

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKOTİNAMİD İÇEREN POLİMERLER İLE
ATIKSULARDAN AĞIR METAL UZAKLAŞTIRILMASI**

Elif BİLGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL**

**MART 2017
ÇORUM**

Elif BİLGİN tarafından hazırlanan “Nikotinamid İçeren Polimerler İle Atıksulardan Ağır Metal Uzaklaştırması” adlı tez çalışması 20/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Lokman UZUN (Başkan)

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE (Üye)

Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL (Danışman)

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 28/03/2017. tarih ve 2017/29. sayılı kararı ile Elif BİLGİN’nin Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Elif BİLGİN



NİKOTİNAMİD İÇEREN POLİMERLER İLE ATIKSULARDAN AĞIR METAL UZAKLAŞTIRILMASI

Elif BİLGİN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2017

ÖZET

Kriyojeller son yıllarda özellikle adsorpsiyon deneyleri için kullanılan sentetik polimerlerdir. Sahip oldukları makro-gözenekler sayesinde sürekli ve kesikli sistemde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak büyük kolaylık sağlamaktadırlar. Bu çalışmada poli(2-Hidroksietilmetakrilat-glisidil metakrilat), poli(HEMA-GMA), kriyojeller sentezlenmiş ve daha sonra nikotinamid (NAA) molekülü yapıya bağlanarak, Çorum ilinde 6 farklı kaynaktan elde edilen atıksu numunesinde ağır metal adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Atıksu numunelerindeki ağır metal miktarı İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı vasıtasıyla tespit edilmiştir. NAA bağlı poli(HEMA-GMA)-NAA ve poli(HEMA-GMA) kriyojeller ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında farklı ağır metal türleri için genel olarak poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojel ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 6 farklı kaynaktan adsorbe edilen toplam ağır metal miktarı poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojel için yaklaşık 686 mg, poli(HEMA-GMA) kriyojeli için ise yaklaşık 387 mg olmuştur. En fazla ağır metal adsorpsiyonu Kaynak 2'den elde edilmiş olup en fazla adsorbe edilen ağır metal her iki kriyojel türü için de Zn(II) olarak tespit edilmiştir. Kriyojellerin karakterizasyonu için; şişme testi, Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, Termal Analiz, Yüzey Alanı Analizi, Elementel Analiz ve Bilgisayarlı Mikrotomografi (μ CT) analizi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır Metal, Atıksu, Kriyojel, Nikotinamid.

REMOVAL OF HEAVY METAL FROM WASTEWATER WITH NICOTINAMIDE CONTAINING POLYMERS

Elif BİLGİN

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2017

ABSTRACT

Cryogels are synthetic polymers that have been used for adsorption experiments in recent years. Thanks to their macro-pores, they provide great convenience as adsorbents in continuous and intermittent adsorption processes. In this study, poly(2-hydroxyethylmethacrylate-glycidyl methacrylate), poly(HEMA-GMA), cryogels were synthesized and then heavy metal adsorption study was carried out on the wastewater sample obtained from 6 different sources in Çorum by binding nicotinamide (NAA) molecule to the structure. The amount of heavy metal in the wastewater samples was determined by means of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS) instrument. In adsorption studies with NAA bound poly(HEMA-GMA)-NAA and poly(HEMA-GMA) cryogels, higher adsorption capacity was generally achieved with poly(HEMA-GMA)-NAA cryogel for different heavy metal species. The total heavy metal amount adsorbed from 6 different sources was about 686 mg for poly (HEMA-GMA)-NAA cryogel and about 387 mg for poly(HEMA-GMA) cryogel. The most heavy metal adsorption was obtained from Source 2, and the heavy metal adsorbed the most was identified as Zn(II) for both cryogel species. For the characterization of cryogels; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, Thermal Analysis, Surface Area Analysis (BET), Elemental Analysis and Computerized Microtomography (μ CT) analysis were performed.

Keywords: Adsorption, Heavy Metal, Cryogel, Wastewater, Nicotinamide.

TEŞEKKÜR

Yüksek öğrenim hayatım boyunca yardımları ve yönlendirmeleri ile beni etkileyen kişilere teşekkür etmek benim için bir vefa borcudur.

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, ayrıca tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan ve imkan

sağlayan danışman hocam

Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL'a

teşekkürlerimi sunarım,

Bu çalışmayı hazırlarken geçirdiğim süreçte benden yardımlarını esirgemeyen tüm bilgi ve tecrübesinden yararlanma fırsatı bulduğum, bir çok çalışmada da birlikte

çalışma imkanına eriştiğim sayın hocam

Uzman Dr. Kazım KÖSE'ye

teşekkürlerimi sunarım,

Eğitim hayatım boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam,

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye

teşekkürlerimi sunarım,

Geçirdiğim zor ve yoğun tempolu laboratuvar çalışmalarında ellerinden geleni yaparak bana destek ve yardımcı olan değerli arkadaşlarım, Büşra Sarıca ve Murat

Yüce'ye teşekkür ederim,

Bir benzerini başka kimsede görmediğim azim ve sabırlarıyla, kafamda hep daha iyisini yapmam gerektiğini ve yapabileceğimi söyleyen ses oldukları, ne zaman ihtiyaç duysam yanımda olan ve fedakârlıkları için teşekkür etmek gücümü aşan annem ve babama, kendi hayatlarını benim çalışmalarına göre düzenledikleri ve hatta erteledikleri için tüm kalbimle minnettirim.

Elif BİLGİN

Çorum, 2017

Bu tez çalışmasına, ODMYO.19004.16.001 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Kromatografi	4
2.2. Afinite Kromatografisi	5
2.3. Adsorpsiyon.....	6
2.4. Kriyojel.....	9
2.5. Nikotinamid.....	11
2.6. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	11
2.6.1. Kurşun (Pb).....	12
2.6.2. Alüminyum (Al)	12
2.6.3. Mangan (Mn).....	13
2.6.4. Demir (Fe)	14
2.6.5. Arsenik (As)	15
2.6.6. Stronsiyum (Sr).....	16
2.6.7. Kadmiyum (Cd).....	16
2.6.8. Gümüş (Ag)	17
2.6.9. Krom (Cr)	18
2.6.10. Baryum (Ba)	18
2.6.11. Bakır (Cu)	19
2.6.12. Kobalt (Co).....	20
2.6.13. Nikel (Ni).....	21
2.6.14. Çinko (Zn)	21

2.6.15. Civa (Hg)	22
3. DENEYSEL PROSEDÜR	24
3.1. Kimyasal Maddeler	24
3.2. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellerin Hazırlanması.....	24
3.3. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellere Nikotinamid Bağlanması	25
3.4. Poli(HEMA-GMA) Karakterizasyonu	27
3.4.1. Şişme testi	27
3.4.2. Yüzey morfolojisi	27
3.4.3. Elemental analiz.....	27
3.4.4. FTIR çalışmaları	28
3.4.5. Yüzey alanı analizi	28
3.4.6. Termal analiz	28
3.4.7. Bilgisayarlı mikrotomografi (μ CT) analizi.....	28
3.5. Atıksulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması	29
3.5.1. Ağır metallerin atıksulardan adsorpsiyonu	29
3.5.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	29
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellerin Karakterizasyonu.....	30
4.1.1. Şişme testi.....	30
4.1.2. Yüzey morfolojisi	30
4.1.3. Elemental analiz.....	30
4.1.4. FTIR çalışmaları	31
4.1.5. Yüzey alanı analizi	33
4.1.6. Termal analiz çalışmaları.....	33
4.1.7. Bilgisayarlı mikrotomografi analizi (μ CT).....	35
4.2. Ağır Metallerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....	36
4.3. Literatür Karşılaştırması.....	56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	3
Çizelge 4.1. Poli(HEMA-GMA)-NAA polimerinde GMA ve NAA gruplarının termal bozunma basamakları.....	35
Çizelge 4.2. Farklı kaynaklardaki ağır metal miktarları... ..	38



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Afinite kromatografisinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. a) Kimyasal, b) Fiziksel, c) İyonik adsorpsiyon mekanizması örnekleri.....	9
Şekil 2.3. Nikotinamid (NAA) molekülünün yapısı.	11
Şekil 2.4. Kurşun metalinin fiziksel görünümü.....	12
Şekil 2.5. Alüminyum metalinin fiziksel görünümü.....	13
Şekil 2.6. Mangan metalinin fiziksel görünümü.	14
Şekil 2.7. Demir metalinin fiziksel görünümü.	15
Şekil 2.8. Arsenik elementinin fiziksel görünümü.....	15
Şekil 2.9. Stronsiyum metalinin fiziksel görünümü.....	16
Şekil 2.10. Kadmiyum metalinin fiziksel görünümü.	17
Şekil 2.11. Gümüş metalinin fiziksel görünümü.....	18
Şekil 2.12. Krom metalinin fiziksel görünümü.....	18
Şekil 2.13. Baryum metalinin fiziksel görünümü.	19
Şekil 2.14. Bakır metalinin fiziksel görünümü.	20
Şekil 2.15. Kobalt metalinin fiziksel görünümü.	21
Şekil 2.16. Nikel metalinin fiziksel görünümü.	21
Şekil 2.17. Çinko metalinin fiziksel görünümü.	22
Şekil 2.18. Civa metalinin fiziksel görünümü.....	23
Şekil 3.1. Poli(HEMA-GMA) kriyojelin yapısı.....	25
Şekil 3.2. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojel yapısı.....	26
Şekil 3.3. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin görüntüsü.	26
Şekil 4.1. a) Poli(HEMA-GMA) b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin SEM görüntüleri.	31
Şekil 4.2. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin FT-IR grafığı.	32
Şekil 4.3. Poli(HEMA-GMA)-NAA polimerinde GMA ve NAA gruplarının termal analiz grafığı.	35
Şekil 4.4. a) Poli(HEMA-GMA)-NAA ve b) Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin µCT görüntüleri.....	36

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. Poli(HEMA-GMA)-NAA ve metal katyonu arasındaki muhtemel etkileşim.....	37
Şekil 4.6. Al(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri	39
Şekil 4.7. Cr(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.	40
Şekil 4.8. Mn(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	41
Şekil 4.9. Fe(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	42
Şekil 4.10. Co(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	43
Şekil 4.11. Ni(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.	44
Şekil 4.12. Cu(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	45
Şekil 4.13. Zn(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	46
Şekil 4.14. As(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	47
Şekil 4.15. Sr(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	48
Şekil 4.16. Ag(I) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri	49
Şekil 4.17. Cd(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	50
Şekil 4.18. Ba(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	51
Şekil 4.19. Hg(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri	52
Şekil 4.20. Pb(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri.....	53
Şekil 4.21. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeller tarafından adsorplanan toplam ağır metal miktarları.	54
Şekil 4.22. a) Poli(HEMA-GMA)-NAA ve b) Poli(HEMA-GMA) kriyojeller tarafından adsorplanan ağır metallerin % değerleri.	55

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.23. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin tekrar kullanılabilirliği..... 56



SİMGE VE KISALTMALAR**Simgeler**

q	adsorpsiyon kapasitesi
g	gram
mg	miligram
μ g	mikrogram
ppm	milyonda bir
L	litre
%	yüzde
$^{\circ}$ C	santigrat derece
rpm	dakikadaki devir sayısı
A°	angström

Kısaltmalar

TGA	termal gravimetrik analiz
DTA	diferansiyel termal analiz
dak	dakika

1. GİRİŞ

Son on yılda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve inanılmaz bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler, çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir. Mevcut sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken azımsanmayacak ölçüde atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklar nicel ve nitel yönden oldukça farklı olabilmektedir. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtmaları mevcut geleneksel arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım işlemi, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstriyel kuruluşun önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Çevre kirliliğini arttıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstriyel kuruluşların başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstriyel kuruluşlar, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıkları civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların dere, göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara bırakılması, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik olmaktadır. Sulara ulaşan ağır metaller önemli ölçüde seyrelmekte ve kısmen karbonat, sülfat, sülfürleri halinde su tabanına çökerek bu bölgede zenginleşmektedir. Çöken katı tabakanın adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal derişimi sürekli olarak yükselmektedir. Ülkemizin tuz ihtiyacını karşılayan tuz gözlü ile beraber kapalı göllerimizde, uygun çevresel önlemlerin alınmaması ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verilmesinden dolayı ağır metal kirliliği sürekli artmaktadır. Ayrıca, arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanamayan, temel arıtımda etkin olan; özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb.) için de çok küçük miktarlarında bile toksik etki yaptığı için yeterli arıtmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Bu metaller içersinde kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, civa ve gümüş gibi metal iyonları, kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve çevre sağlığı yönünden önem taşımakta olup

belirli bir sınırı aşınca da son derece toksik etki göstermektedir (Gadd ve Griffiths, 1978; Ting ve ark., 1991; Wong ve Kwok, 1992).

Metal kirliliği içeren atıksular denildiğinde öncelikle metal maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir- çelik, bakır çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri gelmektedir (Şengül, 1991). Bu karakterdeki atıksuların arıtımında başarıyla kullanılabilir fiziksel ve kimyasal yöntemler (presipitasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ters ozmoz, iyon değişimi vb.) bulunmakla birlikte gerek arıtım süreçlerinin zorluklar içermesi, komplike oluşu, gerekse de ekonomik açıdan pahalı ve arıtım verimliliğinin düşük olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda arzu edilmemektedir (Lowe ve Gaudy, 1989; Wong ve Kwok, 1992).

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır.

Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallere ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki yerinin (grup ve gruptaki sıra), kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 1.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşmakta ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunmaktadır. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olmaktadır.

Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan iyon türleri (Rether, 2002)

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Termik Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+

Atıksuda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunmaktadır. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalmaktadır. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilmektedir. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümüle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan derişimlerden çok daha yüksek oranda ağır metal derişim değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kromatografi

Kromatografi; bir karışım içerisindeki türleri birbirinden ayırmak ve maddeleri saflaştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Özellikle fiziksel ve kimyasal açıdan özellikleri birbirine yakın olan maddelerin ayırma-saflaştırma işlemlerinde, kromatografi yönteminin kullanımı ile başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Kromatografi yönteminde esas olan husus, bir karışımdaki farklı türlerin hareketli bir faz yardımı ile sabit bir faz üzerinden geçirilmeleri ve bu geçiş sırasında farklı hızlarla hareket edebilmeleridir.

Farklı maddelerinden oluşan karışım, hareketli fazla birlikte kolonun başlangıç bölgesine uygulanır ve hareketli faz (sıvı veya gaz) akmaya bırakılır. Bazı kromatografi türlerinde de madde karışımı hareketli faza karıştırılarak uygulanır. Numunede bulunan türler farklı yürüme veya hareket hızlarına göre hareketli faz içerisinde ilerlerler.

Kromatografi tekniğinin temelini oluşturan unsurlar şu şekildedir:

Sabit faz: Bu faz daima bir "katı" veya bir "katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakasından" oluşur.

Hareketli faz: Bu faz daima bir "sıvı" veya "gazdan" oluşur.

Sabit faz, hareketli faz ve karışımında yer alan maddeler arasındaki etkileşimin türü:

Kromatografide "yüzey tutunması veya adsorpsiyon" ile "çözünürlük" olguları temel etkileşim türlerini oluştururlar. Şayet sabit faz bir "katı" ise, karışımdaki maddelerle sabit faz arasında "yüzey tutunması (adsorpsiyon)" etkileşimi gerçekleşir.

Bu durumda farklı polaritelere (kutuplaşmalara) sahip maddelerin, farklı derecelerde yüzey tutunma göstermeleri doğaldır. Buna bağlı olarak, hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçiş hızlarının da farklı olmaları beklenir. Bu tür etkileşim gösteren kromatografik yöntemlerin tümü "adsorpsiyon kromatografisi" genel adı ile anılmaktadır.

Şayet sabit faz bir "sıvı" ise, karışımdaki maddelerle sabit faz arasında "çözünme" etkileşimi gerçekleşir. Bu durumda farklı maddelerin, sabit ve hareketli fazlarda farklı çözünürlüklere sahip olmaları söz konusudur. Yani farklı maddelerin iki faz arasındaki dağılımları ön plana çıkmaktadır.

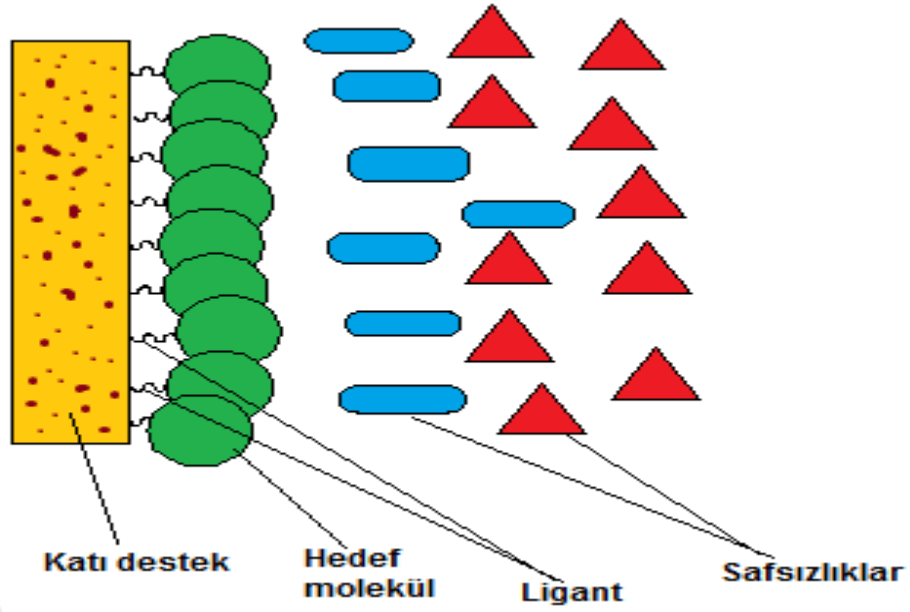
Buna bağlı olarak hareketli faz yardımı ile sabit faz üzerinden geçiş hızlarının da farklı olması beklenir. Bu tür etkileşim gösteren kromatografik yöntemlerin tümü "dağılım kromatografisi" genel adı ile anılmaktadır.

Çeşitli kromatografik yöntemler vardır. Bunlardan bazıları; Kolon kromatografisi, İnce tabaka kromatografisi (ITK), Kağıt kromatografisi, Gaz kromatografisi, İyon değişimi kromatografisi, Jel geçirgenlik kromatografisi, Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, Afinite (İlgi) kromatografisidir.

2.2. Afinite Kromatografisi

Bir çeşit iyon değişim kromatografisidir. Sabit fazın üst yüzeyine hedef türe (ayırma/saflaştırma yapılacak tür) karşı afinitesi olan fakat diğer bütün maddelere karşı ilgisiz olan başka bir tür adsorbe edilirse (kovalent bağlanmasını sağlamak suretiyle) iki türün birbirine tersinir ve spesifik olarak bağlanması sağlanarak belirgin bir ayırma gerçekleştirilebilir. Sonra başka bir bileşen yardımı ile hedef madde sabit fazdan ayrılabilir. Bu metotla kompleks karışımlardan hedeflenen maddeyi küçük miktarlar halinde ayırmak mümkün olmaktadır.

Bu teknikten enzim, hormon vb. spesifik proteinlerin saflaştırılmasında yararlanılır. Kolonun dolgu maddesine (dekstran, poliakrilamid, selüloz vb.) spesifik protein ile kompleks yapabilen bir ligand bağlanır.



Şekil 2.1. Afinite kromatografisinin şematik gösterimi

Ligand ile kompleks yapan spesifik protein, katı desteğe bağlanarak kolonda tutulurken serbest proteinler kolonu terkederler. Bağlı protein, daha sonra pH değişikliği / tuz çözeltileri veya ligand ilavesiyle kolondan elüe edilir.

2.3. Adsorpsiyon

Adsorbsiyon, malzeme(lerin) derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Adsorpsiyon yüzeyde tutunma olarak da tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan maddde veya adsorbat” ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise "adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Adsorbsiyon işleminin tersine yani adsorplanan maddenin ortama geri verilerek yüzeyde derişimin azalması işlemine “desorbsiyon” denir.

Adsorbsiyon, adsorbatın yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşidine göre “fiziksel adsorbsiyon”, “kimyasal adsorbsiyon“ ve “iyonik adsorpsiyon“ olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvet Van der Waals kuvvetleridir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal tepkime oluşması, elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. İyonik adsorpsiyonda ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi söz konusudur. İyonlar yüzeydeki zıt yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorbent ile adsorbatın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan iyon tercihli olarak yüzeye tutunmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbent rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyonun enerjisi düşüktür ve hem tek hem de çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyonun enerjisi yüksek ve tek tabakalı olabilir.

İyonik adsorpsiyon türü aslında iyon değiştirme işleminden başka bir şey değildir. Bu olayda çözeltideki bir iyon, adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelerdeki başka bir iyonu yerinden çıkararak oraya bağlanır. Burada etkin olan kuvvet, elektrostatik çekimdir. İyonun yükü ne kadar fazla ise adsorbent yüzeyindeki zıt yüklü bölgeye o kadar kuvvetle yönelir. Çoğu adsorpsiyon olayında bu adsorpsiyon türü birlikte veya art arda görülmektedir. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

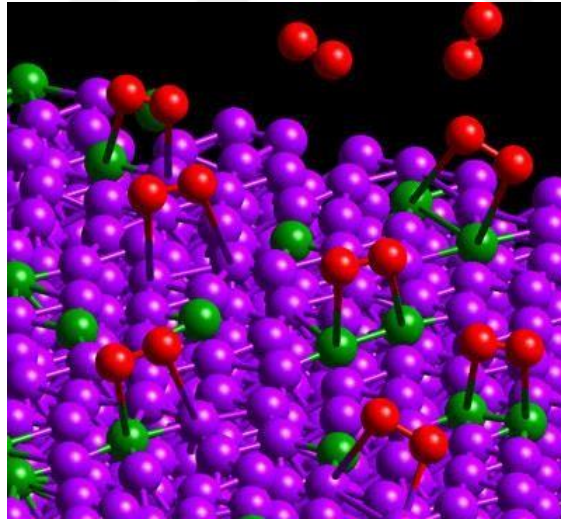
pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşmektedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

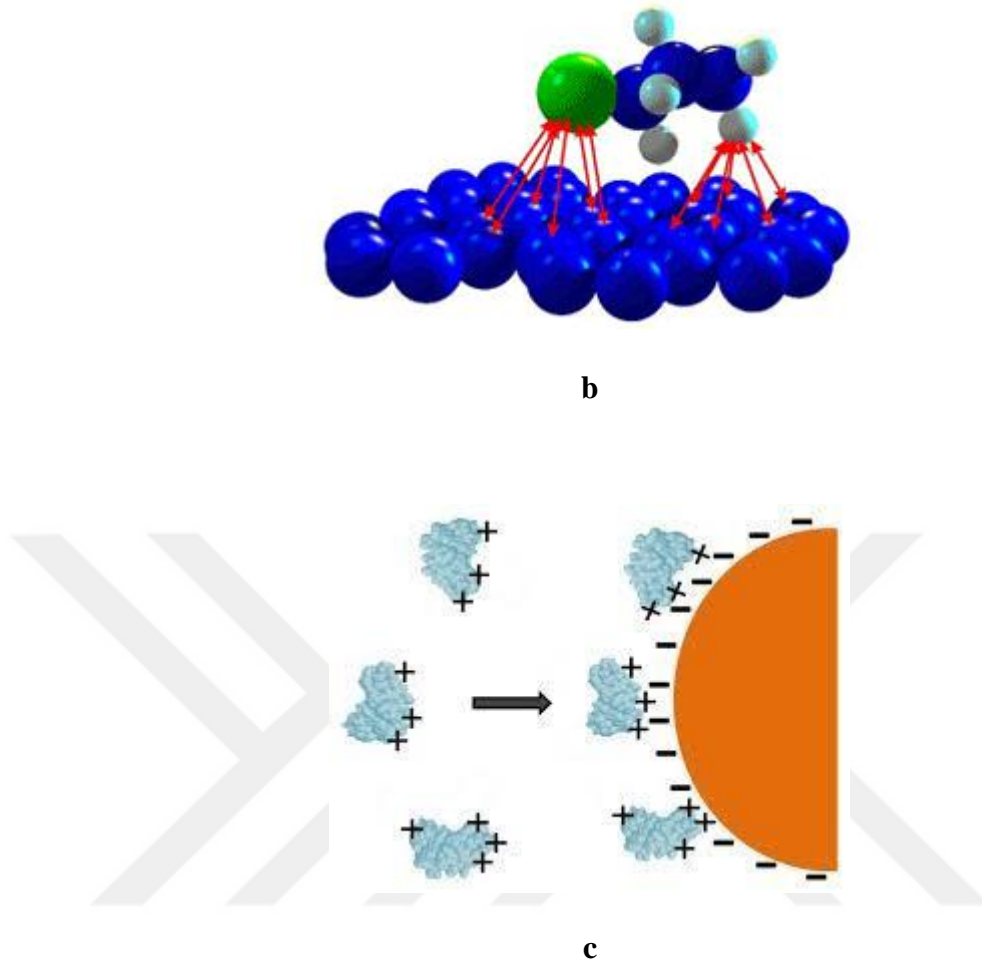
Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırmaktadır.

Adsorbatın Çözünürlüğü: Genellikle bir maddenin adsorpsiyonu bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbanla çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon da o kadar fazla olmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon olayında adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol etmektedir.

Karıştırma Hızı: Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak etkilenmektedir. Genellikle adsorpsiyon artan karıştırma hızıyla artış göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşim artmakta ve daha fazla adsorpsiyon söz konusu olmaktadır. Ancak belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar söz konusu olabilir.



a



Şekil 2.2. a) Kimyasal, b) Fiziksel, c) İyonik adsorpsiyon mekanizması örnekleri

2.4. Kriyojel

Kriyojeller sıfır santigrat derecenin altında hazırlanan süper makro gözeneklere sahip hidrojel türevleridir (Lozinsky ve ark., 2003; Jain ve Kumar, 2009). Polimerleşme, genel olarak serbest radikal polimerizasyon sistemi üzerinden gerçekleşmektedir (Lozinsky ve ark., 2003; Seven ve Şahiner, 2014).

Nötral, katyonik ve anyonik fonksiyonel gruplar (-OH, -N-, $-N^+R_3$, -COOH, $-SO_3H$ gibi) içeren monomerlerle polimerize olabilmeleri kabiliyetleri biyomedikal, biyomühendislik, çevre ve enerji uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır (Lozinsky ve ark., 2003; Tripathi ve ark., 2010; Şahiner, 2013; Seven ve Şahiner, 2014; Şahiner ve Seven, 2014; Yıldız ve ark., 2014; Şahiner ve Yıldız, 2014).

Üç boyutlu mega gözeneklere sahip hidrojel türevleri olan kriyojeller, dondurulmuş ortamda suda çözünebilir monomer/polimer çözeltisi ile bir başlatıcı ve aktivatör varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Plieva ve ark., 2007; Kahveci ve ark., 2010; Reichelt ve ark., 2013).

Gerçekleşen polimerleşme sonrasında donmuş buz kristalleri porojen görevi görmekte ve buz kristallerinin erimesi ile meydana gelen gözenekli yapı kromatografik işlemler için oldukça yararlı ve kullanışlı bir materyal haline gelmektedir (Hajizadeh ve ark., 2012).

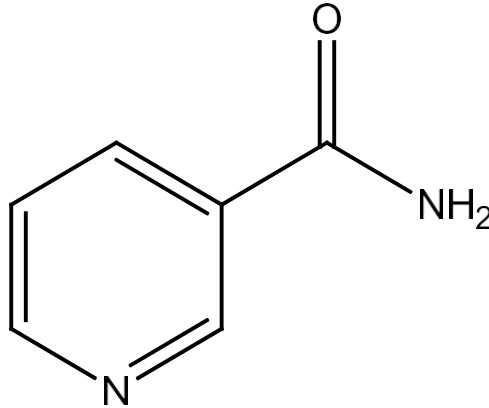
Geniş gözenek çaplarına sahip olmaları (100 µm'ye kadar), yüksek mekanik özellikleri, biyouyumluluklarının ve tekrar kullanılabilirliklerinin yüksek olması ve birbiriyle bağlantılı akış kanallarının bulunması bu polimerleri cazip kılan diğer parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır (Yao ve ark., 2007; Mattiasson ve ark., 2009; Gao ve ark., 2013).

Aynı zamanda kriyojellerin makro gözenekli yapıya sahip olmaları makromoleküler bileşiklerin kütle transferinin ve hücrelerin göç işlemlerinin verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kriyojeller bu özellikleri ile doku mühendisliğinde (Andaç ve ark., 2008; Hwang ve ark., 2010; Dispınar ve ark., 2012; Reichelt ve ark., 2014), kromatografik işlemlerde ayırma matrisi (Arvidsson ve ark., 2002; Kumar ve ark., 2003; Hanora ve ark., 2006; Dainiak ve ark., 2007; Yao ve ark., 2007; Wang ve ark., 2008; Aydoğan ve ark., 2012; Ertürk ve Mattiasson, 2014) ve bioreaktör (Kumar ve ark., 2006; Jespersen ve ark., 2013) olarak kullanılmaktadır.

Kriyojellerin destek materyal olarak kullanılması ve yüzey modifikasyonları ile değişik özelliklere sahip polimerler elde edilebilmektedir. Hedef molekülün yapısına uygun olarak seçilen moleküller ligand olarak kriyojel yapısına bağlanmakta ve hedef molekülün ayırma ve saflaştırma işlemleri afinite temelli olarak gerçekleştirilmektedir. Kriyojellerin modifikasyona son derece açık olmaları istenen özelliklere basit ve hızlı bir şekilde sahip olmalarına olanak sağlamaktadır.

2.5. Nikotinamid

Aynı zamanda niasinamid olarak da bilinen nikotinamid (NAA), nikotinic asidin (vitamin B3/niasin) amid türevidir (MacKay ve ark., 2012; Rolfe, 2014). Suda çözünebilen bir vitamin olan nikotinamid, B grubu vitaminlerin bir üyesidir (Şekil 2.3). Niasin hücre içerisinde nikotinamide çevrilmiştir. Nikotinamid ve niasin moleküllerinin vitamin fonksiyonları birebir aynı olmasına rağmen nikotinamid niasinin gösterdiği farmakolojik ve toksik etkileri göstermemektedir. Nikotinamidin yetişkinler için günde 3 gramı aştığında karaciğer açısından toksik etki gösterme ihtimali vardır. Ayrıca kolesterolü indirmez ya da yükselmesine sebep olmaz (Knip ve ark., 2000). Niasin hücre içerisinde nikotinamid adenin dinükleotid (NAD) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADP) molekülleri içerisinde dağılmıştır. NAD^+ ve $NADP^+$ çok çeşitli enzimatik yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde rol alan koenzimdir (Belenky ve Kartal, 2007). Niasin ve nikotinamidin ticari üretimi (bir yılda birkaç ton) 3-siyanopiridin hidroliz ve aminolizisi ile mümkün olmaktadır.



Şekil 2.3. Nikotinamid (NAA) molekülünün yapısı

2.6. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

Metallerin ekolojik sisteme ve özellikle insan vücuduna etkileri oldukça önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada özellikle en yüksek yayınıma sahip olan, toksikolojik

olarak en büyük hasara yol açan ve yaşamsal özellik göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik gösteren ağır metaller araştırılmıştır.

2.6.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, periyodik tablonun bir üyesidir. Simgesi Pb ve atom numarası ise 82' dir (Şekil 2.4). Kurşun insan sağlığına yaptığı etkiler ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Tek hücreli organizmaların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/L inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir (Siahkamari ve ark., 2017).



Şekil 2.4. Kurşun metalinin fiziksel görünümü

2.6.2. Alüminyum (Al)

Alüminyumun atom numarası 13'tür. Element simgesi Al'dir. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır (Şekil 2.5). Yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Alüminyum elementinin manyetik özelliği yoktur ve kıvılcım çıkarmaz. Alüminyum, dünyanın en bol bulunan metalidir ve elektrik iletkenliği özelliği bulunmaktadır (Ho ve Huang, 2016) Elektrik iletkenliği %64,94 International Annealed Copper Standard (IACS)'dir (saf Al, 2°C'de). Yoğunluğu, çelik ve bakır elementlerinin yaklaşık üçte biri kadardır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Dünya ekonomisinde çok önemli yeri olmakla birlikte endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal

bileşenler uzay ve havacılık sanayii için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayiinde geniş kullanım alanı bulur. Yüksek derişimlerde sinir sistemi üzerine toksik etkisi saptanmıştır (Klatzo ve ark., 1965).



Şekil 2.5. Alüminyum metalinin fiziksel görünümü

2.6.3. Manganez (Mn)

Manganın (Manganez) atom numarası 25'dir ve simgesi Mn'dir (Şekil 2.6). Periyodik tablonun 7-B grubunda yer alır. Grimsi metal renge sahiptir. Genellikle doğada demir elementi ve daha birçok elementle bağlı biçimde bulunmaktadır. Yeryüzü kabuğunda bol bulunan elementlerden biri olup, su kaynaklarında istenmeyen bir maddedir (Dönderici ve ark., 2010).). Doğada bulunan manganın büyük bir bölümü metamorfik ve tortul kayalardan, küçük bir bölümü ise volkanik kayalardan kaynaklanmaktadır (Özgün, 2007). Mangan, toprak ve kaya parçalarının yüzeylerinde mineral oksit tabakaları halinde demir ile birlikte yaygın olarak bulunmaktadır (Özer ve ark., 2011). Bu tabakalar yer altı suyu ile temas halinde olduğu zaman çözünür ve yer altı suyuna taşınabilir. Genellikle metal endüstrisinde alaşımlarda kullanılır. Özellikle paslanmaz çelik yapımında alaşımda gerekli bir hammaddedir. Çelikteki aşınma ve paslanmayı önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Manganez iyonları çok çeşitli enzimlerde ve fotosentetik bitkilerde yer alabilmektedir. Özellikle bitkiler için çok önemli bir elementtir ve günümüz modern tarım sektöründe vazgeçilmez bir gübre içeriğidir. Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler

görülür. Mangan insanların hayatta kalması için gerekli olmakla birlikte çok yüksek derişimlerde bulunması durumunda insan vücudunda toksik etki yaratmaktadır (Talat ve ark., 2010).



Şekil 2.6. Mangan metalinin fiziksel görünümü

2.6.4. Demir (Fe)

Demir, atom numarası 26 olan kimyasal bir elementtir (Şekil 2.7). Simgesi Fe'dir. Demir metali, dünya yüzeyinde bulunan en yaygın dördüncü mineral ve yerkabuğunda da en çok bulunandır. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin de tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmekle birlikte, demir nikel alaşımı olma ihtimali daha yüksektir. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek miktardaki yoğun demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir.

Demir metali, doğada nadiren elementel halde bulunur ve demir cevherlerinden elde edilir (Du ve ark., 2017). Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır.

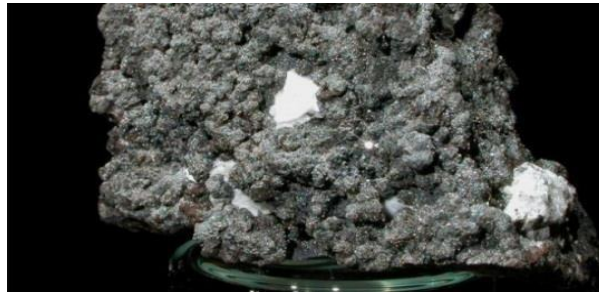
Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılanıdır ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça %95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özelliğinden dolayı demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı, ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Yüksek doz demirin zararlı etkileri, öncelikle oksijen radikallerinin üretiminde başlıca kaynak ürün olmasıyla ilgili olabilir (Hershko, 1989).



Şekil 2.7. Demir metalinin fiziksel görünümü

2.6.5. Arsenik (As)

Arseniğin atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir (Şekil 2.8). Periyodik cetvelin 5A grubunda yer alır. Fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Arsenik elementinin kimyadaki gösterilen sembolü As'dir ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip bir elementdir. Arseniğin üç allotropu mevcuttur. İlki gri arsenik metalik halde, kararlı ve yoğunluğu büyüktür. İkincisi sarı arsenik ametalik halde, dört atomlu As_4^{+} moleküllerden meydana gelir ve uçucudur. Bu, arsenik buharının ani soğutulması ile elde edilir. Amorf olan üçüncü siyah arsenik ise arsin'in (AsH_3), ısı ile bozunmasından elde edilmiştir. Arsenik en tehlikeli kirleticilerden biri olarak kabul edilmiştir. On yıldan fazla bir süredir Dünya'da (Vaishya ve Gupta, 2004) yaygın olarak tanınmış bir kanserojen ve eser miktarda olsa dahi toksik etki yaratan bir kirletici olarak kabul edilir (Singh ve ark., 2015).



Şekil 2.8. Arsenik elementinin fiziksel görünümü

2.6.6. Stronsiyum (Sr)

Stronsiyum, atom numarası 38'dir. Gümüşümsü beyaz renkli metalik katı bir elementtir (Şekil 2.9). Sembolü Sr'dir. Toprak alkali metaldir. Atom ağırlığı 87,62 g/mol'dür. Alkali bir yer metali stronsiyum, kimyasal olarak son derece reaktif olduğu bir yumuşak gümüş-beyaz renk ya da sarımtırak metalik ögedir. Eritilmiş $SrCl_2$ tuzunun elektrolizi ile stronsiyum metali saf olarak elde edilir. Stronsiyum metali, stronsiyum oksidin metalik alüminyum ile metalotermik redüksiyonu sonucu üretilir. Yeraltısuyu ve diğer su kaynaklarında stronsiyum kirliliği ABD, Ürdün ve Japonya gibi çeşitli ülkelerde tespit edilmiştir. (Usuda ve ark., 2006). Amerika Birleşik Devletleri-Çevre Koruma Ajansı'na (US-EPA) göre, içme suyunda izin verilen stronsiyum sınırı 4,0 mg/L olarak tayin edilmiştir.



Şekil 2.9. Stronsiyum metalinin fiziksel görünümü

2.6.7. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyumun simgesi Cd ve atom numarası 48'dir (Şekil 2.10). Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Diğer ağır metallere göre suda çözünme özelliğinin yüksek olması deniz canlıları ve bitkiler tarafından Cd^{2+} halinde biyolojik sistemlere alınmasına ve birikmesine neden olur. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).



Şekil 2.10. Kadmiyum metalinin fiziksel görünümü

2.6.8. Gümüş (Ag)

Gümüşün atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 g/mol'dür (Şekil 2.11). Periyodik tabloda simgesi Ag (Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir) olan, beyaz, parlak, değerli bir metalik elementdir. Gümüş zeolitler, acil durumlarda, deniz suyundan içilebilir su elde etmek için kullanılabilir. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, yumuşaklık ve süneklik, gümüş metaline değer katan özelliklerden bazılarıdır. Son derece kullanışlı ve değerli materyaldir (Nordberg ve Gerhardsson, 1988). Bu özelliklerinden dolayı, bu metal aynalar, fotoğraf filmleri, piller ve elektronik cihazlar gibi endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İlâveten, bu metalden gıda için dezenfektan ajanı olarak da yararlanılmakta ve anti-bakteriyel özelliklerinden dolayı ilaç sanayisinde de tercih edilmektedir. (Çoruh ve ark., 2010). Ayrıca, yapay yağmur yağdırmakta, ayna sırlarının yapımında, bilgisayar röle kontaklarında, pil yapımında da kullanılmaktadır. Gümüş elektrik geçirgenliğinin iyi olmasından ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak kullanılmaktadır. Saf gümüş, aynı zamanda asetik asit, boyalar ve fotoğraf maddeleri elde etmede de kullanılır. Gümüş toksik bir bileşik olarak düşünülür ve yüksek derişimlerde birkaç olumsuz sağlık etkisine sahiptir. Cilt pigmentasyonu ile ilgili bir hastalık olan algiria (Song ve ark., 2011), karaciğer ve böbrek dejenerasyonu ve solunum sistemi rahatsızlıkları (Fung ve Bowen, 1996) örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.11. Gümüş metalinin fiziksel görünümü

2.6.9. Krom (Cr)

Krom, metalik bir element olup, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996'dır (Şekil 2.12). Ekonomik olarak işletilen tek krom minerali kromittir (FeCr_2O_4). Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgenir.

Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker. Laboratuvar denemelerinde kromun kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle solunum sisteminde etkindir (Walter, 1987).



Şekil 2.12. Krom metalinin fiziksel görünümü

2.6.10. Baryum (Ba)

Baryum sembolü Ba olan kimyasal bir elementtir. Ağır manasına gelen "barys" (Yunanca'da βαρυς = ağır) kelimesinden türemiştir. Atom numarası 56

olup periyodik tablonun 6. sırasında ve 2. grubunda bulunur (Şekil 2.13). Baryum bir toprak alkali metalidir. 1774 yılında İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Sheele tarafından baryum ilk defa tanımlanmıştır. Baryum element halindeki rengi beyaz-gri metaliktir. Fakat yüksek reaktivitelerden dolayı element halinde bulunmaz. Baryumun hemen hemen bütün bileşikler zehirlidir. Metalik Ba yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca tepkime verir. Baryum metali adi derecede suyu ayrıştırarak hidrojen açığa çıkarır ve hidroksit (OH) oluşturur. Bu hidroksit de ısıtıldığında su kaybederek oksit haline dönmektedir. Baryum karbonat ($BaCO_3$) suda zor ayrışırken sülfatları suda hemen hemen hiç çözünmez. En sık bulunan ve en çok kullanılan baryum kaynağı barit madenidir. Doğada sedimanter (tortul, çökme ile) hale gelmiş olarak bulunur.

Denizlerin ya da suların taşınmasıyla tabakalar meydana gelmiştir. Genellikle sıcak su çıkan bölgelerde görülür. Kurşun, gümüş, çinko üretiminde kullanılır. Kullanım alanlarından birisi de fren balatalarının altlık malzemesidir. Az miktarda suda çözünen baryum solunum zorlukları, kan artışı basınçlar, kalp ritmi değişiklikleri vb. gibi bazı hastalıklara neden olmaktadır (Çelebi ve ark., 2009).



Şekil 2.13. Baryum metalinin fiziksel görünümü

2.6.11. Bakır (Cu)

Bakır, 1B geçiş grubu elementidir ve atom numarası 29'dur (Şekil 2.14). Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir

(Kartal ve ark., 2004). Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır. Pestisitlerde yer alan bakır iyonları sağlık açısından çok tehlikelidir. Az miktarda bakır iyonu alınması vücudun bakır dengesini bozmakta, enzim aktivitesini engellemekte, karaciğer, beyin ve böbreklerin normal çalışmasını bozmaktadır. Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun süre kalabilir. Örneğin; elma ağaçlarında giderek azalmakla birlikte 12 hafta varlığını sürdürdüğü tesbit edilmiştir (Sayılı ve Akman, 1994).



Şekil 2.14. Bakır metalinin fiziksel görünümü

2.6.12. Kobalt (Co)

Kobalt 1735 yılında keşfedilmiş olup, atom numarası 27, simgesi ise Co'dur (Şekil 2.15). Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler (Kartal ve ark., 2004).



Şekil 2.15. Kobalt metalinin fiziksel görünümü

2.6.13. Nikel (Ni)

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Atom numarası 28'dir (Şekil 2.16). Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahrip etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır (Kartal ve ark., 2004). Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar; (1) Kanserojen etki, (2) Solunum sistemine etki, (3) Dermatolojik (alerjik) etkidir (Şener, 2010).



Şekil 2.16. Nikel metalinin fiziksel görünümü

2.6.14. Çinko (Zn)

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir (Şekil 2.17). Periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallere karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla olmakla beraber, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın (ZnCrO_4) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir (Lim ve ark., 2012).



Şekil 2.17. Çinko metalinin fiziksel görünümü

2.6.15. Civa (Hg)

Civa, atom numarası 80 olan kimyasal bir elementtir. Element, hava, su ve toprakta birkaç şekilde bulunur. Bunlar, elementel civa, inorganik ve organik civa bileşikleri şeklindedir (Şekil 2.18).

Elementel Civa: Elementel ya da metalik civa parlak, gümüş beyazı bir metaldir ve oda sıcaklığında sıvıdır. Özgül ağırlığı $13,6 \text{ g/cm}^3$, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,61'dir. Sadece ısıtıldığı zaman değil, oda sıcaklığında da buharlaşır. Civa buharı zehirlidir. Civanın en önemli minerali Zinober'dir (HgS).

Civa Tuzları: İnorganik civa bileşikleri ya da daha çok bilinen adıyla civa tuzları genel olarak beyaz toz ya da kristal halde bulunur. Sadece civa sülfür bileşiği kırmızı renklidir. Civanın erime noktası $38,8^\circ\text{C}$, kaynama noktası $356,58^\circ\text{C}$ 'dir. Isı iletkenliği kötü olmasına rağmen elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Civa, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara amalgam adı verilir. Fosil yakıtların yanması, madencilik sektöründe civa içeren kayaçların kırılması, katı atık depo sahalarından sızma, atık pillerin rastgele atılması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular ve evde kullanılan civa içeren aletlerin kırılması gibi insan faaliyetleri sonucunda yılda 20 000 ton civa çevreye yayılmaktadır. Böylece, havada ve sudaki civa oranları yükselmektedir. Kirlenmemiş yüzey sularında ölçülen civa değeri $0,001 \text{ mg/L}$ 'den daha düşüktür. Ancak, civa kirliliğinin sözkonusu olduğu sularda ölçülen civa derişiminin $0,03 \text{ mg/L}$ ve daha yüksek olduğu görülmektedir (Gray, 1994). Bir diğer önemli kirletici kaynak metil civadır. Suya karışan civanın bakteriler ve organizmalar tarafından metil civaya çevrilmesi ile meydana gelir. Planktonlar, onları yiyen küçük

balıklar ve midyeler, küçük balıklarla beslenen büyük balıklar ve deniz memelileri ile besin zincirine karışmaktadır. Civa ile ilgili endüstri kollarında, civa içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile civa derişimi yüksek sularda yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen (deniz canlılarının vücudundaki civa konsantrasyonu 1 ppm'den yüksek ise yenmesi sakınca yaratmaktadır) kişilerin bünyesindeki civa miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir (Güven ve ark., 2004).



Şekil 2.18. Civa metalinin fiziksel görünümü

3. DENEYSEL PROSEDÜR

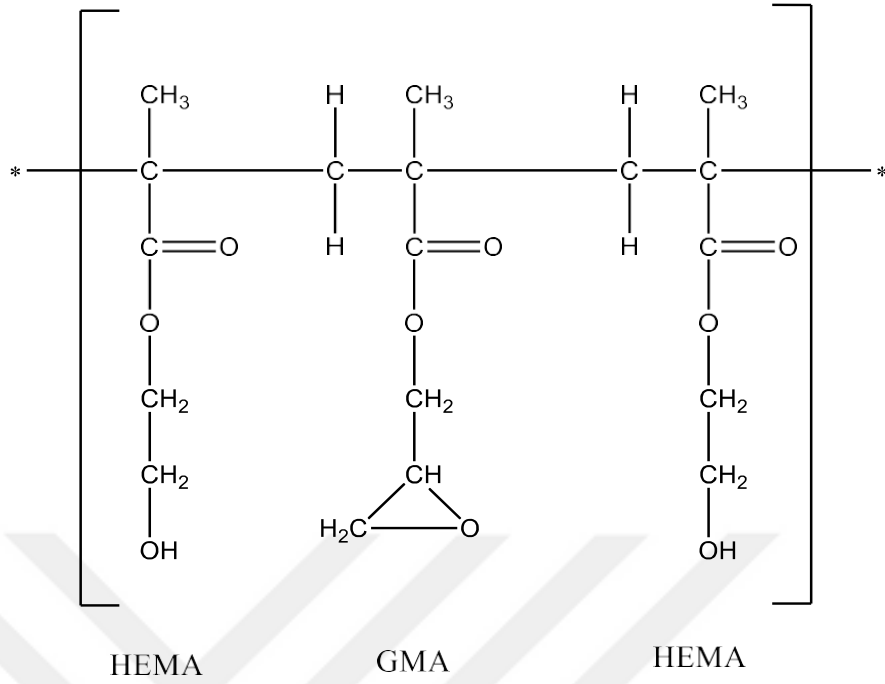
3.1. Kimyasal Maddeler

2-Hidroksietil metakrilat (HEMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), glisidil metakrilat (GMA), nikotinamid (NAA), amonyum persülfat (APS), sodyum dodesil sülfat (SDS) ve N,N,N',N'-Tetrametiltilendiamin (TEMED) (Sigma Aldrich, St. Louis, ABD) firmasından tedarik edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve tüm çalışmalarda ultra saf su (18 MΩ.cm) kullanılmıştır.

3.2. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellerin Hazırlanması

Monomer fazı olarak GMA (500 µL), HEMA (5000 µL) ve distile su (6500 µL) karıştırılmıştır. Dağıtma fazı ise 1 g SDS, 25,60 mL distile su ve 2,4 mL EGDMA kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra iki faz birbirine karıştırılmıştır. 10-15 dakika buz banyosunda soğutulmuştur. 20 mg APS ve 100 µL TEMED ilâve edilmiştir. Karışım 24 saat boyunca -20°C'de bekletilmiştir.

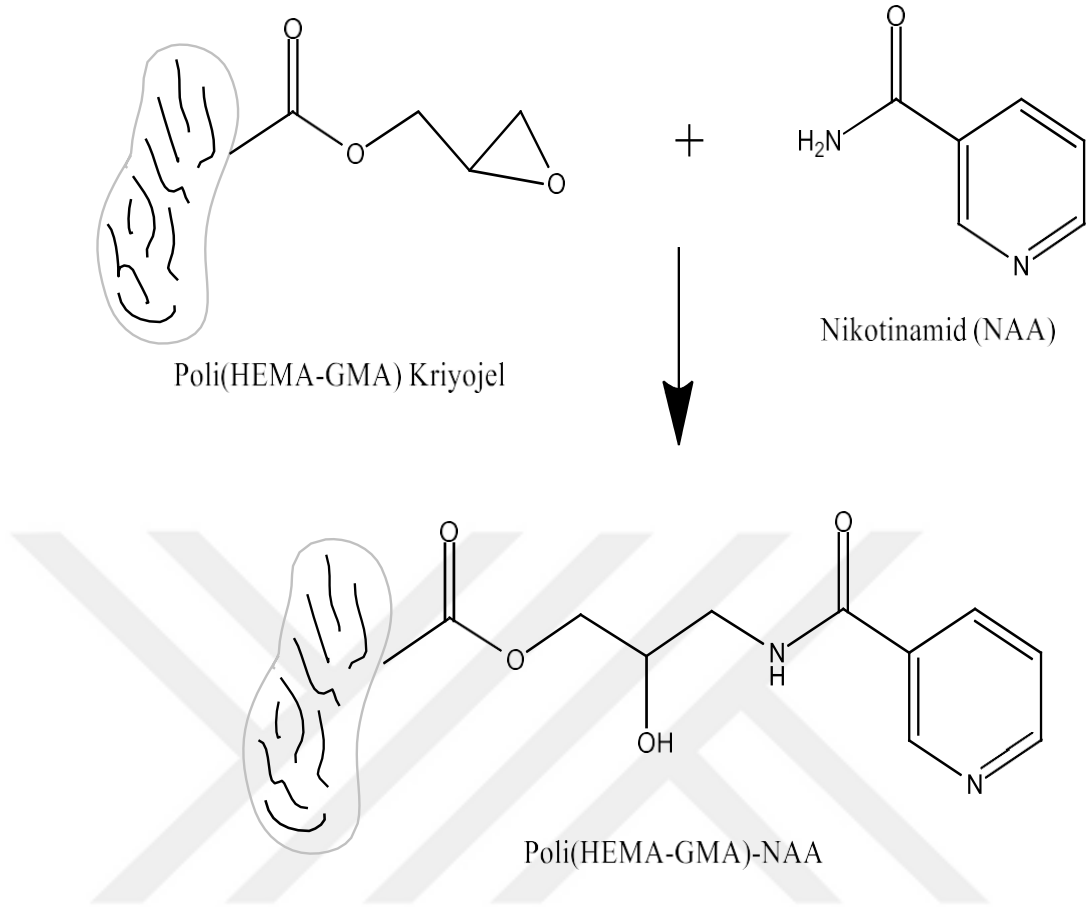
Elde edilen kriyojel membran (disk) şeklinde kesilmiştir. Distile su ile SDS ve diğer bileşenler uzaklaşana ve yıkama suyu berrak hale gelinceye kadar rotatör karıştırıcıda (Multi Bio RS-24 Biosan, Letonya) 10 rpm hızda çalkalanmış ve yıkama suyu her 15 dakikada bir değiştirilmiştir (Şekil 3.1) (Erol ve ark., 2016). Yıkama sayısı arttıkça yıkama suyunda meydana gelen köpürme miktarı azalmıştır.



Şekil 3.1. Poli(HEMA-GMA) kriyojelin yapısı

3.3. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellere Nikotinamid Bağlanması

20 adet kriyojel membran 1M NaOH (10 mL) ile 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Birkaç defa distile su ile yıkanan membranlar 50 mg/mL nikotinamid çözeltisi (10 mL) ile 24 saat boyunca etkileştirilmiştir. Bu işlemdeki amaç, nikotinamid moleküllerindeki amin gruplarının GMA monomerinin epoksi gruplarındaki oksijene bağlanmasını sağlamaktır (Şekil 3.2). Bu işlem sonucunda membranların rengi beyazdan sarıya dönmüştür (Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojel yapısı



Şekil 3.3. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin görüntüsü

3.4. Poli(HEMA-GMA) Karakterizasyonu

3.4.1. Şişme testi

Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin su tutma kapasitesi distile su kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için öncelikle kuru kriyojel numuneleri, dikkatlice tartılmıştır. Daha sonra izotermal su banyosunun içerisindeki distile suyun içerisine atılmış ve 25°C’de 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kriyojel örnekleri, bir süzgeç kâğıdının üzerine alınıp yüzeye tutunan suyun uzaklaştırılması için hızlıca silinmiş, tekrar tartılmış ve su tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Su tutma kapasitesini belirlemek için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte W_0 ve W_s sırayla kuru membranın ve su tutmuş membranın ağırlıklarını (g) ifade etmektedir.

3.4.2. Yüzey morfolojisi

Sentezlenen Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin morfolojik yapılarını incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM; Carl Zeiss AG - EVO® 50 Series, Almanya) kullanılmıştır. Etüv kullanılarak yaklaşık 72 saat boyunca kurutulmuş olan kriyojel numuneleri vakumlandıktan sonra SEM plakalarına yerleştirilmiş ve yüzey görüntüleri alınmıştır.

3.4.3. Elemental analiz

Tamamen kurutulmuş numune elemental analiz için özel tartım kaplarında yaklaşık 1-2 mg olarak tartılmış ve daha sonra cihazın numune kısmına yerleştirilmiştir. Analiz başlatılmış ve %N yanma kompartımanının sıcaklığı 1120°C ve indirgenme kompartımanının sıcaklığı 850°C olarak analiz gerçekleştirilmiştir.

Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin içerisine katılmış olan nikotinamid molekülünün miktarının belirlenmesinde elemental analiz cihazı (CHNS-932, Leco, ABD) kullanılmıştır. Hesaplamalar azot miktarına göre yapılmıştır.

3.4.4. FTIR çalışmaları

Elde edilen Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin üzerindeki fonksiyonel grupları belirlemek için Fourier transform infrared spektroskopisi (Thermo Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer, ABD) cihazından yararlanılmıştır. Kriyojeller, kuru toz KBr (0,1 g, IR Grade, Merck, Almanya) ile homojen olarak karıştırılmış pelet haline getirilerek FTIR analizi yapılmıştır.

3.4.5. Yüzey alanı analizi

Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET; Quantachrome Autosorb® iQ-Chemi, ABD) cihazı ile belirlenmiştir. Liyofilizasyon işlemi ile kurutulan kriyojel numuneleri gözeneklerdeki oksijen ve nemi gidermek için, 35°C'de 100 mbar vakum altında 6 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra kriyojel örneklerine oda sıcaklığında azot gazı ile muamele edilmiştir.

3.4.6. Termal analiz

Kriyojellerinin termal bozunma basamaklarını saptamak amacıyla termogravimetrik analiz cihazı (Shimadzu DTG-60H, Japonya) kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz işlemi, 100 cm³/dakika hava akış hızı ve 10°C/dak. ısıtma hızıyla 0°C'den 900°C'ye ısıtılarak gerçekleştirilmiş ve kütle kayıpları incelenmiştir.

3.4.7. Bilgisayarlı mikrotomografi (μ CT) analizi

Kriyojellerin içerdiği gözenekleri, bu gözeneklerin dağılımını ve akış kanallarını üç boyutlu görüntülemek amacıyla bilgisayarlı mikrotomografi (μ CT) (Bruker, Skyscan 1272, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Bunun için numunelere 360° açıyla 0,4° aralıklarla X-ışınları gönderilmiştir. Görüntü kalitesini arttırmak için 0,5 mm alüminyum filtre kullanılmıştır. X-ışınlarının gücü 50 kV olup her 500 ms'de bir, piksel başına 10 μ m çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilmiştir.

3.5. Atıksulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması

3.5.1. Ağır metallerin atıksulardan adsorpsiyonu

Bu çalışma kapsamında değişik sektörlerden toplanan atıksu numunelerinden 10'ar mL alınmıştır ve her numune içerisine bir adet kriyojel membran atılmıştır. 10 rpm rotatör hızında 30 dak. süre ile adsorpsiyon işlemleri yapılmıştır (Türkmen ve ark., 2009). Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında atıksularda bulunan ağır metallerin miktarı İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS; Agilent Technologies / 7700X ICP-MS Systems, Kanada) vasıtasıyla belirlenmiştir. Kriyojellerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

burada, q birim kriyojel kütle sine adsorplanan ağır metal miktarını (mg/g); C_0 ve C sırasıyla, ağır metal başlangıç ve muamele sonrası derişimlerini (mg/L); V çözelti hacmini (L) ve m ise kullanılan kriyojelin kuru kütle sine (g) göstermektedir.

3.5.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Poli(HEMA-GMA)-NAA ve Poli(HEMA-GMA) kriyojellerle adsorplanan ağır metal iyonlarının desorpsiyonu kesikli sistemde çalışılmıştır. Ağır metal adsorplamış kriyojeller 1 M NaCl çözeltisi bulunan 10 mL desorpsiyon ortamında, oda sıcaklığında 2 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. Jellerin tekrar kullanılabilirliğini göstermek için, adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü aynı kriyojel kullanılarak 5 kez tekrarlanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poli(HEMA-GMA) Kriyojellerin Karakterizasyonu

4.1.1. Şişme testi

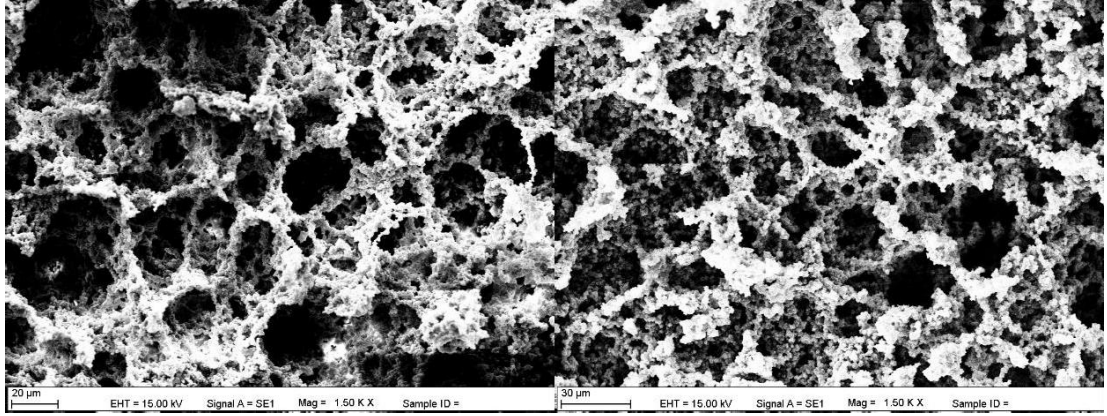
Poli(HEMA-GMA) kriyojeller çapraz bağlıdır bundan dolayı sulu ortamlarda çözünmezler fakat çapraz bağ örgüsüne ve suyu sevme özelliğine bağlı olarak su tutarak şişerler. Bu çalışmada kullanılan Poli(HEMA-GMA) kriyojelin dengedeki şişme kapasitesi yaklaşık %382, Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin ise yaklaşık %762 olarak bulunmuştur. Yani 1 g kuru Poli(HEMA-GMA) kriyojel 3,82 g ve 1 g kuru Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojel 7,62 g su tutma kapasitesine sahiptir. Su çapraz bağlarla bağlanmış yapının içine nüfuz ederek içeride kalmaktadır. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin, Poli(HEMA-GMA) kriyojeline göre daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olmasının sebebi NAA gruplarının bağlanması ile yapıdaki su tutucu grupların sayısının artmış olması olabilir.

4.1.2. Yüzey morfolojisi

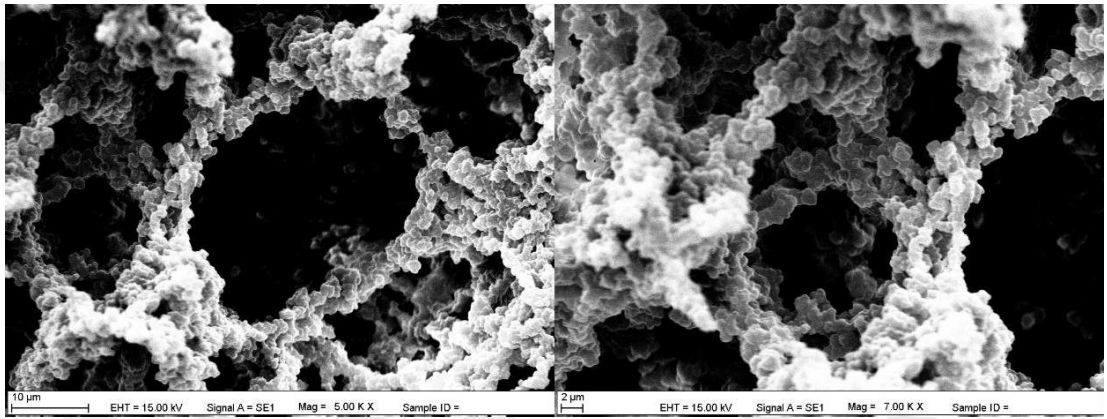
Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellere ait yüzey yapısı ve kaviterler Şekil 4.1'de net bir şekilde görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere kriyojeller makro-gözeneklere ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Kriyojellerin özellikleri incelendiğinde çapraz bağlayıcı sayesinde elde edilen büyük gözenekler dikkat çekmektedir.

4.1.3. Elemental analiz

Bu çalışma kapsamında hazırlanan Poli(HEMA-GMA) kriyojellere bağlanan nikotinamid miktarı, HEMA ve GMA'nın yapısında azot olmadığından, azot stokiyometrisi kullanılarak 1,17 mmol/g kriyojel olarak hesaplanmıştır.



a

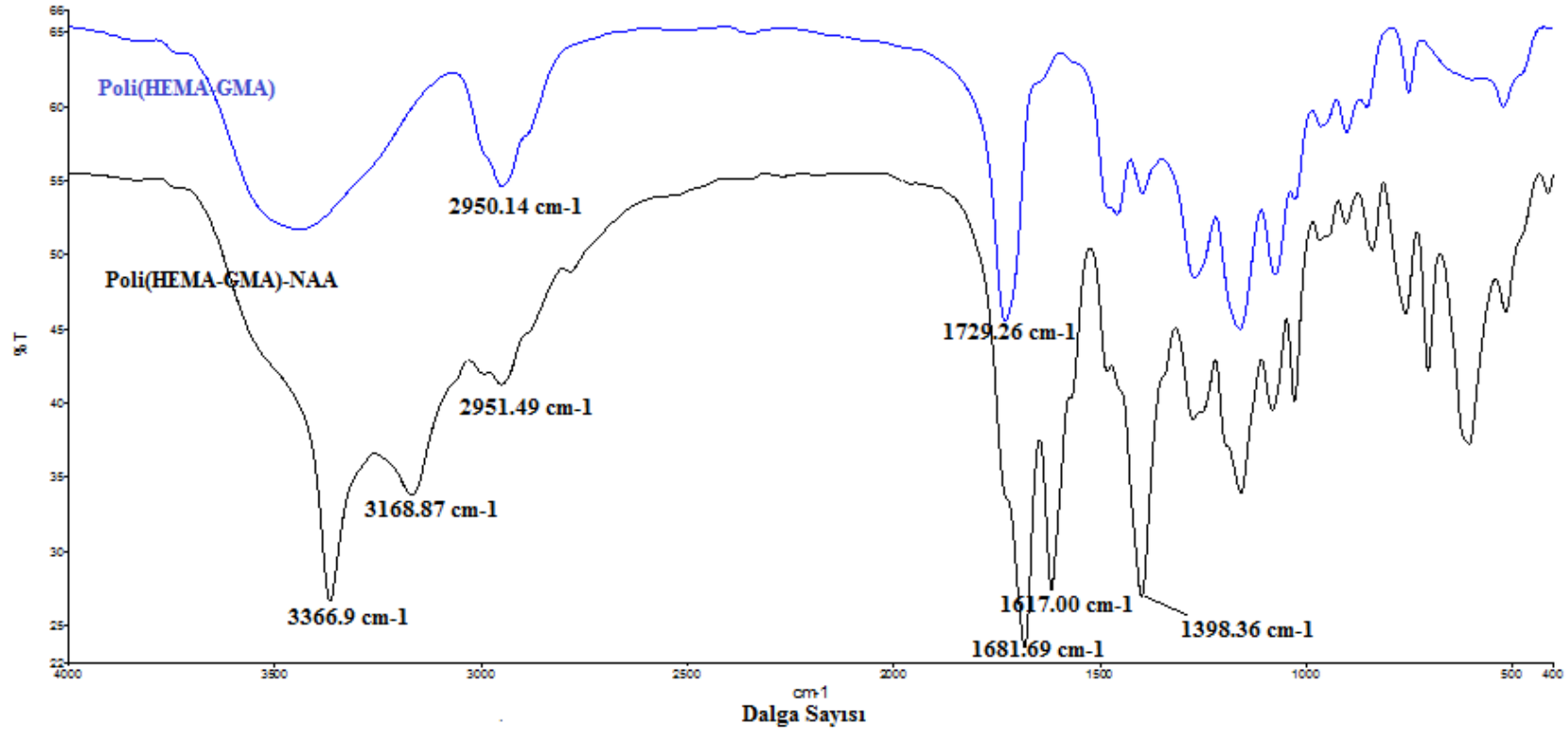


b

Şekil 4.1. a) Poli(HEMA-GMA) b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin SEM görüntüleri

4.1.4. FTIR çalışmaları

Şekil 4.2’de ise Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellere ait FT-IR spektrumları verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde; her iki spektrumda da karbonil (C=O) gerilmesi (1729 ve 1682 cm^{-1}) ve alkanlardaki CH gerilmesi (2950 ve 2951 cm^{-1}) pikleri dikkat çekmektedir. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelinin spektrumunda yer alan amid piki (3367 cm^{-1}), aromatik CH gerilmesi (3169 cm^{-1}), ve aromatik halkadaki -C=C- gerilmesi pikleri (1617 ve 1398 cm^{-1}) pikleri NAA molekülünün Poli(HEMA-GMA)’nın yapısına ligand olarak başarılı bir şekilde katıldığına göstergesidir.



Şekil 4.2. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin FT-IR grafiği

4.1.5. Yüzey alanı analizi

Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin yüzey alanı sırasıyla 6,59 m²/g ve 8,73 m²/g olarak bulunmuştur. Bu yüzey alanı mikro ya da nanopartiküller ile karşılaştırıldığında düşük olmasına rağmen yapı içerisindeki kaviteler adsorpsiyonun etkili olması konusunda önemli avantajlar sağlamıştır. Ayrıca Poli(HEMA-GMA) kriyojelin ortalama gözenek çapı yaklaşık 360 Å, Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin ise yaklaşık 40 Å olarak tespit edilmiştir. Bu durum NAA molekülünün Poli(HEMA-GMA) kriyojeli içerisinde bulunan moleküler seviyedeki boşlukları doldurmasıyla açıklanabilir.

4.1.6. Termal analiz çalışmaları

Dinamik inert azot atmosferinde kaydedilen TG, DTA ve DrTG eğrileri Şekil 1’de gösterilmiştir. Referans olarak alümina tozunun (Al₂O₃) kullanıldığı analiz 0-900 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi termal bozunma sonucu örnekte gerçekleşen kütle kayıplarının yüzde (%) miktarını, termogravimetrik analizin türevi (drTGA) eğrisi maksimum kütle kayıplarının oluştuğu sıcaklıkları ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisi ise tepkimelerin ısı alan (endotermik) ve ısı veren (ekzotermik) özelliklerinin incelenmesi konusunda veriler sağlamaktadır. Termal bozunma eğrisi incelendiğinde malzemenin yapısında bulunduğu düşünülen ve kurutma esnasında tam olarak yapıdan uzaklaştırılamayan nemden kaynaklı yaklaşık 0,75 mol hidrate suyun 52-173°C aralığında, 85 ve 138°C maksimum DTA sıcaklıklarında endotermik bozunmalar ile ortamdan uzaklaştığı söylenebilir (deneysel; % 5,37 (teorik; % 5,36).

195-284°C termal bozunma aralığında dehidrate polimerik yapının temelini oluşturan ve glisidil metakrilat yapısının oksiran halkasının açılarak amid grubu aminine (NH₂) bağlanmasıyla oluşan molekülün hidroksil grubuna ait olan bozunma olup, 255°C’de endotermik bir pik vermektedir. Teorik ve deneysel olarak elde edilen kütle kayıpları –OH grubunun parçalanmasını (deneysel; % 6,72; teorik; % 6,75) göstermektedir.

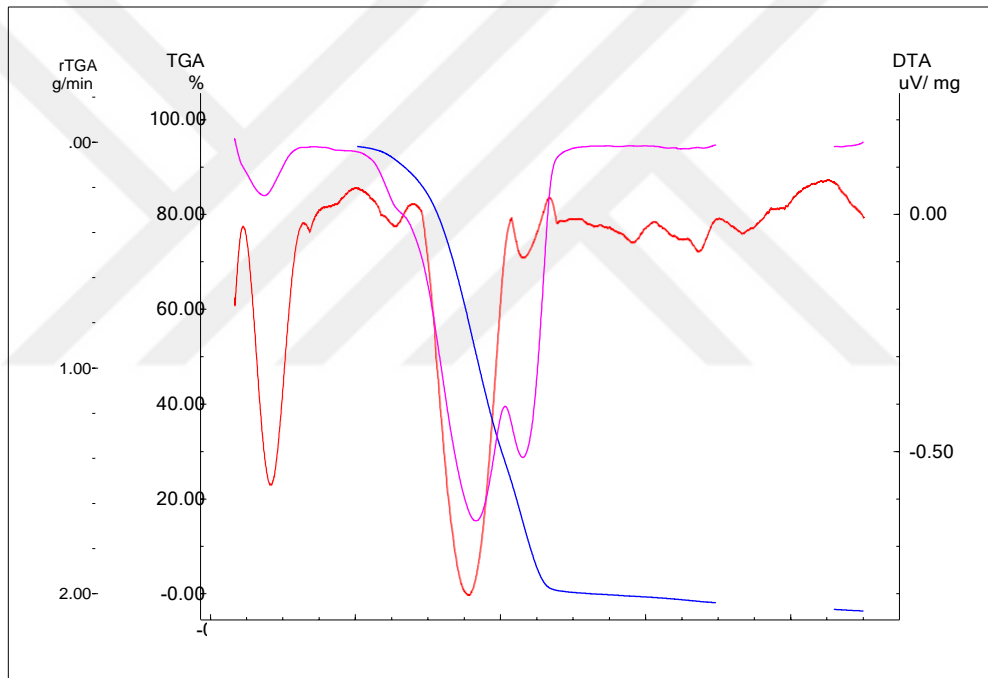
Devam ettirilen termal bozunma neticesinde polimerik yapıyı oluşturan ikincil molekül olan nikotinamid yapısının bozunmasına ait edilebilecek basamak olup,

parçalanma sıcaklık aralığı 286-386°C bölgesine denk gelmektedir. Endotermik olarak 357°C'de maksimum DTA piki veren bozunma basamağının deneysel ve teorik kütle kayıpları nikotinamidin bozunmasını desteklemektedir (deneysel; % 48,11; teorik; % 48,14).

Son bozunma basamağında halka açılması sonucu katılma reaksiyonu ile iki farklı molekülden oluşan yapının, önceki basamaklarda -OH grubu uzaklaşan yapının parçalanması gözlenmektedir. 387-548°C sıcaklık aralığında gerçekleşen bozunma 433°C'de endotermik olarak maksimum bozunma vermekte ve deneysel (%39,77) ile teorik (%39,76) parçalanma yüzdelerinin uyum içerisinde olması önerilen son bozunma basamağının da doğruluğunu desteklemektedir. Tamamen organik türevlerden oluşan polimerik yapının yanarak bozunması sonucu tepkime kabında hiçbir artıkalın ürün kalmaması da önerilen sonuçları doğrulamaktadır. Termal bozunma basamaklarının ayrıntıları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Poli(HEMA-GMA)-NAA polimerinde GMA ve NAA gruplarının termal bozunma basamakları

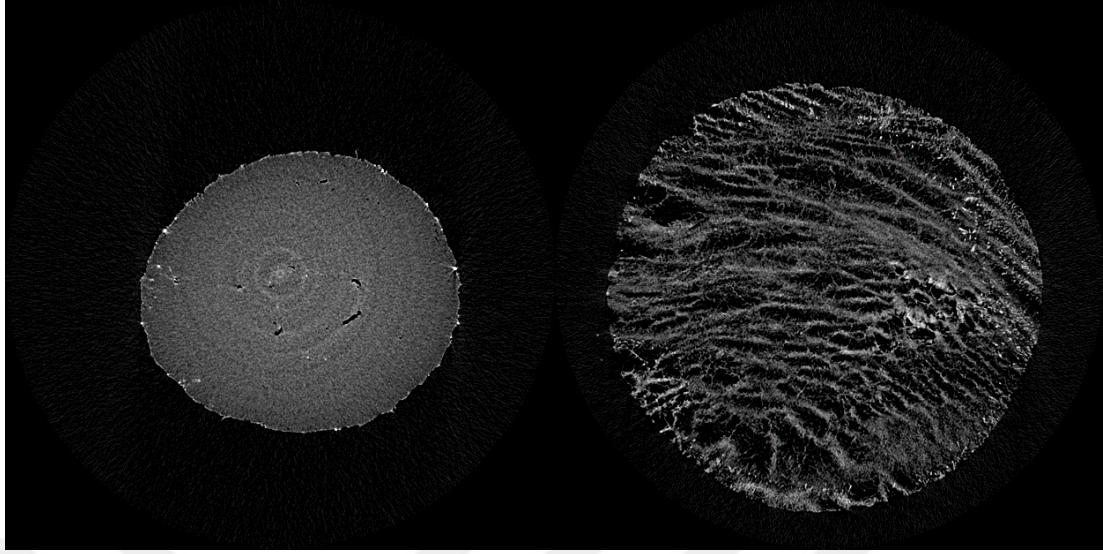
Kompleks	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTA _{max} (°C)	Uzaklaşan Grup	Ağırlık Kaybı (%)		Renk	
				Deney.	Teorik		
C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ .3/4H ₂ O 251,74 g/mol	1	52-173	97	3/4H ₂ O	5,37	5,36	Pembe
	2	195-284	255	-OH	6,72	6,75	
	3	286-386	357	C ₆ H ₅ N ₂ O	48,11	48,14	
	4	387-550	433	C ₅ H ₆ O ₂	39,77	39,76	



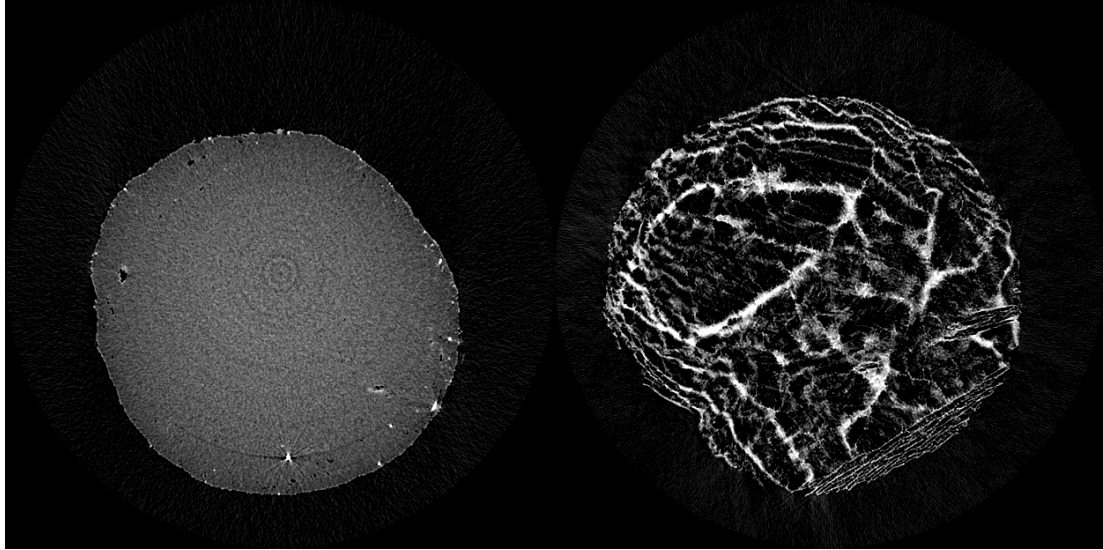
Şekil 4.3. Poli(HEMA-GMA)-NAA polimerinde GMA ve NAA gruplarının termal analiz grafiği

4.1.7. Bilgisayarlı mikrotomografi analizi (μ CT)

Bilgisayarlı mikrotomografi analizi yapılan kriyollerin üç boyutlu görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde kriyojellerin gözenekli yapıları ve sahip oldukları akış kanalları açıkça fark edilmektedir. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerinin gözeneklerinin ve akış kanallarının nikotinamid moleküllerinin yapıya bağlanmasıyla büyük ölçüde dolduğu görülmektedir.



a



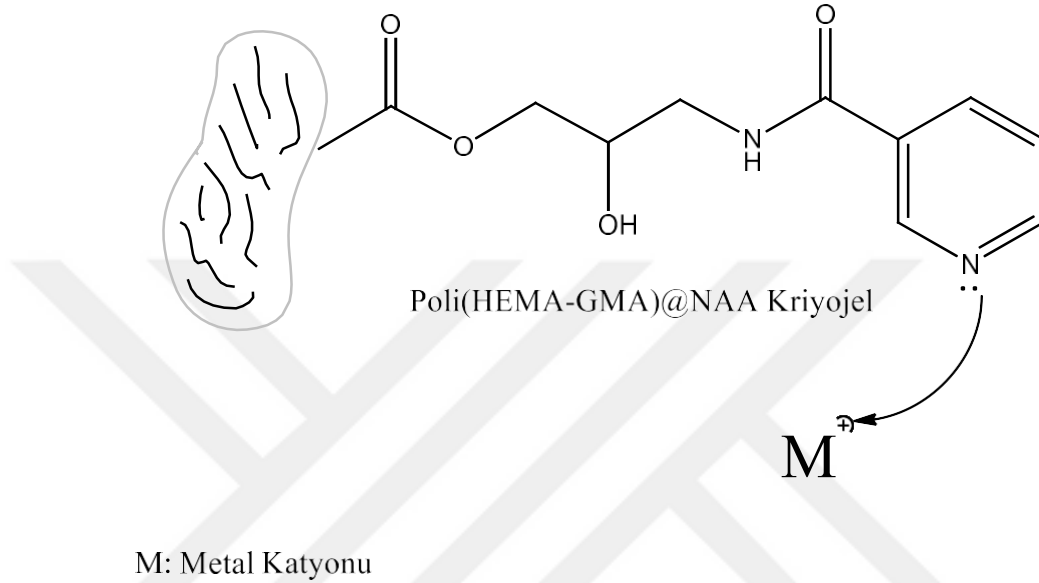
b

Şekil 4.4. a) Poli(HEMA-GMA)-NAA ve b) Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin μ CT görüntüleri

4.2. Ağır Metallerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında Çorum ilinde 6 farklı kaynaktan elde edilmiş atıksular ile hem Poli(HEMA-GMA) hem de Poli(HEMA-GMA)-NAA polimerleri üzerinden ağır metal adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de ve aşağıdaki grafiklerde görülmektedir (Şekil 4.6-4.20). Sonuçlar incelendiğinde Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin Poli(HEMA-GMA) kriyojellere göre ağır metal adsorpsiyon kapasitelerinin (özellikle de yüksek ağır

metal derişimlerinde) genel olarak daha yüksek olduğu gör÷lmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelinde bulunanan nikotinamid grubundaki azot atomu sahip olduğu paylaşılmamış iki elektron çifti sayesinde ağır metal katyonları ile koordine kovalent bağ yapabilmektedir (Şekil 4.5).



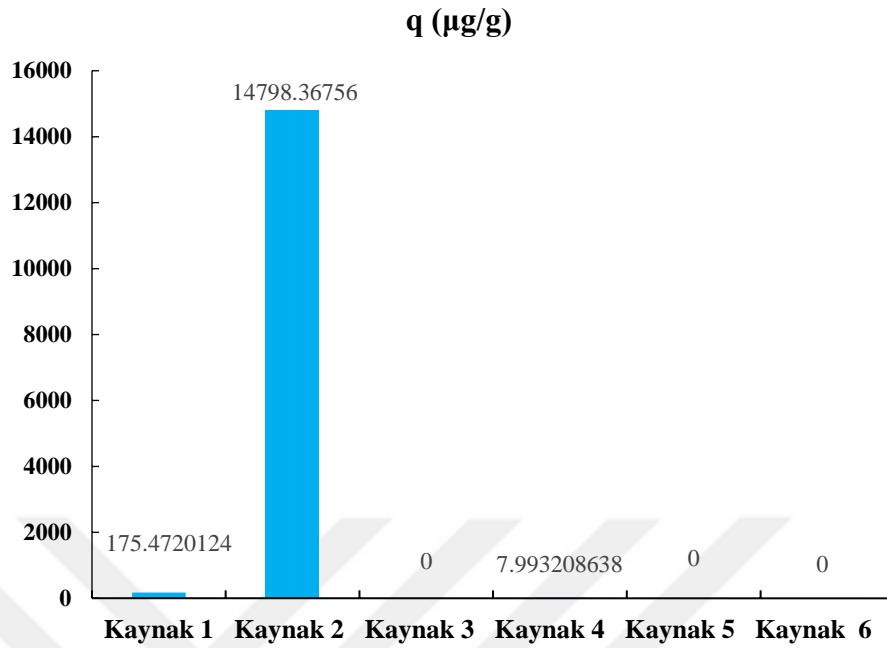
Şekil 4.5. Poli(HEMA-GMA)-NAA ve metal katyonu arasındaki muhtemel etkileşim

Özellikle de Kaynak 2 firmasındaki atıksuyun ağır metal derişimleri yüksek olduğu için bu firma ile yapılan deneyin sonuçları çalışma kapsamında referans nitelik taşımaktadır. Bu bağlamda Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin en fazla adsorpladığı ağır metaller Zn(II), Al(III) ve Cu(II)'dir. Poli(HEMA-GMA) kriyojel Sr(II), Ag(I), Hg(II) (düşük derişimlerde) ve Pb(II) (yüksek derişimlerde) metallerini Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeline göre daha fazla adsorplamıştır. Ba(II) metalini adsorplama konusunda ise iki kriyojel için hemen hemen bir denklik söz konusudur. Bunun nedeni Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin metali adsorbe eden yüklü gruplarının (nikotinamid molekülündeki azot) diğer ağır metaller tarafından [özellikle Zn(II), Al(III) ve Cu(II)] doldurulması ve dolayısıyla da Pb(II), Sr(II), Hg(II) ve Ag(I) bağlanacak bölge sayısının azalması olabilir. Poli(HEMA-GMA) kriyojelindeki GMA monomerinde bulunan oksiran gruplarındaki oksijen atomu ve karbonil karbonuna bağlı oksijen atomları da nikotinamid grubundaki azot atomu kadar

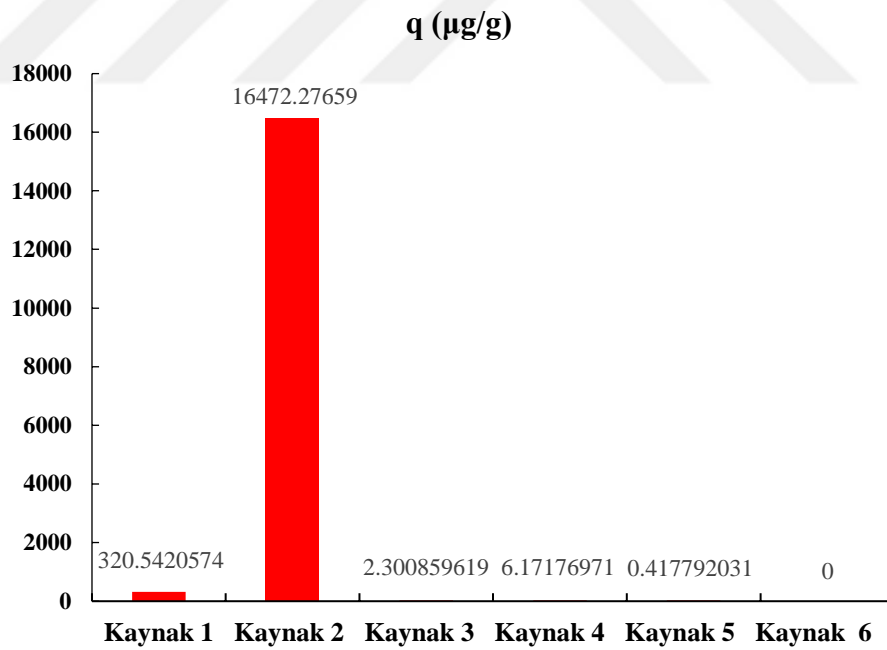
olmasa da sahip oldukları elektron yoğunlukları sayesinde elektrostatik etkileşimler üzerinden metal katyonlarını bağlamaktadır.

Çizelge 4.2. Farklı kaynaklardaki ağır metal miktarları

Ağır Metal	KAYNAKLARDAKİ MİKTAR (mg/L)					
	Kaynak 1	Kaynak 2	Kaynak 3	Kaynak 4	Kaynak 5	Kaynak 6
Al	549,5303	47004,17	16,21251	18,22724	3,068013	2,429657
Cr	0,518814	1262,403	0,451547	1,927612	0,110955	0
Mn	1,504911	11227,25	2,964216	19,18992	0,54733	0,317997
Fe	62,02653	35400,12	23,94426	69,74204	6,39448	7,49504
Co	0	20,27511	0	0,046793	0,033838	0
Ni	0,416078	1818,04	0,655703	2,827743	1,012121	1,260457
Cu	6,118141	63487,08	2,226365	5,318887	6,122361	3,397991
Zn	357,9282	1434707	116,7936	128,5883	211,4438	181,2439
As	0,376869	921,3834	0,222663	0,085272	0,092595	0,103432
Sr	24,17131	91,41362	92,7437	38,05165	9,78993	6,903419
Ag	1,749554	44,43988	0	1,075453	4,857683	0,961526
Cd	1,062602	6466,998	0,140214	0,1374	1,915352	0,234783
Ba	18,64738	247,4467	1,281093	1,456122	1,124077	0,834411
Hg	0,115969	2,682285	0,032965	0,025967	0,024275	0,024993
Pb	8,765546	17241,85	2,871871	2,850801	17,73892	1,589599

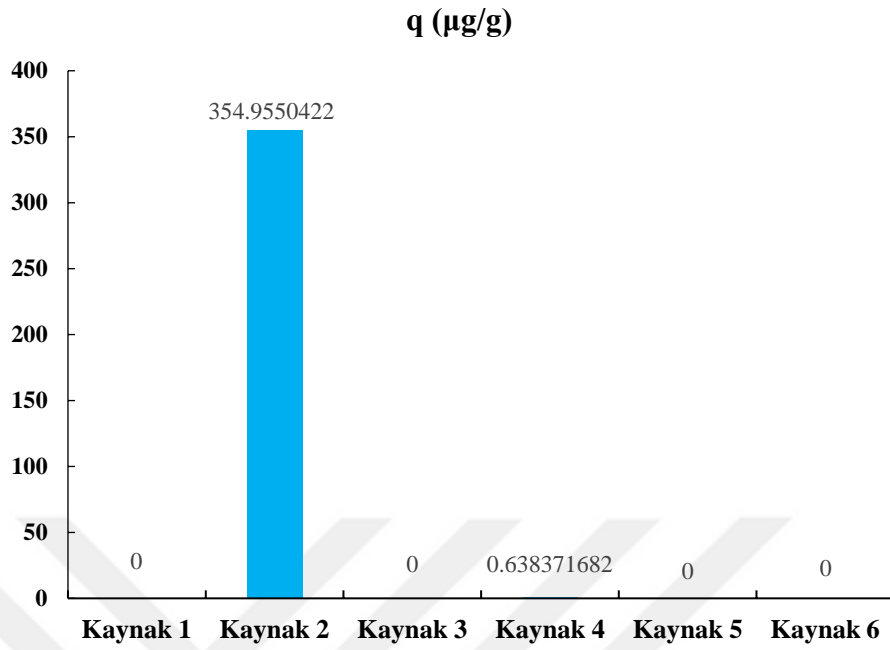


a

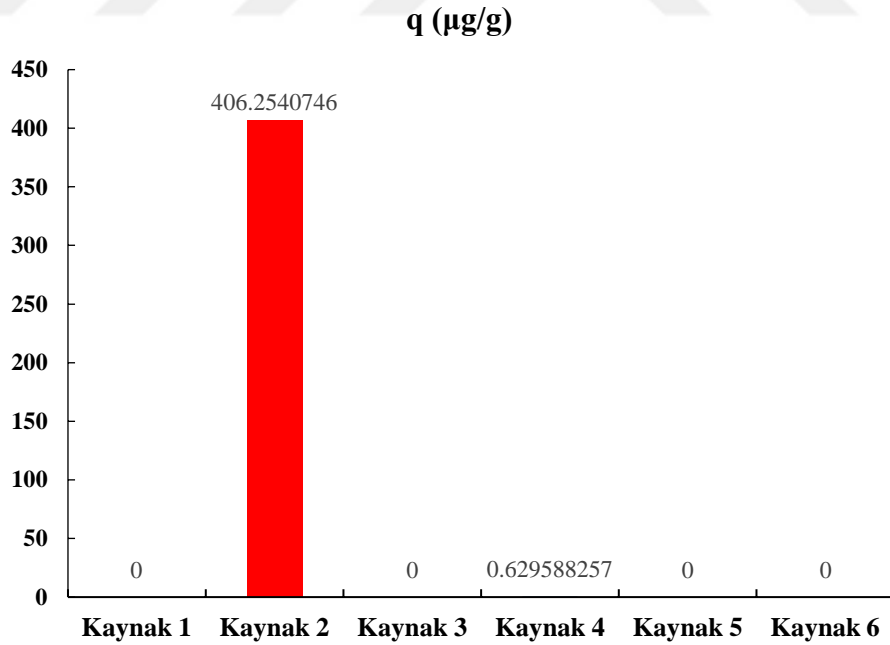


b

Şekil 4.6. Al(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

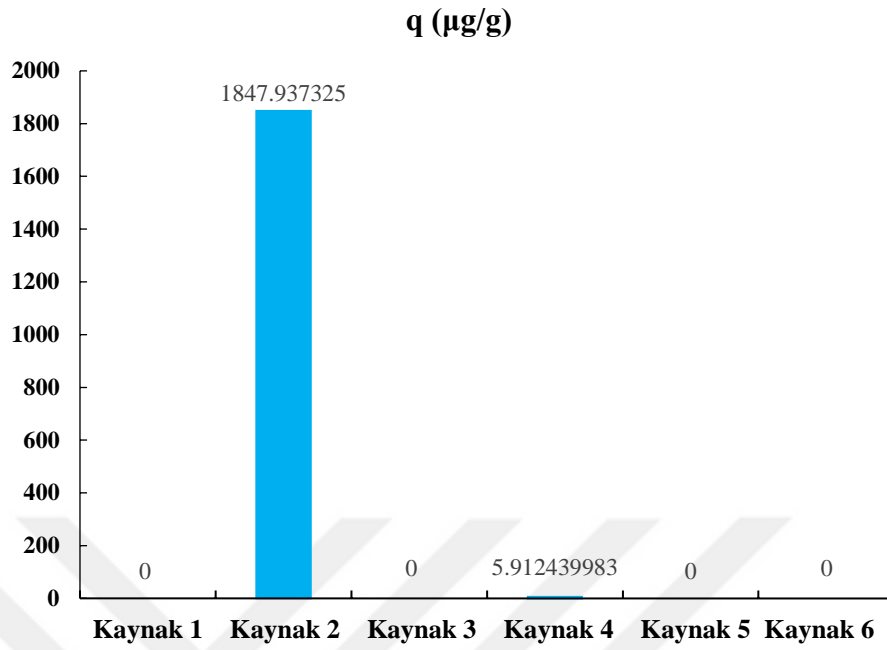
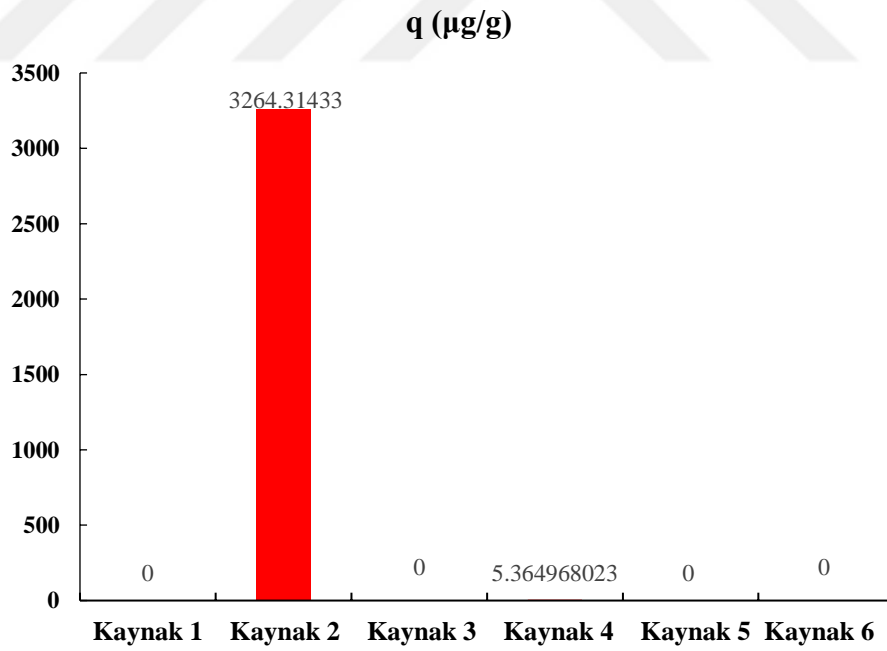


a

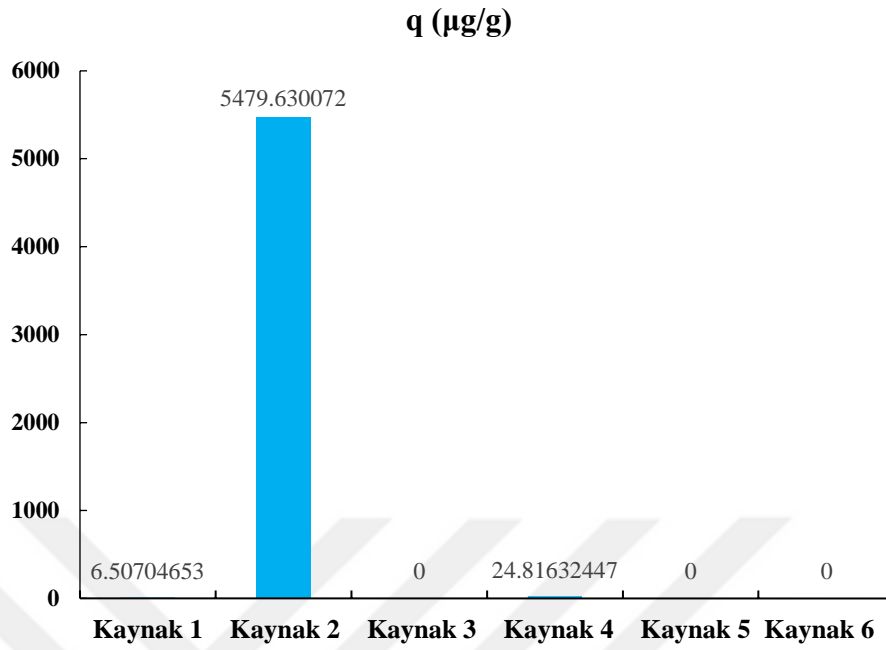


b

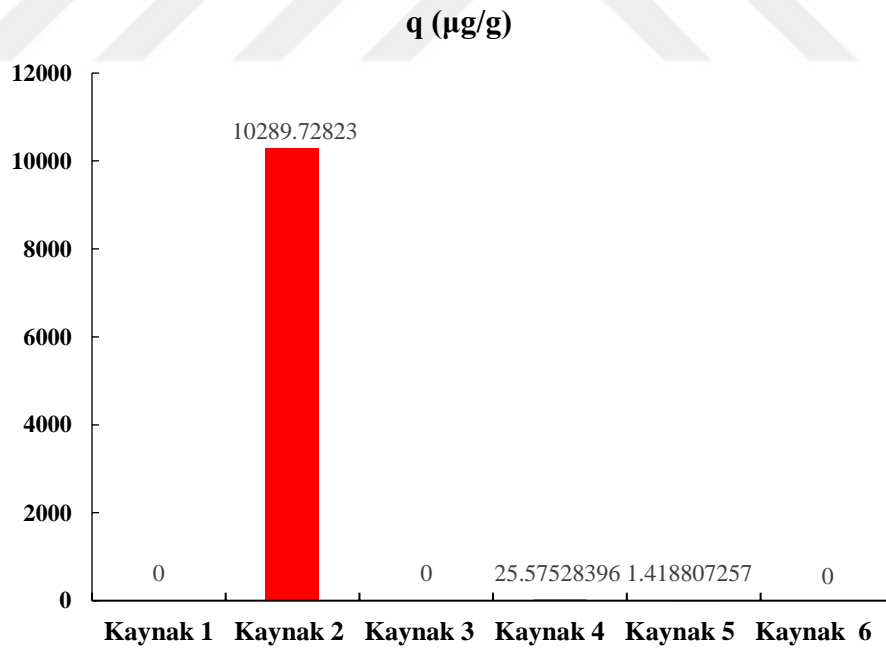
Şekil 4.7. Cr(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA krijojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

**a****b**

Şekil 4.8. Mn(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

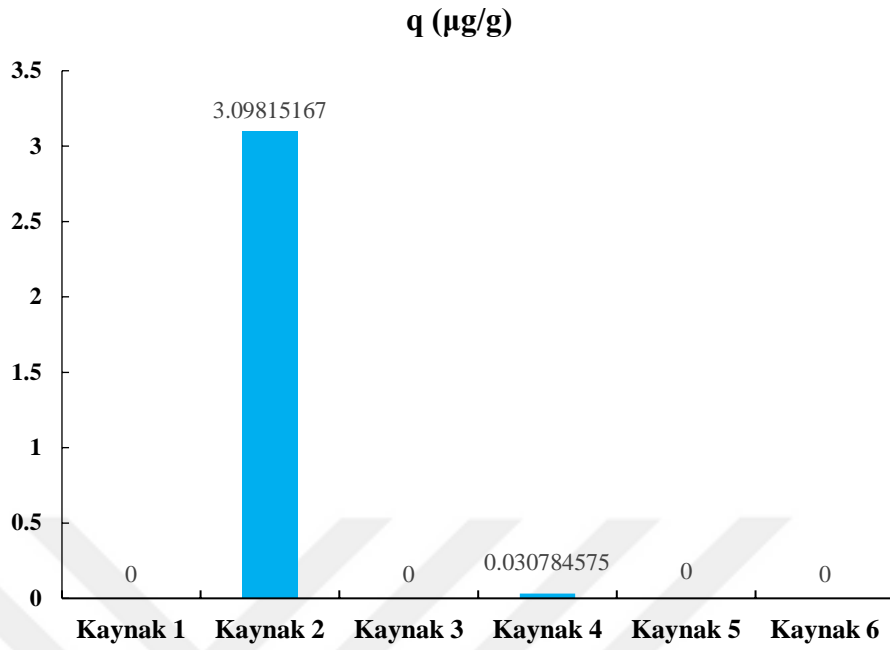


a

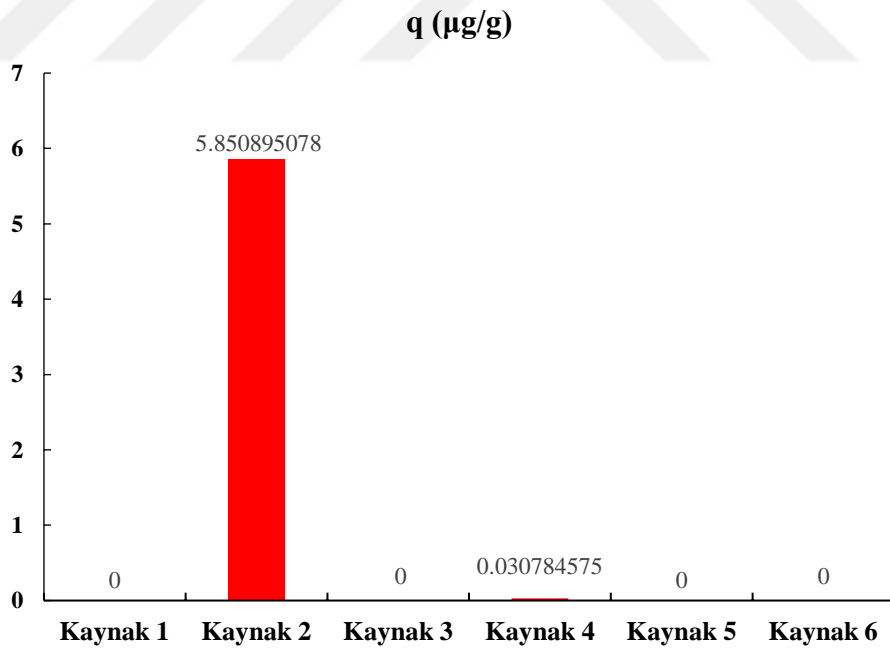


b

Şekil 4.9. Fe(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

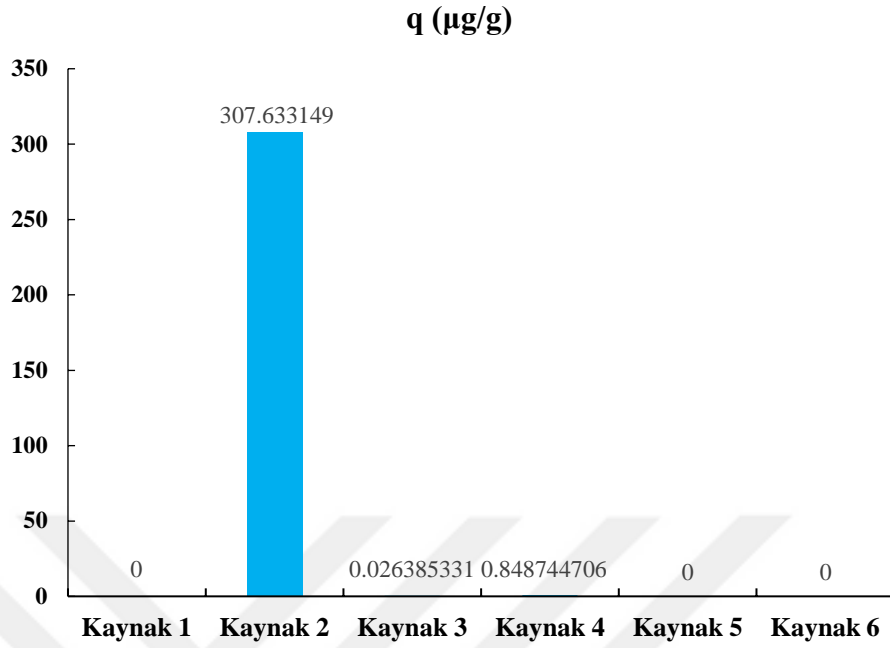


a

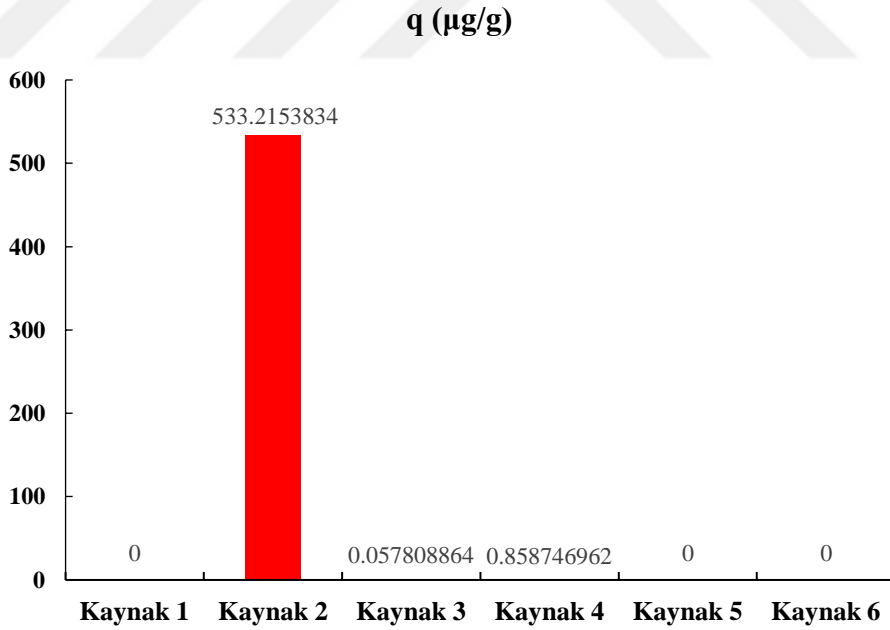


b

Şekil 4.10. Co(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA krijojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

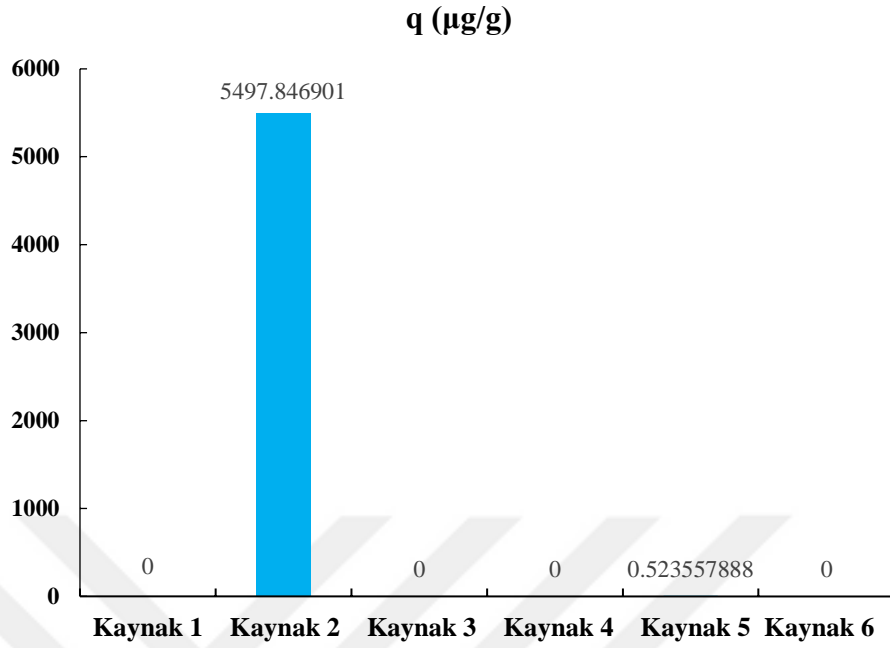


a

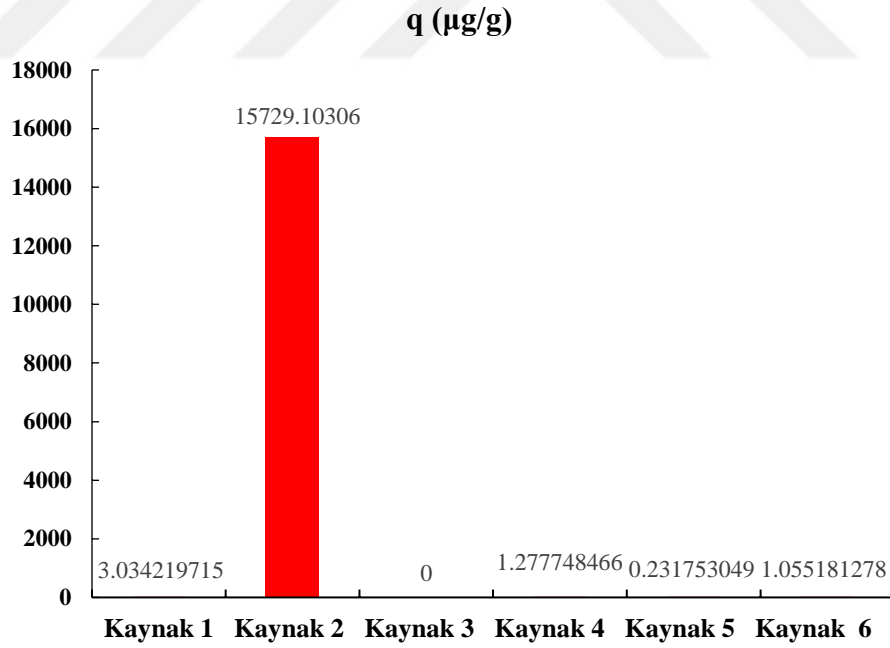


b

Şekil 4.11. Ni(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

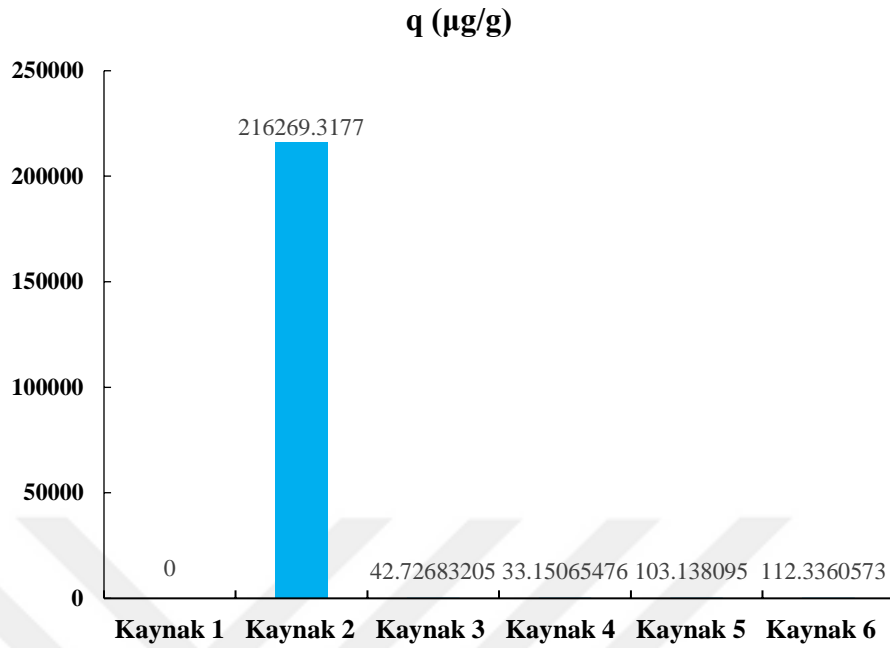


a

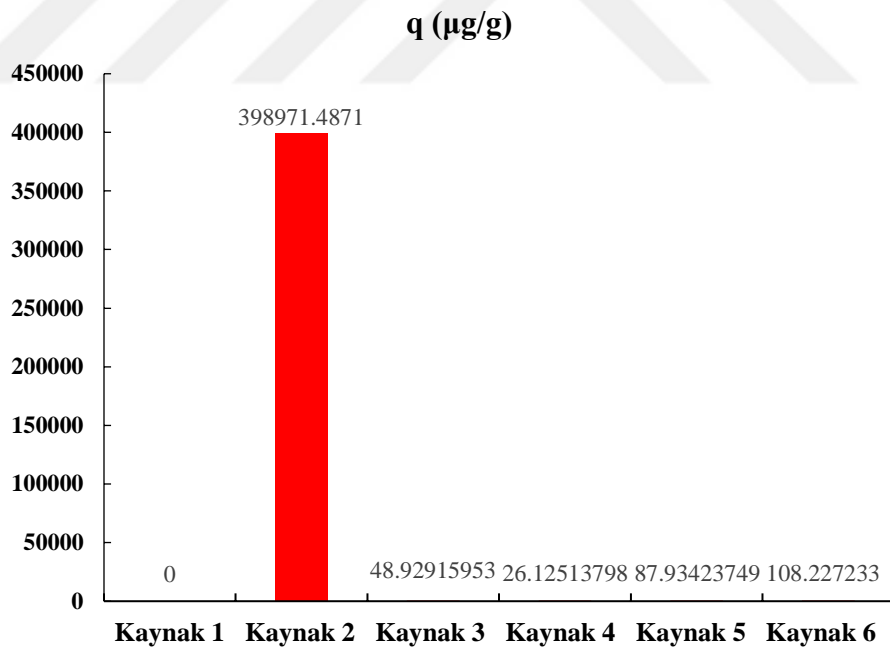


b

Şekil 4.12. Cu(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

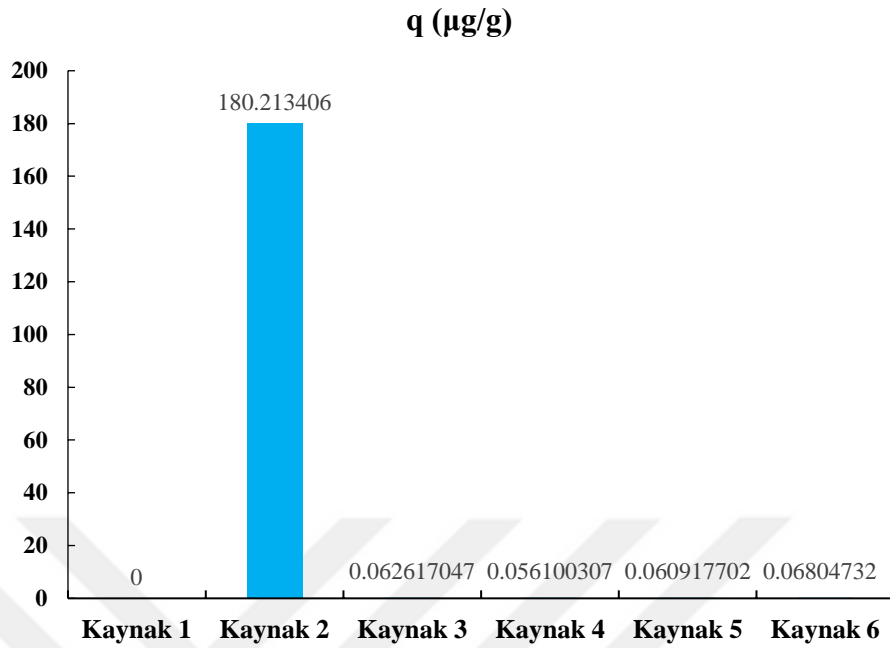


a

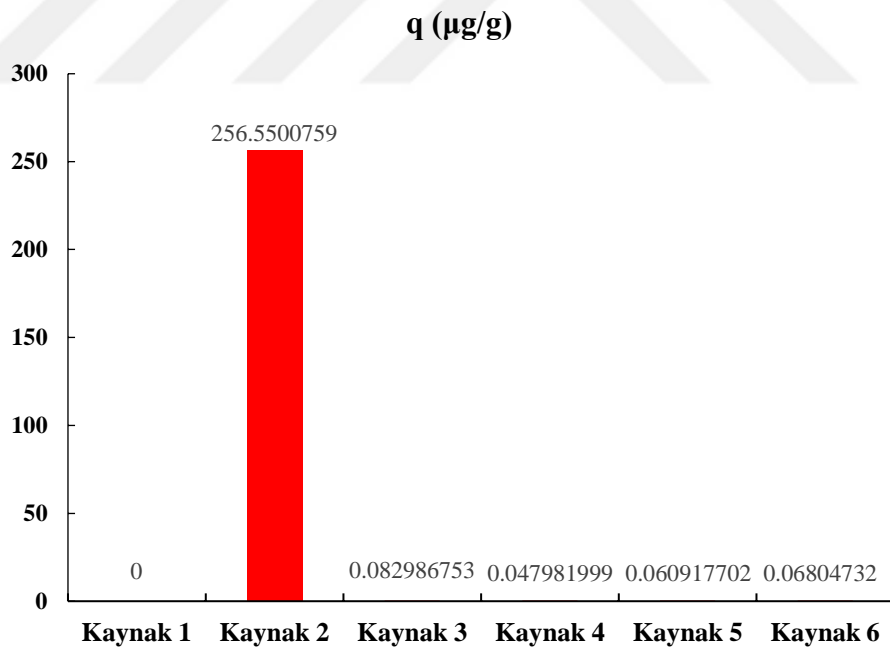


b

Şekil 4.13. Zn(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

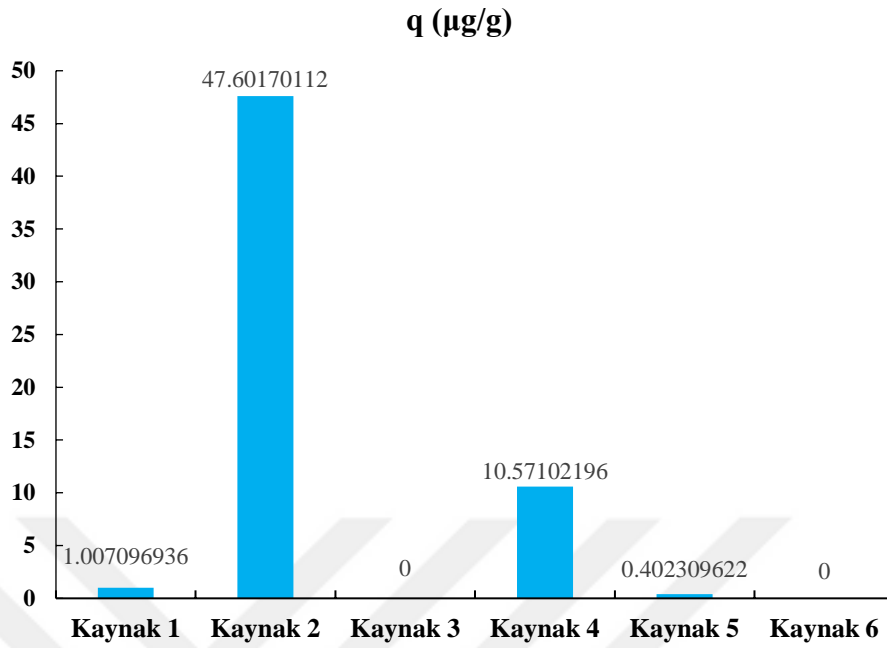


a

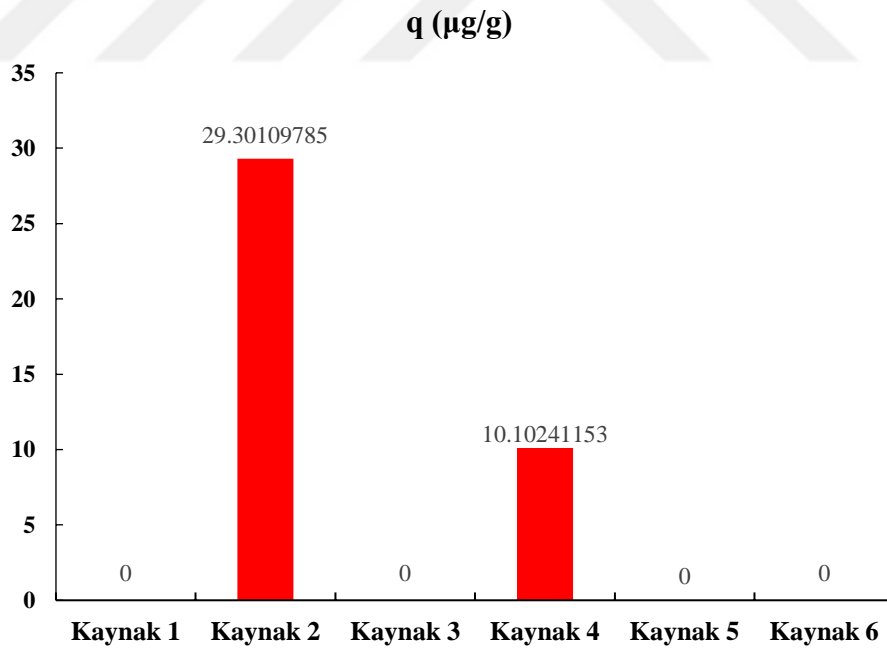


b

Şekil 4.14. As(III) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA krijojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

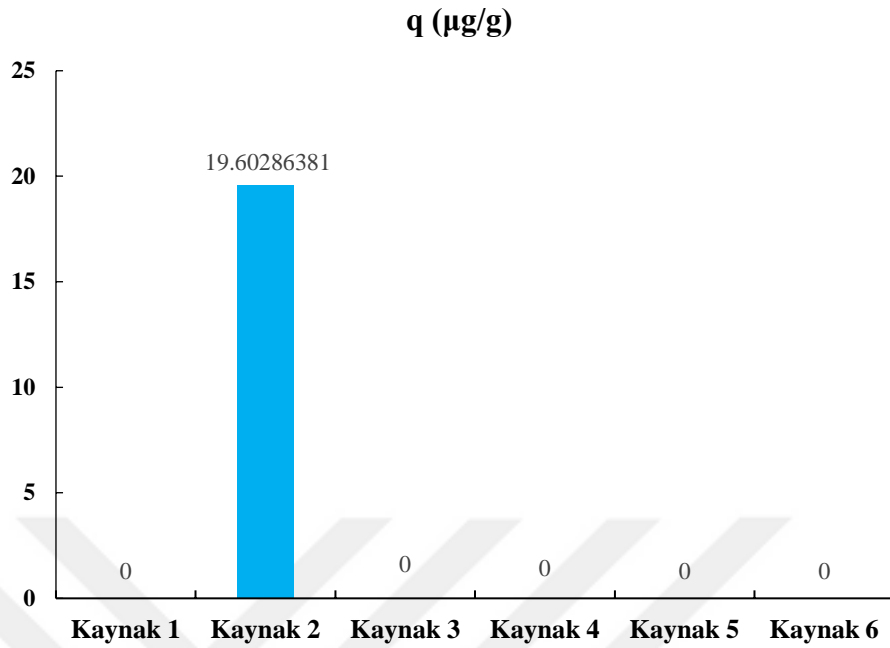


a

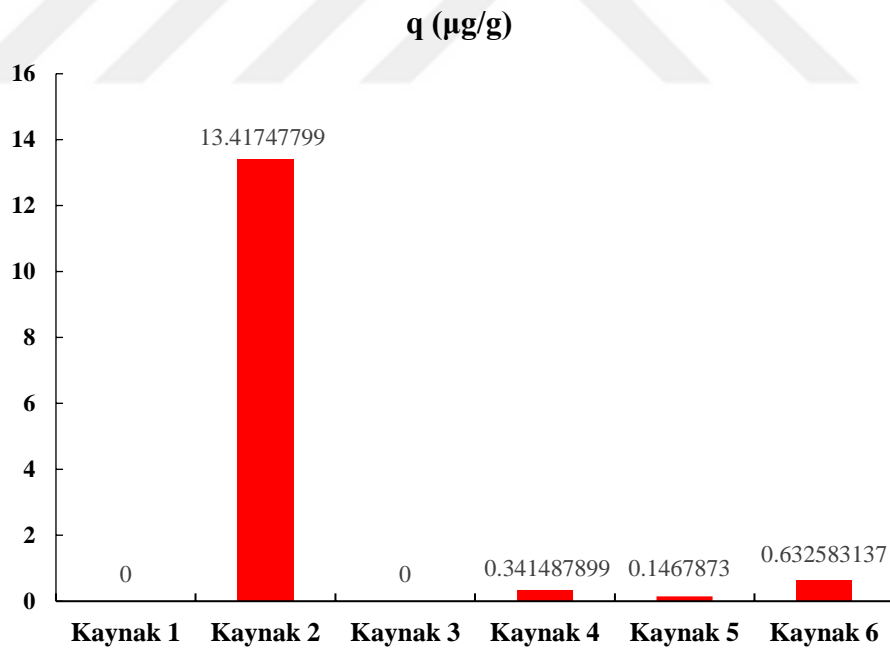


b

Şekil 4.15. Sr(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA krijojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

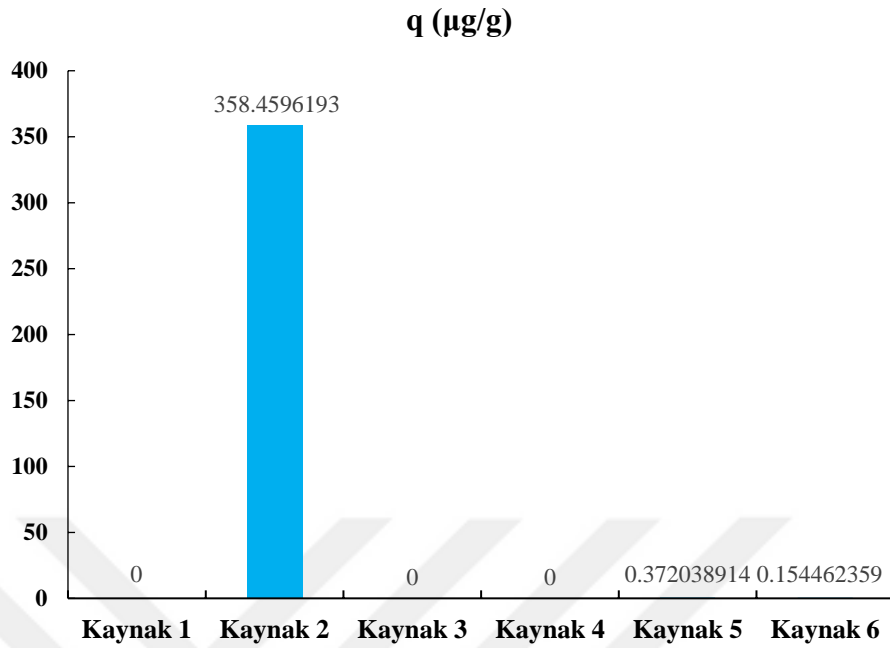


a

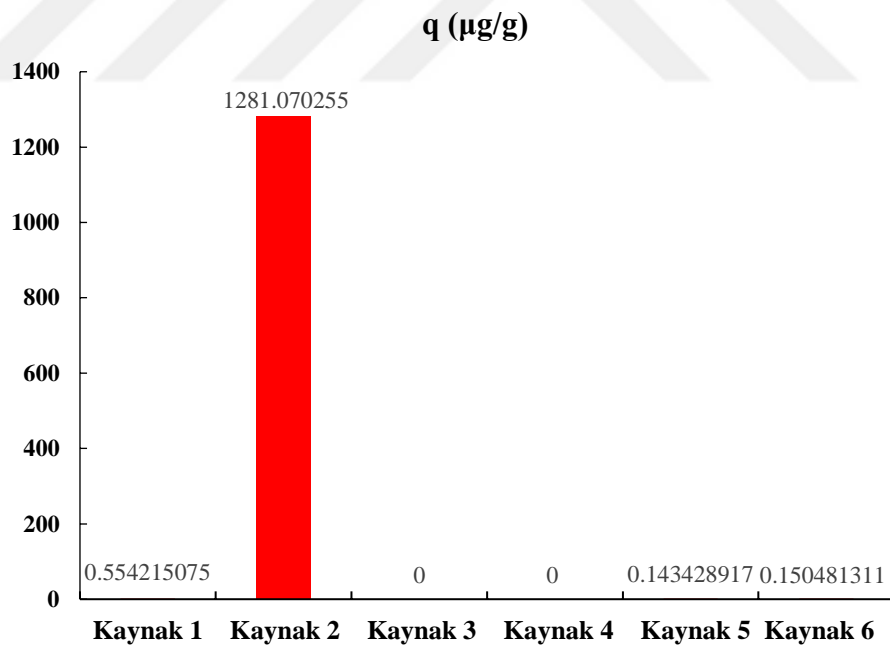


b

Şekil 4.16. Ag(I) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

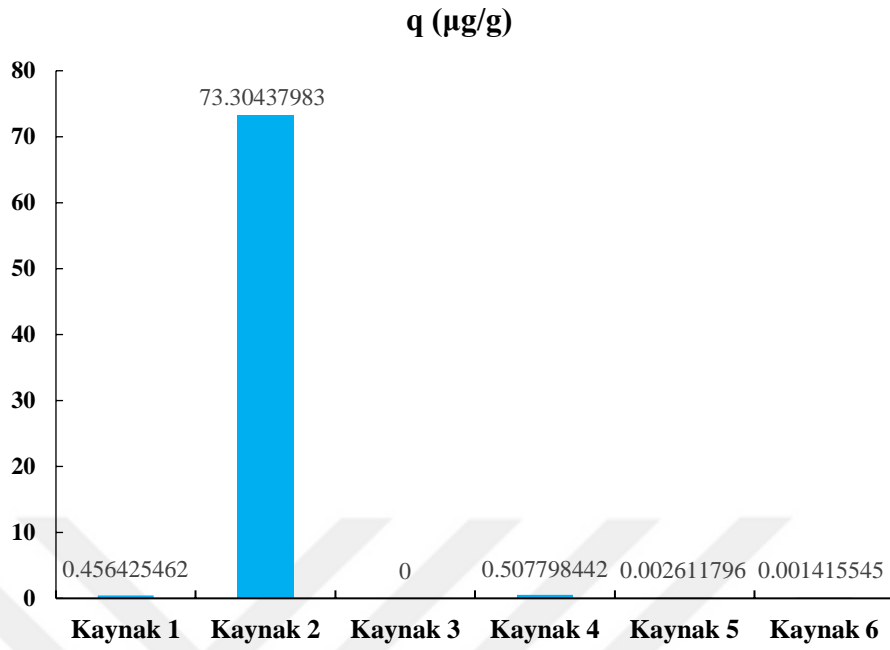


a

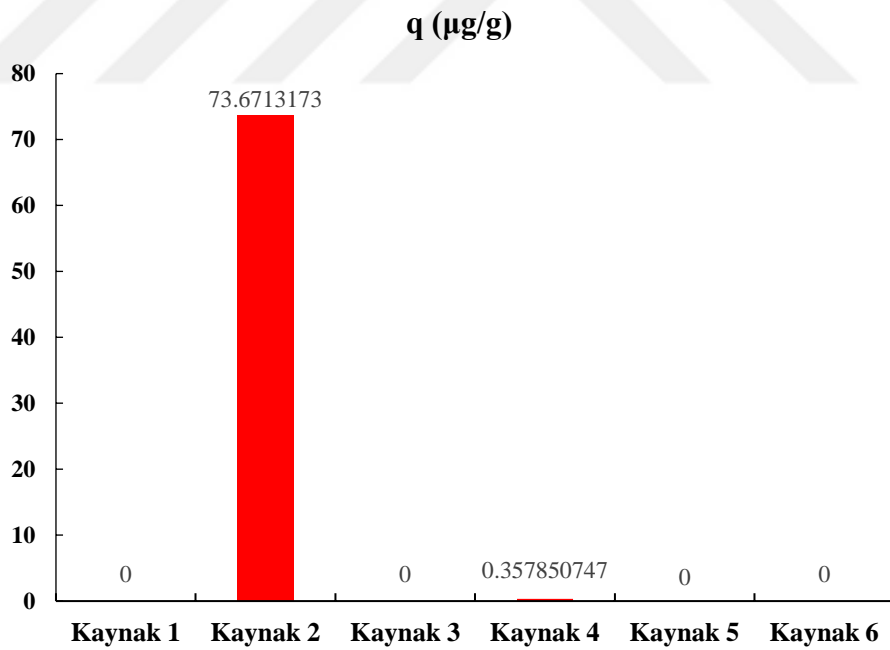


b

Şekil 4.17. Cd(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

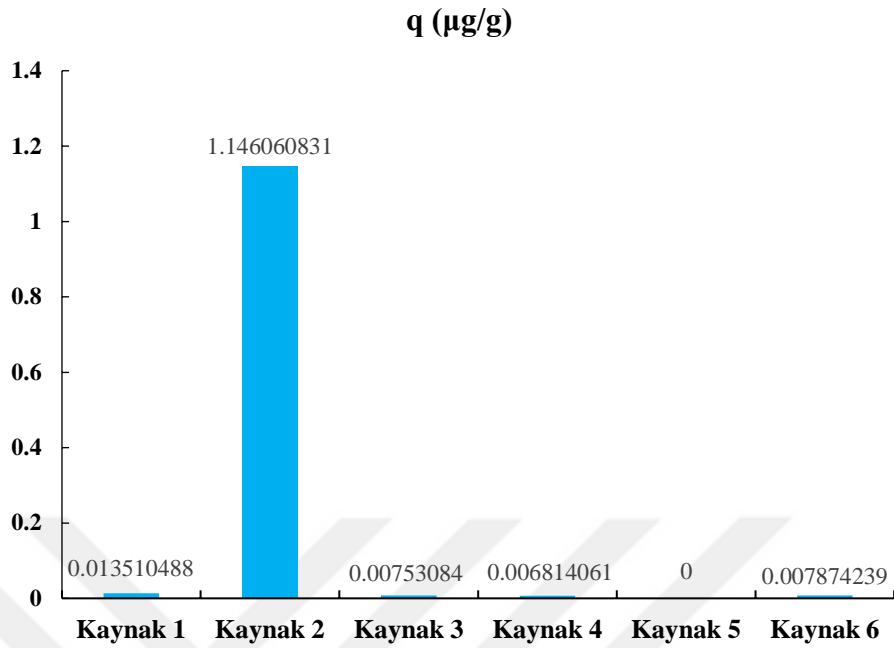


a

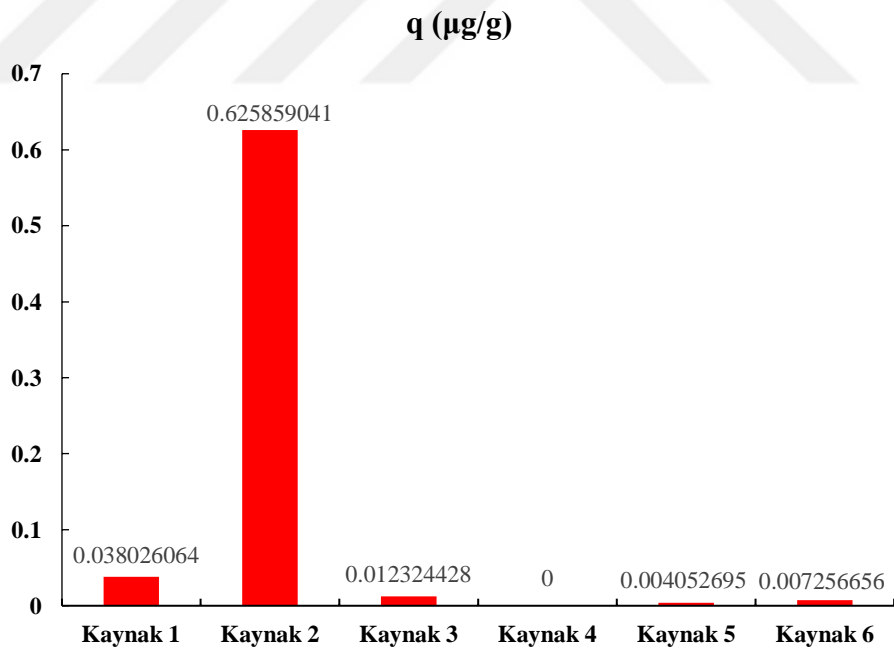


b

Şekil 4.18. Ba(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

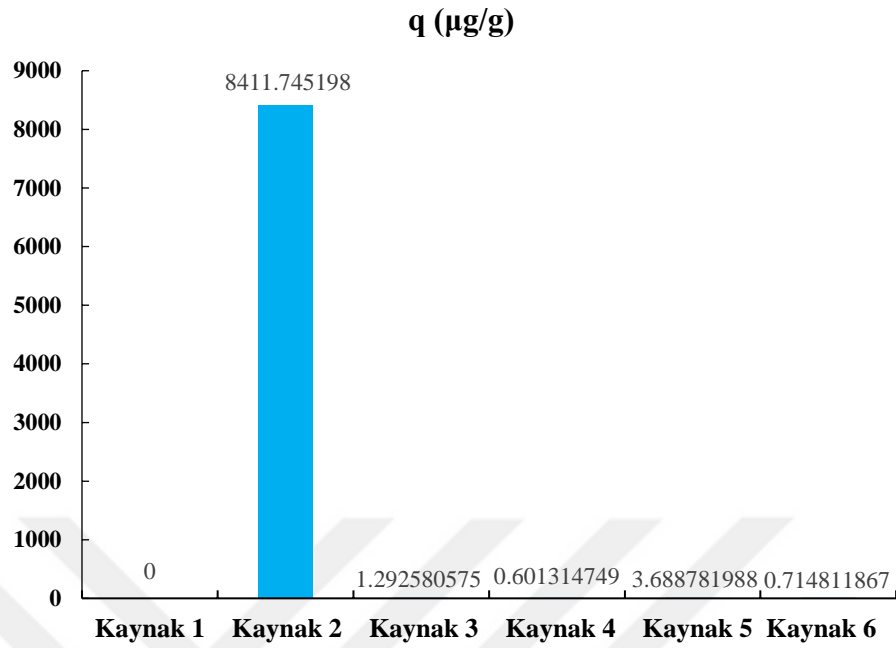


a

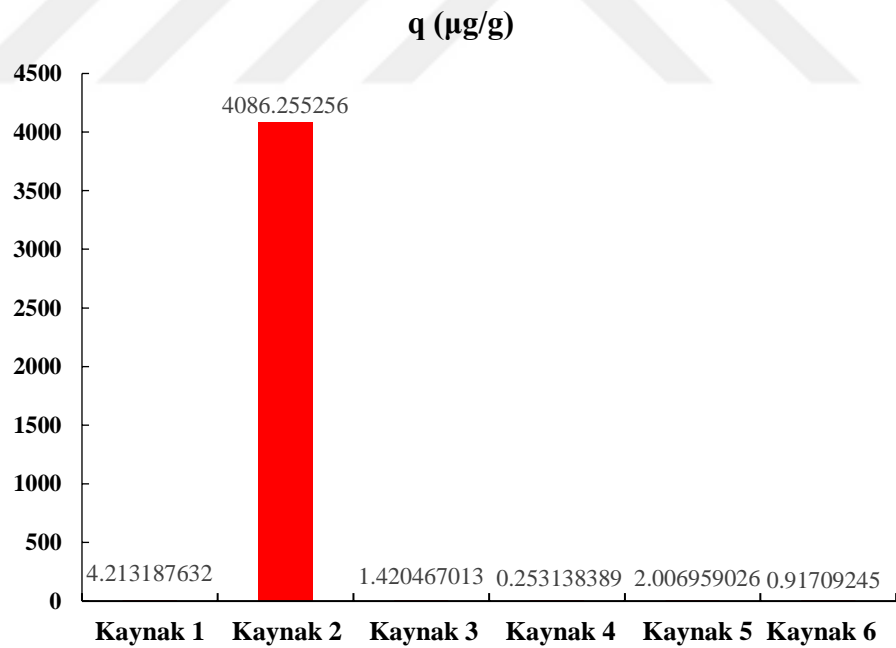


b

Şekil 4.19. Hg(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri



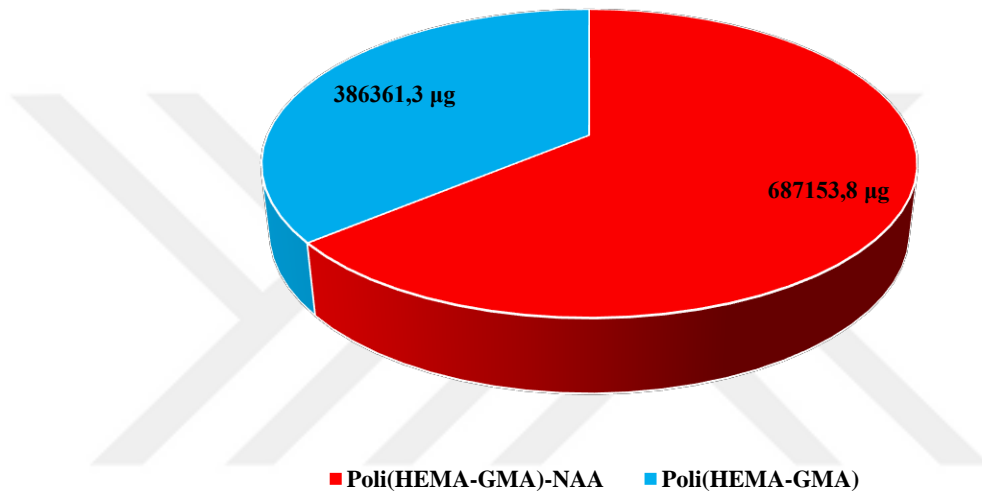
a



b

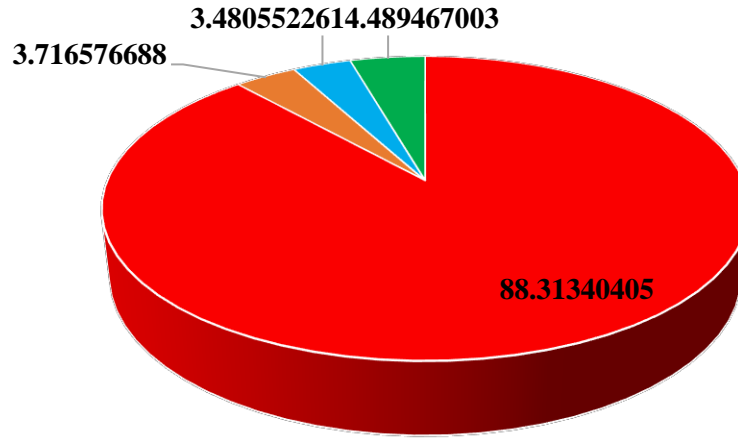
Şekil 4.20. Pb(II) metalinin a) Poli(HEMA-GMA) ve b) Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelleri tarafından adsorpsiyon grafikleri

Poli(HEMA-GMA)-NAA ve Poli(HEMA-GMA) kriyojeller tarafından 6 farklı kaynaktan adsorbe edilen toplam ağır metal miktarları aşağıdaki grafikte verilmiştir (Şekil 4.21). Buna göre Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin adsorpladığı toplam ağır metal miktarı (687153,8 µg) ile Poli(HEMA-GMA) kriyojelin adsorpladığı toplam ağır metal miktarı (386361,3 µg) arasında önemli ölçüde fark görülmektedir. Bu sonuç da nikotinamid molekülünün ligand olarak polimere bağlanmasının sağladığı kayda değer katkıyı göstermektedir.



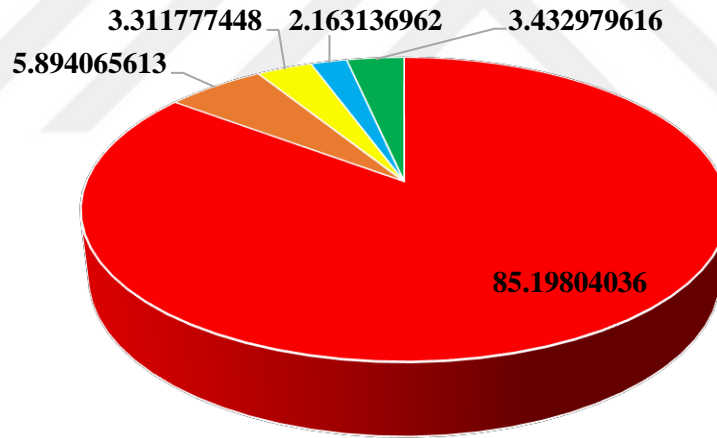
Şekil 4.21. Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeller tarafından adsorplanan toplam ağır metal miktarları

Hem Poli(HEMA-GMA) hem de Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeli için en fazla adsorbe edilen ağır metal Zn(II) olmuştur. Bu durum özellikle Kaynak 2’de bulunan Zn(II) miktarının diğer ağır metallere göre oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorpladıkları toplam ağır metal miktarı içinde Zn(II)’nin yüzdesi Poli(HEMA-GMA) kriyojeli için %85 ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeli içinse %88’dir (Şekil 4.22).



■ Zn ■ Al ■ Cu ■ Diğerleri

a



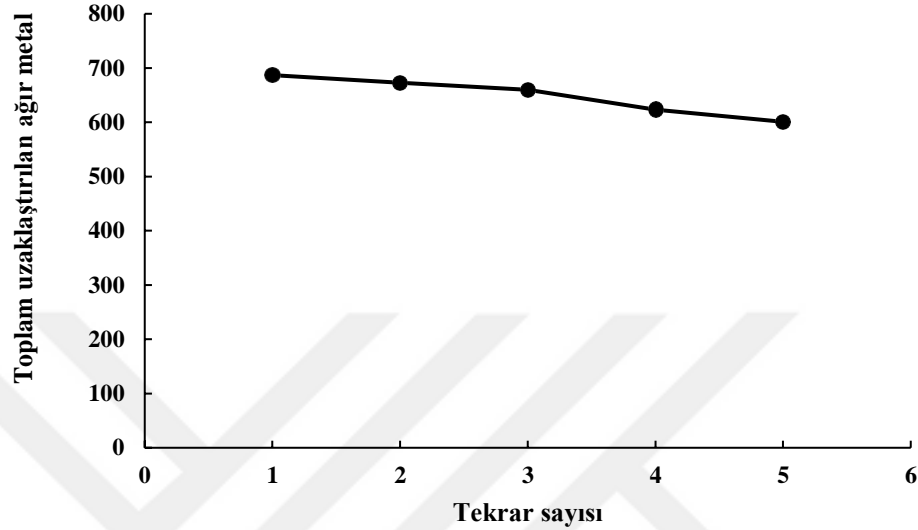
■ Zn ■ Al ■ Pb ■ Cu ■ Diğerleri

b

Şekil 4.22. a) Poli(HEMA-GMA)-NAA ve b) Poli(HEMA-GMA) kriyojeller tarafından adsorplanan ağır metallerin % değerleri

1 M NaCl ile yapılan desorpsiyon çalışmasında ise yine kesikli sistemde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorbe edilen toplam ağır metalin Poli(HEMA-GMA) kriyojeli için yaklaşık %93'lük ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeli için ise

yaklaşık %94'lük miktarının desorbe edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar da iki kriyojelin ağır metallerle etkileşiminin tersinir olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.23. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin tekrar kullanılabilirliği

5 defa tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucu ağır metal iyonlarının %87,5'i kazanılabilmektedir. Bu durum, NAA ile ağır metal iyonlarının tersinir olarak etkileştiğini ve yumuşak koşullar altında geri kazanımın başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüksek geri kazanım oranı, tekrar kullanım özelliğini belirtmekte ve böylelikle uzaklaştırılan ağır metal miktarında ciddi bir azalma gözlenmemiştir (Şekil 4.23).

4.3. Literatür Karşılaştırması

Literatürde güncel olarak rapor edilen çalışmalar incelendiğinde, Erdem ve ark. (2017) kriyojelic polimerler ile suni ortamda hazırlanan Cu(II) çözeltisinden yaklaşık 34,10 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşarak Cu(II) uzaklaştırmışlardır. Tamahkar ve ark. (2017) ise poli(HEMA) temelli kriyojeller ile sulu çözeltilerden Ni(II) adsorpsiyonu çalışmışlar ve Ni(II) baskılanmış kriyojeller ile 5,54 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Jalilzadeh ve Şenel (2016) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Cu(II) baskılanmış kriyojeller ile Cu(II) iyonu için 182,7 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Tekin ve ark. (2011) kompozit kriyojeller ile yarışmalı şartlarda Pb(II) için 1498,2 µg/g, Cu(II) için 742,5 µg/g, Cd(II) için 550,4 µg/g ve Zn(II) için de 450,5 µg/g adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşmışlardır.

Bu değerlerden de görüldüğü üzere tez çalışması kapsamında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri [özellikle Zn(II), Cu(II), Al(III) ve Pb(II) için] literatür ile uyumludur.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağır metal adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri kesikli sistemde yapılmıştır.

- Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeller serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin spesifik yüzey alanı $8,73 \text{ m}^2/\text{g}$ ve Poli(HEMA-GMA) kriyojelin spesifik yüzey alanı $6,59 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.
- Taramalı elektron mikroskop görüntülerinden anlaşıldığı üzere Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeller makro gözeneklere sahiptir ve yüzeyleri adsorpsiyon için elverişli olacak şekilde pürüzlüdür.
- Nikotinamid ligandının katılım miktarı hesaplanmış ve nikotinamid miktarı azot stokiyometrisi göz önünde bulundurularak $1,17 \text{ mol}$ nikotinamid/g kriyojel olarak hesaplanmıştır.
- Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellerin termogravimetrik analizleri yapılmış ve termal kararlılıkları belirlenmiştir. Poli(HEMA-GMA) kriyojellerin termal kararlılığı nikotinamid ligandının GMA monomerine eklenmesiyle artmıştır. Poli(HEMA-GMA)-NAA için bozunma sıcaklık aralığı $195-550^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığına tekabül etmektedir.
- Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeller ile özellikle Zn(II) için çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır. Kaynak 2 firmasından alınan atıksudan elde edilen verilere göre Poli(HEMA-GMA) kriyojeli için $216,3 \text{ mg Zn(II)/g}$ kriyojel ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeli içinse $399,0 \text{ mg Zn(II)/g}$ kriyojel adsorpsiyon kapasitesi değerleri elde edilmiştir.
- Ayrıca her iki jele de bağlanan Cu(II) ve Al(III) miktarları da diğer ağır metallere göre yüksektir.

- Poli(HEMA-GMA) ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojellere adsorbe olan ağır metallerin desorpsiyonu yine kesikli sistemde yürütülmüştür. Kriyojellere, desorpsiyon ajanı olarak 1 M 10 mL NaCl çözeltisi uygulanmıştır. Ağır metal desorpsiyon miktarı Poli(HEMA-GMA) kriyojeli için yaklaşık %93 ve Poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojeli içinse %94 olarak tespit edilmiştir.
- 5 defa tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü sonucunda adsorbe edilen toplam ağır metal miktarının yaklaşık % 87,5'inin geri kazanılması poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin ağır metal iyonları ile tersinir olarak etkileştiğinin ve tekrar kullanım özelliğinin bir göstergesidir.
- Bütün bu veriler ışığında poli(HEMA-GMA)-NAA kriyojelin atıksulardan ağır metal uzaklaştırılması için uygun bir materyal olduğu söylenebilir. Bu kriyojel, özellikle Zn(II), Cu(II), Al(III) ve Pb(II) metallerinin yoğun olarak kullanıldığı endüstriyel kuruluşlardan çıkan atıksuların filtre edilmesi hususunda gelecek adına umut vadetmekle beraber yapısında barındırdığı NAA gruplarının biyolojik sistemlerden biyomoleküllerin saflaştırılması ya da nicel-nitel analizlerinin yapılması (sensör) konularında da yeni fikirlerin ortaya çıkmasına olanak sağladığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Andaç, M., Plieva, F., Denizli, A., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2008. Poly(hydroxyethyl methacrylate)-based macroporous hydrogels with disulfide cross-linker. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209 (6), 577-584.
- Arvidsson, P., Plieva, F.M., Savina, I.N., Lozinsky, V.I., Fexby, S., Bülow, L., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2002. Chromatography of microbial cells using continuous supermacroporous affinity and ion-exchange columns. *Journal of Chromatography A*, 977 (1), 27-38.
- Aydoğan, C., Andaç, M., Bayram, E., Say, R., Denizli, A., 2012. Molecularly imprinted cryogel for L-glutamic acid separation. *Biotechnology Progress*, 28(2), 459-466.
- Belenky, P., Bogan, K.L., Brenner, C., 2007. NAD⁺ metabolism in health and disease. *Trends in Biochemical Sciences*, 32(1), 12-19.
- Çelebi, O., Kilikli, A., Erten, H., 2009. Sorption of radioactive cesium and barium ions onto solid humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 695-703.
- Çoruh, S., Şenel, G., Ergun, O.N., 2010. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 486-492.
- Dainiak, M.B., Galaev, I.Y., Kumar, A., Plieva, F.M., Mattiasson, B., 2007. Chromatography of living cells using supermacroporous hydrogels, cryogels. *Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology*, 106, 101-127.
- Dispınar, T., Van Camp, W., De Cock, L.J., De Geest, B.G., Du Prez, F.E., 2012. Redox-responsive degradable PEG cryogels as potential cell scaffolds in tissue engineering. *Macromolecular Bioscience*, 12(3), 383-394.
- Dönderici, Z.S., Dönderici, A., Başar, F., 2010. Kaynak sularının fiziksel ve kimyasal kaliteleri üzerine bir araştırma. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67, 167-172.
- Du, X., Liu, G., Qu, F., Li, K., Shao, S., Li, G., Liang, H., 2017. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: the anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling. *Desalination*, 403, 97-106.
- Erdem, A., Ngwabebhoh, F.A., Yildiz, U., 2017. Novel macroporous cryogels with enhanced adsorption capability for the removal of Cu(II) ions from aqueous phase: Modelling, kinetics and recovery studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1269-1280.

- Erol, K., Köse, K., Uzun, L., Say, R., Denizli, A., 2016. Polyethyleneimine assisted-two-step polymerization to develop surface imprinted cryogels for lysozyme purification. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 146, 567-576.
- Ertürk, G., Mattiasson, B., 2014. Cryogels-versatile tools in bioseparation. *Journal of Chromatography A*, 1357, 24-35.
- Fung, M.C., Bowen, D.L., 1996. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 34(1), 119-126.
- Gadd, G.M., Griffiths, A.J., 1977. Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microbial ecology*, 4(4), 303-317.
- Gao, F.X., Zhao, X.L., He, X.W., Li, W.Y., Zhang, Y.K., 2013. A pH and temperature dual-responsive macroporous molecularly imprinted cryogel for enhanced recognition capability towards ovalbumin. *Analytical Methods*, 5, 6700–6708.
- Gray, N.F., 1994. *Drinking Water Quality: Problems and Solutions*. John Wiley and Sons, Chichester, UK, 315 p.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S., Metalurji, İ., 2004. Metallerin çevresel etkileri-III. *Metalurji Dergisi*, 138, 64-71.
- Hajizadeh, S., Kirsebom, H., Leistner, A., Mattiasson, B., 2012. Composite cryogel with immobilized concanavalin A for affinity chromatography of glycoproteins. *Journal of Separation Science*, 35(21), 2978-2985.
- Hanora, A., Savina, I., Plieva, F.M., Izumrudov, V.A., Mattiasson, B., Galaev, I.Y., 2006. Direct capture of plasmid DNA from non-clarified bacterial lysate using polycation-grafted monoliths. *Journal of Biotechnology*, 123(3), 343-355.
- Hershko C., 1989. Mechanism of iron toxicity and its possible role in red cell membrane damage. *Seminars in Hematology*, 26, 277-285.
- Ho, C.Y., Huang, C.H., 2016. Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 3741-3747.
- Hwang, Y., Zhang, C., Varghese, S., 2010. Poly(ethylene glycol) cryogels as potential cell scaffolds: effect of polymerization conditions on cryogel microstructure and properties *Journal of Materials Chemistry*, 20(2), 345-351.
- Jain, E., Kumar, A., 2009. Designing supermacroporous cryogels based on polyacrylonitrile and a polyacrylamide–chitosan semi-interpenetrating network. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 20(7-8), 877-902.

- Jalilzadeh, M., Şenel, S., 2016. Removal of Cu(II) ions from water by ion-imprinted magnetic and non-magnetic cryogels: A comparison of their selective Cu(II) removal performances. *Journal of Water Process Engineering*, 13, 143-152.
- Jespersen, G.R., Nielsen, A.L., Matthiesen, F., Andersen, H.S., Kirsebom, H., 2013. Dual application of cryogel as solid support in peptide synthesis and subsequent protein-capture. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6), 4383-4391.
- Kahveci, M.U., Beyazkılıç, Z., Yagci, Y., 2010. Polyacrylamide cryogels by photoinitiated free radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(22), 4989-4994.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2003. Metallerin çevresel etkileri-I. *Metaller Dergisi*, 136, 47-53.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., 2004. Metallerin çevresel etkileri-II. *Metaller Dergisi*, 137, 46-51.
- Klatzo I., Wisniewski H.M., Streicher, E., 1965. Experimental Production of Neurofibrillary Degeneration. *Journal of Neuropathology & Experimental Neurology*, 24, 187-99.
- Knip, M., Douek, I., Moore, W., Gillmor, H., McLean, A., Bingley, P., Gale, E., 2000. Safety of high-dose nicotinamide: a review. *Diabetologia*, 43(11), 1337-1345.
- Kumar, A., Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2003. Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel. *Journal of Immunological Methods*, 283(1), 185-194.
- Kumar, A., Bansal, V., Andersson, J., Roychoudhury, P.K., Mattiasson, B., 2006. Supermacroporous cryogel matrix for integrated protein isolation: immobilized metal affinity chromatographic purification of urokinase from cell culture broth of a human kidney cell line. *Journal of Chromatography A*, 1103(1), 35-42.
- Lim, H.K., Tenga, T.T., Ibrahim, M.H., Ahmad, A., Chee, H.T. 2012. Adsorption and removal of zinc(II) from aqueous solution using powdered fish bones. *APCBEE Procedia*, 1, 96 – 102.
- Lowe, W.L., Gaudy, A.F., 1989. Modified extended aeration process for removal and recovery of cadmium from wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering*, 34(5), 600-608.
- Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H., Mattiasson, B., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends Biotechnology*, 21(10), 445-451.

- MacKay, D., Hathcock, J., Guarneri, E., 2012. Niacin: chemical forms, bioavailability, and health effects. *Nutrition Reviews*, 70(6), 357-366.
- Mattiasson, B., Kumar, A., Galaev, Y., 2009. *Macroporous Polymers: Production Properties and Biotechnological/Biomedical Applications*. CRC Press, New York, USA, 525 p.
- Özgün, H., 2007. Oksidasyon ve Filtrasyon Aşamalarında Sularda Mangan Giderimini Etkileyen Bazı Faktörlerin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2007. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications. *Journal of Separation Science*, 30(11), 1657-1671.
- Reichelt, S., Abe, C., Hainich, S., Knolle, W., Decker, U., Prager, A., Konieczny, R., 2013. Electron-beam derived polymeric cryogels. *Soft Matter*, 9(8), 2484-2492.
- Reichelt, S., Becher, J., Weisser, J., Prager, A., Decker, U., Moeller, S., Berg, A., Schnabelrauch, M., 2014. Biocompatible polysaccharide-based cryogels. *Materials Science and Engineering: C*, 35, 164-170.
- Rether, A., 2002. Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen. Doktora Tezi, Universität München, Germany.
- Rolfe, H.M., 2014. A review of nicotinamide: Treatment of skin diseases and potential side effects. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 13(4), 324-328.
- Sayılı, M., Akman, Z., 1994. Tarımsal uygulamalar ve çevreye olan etkileri. *Ekoloji*, 12, 28-32.
- Seven, F., Şahiner, N., 2014. Superporous P(2-hydroxyethyl methacrylate) cryogel-M (M: Co, Ni, Cu) composites as highly effective catalysts in H₂ generation from hydrolysis of NaBH₄ and NH₃BH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 15455-15463.
- Siahkamari, M., Jamali, A., Sabzevari, A., Shakeri, A., 2017. Removal of Lead(II) ions from aqueous solutions using biocompatible polymeric nano-adsorbents: A comparative study. *Carbohydrate Polymers*, 1180-1189.
- Singh, M., Srivastava, P., Verma, P., Kharwar, R., Singh, N., Tripathi, R., 2015. Soil fungi for mycoremediation of arsenic pollution in agriculture soils. *Journal of Applied Microbiology*, 119(5), 1278-1290.

- Song, X., Gunawan, P., Jiang, R., Leong, S.S.J., Wang, K., Xu, R., 2011. Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 162-168.
- Şahiner, N., 2013. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Progress in Polymer Science*, 38(9), 1329-1356.
- Şahiner, N., Seven, F., 2014. The use of superporous p (AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H₂ production from sodium borohydride hydrolysis. *Energy*, 71, 170-179.
- Şener, Ş., 2010. Çevre için Jeoloji; Ağır Metallerin Çevresel Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği (SDUGEO) Dergisi, 1(3), 33-35.
- Şengül, F., 1991. Endüstriyel Atık Suların Özellikleri ve Arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Basımevi Ünitesi, İzmir, 365 s.
- Talat, H., Ghaly, M.Y., Kamel, E.M., Ahmed, E.M., Awad, E., 2010. Simultaneous removal iron and manganese from ground water by combined photo-electrochemical method. *Journal of American Science*, 6(12), 1-7.
- Tamahkar, E., Bakhshpour, M., Andaç, M., Denizli, A., 2017. Ni(II)-imprinted cryogels for selective removal of nickel ions from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 179, 36-44.
- Tekin, K., Uzun, L., Arpa Şahin, Ç., Bektaş, S., Denizli, A., 2011. Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers*, 71(10), 985-993.
- Ting, Y., Prince, I., Lawson, F., 1991. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation. *Biotechnology and Bioengineering*, 37(5), 445-455.
- Tripathi, A., Sami, H., Jain, S.R., Vilorio-Cols, M., Zhuravleva, N., Nilsson, G., Jungvid, H., Kumar, A., 2010. Improved bio-catalytic conversion by novel immobilization process using cryogel beads to increase solvent production. *Enzyme and Microbial Technology*, 47(1), 44-51.
- Türkmen, D., Yılmaz, E., Öztürk, N., Akgöl, S., Denizli, A., 2009. Poly (hydroxyethyl methacrylate) nanobeads containing imidazole groups for removal of Cu (II) ions. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 2072-2078.
- Usuda, K., Kono, K., Dote, T., Watanabe, M., Shimizu, H., Kawasaki, T., Hayashi, S., Nakasuji, K., Fujimoto, K., Lu, B., 2006. Survey of strontium in mineral waters sold in Japan. *Biological Trace Element Research*, 112(1), 77-86.

- Vaishya, R.C., Gupta, S.K., 2004. Modeling Arsenic (V) Removal from Water by Sulfate Modified Iron-Oxide Coated Sand (SMIOCS). *Separation Science and Technology*, 39(3), 645-666.
- Wang, L., Shen, S., He, X., Yun, J., Yao, K., Yao, S.J., 2008. Adsorption and elution behaviors of bovine serum albumin in metal-chelated affinity cryogel beds. *Biochemical Engineering Journal*, 42(3), 237-242.
- Wong, P., Kwok, S., 1992. Accumulation of nickel ion (Ni^{2+}) by immobilized cells of *Enterobacter* species. *Biotechnology Letters*, 14(7), 629-634.
- Yao, K., Yun, J., Shen, S., Chen, F., 2007. In-situ graft-polymerization preparation of cation-exchange supermacroporous cryogel with sulfo groups in glass columns. *Journal of Chromatography A*, 1157(1), 246-251.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : BİLGİN, Elif
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 14.01.1991 – Samsun
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0539 373 03 99
e-mail : elif_bilgin@windowslive.com

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi Kimya Bölümü	2013
Lise	Gazi Y.D.A Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce