi reaksiyonunun kullanımı ve amidasyondur (Yang *et al.* 2011).

Sen ve diğerleri (2010) akrilamid ve SA esaslı çeşitli aşı kopolimerlerinin mikrodalga ışıması yoluyla sentezini gerçekleştirmişlerdir. Deney sonuçlarına göre, daha yüksek aşılama yüzdesine ve moleküler ağırlığa sahip kopolimerin, diğer aşılanmış kopolimer ve SA'a kıyasla kömür süspansiyonunda daha iyi bir flokülant olduğu görülmüştür (Sen *et al.* 2010).

Sand ve diğerleri (2010) potasyum peroksidifosfat/tiyoüre redoks sistemi kullanarak SA-aşı-vinil sülfonik asit kopolimerini hazırlamışlardır. Sentezlenen aşı kopolimerinin, aljinata kıyasla şişme, metal iyonu alımı, flokülant ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliklerine direnç açısından daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Sand *et al.* 2010).

Sand ve diğerleri (2016) farklı koşullarda hazırladıkları SA-aşı-poliakrilamid polimerlerinin şişme, flokülasyon, metal iyonu adsorpsiyonu ve biyolojik bozunmaya karşı davranışlarını incelemişlerdir. Artan aşı yüzdesi ile aşılanan monomerin fonksiyonel gruplarının yapıya dahil olmasıyla birlikte, metal iyonları için adsorpsiyon bölgelerinin de artış göstermesi sonucu adsorpsiyon kapasitesinin arttığı raporlanmıştır (Sand *et al.* 2016).

1.3 Glisidil Metakrilat

Metakrilik asit ve 2,3-epoksi-propanol esteri olan glisidil metakrilat (GMA), herhangi bir ara bağlayıcı olmadan biyoaktif moleküller ile kararlı kovalent bağlar oluşturmak için amino grupları ve hidroksil grupları ile reaksiyona girebilen reaktif bir epoksi grubu taşımaktadır. Bu nedenle aşı polimerizasyonu için önemli bir monomer olup, bu monomerle elde edilen ürünler uzun depolama süreleri boyunca stabildir ve hidrolize nispeten dirençlidir. GMA'nın epoksi grupları, yüzeyin hidroksil, amin, tiol veya fosforik asit grupları ile fonksiyonelleştirilmesini sağlayabilmektedir (Kartal *et al.* 2009, Nava-Ortiz *et al.* 2009). Ayrıca, poli (glisidil metakrilat) (pGMA), iyi mekanik mukavemeti, asit ve alkali direnci, gözenekli yapısı ve yan zincirde yüksek reaktif epoksi gruplarına sahip diğer vinil bazlı polimerlerden daha ucuz olması nedeniyle modifikasyon reaksiyonlarında en çok çalışılan polimer matrislerinden biridir. Amin

ile fonksiyonelleştirilmiş pGMA esaslı reçineleri hazırlamak için, etilendiamin (EDA), dietilen triamin (DETA), trietilen tetraamin (TETA) ve tetraetilen pentaamin (TEPA) gibi poliaminler kullanılmaktadır (Emik 2014, Özbaş 2018).

1.4 Krom

1.4.1 Genel bilgiler

Madencilik, metal kaplama, elektrik üretimi, elektronik cihaz üretimi ve deri endüstrisinden gelen proses atıkları, deşarj limitlerini aşan konsantrasyonlarda ağır metaller içerebilmektedir. Bu atıklar, krom, kadmiyum, kurşun, cıva, nikel ve bakır gibi toksik ağır metaller içermektedir. Ağır metaller özel veya gelişmiş işlemler uygulanmadan kolayca uzaklaştırılamazlar (Owlad *et al*. 2009).

Krom (Cr), yer kabuğunda yaygın olarak dağılmış çelik-gri metalik bir elementtir. Krom, çeşitli ürün ve kimyasal işlemlerde kullanılan önemli bir endüstriyel metaldir. Çoğu endüstride krom, sızıntı, yetersiz depolama veya uygun olmayan imha uygulamaları nedeniyle çevreye yayılmaktadır. Krom atığının kaynakları arasında metal kaplama, çelik imalatı, boya ve pigment üretimi, ahşap işleme, deri tabaklama, krom madenciliği ve öğütme yer almaktadır. Kromat ayrıca kömür yakan enerji santrallerinden çıkan atık akımlarının önemli bir bileşenidir (Sharma *et al.* 2008).

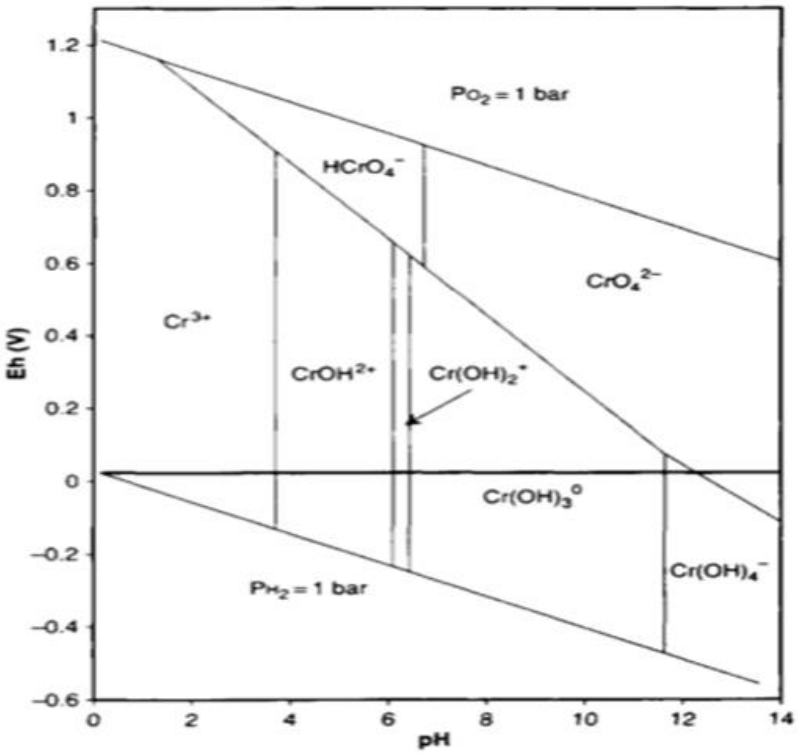
Tarihçesi

1797'de Fransız kimyager Nicholas-Louis Vauquelin, kromun ayrı ve farklı bir element olduğunu keşfetmiştir. Bu elementin oksidini, krokoid (kurşun kromat-$PbCrO_4$) olarak bilinen bir Sibirya mineralinden izole etmiştir. 1798'de Vauquelin, kromik oksidi (Cr_2O_3) odun kömürü ile ısıtmak suretiyle kimyasal bir indirgeme sonucu metalik Cr'yi başarıyla izole etmiştir (Guertin *et al.* 2005).

Kromun kimyasal yapısı

Krom, atom numarası 24 ve atom ağırlığı 52 olan, karmaşık bir kimyasal yapıya sahip geçiş metalidir. +6 ile -2 arasında değişen oksidasyon durumlarında bulunmasına rağmen, su ortamında yalnızca altı değerlikli Cr(VI) ve üç değerlikli Cr(III) ile karşılaşılmaktadır. Cr(III) ve Cr(VI) içeren bileşiklerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH'a, oksitleyici veya indirgeyici bileşiklerin varlığına, redoks reaksiyonlarının kinetiğine, Cr(III) komplekslerinin veya çözünmez Cr(III) tuzlarının oluşumuna ve toplam krom konsantrasyonu bağlıdır (Sharma *et al.* 2008). Hemen hemen tüm doğal olarak bulunan Cr +3 değerlikli iken, +6 değerlikli Cr çoğunlukla endüstriyel kökenlidir (Pechova and Pavlata 2007).

Belirli indirgeme-oksidasyon (redoks) potansiyeli (Eh) ve pH aralıkları içindeki denge oksidasyon durumları ve kimyasal formları Eh-pH diyagramları ile açıklanmaktadır (Sueker 2006) Şekil 1.4'te sulu çözeltideki kroma ait Eh-pH diyagramı verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, altı değerlikli krom ($HCrO_4^-$ ve CrO_4^{-2}) genellikle oksidatif (yüksek Eh) ve/veya yüksek pH koşullarında ve üç değerlikli krom (Cr^{+3}, $CrOH^{+2}$, $Cr(OH)^{+2}$, $Cr(OH)_3^0$ ve $Cr(OH)^{-4}$) ise daha düşük pH'ta çoğu Eh koşulunda ve genellikle daha indirgeyici koşullarda daha yüksek pH'ta stabildir. Ayrıca, krom hem Cr(VI) hem de Cr(III) formunda pH'a bağlı olarak atmosferik oksijen varlığında termodinamik olarak stabil olabilmektedir (Sueker 2006).



Şekil 1.4 Kroma ait Eh-pH diyagramı (Sueker 2006)

1.4.2 Kromun insan sağlığı üzerine etkileri

Kromun toksisitesi kimyasal çeşitliliğine bağlıdır ve kimyasal maruziyete kalındığında insan sağlığını etkilemektedir. Cr(VI), Cr(III)'ten çok daha fazla çözünür, çevrede hareketlidir ve mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için çok daha toksiktir (mutajenik ve kanserojen). Cr(VI), hücre duvarına kolaylıkla nüfuz edebilir ve zararlı etkisini hücrenin kendisinde gösterebilir, aynı zamanda çeşitli kanser hastalıklarının kaynağıdır. En yüksek kirletici seviyenin üzerindeki kısa süreli maruz kalma seviyelerinde, Cr(VI) cilt ve mide tahrişine veya ülsere neden olmaktadır. En yüksek kirletici maddenin üzerindeki seviyelerde uzun süreli maruz kalma, büyük dozlarda dermatite, karaciğerde hasara, böbrek dolaşımına, sinir dokusu hasarına ve ölüme neden olmaktadır. Bunun aksine, Cr(III) nispeten düşük toksisiteye sahiptir ve orta derecede alkali ile hafif asidik koşullar altında hareketsizdir. Cr(III), besin açısından gerekli bir elementtir, toksik değildir ve zayıf şekilde emilir. Cr(III), sağlığı korumak ve insan vücudunda glikoz, kolesterol ve yağın normal metabolizmasının

sürdürülmesine yardımcı olmak için mikro besin maddesi olarak temel bir unsurdur. Eksikliği, glikoz intoleransına, glikoz kullanamama ve diğer metabolik bozukluklara neden olmaktadır. Günlük krom gereksinimi 0,5-2 µg adsorbe edilebilir Cr(III) civarında olup, yalnızca yüksek konsantrasyonda zehirlidir (Sharma *et al.* 2008, Owlad *et al.* 2009).

1.4.3 Kromun çevresel konsantrasyonları

Krom, havada, suda, toprakta ve gıdada bulunabilen, doğal olarak oluşan bir ağır metaldir. Toksisitesinden dolayı ekolojik, beslenme ve çevresel nedenlerle önemli bir çevresel kirletici olarak kabul edilmektedir (Mishra and Bharagava 2016). Kuzey kutbu ve Antartika gibi uzak bölgelerde havadaki krom konsantrasyonu 0,005-2,6 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Sanayileşmemiş bölgede ölçülen konsantrasyonun 10 ng/m^3'ün üzerinde olması nadir iken kentsel bölgelerdeki konsantrasyon yerel bölgelere göre 2-4 kat daha yüksek ölçülmüştür. Yiyeceklerdeki krom miktarı küçük 0,0005-1,3 µg/g arasındadır. Et, balık, deniz yiyecekleri, bazı sebze ve meyvelerde yüksek konsantrasyonda (> 0,1 µg/g) krom bulunmasına rağmen, toplam krom seviyesi taze yiyeceklerde oldukça düşüktür (0,02-0,05 µg/kg). Yağmur sularındaki ortalama toplam krom içeriği yaklaşık olarak 0,2-küçük 1 µg/L ve deniz sularındaki toplam krom içeriği 0,04-0,5 µg/L olup, genel olarak yeraltı suyundaki toplam krom konsantrasyonu düşüktür (< 1 µg/L) (World Health Organization 2020). Çoğu ülke tarafından içme suyu için izin verilen en yüksek toplam krom miktarı 50 µg/L olarak belirlenmiştir (Zhang and Tian 2020).

1.4.4 Krom giderimi

Endüstriyel atık sulardan kromun giderilmesi için mevcut arıtma yöntemleri beş ana gruba ayrılmaktadır:

(i) Koagülasyon – çöktürme – filtreleme

(ii) Adsorpsiyon

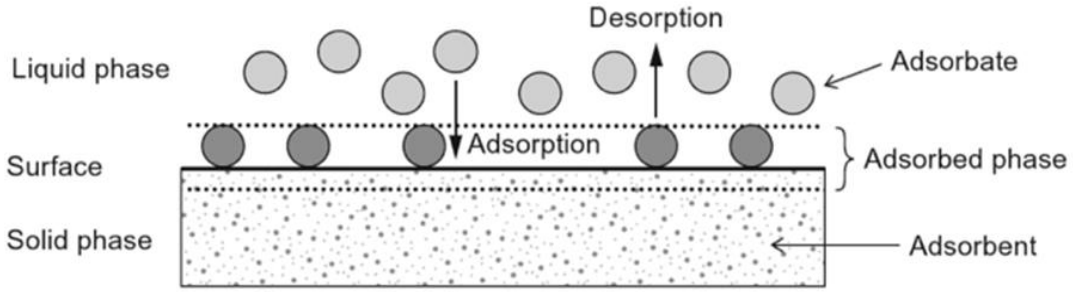
(iii) İyon değişimi

(iv) Membran teknolojisi ve elektrodiyaliz
(v) Biyolojik uzaklaştırma

Bu yöntemlerin çoğu, yüksek konsantrasyonlarda kromun uzaklaştırılması için uygundur. (Atık) sudan krom uzaklaştırmanın geleneksel yöntemleri, özellikle kromun geri kazanımı ve yeniden kullanımını amaçlamaktadır. Ancak yer altı suyu ortamlarında krom konsantrasyon seviyeleri çok daha düşüktür; bu nedenle amaç, bunları içme suyu kalite standartları ve yönergelerinde belirtilen düzeyin altına getirmektir (Sharma *et al.* 2008). Yukarıda sıralanan yöntemler arasında, adsorpsiyon yöntemi, basit çalışması, ağır metal iyonlarının geri kazanılabilirliği, adsorbanların geri dönüştürülebilirliği ve özellikle düşük konsantrasyonlu ağır metaller (<50 mg/L) içeren atık suların arıtılmasındaki etkinliği nedeniyle son yıllarda odak noktası haline gelmiştir (Zhang and Tian 2020).

1.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon sıvı fazlardan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan bir faz transfer prosesidir. En genel tanımı ile adsorpsiyon, bir sıvının veya bir katının yüzeyindeki bir sıvı fazın kimyasal türlerinin zenginleşmesi olarak tanımlanır. Su arıtmada, adsorpsiyonun, çok sayıda çözünen madde için etkili bir uzaklaştırma işlemi olduğu kanıtlanmıştır. Burada, moleküller veya iyonlar sulu çözeltiden, katı yüzeylere adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmaktadır. Adsorpsiyon teorisinde bazı temel terimler kullanılmaktadır (Şekil 1.5). Adsorpsiyon için yüzey sağlayan katı malzeme adsorban (adsorbent), adsorbe edilecek türler ise adsorbat (adsorbate) olarak adlandırılır. Sıvı fazın özellikleri (konsantrasyon, sıcaklık, pH vb.) değiştirilerek adsorbe edilen türler yüzeyden serbest bırakılabilir ve tekrar sıvı faza aktarılabilir. Bu ters proses, desorpsiyon olarak adlandırılır (Worch 2012).



Şekil 1.5 Adsorpsiyon prosesine ait temel terimler (Worch 2012)

Katı için çözünenin afinitesi bağlamında üç tip adsorpsiyon mümkündür. Afinite ağırlıklı olarak, (i) çözünen maddenin adsorbana elektriksel olarak çekilmesi (iyon değişim adsorpsiyonu), (ii) van der Walas etkileşimi (fiziksel adsorpsiyon-tersinir) veya (iii) kimyasal reaksiyon (kimyasal adsorpsiyon-tersinmez) ile gerçekleşmektedir (Weber 1974). Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler arasında; pH, sıcaklık, adsorbanın yüzey alanı ve tanecik boyutu, adsorbatın iyonizasyon derecesi, çözünen maddenin adsorban için afinitesi, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu sıralanabilir (Al-Anber 2011).

1.5.1 Adsorpsiyon kapasitesi

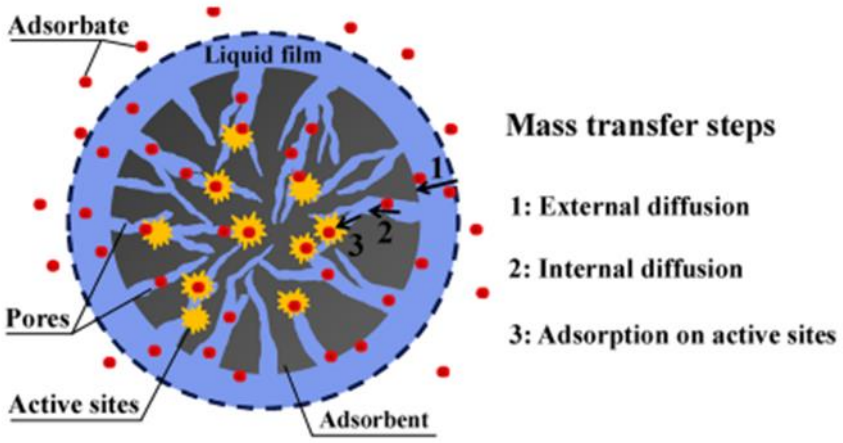
Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, belirli bir sıcaklık için adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen substrat miktarı (kütle veya hacim) olarak tanımlanır ve adsorbat ile (moleküllerin boyutu, suda çözünürlük vb.) adsorban için (spesifik yüzey, yapı ve partikül tipi, bileşen, vb.) çok sayıda parametrenin hesaba katılmasını gerekmektedir. Adsorban materyalin denge anındaki metal iyonu adsorpsiyon kapasitesi olarak ifade edilen qe (mg/g) aşağıdaki Eşitlik (1.1) ile matematiksel olarak ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \qquad (1.1)$$

Burada; V: çözelti hacmi (L), C_0 ve C_e: çözeltinin başlangıç ve denge anındaki konsantrasyonu (mg/L) ve m ise adsorban miktarıdır.

1.5.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetik çalışması, adsorpsiyon hızı, kullanılan adsorbanın performansı ve kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için çok önemlidir. Adsorpsiyon kütle transferi kinetiği, Şekil 1.6'da gösterildiği gibi üç adımdan oluşmaktadır. Birinci adım, dış difüzyon (external diffusion) dur. Bu adımda, adsorbat adsorban etrafındaki sıvı film boyunca aktarılır. Yığın çözelti ile adsorbanın yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkı, dış difüzyonun itici kuvvetidir. İkinci adım, iç difüzyon (internal diffusion) dur. İç difüzyon, adsorbatın adsorbanın gözeneklerine difüzyonunu tanımlamaktadır. Üçüncü adım ise adsorbanın aktif bölgelerinde adsorbatın adsorpsiyonu adımıdır (Wang and Guo 2020).



Şekil 1.6 Adsorpsiyon kütle transferi adımları (Wang and Guo 2020)

Adsorpsiyon kinetik çalışmaları, adsorpsiyon işleminin mekanizması hakkında bilgiler sunmaktadır. Kinetik adsorpsiyon sabitlerini bulmak için birçok kinetik model geliştirilmiştir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model

1898 yılında Lagergren tarafından ilk kez sunulan modele ait lineerize Eşitlik (1.2) aşağıda verilmiştir (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = ln\, q_e - k_1 t \qquad (1.2)$$

Burada; q_e, q_t: denge anında ve t anında adsorplanan metal iyonu kapasitesi (mg/g), k_1: yalancı birinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabitini (1/dak) ifade etmektedir. Eğer adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyarsa, $\ln(q_e\text{-}q_t)$ ile t (süre) arasında çizilen doğru lineer olmalıdır. Bu doğrunu eğimi k_1 değerini, kesim noktası ise ln q_e değerini verecektir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Ho tarafından geliştirilen bu modele ait lineerize Eşitlik (1.3) aşağıda verilmiştir (Ho and McKay 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (1.3)$$

Burada; q_e, q_t: denge anında ve t anında adsorplanan metal iyonu kapasitesi (mg/g), k_2: yalancı ikinci dereceden adsorpsiyona ait hız sabitini (g/mg.dak) ifade etmektedir. Eğer adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyarsa, t/q_t ile t arasında çizilen doğru lineer olmalıdır. Bu doğrunun eğimi $1/q_e$ değerini, kesim noktası ise $1/k_2.q_e^2$ değerini verecektir.

1.5.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorban üzerine adsorbe edilen adsorbat miktarı ile belirli bir pH ve sıcaklık için denge anında sıvıdaki çözünmüş adsorbat konsantrasyonu arasındaki ilişki olarak

tanımlanan adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon sürecinin doğru bir şekilde anlaşılması için gereken en önemli bilgi parçasıdır (Emik 2014). Denge adsorpsiyon verileri en çok Langmuir ve Freundlich izotermleri ile analiz edilmektedir.

Langmuir izoterm modeli

Langmuir adsorpsiyon modeli, adsorban yüzeyinde adsorbat moleküllerinin doymuş bir tek tabakasına karşılık gelen en yüksek sınırlayıcı alımın mevcut olduğu varsayımına dayanmaktadır. Bu modelde, tüm adsorpsiyon bölgeleri aynı sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahiptir, adsorpsiyon tek bir tabakada gerçekleşmektedir ve her bölge yalnızca bir molekülü bağlayabilmektedir. Langmuir eşitliği (1.4) aşağıda verilmektedir.

$$C_e/q_e = \frac{1}{b.q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.4)$$

Burada; b: Langmuir sabiti (L/mg) ve q_{max}: adsorbanın tek tabaka kapasitesini (mg/g) ifade etmektedir. Eğer adsorpsiyon denge değerleri Langmuir izoterm modeline uyarsa C_e/q_e ile C_e arasında çizilen lineer doğrunun eğimi $1/q_{max}$ değerini, kesim noktası ise $1/(b.q_{max})$ değerini verecektir. Adsorpsiyon işleminin verimliliği, boyutsuz denge parametresi R_L $(=1/(1+b.C_0))$ ile tahmin edilebilmektedir. Burada; C_0 en yüksek başlangıç metal iyonu konsantrasyonudur. R_L değeri 0 ile 1 aralığında ise adsorpsiyonun, elverişli adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir (Langmuir 1918, Fierro *et al.* 2008, Emik 2014).

Freundlich izoterm modeli

Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyde çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğini ve adsorbe edilen miktarın aşağıdaki Denklem (1.5)'e göre konsantrasyonla arttığını varsaymaktadır:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Burada; K_F (mg/g·(mg/L)^n) : Freundlich sabiti, n : adsorpsiyon bölgelerinin enerjik heterojenliğini temsil eden deneysel bir parametreyi (boyutsuz) ifade etmektedir. Eğer adsorpsiyon denge değerleri Freundlich izoterm modeline uyarsa ln q_e ile ln C_e arasında çizilen lineer doğrunun eğimi 1/n değerini, kesim noktası ise ln K_F değerini verecektir. 1/n değeri 0 ile 1 aralığında ise adsorpsiyonun, elverişli adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir (Freundlich 1906, Fierro *et al.* 2008, Emik 2014).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde, sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonunu uzaklaştırmak için fonksiyonelleştirilmiş polimerlerden oluşan adsorbanların incelendiği çalışmalar yapılmış ve farklı oranlarda adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bu çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Bayramoğlu ve Arıca (2005) farklı deneysel koşullar altında sulu çözeltilerden kromat anyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak poli(GMA-ko-MMA) tanecikleri ve EDA ile aşılanmış bu taneciklerin (poli(GMA-ko-MMA)-EDA) performansını karşılaştırmışlardır. Kromat anyonunun adsorpsiyonu poli (GMA-ko-MMA) tanecikleri için pH'a duyarlı değil iken, poli (GMA-ko-MMA)-EDA tanecikleri asidik pH'ta yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. pH:2 ve 25°C'de 120 dakika sonunda adsorpsiyon kapasitesi poli (GMA-ko-MMA) tanecikleri için 0,044 mmol/g iken aynı koşullarda poli (GMA-ko-MMA)-EDA tanecikleri için 0,441 mmol/g bulunmuştur. Langmuir-Freundlich izoterm modelin deneysel verilerle uyumlu olduğu, kinetik verilerin ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ile doğrulandığı raporda sunulmuştur. Fonksiyonelleştirilmiş adsorbanın 0,1 M NaOH ile muamelesi sonucunda tekrar kullanılabilirliği ve rejenerasyon yüzdesinin de yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Nastasovic ve diğerleri (2009) makroporoz yapıdaki poli (GMA-ko-EGDMA) örneklerini süspansiyon kopolimerizasyonu ile hazırladıktan sonra EDA ve DETA ile fonksiyonelleştirmişlerdir. Amino-fonksiyonel poli(GMA-ko-EGDMA)'ın yarışmalı olmayan şartlarda Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde pH:1,8'de çok kısa sürede adsorpsiyonun büyük bir bölümünün gerçekleştiği ve 30 dakika sonunda adsorpsiyon kapasitesinin poli(GMA-ko-EGDMA)-EDA için 2,11 mmol/g ve poli(GMA-ko-EGDMA)-DETA için 1,37 mmol/g olduğu belirlenmiştir. Poli(GMA-ko-EGDMA)-DETA adsorbanı ile Cu(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan yarışmalı koşullarda dengeye gelme süreleri tek iyon çözeltili ortamlarına göre daha uzun iken, Cr(VI) ve Cu(II) için adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla, 1 mmol/g ve 0,5 mmol/g civarında gözlenmiştir. Çok komponentli sistemler incelendiğinde; Cu(II),

Co(II), Cd(II) ve Ni(II) çözeltisindeki toplam adsorpsiyon miktarı 2,22 mmol/g iken Cr(VI), Cu(II), Cd(II) ve Co(II) çözeltisi için toplam adsorpsiyon miktarı 1,07 mmol/g bulunmuştur. Bu durum, yarışmalı ortamlarda pH ve ortamda bulunan diğer metallerin adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda etkilediği sonucuna bağlanmıştır.

Yong-Gang ve diğerleri (2010) EDA ile fonksiyonelleştirilmiş bir dizi manyetik polimer hazırlamışlardır. İlk adımda, Fe_3O_4 manyetik partikülleri oleik asit ile kaplanmış, ardından metil metakrilat (MMA), divinilbenzen (DVB) ve GMA karışımı süspansiyon polimerizasyonu ile manyetik partiküller üzerine kopolimerize edilmişlerdir. EDA ile muamele yapılan son adımda ise amino grupları ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik polimerler elde edilmiştir. Cr(VI) iyonunun atık sulardan uzaklaştırılması için yapılan çalışmada optimum pH:2,5 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir model ile uyumlu olduğu ve yapıdaki GMA miktarının artmasıyla yapıya daha çok amino grubunun girmesinden dolayı adsorpsiyon kapasitesinin 32,15 mg/g'dan 61,35 mg/g'a yükseldiği belirlenmiştir. Dengeye ulaşma süresinin 60 dakika olduğu ve kinetik verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu da rapor edilmiştir.

Arslan (2010) poli(etilen tereftalat),PET lifleri benzoil peroksit başlatıcısı varlığında GMA ile aşıladıktan sonra 1,6-diaminoheksanı (HMDA) kovalent olarak bu yapıya bağlayarak fonksiyonelleştirmiş ve elde ettiği bu lifi sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarında kullanmıştır. Fonksiyonelleştirilmemiş lif Cr(VI) adsorpsiyonu için aktif değilken, HMDA ile fonksiyonelleştirilmiş lif pH: 3 ve 60 dakika sonunda, başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L iken 88mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip çıkmıştır. Desorpsiyonun ise 1 M KOH ile 10 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştiği raporlanmıştır.

Hu ve diğerleri (2011) EDA ile modifiye edilmiş çapraz bağlı manyetik kitosan reçinesi (EMCMCR) kullanarak Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını ve davranışını araştırmışlardır. Düşük pH (2) ve düşük sıcaklık (293 K) Cr(VI) adsorpsiyonu için etkili parametreler olarak verilmiştir, bu koşullarda adsorpsiyon kapasitesi 51,813 mg/g bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi oldukça hızlı olup, denge değerine 6-10

dakika içinde ulaşıldığı rapor edilmiştir. İzoterm çalışmaları sonucu, prosesin Langmuir ve Temkin modelleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu ve partikül içi difüzyonun film difüzyonu ile açıklanabileceği yorumu yapılmıştır. Termodinamik çalışmalar, kendiliğinden olan ve ekzotermik bir adsorpsiyon prosesini göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının esas olark metal katyonları ve EMCMCR arasındaki iyonik etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimleri içerdiğini ifade etmişlerdir. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesinde büyük bir düşüşe neden olmadan tekrar tekrar kullanılabileceğini de belirtilmiştir.

Maksin ve diğerleri (2012) ağırlıkça % 40 ve 20 oranında epoksi grubu içeren iki makroporoz ve ağırlıkça % 40 epoksi grubu içeren poroz olmayan poli(GMA-ko-etilen glikol dimetakrilat) örneğini süspansiyon kopolimerizasyonu ile hazırlamış ve sonrasında dietilen triamin (DETA) ile fonksiyonelleştirmişlerdir. Cr(VI) adsorpsiyonu için 25-70°C arasında yapılan kinetik çalışmalar, sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermiştir. Ayrıca, Elovich modeli ana adsorpsiyon kontrol mekanizmasının kemisorpsiyon olduğunu, partikül içi difüzyon model ise por difüzyonunun tek hız kontrol adımı olmadığını, Bangham modeli ise prosesin difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu, tek tabakalı en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH: 1,8 ve 25°C'de poroz örnekler için 132 mg/g ve 143 mg/g iken, poroz olmayan örnekler için 25,6 mg/g olduğu raporlanmıştır. Poroz örnek için adsorpsiyon prosesi kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik bir proses olarak ifade edilmiştir. Maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesi 70°C'de 198 mg/g bulunmuştur.

Sun ve diğerleri (2014) Cr(VI) uzaklaştırılmasında kullanılabilecek amino-fonksiyonelleştirilmiş manyetik selüloz nanokompozitler hazırlamışlardır. İlk olarak, selüloz kaplı manyetik silika nanokompozitleri hazırlamış ve ardından GMA aşıladıktan sonra EDA ile modifiye etmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 25°C ve pH: 2'de 171,5 mg/g bulunmuş ve adsorpsiyonun 10 dakika gibi kısa bir sürede dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Deneysel veriler Langmuir model ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu bulunmuştur. Termodinamik çalışmalar

prosesin ekzotermik ve kendiliğinden bir süreç olduğunu göstermiştir. 0,1 mol/L NaOH ile etkili bir desorpsiyon sağlandığı ve kompozit malzemenin tekrar kullanılabilirliği raporlanmıştır.

Avila ve diğerleri (2014) amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş poliakrilonitril (PAN) nanofiberler ile sulu çözeltiden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Öncelikle elekrospinning tekniği ile PAN nanofiberler hazırlanmış, ardından basit ve ucuz bir yüzey işleme prosesi uygulayarak fiberleri amino grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Sulu bir çözeltiden Cr(VI) iyonunun uzaklaştırılmasında ilk önce çözelti pH'ının etkisi incelenmiş ve optimum pH değerinin 2 olduğu görülmüştür. Kinetik çalışmaları denge değerine 90 dakika sonunda ulaşıldığını ve sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler Langmuir izoterm modeli ile tanımlanmış ve maksimu adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 138 mg/g bulunmuştur. Fonksiyonelleştirilmiş PAN fiberlerinin yüksek desorpsiyon etkinliği sonuçları nedeniyle tekrar kullanılabilirliği de önerilmiştir.

Wang ve diğerleri (2015) fonksiyonel monomer olarak kullanılan GMA'ın Fe_3O_4 nanopartikülleri varlığında dispersiyon polimerizasyonu ile manyetik polimerik mikroküreler (MPMs) hazırlamışlardır. Polimerizasyon sonrasında hazırlanan bu manyetik polimer mikroküreleri EDA ile modifiye etmişler (EDA-MPMs) ve adsorban olarak performansını incelemişlerdir. Çalışmada optimum pH değeri 2 olarak değerlendirilmiş, adsorpsiyon prosesi yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm model ile uyumlu bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L, sıcaklık 25°C ve pH: 2 iken, MPMs için dengeye ulaşma süresi 180 dak ve adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 20 mg/g iken, EDA-MPMs için dengeye ulaşma süresi 120 dak ve adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 71 mg/g olarak hesaplanmıştır. Maksimum Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi EDA-MPMs için 298 K'de 236,9 mg/g bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon kendiliğinden olan ve ekzotermik bir proses olarak belirtilmiştir. Üç kere gerçekleştirilen adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucunda kapasitenin %90 üzerinde kaldığı ve dolayısıyla tekrar kullanım potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir.

Yu ve diğerleri (2016) radyasyonla başlatılan selüloz mikroküreleri üzerine vinilbenzil klorürün (VBC) aşılanmasının ardından EDA ile fonksiyonelleştirilmiş adsorbanlar sentezlemişlerdir. Cr (VI)'nın bu adsorban vasıtasıyla adsorpsiyon davranışı yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmuştur. Fonksiyonelleştirilmiş kürelerin adsorpsiyon kapasitesi, pH: 4,68'de Langmuir izotermine göre 129 mg/g bulunmuş ve bu miktar 50°C için 142 mg/g'a yükselmiştir. Adsorpsiyon için en optimum pH yaklaşık olarak 3, 08 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, atık sudaki ortak iyonların (Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cl^-, NO_3^-) Cr (VI)'nın giderilmesi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı, adsorbanın 2 mol/L NaCl çözeltisi ile kolayca rejenere edilebildiği ve 5 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonunda Cr (VI) giderimi performansının % 80 civarında olduğu da raporlanmıştır.

Xia ve diğerleri (2018) dialdehit küspe selüloz (DABC) üzerine amino-son gruplu çok dallanmış bir polimerin (HBP-NH_2) aşılanması sonucu bir biyoadsorban (HBP-aşı-BC) sentezlemiş ve Cr (VI) iyonu için bu biyoadsorbanın adsorpsiyon kapasitesini farklı parametreler kullanarak değerlendirmişlerdir. pH: 2-6 arasında yapılan çalışmada, HBP-aşı-BC'nin düşük pH değerindeki yüzey protonasyonundan dolayı yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Asidik şartlarda amino grupları daha aktif olduğu için HBP-aşı-BC yüzeyinin pozitif yüklü olduğu, bu durumda ise negatif yüklü Cr (VI) iyonları ile aralarındaki güçlü elektrostatik etkileşimin kolaylaştığı belirtilmiştir. Adsorban miktarının 1g/L'den 10g/L'ye yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen azalma, adsorban yüzeyindeki aktif alanların doymamış olmasına bağlanmıştır. 20 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile yapılan çalışmada kapasite 5,18 mg/g iken 80 mg/L'de kapasitenin 3,6 kat artış gösterdiği görülmüştür. 25, 35 ve 45°C'de yapılan kinetik çalışmaları sonucu adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden modele uyduğu ve bu nedenle Cr (VI) adsorpsiyonunun esas olarak kimyasal bir proses olduğu önerilmiştir. Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm modellerinin tümü proses ile uyum göstermiştir.

Tez çalışması kapsamında, çapraz bağlı sodyum aljinat taneciklerinin glisidil metaktilat ile aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra polimerler

aminasyon reaksiyonu için etilendiamin ile muamele edilip epoksi halkaları açılarak yapıya amin gruplarının girmesi sağlanmıştır. Ürünlerin FTIR ve SEM analizleri ile farklı koşullardaki Cr (VI) adsorpsiyon davranışları incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Çalışmada Sigma marka SA, kalsiyum klorür ($CaCl_2$), nitrik asit (HNO_3), GMA, seryum amonyum nitrat (CAN), pirogallol, potasyum hidroksit (KOH), dimetil formamid (DMF), etilendiamin (EDA), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), difenil karbazit (DiPC), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Ayrıca polimerleri yıkamak için teknik saflıkta olan toluen, aseton ve etanol ile destile su kullanılmıştır. Pirogallol çözeltisi, 16 g pirogallolün 36 mL destile su ve 28 mL %36'lık KOH'te çözünmesi ile hazırlanmıştır.

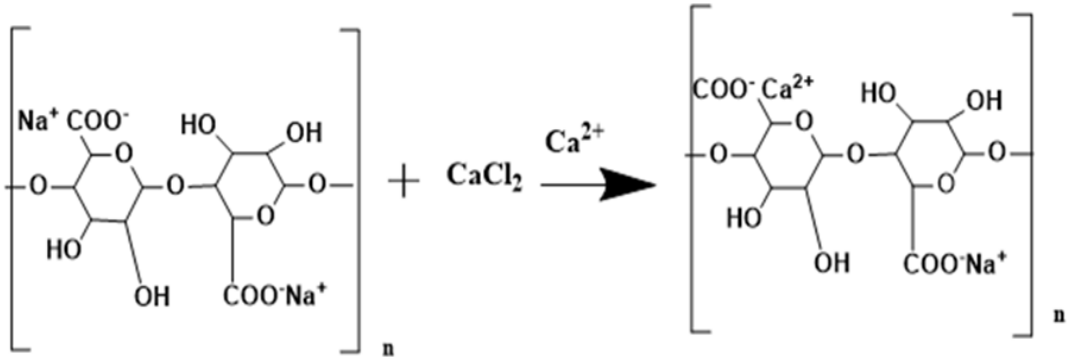
3.2 Metot

3.2.1 Amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş adsorban malzemenin sentezi

Adsorban sentezi üç adımdan oluşmaktadır.

3.2.2 Çapraz bağlı SA (CRSA) taneciklerinin hazırlanması

CRSA tanecikleri, çapraz bağlayıcı olarak $CaCl_2$ varlığında jelleştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Suda hazırlanan % 1,5 (w/v)'luk SA çözeltisi % 1 (w/v)'lik $CaCl_2$'nin sulu çözeltisine bir şırınga pompası (New Era Pump System, Inc.) yardımıyla damlatılmış ve hemen tanecikler elde edilmiştir. Tanecikler 1 saat $CaCl_2$ çözeltisinde bekletildikten sonra destile su ile yıkanmış ve vakum etüvünde 30°C'de kurutulmuştur. Çapraz bağlanma reaksiyonu Şekil 3.1'de verilmektedir.



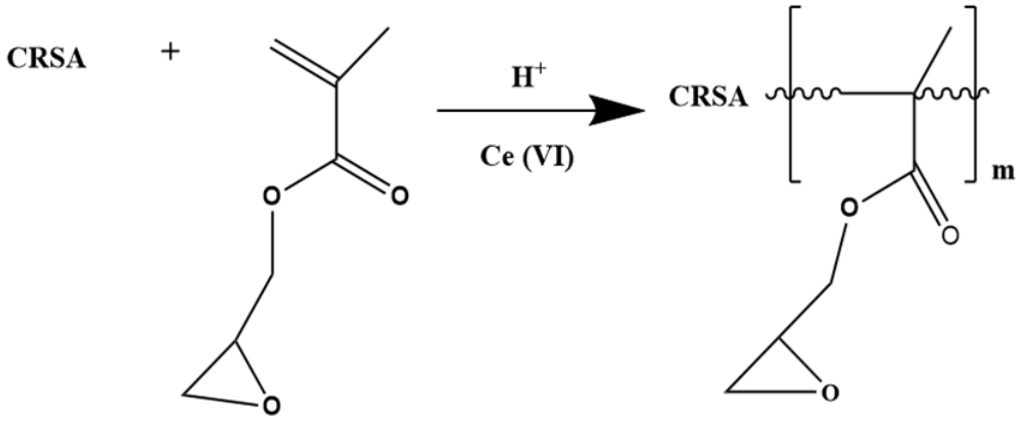
Şekil 3.1 CRSA oluşumuna ait reaksiyon

3.2.3 Aşı kopolimerlerin (CRSA-aşı-PGMA) hazırlanması

Aşılama reaksiyonu, 500 mL'lik, üç boyunlu cam bir reaktörde, pirogallol çözeltisinden geçirilen nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Bir mekanik karıştırıcı, bir gaz giriş-çıkış sistemi ve bir geri soğutucunun bağlı olduğu bu cam reaktör, reaksiyon sıcaklığının dengede tutulması için bir su banyosuna daldırılmıştır. Öncelikle üç boyunlu cam reaktöre 1 g CRSA tanecikleri eklenmiş ve suda şişmesi beklenmiştir. Ardından, HNO_3 ve GMA ilave edilerek çözeltiden yaklaşık 30 dakika süreyle gaz geçirildikten sonra CAN başlatıcısı ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon ısısı 40°C ve karıştırma hızı 400 rpm olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda farklandırılan parametreler; monomer konsantrasyonu, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon süresidir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışımındaki reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı ile oluşan homopolimeri uzaklaştırmak için 3 saat toluen ve 3 saat aseton ile yıkanmıştır. Yıkama için kullanılan çözücüler her saat taze çözücü ile değiştirilmiştir. Ürün, vakum etüvünde 30°C'de kurutulmuştur. Çizelge 3.1'de deneylerde kullanılan girdi miktarları ve reaksiyon süresi, Şekil 3.2'de ise aşı kopolimer oluşumuna ait reaksiyon verilmektedir.

Çizelge 3.1 Aşı kopolimerlerin sentezinde kullanılan girdi miktarları ve reaksiyon süreleri

Polimer Kodu	CRSA (g)	GMA [M]	CAN [M]	HNO_3 [M]	Reaksiyon süresi (saat)
SG1	1	0,75	6.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG2	1	0,75	12.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG3	1	0,75	18.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG4	1	0,75	24.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG5	1	0,75	30.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG6	1	0,50	24.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG7	1	1,00	24.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	5
SG8	1	0,75	24.10^{-3}	$2,5.10^{-3}$	8



Şekil 3.2 Aşı kopolimer oluşumuna ait reaksiyon

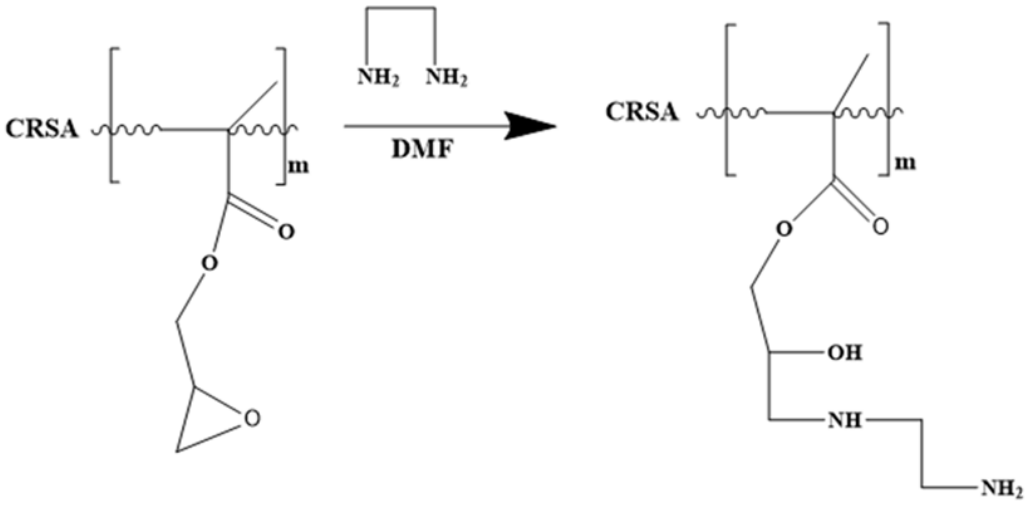
Elde edilen aşı kopolimerlerin aşı etkinliği (%) gravimetrik yöntem kullanılarak Denklem (3.1) ile belirlenmiştir (Sun *et al*. 2003).

$$Aşı\ etkinliği\ (\%\ GE) = \left[\frac{(W_1 - W_0)}{W_2}\right] * 100 \qquad (3.1)$$

Burada; W_0: CRSA miktarı, W_1 : aşı kopolimer miktarı ve W_2 : monomer miktarı olarak ifade etmektedir.

Aşı kopolimerin kimyasal modifikasyonu

Aşı reaksiyonu sonucu amino grupları ile reaksiyona girebilen reaktif bir epoksi grubu yapıya ilave edilmiştir. Denklem (3.1) ile yapılan hesaplamalar sonunda en yüksek aşı etkinliğine sahip aşı kopolimerin (SG4) kimyasal modifikasyonu için etilendiamin (EDA) kullanılmıştır. Öncelikle, 1 g SG4 kopolimeri 10 mL DMF'de şişirildikten sonra azot atmosferinde 4 g EDA ilavesinin ardından bir gün süresince 25°C'de ve ardından 8 saat 80°C'de bekletilmiştir. Elde edilen ürün etanol ve su ile yıkanıp, vakum etüvünde 30°C'de kurutulmuştur. Modifiye edilmiş ürün SG4-A şeklinde isimlendirilmiştir. Şekil 3.3'de aşı kopolimerin modifikasyonuna ait reaksiyon verilmektedir.



Şekil 3.3 Aşı kopolimerin modifikasyonuna (SG4-A) ait reaksiyon

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen ürünlerin yapısal karakterizasyonu ATR modülüne sahip Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR-Bruker), morfolojik karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-Leo 1430 VP) ile gerçekleştirilmiştir. Cr(VI) iyonunun kolorimetrik tayini ultraviyole-görünür alan (UV–Vis) spektrofotometresi (Shimadzu UV-1800) ile yapılmıştır.

3.4 Adsorpsiyon Denemeleri

3.4.1 Cr(VI)'nın kolorimetrik tayini

Altı değerlikli kromun kolometrik tayini, Cr(VI) iyonu ve DiPC arasındaki reaksiyona dayanmaktadır. DiPC, Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgeyerek kırmızı-mor renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Cr(VI)'nın difenilkarbazid ile kompleks oluşturduğu kimyasal reaksiyon aşağıdaki verilmektedir (Neolaka *et al.* 2020).

$$2CrO_4^{-2} + 3C_{13}H_{14}N_4O + 8H^+ \longrightarrow [Cr^{+3}(C_{13}H_{12}N_4O)_2]^+$$

Oluşan renkli kompleks spektrofotometrik olarak 540 nm'de UV–Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmektedir. Çalışmada krom kaynağı olarak $K_2Cr_2O_7$ kullanılmaktadır. Öncelikle stok çözeltiden alınan belirli bir miktar örnek ve 2 mL DiPC; 0, 2 N H_2SO_4 çözeltisi yardımıyla pH: 2±0.5'e ayarlandıktan sonra destile su ile toplam hacim 10 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Tam olarak renk oluşumu gözlenmesi için 5-10 dakika beklendikten sonra ölçümler yapılmıştır. 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 ppm Cr(VI) iyonu içeren çözeltilerin maksimum dalga boyundaki absorbansları ile konsantrasyonu arasında çizilen eğri kalibrasyon eğrisi olarak kullanılmıştır. Bulunan kalibrasyon eğrisine ait Denklem (3.2) aşağıdaki şekildedir;

$$A = 0{,}7874 * C + 0{,}0184 \qquad (3.2)$$

Burada A: absorbans, C: analit konsantrasyonunu ifade etmektedir. Denkleme ait korelasyon katsayısı R^2= 0,9978 olarak belirlenmiştir.

3.4.2 Adsorpsiyon parametreleri

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye polimer (SG4-A) ile Cr(VI) adsorpsiyonunun optimum şartları pH, adsorban miktarı, adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin

farklandırılması ile belirlenmiştir. Cr(VI) konsantrasyonu spektrofotometrik olarak 540 nm'de belirlenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi (q_e) Bölüm 1.5.1 (Adsorpsiyon kapasitesi) belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Aşı Etkinliği (%)

Sentezlenen kopolimerlerin aşı etkinliği (% GE) Bölüm 2.1.2'de anlatıldığı şekilde hesaplanmış ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi başlatıcı konsantrasyonu 6.10^{-3} ile 24.10^{-3} M aralığında olan deney koşullarında (SG1-SG4), başlangıçta aşı etkinliğinde görülen artış eğilimi (% GE), GMA monomerinin aşılanacağı CRSA üzerindeki aktif serbest radikallerin oluşmasındandır. Ancak, konsantrasyonun 30.10^{-3} M olduğu durumda (SG5) seryum(IV) iyonlarının hidrasyonu nedeniyle seryum(IV) iyonlarının aktivitesinde azalma görüldüğü için aşı etkinliğinde de azalma meydana gelmiştir (Gupta and Khandekar 2003, Hajeeth *et al*. 2014). Bu durumda başlatıcı konsantrasyonu 24.10^{-3} M olacak şekilde sabit tutularak monomer konsantrasyonu farklandırılmıştır. Monomer konsantrasyonu 0,5 M (SG6), 0,75 M (SG4) ve 1 M (SG7) iken % GE: 31, 42,6 ve 20,3 bulunmuştur. Aşılamadaki ilk artış, monomerin çoğunun mevcut serbest radikal tarafından kullanılması nedeniyle görülmektedir (Hajeeth *et al*. 2014). Yüksek monomer konsantrasyonu ise homopolimerizasyon reaksiyonlarında artış meydana getirmekte ve bunun sonucu olarak da % GE değerinde bir azalma gözlenmektedir (Sun *et al.* 2003). Aşı reaksiyonu üzerine sürenin etkisini incelemek amacıyla en yüksek aşı etkinliği yüzdesine sahip ürüne (SG4) ait reaksiyon 8 saate uzatıldığında (SG8) daha düşük % GE değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, reaksiyonun başlangıcında başlatıcı ve monomer konsantrasyonunun hızlı bir şekilde azaldığı ve reaksiyon ilerledikçe aşılama için gerekli serbest radikallerin azaldığı şeklinde yorumlanmaktadır (Ekebafe *et al*. 2010, Joshi and Sinha 2007). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde SG4 kopolimerinin fonksiyonelleştirilmesi uygun görülmüş ve elde edilen modifiye ürün ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 Kopolimerlere ait aşı etkinliği yüzdesi (% GE) değerleri

Polimer Kodu	Aşı etkinliği yüzdesi (% GE)
SG1	4,7
SG2	14,3
SG3	37,3
SG4	42,6
SG5	32,3
SG6	31,5
SG7	20,3
SG8	40,7

4.2 FTIR Analizi

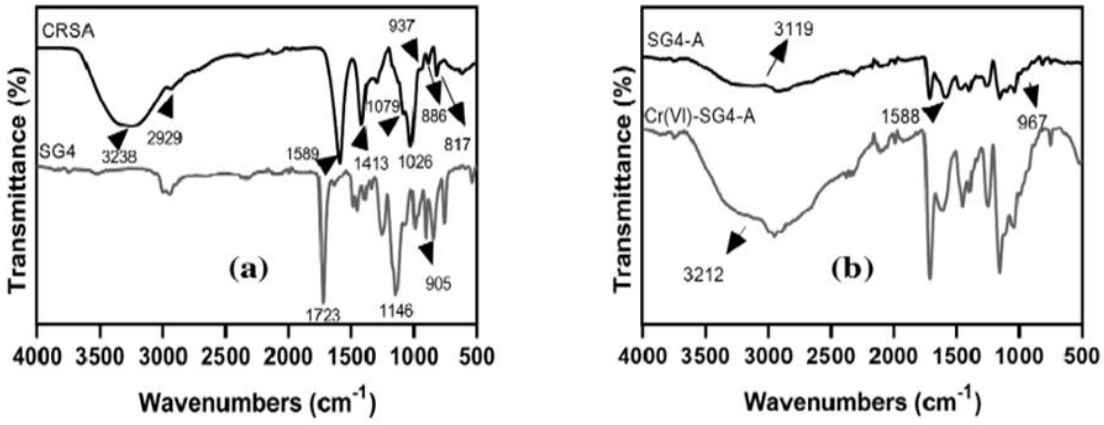
CRSA, SG4 aşı kopolimeri ve modifiye edilmiş aşı kopolimerine (SG4-A) ait FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmektedir. Adsorban sentezinin ilk adımında hazırlanan CRSA ürününe ait FTIR spektrumunda gözlenen 3238, 2929, 1589 ve 1413 cm^{-1}'deki pikler, sırasıyla, OH- gerilme titreşimi, C-H gerilme titreşimi, karboksilat grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi ve karboksilat grubuna ait simetrik gerilme titreşimine atfedilirken, 1079 ve 1026 cm^{-1}'deki pikler C-O bağı gerilme titreşimine atfedilmektedir. Polisakkarit yapıya ait karakteristik pikler ise 937, 886 ve 817 cm^{-1}'de görülmektedir (Bekin *et al.* 2014, Saaraia *et al.* 2013).

Adsorban sentezinin ikinci adımında hazırlanan aşı kopolimerine (SG4) ait FTIR spektrumunda yapıya GMA'nın dahil olmasıyla birlikte 1723 ve 1146 cm^{-1}'de gözlenen keskin pikler, sırasıyla, –C=O gerilme titreşimi ve ester grubuna ait -C-O-C- gerilme titreşimine atfedilmektedir. Ayrıca, epoksi grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi 905 cm^{-1}'de gözlenmektedir (Liu *et al.* 2006, Emik 2014). Elde edilen tüm aşı kopolimerlerinin FTIR spektrumları benzer olduğu için sadece en yüksek aşı etkinliğine sahip kopolimerin FTIR spektrumu verilmiştir.

Adsorban sentezinin üçüncü ve son adımı olan SG4 aşı kopolimerinin EDA ile modifikasyonu sonucu elde edilen SG4-A ürününün FTIR spektrumunda, aminasyon reaksiyonundan dolayı 1588 ve 967 cm^{-1}'de görülen yeni pikler, sırasıyla NH eğilme

titreşimi ve N-H sallanma titreşimine atfedilmektedir. Ayrıca, epoksi grubuna ait olan 905 cm^{-1}'deki pikin kaybolması epoksi gruplarının reaksiyona girdiğini göstermektedir (Liu *et al.* 2006, Emik 2014). Kısaca, adsorban sentezi için gerçekleştirilen üç adımda da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Cr(VI) adsorplamış SG4-A ürününe ait spektrumda (Şekil 4.1) N ve O içeren gruplara ait piklerin konumunun hafifçe kaydığı ve şiddetinin değiştiği görülmektedir, bu da bu grupların Cr(VI) adsorpsiyonuna katılabileceğini göstermektedir (Zhang *et al.* 2019). Ayrıca, SG4-A ürününün spektrumunda 3119 cm^{-1}'de görülen pikin 3212 cm^{-1}'e kayması Cr(VI) ile adsorban arasındaki elektrostatik adsorpsiyonun bir işareti olarak görülmektedir (Karthik and Meenakshi 2015).

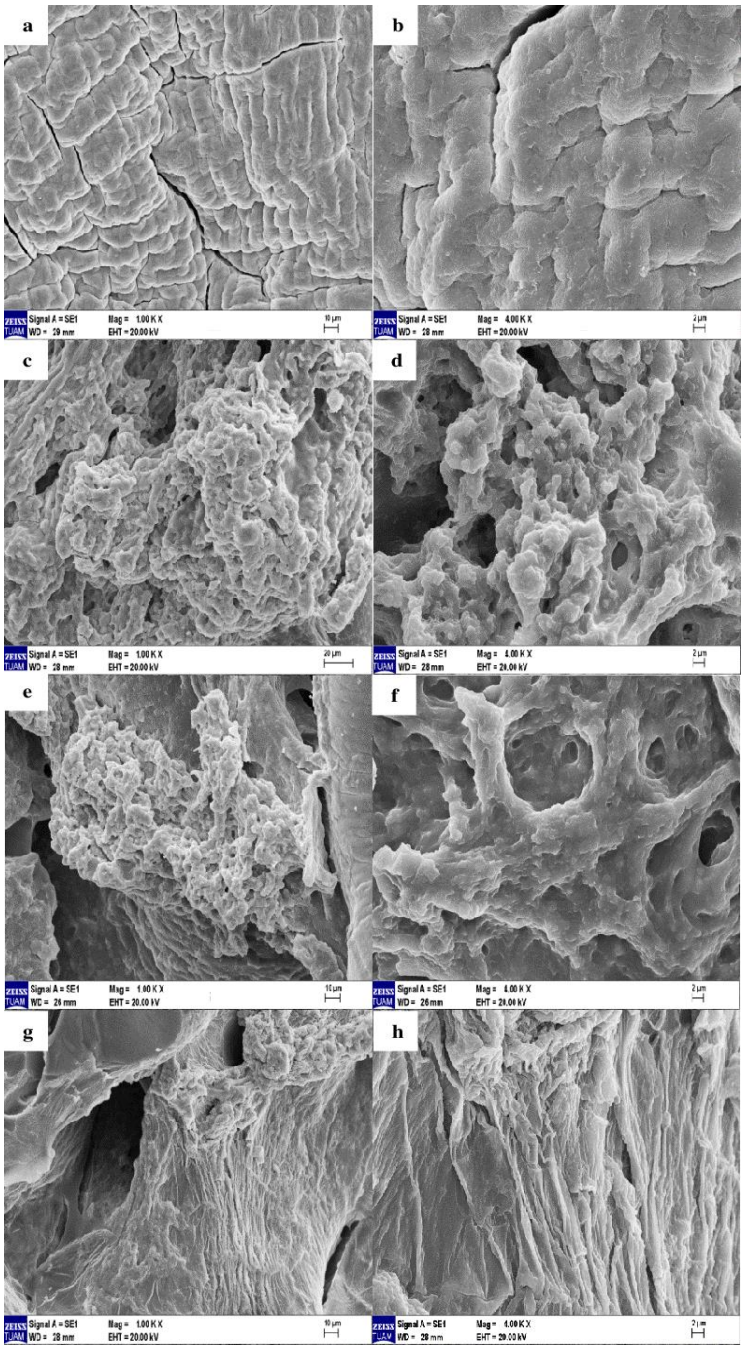


Şekil 4.1CRSA, SG4 aşı kopolimeri ile Cr(VI) adsorplamamış ve adsorplamış SG4-A ürünlerine ait FTIR spektrumları

4.3 SEM Analizi

CRSA, SG4 ve SG4-A ürününün morfolojik yapısını gösteren SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmektetir. CRSA tanecikleri gözeneksiz ve pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahipken (Şekil 4.2a-b), aşılama sonrası tanecikler PGMA ile kaplamış ve bu sayede SG4 kopolimerinin yüzeyine gözeneklilik kazandırıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.2c-d). Şekil 4.2e-f'de SG4-A ürününün SEM görüntülerinde aminasyon reaksiyonunun herhangi bir morfolojik değişime veya hasara neden olmadığı görülmüştür (Madrid *et*

al. 2017). Cr(VI) adsorbe edilen SG4-A ürününün (Şekil 4.2g-h) SEM görüntüleri incelendiğinde ise, adsorpsiyon sonrası yüzey morfolojisinin farklandığı ve yüzeydeki gözeneklerin çöktüğü gözlenmiştir (Emik 2014).



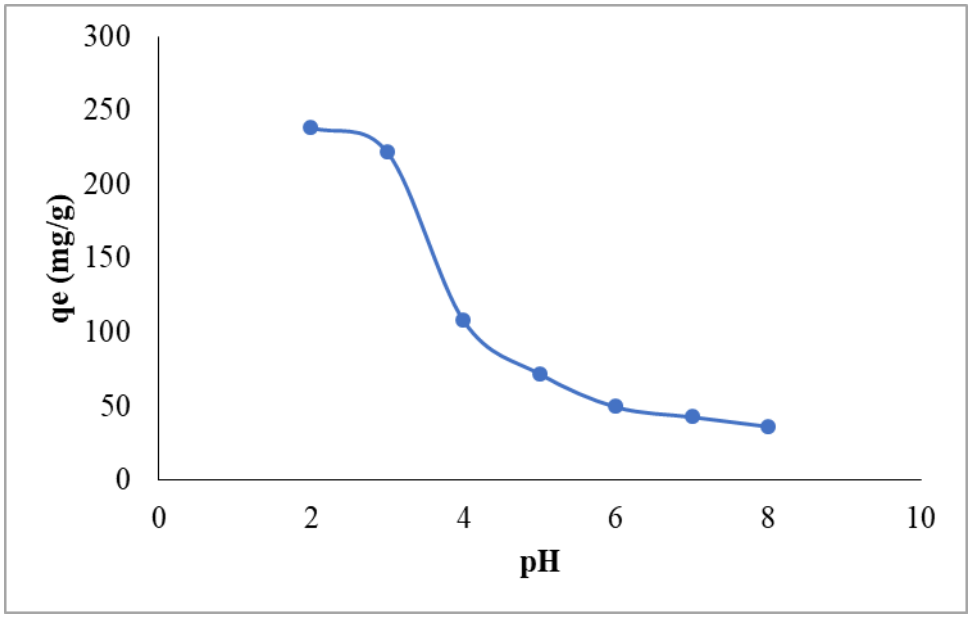
Şekil 4.2 CRSA, SG4 aşı kopolimeri ile Cr(VI) adsorplamamış ve adsorplamış SG4-A ürünlerine ait SEM görüntüleri

4.4 Adsorpsiyon Denemeleri

Adsorpsiyon çalışmaları için en yüksek aşı etkinliğine sahip kopolimerin (SG4) fonksiyonelleştirilmesi sonucu elde edilen ürün (SG4-A) kullanılmıştır. Elde edilen modifiye polimer (SG4-A) ile Cr(VI) adsorpsiyonunun optimum şartları pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin farklandırılması ile belirlenmiştir.

4.4.1 pH'ın etkisi

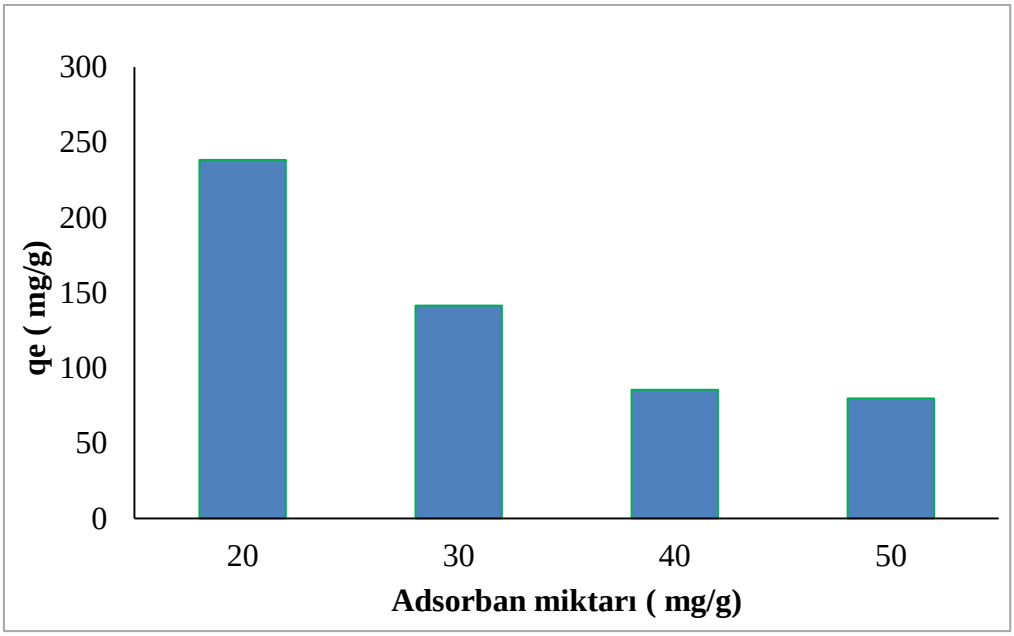
Optimum pH değerinin belirlenmesi adsorpsiyon işleminde çok önemli bir faktördür. Bu nedenle, çalışmada ilk olarak pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.3'te, SG4-A ürünü için pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi görülmektedir. Yapılan denemelerde, başlangıç pH değerinin Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemek için 100 ppm'lik başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu, yaklaşık 20 mg adsorban (SG4-A), 25°C sıcaklık ve 24 saat temas süresi ile çalışılmıştır. Cr(VI) pH= 1'de H_2CrO_4 formunda bulunurken, farklı konsantrasyonlara ve pH'a bağlı olarak $HCrO_4^-$, CrO_4^{-2} ve $Cr_2O_7^{-2}$'nin anyonik formunda bulunabilmektedir (Hena 2010). Cr(VI), pH: 1-6'da $HCrO_4^-$ formunda (krom konsantrasyonu > 1 g/L olduğunda, $Cr_2O_7^{-2}$ formunda) ve pH > 6 olduğunda CrO_4^{-2} şeklinde bulunmaktadır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, SG4-A ile Cr(VI) giderimi, çözeltinin pH'ı azaldıkça artmaktadır. Literatürde Cr(VI) adsorpsiyonu için benzer sonuçlar gözlemlenmiştir (Karthik and Meenakshi 2015, Omer *et al.* 2019, Yavuz *et al.* 2011). Bunun nedeni, SG4-A'ya ait karboksil, hidroksil ve amin gruplarının düşük pH seviyelerinde protonlanması sonucu elektrostatik adsorpsiyon ile daha yüksek Cr(VI) gideriminin gerçekleşmesidir (Karthik and Meenakshi 2015). SG4-A'nın verilen koşullardaki adsorpsiyon kapasitesi 238,45 $mg.g^{-1}$ iken, aynı koşullar altında yapılan denemelerde (başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyon: 100 ppm, sıcaklık: 25°C, temas süresi: 24 saat, pH: 2) CRSA ve SG4 için kapasite, sırasıyla, 26,70 ve 46,89 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3 pH'ın etkisi

4.4.2 Adsorban miktarının etkisi

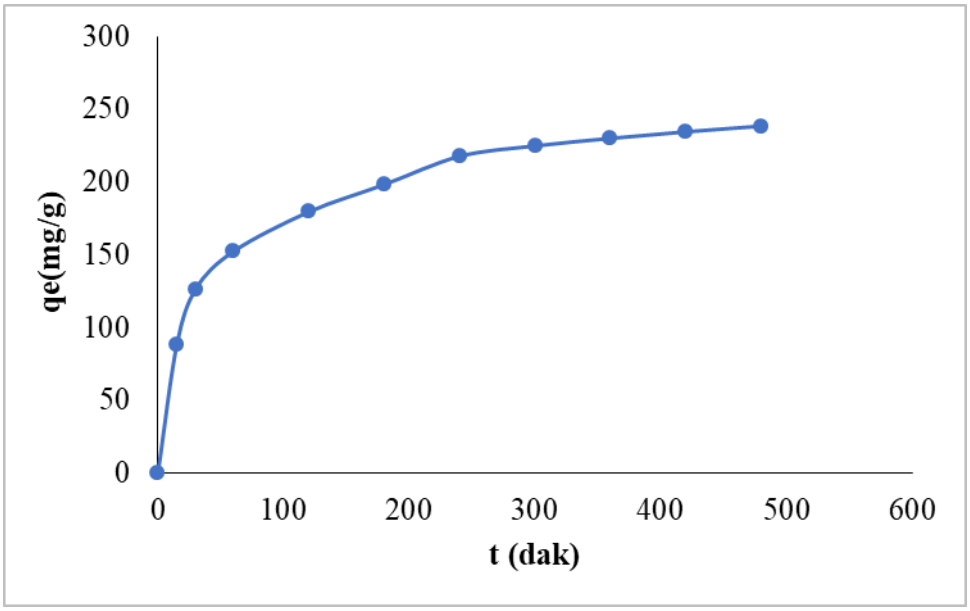
Optimum adsorban miktarını belirlemek için deneyler; başlangıç Cr(VI) iyonu konsantrasyonu: 100 ppm, pH: 2, temas süresi: 24 saat, sıcaklık: 25°C ve adsorban miktarı: 20-50 mg SG4-A varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi adsorban miktarındaki artış adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır. Bu durum, SG4-A adsorban yüzeyindeki doymamış aktif bölgelerden kaynaklanmaktadır (Xia *et al.* 2018). Sonraki çalışmalarda adsorban miktarı olarak 20 mg kullanılmıştır.



Şekil 4.4 Adsorban miktarının etkisi

4.4.3 Temas süresinin etkisi

Adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek için zamanın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışma, başlangıç Cr(VI) iyon konsantrasyonu: 100 ppm, adsorban miktarı: 20 mg, sıcaklık: 25°C ve pH: 2'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te verildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesi zamana bağlı olarak artmış ve proses 8 saatte dengeye ulaşmıştır. Devam eden süreçte Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değer artışı gözlemlenmemiştir.



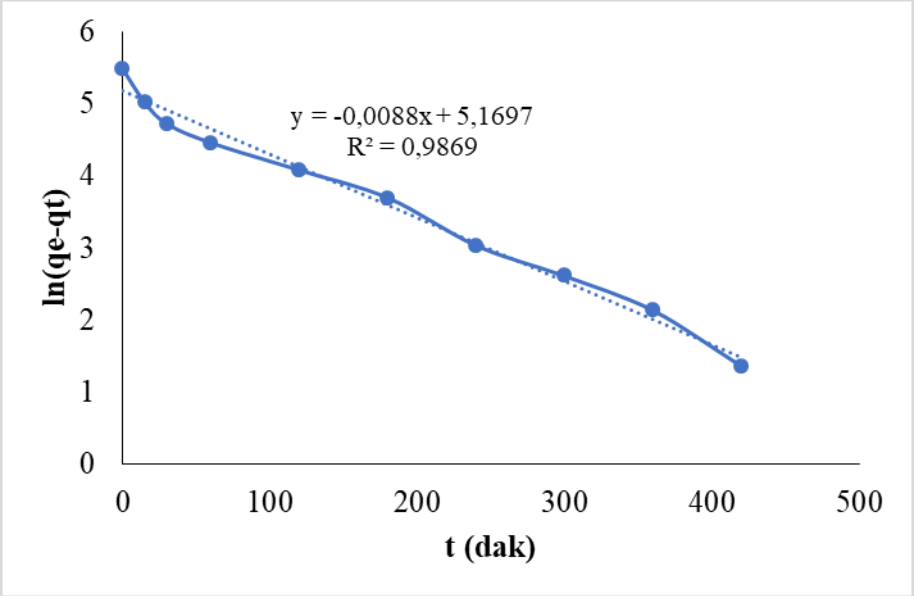
Şekil 4.5 Temas süresinin etkisi

4.4.4 Adsorpsiyon kinetiği

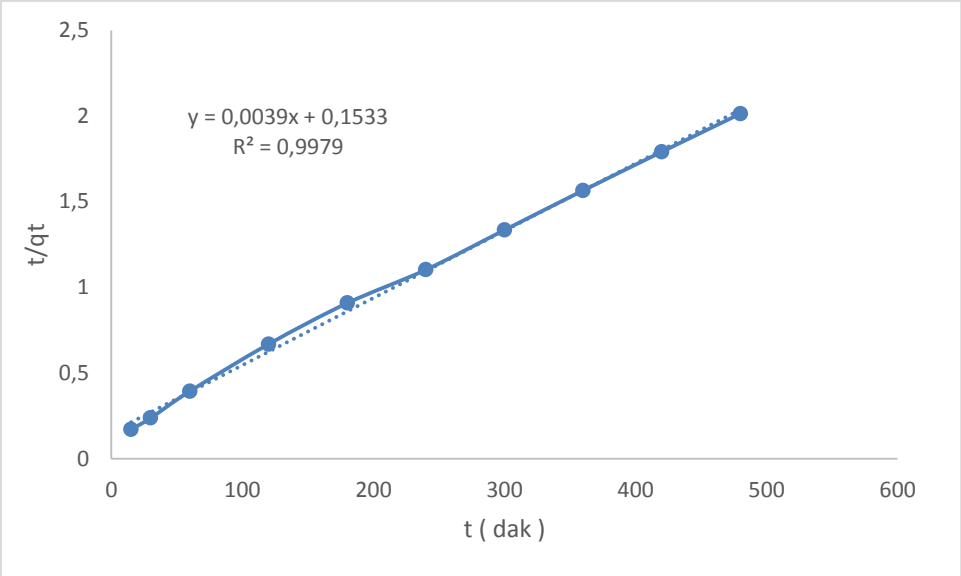
Adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizması deneysel kinetik veriler kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmada kinetik adsorpsiyon sabitlerini belirlemek için Bölüm 1.5.2'de açıklanan yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de sunulmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, deneysel q_e (238,45 $mg.g^{-1}$) ile hesaplanan q_e (175,86 $mg.g^{-1}$) değerleri arasındaki farkın yüksek olması ve R^2 değerinin (0,9869) düşük olması nedeniyle yalancı birinci dereceden kinetik model ile uyumlu bulunmamıştır. Bunun yanısıra, adsorpsiyon kinetiği, hesaplanan q_e (256,41 $mg.g^{-1}$) ve deneysel q_e (238,45 $mg.g^{-1}$) değerleri arasındaki daha uyum ve nispeten yüksek R^2 değeri (0,9979) nedeniyle yalancı ikinci dereceden model ile tanımlanabilmektedir. Modellere ait grafikler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.2 Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellere ait parametreler

Kinetik modeller	**Hesaplanan parametreler**
Yalancı birinci dereceden	k_1= 0,0088 dak^{-1} q_e= 175,86 $mg.g^{-1}$ R^2= 0,9869
Yalancı ikinci dereceden	k_2= 9,9×10^{-5} $g.mg^{-1}.dak^{-1}$ q_e= 256,41 $mg.g^{-1}$ R^2= 0,9979



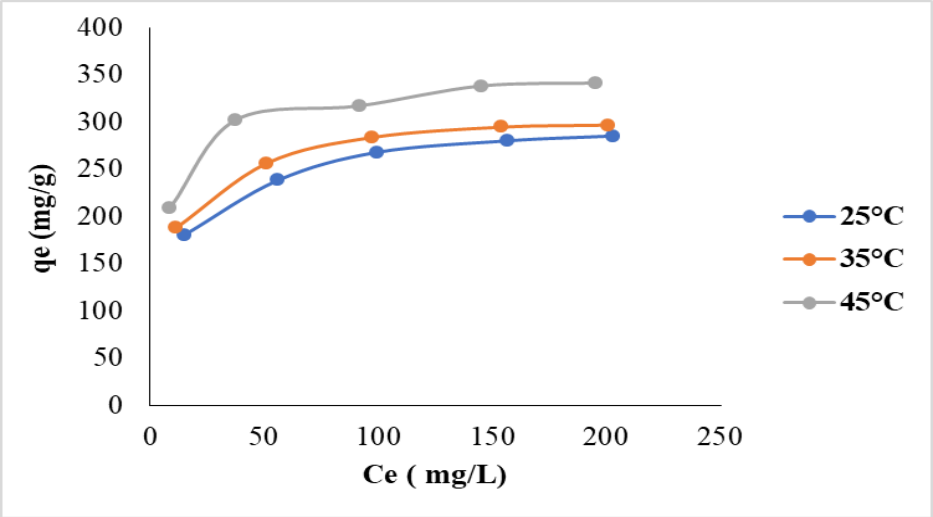
Şekil 4.6 Yalancı birinci dereceden kinetik modele ait grafik



Şekil 4.7 Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait grafik

4.4.5 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

Şekil 4.8'de, farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda (50-250 ppm) ve farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45°C), çözeltilerdeki denge Cr(VI) iyon konsantrasyonlarının (C_e) bir fonksiyonu olarak adsorbe edilen Cr(VI) miktarları (q_e) verilmektedir. Denemeler, pH: 2, temas süresi: 1440 dakika ve yaklaşık 20 mg adsorban varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, başlangıç çözelti konsantrasyonundaki artış, kapasitede bir artışa neden olmaktadır. Yüksek başlangıç konsantrasyonu, metal iyonlarının transferi için gereken itici gücün daha güçlü olmasını sağlamaktadır (Xia *et al.* 2018). Ayrıca, tüm sıcaklıklarda, başlangıçtaki Cr(VI) çözeltisi konsantrasyonunun artmasıyla q_e değeri artmıştır, bu da endotermik süreci göstermektedir (Karthik and Meenakshi 2015).



Şekil 4.8 Başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

4.4.6 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi hakkında daha fazla bilgi elde etmek için elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izotermleri ile Bölüm 1.5.3'te anlatıldığı şekilde değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de sunulmaktadır. Denge verileri, verilen sıcaklıklar için yüksek R^2 değerleri (0.9994-0.9977) nedeniyle Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen R_L değerlerinin 0 ile 1 aralığında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu da ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.3 SG4-A üzerine Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modellerin parametreleri

Kinetik modeller	**Hesaplanan parametreler**	**T (K)**		
		298,15	**308,15**	**318,15**
Langmuir	b ($L.mg^{-1}$)	0,0815	0,1135	0,1421
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	303,03	312,5	357,14
	R_L	0,0468	0,0340	0,0274
	R^2	0,9995	0,9997	0,9994
Freundlich	K_F ($(mg.g^{-1}).(L.mg^{-1})^{1/n}$)	112,81	129,46	156,94
	1/n	0,1807	0,1641	0,1551
	R^2	0,9789	0,9667	0,9220

Literatürde hem karboksil hem de amin gruplarına sahip adsorbanlar ile Cr(VI) giderimi için son yıllarda yapılan çalışmalar ve uygun izoterm-kinetik modeller Çizelge 4.4'te listelenmektedir. Görüldüğü gibi, sunulan çalışmanın sonuçları literatür ile karşılaştırılabilir sonuçlardır.

Çizelge 4.4 Karboksil ve amin gruplarına sahip adsorbanlar ile yapılan denemeler sonucu elde edilen Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ve uygun izoterm-kinetik modeller

Çalışılan adsorbanlar	**Adsorpsiyon kapasitesi (deneysel şartlar)**	**Adsorpsiyon izotermi-kinetiği**
SA-polianilin nanofiberler (Karthik and Meenakshi 2015)	73,34 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 30°C, temas süresi: 60 dak)	Freundlich-Yalancı ikinci dereceden
Trietilentetramin-kitosan/SA tanecikleri (Madrid *et al.* 2017)	291.3 $mg.g^{-1}$ (pH: 3, sıc: 20°C, temas süresi: 1440 dak)	Freundlich-Yalancı ikinci dereceden
Tetraetilen pentaamin ile fonksiyonelleştirilmiş SA tanecikleri (Omer *et al.* 2019)	77 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 25°C, temas süresi: 180 dak)	Langmuir-Yalancı ikinci dereceden
Kitosan/SA nanokompozitleri (Gokila *et al.* 2017)	108.8 $mg.g^{-1}$ (pH: 5, ortam sıc., temas süresi: 300 dak)	Freundlich-Yalancı ikinci dereceden
Polietilenimin ile modifiye edilmiş SA tanecikleri (Yan *et al.*2017)	431.6 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 25°C, temas süresi: 1440 dak)	Freundlich-Yalancı ikinci dereceden
Poli (4-vinil-N-pentil piridinyum bromid) ile modifiye edilmiş SA tanecikleri (Arantes de Carvalho *et al.* 2018)	18 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 25°C, temas süresi: 30 dak)	Freundlich-Verilmemiştir
Kitosan mikroküreler/SA hibrit tanecikleri (Ablouh *et al.* 2019)	16 $mg.g^{-1}$ (pH: 3, sıc: 25°C, temas süresi: 220 dak)	Langmuir-Yalancı ikinci dereceden
Yapılan çalışma	285,3 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 25°C, temas süresi: 480 dak) 341,3 $mg.g^{-1}$ (pH: 2, sıc: 45°C, temas süresi: 1440 dak)	Langmuir-Yalancı ikinci dereceden

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

CRSA-aşı-GMA tanecikleri, aşı kopolimeri polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Yüksek aşı verimi için başlatıcı konsantrasyonu, monomer konsantrasyonu ve zaman gibi parametreler farklandırımıştır. En yüksek verimin elde edildiği reaksiyon 24.10^{-3} M başlatıcı konsantrasyonunda, 0,75 M monomer konsantrasyonunda ve reaksiyon süresi 5 saat iken % 42 olarak elde edilmiştir. CRSA-aşı-GMA tanecikleri (SG4) EDA ile modifiye edildikten sonra (SG4-A), Cr(VI) adsorpsiyonu için başarıyla kullanılmıştır. Cr(VI)'nın maksimum adsorpsiyonu, daha yüksek protonlu adsorban nedeniyle pH=2'de gözlenmiştir. Başka bir deyişle, elektrostatik etkileşim, SGA-4 ve krom anyonu (CrO^{-2}_4) arasında meydana gelmiştir. Çalışma, amin ve karboksil grupları içeren polimerik taneciklerin (SG4-A), krom anyonunu CRSA ve SG4'ten daha fazla adsorbe ettiğini göstermiştir. SG4-A'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 100 ppm başlatıcı konsantrasyonu ile 25°C, pH 2 ve temas süresi 8 saat iken 238,45 mg/g bulunmuştur. En uygun adsorban miktarı 20 mg bulunmuş ve dsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmüştür. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele bağlı olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, izoterm çalışmaları, Langmuir modelinin adsorpsiyon verileriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, elde edilen modifiye ürünün, endüstriyel atık sulardan kromun adsorbe edilebilmesi için iyi bir alternatif olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

Ablouh, E. H., Hanani, Z., Eladlani, N., Rhazi, M. and Taourirte, M. 2019. Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. Sustain. Environ. Res., 29(1): 1-11.

Al-Anber, M. A. 2011. Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals In: Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases. Dr. Juan Carlos Moreno PirajÃ¡n (ed), InTech, pp. 737-764, Rijeka ve Şanghay.

Arantes de Carvalho, G. G., Kelmer, G. A. R., Fardim, P., Oliveira, P. V. and Petri, D. F. S. 2018. Hybrid polysaccharide beads for enhancing adsorption of Cr(VI) ions. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 558: 144-153.

Arslan, M. 2010. Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution. Fibers Polym., 11(3): 325-330.

Avila, M., Burks, T., Akhtar, F., Göthelid, M., Lansåker, P. C., Toprak, M. S. and Uheida, A. 2014. Surface functionalized nanofibers for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. J. Chem. Eng., 245: 201-209.

Bayramoğlu, G. and Arıca, M. Y. 2005. Ethylenediamine grafted poly(glycidylmethacrylate-co-methylmethacrylate) adsorbent for removal of chromate anions. Sep. Purif. Technol., 45(3): 192-199.

Bekin, S., Sarmad, S., Gürkan, K., Yenici, G., Keçeli, G. and Gürdağ, G. 2014. Dielectric, thermal, and swelling properties of calcium ion-crosslinked sodium alginate film. Polym Eng . Sci., 54(6): 1372-1382.

Di Donato, P., Taurisano, V., Poli, A., Gomez d'Ayala, G., Nicolaus, B., Malinconinco, M. and Santagata, G. 2020. Vegetable wastes derived polysaccharides as natural eco-friendly plasticizers of sodium alginate. Carbohydr . Polym., 229: 115427.

Ekebafe, L. O., Imanah, J. E, Ekebafe, M. O. and Ugbesia, S. O. 2010. Graft polymerization of polyacrylonitrile onto rubber (hevea brasiliensis) seed shell-cellulosic and its utilization potential for heavy metal uptake from aqueous medium. Pacific J. Sci. Technol., 11(2): 488-498.

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.

Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D. and Celzard, A. 2008. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. Micropor. Mesopor. Mat., 111(1-3): 276-284.

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

Fu, S., Thacker, A., Sperger, D. M., Boni, R. L., Buckner, I. S., Velankar, S. and Block, L. H. 2011. Relevance of rheological properties of sodium alginate in solution to calcium alginate gel properties. AAPS PharmSciTech, 12(2): 453-460.

Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P. N. and Anil, S. 2017. Removal of the heavy metal ion chromiuim(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites. Inter. J. Biol. Macromol., 104(Part B): 1459-1468.

Guertin, J., Jacobs, J. A., and Avakian, C. P. 2005. Chromium (VI) Handbook. Independent Environmental Technical Evaluation Group (IETEG), CRC Press, 762 pages, Florida.

Gupta, K. C. and Khandekar, K. 2003. Temperature-Responsive Cellulose by ceric(IV) ion-initiated graft copolymerization of N-isopropylacrylamide. Biomacromolecules, 4: 758-765.

Gurunathan, T., Mohanty, S. and Nayak, S. K. 2015. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Compos. - A: Appl. Sci. Manuf., 77: 1-25.

Hajeeth, T., Sudha, P. N., Vijayalakshmi, K. and Gomathi, T. 2014. Sorption studies on Cr (VI) removal from aqueous solution using cellulose grafted with acrylonitrile monomer. Int. J. Biol. Macromol., 66: 295-301.

Hena, S. 2010. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer. J. Hazard. Mater., 181(1-3): 474-479.

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

Hu, X. J., Wang, J. S., Liu, Y. G., Li, X., Zeng, G. M., Bao, Z. L. and Long, F. 2011. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. J. Hazard. Mater., 185(1): 306-314.

Joshi, J. M., and Sinha, V. K. 2007. Ceric ammonium nitrate induced grafting of polyacrylamide onto carboxymethyl chitosan. Carbohydr. Polym., 67(3): 427-435.

Kalia, S. and Sabaa, M. 2013. Polysaccharide based graft copolymers (Vol. 22): Springer, 353 pages, Heidelberg.

Kartal, F., Akkaya, A. and Kilinc, A. 2009. Immobilization of porcine pancreatic lipase on glycidyl methacrylate grafted poly vinyl alcohol. J. Mol. Catal. B Enzym., 57(1-4): 55-61.

Karthik, R., and Meenakshi, S. 2015. Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. Int. J. Biol. Macromol., 72: 711-717.

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.

Liu, C., Bai, R. and Hong, L. 2006. Diethylenetriamine-grafted poly(glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption. J. Colloid Interface Sci., 303(1): 99-108.

Madrid, J. F., Lopez, G. E. P. and Abad, L. V. 2017. Application of full-factorial design in the synthesis of polypropylene-g-poly(glycidyl methacrylate) functional material for metal ion adsorption. Radiat. Phys. Chem., 136: 54-63.

Maksin, D. D., Nastasovic, A. B., Milutinovic-Nikolic, A. D., Surucic, L. T., Sandic, Z. P., Hercigonja, R. V. and Onjia, A. E. 2012. Equilibrium and kinetics study on hexavalent chromium adsorption onto diethylene triamine grafted glycidyl methacrylate based copolymers. J. Hazard. Mater., 209-210: 99-110.

Mishra, S., and Bharagava, R. N. 2016. Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. J. Environ. Sci. Health, Part C, 34(1): 1-32.

Na, Y., Lee, J., Lee, S. H., Kumar, P., Kim, J. H. and Patel, R. 2020. Removal of heavy metals by polysaccharide: a review. Polym.-Plast. Technol. Mater., 59(16): 1770-1790.

Nastasovic, A., Sandic, Z., Surucic, L., Maksin, D., Jakovljevic, D. and Onjia, A. 2009. Kinetics of hexavalent chromium sorption on amino-functionalized macroporous glycidyl methacrylate copolymer. J. Hazard. Mater., 171(1-3): 153-159.

Nava-Ortiz, C., Burillo, G., Bucio, E. and Alvarez-Lorenzo, C. 2009. Modification of polyethylene films by radiation grafting of glycidyl methacrylate and immobilization of β-cyclodextrin. Radiat. Phys. Chem., 78(1): 19-24.

Neolaka, Y. A. B., Lawa, Y., Naat, J. N., Pau Riwu, A. A., Darmokoesoemo, H., Supriyanto, G., Holdsworth, C. I., Amenaghawon, A. N. and Kusuma, H. S. 2020. A Cr(VI)-imprinted-poly(4-VP-co-EGDMA) sorbent prepared using precipitation polymerization and its application for selective adsorptive removal and solid phase extraction of Cr(VI) ions from electroplating industrial wastewater. React. Funct. Polym., 147: 104451.

Omer, A. M., Khalifa, R. E., Hu, Z., Zhang, H., Liu, C. and Ouyang, X. K. 2019. Fabrication of tetraethylenepentamine functionalized alginate beads for adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solutions. Int. J. Biol. Macromol., 125: 1221-1231.

Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W., and Baroutian, S. 2009. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review. Water Air Soil Pollut., 200(1-4): 59-77.

Özbaş, Z. 2018. Amin grupları ile fonksiyonelleştirilmiş poli(vinil alkol) aşı kopolimerinin ilaç salım sistemlerinde kullanımının incelenmesi. SDÜ Fen Bil. Enst. Der., 22(2): 954-960.

Pechova, A. and Pavlata, L. 2007. Chromium as an essential nutrient: a review. Vet. Med., 52(1): 1–18.

Saarai, A., Kasparkova, V., Sedlacek, T. and Saha, P. 2013. On the development and characterisation of crosslinked sodium alginate/gelatine hydrogels. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 18: 152-166.

Sand, A., Vyas, A. and Gupta, A. K. 2016. Graft copolymer based on (sodium alginate-g-acrylamide): Characterization and study of water swelling capacity, metal ion sorption, flocculation and resistance to biodegradability. Int. J. Biol. Macromol., 90: 37-43.

Sand, A., Yadav, M., and Behari, K. 2010. Synthesis and characterization of alginate-g-vinyl sulfonic acid with a potassium peroxydiphosphate/thiourea system. J. Appl. Polym. Sci., 118(6): 3685-3694.

Sen, G., Singh, R. P., and Pal, S. 2010. Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and characterization. J. Appl. Polym. Sci., 115(1): 63-71.

Sharma, S. K., Petrusevski, B., and Amy, G. 2008. Chromium removal from water: a review. J. Water Supply: Res. Technol-Aqua, 57(8): 541-553.

Shirwaikar, A., Shirwaikar, A., Prabu, S. L. and Kumar, G. A. 2008. Herbal excipients in noveel drug delivery systeems. Indian J. Pharm. Sci., 70(4): 415-422.

Sivakanthan, S., Rajendran, S., Gamage, A., Madhujith, T. and Mani, S. 2020. Antioxidant and antimicrobial applications of biopolymers: A review. Int. Food Res. J., 136: 109327.

Sueker, J. 2006. Chromium VI: Environmental forensics: Contaminant specific guide. Morrison RD, Murphy BL. In: Burlington, Elsevier Inc.

Sun, T., P. X., Qing Liu ., J. X. and W. X. 2003. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. Eur. Polym. J., 39:189–192.

Sun, X., Yang, L., Li, Q., Zhao, J., Li, X., Wang, X., and Liu, H. 2014. Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies. Chem. Eng. Sci., 241: 175-183.

Uchida, S. 2013. Graft Copolymer Synthesis. In Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Kobayashi. S., Müllen. K. (eds) pp. 1-4, Springer, Berlin, Heidelberg.

Wang, J. and Guo, X. 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. J. Hazard. Mater., 390 : 122156.

Wang, K., Qiu, G., Cao, H., and Jin, R. 2015. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using Fe_3O_4 magnetic polymer microspheres functionalized with amino groups. Materials, 8(12): 8378-8391.

Weber, W. 1974. Adsorption processes. Pure Appl. Chem., 37(3): 375-392.

Worch, E. 2012. Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling (D. Gruyter Ed.), 345 pages, Berlin, Boston: De Gruyter.

World Health Organization, 2020. Chromium in Drinking-water. Web sitesi. https://apps.who.int/iris/handle/10665/338062. License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Erişim Tarihi: 07.01.2022.

Xia, L., Huang, Z., Zhong, L., Xie, F., Tang, C. Y. and Tsui, C. P. 2018. Bagasse cellulose grafted with an amino-terminated hyperbranched polymer for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. Polymers, 10(8): 931.

Yan, Y., An, Q., Xiao, Z., Zheng, W. and Zhai, S. 2017. Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI). Chem. Eng. J., 313: 475-486.

Yang, J. S., Xie, Y. J., and He, W. 2011. Research progress on chemical modification of alginate: A review. Carbohyd. Polym., 84(1): 33-39.

Yavuz, A. G., Dincturk-Atalay, E., Uygun, A., Gode, F., and Aslan, E. 2011. A comparison study of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites. Desalination, 279(1-3): 325-331.

Yong-Gang, Z., Hao-Yu, S., Sheng-Dong, P and Mei-Qin, H. 2010. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater. J. Hazar. Mater., 182: 295-302.

Yu, T., Liu, S., Xu, M., Peng, J., Li, J. and Zhai, M. 2016. Synthesis of novel aminated cellulose microsphere adsorbent for efficient Cr(VI) removal. Radiat. Phys. Chem., 125: 94-101.

Zhang, R. and Tian, Y. 2020. Characteristics of natural biopolymers and their derivative as sorbents for chromium adsorption: A review. J. Leather Sci. Eng., 2(1): 1-15.

Zhang, W., Wang, H., Hu, X., Feng, H., Xiong, W., Guo, W. and Peng, Y. 2019. Multicavity triethylenetetramine-chitosan/alginate composite beads for enhanced Cr(VI) removal. J. Clean Prod., 231: 733-745.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Fahissa OSMAN ABDİ

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2019-Halen
Lisans	Enerji Mühendisliği Fizik-Kimya (Kimyasal Çevre)	2013-2016 2017-2018

Akademik Aktiviteler

1. Osman Abdi, F., Özbaş, Z. 2021. Cr(VI) Adsorption on Ethylenediamine functionalized grafted sodium alginate beads: effect of process parameters. Water Air Soil Pollut., 232: Article No: 499.