

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KURKUMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO₂ İLE SULU ORTAMDAN KURŞUN İYONLARININ ÖN DERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fırat ÜNAL

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Aralık 2022

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KURKUMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO₂ İLE SULU ORTAMDAN KURŞUN
İYONLARININ ÖN DERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fırat ÜNAL

(36183613016)

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Aralık 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemededen beni her konuda yönlendiren, çalıőmalarımı büyük sabır ve titizlikle inceleyerek tezimin tamamlanmasını sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sema ERDEMOğLU'na,

Materyal sentezinde, deneysel aőamalarda ve karakterizasyon sonuçlarıyla ilgili süreçte, destekleriyle yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Hatice ağlar YILMAZ'a ve Emine METE'ye,

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının kullanımını ile ilgili değerli bilgilerini paylaőan ve süreç içinde yardımını hissettiren Öğr. Gör. Emrah AKGEYİK'e,

Tezin uygulama aşamasında FBG-2021-2576 numaralı projeye maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi BAP Birimi'ne ve analizlere katkı sunan İBTAM personeline,

Çalıőmalarımda büyük sabır gösteren ve her zaman destekleyen sevgili eőim Ayça ÜNAL'a ve hayatımın biçimlenmesinde büyük rolü ve emeği olan kıymetli ANNEM'e,

SONSUZ TEŐEKKÜRLER.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Kurkumin Modifiye Edilmiş TiO₂ ile Sulu Ortamdan Kurşun İyonlarının Ön Deriştirilmesi ve FAAS ile Tayini” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığıın bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Fırat ÜNAL



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı.....	4
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Atık Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknikler.....	13
2.1.1 İyon değişirme.....	14
2.1.2 Kimyasal çöktürme.....	14
2.1.3 Koagülasyon / Flokülasyon	15
2.1.4 Ultrafiltrasyon membranları	15
2.1.5 Adsorpsiyon.....	15
2.2 Adsorpsiyon İzotermeleri	18
2.3 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri	20
2.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	21
2.4.1 Geri kazanım verimi (recovery) ve zenginleştirme faktörü	22
2.4.2 Sıvı -sıvı ekstraksiyonu (LLE)	23
2.4.3 Katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME)	23
2.4.4 Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)	24
2.4.5 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)	24
2.5 Adsorpsiyonda Nanomateryallerin Kullanımı	26
2.6 Bileşimlerine Göre Nanomateryaller.....	30
2.7 TiO ₂ Nanomateryaller.....	33
2.7.1 TiO ₂ kullanılarak ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili bazı çalışmalar.....	34
2.8 Kurkumin	40
2.9 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	47
2.10 Literatür Özeti.....	48
2.10.1 Ağır metal iyonlarının kurkumin ile uzaklaştırılmasına yönelik bazı çalışmalar.....	48
2.10.2 Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin bazı çalışmalar.....	49
2.10.3 Pb ²⁺ iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesine yönelik çalışmalar	55
3. MATERYAL VE METOD	58
3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal reaktifler ve cihazlar.....	59
3.2 Yöntem.....	62
3.2.1 Reaktif çözeltilerin hazırlanması	62
3.2.2 Kurkumin modifiye edilmiş amorf-TiO ₂ sentezi.....	63
3.2.3 Sentezlenen materyaller ile Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları	64
3.2.4. Pb ²⁺ iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi için kurkumin/a-TiO ₂ ile katı faz ekstraksiyonu (SPE) çalışmaları.....	67
3.2.5. Metot validasyonu çalışmaları.....	68
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	70
4.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları.....	70
4.1.1 X-Işınları kırınım difraktometresi (XRD)	70
4.1.2 Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analiz sonuçları	71

4.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve SEM-EDX analiz sonuçları	72
4.1.4 Sentezlenen materyallerin S_{BET} yüzey alanlarının belirlenmesi	74
4.1.5 Hidrodinamik çapın belirlenmesi.....	75
4.1.6 Zeta potansiyelinin belirlenmesi.....	77
4.2 Sentezlenen Adsorbentlerle Sulu Ortamdan Pb^{2+} iyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	79
4.2.1 Amorf yapılı TiO_2 'ye modifiye edilen kurkumin miktarının belirlenmesi	79
4.2.2 Ortam pH etkisinin belirlenmesi	80
4.2.3 Adsorbent miktarının etkisinin belirlenmesi	81
4.2.4 Adsorpsiyon süresinin etkisinin belirlenmesi	82
4.2.5 Adsorpsiyon çalışmasına başlangıç Pb^{2+} derişiminin etkisi	84
4.2.6 Adsorpsiyona kirlilik hacminin etkisi.....	85
4.2.7 Sulu ortamdaki Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna organik matriks etkisi	86
4.2.8 Tuz iyonlarının etkisi.....	87
4.3 Kurkumin/amorf- TiO_2 Üzerinden Adsorplanmış Pb^{2+} İyonlarının Desorpsiyonu. 88	
4.3.1 Farklı derişimlerde adsorplanmış Pb^{2+} iyonlarının desorpsiyonu.....	89
4.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	90
4.5 Adsorpsiyon İzotermi.....	92
4.6 Kurkumin/a- TiO_2 Sentez Materyalinin Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Çalışmaları ... 94	
4.6.1 SPE için kurkumin/a- TiO_2 'nin optimum miktarının belirlenmesi	94
4.6.2 SPE'nin tekrar kullanılabilirliği	95
4.6.3 Farklı derişimlerdeki Pb^{2+} 'nin SPE kolonundan geri kazanımı.....	96
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	98
5.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları.....	98
5.2 Sentezlenen kurkumin/a- TiO_2 Üzerine Pb^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar	101
5.3 Pb^{2+} İyonlarının Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla SPE Sonuçları.....	107
5.4. Sonuç	109
KAYNAKÇA.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Bazı eser elementlerin kabul edilebilir maksimum değerleri .	12
Çizelge 2.2: Bazı metal iyonlarının geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarları (PMTDI) ve karşılaşılan rahatsızlıklar.	13
Çizelge 2.3: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin karşılaştırılması.	16
Çizelge 2.4: Metal iyonlarının adsorpsiyonu için TiO ₂ 'ye modifiye edilmiş diğer adsorbentler	38
Çizelge 2.5: Pb ²⁺ , nin uzaklaştırılmasıyla ilgili literatür özeti.	53
Çizelge 2.6: Pb ²⁺ ,nin zenginleştirilmesi ile ilgili literatür özeti	57
Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri	59
Çizelge 3.2: Kullanılan cihazlar ve özellikleri	60
Çizelge 3.3: FAAS ile Pb ölçüm koşulları	60
Çizelge 3.4: Pb ²⁺ iyonlarını içeren standart çözeltiler için kalibrasyon değerleri.	66
Çizelge 3.5: Kurkumin/a-TiO ₂ ile Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar	66
Çizelge 3.6: Kurkumin/a-TiO ₂ ile Pb ²⁺ iyonlarının desorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar	67
Çizelge 3.7: Mikrodalga ile standart referans maddelerin (CRM) çözünürleştirilmesinde uygulanan program	69
Çizelge 3.8: Standart referans materyallerdeki toplam kurşun iyonlarının sertifika değerleri	69
Çizelge 4.1: Materyallerine ait EDX sonuçları.	74
Çizelge 4.2: Sentezlenen materyallerin ve ticari TiO ₂ 'in (Degussa P25) gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları.	75
Çizelge 4.3: Sentezlenen materyallerinin izoelektrik noktaları.	78
Çizelge 4.4: Sentezlenen adsorbentlerin Pb ²⁺ ,nin adsorpsiyonu üzerine etkisi.	79
Çizelge 4.5: Pb ²⁺ adsorpsiyonu üzerine a-TiO ₂ 'ye modifiye edilen kurkumin miktarının etkisi.	80
Çizelge 4.6: kurkumin/a-TiO ₂ ile Pb ²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna pH etkisi.	81
Çizelge 4.7: Farklı oranlarda disperse edilen kurkumin/a-TiO ₂ miktarının sulu ortamda Pb ²⁺ iyon giderimine etkisi.	82
Çizelge 4.8: Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerine adsorpsiyonunda sürenin etkisi....	83
Çizelge 4.9: Farklı derişimlerdeki Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerine etkisi.	84
Çizelge 4.10: kurkumin/a-TiO ₂ üzerine sulu ortamda farklı kirlilik hacimlerinde Pb ²⁺ iyon adsorpsiyon değerleri.	85
Çizelge 4.11: kurkumin/a-TiO ₂ ile Pb ²⁺ ,nin adsorpsiyonundaki optimum koşullar.	86
Çizelge 4.12: Optimal adsorpsiyon koşullarında farklı derişimlerde eklenen organik matriks bileşenlerinin etkisi.	86
Çizelge 4.13: Adsorpsiyon üzerine inorganik türlerin etkisi için ortama eklenen katyonlar, anyonlar ve derişimleri.	87
Çizelge 4.14: Pb ²⁺ 'nin, kurkumin/a-TiO ₂ ile adsorpsiyonu üzerine inorganik matriksin etkisi.	87
Çizelge 4.15: Farklı derişim ve hacimlerdeki elüsyon çözeltisiyle Pb ²⁺ iyonlarının desorpsiyon oranları	88
Çizelge 4.16: Farklı derişimlerde Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdeleri..	89

Çizelge 4.17: Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerine adsorpsiyon hız kinetiği değerleri	91
Çizelge 4.18: Pb ²⁺ 'nın kurkumin/a-TiO ₂ ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich izoterm doğrusal grafikleri üzerinden hesaplanan değerler.	93
Çizelge 4.19: SPE için optimum kurkumin/a-TiO ₂ miktarının belirlenmesi.	95
Çizelge 4.20: kurkumin/a-TiO ₂ 'nin SPE için tekrar kullanılabilirliği.	96
Çizelge 4.21: Farklı derişimlerdeki Pb ²⁺ iyonları için kurkumin/a-TiO ₂ ile doldurulmuş SPE kolonlarından geri kazanım oranları ve önderiştirme faktörleri	96
Çizelge 4.22: Pb ²⁺ iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları.	97
Çizelge 5.1: Sentezlenen materyallerin ve ticari Degussa P25' in bazı fiziksel özellikleri	98
Çizelge 5.2: Pb ²⁺ adsorpsiyonu Üzerine a-TiO ₂ 'e modifiye edilen kurkumin miktarının etkisi	101
Çizelge 5.3: Pb ²⁺ 'nin bazik ortamda polinükleer hidroliz tepkimeleri ve denge değerleri.	102
Çizelge 5.4: Langmuir modeline dayanan Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerinde adsorpsiyon ayırma faktör değerleri	105
Çizelge 5.5: Literatürde yer alan farklı adsorbentlerle Pb ²⁺ iyonu adsorpsiyonu çalışmalarının ortam koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	106
Çizelge 5.6: Pb ²⁺ iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları	108
Çizelge 5.7: Literatürde yer alan farklı materyallerle hazırlanan SPE kolonlarında Pb ²⁺ iyonlarının önderiştirilmesi ve zenginleştirilmesinin karşılaştırılması.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Kaynaklarına göre atık su kirleticileri.	6
Şekil 2.2: Sulu ortamda pH' ya bağlı olarak kurşun türlerinin dağılımı.	11
Şekil 2.3: Su ve atık su arıtma teknikleri	14
Şekil 2.4: Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi	17
Şekil 2.5: Langmuir doğrusal izoterm modeli.....	19
Şekil 2.6: Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli	20
Şekil 2.7: Fiber Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME-Fiber) tekniği.	23
Şekil 2.8: Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE).....	24
Şekil 2.9: Katı faz ekstraksiyonu (SPE) analit işlem basamakları (a) Şartlandırma (b) Örneğin uygulanması (c) Dolgu maddesinin yıkanması (d) Analitin geri kazanımı.....	25
Şekil 2.10: Örnek hazırlamada kullanılan nanomateryaller.	26
Şekil 2.11: Nanomateryallerin sentezlenme ve fonksiyonelleştirilme yöntemleri.....	27
Şekil 2.12 : TiO ₂ nanomateryallerinin sol-jel yöntemiyle sentezinin akış şeması	29
Şekil 2.13: Grafitten grafen oksit ve grafenin kimyasal sentezi	31
Şekil 2.14: Bazı metal oksit nanomateryaller.	33
Şekil 2.15: TiO ₂ ' nin, (a) anataz (tetragonal), (b) rutil (tetragonal), (c) brookit (ortorombik), krsital yapıları	33
Şekil 2.16: Amorf yapılı TiO ₂	34
Şekil 2.17: Zerdeçalın temel bileşenleri ve kütlece yüzde bileşimleri (a), Temel kurkuminoidler	40
Şekil 2.18: Kurkumin ile serbest radikal oksidanların olası saldırı bölgeleri ve fenoksil ara maddesinin askorbik asit ile yenilenmesi	41
Şekil 2.19: Kurkuminin pH'ya bağlı keto-enol tautomerizmi	42
Şekil 2.20: Kurkumin doğal türevleri ve metabolitleri	43
Şekil 2.21: Kurkumin-metal kompleksi	44
Şekil 2.22: Pb ²⁺ iyonu ile kurkuminin olası kompleks oluşumu.....	45
Şekil 2.23: Nano-TiO ₂ yüzeyine, kurkuminin bağlanmasıyla oluşan 6 halkalı kompleks yapısı.....	46
Şekil 2.24: Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının çalışma prensibi akışı.	47
Şekil 3.1: Pb ²⁺ iyonlarının derişiminin ölçülmesinde kullanılan FAAS.....	61
Şekil 3.2: Kolon çalışmalarında kullanılan SPE sistemi ve kolonun kısımları.....	61
Şekil 3.3: Sol-Jel yöntem ile amorf TiO ₂ sentezi.....	63
Şekil 3.4: Islak emdirme yöntemiyle kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO ₂ 'in sentezi .	64
Şekil 3.5: Pb ²⁺ iyonlarını içeren çözeltiler için FAAS kalibrasyon grafiği.....	65
Şekil 4.1 : Sentezlenen materyallerin XRD toz kırınım desenleri	70
Şekil 4.2: Sentez materyallerin FT-IR spektrumları	71
Şekil 4.3: Kurkumin' in (a), a-TiO ₂ ' nin (b) ve kurkumin/a-TiO ₂ ' ye ait (c) SEM ve EDX görüntüleri	73
Şekil 4.4: Kurkumin' e ait DLS partikül boyut dağılımı	76
Şekil 4.5: Amorf-TiO ₂ ' ye ait DLS partikül boyut dağılımı	76
Şekil 4.6: Kurkumin/a-TiO ₂ ' ye ait DLS partikül boyut dağılımı	77
Şekil 4.7: Sentezlenen materyallerin zeta potansiyelleri.....	78
Şekil 4.8: Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.	80
Şekil 4.9: Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine kurkumin/a-TiO ₂ miktarının etkisi.....	82
Şekil 4.10: Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerine adsorpsiyonunda sürenin etkisi.....	83
Şekil 4.11: Farklı Pb ²⁺ iyon derişimlerinin Pb ²⁺ adsorpsiyonuna etkisi	84
Şekil 4.12: Pb ²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO ₂ üzerine adsorpsiyonunda Pb ²⁺ kirlilik hacminin etkisi.....	85
Şekil 4.13: Farklı derişimlerde gallik asit ve tannik asitin adsorpsiyona etkisi	87

Şekil 4.14: Farklı derişim (a) ve hacimlerdeki (b), çözelti ortamında ve Pb^{2+} iyonlarını kurkumin/a- TiO_2 üzerinden desorpsiyonu	89
Şekil 4.15: Farklı derişimlerde Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyonu.....	90
Şekil 4.16: Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a- TiO_2 üzerine sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız kinetiği.	91
Şekil 4.17: Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a- TiO_2 üzerine sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız kinetiği.	91
Şekil 4.18: Pb^{2+} 'nın kurkumin/a- TiO_2 ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm grafikleri	92
Şekil 4.19: SPE için kullanılan manifold	95



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
LOD	: Limit of Detection- Minimum Tayin Ölçüm Limiti
LOQ	: Limit of Quantification- En Düşük Ölçüm Limiti
Kurk	: Kurkumin
a-TiO₂	: Amorf yapılı TiO ₂
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji Dispersif X-ray Spektroskopisi Analizi
XRD	: X-Işınları Kırınım Yöntemi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi
BET	: Spesifik Yüzey Alanı Analizi
NPs	: Nanomateryaller
CRM	: Referans Standart Madde
kurkumin/a-TiO₂	: Kurkuminle modifiye amorf TiO ₂ materyali
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
MSPE	: Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
dSPE	: Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
LLE	: Sıvı-Sıvı ekstraksiyonu
DLS	: Dinamik Işık Yayılım Spektrometresi
DSÖ	: Dünya sağlık örgütü
ETAAS	: Elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
PMTDI	: Geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarı
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
XPS	: X-ışını foton spektroskopisi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KURKUMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO₂ İLE SULU ORTAMDAN KURŞUN İYONLARININ ÖN DERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ

FIRAT ÜNAL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

121+XIV sayfa
2022

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Kurşun iyon (Pb^{2+}) kirliliği insan sağlığı ve ekolojik yaşam için ciddi riskler oluşturmaktadır. Bu tez kapsamında; sol-jel yöntemiyle sentezlenen amorf yapılı TiO_2 , yaş emdirme tekniği kullanılarak kurkuminle modifiye edilmiş ve bu sentez materyal ile sulu ortamdaki kurşun (Pb^{2+}) iyonları başarıyla uzaklaştırılmıştır. Sentezlenen kurkumin/a- TiO_2 materyalin, XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET, Dinamik ışık saçılması (DLS) ve Zeta potansiyel analizleri ile karakterizasyonu yapıldı. Ayrıca sentezlenen materyal, sulu ortamdaki düşük derişimli Pb^{2+} iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda (SPE) kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Batch tekniğiyle yapılan adsorpsiyon çalışmasında ise en uygun adsorpsiyon parametreleri araştırıldı. pH:5 çözelti ortamında, 30 dakikalık adsorpsiyon süresinde Pb^{2+} iyonları %99.96 oranında uzaklaştırıldı. Kurkumin/a- TiO_2 üzerine Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir doğrusal izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 564.97 mg g⁻¹ olarak hesaplandı. Sözde ikinci dereceden kinetik modeline ve Langmuir doğrusal adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görüldü. Kurşun (Pb^{2+}) için 3σ LOD ve 10σ LOQ sırasıyla 0.023 µg mL⁻¹ ve 0.078 µg mL⁻¹ olarak bulundu. Tüm adsorpsiyon çalışmasındaki Pb^{2+} iyonları, Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde (FAAS) tayin edildi. Sentezlenen kurkumin/a- TiO_2 yeşil adsorbentiyile toksik Pb^{2+} iyonları sulu ortamdaki başarıyla uzaklaştırılıp ön deriştirilmesi sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Kurkumin, Titanyumdioksit (TiO_2), Pb^{2+} adsorpsiyonu, Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE), Islak Emdirme, Ön derişirme, FAAS

ABSTRACT

Master Thesis

PRE-CONCENTRATION OF LEAD IONS FROM AQUEOUS MEDIUM WITH CURCUMIN MODIFIED TiO₂ AND DETERMINATION BY FAAS

FIRAT ÜNAL

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

121+XIV pages
2022

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Lead (Pb²⁺) pollution poses severe healthy and ecological risks to humans. In this thesis; Amorphous TiO₂ synthesized by the sol-gel method was modified with curcumin using the wet impregnation technique and lead (Pb²⁺) ions were successfully removed from aqueous solution with this synthesized material. The synthesized curcumin/a-TiO₂ was characterized by XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET, DLS, Zeta potential measurements. In addition, the synthesized material was used as an adsorbent in order to separate and concentrate low concentration Pb²⁺ ions in matrix environments by solid phase extraction (SPE). The batch technique was used to determine the optimum experimental conditions. Pb²⁺ ions were removed at a rate of 99.96 % during the adsorption time of 30 minutes in a pH:5 solution medium. The results of isotherm study show that the Langmuir model and pseudo second order kinetic can be used to best describe the adsorption behavior of Pb²⁺ onto the curcumin/a-TiO₂. The maximum Langmuir adsorption capacity for Pb²⁺ removal by curcumin/a-TiO₂ was determined to be 564.97 mg g⁻¹. The 3σ detection limit and 10σ quantification limit for Pb²⁺ were found to be 0.023 µg mL⁻¹ and 0.078 µg mL⁻¹ respectively. All results in the adsorption study were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). With the synthesized curcumin/a-TiO₂ green-adsorbent, toxic Pb²⁺ ions were successfully removed from the aqueous medium and pre-concentrated.

Keywords: Curcumin, titanium dioxide (TiO₂), Pb²⁺ adsorption, Solid Phase Extraction (SPE), Wet Impregnation, Pre-concentration, FAAS.

1. GİRİŞ

Hızla artan nüfus ve gelişen sanayileşme ile birlikte beşeri ve sanayi faaliyetlerinin artması sonucunda havanın, toprağın, suyun kısacası tüm canlıların yer aldığı ekolojik sistemin kirlenmesi ve bunlara bağlı olarak artan çevre kirliliği, bütün Dünya’da hala en büyük sorunların başında gelmektedir. Bu nedenle kirliliğin azaltılması, engellenmesi ve böylece ekolojik sürdürülebilirliğin sağlanmasına yönelik yapılan çalışmalar her geçen gün daha da büyük önem kazanmaktadır. Son yıllarda, organik ve inorganik temelli kirleticilerin ekolojik sistemden uzaklaştırılması, farklı ortamlarda kalitatif olarak belirlenmesi ve tayinine yönelik çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Ağır metaller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), poliklorlanmış bifeniller (PCB'ler), pestisitler, ftalat esterler (PAE'ler), bisfenol A (BPA), perflorlu bileşikler (PFC'ler), organik fosfat alev geciktiriciler (OFR'ler), testil boyar maddeleri ve benzerleri dahil olmak üzere pek çok kirleticiler çevresel matrikslerde yaygın olarak bulunmaktadırlar. Bu kirleticilerin düşük derişimleri dahi insan vücuduna ciddi zararlar verebildiği için farklı çevresel matrikslerde bu zararlı kirleticilerin tanımlanması ve tayini oldukça önem taşımaktadır. Farklı çevresel ortamlardaki kirleticilerin doğru olarak tayin edilebilmesi için numune matrikslerinin karmaşıklığı ve çeşitliliğinden dolayı numune ön işlem prosedürlerinde daha fazla seçiciliğe ve verimliliğe ihtiyaç duyulmaktadır (Novikau R. ve Lujanene G. 2022).

Kirleticiler arasında özellikle çevreye salınan toksik ağır metal iyonlarındaki hızlı artış (örneğin, As, Cr, Cu, Cd, Pb, Hg, Ni ve Zn) ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri artık tüm Dünya’da önemli çevre sorunları olarak kabul edilmektedir. Yüksek düzeyde toksik ağır metal iyonlarına maruz kalmak, atardamarların, DNA'nın ve karaciğerin işlevine zarar verirken; şizofreni, nörolojik bozukluklar, kanser, böbrek yetmezliği, cilt bozuklukları ve akciğer hastalıkları gibi bir takım rahatsızlıklar da ortaya çıkabilmektedir. Bu tehlikeyi göz önünde bulundurarak, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi kurumlar tarafından bilimsel toksisite standartları ve maruz kalma yönergeleri oluşturulmuş ve çeşitli sistemlerde kirlilik seviyelerini kontrol etmek amacıyla birçok strateji belirlenmiştir (Kumar P. ve diğ, 2017).

Su arıtma teknikleri içerisinde koagülasyon, flokülasyon, birlikte çöktürme, aktif karbon veya metal oksit üzerinde adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma, biyoteknolojik yöntemler gibi pek çok klasik metot; kimyasal veya fiziksel olarak uygulanmaktadır. Tüm bu stratejiler içerisinde adsorpsiyon, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için bildirilen teknikler arasında en etkin yöntemlerden bir tanesidir. Bu doğrultuda adsorpsiyon etkinliğini artırmak ve yeniden kullanılabilirliği sağlamak amacıyla nanoteknolojik uygulamalar, nano boyutlu malzemelerin, tüplerin ve kompozitlerin adsorbent olarak geliştirilmesi hızla yaygınlaşmıştır. Ayrıca yüksek verim, düşük maliyet, tatmin edici geri dönüşürülebilirlik, kolay depolama ve ayırma nedeniyle, biyoadsorbentler de sulu fazda ağır metallerin zenginleştirilmesi için umut verici adsorbentler olarak görülmektedirler (Jawed A. ve diğ, 2020).

Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Zn^{2+} gibi çoğu elementin oldukça düşük konsantrasyonları nedeniyle, çevresel örneklerde tayini için ayrılması ve ön deriştirilmesi gerekmektedir. Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya diğer ayırma yöntemleri genellikle zaman alıcıdır. Aynı zamanda nispeten yüksek hacimlerde ve saflıkta çözücüler gerektirir. Çoğunlukla bu organik çözücülerin çevreye atılması ayrıca önemli bir kirlilik kaynağı oluşturur. Farklı ön deriştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi (Solid Phase Extraction-SPE) karmaşık matrislerde eser analit derişimlerinde bile, yüksek verim sağlaması ve kolay uygulanabilmesi nedeniyle diğer yöntemlere göre daha fazla üstünlük sağlamaktadır. SPE için XAD reçineleri, iyon değıştirici reçineler, silika jel gibi inorganik ve organik katı adsorbentler de dahi çok farklı adsorbent malzemeler kullanılmıştır. Selülozik türevler, poliüretan köpük, aktif karbon, nano SiO_2 , nano TiO_2 ve pirinç kabuğı bunlardan sadece birkaçıdır. Metal iyonlarının bu adsorbentler tarafından ekstraksiyonu ve uzaklaştırılma mekanizması gayet iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, bu katı adsorbentlerin temel dezavantajı, metal seçiciliğinin olmamasıdır. Bu da mevcut diğer türlerin yüksek miktarda hedef metal iyon veya iyonlara karışmasına neden olur. Bu sorunun üstesinden gelmek için, genellikle oksijen, azot, kükürt ve fosfor gibi bazı donör atomlara sahip organik bileşiklerle adsorbent yüzeylerin kimyasal veya fiziksel modifikasyonu gerçekleştirilir (Shrivastava P. ve diğ, 2022).

Nano malzemeler, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile çok düşük konsantrasyonlarda bile metal iyon kirleticilerinin adsorpsiyonunda verimli bir şekilde kullanılarak ucuz malzemelere olan ihtiyaca çok iyi yanıt vermişlerdir. Birçok nano adsorbent oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesine rağmen sağlamlık,

verimlilik ve endüstriyel uygulamalar için hala yetersiz kalmaktadır. Bu, topaklaşma eğilimi, ortamdan ayırma problemi, demir esaslı malzemeler durumunda ise olası oksidasyon ve rejenerasyon konuları bile çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, nanoparçacıklardan en iyi şekilde yararlanma ve uygulamalarını en üst düzeye çıkarma yolları geliştirilmelidir (Manyangadze M. ve diğ, 2020).

TiO₂, mevcut nanomateryaller arasında, düşük maliyeti, düşük toksitesi ve kimyasal kararlılığından dolayı sucul ortamlardan kirliliklerin giderilmesine yönelik çalışmalarda oldukça fazla ön plana çıkmaktadır. Örneğin; Xiang C. ve diğ. (2018) bozulmamış çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) ve TiO₂/MWCNT nano kompozitlerin, Pb²⁺ iyonlarının giderimindeki adsorpsiyon performanslarını karşılaştırmıştır. Sonuçlar, TiO₂'nin Pb²⁺ adsorpsiyonunu arttırdığını, dolayısıyla TiO₂'nin 3D grafen ağına dahil edilmesinin atık sudan toksik iyonların gideriminde faydalı olabileceğini göstermiştir (Lai C.K. ve diğ, 2020; Xiang C. ve diğ, 2018).

Yüksek yüzey alanına sahip olması, düzensiz yapısı, kolay sentez koşullarına sahip olması, uygun boyut ve şekillerde sentezlenebilmesi, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması gibi özellikleri TiO₂'nin diğer yapılarıyla karşılaştırıldığında amorf yapının üstünlüğü olarak kabul edilebilir. Ayrıca özgün yüzey alanı sayesinde fonksiyonelleştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması da mümkündür (Jia T. ve diğ, 2020).

Kurkumin, zerdeçalın kök saplarının ekstrakte edilmesiyle elde edilen ve doğal olarak oluşan bir polifenolik bileşiktir. 1815'ten başlayarak, kurkumin ilk olarak zerdeçaldan izole edildiğinde, 1970'lere kadar kimyasal yapısı, sentezi, biyokimyasal ve antioksidan aktivitesi hakkında sadece birkaç rapor oluşturulmuştur. Ancak Aggarwal ve çalışma arkadaşlarının 1990'larda potansiyel anti kanser etkisi hakkındaki raporundan sonra, kurkumin araştırmaları hızla artarak, bugüne kadar kurkumin üzerine 14.000'den fazla atıf yapılmıştır. Araştırmacıların çoğu biyolojik yönleri araştırırken, birkaçı da benzersiz biyolojik aktivitesinin arkasındaki kurkuminin önemli kimyasını anlamakla ilgilenmiştir. Kurkumin araştırması organik, inorganik, fiziko, biyo ve analitik kimyagerler de dahil olmak üzere tüm kimya dalları için en gözde konulardan biri haline gelmiştir. Analitik kimyagerler, örneğin eser elementleri tanımlamak ve kantitatif olarak tahmin etmek için kurkuminin benzersiz adsorpsiyon ve spektroskopik özelliklerini kullanmaktadırlar. Literatürler çoğunlukla kurkuminin kayda değer antioksidan ve antibakteriyel performansını gösterse de bugüne kadar ağır metal iyonu giderimi ve

membran uygulamaları için kurkumin uygulamaları yeterince araştırılmamıştır (Priyadarsini I.K. 2014; Moradi G. ve diğ, 2020).

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tez kapsamında; kurkumin ile modifiye edilmiş amorf-TiO₂'nin sentezi ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra ağır metal iyonlarının özellikle Pb²⁺'nin adsorpsiyon yoluyla sulu ortamdan uzaklaştırılması ve ayrıca alevli atomik spektroskopi-FAAS ile tayin sınırının altında kalan Pb²⁺ iyonlarının SPE ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

TiO₂ ile ilgili literatür çalışmalarına bakıldığında; *fotokatalitik* çalışmaların oldukça fazla olduğu görülmektedir. Gerek UV ışık ve gerekse görünür ışık altında fotoaktif anataz TiO₂ ve TiO₂ içeren kompozit materyallerin hazırlanması ve dirençli organik kirleticilerin sulu ortamdan fotokatalitik parçalanmasına ilişkin çok sayıda çalışma mevcuttur. Amorf TiO₂, anataz kristal yapılı TiO₂ kadar fotokatalitik aktivite göstermediği hatta fotoaktif olmadığı için çok fazla araştırılmamıştır. Amorf TiO₂ yapısının adsorbent özelliğinin incelendiği literatür çalışmaları ise oldukça sınırlıdır.

Bu doğrultuda tezin amacı;

- Amorf ve kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂ adsorbentinin sentezi ve karakterizasyonu,
- Sentezlenen adsorbentin, yakıtlar, elektronik ürünlerin imalatı, metal işleme, boya pigmentleri, elektrokaplama, deri tabaklama ve madencilik gibi pek çok sanayi kolunda yaygın olarak kullanılan ve atık sularında önemli bir inorganik kirletici olarak bulunan Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için kullanılabilirliğini araştırmak,
- Atık sularda eser düzeyde bulunan ve atomik yöntemlerle LOQ tayin sınırının altında kalan Pb²⁺ iyonlarının katı faz ekstarksiyonu-SPE ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilirliğini araştırmak olarak özetlenebilir.

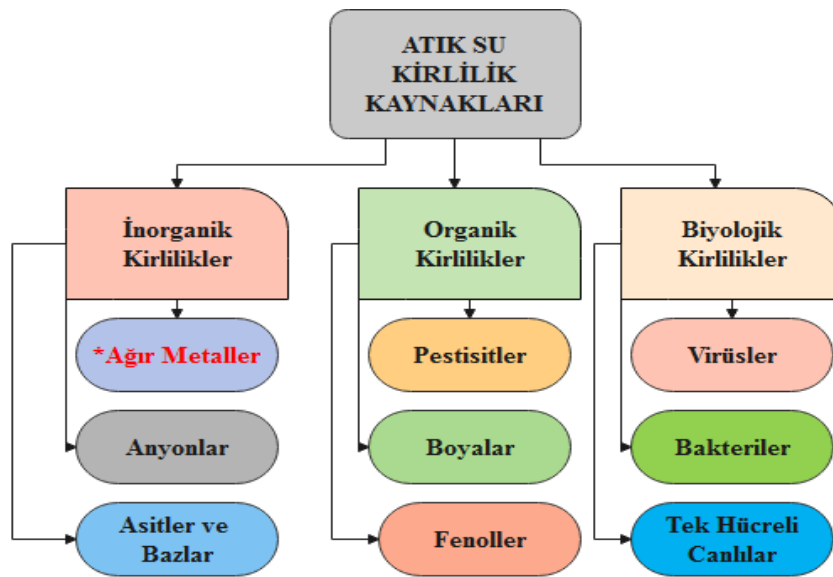
Böylece yeşil-kimya (Green-Chemistry) açısından çevre dostu ve doğaya zarar vermeyen bir adsorbentin hazırlanması ve adsorpsiyon temelli farklı uygulamalar için kullanımı hedeflenmiştir.

Bu amaçlar doğrultusunda tez kapsamında;

- ✓ Amorf yapılı TiO_2 sol- jel yöntemle sentezlendikten sonra kurkumin amorf- TiO_2 'ye yaş emdirme (wet impregnation) yöntemi kullanılarak modifiye edildi.
- ✓ Sentezlenen amorf TiO_2 ve kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO_2 , XRD, SEM-EDX, BET, DLS, FT-IR ve zeta potansiyel limleri ile karakterize edildi.
- ✓ Batch teknik kullanılarak, model sulu zeltelerde Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için adsorpsiyon parametreleri olan pH, adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi, Pb^{2+} başlangıç derişimi, optimize edildi, ayrıca matriks etkisi araştırıldı. Bütün bu çalışmalarda sulu ortamda kalan Pb^{2+} derişimleri FAAS ile belirlendi.
- ✓ Sentez materyalin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon performansını belirlemek amacıyla izoterm ve kinetik çalışmaları yapıldı. Langmuir ayırma faktörleri hesaplandı.
- ✓ Ayrıca desorpsiyon için uygun elüentler belirlenerek, elüsyon için yine batch tekniğiyle geri kazanım oranları belirlendi ve adsorbentlerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.
- ✓ Sentezlenen materyallerin, SPE ile analitik amaçla kullanılabilirliğini görmek için kolon çalışmalarında eser düzeyde Pb^{2+} içeren model ve standart referans materyaller kullanılarak ayırma ve n zenginleştirme işlemleri yapıldı. Rejenere edilen SPE kolonlarının tekrar kullanılabilirliği araştırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

Dünya yüzeyinin yaklaşık %70'si su olmasına rağmen bu suyun çok az bir kısmı tatlı sulardan oluşmaktadır. Hızla artan nüfus, şehirleşme, küresel boyutlardaki iklim değişimleri, sanayileşme ve tarımsal faaliyetlerdeki sulama biçimleri, tatlı su kaynakların azalmasına, var olan suyun ise kirlenmesine sebep olmaktadır. Özellikle kentleşme ve sanayileşmenin sonucu olarak sudaki ağır metallerin artışı, ekolojik dengeyi ve canlıların sağlığını tehdit eden en önemli çevre sorunlarından biridir. Evsel atıklardan yağ, deterjan ve diğer endüstriyel maddelerle, sanayi atıkları, böcek öldürücüler, asidik veya bazik atıklar, toksik kimyasallar, ilaç atıkları gibi birçok kirleticiler en önemli kirlilik kaynaklarıdır. Su ve atık sulardaki kirleticiler, yapılarına ve köklerine göre inorganik, biyolojik ve organik kirleticiler olarak sınıflandırılabilir. Bu kirleticiler arasında, ağır metaller en tehlikeli olanlar arasındadır. Atık suların doğal ve insan kökenli iki ana, ağır metal kaynağı vardır. Ağır metallerin sulu ortamdaki kararlılığı, yüksek çözünürlüğü nedeniyle, arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış metalle kirlenmiş atık sular, temiz su kaynaklarına salındığında ciddi sağlık ve çevresel problemlere neden olmaktadır (Akpor O.B. ve diğ, 2014). Tüm bu kirlilik kaynakları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Kaynaklarına göre atık su kirleticileri (El-sayed M. 2020).

Ağır metaller genel olarak, özgül yoğunluğu 5 g/cm^3 daha büyük olan ve atom ağırlıkları 63.5 ile 200.6 g mol^{-1} arasındaki metaller olarak tanımlanabilir. Yeryüzünde nadir bulunmalarıyla beraber artan kirlilik kaynaklarından dolayı, günümüz dünyasındaki birçok alanda ağır metallere rastlamak mümkündür. Bu metallere bazıları, oldukça düşük konsantrasyonlarda canlılardaki biyokimyasal ve fizyolojik aktivitelerde görev almalarına karşın eşik konsantrasyon değerleri aşıldığında toksik etkileri ortaya çıkmaktadır (Shrestha R. ve diğ, 2021).

Ağır metallerin organik kirlilikler gibi parçalanamaması, suda daha fazla toksik etki gösteren hidratlaşmış iyonlara dönüşmesi, sulu ortamda canlı organizmada birikmesi, dayanıklılığı gibi bazı özellikleri atık suda uzaklaştırılmasında büyük zorluklara sebep olmaktadır. Bundan dolayı Dünya Sağlık Örgütü ve Çevre Koruma Ajansı kabul edilebilir ağır metal miktarını belirlemiştir. Buna rağmen atık sularda çoğu zaman kabul edilebilir miktardan daha fazla ağır metal tespit edilmektedir. Bu da ciddi çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Yaşam ortamında oldukça tehlikeli boyutlarda toksik etkilere sebep olan nikel, arsenik, kadmiyum, kurşun, cıva, krom, bakır, çinko, antimon, kobalt ve bu ağır metallerden bazılarının iyon halindeki Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} vd. formları oldukça toksik bileşikler oluşturmaktadır (Carolin C. ve diğ, 2017).

Bu toksik elementlerin kaynakları ve etkileri aşağıda kısaca verilmiştir.

Kadmiyum (Cd)

Endüstriyel kaynaklı atık sularda bulunan en zehirli ağır metallerden biridir. Oldukça düşük derişimlerde bile oluşan kadmiyum bileşikleri son derece zararlıdır. Fosfatlı gübreler, alaşımlar, kaplamacılık, kadmiyum-nikel bataryalar, stabilizatörler gibi endüstriyel alanlarda önemli bir role sahiptir. Nehirlerde biriken kadmiyum “ Itai-Itai” hastalığı denilen kemiklerin yumuşayıp kırılmasına neden olan bir hastalığa ayrıca böbrek, karaciğer ve üreme organlarının hasarına ve akciğer kanserine sebep olmaktadır. Bundan dolayı atık sulardan kadmiyumun güvenilir ve ekonomik olarak arıtılması gerekmektedir (Carolin C. ve diğ, 2017).

Krom (Cr)

Krom, yer kabuğunda bulunan kromit (FeCr_2O_4) cevherinden elde edilen sert yapılı çelik-gri görünümlü geçiş metalidir. Cr(II) ve Cr(VI) arasında değişen farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olmasına karşın Cr(III) ve Cr(VI) oldukça kararlıdır. Cr(VI) dikromat, kromat, kromik asit ve hidrojen kromat gibi sulu çözeltilerde farklı türler oluşturur. Dünya

sağlık örgütü günlük alınabilecek krom miktarını (<0.2–0.6µg) olarak belirlemiştir. Krom oldukça mutajenik ve kanserojendir. Dahası, doğuştan gelen rahatsızlıklara ve üreme sağlığının azalmasına neden olur. Aşırı dozda Cr(VI), hayvanları ve insanları öldürebilir. Cr(III) insan sağlığı için gerekli mikro elementtir. Bu nedenle yapılan çalışmaların temeli Cr(VI)'nın Cr(III) iyonuna indirgenmesi yönünde olmuştur. Dünyada krom üretiminin %60-70'i paslanmaz çelik, %15'lik kısmı ise alaşım yapımında kullanılmaktadır (World Health Organization, 2020 ; Sharma S.ve diğ, 2021).

Cıva (Hg)

Cıva, üç ana ortamda (toprak, su ve atmosfer) bulunan tek metaldir. Yeryüzünden çıkarılan cıva kaynağının çoğunluğu korderoit ($Hg_3S_2Cl_2$), livingstonit ($HgSb_4S_8$), metacinnabar (β -HgS) ve zinober (α -HgS) cevheridir. Cıva, Hg^0 , Hg(I), Hg(II) oksidasyon basamaklarına sahiptir. Ayrıca tatlı sularda metil cıva(I) (Met-Hg(I)) ve dimetilcıva(I) ($Me_2Hg(I)$) olarak da bulunur. Suda çözünürlükleri düşük olan bu türlerin, pH ve redoks özelliklerine göre bağlı olarak karboksilik asitler, tiyoller veya inorganik ligandlarla kompleks oluşturarak suda daha fazla çözünürler. Volkanik ve hidrotermal olaylar, orman yangınları, kayaların ayrışması gibi doğal faaliyetlerin yanında metal madenciliği, metal cevherlerinin eritilmesi, fosil yakıtların yakılması gibi insan kaynaklı faaliyetler cıva seviyesini arttırmaktadır. Bununla beraber dental amalgamlar, çevre kirliliği, deniz ürünlerinin aşırı tüketilmesi, timerosal içeren aşılarda ve diğer madencilik faaliyetleri insanların cıva ile maruziyetini arttırmaktadır. Elementel cıvanın uçuculuğu ve uzun süre atmosferde kalabilmesi hava kirliliğine de sebep olmaktadır (Björklund G. ve diğ, 2020).

Cıva oldukça nörotoksik bir elementtir. Özellikle metilcıva formu hem yetişkinlerde hem de çocuklarda, nörolojik ve bağışıklık sistem fonksiyonlarında, kardiyovasküler sistemde, büyüme ve gelişme sistemlerinde, karaciğer ve barsak fonksiyonlarında ciddi zararlara sebep olmaktadır (Yang L. ve diğ, 2020).

Arsenik (As)

Arsenik, çevrede doğal olarak oluşan bir metaloiddir. Arsenik, inorganik halde esas olarak arsenatlar As(V) ve arsenitler As(III) olmak üzere iki türde bulunur. As(V) oksitleme koşullarında yaygın iken, indirgeme koşullarında As(III) mevcuttur. As(III), As(V)'den daha toksiktir. İnorganik arsenik, karaciğerde biyo-metillenmiş formlara, yani monometil arsenik ve dimetil arsenik haline dönüştürülür. Volkanik patlamalar ve kayaların ayrışması önemli doğal arsenik kaynaklarıdır. Antropojenik

kaynaklar ise endüstrilerdeki arsenik uygulamalarını içerir. Arsenik ayrıca herbisitlerde, mantar ilaçlarında, böcek ilaçlarında, boyada bulunmaktadır. Mitokondriyal enzimlere zarar vererek, hücre solunumunun durmasına ve ayrıca oksidatif fosforilasyonun ayrılmasına neden olarak etki eder. Ayrıca, fosforun yerine geçerek birçok enzimin inhibe edilmesine ve mitokondride biyokimyasal reaksiyonların bozulmasına neden olur. Arsenik insanlar için zehirlidir ve güçlü bir kanserojendir. Deri, beyin, karaciğer, böbrek, akciğerler, kalp ve kan gibi organlar son derece etkilenir (Sodhi K. ve diğ, 2019).

Bakır (Cu)

Bakır, farklı uygulamalar için düzenli olarak kullanılan ağır metallere biridir. Genellikle elektronik çipler, piller, cep telefonları, yarı iletkenler, su boruları, gübre endüstrisi, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi, fungusitler, böcek öldürücüler, katalizörler ve metal işleme ürünlerinde kullanılır. Bakır insanlar için temel bir elementtir. Kırmızı trombositlerde hemoglobinin oluşumunda çok önemlidir. Cu(I), hemoglobinin aktivitesine benzer olan oksijeni taşımak için uygun enzimlerde bulunur. Tendonları ve kıkırdağı güçlendirmeye yardımcı olabilir. Ayrıca birkaç enzimin doğru çalışmasında da kullanılır. Demir ve çinko gibi, insanlar için mikro besin görevi görür. Her durumda, canlı organizmalara yüksek bakır dozları büyük ölçüde zararlı etki gösterir. İnsan vücuduna yiyecek, kalıntı ve su yoluyla girebilir. İnsanlarda Cu eksikliği, anemi, kemik ve kardiyovasküler sorunlara, zihinsel ve duyuşal sistemlerde zayıflamaya, sinaps, dopamin ve norefedrin seviyelerinde azalmaya, zihin sapı ve omurga hattında kusurlu miyelinasyonu neden olabilir. Serbest bakır iyonları Cu^{2+} , amfibi yaşamındaki en zararlı bakır türlerinden biridir. Bakırla kirlenmiş su veya yiyeceklerin kullanılması yoğun gastrointestinal yan etkilere neden olabilir. Yoğun bakır birikimiyle oluşan Wilson hastalığı olan hastalar, çocukluk döneminde karaciğerde genişletilmiş bakır ölçümlerine sahip olabilir. Yan etkiler tipik olarak 6 ila 40 yaşları arasında ortaya çıkar ve tedavi edilmezse karaciğer yetmezliğine neden olur (Vardhan K. ve diğ, 2019).

Çinko (Zn)

Çinko (Zn) genellikle doğası gereği nadirdir, ancak kısıtlı birikintilerde mevcut olması ve cevherlerden çıkarmanın basitliği nedeniyle uzun bir kullanım geçmişine sahiptir. ZnO, ZnS, ZnCO₃ içeren çeşitli cevherlerden elde edilmektedir. Zn'nin endüstriyel kullanımını kimyasal ve metalürjik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Çinkonun en büyük kullanımını demir-çelik ürünlerin galvanizlenmesidir. Bu tür ürünler inşaat, dış cephe kaplaması, aparat muhafazaları, büro donanımları, ısıtma ve havalandırma kanallarında,

çatı kaplaması için araç ve bina işletmelerinde, araç kapı panolarında ve gövde altı parçalarında kullanılmaktadır. Zn, evsel sıhhi tesisat sistemlerinde bakır ve plastik öğelerle değiştirilir. Koruyucu kaplamalar olarak yeni kombinasyonlar, örneğin çinko-alüminyum alaşımı oluşturulmuştur. Çinko temelli alaşım, iç ve pencere kolları, ızgaralar, döşeme parçaları, pompalar, karbüratör, kapı kilitleri ve diğer otomobil bileşenlerinde kullanılır. Verilen çinko oksidin büyük bir kısmı, kauçukların vulkanizasyonu için bir katalizör olarak kullanılmaktadır. Çinko oksit, kozmetik, fotokopi kâğıdı, tarım ürünleri, boyalar ve tıbbi ürünler için de gereklidir. İnce izole edilmiş bir metal türü olan Zn tozu, gümüş ve altının siyanür çözeltisinden ayrılması, tekstil malzemelerinin renklendirilmesi, baskı ve yağların saflaştırılmasında kullanılır. Çinko oksit ve çinko tozu açısından iklim koşullarına dayanıklı boyalar, dış yüzeylerdeki en iyi ve güçlü kaplamalar arasında öne çıkmaktadır. Ahşap koruyucu ($ZnCl_2$) içeren farklı Zn uygulamaları gümüş ve altının siyanür çözeltisinden ayrıştırılmasında, tekstil malzemelerinin renklendirilmesinde, baskı ve yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Genel olarak Zn, temel bir mikro besin maddesidir ve çok daha az tehlikeli bir metaldir. Fakat aşırı çinko alımından doğan çinko zehirlenmesi, ishal, karaciğer yetmezliği, kanlı idrar, sarılık, böbrek yetmezliği, mide krampları, karın krampları, epigastrik ağrı, bulantı ve kusmayı içeren akut semptomlara neden olabilmektedir (Vardhan K. ve diğ, 2019).

Kurşun (Pb)

Kurşun, yoğunluğu 11.3 g/cm^3 olan, mat gümüş görünümlü, yumuşak ve havada kolaylıkla kararabilen, yer yüzeyinde 37. olarak en bol bulunan metaldir. $327.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir ve $1740 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 kararlı izotopu vardır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit ($PbCO_3$) ve anglezittir ($PbSO_4$). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur. Oldukça toksik özelliklere sahiptir (Wikipedia, 2020).

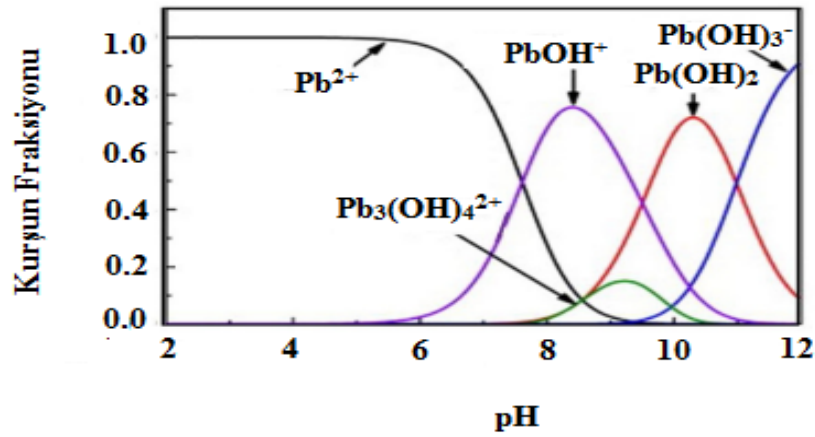
Sulu ortamda Pb^{2+} iyonları pH:6'ya kadar hidroliz olmaktadır. Nötr ve alkali ortamda kompleksleşmeye başlar. Bu kompleksler, $PbOH^-$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ve $Pb(OH)_3^-$ hidroksitli komplekslerdir. Polinükleer türler, alkali ortamda daha fazla bulunmaktadır. Kurşun, $pH \leq 6$ aralığında Pb^{2+} , pH 8-12 aralığında $Pb(OH)_2$ şeklinde çökelti oluşturur (*1.1a, 1.1b, 1.1c*). Diğer türlerden $Pb_3(OH)_4^{2+}$ oldukça az bulunur. Yüksek alkali ortamda ise $Pb(OH)_3^-$ kompleksi görülmektedir. Kurşunun elektronik diziliminden kaynaklanan bu durum, pH ve sıcaklık gibi koşullarda kompleks oluşumunun kararlı olmasına neden

olmaktadır (Duan S. ve diğ, 2015). Kurşun türlerinin sulu ortamda pH'ye bağlı olarak türlerinin dağılımı Şekil 2.2'de verilmiştir.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}]}} \quad (1.1a)$$

$$pH + pOH = -\log([H^+]) - \log([OH^-]) = -(-14) = 14 \quad (1.1b)$$

$$pH_{\text{çökelti}} = 6.731 - 0.5 \log([Pb^{2+}]) \quad (1.1c)$$



Şekil 2.2: Sulu ortamda pH'ye bağlı olarak kurşun türlerinin dağılımı (Weng C. 2004).

➤ Kurşunun kullanım alanları ve etkileri

Kurşun, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Geçmişte en fazla saç boyaları, çanak çömlek kurşun sırları, böcek öldürücüler gibi alanlarda kullanımı yaygın iken, günümüzde, arabalarda kurşun asitli aküler, radyasyondan korunmak için bilgisayar ekran sayfaları, mühimmat ve mermiler, kablo kaplama, spor malzemeleri, dalgıçlar için ağırlık kemerleri, aşındırıcı sıvılar için bidon, binalarda çatı kaplama, vitray pencereler, kurşun borular gibi endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca batarya üretimi, boyalar, elektro kaplama işlemleri de kurşunun kullanıldığı endüstriyel alanların başında gelmektedir. Meyve ve sebzeler, kırmızı et, şarap ve deniz ürünleri de besinlerden alınan kurşun kaynakları olarak gösterilebilir. Kurşunun bu kadar yoğun şekilde endüstriyel alanlarda kullanımı, çevreye verdiği zararın ortadan kaldırılması stratejilerinin gelişmesine yol açmıştır (Briffa S. ve diğ, 2020).

Bu stratejiler belirlenirken kurşunun ve diğer ağır metallerin kabul edilebilir maksimum değerleri bilinmelidir. Bu eşik değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Bazı eser elementlerin kabul edilebilir maksimum değerleri (İSKİ SU RAPORU, 2020).

İÇME SUYU PARAMETRE DEĞERLERİ (Kabul Edilebilir Maksimum Değerler)				
Standartlar	TSE266	EC	WHO	EPA
Metal iyonu derişimi, mg / L	Türk Standartları Enstitüsü	Avrupa Birliği	Dünya Sağlık Örgütü	ABD Çevre Koruma Ajansı
B	1.0	1.0	2.4	-
Ni	0.02	0.02	0.02	-
As	0.01	0.01	0.01	0.01
Cd	0.005	0.005	0.003	0.005
Cr	0.05	0.05	0.05	0.1
Pb	0.01	0.01	0.01	0.015
Sb	0.005	0.005	0.02	0.006

➤ ***Kurşunun insan sağlığı üzerindeki etkileri***

Standartları belirlenen kurşunun eşik sınırları aşıldığında önemli derecede toksik etkileri görülmeye başlar. Bunlardan bazıları şunlardır: Yetişkinlerde, hipertansiyon, düşükler, erken doğumlar, doğum anomalileri, böbrek yetmezliği, beyin hasarları, karın ağrısı, toprak yeme hastalığı, periferik sinir hasarı, ensefalopatik işaretler, hemoglobinin sentezinin bozulmasına bağlı demir eksikliği, kognitif bozukluk, sperm hasarı gibi ciddi rahatsızlıklardır. Çocuklarda ise, beyin ve sinir sistemi gelişiminde gerileme, azalmış zekâ, dikkat seviyesinde düşüş ve anti sosyal davranışlarda artış olarak sıralanabilir (Briffa S. ve diğ, 2020).

Çizelge 2.2’de ayrıca ağır metal iyonlarının geçici maksimum tolere edilebilir günlük alınabilir değerleri ve bu dozların aşılması durumunda ortaya çıkabilecek bazı rahatsızlıklar verilmiştir.

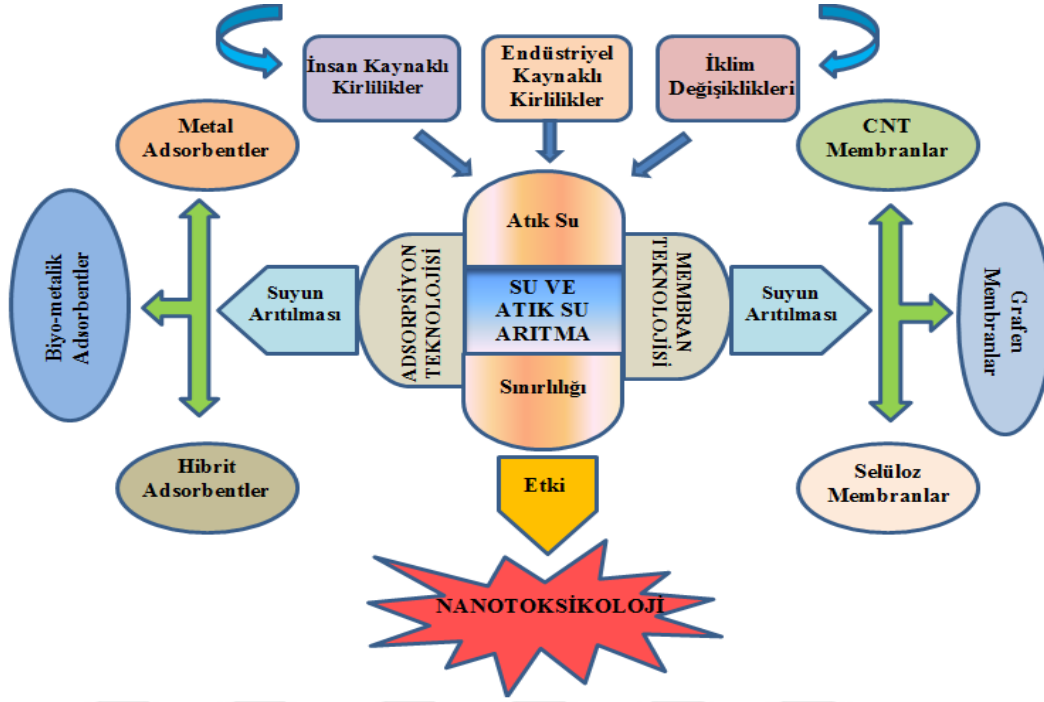
Çizelge 2.2: Bazı metal iyonlarının geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarları (PMTDI) ve karşılaşılan rahatsızlıklar (Wołowiec M. ve diğ, 2019).

Ağır metal	PMTDI mg L ⁻¹	Belirtiler ve Hastalıklar
As	0.01	Arsenikosis, mesane kanseri, deri, akciğerler ve böbrekler
Cd	0.003	Anfizem, hipertansiyon, nefropati, diabetes mellitus, iskelet malformasyonu
Cr	0.05	Alerjik reaksiyonlar, deri döküntüsü, burun tahrişleri, burun kanaması, ülser, bağışıklık sistemini zayıflatan genetik materyal değişikliği, böbrek ve karaciğer hasarı, kanser
Co	0.002	Felç, ishal, akciğer tahrişi, kemik kusurları, düşük tansiyon, hücrelerde genetik değişiklikler
Cu	1.5	Menkes, Wilson, Alzheimer, Parkinson hastalıkları, göz ve karaciğere zarar, kusma, kramplar, kasılmalar
Fe	--	Hemokromatoz, göz bozukluğu, kanser ve kalp hastalıkları
Pb	0.01	Üreme sistemi hasarı, merkezi sinir sistemi hasarı, karaciğer ve böbrek hastalıkları
Hg	0.001	Böbrek, akciğer ve göz hastalıkları, deri dermatiti, sinir sistemi disfonksiyonu
Mn	0.5	Uyuşukluk, titreme, psikolojik rahatsızlıklar, solunum yolu enfeksiyonları
Ni	0.02	Anemi, ishal, ensefalopati, hepatit, akciğer ve böbrek hasarı, gastrointestinal distres, pulmoner fibroz, renal ödem, deri dermatiti, merkezi sinir sistemi disfonksiyonu.
Zn	3	Depresyon, uyuşukluk, solunum güçlüğü, iştah kaybı, ishal, baş ağrısı

2.1 Atık Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında Kullanılan Teknikler

Günümüzde çeşitli kaynaklar sonucunda kirletilmiş atık suların güvenli arıtılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları: iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ters ozmos, elektrokimyasal yöntemler, koagulasyon/flokulasyon, ultrafiltrasyon ve adsorpsiyondur. Hangi tekniğin kullanılacağına seçimi, hem mevcut destekleyici malzemelerin hem de kullanılan adsorbent cinsine, konsantrasyonuna ve bunların maliyetlerine bağlıdır (Yaqoob A. ve diğ, 2020).

Su ve atık suyun arıtımına ilişkin adsorpsiyon temelli genel bir şema Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3: Su ve atık su arıtma teknikleri (Usmani A. ve diğ, 2017).

2.1.1 İyon değiştirme

İyon değiştirme, katının yapısında kalıcı değişikliğe sebep olmadan, katı (iyon değiştirici malzeme) ile sıvı arasında çift yönlü bir iyon alışverişidir. Bu katıların bir kısmı zeolitler ve kil mineralleri gibi doğal olarak meydana gelirken, bir kısmı sentetik olarak inorganik ve organik reçinelerden üretilir. İyon değiştirme prosedürleri, su ve atık sudaki çok sayıda ağır metal katyonunun giderilmesinde etkili bir şekilde uygulanmıştır. Martin ve Griswold (2009), reçinenin aktif iyon değişim bölgeleri ile alümino silikat kolloidler gibi doğal olarak oluşan bölgeler arasındaki rekabet nedeniyle kurşun gibi bazı ağır metallerin çıkarılmasının zor olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmalar, asidik pH aralığında daha yüksek eliminasyon verimleri (>%95) ile toplu konteynerlerde 18 saat boyunca çözünmüş kurşun ve kadmiyumun ortadan kaldırılmasının etkinliğini göstermiştir (Griswold W.ve Martin S. 2009).

2.1.2 Kimyasal çöktürme

Bu işlemde ağır metal iyonlarının hidroksit, sülfat, karbonat gibi çöktürücülerle bazik ortamda kimyasal reaksiyona sokularak çökelti halinde uzaklaştırılmasına dayanır. Basit yöntem olması, seçici çöktürme sağlanması, avantajları sayılırken yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkisiz olması, çöktürücülerinin

fazla kullanılması, zehirli atık çökeltilerin oluşması ve yavaş çökelmenin gerçekleşmesi dezavantajları sayılabilir (Abdullah N. ve diğ, 2019).

2.1.3 Koagülasyon / Flokülasyon

Koagülasyon su arıtımında en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemle asıl amaç, hidrofobik koloidal kirlilikleri ve askıda partikülleri birbirinden uzaklaştırarak kararsızlaştırmaktır. Ağır metallerin suda ligand oluşturması ve hidrolize uğramasından dolayı ağır metalleri uzaklaştırmada yetersizdir. Basit bir yöntem olmasına karşın çoğu zaman diğer kirlilik uzaklaştırma yöntemleriyle beraber kullanılır. Flokülasyonda, flokülant veya koagülant eklenerek kirlenici maddelerin *flok* adı verilen küçük agregaları oluşturması söz konusudur. Bu yöntemle kirlilikler aglomerler veya kümeler halinde toplanarak flotasyonla uzaklaştırılır (Chang G. ve diğ, 2007).

2.1.4 Ultrafiltrasyon membranları

Kirlenici sudan arındıran ultrafiltrasyon membran ayırma, yüksek seçici geçirgenliği, iyi performansı ve düşük olumsuz etkileri nedeniyle umut verici bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bu işlem, 0.1 ila 0.001 µm arasında değişen gözenek boyutlarına sahip membranları kullanan ayırma tekniğidir. Genellikle ultrafiltrasyon, yüksek molekül ağırlıklı kirlilikleri, koloidal maddeleri ve polimerik türleri uzaklaştırır. Bununla birlikte, ultrafiltrasyon membranlarının performansı çoğunlukla seçicilik ve geçirgenlik arasındaki değiş tokuş nedeniyle bozulur (Park H. ve diğ, 2017; Łaskawiec E. ve diğ, 2018).

2.1.5 Adsorpsiyon

Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu ve ters ozmos gibi diğer yöntemlerin, yeterince uzaklaştıramama, yüksek enerji ve maliyet gerektirmesi, tekrar kullanılabilirliğin sınırlı olması, hassas çalışma gerektirmesi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için, daha ucuz, sulu ortamda eser metallerin verimli uzaklaştırılmasını sağlayan, desorpsiyon ile tekrar kullanılabilen ve kullanımı kolay olan adsorpsiyon yöntemi ön plana çıkmaktadır (Burakov A. ve diğ, 2018).

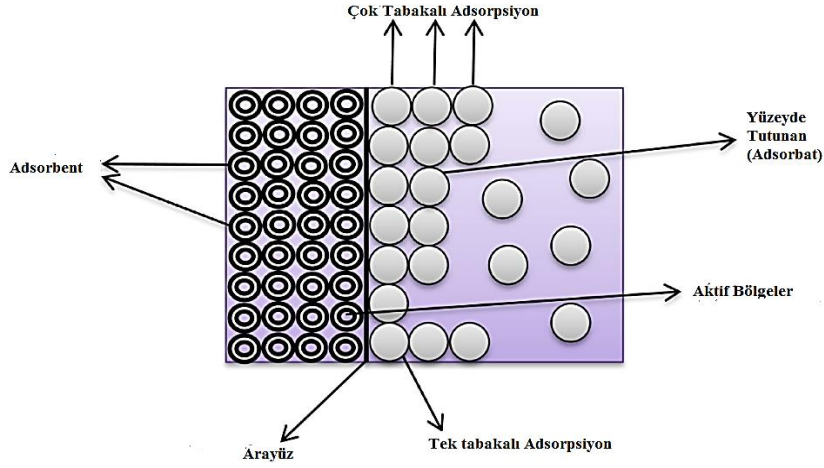
İki faz arasında sınırsız sayıda fiziksel, kimyasal, biyolojik olaylar, ara yüzde meydana gelmektedir. Adsorpsiyon, bir ara yüzeyde bulunan taneciklerin yoğunlaşması veya derişiminin artması şeklinde tanımlanabilir. Temas halindeki fazların türüne göre,

sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyon mevcuttur. Endüstriyel alanda en fazla katı-gaz ve katı-sıvı adsorpsiyon türleri kullanılmaktadır. Buna karşın laboratuvar ortamında tüm ara yüzeyler arasındaki adsorpsiyon türleriyle çalışılmaktadır. Temel de adsorpsiyon sistemi, katı yüzeyde bulunan adsorbent atomlarının yüksek enerjili ve karasız yapılarından dolayı, diğer fazlardaki iyon veya moleküller ile etkileşime girerek bu tanecikleri yüzeyde tutmasıdır. Bu nedenle adsorbentlerin yüzey alanının geniş tutulması çok önemlidir. Yüzeyde tutunma, fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyon, zayıf Van Der Waals etkileşimleriyle, kimyasal adsorpsiyon ise güçlü kuvvetlerle gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, Le-Chatelier'in ilkesine göre düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Ekzotermik gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonda, sıcaklık artışı adsorpsiyonu azaltan bir faktördür (Soliman N. ve diğ, 2020; Dąbrowski A., 2001).

Adsorpsiyon mekanizması ile fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.3 ve Şekil 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.3: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin karşılaştırılması (Soliman ve diğ, 2020).

Değişkenler	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Çekim gücü	Zayıf Van der Waals etkileşimleri	İyonik veya kovalent bağ
Adsorbe edilmiş tabakalar	Çok tabakalı adsorpsiyon	Tek tabakalı adsorpsiyon
Gerçekleşme şekli	Tersinir	Tersinmez
Sıcaklık	Genellikle düşük sıcaklıkta artar.	Genellikle yüksek sıcaklıkta artar.
Entalpi	Düşük entalpi değeri (20-40 kJ mol ⁻¹)	Yüksek entalpi değeri (80 – 240 kJ mol ⁻¹)
Aktivasyon enerjisi	Gerekli değil	Yüksek aktivasyon enerjisi gerekli



Şekil 2.4: Adsorpsiyon işleminin şematik gösterimi (Soliman N. ve diğ, 2020).

❖ Adsorpsiyona etki eden değişkenler

Suda, organik veya ağır metal kirliliklerinin uzaklaştırılması için kullanılan adsorpsiyon tekniğinde, adsorpsiyona etki eden bazı parametreler bulunmaktadır. Bunlar, adsorbent yapısı, kirlilik derişimi, temas süresi, adsorbent miktarı, pH etkisi, sıcaklık ve diğer kirlilik kaynaklarının varlığı olarak sıralanabilir.

✓ Adsorbent yapısı

Adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal olabilir. Her iki durumda da adsorbent parçacık boyutunun küçük, özgül yüzey alanının yüksek ve gözenekli yapısının olması, beklenen özellikler arasındadır. Bu nedenle adsorbent, adsorpsiyon kapasitesi belirlenir. Fiziksel adsorpsiyonda yüzey alanının artması, kimyasal adsorpsiyonda ise özgül yüzey alanının kimyasal reaksiyona elverişli olması beklenir (Soliman N. ve diğ, 2020).

✓ Temas süresi

Temas süresinin ağır metal iyonlarının giderim yüzdesi üzerindeki etkisi üzerine yapılan çalışmalar, adsorpsiyon hızının genellikle adsorpsiyon işlemlerinin ilk aşamasında çok yüksek olduğunu ve bundan sonra adsorpsiyon oranının dengeye ulaşmaya kadar düştüğünü göstermektedir. Adsorpsiyon süresindeki bu değişim, adsorbent türüne, bağlanan iyon veya moleküllerin yapısına veya boyutlarının farklı olmasına, özgül yüzey alanına ve partikül büyüklüğüne bağlıdır (Soliman N. ve diğ, 2020).

✓ pH etkisi

Adsorpsiyonu etkileyen değişkenlerden pH etkisi, adsorpsiyonun verimini, adsorbentın fonksiyonel grup etkinliğini, bağlanan metal iyonlarının türünü ve bağlanmasını veya bu iyonların ayrışmasını etkileyen en önemli parametredir. Her iyonun maksimum adsorpsiyon oluşturduğu pH değeri veya aralığı vardır. pH'deki değişimler adsorbentın yüzey yükünün de değişmesine sebep olur. İzoelektrik noktada adsorpsiyon minimum derecededir (Barakat M., 2005).

✓ Sıcaklık

Adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değerlendirilir. Endotermik adsorpsiyon işleminde, artan sıcaklık, moleküllerin aktif bölgelere doğru hareketliliğinin artması nedeniyle adsorpsiyon verimliliğini artırır. Öte yandan ekzotermik adsorpsiyonda, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinde azalma gerçekleşir. Bunun sebebi adsorbe edilen moleküller ve adsorbe edilen alanlar arasındaki kuvvetlerin azalması olarak düşünölmektedir (Soliman N. ve diğ, 2020).

✓ Adsorbent miktarı

Adsorbent miktarı, adsorpsiyonun maliyetini ve adsorbent ile adsorpsiyona uğrayan madde arasındaki dengeyi belirlediğinden dolayı oldukça önemlidir. Metal iyonlarının adsorpsiyonu, artan adsorbent miktarıyla artar. Ancak belli bir andan sonra sabitleşir. Başka bir deyişle, her metal iyon konsantrasyonu için, maksimum adsorpsiyona ulaşılacak belirli bir adsorbent dozu vardır. Artan adsorbent dozu ile adsorpsiyona uğrayan metal iyonlarının miktarındaki artışın sebebi, artan adsorbent miktarı ile aktif alanların ve adsorbent yüzeyinin artışı olarak açıklanabilir (Soliman N. ve diğ, 2020).

2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Belirli bir sıcaklıkta birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile çözültide kalan adsorban madde miktarı arasındaki ilişkiye “*Adsorpsiyon İzotermi*” denir. Bu olay denge haline dönüşüncüye kadar devam eder. Adsorbat, gazlarda kısmi basınç veya mol yüzdesi, çözültülerde ise derişim kütle birimi olarak belirtilir. En genel kabul gören, *Langmuir*, *Freundlich* ve *Brunauer-Emmet-Teller (BET)* izotermi olmasıyla beraber, *Temkin*, *Dubin-Radushkevich*, *Toth*, *Sips*, *Redlich-Peterson* izotermi de bazı özel durumlarda kullanılır.

Adsorpsiyonda denge anında, adsorbentin birim kütlesinin adsorpladığı miktar, *adsorpsiyon kapasitesi* ile verilir ve aşağıda verilen denklem ile belirlenir;

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

c_0 ; adsorplanan maddenin başlangıç derişimini (mg/L, mol/L), c_e ; adsorplanan maddenin denge derişimini, V ; çözelti hacmini (L) m ; adsorbent miktarı(g), q_e ; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) (mol/g) ifade eder.

▪ Langmuir adsorpsiyon izotermi

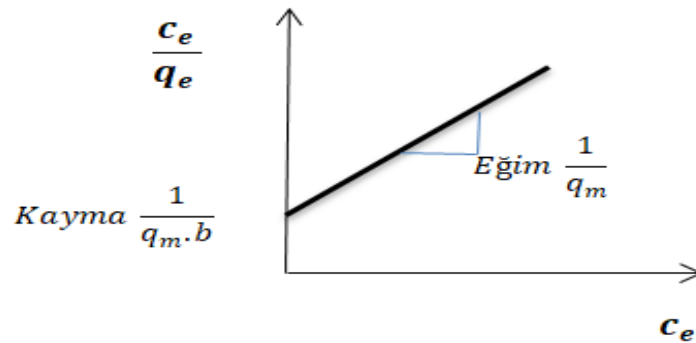
Langmuir İzotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir (Şekil 2.5). Aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (2.2)$$

Doğrusal haldeki eşitlik ise aşağıdaki gibi belirtilir:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2.3)$$

c_e : adsorplanan denge derişimi, q_e : denge anında adsorplanan miktardır. q_m ; tek tabakalı adsorpsiyonlama, b ise adsorpsiyon eğrisi, Langmuir sabitleridir.



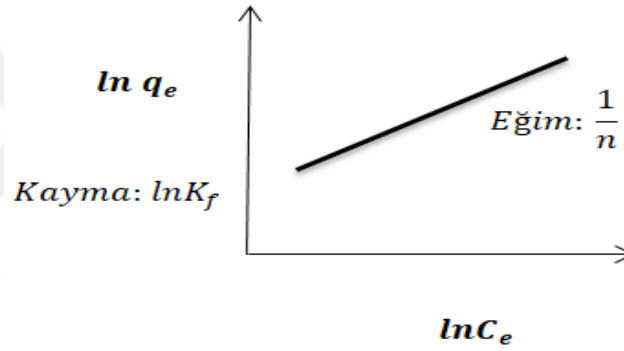
Şekil 2.5: Langmuir doğrusal izoterm modeli.

- **Freundlich Adsorpsiyon İzotermi**

Freundlich adsorpsiyon izotermi, ara yüzeyin, adsorpsiyon alanlarının ve enerjinin heterojen olduğu varsayımından yola çıkarak çok tabakalı adsorpsiyon denklemlerinin belirlendiği izotermdir (Şekil 2.6). Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki denklemle belirtilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin ve yoğunluğun belirtildiği Freundlich sabitleridir. $n = 1$ ise doğrusal, $n < 1$ olduğunda fiziksel ve $n > 1$ 'de kimyasal prosesler düşünülmektedir (Gündüz ve Bayrak, 2017).



Şekil 2.6: Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli.

2.3 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri

Adsorpsiyon kinetiği, deneysel verilerle adsorpsiyon hızını, hangi kinetik modele uyduğunu, fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını tahmin etmemizi sağlayan modellerdir (Elmorsi M. ve diğ, 2014).

- **Sözde Birinci Mertebede Kinetik Modeli**

Langergren ve Svenska tarafından adsorpsiyonun hız sabitini belirlemek için bulunmuştur. Aşağıda verilen eşitlikle belirlenir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2.5)$$

q_e (mg/g) : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini, q_t (mg/g): belli bir andaki adsorpsiyon kapasitesini, K_1 (dakika⁻¹) : sözde birinci mertebe hız sabitini ifade eder.

▪ Sözde İkinci Mertebe Kinetik Modeli

Ho tarafından geliştirilen bu modelde genellikle M^{2+} değerlikli metallerin adsorpsiyonunda incelenir. Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeli eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte, $K_2:(\text{mg}^{-1}\text{dk}^{-1})$: Sözde ikinci dereceden hız mertebe sabitidir (Rudzinski ve Plazinski, 2006).

2.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser düzeydeki elementlerin ve organik, biyolojik kirliliklerin analizi için, ayırma ve zenginleştirme yöntemleri oldukça önemlidir. Artan teknolojik ve endüstriyel faaliyetler, eser elementlerin saf halde elde edilmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bazı eser elementler canlılar için mikro besin görevi görür. Tayin sınırının altında kalan analitlerin matriks ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi ile analitin, sinyal/gürültü (S/N) oranı artar ve böylece daha düşük dedeksiyon limitlerine kadar ulaşılabilir. Bu durumda daha kesin ve duyarlı ölçümler yapılmış olur (Porgalı E., 2018).

Analitik amaçlı örnek hazırlama basamağına ihtiyaç duyulmasının sebepleri; örnekte bulunan eser ve ultra eser elementlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinin doğru, hassas, ekonomik ve hızlı bir şekilde yapılması ve elementlerin kimyasal türlendirilmesi (spesiasyon) olarak sıralanabilir. Bu hedeflere ulaşabilmek için;

- Karmaşık matriks içeren örneklerde organik veya inorganik analitin tayini için, analitlerin metodun tayin sınırına getirilmesi,
- Eser ve ultra eser analizlerde, matriksin bozucu etkilerinin giderilmesi,
- Spesiasyon analizlerinde kesinlik ve dedeksiyon limitinin iyileştirilmesi için analitin önderiştirilmesi,
- Kromatografik ve spektroskopik analizlerde S/N oranının iyileştirilerek karmaşık zemin sinyallerinden kurtulması ve simetrik, rezolüsyonu yüksek, keskin piklerin elde edilmesi gerekir.

Örnek hazırlamada son yönelimlerde; minyatürleşme (örnek alımında ekipmanların taşınabilir ve kullanışlı olması), otomasyon, yüksek verimlilik (geri kazanımın ve

adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması), çözücü/örnek tüketiminde ve işlem süresinde azalma gibi amaçlar ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda nanomateryaller; yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, geniş yüzey alanına sahip olmaları, fiziksel ve kimyasal kararlı halleri, modifikasyona ve fonksiyonelleştirilmeye elverişli olmaları gibi özelliklerinden dolayı, örnek hazırlamada belirtilen amaçlara en uygun adsorbentlerdir (Azzouz A. ve diğ, 2018).

2.4.1 Geri kazanım verimi (recovery) ve zenginleştirme faktörü

Eser miktardaki analitin matriks bileşenlerden ayrılması ve zenginleştirilmesi için iki önemli kriter kullanılır. İlki R ile gösterilen geri kazanım verimidir ve aşağıda verilen formülle hesaplanır.

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Q : Zenginleştirme sonrası ortamdaki eser elementin miktarı

Q_0 : Numunede bulunan eser elementin miktarıdır.

İdeal geri kazanım verimi %100 olmalıdır. Fakat bu her zaman mümkün olmayabilir. %90 veya %95'lik geri kazanım verimleri çoğunlukla yeterli görülür.

Diğer kriter ise zenginleştirme katsayısı veya zenginleştirme faktörüdür (Preconcentration Coefficient). Zenginleştirme faktörü aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$F = \frac{C_T/C_M}{Q_T/Q_M} \quad (2.8)$$

M: Matriks, T: Söz konusu eser elementi gösteren indisler, Q_T ve Q_M : Numunedeki tayin edilecek eser elementin ve matriks derişimi, C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası tayin edilecek eser elementin ve matriks derişimidir (Yıldız B. ve diğ, 2011).

Eser elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME), manyetik katı faz mikro ekstraksiyonu (MSPE)' dir (Nasiri M. ve diğ, 2020).

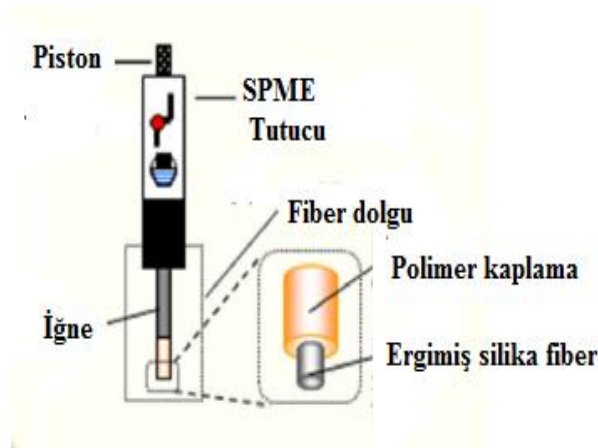
2.4.2 Sıvı -sıvı ekstraksiyonu (LLE)

Eser elementlerin, organik kirliliklerin ayrılması ve zenginleştirilmesi işlemlerinde kullanılan, çözücü (solvent) bazlı geleneksel ekstraksiyon yöntemidir. Bu basit ve geleneksel yöntem, arsenik gibi bazı ağır metallerin spesiasyon analizlerinde de kullanılabilir. İşlemin basamaklı olması ve uzun sürmesi, çevreye zararlı çözücülerin kullanılması, otomasyona uygun olmaması, zenginleştirme faktörünün düşük olması gibi dezavantajları nedeniyle günümüzde daha farklı ekstraksiyon tekniklerine yönelim olmuştur (Rezaee M. ve diğ, 2006).

2.4.3 Katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME)

Günümüzde örnek hazırlama basamağında, hızlı, basit, solvent tüketiminin az olduğu ve analitin seçici olarak ayrıldığı, verimli teknikler geliştirilmektedir. Bu teknikler içinde katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniği önemli bir yere sahiptir. İlk kez 1990 yılında Arthur ve Pawliszyn tarafından geliştirilen katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) tekniği, sabit faz üzerine ergitilmiş polimer kaplı fiber iğne kullanılarak solvent gerektirmeyen ekstraksiyonla elde edilen analitin, kromatografik veya spektroskopik cihazlara doğrudan bağlanmasıyla gerçekleştirildiği hızlı, seçici ve verimli ekstraksiyon tekniğidir (Arthur ve Pawliszyn, 1990; Kataoka H., 2021).

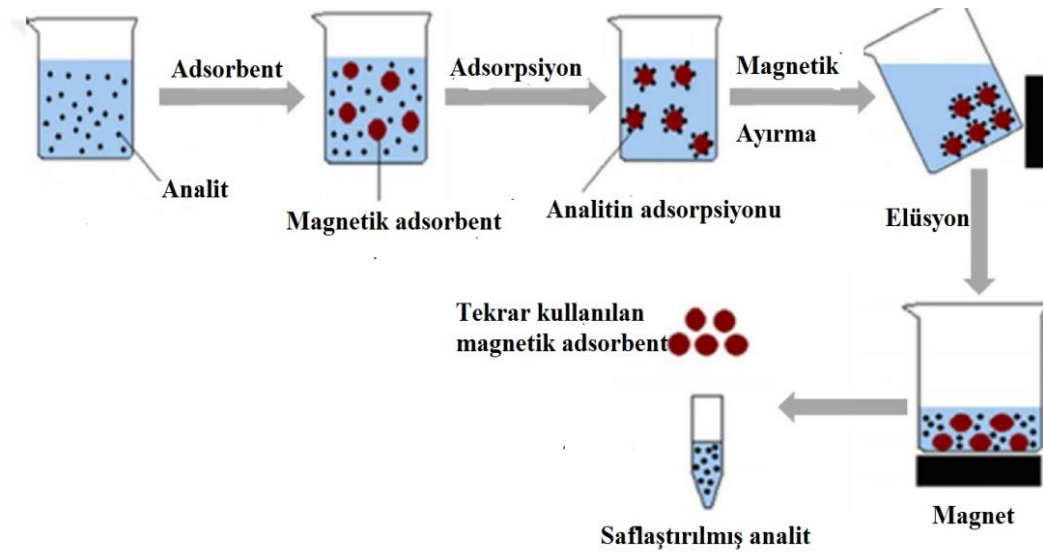
Fiber katı faz ekstraksiyon (SPME-Fiber) tekniğinin şematize hali Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7: Fiber Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME-Fiber) tekniği (Kataoka H., 2021).

2.4.4 Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE)

Bu teknikte, ferromanyetik veya süper paramanyetik özellikteki nanomateryal adsorbentler kullanılarak analitin yüksek seçici ve hızlı ayrılması gerçekleşir. Bunlar arasında, manyetit (Fe_2O_3) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) gibi demir oksitler, yüksek manyetik momentleri, küçük boyutları, yüksek yüzey alanları, biyo-uyumlulukları ve hazırlanma kolaylıkları nedeniyle en çok kullanılan manyetik nanomateryallerdir. Diğer tekniklerde kullanılan santrifüjleme işlemi analit kaybına neden olmaktadır. Manyetik katı faz ekstraksiyonu bu kayıpların önüne geçer (Ricardo A.C. ve diğ, 2020). Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) şematize hali Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8: Manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) (Ricardo A.C. ve diğ, 2020).

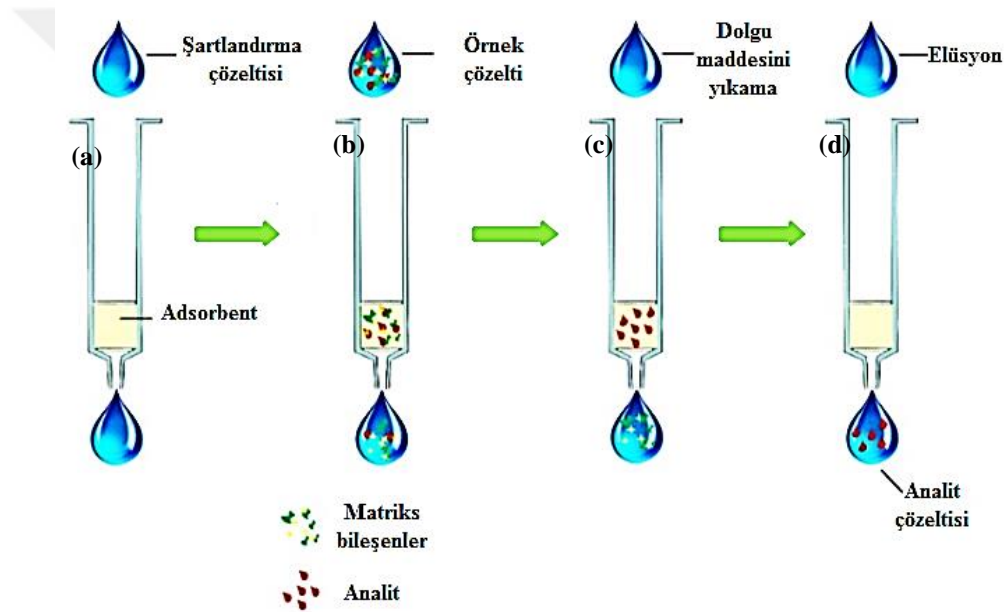
2.4.5 Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonunda, eser düzeyde metal iyonları veya moleküllerin olduğu matris içeren sulu örnek, hareketsiz katı fazdan geçirilir. Katı adsorbentle, analitin adsorpsiyonu sonrasında, düşük hacme sahip uygun organik ekstraksiyon çözeltilerle elüsyonu sonucu analit geri kazanılır. Böylelikle eser düzeydeki analit ayrılıp zenginleştirilmiş olur. Ancak polarlığı yüksek bazı analitlerin yeterince geri kazanılması zordur. Fakat katı faz ekstraksiyon tekniğinin en önemli avantajları; adsorbentin değişebilir olması, hızlı sonuç vermesi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, zehirli

maddelerle temasın az olması, çok sayıda örnek işleme otomasyonunun olması ve pratik olduğundan laboratuvar koşullarında kolaylıkla yapılabilmesidir (Beshare H. ve diğ., 2018).

Bu tekniğin, düşük hacimli örneklerde verimi azalır. Ayrıca birden fazla analitin ayrılması ve zenginleştirilmesi zordur. Katı faz ekstraksiyonu 4 temel aşamada gerçekleşir. SPE işlem basamakları Şekil 2.9'da verilmiştir.

- 1 **Şartlandırma;** Dolgu maddesinin uygun çözeltiyle şartlandırılır.
- 2 **Uygulama;** Örnek çözeltinin dolgu maddesinde adsorpsiyonu gerçekleşir.
- 3 **Yıkama;** Matriks bileşenler uygun çözücüyle uzaklaştırılır.
- 4 **Elüsyon;** Uygun elüentle analitin ayrılması ve geri kazanımıdır.



Şekil 2.9: Katı faz ekstraksiyonu (SPE) analit işlem basamakları (a) Şartlandırma (b) Örneğin uygulanması (c) Dolgu maddesinin yıkanması (d) Analitin geri kazanımı (Sandoval R., 2016).

Adsorpsiyon çalışmaları batch ve kolon olmak üzere iki şekilde uygulanabilir. Bunlar Batch ve kolon tekniğidir. Bu teknikler aşağıda açıklanmıştır.

Batch Tekniği (Kesikli Sistem)

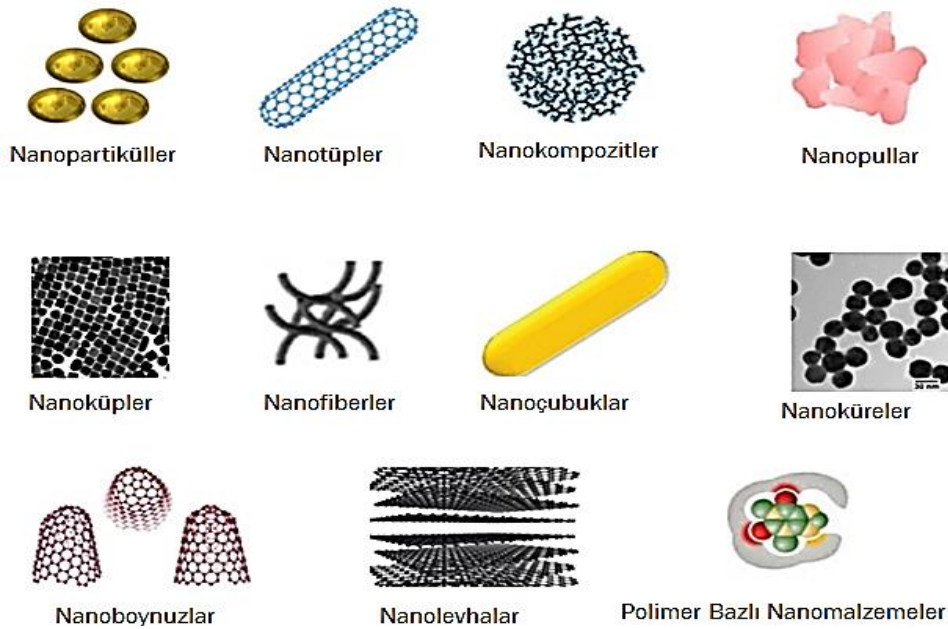
Analitin bulunduğu çözeltiye katı adsorbent eklenerek, magnetik karıştırıcı veya ultrasonik banyoda çalkalama işlemiyle adsorpsiyonun gerçekleştiği katı faz ekstraksiyon tekniğidir. Çalkalama işleminden sonra süzüntü ayrılarak-dekante edilerek analitin, adsorbentten analit uygun bir çözeltiyle elüe edilerek analitik cihazlarda ölçümü sağlanır.

Kolon Tekniği (Sürekli Sistem)

Katı faz ekstraksiyonda kullanılan en yaygın tekniktir. Kolon diski üzerine yerleştirilen katı madde (sabit faz) ile hareketli fazın kolondan geçirilmesi işlemidir. Bu işlemdede elüent çözeltiye benzer bir çözeltiyle sabit faz şartlandırılır. rnek zelti, şartlandırılan kolondan belli bir akış hızında geçirilerek adsorpsiyon sağlanır. Matrik içeren bileşenler yıkama işlemiyle uzaklaştırıldıktan sonra, kk bir hacimde elüsyon gerçekleştirilir. Sonrasında geri kazanılan analitin, analitik cihazlarda ölçümü yapılır (Sandoval R., 2016).

2.5 Adsorpsiyonda Nanomateryallerin Kullanımı

En az bir boyuta sahip, büyüklüğü 1-100 nm arasında değişebilen maddelere nanomateryaller denir. Bunlar farklı boyutlarına göre nanopartiküller, nanotüpler, nanopullar, nanoçubuklar, nanofiberler, nanoküreler, nanoboynuzlar, nanokompozitler, nanolevhalar ve polimer bazlı nanomateryallerdir (şekil 2.10). Nano büyüklükteki materyaller fiziksel ve kimyasal özellik bakımından kuantum özellikler gösterdiğinden kullanım alanları oldukça geniştir (Ahmadi M. ve diğ, 2017; Murtada K., 2020).



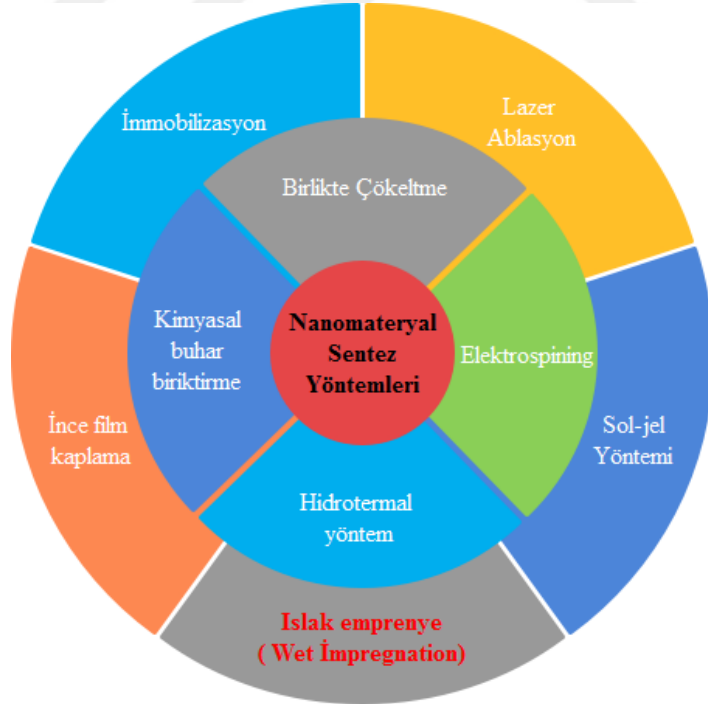
şekil 2.10: rnek hazırlamada kullanılan nanomateryaller (Murtada K., 2020).

Örnek hazırlamada nanomateryallerin önemi gittikçe artmaktadır. Nanomateryallerin, analitik amaçlı kullanımlarının önem kazanmasındaki bazı özellikleri şöyle sıralanabilir:

- ✓ Etkin ve kolay şekilde fonksiyonelleştirilmesi ve modifiye edilmeleri,
- ✓ Spesifik yüzey alanına sahip olmaları,
- ✓ Adsorpsiyon kapasitelerini yüksek olması,
- ✓ Diğer materyallere göre partikül-difüzyon mesafelerinin kısa olması,
- ✓ Ayarlanabilir boyuta ve yüzey kimyasına sahip olmalarıdır.

Nanomateryallerin bu özelliklerine karşın yüzey enerjilerinin yüksek olması aglomeresyon oluşturur. Bu da adsorbentin yüzey alanını azalattığından dolayı, ekstraksiyonda hızın düşmesine bağlı zamanın uzamasına, kolon basıncının artmasına ve adsorbentin veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu ve benzeri dezavantajların önüne geçebilmek için nanomateryallerin uygun şekilde hazırlanması ve fonksiyonelleştirilmesi gerekmektedir (Majedi ve Lee, 2016; Yılmaz ve Soylak, 2020).

Nanomateryallerin sentezlenme ve fonksiyonelleştirme tekniklerinden bazıları Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11: Nanomateryallerin sentezlenme ve fonksiyonelleştirilme yöntemleri.

Nanomateriyal Hazırlanmasında ve fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan bazı yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

✚ Hidrotermal Yöntem

1845'te *Schafhautl* tarafından ortaya atılmıştır. Nanomateriyallerin sentezi oda sıcaklığıyla yüksek sıcaklıklar aralığında, yüksek basınçta, heterojen sistemde ve çözücü içinde gerçekleşir. Sentezlenen nanomateriyallerde aglomerasyon azdır. Bu nedenle özellikleri bakımından daha yüksek kristal yapıda nanomateriyaller sentezlenir. Buhar basıncı yüksek pirolize uğrayabilecek nanomateriyaller bile sentezlenebilir. En önemli dezavantajı reaksiyon sürecinin belirsizliği ve otoklav maliyetidir (Schäf O. ve diğ, 2004).

✚ Birlikte Çökeltme

Çoğunlukla oksit, florür ve oksit-florür bazlı nanofosfor üretiminde kullanılır. Düşük sıcaklıkta, nanomateriyalin boyutu ve bileşimi kontrol edilerek hızlıca üretilir. Fakat kirleticiler de istenilen nanomateriyallerle birlikte çökebilir. Üretimde tekrar edilebilirlik sınırlıdır. Ayrıca yüksüz nanomateriyallerin sentezi için de uygun değildir (Khan F. ve diğ, 2020).

✚ Kimyasal Buhar Biriktirme

19. yüzyılda *JM Blocher* tarafından geliştirilmiştir. Düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme, lazer kimyasal buhar biriktirme, metal-organik kimyasal buhar biriktirme, fotokimyasal buhar biriktirme ve ultra yüksek kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli formatlarda uygulanmaktadır. İki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada gaz ve nanomateriyalin sentezi için gerekli maddeler hazneye gönderilir. İkinci aşamada ise nanomateriyal ilgili maddeler üzerinde birikir. Yüksek saflıkta ürünler elde edilir. Ayrıca nanomateriyalin ölçeklendirilmesi de yapılabilir. Fakat yüksek sıcaklıkta ve zehirli, aşındırıcı maddelerle çalışıldığından kullanışlı yöntem değildir (Frishberg I., 2009).

✚ Lazer Ablasyon

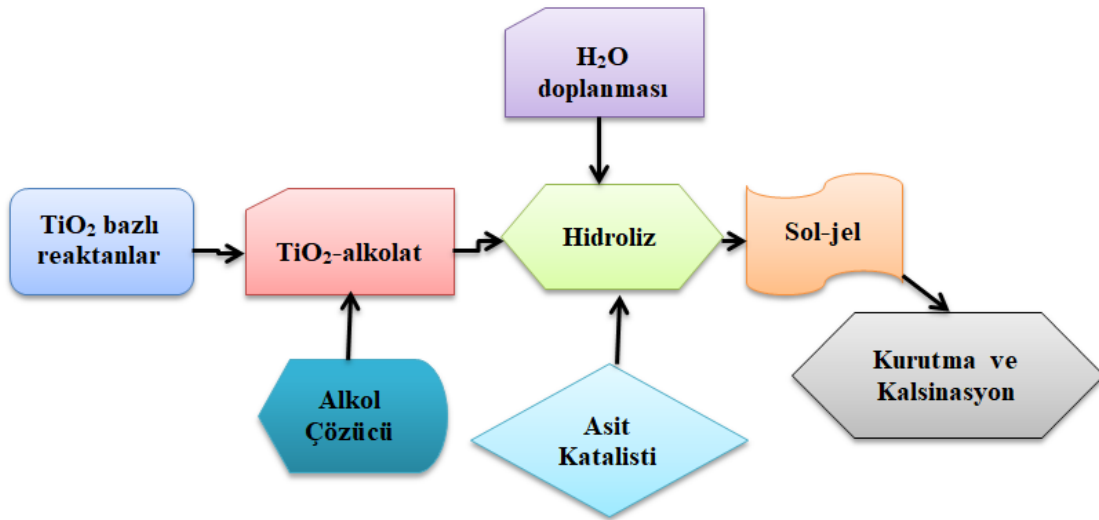
1980 yılından beri nanomateriyallerin sentezinde kullanılmaktadır. Sıvı veya gaz fazında sentez gerçekleştirilebilir. Fakat sıvı faz, gaz fazına göre daha fazla termal iletkenlik gösterdiğinden, sıvı fazdaki nanomateriyal sentezinin verimi daha yüksektir. Tıp ve gıda alanlarında bulunan uygulamalardaki nanomateriyal sentezinde daha fazla kullanılır. Zararlı kimyasallar az kullanılır. Ayrıca yüksek saflıkta ürün elde edilir. Fakat üretimde yüksek enerjili lazerler gerektiğinden maliyeti yüksektir (Sportelli M. ve diğ, 2018).

✚ Sol-Jel Yöntemi

Başlangıç maddesi içeren kimyasal çözelti veya disperse partiküllerin, ıslak ortamda, genellikle hidrolizi veya kondenzasyonu sonrasında jelleşmesiyle meydana gelen materyallerin, kurutma ve/veya kalsinasyonu sonucu oluşur. Bu yöntem, foto-katalizör, metal nanomateryaller ve süper iletkenler gibi fonksiyonel malzemelerin üretimi için kullanışlıdır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilen bu yöntemle, uygun boyutlarda, fonksiyonelleştirilmesi kolay, değiştirilebilir gözenekli yapıda, yüksek saflıkta nanomateryaller elde edilebilir. Fakat genellikle reaksiyon süresi uzundur (Mazari S. ve diğ., 2021).

Sol-jel yöntemiyle TiO_2 sentezinde, gibi TiO_2 bazlı reaktanlar ile başlangıçta alkollerle disperse edilir. Ardından H_2O ile hidroliz gerçekleşir. H_2O ' nun alkoksititanlarla tepkime vermesi için alkol çözücüsü ortamda bulunmalıdır. Hidrolizde, H_2O nükleofilik etki göstererek OH ile OR grupları yer değiştirir. Jelleşmenin hızlanması engellemek için genellikle asidik katalistler kullanılır. Su miktarının azaltılarak asidik katalistlerin kullanılması, TiO_2 partiküllerin aglomerasyonunu önleyerek hidroliz tepkimesinin hızının yavaşlamasını sağlar (Avcıata O., 2009).

TiO_2 nanomateryallerinin sol-jel yöntemiyle sentezinin akış şeması Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12: TiO_2 nanomateryallerinin sol-jel yöntemiyle sentezinin akış şeması (Akpan ve Hameed, 2010).

✚ Yaş Emdirme Yöntemi (Wet Impregnation)

Hızla artan kirliliklere karşı, bu kirlilikleri bertaraf edecek adsorpsiyon özelliği gösteren nanomateryallerin sentez yöntemlerinin de hız kazanması, basit ve etkili olması beklenmektedir. Nanomateryal sentezinde, günümüzde etkinliği ve basitliği nedeniyle yaş emdirme tekniği (*wet impregnation*) önem kazanmaktadır. Diğer yöntemlerle elde edilen nano-adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği sınırlıdır. Bu nedenle, maliyeti düşük olan, etkinliği çevresel uygulamalarda kanıtlanmış, toksik özellik göstermeyen, kontrol edilebilir yüzey alanına ve gözeneklere sahip TiO_2 nanomateryallerle, diğer yöntemlere göre düşük sıcaklıkta gerçekleşen, parçacık boyutu kontrol edilebilir, tekrarlanabilir, ıslak emdirme-emperenye yöntemi bir araya getirilmiştir. Literatürde, yaş emdirme yöntemiyle fonksiyonelleştirilmiş TiO_2 'nin daha çok fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Kontrollü nanomateryal sentezinde emdirme yöntemini etkileyen bazı değişkenler bulunmaktadır. Bunlar; adsorbentlere fonksiyonel grupların emdirme süreleri, hidroliz esnasında bağlayıcı çözücünün etkisi, kurutma veya adsorbentin fonksiyonelleştirilebileceği kalsinasyon sıcaklığı gibi parametrelerdir (Zhang W. ve diğ, 2009).

2.6 Bileşimlerine Göre Nanomateryaller

Bileşimlerine göre nanomateryaller; metaller, metallerin karışık metal oksitleri, manyetik nanopartiküller, karbon bazlı nanomateryaller, dendrimerler, zeolitler, polimerik nanomateryaller ve metal organik çerçevelerdir. Bu nanomateryaller birçok alanda kullanılsa da en önemli kullanım alanlarından biri kirliliklerin ayrılması ve zenginleştirilmesidir (Wadhawan S. ve diğ, 2020).

• *Manyetik nanomateryaller*

Manyetik veya süper-paramanyetik özellik gösteren nanomalzemelerdir. Bu nanomateryaller dışardan manyetik bir alan tarafından çekildiğinde kolaylıkla ayrılırlar. Yapıları genellikle core/shell (çekirdek/kabuk) şeklindedir. Çekirdekte manyetik alan özelliğe sahip Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 gibi ferromanyetik özelliğe sahip yapılar, kabukta ise dendrimerler veya organik polimerik diğer malzemeler bulunabilir. Bunların dışında nikel, kobalt ve bu metallerin oksitleri de kullanılabilir. Fakat manyetit (Fe_2O_3) ve maghemit (γ - Fe_3O_4) gibi demir oksitlerin sentezinin basit ve maliyetinin düşük olması, biyo-uyumluluğu, santrifüje gerek duymadan yüksek seçici ayırma yapması gibi sebeplerden dolayı en fazla tercih edilen manyetik nanomateryallerdir. En önemli dezavantajı ise

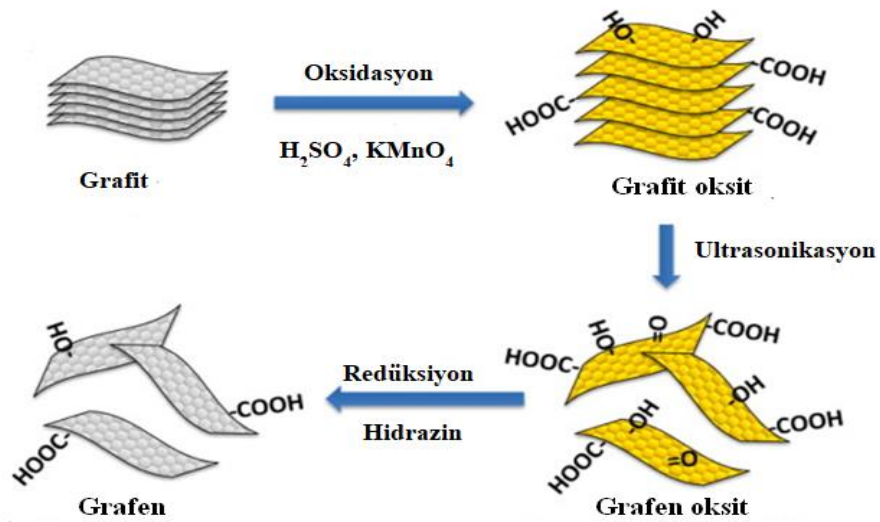
oksidasyona uğrayabilmesi ve kümelenmesidir (Pyrzynska K., 2013; Jamshaid T. ve diğ, 2016).

- **Karbon temelli nanomateryaller**

Son zamanlarda örnek hazırlama, ön deriştirme, ayırma ve zenginleştirme amaçlı karbon temelli nanomateryallerin kullanılması oldukça yaygındır. Bu nanomateryaller, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), grafen ve grafen oksitler, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), karbon nanoboyunlar, fullerenler ve nanoelmaslar gibi karbonun allotroplarıdır (Tian J. ve diğ, 2013).

- **Grafen ve grafen oksitler**

Altıgen halkalı, tek tabakalı, atom büyüklüğünde olan iki boyutlu karbon allotropudur. Yapısındaki π elektron sistemi sayesinde yüksek afiniteye sahiptir. Bununla beraber geniş yüzey alanı, yüksek iletkenliği ve direnci, optik şeffaflığı nedeniyle, temiz enerji cihazları, kataliz, sensörler, güçlendirilmiş kompozitler ve tıp gibi birçok alanda kullanımı yaygındır. Ayrıca yüksek afinitesi ve yüzey alanına sahip olması nedeniyle adsorbent olarak kullanılmaktadır. Grafit yükseltgenerek, grafit oksite ardından ultrasonikasyonla grafen okside dönüşür. Grafen oksitler de indirgenerek grafen sentezlenir (Liu Q. ve diğ, 2012). Grafen ve grafen oksit sentez şeması Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13: Grafitten grafen oksit ve grafenin kimyasal sentezi (Liu Q. ve diğ, 2012).

- ***Karbon nanotüpler***

Karbon nanotüpler, grafen levhalarından elde edilen nanomateryallerdir. CNT'ler, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT'ler) dir. SWCNT'ler 1 ile 10 nm arasında çaplara sahip olup tek bir grafen tabakadan yapılmış silindirlerdir. MWCNT'ler ise 5 nm'den birkaç yüz nanometreye kadar boyutlara sahiptir. Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur. Kolaylıkla modifiye edilebilir olduğundan örnek hazırlama basamağında kullanımı yaygın adsorbentlerdir (Tian J. ve diğ, 2013).

- ***Dendrimerler***

Organik polimer yapılı dallanmış makro moleküllerdir. Genellikle merkezde bulunan desteğe bağlı dallanmış organik polimerler kuvvetli şelatlayıcı özelliğe sahiptir. Bundan dolayı özellikle ağır metallerin gideriminde önemli rol oynarlar. Ağır metaller, dallanmış yapıya kenetlenerek dendrimerlerin iç yapısındaki boşluklar arasında sıkışır (Wadhawan S. ve diğ, 2020).

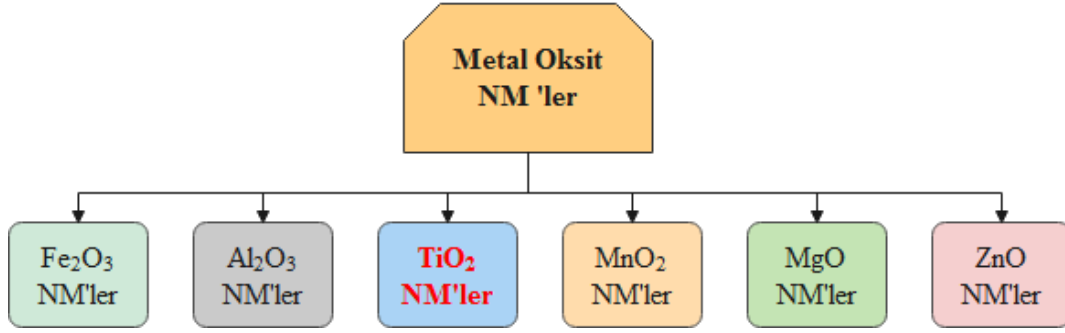
- ***Polimer temelli nanomateryaller***

Polimer bazlı nanomateryaller; gözenekli yapıları, daha büyük gaz geçirgenlikleri, küçük lifler arası gözenek boyutları ve gelişmiş spesifik yüzey alanları nedeniyle adsorbentlerin temel maddesi olarak da kullanılmıştır. Bunlar, ayarlanabilir yüzey fonksiyonel kısımlara ve kolayca fonksiyonelleşebilir özelliklere sahiptir. Bu da potansiyel adsorbentler olarak kullanılmasını sağlamıştır. Polimerik nanoliflerin yüzeyindeki $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3$ gibi özel fonksiyonel grupların olması polimer bazlı nanomembranın adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini daha da geliştirir (Wadhawan S. ve diğ, 2020).

- ***Metalik ve Metal Oksit Nanomateryaller***

Ağır metallerin uzaklaştırılmasında, metalik ve metal oksit nanomateryallerin kullanımı son yıllarda artış göstermektedir. Fakat metalik nanomateryallerin, topaklanma eğiliminde olması ve atık sudan ayrılmasındaki zorluğu, adsorbent olarak kullanılmasını sınırlandırır. Bu yüzden metal oksit nanomateryaller daha fazla kullanılmaktadır. Bu metal oksitlerden bazıları; CuO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO , MnO_2 vd. olarak sıralanabilir (Ahmadi M. ve diğ, 2017).

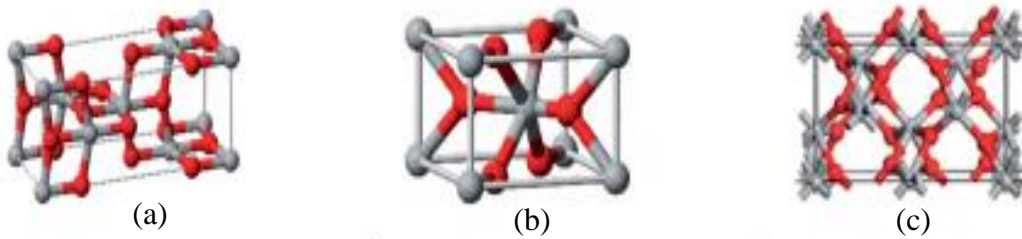
Bazı metal oksit nanomateryaller Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14: Bazı metal oksit nanomateryaller.

2.7 TiO₂ Nanomateryaller

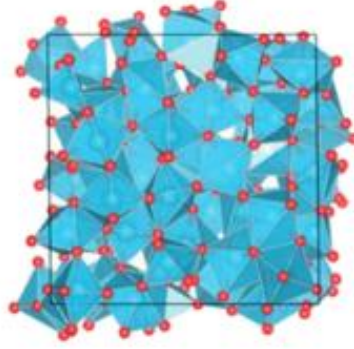
Kristal yapıları TiO₂ nanomateryaller; fotokatalitik çalışmalar, sensör yapımı, ağır metallerin ve organik kirliliklerin giderimi, güneş pilleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Oldukça fonksiyonel özelliklere sahip TiO₂'nin bu özellikleri, kristal yapısına ve nanomateryalin boyutlarına göre değişmektedir. TiO₂'nin anataz, brookite ve rutil olmak üzere üç kristal yapı formu bulunmaktadır (Şekil 2.15). Saf anataz nanomateryaller, genellikle titanyum(IV) izopropoksit ve asetik asitten hazırlanır. Anatazın büyüklüğü 6–30 nm arasında değişir. Daha güçlü asitler kullanıldığında, genellikle brookite oluşur. Li ve ark. (2003) tetra - *n* -butil-titanat ve deiyonize su kullanılarak sol-jel yöntemi ile hazırladıkları TiO₂ kristallerinin farklı sıcaklıklardaki kristal yapılarının karakterizasyonunu incelediler. 600 °C sıcaklık altında yapılan kalsinasyonda büyük oranda anataz kristal yapı oluşurken iken bu sıcaklığın üzerindeki kalsinasyonlarda rutil kristal yapı oluşmaktadır (Li B. ve diğ, 2003; Coronado-Reyes ve diğ, 2008).



Şekil 2. 15: TiO₂'nin, (a) anataz (tetragonal), (b) rutil (tetragonal), (c) brookit (ortorombik), krsital yapıları (Oi L. ve diğ, 2016).

Genel olarak, amorf faz, TiO₂ oktahedral koordinasyonun kısmi kaybı ve düzensiz oluşumu ile tanımlanır. Potansiyel uygulamalar için araştırılan dört tür amorf-TiO₂ nanoyapı vardır. Bunlar genellikle geometrik konfigürasyonlarına göre, 0 boyutlu (0-D) düzensiz nanopartiküller, tek boyutlu (1-D) nano tüpler, 2 boyutlu (2-D) ince filmler ve 3

boyutlu (3-D) nanoküreler olarak sınıflandırılır. Amorf nanomateryallerin oluşumu, karmaşık iç yapıları nedeniyle kurlsızdır. Bu nedenle amorf nanomateryallerin morfolojik olarak düzenlenmesi zordur (Sun S. ve diğ, 2019). Amorf yapılı TiO₂'nin temsili yapısı Şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2. 16: Amorf yapılı TiO₂ (Sun S. ve diğ, 2019).

Amorf yapılı TiO₂ düzensiz yapısı nedeniyle fotokatalitik aktivitesinin zayıf olduğu düşünülmektedir. Fakat kristal yapılı TiO₂ ile karşılaştırıldığında, daha kolay sentez koşullarına, geniş yüzey alanına ve yüzey modifikasyonunun daha elverişli olması gibi avantajlara sahiptir. Bu da amorf yapılı TiO₂'nin adsorpsiyon özelliklerinin artmasını sağlamıştır. Ayrıca geniş spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı yüksek iletken metallerin veya fonksiyonel gruplar içeren maddelerin katkılanmasıyla fotokatalitik aktivitesinin ve ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin artması mümkündür (Jia T.ve diğ, 2020).

Amorf nanomateryaller yapıları bakımından birçok alanda kullanılmaktadır. Güneş pilleri, kapasitör yapımı, sensör teknolojisi, kendi kendini temizleme özelliğine sahip malzeme üretimi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi, organik boya ve kirliliklerin fotokatalitik yıkımı, yaraların kapanmasını hızlandıran malzemelerin üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Porgalı E., 2018).

2.7.1 TiO₂ kullanılarak ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili bazı çalışmalar

Wu S. ve ark. (2017), karboksimetilkitosan-hemiselüloz-nanoTiO₂ üçlü kompozitiyle atık sudan ağır metalleri uzaklaştırmışlardır. Hazırlanan kompozitle Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Mn⁷⁺ ve Cr⁶⁺ gibi bazı toksik ağır metallerin adsorpsiyonu araştırmışlardır. Adsorpsiyon koşulları; pH:4, adsorpsiyon süresi; 420 dk ve adsorbent miktarı ise 1 g/L ile

kirlilik derişimi 100 mg/L' lik olarak belirlemişlerdir. Ağır metal iyonlarının sentez kompozitle adsorpsiyon kapasiteleri Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Mn⁷⁺ ve Cr⁶⁺ için sırasıyla 370.4, 555.6, 526.3, 18.6, 29.9 ve 32.1 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Wu S. ve diğ, 2017).

Mahdavi S. (2016), TiO₂ ile hümik asit (TiO₂-H), 1,5 difenil-karbazon ve doğal malzemelerden ceviz kabuğunu (TiO₂-W) kullanarak nano TiO₂'yi üç ayrı malzeme kullanarak modifiye etmiştir. Sentez malzemeleriyle Cd²⁺, Cu²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarını kirlilik içeren sudan uzaklaştırmıştır. Adsorpsiyon koşulları olarak; pH:5, adsorpsiyon süresi; 60 dk, adsorbent miktarı 1g/L ile kirlilik derişimi 50 mg/L'lik olarak belirlemiştir. Cd²⁺ iyonunun adsorpsiyon kapasitesi TiO₂-H ve TiO₂-W adsorbentlerle sırasıyla 9,9 ve 25,7 mg g⁻¹ olarak hesaplamıştır (Mahdavi S., 2016).

Zhang ve ark. (2014), TiO₂ ile kitosan tozundan sentezledikleri kompozit adsorbentle Cr⁶⁺ iyonlarını uzaklaştırmışlardır. 0,2 g/L adsorbent miktarı, pH:5, 30 mg/L kirlilik derişimi ve 420 dakika adsorpsiyon süresiyle belirledikleri adsorpsiyon koşullarıyla adsorpsiyon kapasitesini 171 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Zhang L. ve diğ, 2014).

Mahmoud M. ve ark. (2020), formaldehiti çapraz bağlayıcı kullanarak, α-FeOOH-TiO₂ hibrit nano kompozit adsorbent hazırlamışlardır. Batch teknikle, pH:7'de, 5 mg nanokompozit kullanarak, 30 dakika içerisinde Pb²⁺ iyonlarını uzaklaştırmayı başarmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi 9600 μmol g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Kinetik model ve adsorpsiyon izoterm çalışması Lagergren-ikinci derece ve DR modeline uyduğunu göstermiştir. Atık su ve musluk suyundaki örneklerden Pb²⁺ uzaklaştırmak için kolon ve mikrodalga adsorpsiyon tekniklerinde sırasıyla %98 ve %99 oranında gerçekteşirmişlerdir (Mahmoud M. ve Abdelwahab M.S., 2020).

Yousefzadeh H. ve ark. (2018), polihidroksietilamin (PHEA) ile TiO₂'yi fonksiyonelleştirmişlerdir. Hazırlanan adsorbent ile pH:5.5'te 3 saat temas süresi ile 328 K sıcaklıkta, 100 mg L⁻¹ Pb²⁺ iyonlarını 150 rpm dk⁻¹ çalkalama hızında adsorbe etmiş ve adsorpsiyon kapasitesini 26,05 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Kinetik ve denge davranışları Webber-Morris modeli ve Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir (Yousefzadeh H. ve diğ, 2018).

Đukić A. ve ark. (2015), mekanokimyasal olarak sentezlenmiş montmorillonit-kaolinit/TiO₂ kompozitini kullanarak yüksek asidik çözeltilerden Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını eř zamanlı olarak uzaklaştırmışlardır. Farklı pH değerlerine karşılık her bir iyon konantrasyonu 12,5 mg/L ve toplamda 50 mg/L olarak alınmıştır. 60 dakika adsorpsiyon

süresinde, 200 rpm/dk hızda magnet karıştırıcıda, 2 g/L adsorbent miktarıyla gerçekleşen adsorpsiyon çalışması sonucunda; Mt-K/TiO₂ nanokompozitiyle tek tabakalı Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ ve Cd²⁺ iyonları için sırasıyla (q_m) 71.1, 42.9, 15.4, ve 13.8 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Đukić A. ve diğ, 2015).

Klapizewski Ł. ve ark. (2017), TiO₂/lignin ve TiO₂-SiO₂/lignin hibrit biyo adsorbentleriyle Pb²⁺ nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. pH:5'te, 0,5 g adsorbent miktarıyla, 50 mg/L Pb²⁺ iyon derişiminde ve 25 °C sıcaklıkta çalışılmıştır. Deneysel veriler Langmuir izotermiyle uygunluk göstermiştir. TiO₂/lignin ve TiO₂-SiO₂/ lignin hibrit biyo adsorbentlerinin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 35,70 mg g⁻¹ ve 59,93 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Klapiszewski ve diğ, 2017).

Hu J. ve Shipley H.J. (2013), anataz TiO₂ nanopartiküllerini kullanarak San Antonio musluk suyundaki Zn²⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ ağır metal iyonlarını uzaklaştırmışlardır. Bunun için deneysel adsorpsiyon koşulları; pH:7.92, adsorbent miktarı 0,1 g/L, adsorpsiyon süresi 24 saat ve 50 ml'lik musluk suyu alınmıştır. ICP-OES ile tayin edilen Zn²⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları sırasıyla 2.62, 1.22 ve 4.19 µmol/L olarak belirlemişlerdir (Hu J. ve Shipley H.J., 2013).

Zhongxiu J. ve ark. (2015), Ticari P25-TiO₂ ile hidrotermal yöntemle sentezlenen nano-TiO₂'yi kullanarak farklı iyonlar ve humik asitin bulunduğu matriks ortamında Pb²⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasını hedeflemişlerdir. Bunun için adsorpsiyon koşulları; pH:5, adsorbent miktarı 1g/L , adsorpsiyon süresi 6 saat, Pb²⁺ iyonu kirlilik derişimi 10 ppm ve 298 K sıcaklıkta batch yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izotermine göre nano-TiO₂ için 30.8 mg g⁻¹ ve ticari P25-TiO₂ için 15.0 mg g⁻¹ hesaplamışlardır (Zhongxiu J. ve diğ, 2015).

Tao ve ark. (2009), Kitosan/TiO₂ hibrit film sentez adsorbentle Pb²⁺ iyonlarını örnek çözeltiden uzaklaştırmışlardır. Bunun için adsorpsiyon koşulları; pH:6, adsorbent miktarı 0,1 g/L, adsorpsiyon süresi 300 dakika, kirlilik hacmi 20 ml ve Pb²⁺ iyon derişimi ise 20 mg/L olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ile uyumluluk göstermiştir. Buna göre adsorpsiyon kapasitesini Pb²⁺ için 145.53 mg g⁻¹ olarak ölçmüşlerdir (Tao ve diğ, 2009).

K.M Seema ve ark. (2018), Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO₂'ye, biyo-polimerler olan siklodekstrini ve polikaprolaktanı çapraz bağlayarak batch tekniği ile hazırlanan biyo-nanokompozitle Pb²⁺ iyonlarını atık sudan uzaklaştırmışlardır.

Çalışmadaki adsorpsiyon koşullarını; pH:9.7, adsorbent miktarı 0.005 g, Pb(II) iyon derişimi 10 ppm ve adsorpsiyon süresi 120 dk olarak belirlemişlerdir. Pb²⁺ iyonları %94 oranında atık sudan uzaklaştırmışlardır. ayrıca sentez adsorbent Langmuir ve Freundlich izotermeleriyle uygunluk göstermektedir (KM Seema ve diğ, 2018).

Chen J. ve ark. (2018), Kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polianilin/TiO₂ kompozitini kullanarak Pb²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını içeren örnek sulu çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Bunun için yapılan adsorpsiyon deney parametreleri; pH:5, adsorbent miktarı 2g/L, kirlilik derişimi Pb²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için 200 mg/L, kirlilik hacmi 20 ml ve adsorpsiyon süresi ise 180 dakika olarak optimize etmişlerdir. Çalışma Langmuir adsorpsiyon izotermine göre uygunluk göstermiştir. Bu izoterme göre Pb²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 95.25, 9.0 ve 38.62 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır (Chen J. ve diğ, 2018).

Chunxiang LI. ve ark. (2009), Yüzey baskı teknikle sol-jel yöntemini kombine ederek sentezlendiği molekül baskılı polimerik GPTMS/nano-TiO₂ ile Pb²⁺ iyonlarını farklı ağır metal içeren matriks ortamından seçici olarak ayırıp uzaklaştırmayı başarmışlardır. Bunun için adsorpsiyon koşulları; pH:5, adsorpsiyon süresi 4 saat, adsorbent miktarı 0,4 g/L, kirlilik hacmi 20 ml, Pb²⁺ iyon derişimi 100 mg/L olarak belirlemişlerdir. Matriks ortamda , Pb²⁺ iyonlarının %98'i uzaklaştırmışlardır. Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösteren araştırmada Pb²⁺ iyonlarının sentez materyalde adsorpsiyon kapasitesi 22.7 mg g⁻¹ olarak ölçülmüştür (Chunxiang LI. ve diğ, 2009).

Çizelge 2.4'te yukarıda verilen çalışmalarda yer alan adsorbentler, çalışma koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri toplu olarak verildi.

Çizelge 2.4: Metal iyonlarının adsorpsiyonu için TiO₂'ye modifiye edilmiş diğer adsorbentler.

Adsorbent	Kirlilik	Örnek matriksi	Denge modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi Pb ²⁺	Adsorpsiyon Koşulları	Sentez Yöntemi	Kaynak
TiO₂/CHNT üçlü kompozit	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Cr ⁶⁺	Atık su	Langmuir modeli	Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Mn ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ için sırasıyla 370.4, 555.6, 526.3, 18.6, 29.9 ve 32.1 mg g ⁻¹	pH: 6,5, süre: 420 dakika adsorbent dozu: 1 g/L kirlilik derişimi; 100 mg/L	Ticari nano TiO ₂ 'ye karbosimetil kitosan ve hemiselüloz polisakkarit karıştırılarak nano TiO ₂ modifiye edilmiştir.	Wu S. ve diğ, 2017
(TiO₂-H), (TiO₂-W)	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ ve Ni ²⁺	kirlilik içeren model atık su	Langmuir ve Freundlich Modeli	Cd ²⁺ için (TiO ₂ -H), (TiO ₂ -W) sırasıyla 9.9 ve 25.7 mg g ⁻¹	pH:5, süre: 60 dakika adsorbent doz: 1g/L kirlilik derişimi:50 mg/L	TiO ₂ 'ye hümik asit ve ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbon ayrı ayrı katkılanarak kompozitler sentezlenmiştir.	Madhawi S. ve diğ, 2016
Kitosan/TiO₂ kompozit	Cr ⁶⁺	Model atık su	Langmuir İzotermi	171 mg g ⁻¹	pH:5, süre: 420 dakika adsorbent dozu: 0,2 g/L derişim: 30 mg/L	Kitosan çapraz bağlarla TiO ₂ 'ye batch tekniği ile bağlanmıştır.	Zhang L. ve diğ, 2015
α-FeOOH/selüloz/TiO₂	Pb ²⁺	Model atık su	DR, Temkin, Freundlich Langmuir	Mikro dalga yöntemle 9600 μmol g ⁻¹ ve batch teknikle 8800 μmol g ⁻¹	pH:7 süre: 30 dakika adsorbent doz: 5 mg kirlilik derişimi:50 mg/L	Formaldehiti çapraz bağlayıcı olarak kullanarak birlikte çöktürme ile α-FeOOH/selüloz/TiO ₂ hibrit nano kompozit adsorbent hazırlamışlardır	Mahmoud M.ve Abdelwahab M.S., 2020
PHEA/TiO₂	Pb ²⁺	Pb ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	26.05 mg g ⁻¹	pH:5 süre: 4 saat adsorbent doz: 0,4 g/L kirlilik derişimi:100 mg/L	Kimyasal oksidasyonla in situ batch teknikle hazırlanmıştır.	Yousefzadeh H. ve diğ, 2018

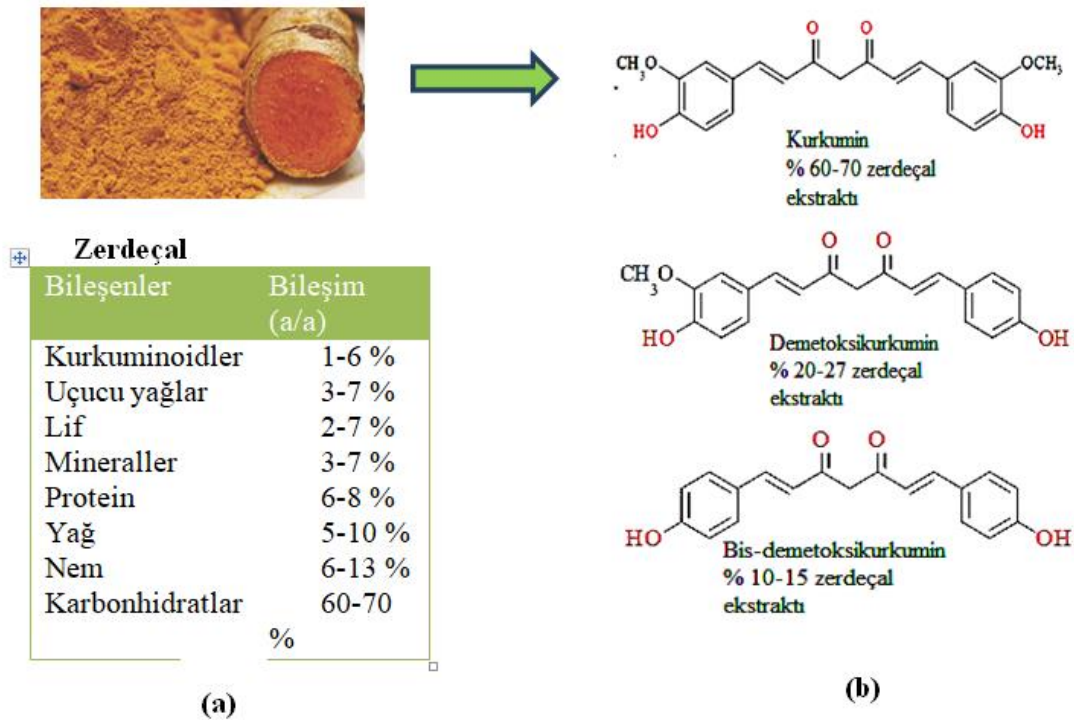
Çizelge 2.5 (devam) : Metal iyonlarının adsorpsiyonu için TiO₂'ye modifiye edilmiş diğer adsorbentler.

Adsorbent	Kirlilik	Örnek matrisi	Denge modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi Pb ²⁺	Adsorpsiyon Koşulları	Sentez Yöntemi	Kaynak
montmorillonit-kaolinit/TiO ₂	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ve Cd ²⁺	yüksek asidik çözelti	Langmuir modeli	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonları için sırasıyla 71.1, 42.9, 15.4 ve 13.8 mg g ⁻¹	pH: asidik ortam, süre: 60 dakika adsorbent dozu: 2 g/L Kirlilik derişimi;50 mg/L	Mekanokimyasal olarak sentezlemiştir..	Đukić A. ve diğ, 2015
TiO ₂ -SiO ₂ /lignin	Pb ²⁺	kirlilik içeren model atık su	Langmuir ve Freundlich Modeli	16.48 mg g ⁻¹	pH:5, süre: 30 dakika adsorbent doz: 0,5g/L kirlilik derişimi:50 mg/L	Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO ₂ -SiO ₂ ' yi persitaltik pompada oksidasyonla ligninle modifiye etmişlerdir.	Klapiszewski Ł. ve diğ, 2017
P25-TiO ₂ ve nano-TiO ₂	Pb ²⁺	Model atık su	Langmuir İzotermi	Nano-TiO ₂ için 30.8 ve ticari P-25 TiO ₂ için 15.01 mg g ⁻¹	pH:5, süre: 6 saat adsorbent dozu: 1 g/L, kirlilik derişimi :10 mg/L	nano-TiO ₂ hidrotermal yöntemle sentezlemiştir.	Zhongxiu J. ve diğ, 2015
kitosan/TiO ₂ hibrit film	Pb ²⁺	Pb ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir	145.53 mg g ⁻¹	pH:3 süre: 300 dakika adsorbent doz: 0,1 g/L kirlilik derişimi:200 mg/L	Sol-jel metodu ile sentezlemiştir.	Tao Y. ve diğ, 2009
GPTMS/nano-TiO ₂	Pb ²⁺	Pb ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	22.7 mg g ⁻¹	pH:5,5 süre: 120 dakika adsorbent doz: 2 g/L kirlilik derişimi:100 mg/L	Yüzey baskı teknikle sol-jel yöntemini kombine ederek sentezlemiştir.	Chunxiang LI. ve diğ, 2009

2.8 Kurkumin

Genellikle diferuloil metan ya da 1,7-bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,6-heptadien-3,5-dion olarak adlandırılan kurkumin, *Curcuma longa* bitkisinin kökünden (zerdeçal) elde edilen hidrofobik bir polifenoldür. Zerdeçal, geniş bir farmakolojik aktivite yelpazesi nedeniyle geleneksel olarak birçok rahatsızlık için kullanılmıştır. Bununla beraber son yıllarda yapılan çalışmalarda kurkuminin antioksidan, antiinflamatuvar, antimikrobiyal antikarsinojenik ve daha birçok farmakolojik aktiviteler sergilediği gösterilmiştir. Kurkumin, zerdeçalın aktif temel bileşeni olarak tanımlanır. Ticari olarak yaklaşık %77 kurkumin, %17 demetoksikurkumin ve %6 bis-demethoxycurcumin içerir. Oldukça güçlü bir kimyasal aktiviteye sahip olmasıyla beraber hızlı metabolizması ve emilimindeki problemler kurkuminin biyoyararlanımını arttırmaya yönelik çalışmaları arttırmıştır (Aggarwal B. ve diğ, 2003; Anand P. ve diğ, 2007).

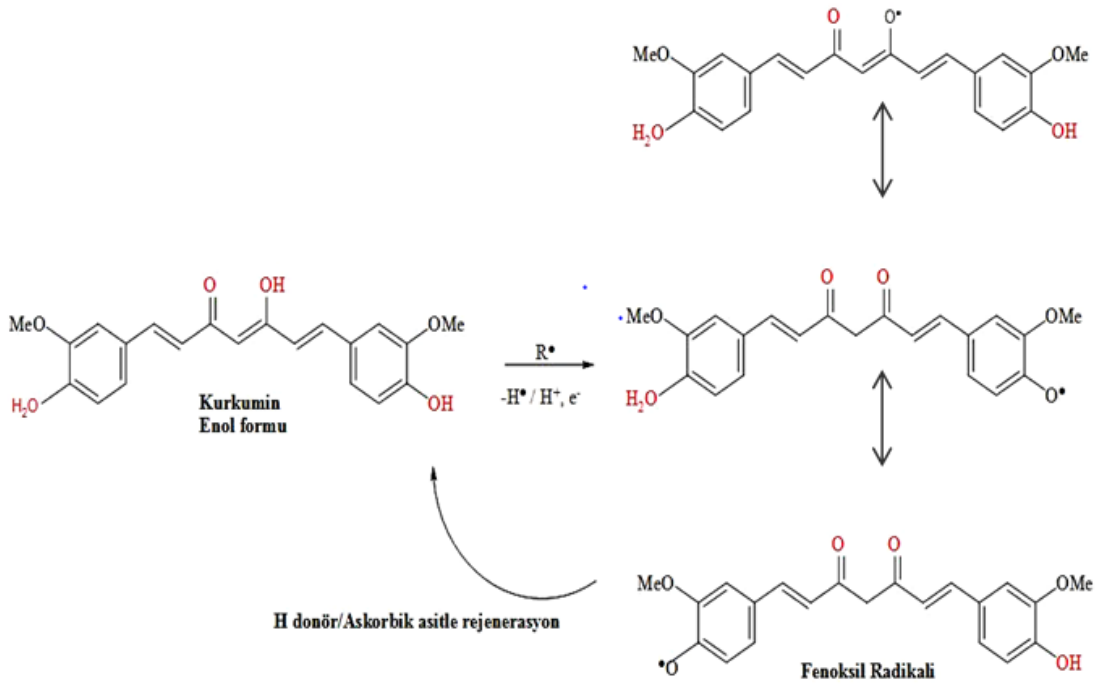
Zerdeçalın temel bileşenleri ve kütlece yüzde bileşimleri ve temel kurkuminoidlerin yapısı Şekil 2.17’de verilmiştir.



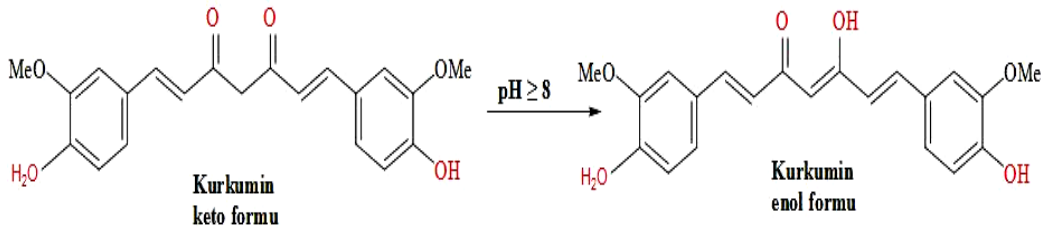
Şekil 2.17: Zerdeçalın temel bileşenleri ve kütlece yüzde bileşimleri (a), Temel kurkuminoidler (b) (Nelson K. ve diğ, 2017).

✓ *Kurkuminin serbest radikal oksidanlarla reaksiyonu*

Kurkumin, özellikle biyolojik ve tıbbi çalışmalar alanında araştırmacılardan büyük ilgi görmüştür. Kurkuminin biyolojik aktivitesi ile ilgili iki temel kimyasal reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Birincisi, kurkuminin oksidasyon reaksiyonudur (hidrojen donör reaksiyonları). Bu reaksiyona göre, kurkumin en reaktif oksijen türlerini (ROS) temizleyebilir. Serbest radikal oksidanlar (ROS), hidrojenin ayrılmasına ve elektron transfer reaksiyonlarına katılır. Kurkuminin üç aktif bölgesi de elektron transferi ve hidrojen ayrılmasıyla oksidasyona uğrayabilir. Farklı gruplar tarafından yapılan ayrıntılı araştırmalar, serbest radikal reaksiyonları sırasında, kurkuminden en kolay ayrıştırılabilen hidrojenin fenol-OH grubundan olduğunu ve keto-enol yapısı boyunca fenoksil radikallerinin oluşumuyla sonuçlandığını doğrulamıştır (Şekil 2.19). Fenoksil radikallerinin askorbik asit gibi suda çözünür antioksidanlarla kurkumine geri dönüş reaksiyonu, kurkuminin antioksidan aktivite kazanmasını sağlamıştır (Şekil 2.18). İkinci reaksiyon ise kurkuminin Michael alıcısı gibi davrandığı Michael katılma reaksiyonudur. Bu yapısal özellik, kurkuminin antikarsinojenik ajan olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Priyadarsini K.I., 2014).



Şekil 2.18: Kurkumin ile serbest radikal oksidanların olası saldırı bölgeleri ve fenoksil ara maddesinin askorbik asit ile yenilenmesi (Priyadarsini K.I., 2014).

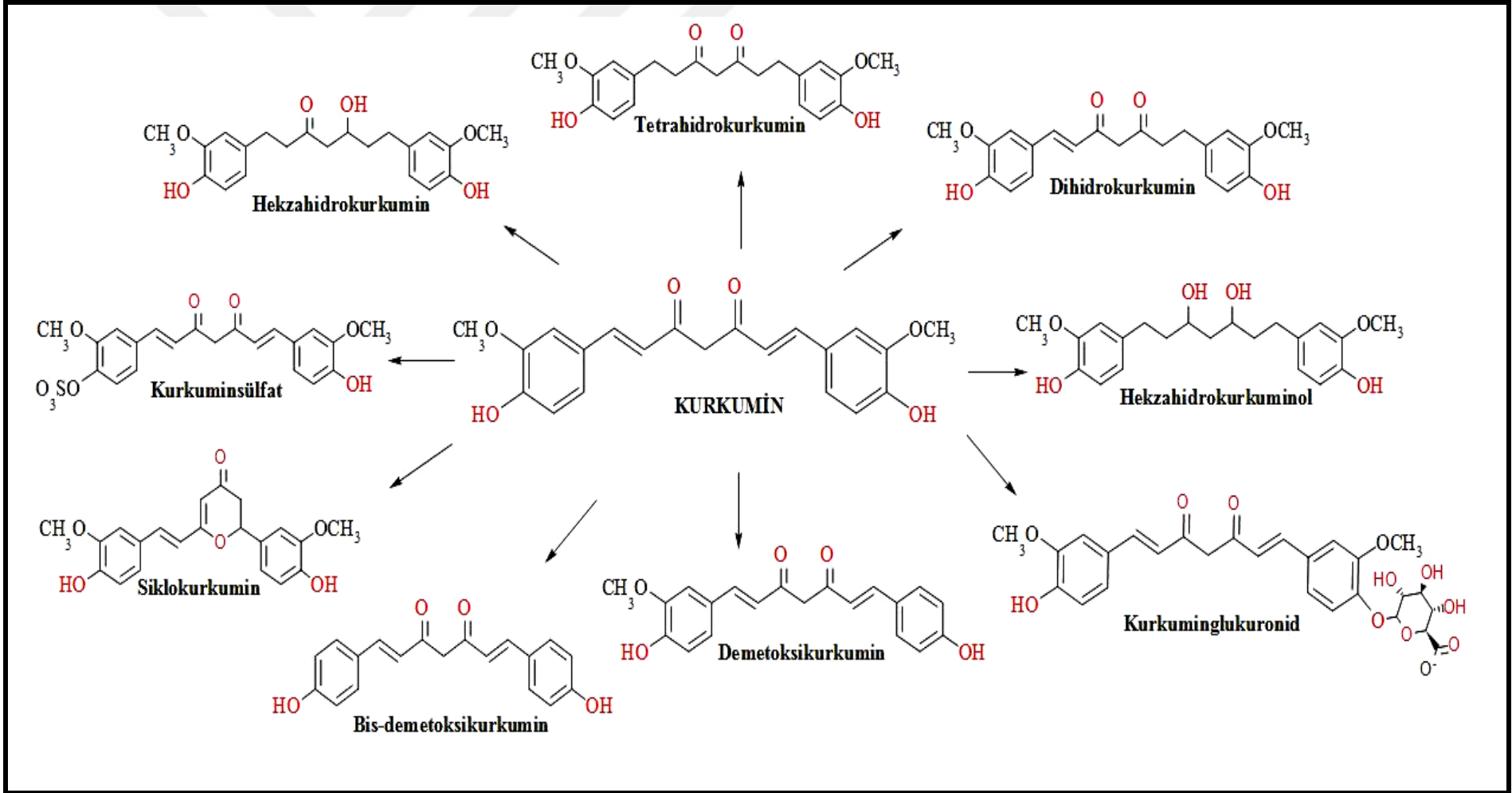


Şekil 2.19: Kurkuminin pH'ya bağlı keto-enol tautomerizmi (Kaur R. ve diğ, 2018).

▼ Kurkuminin Doğal Türevleri ve Metabolitleri

Zerdeçal, üç önemli türev olan kurkumin, demetoksikurkumin (DMC) ve bis-demetoksikurkumin (BDMC) içerir. Kurkuminoidler olarak adlandırılan üç bileşik, aromatik halka üzerindeki metoksi bağlanmasında farklılık gösterir. Daha az bilinen bir diğer doğal kurkuminoid ise, Kiuchi ve ark. (1993), tarafından ilk kez izole edilen siklokurkumin'dir. Bu molekülde, kurkuminin α,β -doymamış β -diketon kısmı yerine, bir α,β -doymamış dihidropiranon gelir. Simon ve ark. (1997), kurkumin, demetoksikurkumin ve bis-demetoksikurkuminin, siklokurkuminle karşılaştırmalı antitümör özelliğini incelemiştir. Bu çalışma sonucunda siklokurkuminin, diğer kurkuminoidlere göre daha az anti tümör özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca dihidrokurkumin (DHC), tetrahidrokurkumin (THC), heksahidrokurkumin (HHC), oktahidrokurkumin (OHC), kurkuminglukuronid ve kurkumin sülfat dâhil olmak üzere çeşitli kurkumin metabolitleri bildirilmiştir (Şekil 2.20). Zerdeçalda bulunmayan kısmen indirgenmiş bir kurkumin türevi olan tetrahidrokurkumin, kurkuminin başlıca metabolitlerinden biridir (Anand P. ve diğ, 2008; Simon A. ve diğ, 1997; Kiuchi F. ve diğ, 1993).

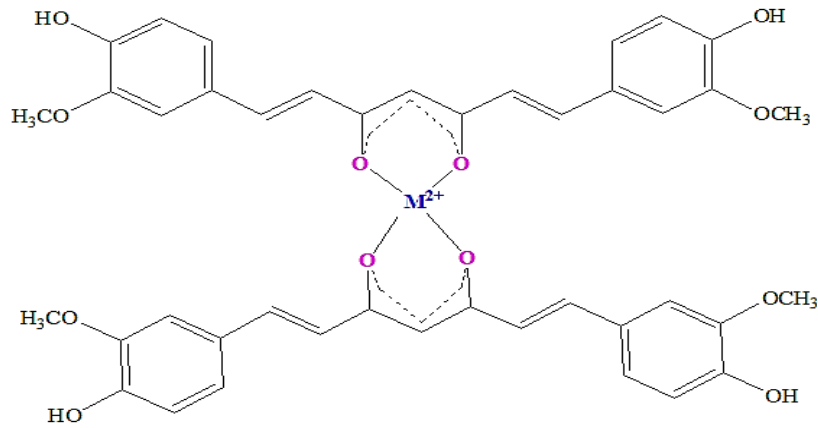
Pari I. ve ark. (2005) dişi wistar sıçanlarında yaptıkları çalışmada, Klorokin'e bağlı karaciğer hasarlarının önlenmesinde kurkumin ve tetrahidrokurkuminin etkilerini incelemişlerdir. Bunun sonucunda terahidrokurkuminin klorokinden kaynaklı hepatoksisitenin önlenmesinde kurkuminden %50 daha etkili olduğu belirlenmiştir. Okada K. ve ark. (2001) tetrahidrokurkumin *in vivo* kurkuminden daha güçlü bir antioksidan ajan olarak hareket ederek oksidatif stresin neden olduğu böbrek hasarını baskıladığı belirtmiştir. Yoysungnoen P. ve ark. (2016) rahim içi kanser tümörlerinin azaltılmasında heksahidrokurkuminin, kurkuminden daha yüksek serbest radikal temizleme aktivitesi olduğunu göstermiştir (Pari I. ve diğ, 2005; Okada K. ve diğ, 2001; Yoysungnoen P. ve diğ, 2016).



Şekil 2.20: Kurkumin doğal türevleri ve metabolitleri (Anand P. ve diğ, 2008).

► *Kurkumin-metal iyon etkileşimleri*

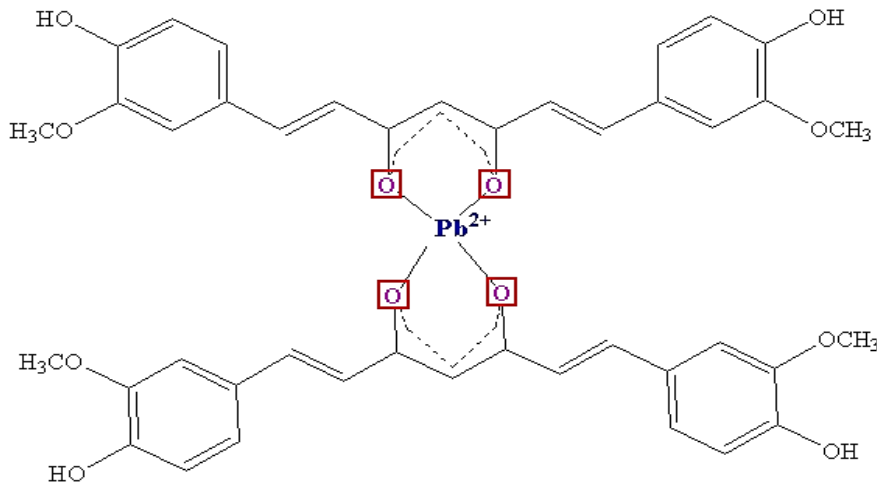
Kurkuminin farmakolojik aktiviteleri dışında şelasyon özellik gösterdiği çalışmalar da mevcuttur. Özellikle β -diketon grubu ile metallerin kenetlenerek şelat oluşturduğu gözlenmiştir. Kurkumin iki dişli bir ligand'dır. Hemen hemen tüm metaller ve metal olmayanlarla stabil kompleksler oluşturur. Genel olarak 2:1 (ligand:metal) stokiometrisine sahip sabit kompleksler gözlenir. Kurkumin-metal kompleksleri sadece kurkuminin fiziko-kimyasal özelliklerini değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda metallerin biyolojik reaktivitesini de etkiler. Genel olarak kurkumin ile kompleksleşmenin metallerin toksisitesini azalttığı ve Cu^{2+} , Mn^{2+} gibi metallerle bazı kurkumin komplekslerinin yeni metal bazlı antioksidanlar olarak işlev gördüğü gözlenmiştir. Kurkumin-metal komplekslerinin çoğunun biyo yararlanımı çok düşüktür. DMSO gibi organik çözücülerdeki veya biyolojik sıvılardaki düşük çözünürlük nedeniyle deneylerin gerçekleştirilmesi zor olduğundan, bu komplekslerin biyolojik değerlendirmesi in vivo sistemlerde daha zordur. Bununla birlikte, şüphesiz, kurkuminin metallerle bu in vivo kompleksleşmesi, metal kaynaklı toksisiteyi azaltmada önemli bir rol oynar. Ayrıca son yıllarda Green Chemistry (yeşil kimya) açısından çevre dostu adsorbent sentezi de yaygınlaşmıştır. Kurkumin, eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri ile hem farmakolojik alanda hem de ağır metal ve organik kirliliğin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Naushad M. ve ark. (2019) sulu ortamdan Hg^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için kurkuminle modifiye edilmiş Fe_3O_4 manyetik nanokompozit sentezlediler. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bu nanokompozitler, Hg^{2+} iyonlarını kolaylıkla ve büyük oranda uzaklaştırmıştır (Naushad M. ve diğ., 2019; Priyadarsini K.I. 2014). Kurkumin-metal komplekslerinin oluşum mekanizması Şekil 2.21'de gösterilmiştir.



Şekil 2.21: Kurkumin-metal kompleksi (Priyadarsini K.I., 2014).

► Pb^{2+} İyonlarının kurkumin'e bağlanma mekanizması

Metal kurkumin kompleksleri ve uygulamaları ile ilgili çoğu çalışma son 10 yıl içinde yayınlanmıştır. Periyodik tablodaki çoğu metalik element için ligand olarak kurkumin ve türevlerini içeren koordinasyon bileşikler bildirilmiştir. Özellikle, iyi karakterize edilmiş alkali ve toprak alkali metal kurkumin kompleksleri azdır. Na, Be, Mg, Ca ve Ba gibi alkali metal kurkumin türevlerinin azlığı, bu tür bileşiklerin alkali metal hidroksitler, alkoksitler, asetatlar tarafından serbest kurkuminlerin deprotonasyonu ile ilgilidir. Fakat oluşan bu bileşikler, diğer sentetik kurkumin metabolitlerinin sentezi için ara madde olarak kullanılmaktadır. Diğer ana grup elementleri arasında, bor türevleri, bilinen en uzun ve en kapsamlı şekilde araştırılan bileşik sınıfını oluşturur. Ayrıca alüminyum ve galyumun kurkumin ile kompleks oluşturduğu çalışmalar da mevcuttur. Ancak indiyum, kalay ve kurşunun kurkumin kompleksleri için yeterli çalışma henüz mevcut değildir (Wanninger S. ve diğ, 2015). Kurkumin'in kurşun (II) iyonlarıyla olası kompleks oluşumu Şekil 2.22'de verilmiştir.



Şekil 2.22: Pb^{2+} iyonu ile kurkuminin olası kompleks oluşumu (Araştırmacı tarafından oluşturulmuştur).

► Kurkuminin analitik amaçlı kullanılması

Kurkumin komplekslerinin analitik uygulaması gıda, bitkiler, atık su ve nükleer teknolojik atıklar gibi birçok alandaki eser miktarda metallerin, spektroskopik analizi ile ilgilidir. Özellikle borun oldukça eser miktardaki spektroskopik tayini, ilk analitik

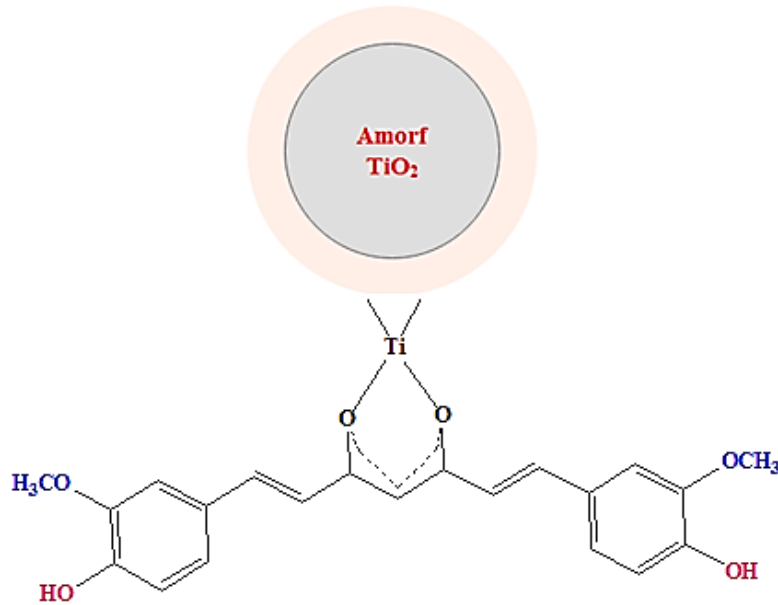
uygulamalar arasındadır. Ayrıca nano Ni(II)-kurkumin ile modifiye edilmiş karbon elektrotlar, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir (Wanninger S. ve diğ, 2015).

▼ **Kurkumin'in TiO_2 yüzeyinde tutunma mekanizması**

Kurkumin kompleksleriyle ilgili yapılan karakterizasyon çalışmaları, metal veya metal oksitlerin bağlanma yerlerinin, kurkuminin β -diketon kısmıyla ilgili olduğu sonucunu doğurmaktadır. Singh U. ve ark. (2010) kurkuminin, TiO_2 nanopartikülleriyle, fotokatalitik bozunmasını inceledikleri çalışmada, kurkumin ile nano- TiO_2 arasında tersinir kompleks oluşum mekanizmasının olabileceğini belirtmişlerdir (Singh U. ve diğ, 2010). Bu durum aşağıdaki Eşitlik 2.9a, 2.9b ve Şekil 2.23'de verilmiştir.



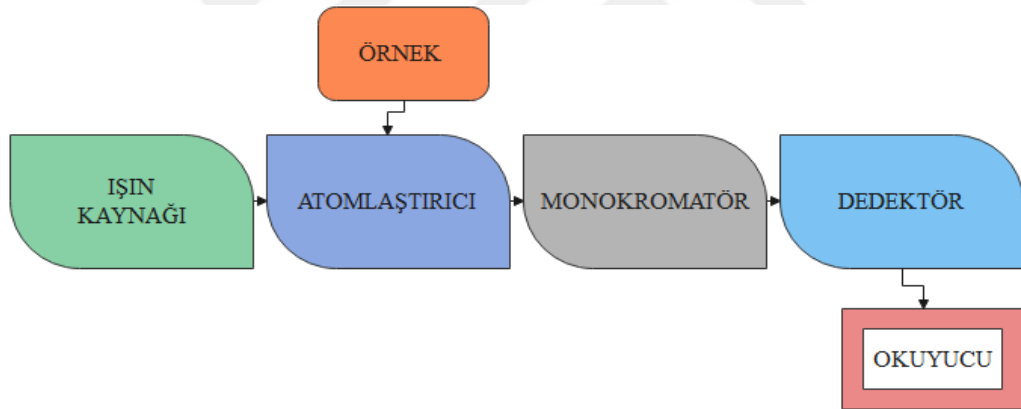
$$K = \frac{[\text{Kurk} - TiO_2(\text{komples})]}{[TiO_2][\text{Kurkumin}]} \quad (2.9 \text{ b})$$



Şekil 2.23: Nano- TiO_2 yüzeyine, kurkuminin bağlanmasıyla oluşan 6 halkalı kompleks yapısı (Singh U. ve diğ, 2010).

2.9 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, inorganik veya organik malzemelerdeki metal ve metaloidlerin hem nicel hem de nitel analizi için önemli enstürmental tekniklerden biridir ve analitin $\mu\text{g/mL}$ ve daha düşük derişimleri belirlenir. AAS tıpta, jeoloji ve madencilikte, endüstri ve tarımda sıklıkla kullanılır. AAS tekniği iki aşamaya dayanır. İlk aşamada analit gaz fazında atomlarına dönüştürülür (atomizasyon). İkinci aşamada ise belirli bir dalga boyunda dar bir banttın gönderilen ışığın serbest atomlar tarafından soğurulması gerçekleşir. Serbest atomların derişimi, soğrulma esnasındaki enerji geçişleriyle orantılıdır. AAS ile analit miktarının ölçülmesi, *Lambert- Beer* yasasıyla belirlenir. AAS, kullanılan ışın kaynağı ve atomlaştırıcı için kullanılan ısı açısından diğer spektroskopik tekniklerden farklılık gösterir. Işık kaynağı tarafından üretilen bantlar, yeterince dar olmalıdır. Aletin sınırlı bant geçişi nedeniyle oluşan bu sınırlama, katot oyuk lambası gibi bir hat kaynağı kullanılarak karşılanır (Lagante A., 2007). AAS çalışma prensibi Şekil 2.24’de verilmiştir.



Şekil 2.24: Atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazının çalışma prensibi akışı (Lagante A., 2007).

Atomik spektroskopik yöntemler alevli ve elektrotermal (grafit fırınlı) olmak üzere ikiye ve ayrıca atomlaşmanın plazma ortamında gerçekleştiği indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon yöntemleri (ICP-OES) olarak üçe ayrılır.

2.10 Literatür Özeti

2.10.1 Ağır metal iyonlarının kurkumin ile uzaklaştırılmasına yönelik bazı çalışmalar

Naushad M. ve ark. (2019), kurkumin bazlı Fe_3O_4 manyetik nanokompozit reçinesini çevre dostu bir adsorbent olarak sentezlemiş ve sulu ortamdan Hg^{2+} iyonlarını ayırmak için kullanmışlardır. Sentezlenen nanokompozit 144.9 mg g^{-1} adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır ve kinetik çalışmalar adsorpsiyon mekanizmasının sözde (psödö) birinci mertebeden olduğunu göstermiştir. Kompleks oluşumunun engellemek için pH:6'da çalışılmıştır. Analit derişimi 60 mg L^{-1} , adsorpsiyon-desorpsiyon denge süresi ise 45 dk olarak optimize edilmiştir. Desorpsiyon için $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ HCl kullanılarak 45 dakikalık desorpsiyon süreci sonrasında %75-85 geri kazanım elde edilmiştir. %99 oranında Hg^{2+} adsorpsiyona sahip nanokompozitin 4 kez kullanılabilir olduğu görülmüştür. Hg^{2+} iyonlarının analizi ICP-MS te gerçekleştirilmiştir (Naushad M. ve diğ, 2019).

Halım A. ve ark. (2013), yaş emdirme tekniği kullanarak kurkuminle fonksiyonelleştirilmiş aktif karbonu hazırlayarak batch teknikle sulu ortamdan bor iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. pH:5.5 ve 120 dakikalık adsorpsiyon koşullarında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca kolonda 8 mL/dk akış hızıyla, 5 dakika içinde % 99'a kadar bor iyonlarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. (Halım A. ve diğ, 2013).

Zhu X. ve ark. (2007), biyolojik örneklerden ve sudan Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için kurkuminle modifiye edilmiş silika jeli, SPE kolon dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Batch teknikle, 10 mL hacimde, pH:4'de, 1 mg L^{-1} Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden 25 dakika adsorpsiyon süresi sonunda çözeltilerde kalan iyonların derişimlerini ICP-OES ile ölçmüşler ve analitlerin %100 adsorbe olduğunu bulmuşlardır. 2 mL ve $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ile kolondan elüsyonu gerçekleştirilen iyonların, geri kazanımı %95 oranında belirlenmiştir. Nehir sularından alınan örneklerde ise %96 oranında geri kazanım sağlanmıştır. Ayrıca domuz karaciğerinden alınan örneklerde ön deriştirme sonrası grafit fırınlı AAS' de ölçümler alınmış ve Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} iyonlarını sırasıyla $21.54 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$; $4.69 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ve $15.02 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ olarak tayin etmişlerdir (Zhu X. ve diğ, 2007).

Naushad M. ve ark. (2015), başka bir çalışmada kurkumin ve formaldehit kullanarak hazırladıkları reçineyle, atık sudan Cd^{2+} iyonlarını uzaklaştırmışlardır. 100 mg L^{-1} Cd^{2+} iyonlarını, pH:7’de 60 dakika adsorpsiyon süresinde ve oda sıcaklığında %91.2 oranında adsorbe etmişlerdir. Beş ardışık kullanımdan sonra adsorpsiyonun % 94’ten %80’e ve 0,01 mol L^{-1} HCl elüenti ile geri kazanımın % 88.4’ten % 67.4’e düştüğü gözlemlenmiştir (Naushad M. ve diğ, 2015).

Moradi G. ve ark. (2020), kurkumin ile işlevselleştirilmiş boehmit nanopartiküllerini PES (Polietersülfon) membranına katarak sentezlemişlerdir. Ağırlıkça %0,5 Boehmit-kurkumin nanopartikülleri içeren PES membranı ile yüksek su akışında bile Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını sırasıyla %99.88, %98.72, %99.61, %99.31, %99.11 ve %99.51 oranında uzaklaştırmayı başarmışlardır. 20 mg L^{-1} Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını içeren, 50 mL’lik kirlilik hacmine sahip çözeltilerde pH.5’de adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 35.01, 32.20, 31.12, 29.08, 27.08 ve 25.32 mg g^{-1} olarak belirlemişlerdir (Moradi G. ve diğ, 2020).

2.10.2 Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin bazı çalışmalar

Alipour A. ve ark. (2020), tiyoüre işlevli manyetik ZnO/nano selüloz kompozit kullanarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Endotermik ve kendiliğinden gerçekleşen bu adsorpsiyonda sözde ikinci dereceden kinetik ve Freundlich izotermiyle uyumlu sonuçlar elde etmiş ve adsorpsiyon kapasitesini 554.4 mg g^{-1} olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon koşulları; pH:6.5, temas süresi 14.5 dakika adsorbent miktarı 40 mg ve Pb^{2+} derişimi 60 mg L^{-1} olarak verilmiştir (Alipour A. ve diğ, 2020).

Esrafil A. ve ark. (2019), Fe_3O_4 ’e 80 °C’de SiO_2 ve $NH_2@SH$ gruplarını birlikte çöktürme yöntemiyle sentezledikleri $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2@SH$ adsorbenti ile bifonksiyonel adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Adsorpsiyon koşullarını pH:6, adsorpsiyon süresi 40 dakika, 0,5 g/L adsorbent dozu ile Pb^{2+} iyonlarını, pH:6’da, 1,2 g/L adsorbent miktarı ile 90 dakika adsorpsiyon süresinde uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Sözde ikinci hız kinetiği ve Langmuir izotermiyle uyumluluk göstermiştir. Pb^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesini 23.92 mg g^{-1} olarak ölçmüşlerdir (Esrafil A. ve diğ, 2019).

Razzaz ve ark. (2016), kitosan kaplı nanofiberleri elektrospining kaplama yöntemi ile hazırlandıktan sonra TiO_2 ’yi kitosan nanofiberlere tuzaklayarak adsorbenti

sentezlemişlerdir. pH:6, 30 dakikalık adsorpsiyon süresi, 45 °C sıcaklıkta ve 0,5 g/L'lik adsorbent dozu ile Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarını model atık sudan uzaklaştırmışlardır. Redlich-Peterson modeline uyumluluk gösteren bu çalışmada Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 710.3, 579.1 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Razzaz ve diğ, 2016).

Bhatia M. ve ark. (2017), sol-jel yöntemiyle titanyum tetrapropoksit ve propanol kullanılarak 100 ve 400 °C'de kurutma ve tavlama ile TiO₂'yi sentezlemişlerdir. Sentez materyal ile evsel ve endüstriyel atıklardan Pb²⁺'yi uzaklaştırmışlardır. Bunun için adsorpsiyon koşulları; pH:6, adsorpsiyon süresi 1200 dakika ve adsorbent miktarı ise 0,5 g/L olarak optimize etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi 80 mg g⁻¹ belirlenen adsorpsiyon çalışması Freundlich izotermiyle de uygunluk göstermiştir (Bhatia M. ve diğ, 2017).

Zhao B. ve ark. (2019), modifiye selüloz hidrojeller ile akrilamid ve akrilik asiti kullanarak çapraz bağlanma ile adsorbent sentezlemişlerdir. MCC-g-poli (AA-co-) hidrojeller ile Pb²⁺ ve Cd²⁺ kirliliği içeren model atık sudan Pb²⁺'yi uzaklaştırmışlardır. Bunun için adsorpsiyon koşulları; pH:5, adsorpsiyon süresi 180 dakika ve adsorbent miktarı ise 0,5 g/L olarak optimize etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi Pb²⁺ için 393.3 mg g⁻¹ belirlenen adsorpsiyon çalışmasının Langmuir izotermiyle uygunluk göstermiştir (Zhao B. ve diğ, 2019).

Kumar R. ve Sharma R. (2019), tarımsal kalıntı pirinç kabuğundan ekstrakte edilen selülozdan graft polimerizasyonu ile sentezledikleri Cell-g-NIPAM-co-AAc adsorbentle Cu²⁺, Pb²⁺ ve Ni²⁺ iyonları içeren model atık sudan Cu²⁺, Pb²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarını başarıyla uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmaları için parametreleri; pH:6, adsorpsiyon süresi 300 dakika ve adsorbent miktarı 0.05 g/L olarak optimize etmişlerdir. Langmuir adsorpsiyon izotermine ve sözde ikinci hız kinetik modeline uygunluk gösteren Cell-g-NIPAM-co-AAc adsorbentinin Pb²⁺ için adsorpsiyon kapasitesi 118.13 mg g⁻¹ olarak ölçülmüştür (Kumar R. ve Sharma R. 2019).

Yao M. ve ark. (2019), çapraz bağlama reaktifi olarak işlev gören trietilen tetra amin (TETA) ile dialdehit selüloz (DAC) aşılınmış grafen oksit (GO) kullanılarak sentezledikleri GO-TETA-DAC adsorbentiyle Pb²⁺, Cu²⁺ kirliliği içeren model atık sudan Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarını uzaklaştırmışlardır. Bunun için optimize edilen adsorpsiyon parametreleri; pH:5, temas süresi:30 dakika, adsorbent miktarı; 0.5 g/L olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon çalışması, sözde ikinci derecen hız kinetiğine ve Freundlich

izotermiyle uygunluk göstermiştir. GO-TETA-DAC adsorbentiyle Pb^{2+} , Cu^{2+} kirliliği 80.9 ve 65.1 mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır (Yao M. ve diğ, 2019).

Hu Z-H. ve ark. (2018), boncuk şeklinde hidrojel olan karboksillenmiş selüloz nanokristal-sodyum aljinat (CCN-Alg) nanoadsorbentini çapraz bağlama yöntemi ile sentezlemişlerdir. Pb^{2+} kirliliği içeren model atık sudan (CCN-Alg) nanoadsorbentini kullanarak Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon koşullarını; pH:5, adsorpsiyon süresi 120 dakika ve adsorbent miktarı 0.5 g/L olarak optimize etmişlerdir. Langmuir adsorpsiyon izotermiyle uygunluk gösteren (CCN-Alg) nanoadsorbentinin Pb^{2+} maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0.95 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Hu Z-H. ve diğ, 2018).

Jin X. ve ark (2017), polietilenimin'le modifiye edilmiş bakteriyel selülozu, indirgeyici aminleme yöntemiyle sentezlemişlerdir. PEI-BC'nin Pb^{2+} , Cu^{2+} içeren sulu çözeltideki adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin, sözde ikinci dereceden model ve adsorpsiyon izoterminin ise Freundlich modeli ile uyum içerisinde olduğunu göstermişlerdir. PEI-BC tarafından Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon koşulları sırasıyla; pH:4.5, temas süresi: 30 dakika, adsorbent miktarı; 0.03 g/L olarak belirlemişlerdir. PEI-BC'nin Cu(II) ve Pb(II) üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 148 ve 141mg g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Polietilenimin modifikasyonunun BC'yi atık sularda ağır metal iyonu giderimi için potansiyel bir biyoadsorbent haline getirdiğini göstermişlerdir (Jin X. ve diğ, 2017).

Kenawy I.M. ve ark. (2018), selülozu periyodat ile ön işlemden geçirdikten sonra aminoguanilin ile yoğunlaştırarak reflux sistemde ve birden fazla basamakta Gu-BC biyo-adsorbentini sentezlemişlerdir. Sentezlenen malzemeyi, (FTIR), (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize etmişlerdir. Gu-BC ile sulu çözeltiden eş zamanlı olarak Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını, pH:6, temas süresi:100 dakika, adsorbent miktarı; 0.03 g/L adsorpsiyon koşullarında uzaklaştırmışlardır. Optimum koşullarda adsorpsiyon kapasiteleri Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonlar için sırasıyla 83, 78, 68, 52 ve 48 mg g⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Kenawy I.M. ve diğ, 2018).

Rani K. ve ark. (2019), buharda patlama yöntemiyle muz kabuğundaki liflerden nanokristal selülozu elde etmişlerdir. Sentez nanomalzemeyi FTIR, SEM, EDX, ve XRD ile karakterize ettikten sonra batch adsorpsiyon tekniği ile Pb^{2+} iyon içeren sulu çözeltiden Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmayı başarmışlardır. Sözde ikinci hız kinetiği ve Freundlich adsorpsiyon izotermiyle uyumlu olan adsorpsiyon çalışmasının optimum parametreleri;

pH:5, temas süresi: 360 dakika, adsorbent miktarı; 4 g/L olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada Pb^{2+} iyonlarının CNCs-g-n-BA üzerindeki adsorpsiyon kapasitesini 140.95 mg/g olarak ölçmüşlerdir (Rani K. ve diğ, 2019).

Shahraki S. ve ark. (2019), Schiff bazlı manyetik kitosan nanokompozit sentez materyalini öncelikle tereftaldehit ve 2-iminotiyofenolden reflux sistemiyle ve 2-iminotiyofenol benzaldehit Schiff bazını sentezlemişlerdir. Ardından kitosan, bu Schiff bazına batch yöntemle bağlanarak manyetitle modifiye edilmiştir. Bu sentez materyalini FT-IR, SEM-EDX, DLS, VSM ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Sentez materyal ile Pb^{2+} iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışması için; pH:4.5, temas süresi: 60 dakika, adsorbent miktarı; 0.05 g/L olarak belirlemişlerdir, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermiyle uyumlu olan bu çalışmada Pb^{2+} maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir izotermine göre 134.10 mg g^{-1} olarak hesaplamışlardır (Shahraki S. ve diğ, 2019).

Yukarıda verilen Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin bazı çalışmalar Çizelge 2.5’de topluca verilmiştir.

Çizelge 2.6: Pb²⁺'nin uzaklaştırılmasıyla ilgili literatür özeti.

Adsorbent	Kirlilik	Örnek matriksi	Denge modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi Pb ²⁺	Adsorpsiyon Koşulları	Sentez Yöntemi	Kaynak
Tiyüire ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik ZnO/nanoselüloz kompozit	Pb ²⁺	Atıksu	Freundlich modeli	554.3 mg g ⁻¹	pH: 6.5, temas süresi 14.5 dakika, adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Çökeltme ile elde edilen manyetik ZnO/nanoselüloz' a tiyüire gruplarını çapraz aşılamışlardır.	Alipour ve diğ., 2020
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @NH ₂ @SH	Pb ²⁺	Organik ve Pb ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	23.92 mg g ⁻¹	pH:6, temas süresi: 40 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Birlikte çökeltmeyle elde edilen Fe ₃ O ₄ ' e 80 °C' de SiO ₂ ve NH ₂ @SH gruplarını katkılarlamışlardır.	İzanloo ve diğ., 2019
Kitosan/TiO ₂ kompozit	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Model atık su	Redlich–Peterson Modeli	579.1 mg g ⁻¹	pH:6, temas süresi:30 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Kaplama ve elektrospinning ile kompozit hazırlamışlardır.	Razzaz ve diğ., 2016
Titanyum tetrapropoksit ve propanol	Pb ²⁺	Endüstriyel ve evsel atık sular	Freundlich izotermi	80 mg g ⁻¹	pH: 6, temas süresi: 1200 dakika, adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Sol-jel yöntemi, 100 ve 400 °C'de kurutma ve tavlama ile sentezlenmişlerdir.	Bhatia ve diğ., 2017
MCC -g-poli (AA-co-) hidrojenler	Pb ²⁺ Cd ²⁺	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	393.3 mg g ⁻¹	pH:5, temas süresi:180 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Modifiye selüloz hidrojenler akrilamid ve akrilik asitle çapraz bağlanma ile sentezlenmişlerdir.	Zhao B. ve diğ., 2019
Cell-g-NIPAM-co-AAc	Ni ²⁺ Cu ²⁺ Pb ²⁺	Pb ²⁺ , Ni ²⁺ ve Cu ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	118.13 mg g ⁻¹	pH:6, temas süresi:300 dakika, adsorbent miktarı; 0.05 g/L	Tarımsal kalıntı pirinç kabuğundan ekstrakte edilen selülozun greft polimerizasyonu ile hazırlamışlardır.	Kumar R. ve Sharma R. 2019
GO-TETA-DAC	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Freundlich izotermi	80.9 mg g ⁻¹	pH:5, temas süresi:30 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Çapraz bağlama reaktif olarak işlev gören trietilentetramin (TETA) ile dialdehit selüloz (DAC) aşılantmış grafen oksit (GO) kullanılarak sentezlenmişlerdir.	Yao M. ve diğ., 2019

Çizelge 2.7 (devam) : Pb²⁺'nin uzaklaştırılmasıyla ilgili literatür özeti.

Adsorbent	Kirlilik	Örnek matriksi	Denge modeli	Adsorpsiyon Kapasitesi Pb ²⁺	Adsorpsiyon Koşulları	Sentez Yöntemi	Kaynak
CCN-Alg	Pb ²⁺	Pb ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir modeli	0.95 mg g ⁻¹	pH: 5, temas süresi 120 dakika, adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Karboksillenmiş selüloz nanokristal-sodyum aljinat (CCN-Alg) boncuk şeklinde hidrojeller çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır.	Hu Z-H. ve diğ, 2018
PEI-BC	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ içeren atık su	Langmuir Modeli	148 mg g ⁻¹	pH:4.5, temas süresi: 30 dakika adsorbent miktarı; 0.03 g/L	Polietilenimin'le bakteriyel selüloz indirgeyici aminleme yöntemiyle sentezlenmiştir.	Jin X. ve diğ, 2017
Gu-MC	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺	Model atık su	Langmuir Modeli	52.0 mg g ⁻¹	pH:6, temas süresi:100 dakika adsorbent miktarı; 0.03 g/L	Reflux sistemi kullanarak birden fazla basamakta kondenzasyon polimerleşmesi ile sentezlenmiştir.	Kenawy I.M. ve diğ, 2018
CNCs-g-n-BA	Pb ²⁺	Endüstriyel ve evsel atık sular	Freundlich izotermi	140.95 mg g ⁻¹	pH: 5, temas süresi: 360 dakika, adsorbent miktarı; 4 g/L	Yüksek basınç altında otoklavda buharda patlama yöntemiyle sentezlenmiştir.	Rani K. ve diğ, 2019
MCS-ITMB	Pb ²⁺	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ kirliliği içeren model atık su	Langmuir Modeli	134.10 mg g ⁻¹	pH:4,5, temas süresi:60 dakika adsorbent miktarı; 0.05 g/L	Tereftaldehit ve 2-iminotiyofenolden reflux sistemiyle ve 2-iminotiyofenol benzaldehit shiff bazını sentezlenmiştir. Ardından kitosan, bu shiff bazına batch yöntemle bağlanarak manyetitle modifiye edilmiştir.	Shahraki S. ve diğ, 2019
m-PSAC	Cu ²⁺ Pb ²⁺	Model atık su	Langmuir Modeli	80.65 mg g ⁻¹	pH:5.5, temas süresi:60 dakika, adsorbent miktarı; 2 g/L	Erik taşını azot atmosferinde fosforik asitle kimyasal olarak aktifleştirdikten sonra birlikte çöktürmeyle manyetiti bağlayarak adsorbenti sentezlenmiştir.	Parlayıcı Ş. ve Pehlivan E. 2017
DPAC	Pb ²⁺	Pb ²⁺ içeren model atık su	Langmuir, Freundlich ve Temkin Modeli	101.35 mg g ⁻¹	pH:5, temas süresi:30 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L	Hurma çekirdeğinin fosforik asitle aktif karbona dönüştürülerek sentezlenmiştir.	Krishnamoorthy R. ve diğ, 2019

2.10.3 Pb²⁺ iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesine yönelik çalışmalar

Bakırcıoğlu Y. ve ark. (2010), *fungus* y¼kl¼ TiO₂ nanopartik¼ller kullanarak deniz suyu ve musluk suyundaki Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için akış enjeksiyon sistemi kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin etmişlerdir. pH, numune hacmi, iyon derişimi, el¼syon akış hızları, eluent tipi gibi değişkenlerin kurşunun geri kazanımı ¼zerindeki etkilerini araştırmışlardır. Adsorbenti mini kolonlara doldurarak, pH:4.0'da 288 µL, 1.0 mol/L hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak el¼syonu gerçekleştirmişlerdir. LOD: 0,78 µg L⁻¹ belirlenmiştir. Tarif edilen prosed¼r¼n validasyonu, sertifikalı referans materyal NRC-CNRC NASS-5 deniz suyu kullanılarak verilmiştir (Bakırcıoğlu Y. ve diğ, 2010).

Ramandi N.F. ve Shemirani F. (2015), s¼t ve biyolojik numunelerdeki Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının eş zamanlı seçici olarak ¼nderiřtirilmesi ve zenginleştirilmesi amacıyla ferroakışkan sıvı bazlı dispersif katı faz ekstraksiyon tekniğini kullanarak FAAS'ta tayin etmişlerdir. İyonik ferro akışkan sıvının seçiciliğini arttırmak için 1-(2-piridilazo)-2-naftol, sodyum dodesil s¼lfatı, Fe₃O₄/TiO₂ ¼zerine immobilize ederek sentezlemişlerdir. Optimum koşullar altında kurşun ve kadmiyum için sırasıyla %2.2 ve %2.4'l¼k bağlı standart sapmalar bulunmuştur (*n* =7). Pb²⁺ için LOD 1.21 µg L⁻¹ ve Cd²⁺ için 0.21 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. ¼n derişirme fakt¼rleri kurşun için 250 ve kadmiyum için 200 olarak ¼l¼lm¼řt¼r. Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kurşun ve kadmiyum için sırasıyla 11.18 ve 9.34 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Ramandi N.F. ve Shemirani F., 2015).

Bahar S. ve ark. (2017), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi- FAAS ile birlikte içi boş fiber bazlı katı-sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-SLPME) tekniğini kullanarak sulu numunelerde Pb²⁺'nin ¼nderiřtirilmesi ve tayini için nano boyutlu TiO₂'yi kaprilik asit içinde dağıtarak uygulamışlardır. Nanoparçacıkları, ekstraksiyon öz¼c¼s¼, kılcal kuvvetler ve sonifikasyon tarafından desteklenen bir polipropilen g¼zenekli içi boş elyaf parçasına yerleştirerek membran oluşturmuşlardır. Deneysel koşulların ekstraksiyon ¼zerindeki etkisini optimize ettikten sonra optimum koşullarda gıda ve su numunelerinde Pb²⁺ iyonlarının tayini için ¼nerilen y¼ntemin performansını araştırmışlardır. Y¼ntemin etkinliğini, 0.6-3000 µg mL⁻¹ aralığında lineer olarak g¼zlemiřlerdir. Pb²⁺'nin standart sapmaları ve geri kazanımı 5 ¼l¼m için sırasıyla %4.9 ve %99.3 olarak belirlenmiştir (Bahar S.ve diğ, 2017).

Wang J. ve ark. (2020), grafen oksit yüzeyinde polianilin iletken adsorbent nanofiberle (PANI-GO), Pb^{2+} iyonlarının katı fazda ekstraksiyonu için geliştirdikleri elektrokimyasal destekli desorpsiyon yöntemini çalışmışlardır. Bu materyalle yüksek analit-desorpsiyon etkinliği sağladığı gözlenmiştir. PANI-GO'nun adsorpsiyon ve elektrokimyasal destekli desorpsiyon davranışı açısından, adsorpsiyon/desorpsiyon işlemine, hazırlanan adsorbentin döngüsel voltametriadaki değişikliklerinin eşlik ettiğini ve hazırlanan PANI-GO'nun iyi bir anti-karşıtlık sergilediğini bildirmişlerdir. Önerilen yöntemin LOD değeri $0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ dir. Tekrarlanabilirlik bağıl standart sapması RSD ve yeniden üretilebilirlik RSD'si sırasıyla %1.97 ve %2.51 olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntem için, şeftali, portakal, üzüm suyu, musluk suyu ve maden suyuna Pb^{2+} eklenerek geri kazanım oranları belirlenmiştir (Wang ve diğ, 2020).

Soylak M. ve ark. (2022), magnezyum kobaltit $MgCo_2O_4$ nanosorbentini hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Sentez malzemesini FT-IR, SEM ve XRD ile karakterize etmişlerdir. Magnezyum kobaltit $MgCo_2O_4$ nanosorbenti kullanarak SPE'de Pb^{2+} 'nin ayrılması ve zenginleştirilmesini amaçlamışlardır. Kolon çalışmasında; pH:7'de, 10 mL'lik örnek hacmi ile nehir suyu, akdeniz suyu, ton balığı, siyah çay ve tütünden örnekleri incelemişlerdir. Desorpsiyon için elüsyon çözeltisi olarak 0.8 mL ve 0.25 mol L^{-1} HNO_3 elüentini kullanmışlardır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon sonrasındaki Pb^{2+} iyon derişimini HR-CS-FAAS'da ölçmüşlerdir. Çalışmada Pb^{2+} dedeksiyon tespit sınırını (LOD) $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ ve (LOQ) $1,30 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak tespit etmişlerdir. Geliştirdikleri SPE yönteminin geçerliliğini, sertifikalı referans materyaller olan TMDA-64.3 ve IC-INCT-OBTL-5 ile sağlamışlardır (Soylak M. ve diğ, 2022).

Daşbaşı T. ve Soykan C. (2021), üçlü malzeme olan polistiren/poliakrilonitril ve poliindolden (PSt/PAN/PIN) polimer kompozit olan adsorbenti sentezlemişlerdir. Senetzledikleri adsorbenti FT-IR, SEM, BET, X-RD, TGA ve AFM ile karakterize etmişlerdir. SPE çalışmasıyla metal iyonlarını ön derştirme ve zenginleştirmek için kahve, çay ve baklagillerden örnekleri incelemişlerdir. Zenginleştirme faktörünü 100 olarak hesaplamışlardır. Cr^3 , Cu^2 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının LOD değerlerini sırasıyla, $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$, $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.4 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.9 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir. Çalışmalarda elüsyon çözeltisi olarak 10 mL ve 1.0 mol L^{-1} HNO_3 kullanmışlardır. İyonların adsorpsiyon ve desorpsiyon sonrası ölçümleri FAAS'da gerçekleştirmişlerdir (Daşbaşı T. ve Soykan C. 2021). Pb^{2+} 'nin zenginleştirilmesi ile ilgili literatür özeti Çizelge 2.6'da topluca verilmiştir.

Çizelge 2.8: Pb²⁺'nin zenginleştirilmesi ile ilgili literatür özeti.

Adsorbent	Elüent			Örnek		Geri kazanım, %	LOD	Ölçüm tekniği	Mod	Örnek matrisi	Kaynak
	Hacim, mL	Derişim, mol L ⁻¹	Tür	Hacim mL	pH						
PANI-GO	5.00	1.00	H ₂ SO ₄ 0.6 V sabit potansiyel	50	6	93.2-113.8	0.04 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Şeftali, portakal, üzüm ,maden ve musluk suyu	Wang J. ve diğ, 2020
Fe ₃ O ₄ @AB18C	0.2	1.00	HCl	50	5	93.8-108.6	12.5 ng g ⁻¹	ICP-OES	MSPE	Musluk suyu, pirinç, süt ve elma	Kang J. ve diğ, 2019
PHBvbNCl Blok kopolimer	1,5	-	Asidik EtOH	125	4	95-104	0.03 µg L ⁻¹	FAAS	dSPME	Musluk, maden, nehir ve atık suyu. sebze ve mangal et örnekleri.	Altunay ve diğ, 2021
[NMIIM]Br-CNS	3.0	1.0	HCl	150 20	6	102	1.76 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Deniz suyu, endüstriyel atıklar ve baharatlar.	Tokaloğlu Ş. ve diğ, 2016
Grafen oksit	2,0	2.0	HNO ₃	100	6	95.3–100.4	0.61 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Atık su ve sebze örnekleri	Wang Y. ve diğ, 2012
MgCo ₂ O ₄	0.8	0.25	HNO ₃	10	7	93.6	0.39 µg L ⁻¹	HR-CS-FAAS	SPE	Nehir suyu, akdeniz suyu, ton balığı, siyah çay,tütün	Soylak M. ve diğ, 2022
PSt/PAN/PIN	10	1.0	HNO ₃	20	7	96-105	2.0 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Kahve,çay, baklagiller	Daşbaşı T. ve Soykan C.2021
Pb-IIP	0.5	1.0	HCl	500	6	98.7	0,9 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Nehir suyu, deniz suyu,kivi,atık su,ananas	Ebrahimzadeh H. ve Behbahani M. 2015
TiO ₂ /SiO ₂ @NH ₂ hibrit nanomateryali	5	3.0	HNO ₃	100	5	92.0-101.1	0.12-0.24 µg L ⁻¹	FAAS	SPE	Göl suyu,üzüm suyu,elma suyu	Rajabi M. ve diğ, 2015

3. MATERYAL VE METOD

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

- ✓ Sol-jel yöntemle amorf-TiO₂ (**a-TiO₂**) materyali sentezlendi.
- ✓ Sentezlenen amorf-TiO₂ materyali üzerine farklı oranlarda kurkumin, ıslak emdirme (wet impregnation) metoduyla immobilize edilerek kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂ hazırlandı (**kurkumin/a-TiO₂**). Modifiye edilen kurkumin oranı sulu zltenen Pb²⁺ iyonlarının en yüksek adsorpsiyonu dikkate alınarak yapıldı.
- ✓ Adsorpsiyon amacıyla sentezlenen materyaller, XRD, BET, SEM, SEM-EDX, partikül boyut dağılımı için DLS, FT-IR ve zeta potansiyel ölümleriyle karakterize edildiler.
- ✓ Sulu ortamda Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu batch yöntemle çalışılarak belirlendi. Bu amaçla, adsorbent miktarı, pH, kirlilik derişimi, adsorpsiyon süresi, organik ve inorganik matriks etkisi gibi parametreler çalışıldı. Adsorpsiyon ncesi ve sonrası sulu ortamda kalan Pb²⁺ iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi.
- ✓ En uygun adsorpsiyon koşullarında, kurkumin/a-TiO₂ zerindeki Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyonu için farklı derişimlerde elüsyon zltileriyle geri kazanım (recovery) alışmaları yapıldı. Optimal koşullardaki sentez materyali üzerinde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları için, sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetiği uygunluğu hesaplandı.
- ✓ Langmuir ve Freundlich doğrusal izoterm grafikleri ile adsorbentin Pb²⁺ iyon adsorpsiyonunda en uygun izotermi belirlendi. Langmuir ayırma faktörleri hesaplandı.
- ✓ Sentez materyalinin SPE-analitik amaçla kullanımı için kolon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla mini kolonlar hazırlandı ve manifold kullanılarak musluk suyuna eklenen (spike) belirli derişimlerde Pb²⁺ iyonları için ve ayrıca mikrodalga znrleştirme uygulanmış sertifikalı referans standart materyaller içerisindeki Pb²⁺ iyonları için SPE geri kazanım ve zenginleştirme faktörü hesaplandı.
- ✓ SPE için uygun desorpsiyon koşulları ile geri kazanım oranı ve zenginleştirme faktörü hesaplandı ve ayrıca sentezlenen adsorbentin tekrar kullanılabilirliği belirlendi.

3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal reaktifler ve cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal reaktifler ve cihazların özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri.

Kimyasal	Formülü	Firma
Titanyum izopropoksit	Ti(OPri) ₄	Alfa Aesar
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Kurşun (II) nitrat	Pb(NO ₃) ₂	Chem-lab
Hidrojen klörür	HCl	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Merck
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck
Nitrik asit	HNO ₃	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Potasyum nitrat	KNO ₃	Merck
Sodyum dihidrojenfosfat	H ₂ NaPO ₄	Merck
Magnezyum klorürheksahidrat	MgCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Potasyum karbonat	K ₂ CO ₃	Merck
Tannik asit	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₈	Sigma-Aldrich
Kalsiyum sülfat dihidrat	Ca ₂ SO ₄ .2H ₂ O	Merck
Kalsiyum klörür	CaCl ₂	Merck
Sodyum bikarbonat	NaHCO ₃	Merck
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
Sodyum fosfat	NaHPO ₄	Merck
Magnezyum klörür	MgCl ₂	Merck
Kurkumin, >%99,9	[HOC ₆ H ₃ (OCH ₃)CH=CHCO] ₂ CH ₂	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2: Kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Cihazın adı	Markası
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (F-AAS)	Thermo-ice-3000 Series
X-Ray difraktometre (XRD)	Rigaku Geigerflex D-Max/B
XPS Analiz Cihazı	PHI 5000 VersaProbe
Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Sistemi	Restek
Taramalı elektron mikroskobu (SEM, SEM-EDX)	Dijital LEO-EVO 40
Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR)	Perkin Elmer Spectrum One
Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)	Micromeritics Instrument Corp.Gemini VII 3.03, serial 679
Partikül boyut analiz cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS
Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph MR 3001
Vakum etüvü	Binder VD 23
Santrifüj cihazı	Hettich zentrifugen universal 320R
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic-660/H
Analitik terazi	Ohyo JL-180
Magnetik karıştırıcı	Variomag Multipoint
pH metre	Hanna instruments HI 2211

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS)

Absorpsiyon çalışmaları öncesi ve sonrasında sulu ortamda kalan Pb²⁺ iyonlarının derişimleri FAAS ile belirlendi. Ölçüm koşulları Çizelge 3.3’de, cihaz ise Şekil 3.1’de verilmiştir. Ölçümlerde Pb oyuk katot lambası kullanıldı.

Çizelge 3.3: FAAS ile Pb ölçüm koşulları.

Parametreler	
Dalga boyu, nm	217.0
Hava-asetilen akım hızı, L dk ⁻¹	1.2
Ölçüm süresi, saniye	4.0
Lamba akımı, %	75
Dalga boyu, nm	217.0
Bant genişliği, nm	0.5



Şekil 3.1: Pb²⁺ iyonlarının derişiminin ölçülmesinde kullanılan FAAS.

Kolon Çalışmasında Kullanılan Katı Faz Ekstraksiyon-Manifold (SPE) Sistemi

Katı faz ekstraksiyon çalışmaları (SPE) aşağıda Şekil 3.2’de gösterilen sistem yardımıyla yapılmıştır. Vakum pompası ve basınç ayarıyla akış hızının ayarlanabildiği sistemde, sentezlenen materyal boş kolonlara yerleştirilmeden önce dolgu malzemesinin dökülmemesi için kolonların iç kısmına cam frit yerleştirildi. Kolon dolgu maddesi sıkı bir istiflemeyle, örnek yükleme bölmesine kadar doldurularak, ayırma kolonları hazırlandı.



Şekil 3.2: Kolon çalışmalarında kullanılan SPE sistemi.

3.2 Yöntem

3.2.1 Reaktif çözeltilerin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda hazırlanan tüm çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasallardan ve ultra saf su $0.055 \mu\text{Scm}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, koyu renk şişelerde buzdolabında muhafaza edildi.

Stok Pb^{2+} çözeltilerinin hazırlanması (Pb^{2+} , 1000 mg/L): 1000 mg/L hazır standart $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi kullanılarak 100 mg/L ara stok çözelti ve ara stok çözeltilerden de $1-10 \text{ mg/L}$ aralığında standart çözeltiler, FAAS'da kalibrasyon eğrisi oluşturmak amacıyla hazırlandı.

Desorpsiyon çözeltisi (1-2.5 M): $1-2.5 \text{ M}$ HCl çözeltileri için yoğunluğu 1.19 g/ml ve molekül ağırlığı 36.5 g/mol olan kütleye %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 100 ml 'lik çözeltiler hazırlandı.

Organik matriks çözeltisinin hazırlanması: 250 mg L^{-1} derişimlerindeki stok gallik asit ve tannik asit çözeltilerinden $10-20$ ve 30 mg L^{-1} derişimlerinde standart çözeltiler hazırlandı.

Sülfürik asit çözeltisi (1 M): Yoğunluğu 1.84 g/mL ve molekül ağırlığı 98.08 g/mol olan % 95'lik H_2SO_4 çözeltisinden, 5.4 mL alınarak toplam hacim deiyonize su ile 100 mL 'ye tamamlanarak hazırlandı.

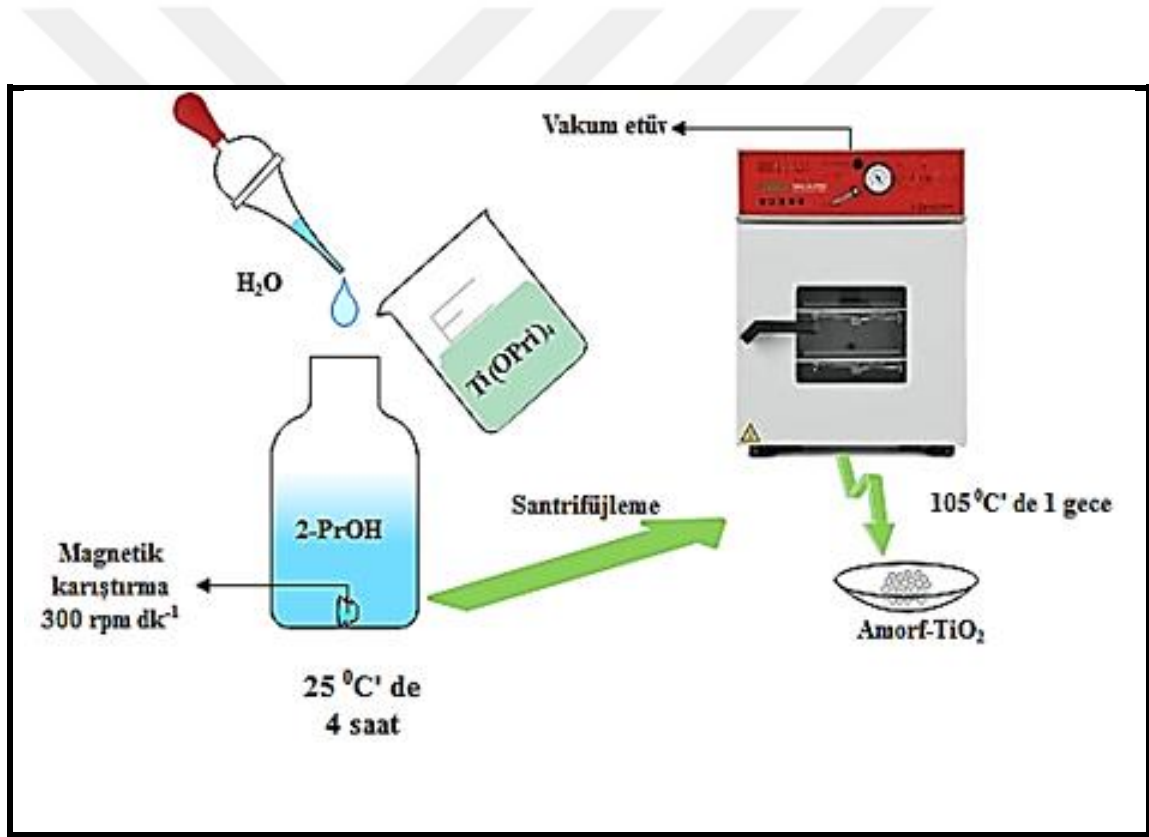
Anyon katyon etkisi için tuz çözeltilerinin hazırlanması: $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, $1500 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^+$ derişiminde katyon içeren çözeltiler aynı zamanda $1200 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $688.4 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$, $2368 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$, $1304 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ derişiminde anyon içermektedir. Böylece hazırlanan inorganik matrikste Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ve CO_3^{2-} iyonları aynı çözelti içerisinde bulunmaktadır.

3.2.2 Kurkumin modifiye edilmiş amorf-TiO₂ sentezi

Islak emdirme yöntemi kullanılarak kurkumin katkılı amorf-TiO₂'nin sentezi iki aşamada gerçekleştirildi.

1.aşama: Amorf TiO₂ Sentezi (a-TiO₂)

Sol-Jel yöntemle yapılan sentezde 2-PrOH/Ti(OPrⁱ)₄ (n/n) 23.07 ve H₂O/Ti(OPrⁱ)₄ (n/n) 3.26 oranında alınmıştır. Ti(OPrⁱ)₄, 2-PrOH içerisine eklenerek 30 dakika boyunca disperse edildi. Homojenizasyon sağlandıktan sonra belirlenen oranda damla damla su ilavesi yapılarak oda sıcaklığında en düşük hızda (250 rpm) 4 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 9000 rpm hızda santrifüjlenerek alkol uzaklaştırıldıktan sonra materyal, 105 °C'de 1 gece vakum etüvde kurutuldu (Şekil 3.3).

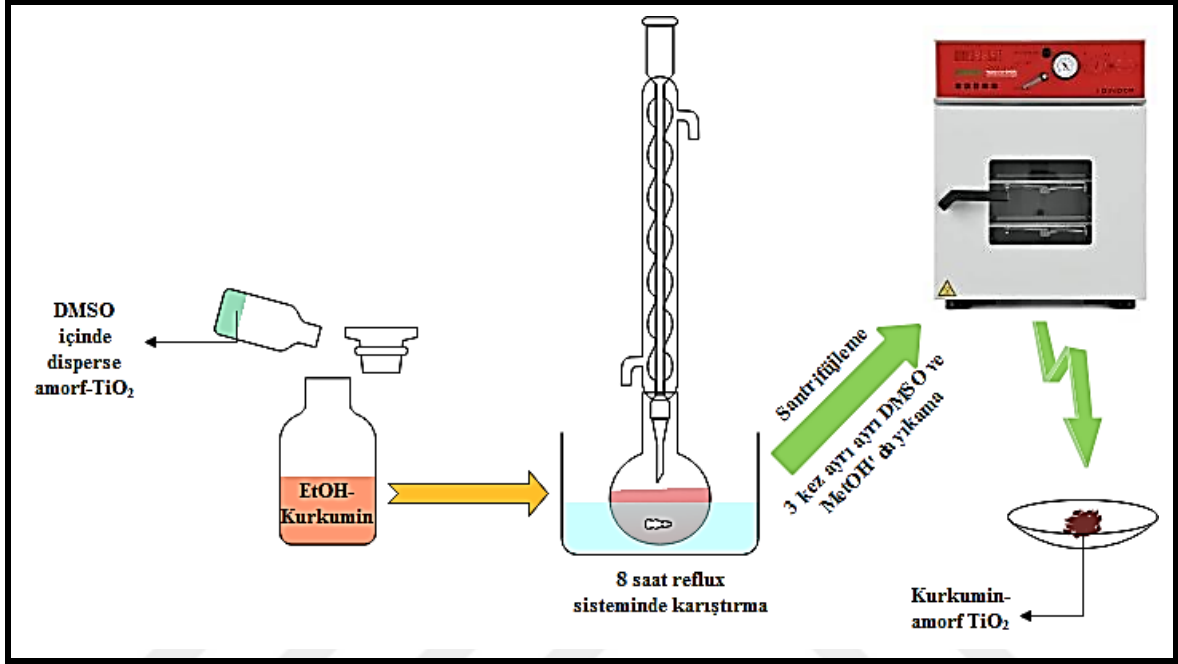


Şekil 3.3: Sol-Jel yöntem ile amorf TiO₂ sentezi.

2. Aşama: Kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂ sentezi (kurkumin/a-TiO₂)

Islak emdirme yöntemi ile amorf TiO₂'ye kurkuminin modifiye edilmesine ait sentez şeması Şekil 3.4'de verilmiştir. 1.000 gram kurkumin 70 ml MetOH içerisinde ultrasonik banyoda homojen bir şekilde çözüldü. 1. Aşamada sentezlenen amorf-TiO₂'den 2 gram alınarak 2.5 mL DMSO içerisinde disperse edildikten sonra metanolde çözülmüş

kurkumin içerisinde eklenerek reflux sistemde, 8 saat boyunca oda koşullarında, 250 rpm de karıştırıldı. Daha sonra 9000 rpm'de 15 dakika santrifüjlendikten sonra elde edilen süpernatant, birkaç kez DMSO ve MetOH' da ayrı ayrı yıkanarak safsızlıklar giderildi. Ardından 70 °C'de 7 saat vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Islak emdirme yöntemiyle kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂'nin sentezi.

3.2.3 Sentezlenen materyaller ile Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında saf suda hazırlanmış Pb²⁺ model çözeltileri kullanılarak batch teknikle çalışıldı ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası sulu ortamda kalan Pb²⁺ derişimleri FAAS ile belirlendi.

Çalkalama (batch) teknik: Analit iyon veya bileşiklerini içeren çözelti ortamına, adsorbent materyalleri eklenerek adsorpsiyon dengesi sağlanıncaya kadar karıştırılma yapılır. Adsorpsiyon işleminden sonra, çözelti santrifüjlenerek ortamdaki analit alınır ve süzüntüde kalan analit iyon veya bileşiklerinin derişimi doğrudan ya da adsorbe olan analit uygun bir elüsyon çözeltisi kullanılarak tekrar çözelti içerisinde alınarak tayin edilir. Adsorpsiyon koşullarının ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde batch teknik kullanılır.

Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle, amorf TiO₂'ye farklı oranlarda kurkumin modifiye edilerek, kurkumin oranının Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırıldı. En uygun kurkumin oranı belirlendikten sonra optimum adsorpsiyon koşulları araştırıldı.

Sentezlenen materyallerle Pb²⁺ iyonlarının % adsorpsiyon oranları ve adsorpsiyon kapasiteleri yine batch teknik kullanılarak belirlendi.

$$\% Ads = (C_{baş} - C_{son}) / C_{baş} \times 100 \quad (3.1)$$

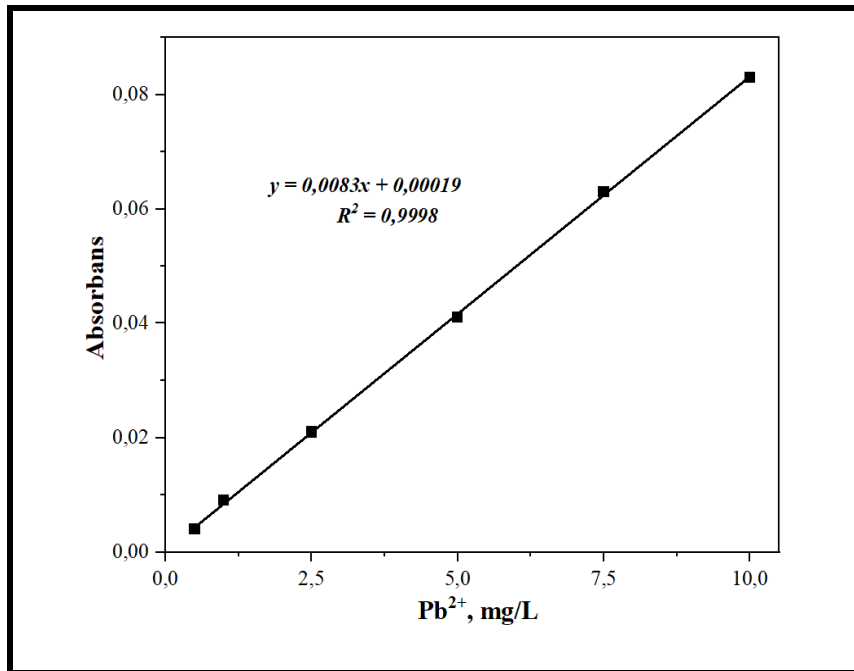
C_{baş} = çalışılan elementin başlangıçtaki mg L⁻¹ derişimi, C_{son} = çalışılan elementin adsorpsiyon sonrası mg L⁻¹ derişimi.

Optimum koşullardaki adsorpsiyon oranları belirlendikten sonra, sentezlenen materyallerin **adsorpsiyon kapasiteleri** ise eşitlik 3.2'den hesaplandı.

$$q_e = (C_o - C_e) * V / m \quad (3.2)$$

q_e: Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, **C_o**: Adsorbatın başlangıç derişimi, mg L⁻¹, **C_e**: Adsorbatın denge anındaki derişimi, mg L⁻¹, **V**: Çözelti hacmi, L, **m**: Adsorbentin ağırlığı, g.

FAAS ile Pb İyonlarının Tayini için Kalibrasyon Grafikleri: 0,5-10 mg/L derişim aralığında Pb²⁺ iyonlarını içeren std çözeltiler için FAAS ölçümlerinden elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de görülmektedir. Çizelge 3.4'de ise LOD ve LOQ değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında optimizasyon için test edilen parametreler Çizelge 3.5'de, desorpsiyon çalışma koşulları ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5: Pb²⁺ iyonlarını içeren çözeltiler için FAAS kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3. 4: Pb²⁺ iyonlarını içeren standart çözeltiler için kalibrasyon değerleri (n=10) için $X_{ort\pm s}$.

Pb ²⁺ derişimi, mg/L	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
Blank	0,000±0,001	
0,5	0,004±0,001	y = 0,083x + 0,0002
1	0,009±0,001	R ² = 0,9998
2,5	0,021±0,001	
5	0,041±0,001	LOD= 0,023 µg mL⁻¹
7,5	0,063±0,002	LOQ= 0,078 µg mL⁻¹
10	0,083±0,001	

Çizelge 3.5: Kurkumin/a-TiO₂ ile Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar.

İşlem parametreleri	Değerler	Amaç
pH Etkisi	2	
	3	
	4	
	5	Sentezlenen materyal üzerine Pb ²⁺ adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde çalışılarak maksimum Pb ²⁺ adsorpsiyon gösteren pH belirlendi.
	6	
	7	
	8	
Adsorbent miktarının etkisi, % wt/h	0.025	
	0.05	
	0.1	Sentezlenen materyal üzerine Pb ²⁺ adsorpsiyonu için farklı adsorbent miktarlarının etkisi çalışılarak maksimum Pb ²⁺ adsorpsiyonu gösteren miktar belirlendi.
	0.2	
	0.4	
Adsorpsiyon süresinin etkisi, dk	5	
	10	
	20	
	30	Sentezlenen materyal üzerinde Pb ²⁺ adsorpsiyonuna sürenin etkisi, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi dikkate alınarak çalışıldı.
	45	
	60	
	90	
Başlangıç derişiminin etkisi, mg/L	50	
	100	
	200	
	300	
	400	Sentezlenen materyal üzerinde Pb ²⁺ adsorpsiyonu için farklı Pb ²⁺ derişimlerinin etkisi çalışılarak maksimum adsorpsiyon gösteren derişim belirlendi.
	500	
	600	
	700	

Çizelge 3.5 (devamı) : Kurkumin/a-TiO₂ ile Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar.

İşlem parametreleri	Değerler	Amaç
Kirlilik hacminin etkisi, mL	25	Sentezlenen materyal üzerinde Pb ²⁺ adsorpsiyonu için çözeltilerin farklı hacimlerinin etkisini görmek amacıyla çalışıldı.
	50	
	100	
	150	
	200	
Organik matriks etkisi (Gallik asit ve tannik asit), mg L⁻¹	10	Küçük veya büyük molekül kütlelerine sahip organik iyonların Pb ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışıldı.
	20	
	30	
İyon şiddeti etkisi, mg L⁻¹	Na ⁺ : 30.00	Çözelti ortamındaki anyon ve katyon iyonlarının adsorpsiyon üzerine etkisi çalışıldı.
	Mg ²⁺ :10.00	
	CaCl ₂ Ca ²⁺ :20.00	
	NaHCO ₃ SO ₄ ²⁻ :24.00	
	Na ₂ SO ₄ PO ₄ ³⁻ :13.77	
	NaHPO ₄ Cl ⁻ :47.36	
	MgCl ₂ .6H ₂ O, CO ₃ ²⁻ :26.08	

Çizelge 3.6: Kurkumin/a-TiO₂ ile Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar.

Elüsyon Çözeltilisi (HCl)		Derişim, Pb ²⁺ mg/L	İşlem
Derişim, mol/L	Hacim, mL		
1.0 1.5 2.0 2.5	10	10	Kurkumin/a-TiO ₂ ile Pb ²⁺ iyonlarının desorpsiyonu; desorpsiyon süresi 120 dakikada ve desorpsiyon çözeltisi 200 rpm'de statik karıştırıcıda gerçekleştirildi.
		25	
		50	
		100	
		200	
		300	
		400	
		500	
		600	
		700	

3.2.4. Pb²⁺ iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için kurkumin/a-TiO₂ ile katı faz ekstraksiyonu (SPE) çalışmaları

Bu bölümde yukarıda verilen batch teknikle optimum adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra, kolon tekniği kullanılarak FAAS ile tayin sınırının altında kalan kurşun iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi için (SPE) çalışmaları yapıldı. Birbirinden oldukça farklı matriks içeren gerçek örneklerde, Pb²⁺ iyonları FAAS ile tayin

edilemeyecek kadar düşük derişimlerde olabilir. Bu durumda FAAS ile tayin öncesi, örnek hazırlama basamağında ayırma ve ön deriştirme işlemleri yapılmalıdır.

Kolon Tekniğı: Sentezlenen materyaller, yaklaşık çapı 0.8 cm, yüksekliğı 5 cm olan kolonlara belirli miktarlarda konularak hazırlandı. Adsorbentler kolonlara doldurulmadan önce, kolonun iç kısmına önce frit, materyal konulduktan sonra ise üst kısmına cam pamuk konularak kolon içerisindeki adsorbentin dağılması ve kolondan uzaklaşması önlendi. Kolon tekniğıyle ön deriştirme için uygulanan işlem basamakları aşağıda kısaca verilmiştir.

1. İşlem: Çalışma pH'nı sağlamak için uygun pH da asit veya baz çözeltisi eklenerek kolon şartlandırılır.

2. İşlem: Kolon şartlandırıldıktan sonra Pb^{2+} iyonları içeren çözelti, kolondan belli akış hızında geçirilerek sentezlenen materyal ile Pb^{2+} iyonlarının etkileşimi (adsorpsiyon, iyon değışimi, kompleks oluşumu, elektrostatik çekim vd.) sağlanır.

3. İşlem: Kolon üzerinde alıkonan Pb^{2+} iyonlarını, ortamdaki almak ve geri kazanım (recovery) oranını bulmak için uygun elüsyon çözeltileri kullanılarak desorpsiyon yapılır. Eğer kolon tekrar kullanılacaksa, ortamdaki distile su geçirilir ve ardından kolon şartlandırma işlemleri yeniden yapılır ve kolon tekrar kullanım için hazırlanmış olur.

Analitik amaçla kolon çalışmaları, daha çok analit iyonlarının seçimli olarak çözeltilerden ayrılması veya matriks türlerinin çözeltiden uzaklaştırılması için, ayrıca tayin basamağı öncesi analit iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılır. Eğer çözelti ortamında bulunan metal iyonları seçimli olarak ayrılacaksa, kolona yüklenen örnek hacmi kadar elüsyon çözeltisi eklenir ve elüsyon sağlanır. Fakat ön deriştirme işlemi yapılacaksa kolona yüklenen örnek hacminden çok daha düşük hacimlerde elüsyon çözeltisi kullanılır. Bu işlemler için bir ön deriştirme faktörü (eşitlik 3.3)'den hesaplanır.

$$F=QT/QT^0 \quad (3.3)$$

F, ön deriştirme faktörü, QT^0 ön deriştirme öncesi metal iyonu derişimini, QT ise ön deriştirme sonrası metal iyonu derişimini gösterir.

3.2.5. Metot validasyonu çalışmaları

Sentezlenen adsorbent materyallerin Pb^{2+} iyonlarının çözelti ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygunluğunu test etmek ve analitik performansını göstermek amacıyla musluk suyuna belirli derişimlerde Pb^{2+} eklendikten (spike) sonra kolondan

geçirildi ve kolonda elüsyon sağlandıktan sonra FAAS ile Pb derişimi belirlendi Ayrıca referans standart materyal (CRM) kullanılarak metod validasyonu yapıldı. Bu amaçla **GBW07605 tea leaves** kullanıldı. GBW07605 tea leaves ve materyallerinin çözünürleştirme işlemi, kısa sürede, kolay uygulanabilir ve element kayıplarının en az olduğu mikrodalga çözünürleştirme işlemi kullanılarak yapıldı. Çözünürleştirme işlemi için uygulanan program Çizelge 3.7’de ve standart referans materyallerdeki toplam kurşun iyonlarının sertifika değerleri ise Çizelge 3.8’de verildi.

Çizelge 3.7: Mikrodalga ile standart referans maddelerin (CRM) çözünürleştirilmesinde uygulanan program (Her bir çalışma için 0,25 g numune + 6 mL HNO₃+ 2 mL H₂O₂).

Aşamalar	Güç, W	Sıcaklık, °C	Süre, dk
1.Aşama	1000	25 °C’den 200 °C çıkış	10
2.Aşama	1000	200 °C’de sabit	20
3.Aşama	1000	200 °C’den 60 °C’ ye düşüş	10

Çizelge 3.8: Standart referans materyalindeki toplam kurşun iyonlarının sertifika değeri.

GBW07605 tea leaves	
Pb, mg kg ⁻¹	4.40

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

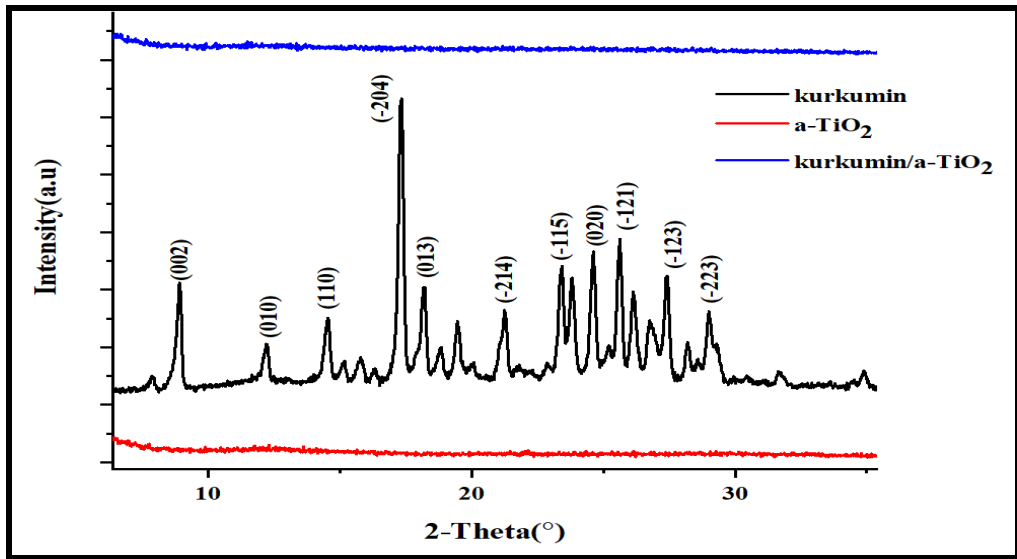
4.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları.

4.1.1 X-Işınlari kırınım difraktometresi (XRD)

XRD, sentezlenen materyallerin faz analizlerini belirlemek için kullanıldı. Ön adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon oranı gösteren kurkumin oranı dikkate alınarak (%50 kurkumin modifikasyonu ile) XRD analizleri yapıldı. Materyaller, ince toz halinde örnek tutucu üzerinden cihaza verildi. Cihaz ölçümleri CuK α (0.1548 nm) ışını ile $2\theta = 2-80^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızı ile yapıldı. Ele geçen XRD desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Materyallerin kristal boyutları Scherrer eşitliğinden hesaplandı.

$$D = (kx\lambda)/(\beta x \cos \theta)m \quad 4.1$$

Eşitlikte D; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, K; kristal form faktörünü (0.94), λ ; X-Ray ışınının dalga boyunu (CuK α radyasyonu için 0.1548 nm'dir), β ; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği ve θ ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir.

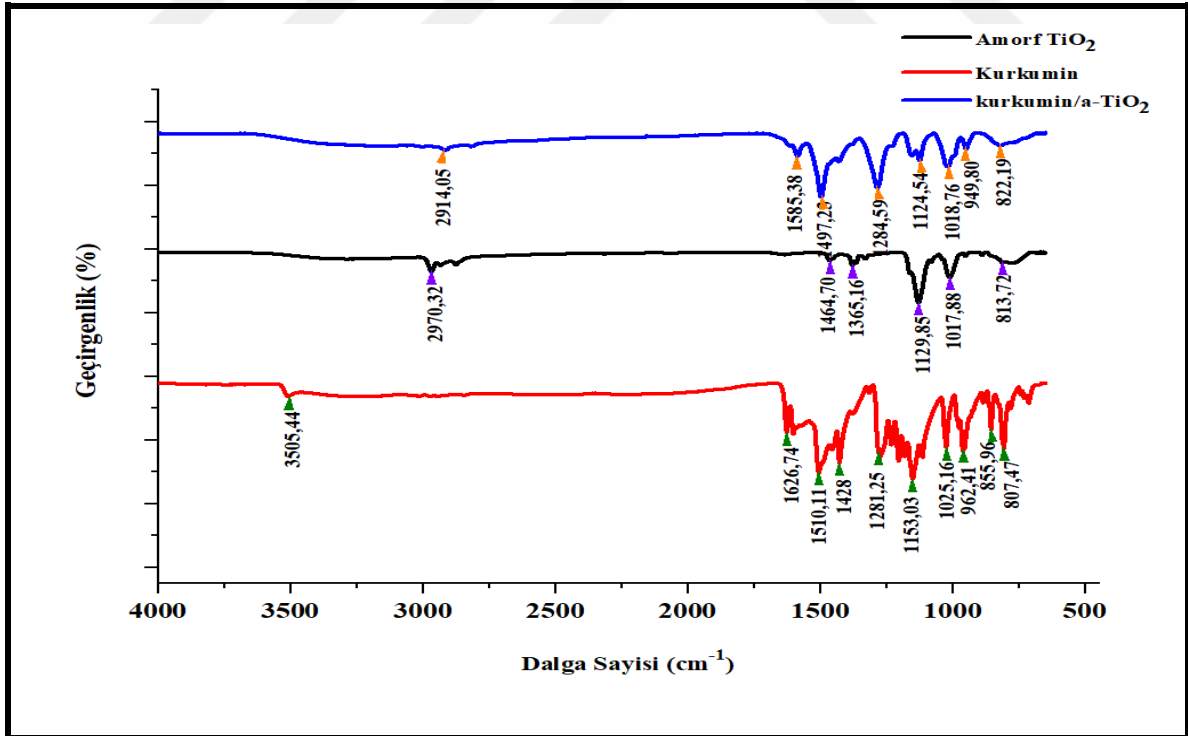


Şekil 4.1 : Sentezlenen materyallerin XRD toz kırınım desenleri.

Kurkuminin kristal yapısını doğrulayan 7-30° arasında 2θ kırınım açısına sahip birçok pik görülmektedir. Gözlenen XRD kırınım desenleri, C₂₁H₂₀O₆'yu kurkuminin referans modeliyle, ICDD PDF-4 2021 (ICDD Kart No. 00-066-1420) veritabanı kitaplığı kullanılarak incelenmiştir. 2θ=9.08°, 14.78°, 17.61°, 19.07°, 23.81°, 24.20°, 25.97°, 26.51, 26.62°, 27.14°, 27.32° ve 28.95° açılara karşılık gelen değerler sırasıyla (002), (010), (110), (-204), (013), (-214), (-115), (020), (-121), (-123), (-223)'dir. Kurkuminin XRD desenindeki piklere karşılık kristal büyüklüğü, *Debye Scherrer* eşitliği kullanılarak hesaplandı. Bu eşitliğe göre hesaplanan kurkuminin kristal büyüklüğü **267 nm**'dir. Bununla birlikte, kurkuminle modifiye edilmiş amorf-TiO₂'ye ait kırınım deseni incelendiğinde, belirgin piklerin olmadığı, amorf-TiO₂'ye benzer kırınım deseni olduğu görülmektedir. Bu da, kurkuminin amorf-TiO₂ üzerinde, kristalitenin kaybolduğunu ve sentez materyalinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir (Paranthaman R. ve diğ, 2021).

4.1.2 Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) analiz sonuçları

Kurkumin, amorf-TiO₂ ve kurkumin/a-TiO₂'nin FT-IR Spektrumları 4000-500 cm⁻¹ dalga boyunda ve 4,0 cm⁻¹ çözünürlükte karakterize edildi. Bu materyallerin spektrumları, Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2: Sentez materyallerin FT-IR spektrumları.

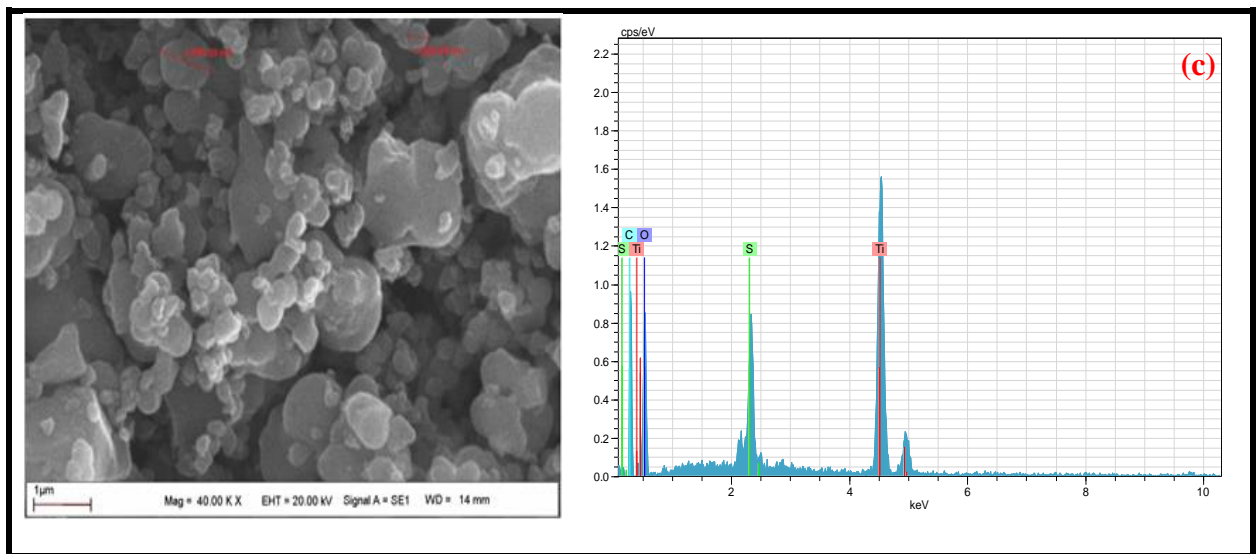
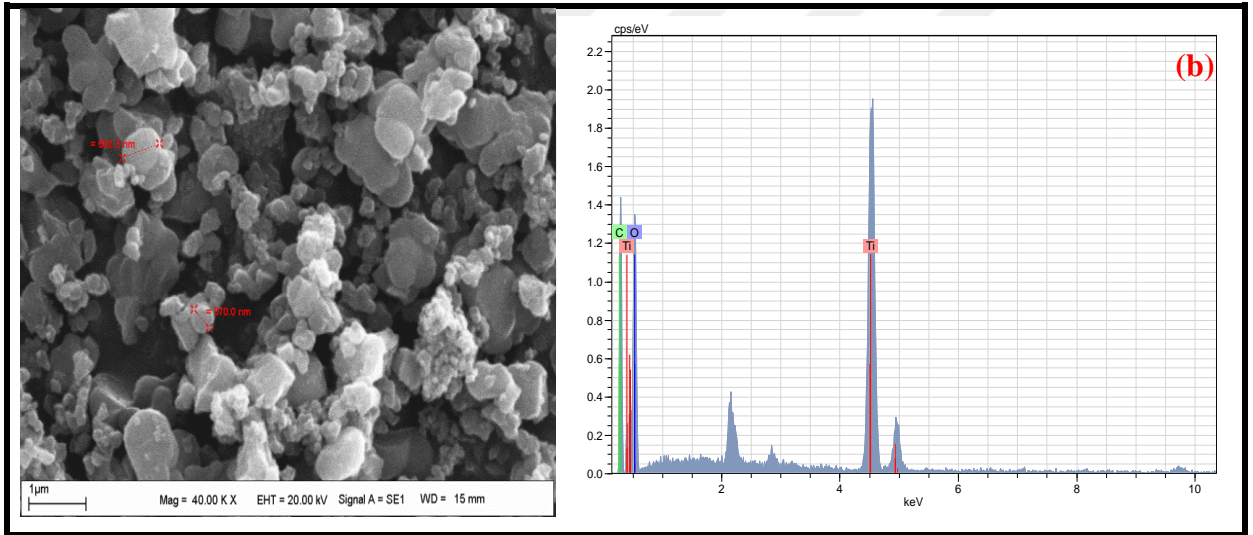
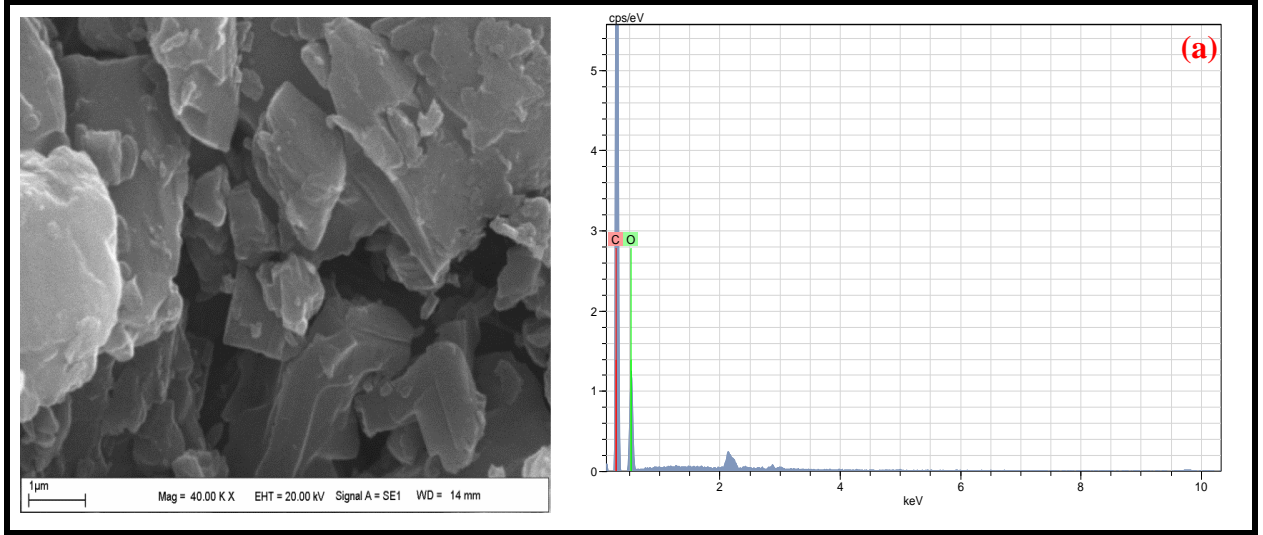
FT-IR spektroskopisiyle karakterize edilen kurkuminin sırasıyla verilen spektrumlarındaki dalga boyları incelendiğinde; 3505 cm^{-1} 'de OH gerilme, 1627 cm^{-1} 'de zincirdeki C=C ve C=O gerilme, 1510 cm^{-1} 'de C-C ve C-C=O düzlem içi eğilme, 1430 cm^{-1} 'de aromatik halkadaki C-C, C-H ve C-OH düzlem dışı eğilme, 1281 cm^{-1} 'de enol yapısındaki kurkuminde bulunan aromatik halkadaki C-CH ve C-OH düzlem içi eğilme ve gerilme, 963 cm^{-1} ve 856 cm^{-1} 'de ise aromatik halkadaki CH düzlem içi eğilme titreşimleri olduğu görülmektedir. Ayrıca karbonil bölgesi olan 1800-1650 cm^{-1} dalga boylarında pik görülmemektedir. Bu da kurkuminin keto-enol tautomerik yapıda olduğunu gösterir (Lin D. ve diğ, 2022).

Kurkuminle modifiye amorf TiO_2 'nin FT-IR spektrumları incelendiğinde, kurkumindeki 3505 cm^{-1} 'de bulunan OH gruplarının kaybolmuştur. Ayrıca 1153 cm^{-1} 'de kurkuminin enol yapısındaki C-OH ve CCH düzlem içi eğilme titreşimlerinden kaynaklı spektrum, kurk/a- TiO_2 partikülünde görülmemektedir. Stabil pH'da ve sıcaklıkta kalınmasına rağmen OH gruplarının ve enolik yapıdaki spektrumların kaybolması, kurkuminin a- TiO_2 ile OH grupları üzerinden koordinasyon bağına oluşturduğunu gösterir. 1585.38 cm^{-1} ve 1497.28 cm^{-1} 'deki dalga boylarında bulunan spektrumlar aromatik iskelet yapısından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber 1627 cm^{-1} 'den 1585 cm^{-1} 'ye, 856 cm^{-1} 'den 822.19 cm^{-1} 'ye kayma ve pik şiddetinin düşmesi, kurkumin/amorf- TiO_2 'nin amorf yapıda olduğunu ve kurkuminin amorf- TiO_2 ile modifiye olduğunu göstermektedir.

4.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve SEM-EDX analiz sonuçları

SEM ve SEM-EDX analizleri, 30 kV hızlandırma voltajında, 3 nm ayırma gücünde (sekonder electron) dedektör ve XVP modunda, 4.5 nm ayırma gücünde BSD (Back Scattering Dedector), 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip mikroskop ile gerçekleştirildi. Daha iyi görüntü elde edebilmek ve iletkenliği sağlamak için görüntüsü alınan materyal altın kaplama ile kaplandı.

Amorf yapıları TiO_2 ve kurkuminle modifiye amorf TiO_2 'nin, amorf yapılarından dolayı kristal büyüklüğü XRD ile belirlenemedi. Bu nedenle, Şekil 4.3'de verilen SEM-EDX görüntüleri ile kurkumin, amorf yapıları TiO_2 ve kurkuminle modifiye amorf TiO_2 'nin partikül boyutu bulunmaya çalışıldı. Kurkumin, amorf yapıları TiO_2 ve kurkuminle modifiye amorf TiO_2 'nin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.3, EDX sonuçları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3: Kurkumin' in (a), a-TiO₂'nin (b) ve kurkumin/a-TiO₂'ye ait (c) SEM ve EDX görüntüleri.

Çizelge 4. 1: Materyallerine ait EDX sonuçları.

Materyal	Element wt, %			
	Ti	O	C	S
Kurkumin	-	36.44	63.54	-
a-TiO₂	35.08	39.42	25.51	-
Kurkumin/a-TiO₂	35.18	27.55	29.48	7.80

Hem amorf yapıları TiO₂ hem de kurkumin katkılanmış amorf-TiO₂'nin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde her iki materyalde de kümelenme sonucu büyük partiküller meydana gelmiştir. Amorf yapıları TiO₂'nin partikül büyüklüğü 393.12 nm ile 698.52 nm aralığında olmasına karşın, kurkuminle modifiye amorf TiO₂'nin partikül büyüklüğü, 386.58 nm ile 895.39 nm arasında değişmektedir. Bu durumda kurkumin, amorf yapıları TiO₂'ye modifiye olmuş ve partikül boyutları artmıştır.

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi EDX analizinde kurkumindeki kütlece C oranının, kurkumin katkı amorf-TiO₂'ye göre fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca amorf yapıları TiO₂'e bulunan Ti oranı, kurkumin katkı amorf-TiO₂ materyalindeki ile yaklaşık aynı orandadır. Bu her iki durum, oda koşullarında kurkuminin amorf yapıları TiO₂'e modifiye olduğunu göstermektedir. Ancak kurkuminde S elementi görülmezken; kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂'de S elementi çıkmıştır. Bunun nedeni sentez aşamasında TiO₂'in DMSO'da disperse edildikten sonra kurkumin ile modifiye edilmesidir. Bu, modifikasyondan sonra DMSO'nun yapısında bulunan S'nin metanolla yıkama işlemiyle ortamdaki uzaklaştırılmadığını ve amorf yapıda kaldığını göstermektedir.

4.1.4 Sentezlenen materyallerin S_{BET} yüzey alanlarının belirlenmesi

Sentezlenen materyallerin, statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapılmıştır. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek, yüzey alanını m²/g veya cm²/g olarak vermektedir. Bu amaçla 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu sağlanmış, daha sonra BET ölçümleri için örneklerden 140 °C' de 2 saat boyunca geri salınan N₂ gazı ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2: Sentezlenen materyallerin ve ticari TiO₂'in (Degussa P25) gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları.

Materyal	Yüzey alanı m ² /g	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Gözenek boyutu, Å
a-TiO ₂	333.98	0.05678	28.06
Kurkumin/a-TiO ₂	336.90	0.1866	10.27
Degussa P25	54,500	0.2500	175.0000

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi amorf yapıdaki TiO₂'in yüzey alanı kristal yapılı ticari TiO₂ Degussa P25'den çok daha yüksektir. Adsorpsiyon ön çalışmalarında kristal yapılı TiO₂'in Pb²⁺ iyonlarını adsorpsiyonu da daha düşük çıkmıştır. Amorf yapılı TiO₂'in yüzey alanı yapıya kurkuminin modifiye edilmesiyle fazla değişmemiştir. Ancak kurkumin modifikasyonu ile gözenek hacmi artarken, gözenek boyutu azalmıştır.

4.1.5 Hidrodinamik çapın belirlenmesi

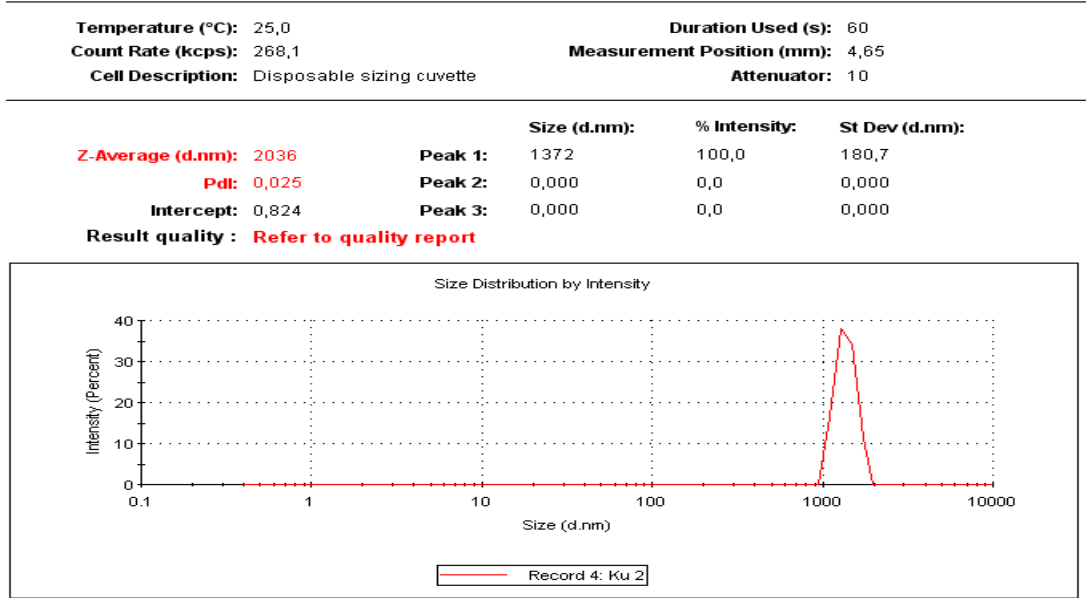
Sentezlenen materyallerin yüzey yükü ve hidrodinamik çaplarının ölçülmesi için bir Malvern Zetasizer cihazı kullanıldı. Bu amaçla;

- ✓ Kolloidal süspansiyonlardaki parçacıkların büyüklük dağılımları, dinamik ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) ile ölçülerek hidrodinamik çap olarak verilir. Ölçümler, %0.1 materyal içerecek şekilde 1x10⁻³ M KCl çözeltisi içerisinde solların hazırlanmasıyla yapıldı.
- ✓ Yüzey yükleri ise (zeta potansiyel) lazer doppler elektroforez (LDE) ile belirlendi.
- ✓ Bu amaçla 1x10⁻³M KCl içerisinde nano partiküllerin %0.1 solü hazırlandı ve pH'ye bağlı olarak zeta potansiyel ölçümleri alındı.

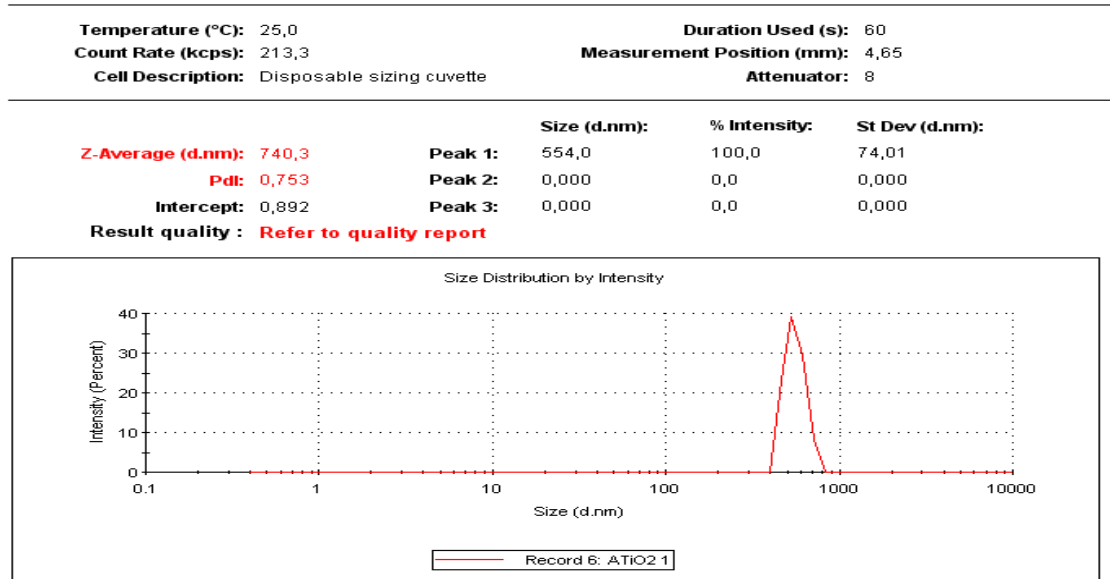
Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemi, partiküllerin hidrodinamik çapı ve süspansiyon stabilitesini değerlendirmek için güçlü bir tekniktir. Akışkan bir sıvıda yüzen veya askıda kalan partiküller, içinde bulunan çözücünün etkisiyle Brown hareketi yaparlar. Zeta Sizer cihazıyla, Brown hareketi yapan bu partiküllerin hızı, DLS (Dynammic Light Scattering) ile ölçülerek partikül boyutuyla ilişkilendirilir. DLS ile ölçülen çap bu partikülün sıvıdaki hareketini betimler. Buna, "**hidrodinamik çap**" denir. Bu değer *Stokes-Einstein* denklemi kullanılarak elde edilir. Parçacık boyutu arttıkça Brown hareketi azalırken, sıcaklık arttıkça Brown hareketi artar. Brown hareketinin hızı, difüzyon katsayısı ile tanımlanır. Bu difüzyon katsayısı sadece parçacıkların esas boyutuna bağlı değildir, aynı zamanda ortamdaki iyonların tipine ve konsantrasyonuna da bağlıdır. Ayrıca hidrodinamik çap, partikül etrafındaki elektriksel çift tabaka ile birlikte olduğundan,

parçacığın ölçülen boyutundan daha yüksek değere sahiptir (Berne B.J. ve Pecora R., 2000).

Partikül boyut dağılım grafikleri incelendiğinde kurkuminin amorf yapıya modifiye edilmesi sonucunda amorf TiO₂'in hidrodinamik çapının büyüdüğü görülmüştür (Şekil 4.4-Şekil 4.6).



Şekil 4.4: Kurkumin'e ait DLS partikül boyut dağılımı.

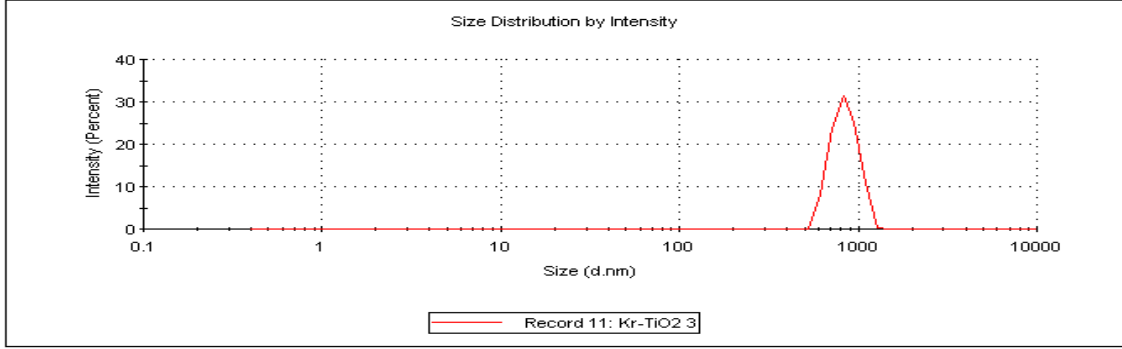


Şekil 4.5: Amorf-TiO₂'ye ait DLS partikül boyut dağılımı.

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 358,9	Measurement Position (mm): 4,65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 10

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 767,6	Peak 1: 846,1	100,0	141,5
Pdl: 0,378	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,774	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : Refer to quality report



Şekil 4.6: Kurkumin/a-TiO₂'ye ait DLS partikül boyut dağılımı.

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi a-TiO₂ 554 d.nm çapa sahipken kurkuminle modifiye edilince 846 d.nm'ye hidrodinamik çap yükselmiştir. Ayrıca dağılım monomodal olup homojen disperse oldukları görülmektedir.

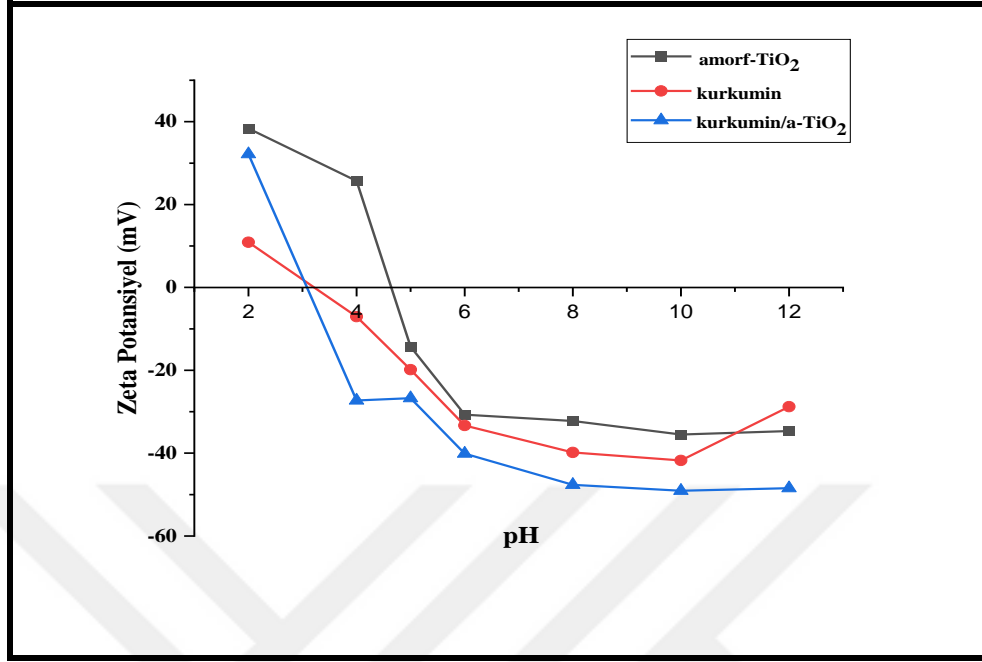
4.1.6 Zeta potansiyelinin belirlenmesi

Sulu sistemlerde, dağılan partüküllerin yüzeyinde yük değişimi meydana gelir. Özellikle heterojen sistemlerdeki partüküllerin yüzeyindeki yük değişimi, malzemenin fiziksel ve kimyasal davranışlarını önemli ölçüde değiştirir. Zeta potansiyel ölçümü, koloidal sistemlerdeki malzemelerin yüzeyindeki yükünü, kararlılığını ve davranışlarını belirlemek için kullanılır. Zeta potansiyel ölçümlerinde elde edilen değerler, sistemin kümeleşme ve pıhtılaşma eğilimini de belirtir. Zeta potansiyeli düşük değerlere sahip sistemlerde aglomerasyon, kümelenme eğilimleri yüksektir ve homojen dağılımlı değildirler. ± 30 mV' den büyük değerlere sahip sistemler daha kararludur (Bhattacharjee S., 2016).

Ayrıca zeta potansiyeli partüküllerin yüzey yükü hakkında da bilgi verdiği için adsorpsiyon mekanizmalarının (elektrostatik çekim, fiziksel sorpsiyon, kimyasal bağlanma vd.) açıklanması açısından da önemlidir.

Sentez materyallerin pH'ya bağlı yüzey yük değerlerini ve izoelektrik noktayı (ISEP) belirlemek amacıyla adsorbent, 10⁻³ M KCl çözeltisinde dağıldı ve ortamın pH

ayarlaması 0.1 M NaOH ve 0.1M HCl çözeltileriyle gerçekleştirildi. pH ve zeta potansiyel değerleri grafiğe geçirildi ve izoelektrik noktaları tespit edildi (Şekil 4.7 ve Çizelge 4.3).



Şekil 4.7: Sentezlenen materyallerin zeta potansiyelleri.

Şekil 4.7’den de görüldüğü gibi pH 4-5 aralığında a-TiO₂ +30 mV değerine yakın zeta potansiyeli gösterirken yapıya kurkuminin modifiye edilmesiyle bu pH aralığında yüzey -27 mV yüklenmiştir. Kurkumin modifikasyonu ile yüzey yükünün değişmesi a-TiO₂’nin yapısına kurkuminin girdiğini göstermektedir. Ayrıca bu değerlerin ±30 mV’ye yakın olması sulu ortamda kararlı dispersiyonların oluştuğunu göstermesi bakımından da önemlidir.

Çizelge 4.3: Sentezlenen materyallerinin izoelektrik noktaları.

Materyal	İzoelektrik nokta, pH _{ISEP}
a--TiO ₂	4.64
kurkumin	3.09
kurkumin/ a-TiO ₂	3.08

Çizelge 4.3’den görüldüğü gibi sentezlenen kurkumin/a-TiO₂’in, pH_{ISEP} değeri kurkumin ile benzer özellik göstermiştir. Amorf TiO₂ ile kurkuminin zeta potansiyelleri benzer davranışlar göstermektedir. Amorf-TiO₂’in kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında

maksimum adsorpsiyon pH:6 olarak görülürken, kurkumin/a-TiO₂' nin -26,8 mV'lik zeta potansiyel değerinde pH:5'de Pb²⁺ iyonları adsorbe olmuştur.

4.2. Sentezlenen Adsorbentlerle Sulu Ortamdan Pb²⁺ iyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Pb²⁺ iyonlarının optimum adsorpsiyon koşullarını belirlenmeden önce kurkumin/a-TiO₂, amorf yapılı TiO₂ (a-TiO₂), anataz kristal yapılı TiO₂ ve ticari Degussa P25, sulu model çözeltilerden Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için test edildi. Burada amaç verilen adsorbentlerden hangisiyle devam edileceğine karar vermektir. Çizelge 4.4'de sulu ortamda farklı derişimlerde bulunan Pb²⁺ iyonlarının farklı adsorbentlerle adsorpsiyon sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4: Sentezlenen adsorbentlerin Pb²⁺'nin adsorpsiyonu üzerine etkisi. (Pb²⁺ derişimi=400 mg/L; adsorbent miktarı %0.1a/h; pH:5; süre 30 dk; hacim:25 mL) (n=3 için X_{ort}±s).

Materyal	Adsorpsiyon, %	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg g ⁻¹
Amorf -TiO ₂	87.53±0.76	350±0.83
Anataz kristal-TiO ₂	84.16±1.03	336.4±1.14
Kurkumin/a-TiO₂	99.96±0.18	399.81±0.11
Degusa P25	84.91±0.82	333.35±0.62

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi sentezlenen kurkumin/a-TiO₂, a-TiO₂, anataz yapılı TiO₂ ve ticari degussa P25 adsorbentlerinden adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi en fazla kurkumin/a-TiO₂ olduğundan adsorpsiyon parametre çalışmalarına sentez kurkumin/a-TiO₂ ile devam edilmiştir.

4.2.1 Amorf yapılı TiO₂'ye modifiye edilen kurkumin miktarının belirlenmesi

Amorf yapılı TiO₂ üzerinde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonuyla, kurkuminle modifiye edilen amorf TiO₂ sentez materyali üzerinde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu karşılaştırmak amacıyla farklı oranlarda kurkuminin, amorf-TiO₂ üzerinde modifikasyonu sağlanarak sentez materyallerin adsorpsiyon kapasitesi ve Pb²⁺ giderim % oranları karşılaştırılmıştır. Kurkuminde bulunan diketon gruplarıyla metal iyonlarının şelasyon yapabilme durumu göz önünde bulundurulduğunda kurkuminle modifiye a-TiO₂ sentez materyalinin adsorpsiyon performansının amorf-TiO₂'ye göre artması beklenmektedir. Bu durum optimum koşullarda incelenerek Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge 4.5'de kurkuminle a-TiO₂ modifikasyon mol oranları incelendiğinde en uygun kurkumin/a-TiO₂

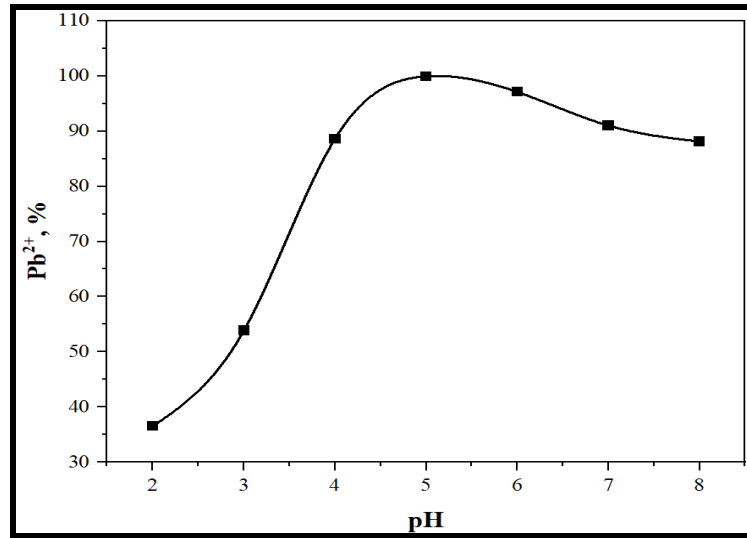
(n/n)*100; 10.84 kütlelerin mole çevrildiği modifiye oranı belirlenerek bu sentez materyali ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

Çizelge 4.5: Pb²⁺ adsorpsiyonu üzerine a-TiO₂'ye modifiye edilen kurkumin miktarının etkisi. (adsorbent miktarı; %0,1 a/h, adsorpsiyon süresi 30 dk ve kirlilik hacmi 25 mL Pb²⁺ derişimi:400 mg L⁻¹) (n=3 için X_{ort}±s).

kurkumin/a-TiO ₂ oranı (n/n)*100	Adsorpsiyon,%	Adsorpsiyon kapasitesi, mg g ⁻¹
2.71	87.51±0.52	350.4±1.14
5.4	89.90±0.47	359.6±0.87
10.84	99.81±0.34	399.2±0.03
21.68	92.67±0.94	370.62±1.94

4.2.2 Ortam pH'nın etkisi

Adsorpsiyon parametrelerinde en önemli değişken sulu çözeltinin pH'sıdır. Farklı pH değerlerinde analitin iyonik dengeleri değişirken, adsorbent materyalin de yüzey yükü değişmektedir. Pb²⁺ iyonları pH:6'ya kadar hidroliz olmaktadır. Nötr ve alkali ortamda kompleksleşmeye başlar. Bu kompleksler, PbOH⁻, Pb₃(OH)₄²⁺ ve Pb(OH)₃⁻ hidroksitli komplekslerdir. Kurşun, pH≤6 aralığında Pb²⁺, pH 8-12 aralığında Pb(OH)₂ şeklinde çökelti oluşturur. Yüksek alkali ortamda ise Pb(OH)₃⁻ kompleksi görülmektedir. Ayrıca kurkumin asidik ortamda enol, alkali ortamda ise keto tautomerizmi göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon çalışmasında en önemli öncelik pH olarak belirlendi (Kaur ve diğ., 2018; Duan ve diğ, 2015). Asidik ortam pH:2'den pH:8'e kadar çalışma sonuçları Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.8'de verildi.



Şekil 4.8: Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.

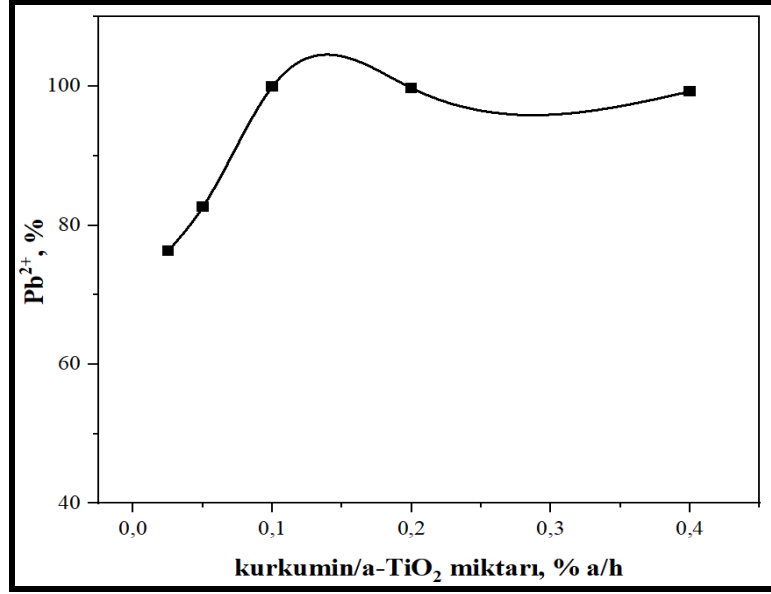
Çizelge 4. 6: kurkumin/a-TiO₂ ile Pb²⁺ iyonunun adsorpsiyonuna pH etkisi. (adsorbent miktarı; %0,1 a/h, adsorpsiyon süresi 30 dk ve kirlilik hacmi 25 mL Pb²⁺ derişimi:400 mg L⁻¹) (n=3 için X_{ort±s}).

pH	Adsorpsiyon, %	Kapasite (q _e) mg g ⁻¹
2	36.53	146.12
3	53.87	215.48
4	88.64	354.56
5	99.96±0.18	399.81±0.11
6	97.12	388.48
7	91.03	364.12
8	88.12	352.48

Kurkumin/a-TiO₂ adsorbentinin suda disperse edilerek hazırlandığı sol karışımın ayarlama yapılmadan belirlendiği pH değeri 4.2'dir. Pb²⁺ iyonlarının olduğu sulu çözeltinin pH değeri ise 1.24 olarak ölçüldü. Bu durumda pH:2'den pH:8'e kadar adsorpsiyon çalışması yapıldı. Daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamasının nedeni alkali ortamda Pb²⁺ iyonlarının Pb(OH)₂ şeklinde çökebilmesidir. Bu nedenle pH:8 üst çalışma sınırı olarak belirlendi. Adsorpsiyon çalışmasında en yüksek giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi pH:5 olarak belirlendiğinden bu pH değerinden adsorpsiyon çalışması sürdürüldü.

4.2.3 Adsorbent miktarının belirlenmesi

En uygun adsorbent miktarını belirlemek amacıyla % 0.025 ile %0.4 a/h oranında adsorbent miktarları Pb²⁺ iyonlarını uzaklaştırmak için kullanıldı. Farklı oranlardaki adsorbent miktarlarının optimum koşullardaki Pb²⁺ giderim yüzde verimi ve adsorpsiyon kapasitesi Şekil 4.9 ve Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.9'da; %0.025 a/h'lik adsorbent miktarında, adsorpsiyon kapasitesinin 1220.96 mg g⁻¹, a kadar yükseldiği görülmektedir. Fakat Pb²⁺ giderim yüzdesi, %99.96 verimle elde edildiği %0.1 a/h ile adsorpsiyon kapasitesi 399.81 mg g⁻¹,a kadar düşmüştür. Bununla birlikte en iyi adsorpsiyon verimi %0.1 a/h oranında belirlendiğinden bu oranda çalışmaya devam edildi.



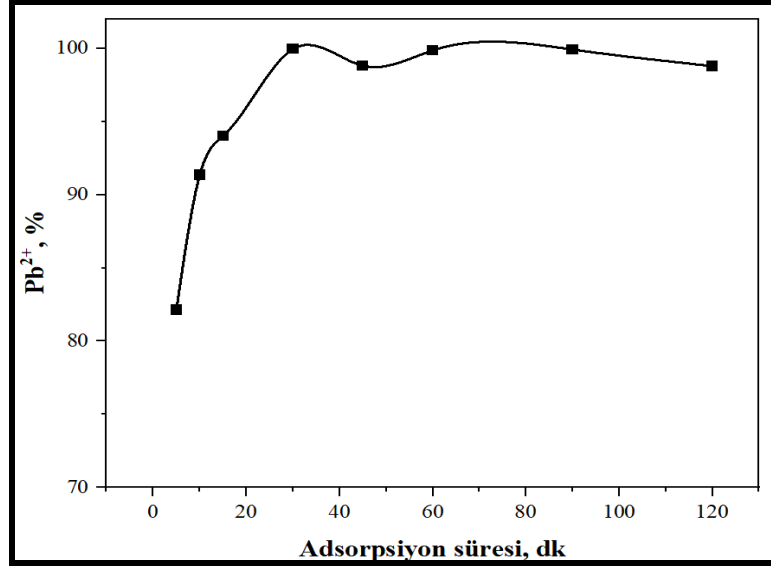
Şekil 4.9: Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine kurkumin/a-TiO₂ miktarının etkisi.

Çizelge 4.7: Farklı oranlarda disperse edilen kurkumin/a-TiO₂ miktarının sulu ortamda Pb²⁺ iyon giderimine etkisi. (pH:5, adsorpsiyon süresi 30 dk, kirlilik hacmi 25 mL, Pb²⁺ derişimi:400 mg/L) (n=3 için X_{ort}±s).

Adsorbent miktarı, % a/h	Adsorpsiyon, %	Kapasite (q _e) mg g ⁻¹
0.025	76.31	1220.96
0.05	82.63	690.48
0.1	99.96±0.18	399.81±0.11
0.2	99.72	199.56
0.4	99.24	99.24

4.2.4 Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyona sürenin etkisi denge izotermi ve adsorbent performansı açısından önemli parametrelerden biridir. Kurkuminle modifiye edilen amorf TiO₂ adsorbentinin performansını belirlemek amacıyla belirlenen koşullarda 120 dakikaya kadar adsorpsiyon süresi çalışıldı. Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ adsorbenti üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi Pb²⁺ % giderim verimi Şekil 4.10 ve Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyonunda sürenin etkisi.

Çizelge 4.8: Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyonunda sürenin etkisi. (pH:5, adsorbent miktarı: %0,1 (a/h), kirlilik hacmi 25 mL, Pb²⁺ derişimi:400 mg/L) (n=3 için $X_{ort\pm S}$).

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon ,%	Kapasite (q _t) mg g ⁻¹
5	82.13	328.52
10	91.36	365.44
15	94.01	376.04
30	99.96±0.18	399.81±0.11
45	98.82	395.28
60	99.87	399.47
90	99.93	399.72
120	98.79	395.16

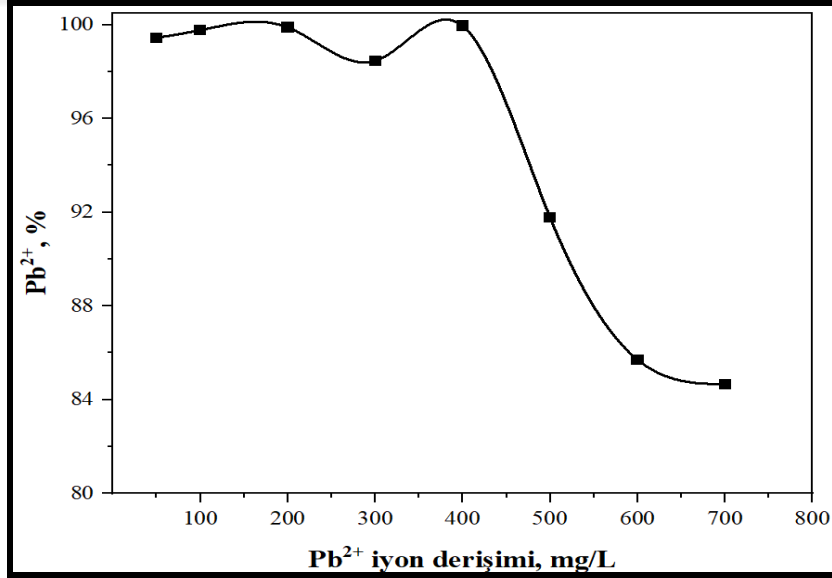
Çizelge 4.8’de belirtildiği gibi kurkumin/a-TiO₂ üzerinde süreye bağlı Pb²⁺ iyonlarının giderimi kısa süre içinde yüksek verimle gerçekleşmiştir. İlk anlarında adsorpsiyon hızı yüksektir. Bu nedenle ilk 10 dakika içerisinde Pb²⁺ iyonlarının giderimi %90’lara varmıştır. Fakat zamanla fonksiyonel grupların azalması ve amorf yapıya Pb²⁺ iyonlarının hızlıca bağlanması sonucu adsorpsiyon dengesi oluşmuştur. Adsorpsiyon oranı 30. dakikada en yüksek verime ulaşmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon süre çalışması, 30 dakika olarak belirlendi. Sonraki çalışmalar bu süreye göre çalışıldı.

4.2.5 Adsorpsiyon çalışmasına başlangıç Pb^{2+} derişiminin etkisi

Adsorpsiyon çalışmasında başlangıç derişimi, analitin adsorbente bağlanma mekanizmasını etkileyen ve adsorbentin adsorpsiyon denge performansını da belirleyen önemli değişkendir. Bu nedenle Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a- TiO_2 üzerinde etkisini araştırmak amacıyla 50-700 $mg L^{-1}$ derişimler içeren sulu ortamdaki adsorpsiyon çalışması yapılarak adsorpsiyon % oranları Çizelge 4.9, Şekil 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.9: Farklı derişimlerdeki Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a- TiO_2 üzerine etkisi. (pH:5, adsorbent miktarı: %0,1 (a/h), adsorpsiyon süresi 30 dk ve kirlilik hacmi 25 mL Pb^{2+})(n=3 için $X_{ort\pm S}$).

Derişim Pb^{2+} $mg L^{-1}$	Adsorpsiyon, %	Kapasite (q_e) $mg g^{-1}$
50	99.45	49.72
100	99.78	99.77
200	99.89	199.78
300	98.47	295.40
400	99.96±0.18	399.81±0.11
500	91.76	458.78
600	85.70	514.19
700	84.66	592.62



Şekil 4.11: Farklı Pb^{2+} iyon derişimlerinin Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisi.

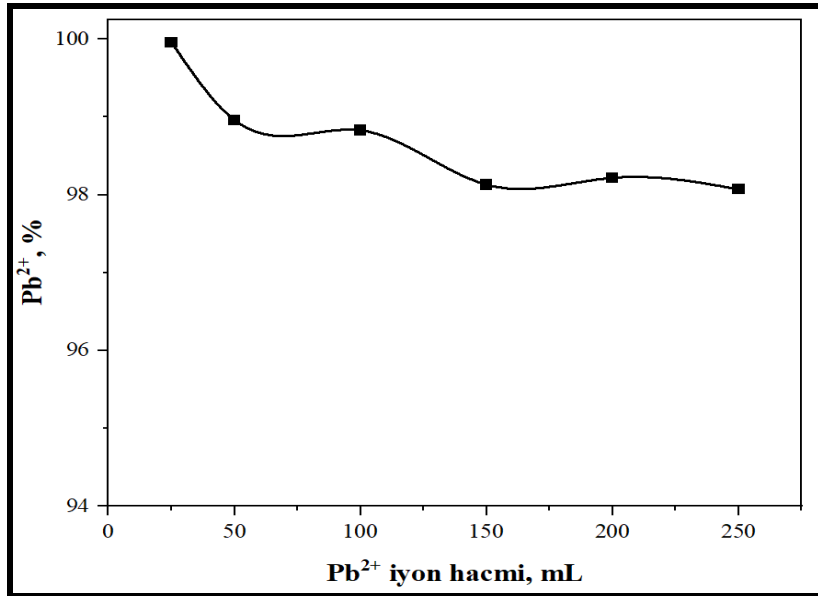
Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11’de belirlenen değerlere göre derişim arttıkça adsorpsiyon kapasitesi nispeten artarken Pb^{2+} iyon adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Başlangıç derişimi 600 mg/L’den sonra adsorpsiyon dengesi oluşmuştur. Bu verilerden yola çıkarak sulu ortamdaki Pb^{2+} iyon başlangıç derişimi 400 mg/L olarak belirlendi.

4.2.6 Adsorpsiyona kirlilik hacminin etkisi

Kurkumin/a-TiO₂ üzerine Pb^{2+} iyonları adsorpsiyon çalışmasında 25-200 mL arasındaki Pb^{2+} kirlilik hacimleri çalışılarak Pb^{2+} giderim yüzdeleri Çizelge 4.10 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.10: kurkumin/a-TiO₂ üzerine sulu ortamda farklı kirlilik hacimlerinde Pb^{2+} iyon adsorpsiyon değerleri. (pH:5,adsorbent miktarı: %0,1 (a/h), adsorpsiyon süresi 30 dk ve kirlilik derişimi 400 mg/L Pb^{2+}) (n=3 için $X_{ort\pm s}$).

Pb²⁺ hacim, mL	Adsorpsiyon ,%	Kapasite (q_e) mg g⁻¹
25	99.96	399.81
50	98.96	791.68
100	98.83	1581.28
150	98.13	2355.12
200	98.22±0.81	3143.04±0.11
250	98.07	3140.72



Şekil 4.12: Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyonunda Pb^{2+} kirlilik hacminin etkisi.

Çizelge 4.8’de görüldüğü üzere kirlilik hacminin artışı Pb^{2+} giderim verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Bu durum sentez materyalinin adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde yüksek olduğunu göstermektedir. Verilerden yola çıkarak desorpsiyon çalışması da 25 mL’lik Pb^{2+} kirlilik hacmiyle sürdürüldü. Adsorpsiyon koşullarının belirlenen parametreleri optimize edildi. Bu parametreler Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11: kurkumin/a-TiO₂ ile Pb^{2+} ’nin adsorpsiyonundaki optimum koşullar.

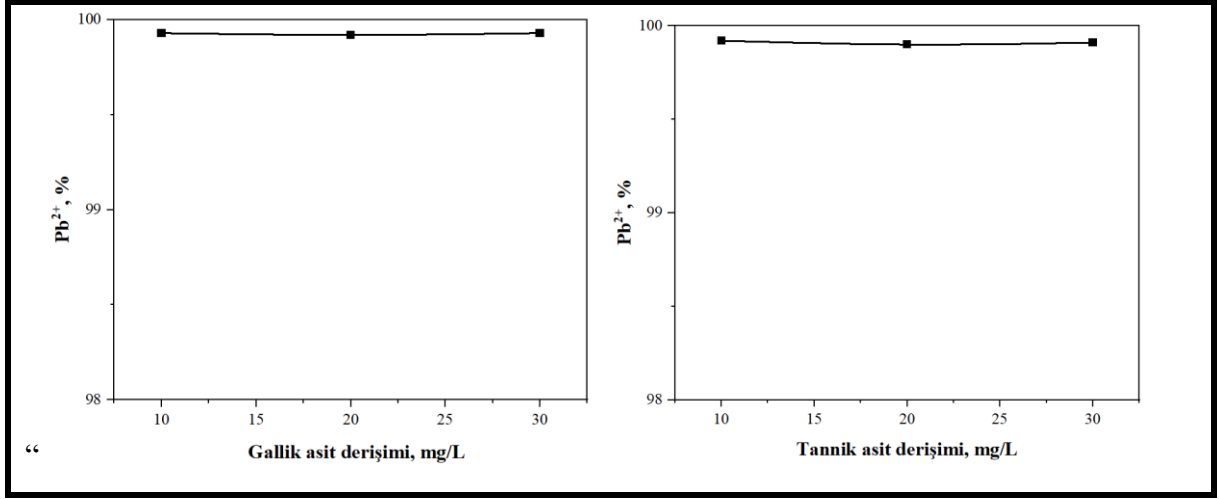
Adsorpsiyon parametreleri	Çalışma aralığı	Optimum koşullar
Adsorbent miktarı, % a/h	0.25-0.5	0.1
pH	2-8	5
Adsorpsiyon süresi, dk	5-120	30
Kirlilik derişimi, mg/L	25-700	400
Kirlilik hacmi, mL	25-250	200

4.2.7 Sulu ortamdaki Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonuna organik matriks etkisi

Gerçek örneklerde kirlilik içeren analit dışında organik veya anorganik matriks bileşenleride bulunabilir. Bu nedenle sentezlenen kurkumin/a-TiO₂ materyalinin adsorpsiyon performansının belirlenebilmesi için optimum adsorpsiyon koşullarında organik matriks içeren Pb^{2+} iyonlarının giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Pb^{2+} iyon içeren sulu çözeltideki Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda farklı derişimlerde organik matriks bileşeni olarak tannik asit ve gallik asit seçildi. Eklenen organik matriks bileşenlerinin optimum koşullardaki Pb^{2+} iyon adsorpsiyon yüzdeleri ve kapasiteleri Çizelge 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12: Optimal adsorpsiyon koşullarında farklı derişimlerde eklenen organik matriks bileşenlerinin etkisi. (pH:5, adsorbent miktarı: %0.1 (a/h), adsorpsiyon süresi 30 dk, kirlilik hacmi:25 mL ve kirlilik derişimi 400 mg/L Pb^{2+}) (n=3 için $X_{ort\pm s}$).

Eklenen organik matriks bileşeni	Adsorpsiyon, % Pb^{2+}	Kapasite, mg g ⁻¹
Gallik asit 10 (mg/L)	99.93±1.13	399.74±0.67
Gallik asit 20 (mg/L)	99.92±0.83	399.73±0.71
Gallik asit 30 (mg/L)	99.93±0.79	399.72±0.98
Tannik asit 10 (mg/L)	99.92±1.02	399.71±0.14
Tannik asit 20 (mg/L)	99.90±1.68	399.68±0.12
Tannik asit 30 (mg/L)	99.91±0.95	399.70±0.21



Şekil 4.13: Farklı derişimlerde gallik asit ve tannik asitin adsorpsiyona etkisi.

Büyük molekül yapısına sahip olmalarına karşın optimum koşullarda farklı derişimlerde eklenen gallik asit ve tannik asitin sentezlenen kurkumin/a-TiO₂ üzerinde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon verimini ve kapasitesini değiştirmediği görülmektedir. Organik matriks içermeyen ortamda Pb²⁺ iyon giderim oranı %99.96 iken, gallik asit veya tannik asit içeren ortamda ise anlamlı değişme olmamıştır.

4.2.8 Tuz iyonlarının etkisi

Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan katyonik türler (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) ile anyonik türlerin (PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻), Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla optimum adsorpsiyon koşullarında ortama ayrıca inorganik iyonlar eklenerek (Çizelge 4.13) Pb²⁺'nin adsorpsiyon oranındaki değişimler izlendi (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.13: Adsorpsiyon üzerine inorganik türlerin etkisi için ortama eklenen katyonlar, anyonlar ve derişimleri.

Katyonlar	Derişim, mg L ⁻¹	Anyonlar	Derişim, mg L ⁻¹
Na ⁺	30.00	SO ₄ ²⁻	24.00
Mg ²⁺	10.00	PO ₄ ³⁻	13.77
Ca ²⁺	20.00	Cl ⁻	47.36
		CO ₃ ²⁻	26.08

Çizelge 4.14: Pb²⁺'nin, kurkumin/a-TiO₂ ile adsorpsiyonu üzerine inorganik matriksin etkisi. (400 mg L⁻¹, 200 mL Pb²⁺, pH:5, adsorbent miktarı: %0.1 a/h, süre:30 dk) (n=3 için X_{ort}±s).

Adsorpsiyon ortamı	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg g ⁻¹
İnorganik matriks yok Pb ²⁺	98.22±1.16	3143.04±12.29
İnorganik matriks var, Pb ²⁺	90.16±1.08	3021.00±11.71

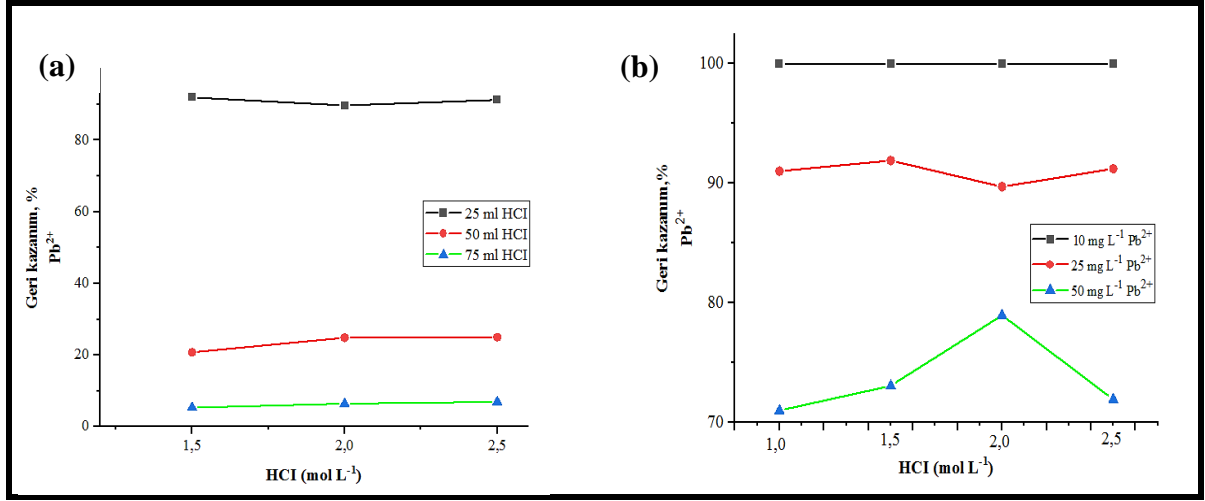
Çizelge 4.14'den de görüldüğü gibi ortamın iyon şiddetine bağlı olarak adsorpsiyon oranı, %8.2; adsorpsiyon kapasitesi ise yaklaşık %4 düşmektedir.

4.3 Kurkumin/amorf-TiO₂ Üzerinden Adsorplanmış Pb²⁺ İyonlarının Desorpsiyonu

Kurkumin/a-TiO₂ üzerinden Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyonu için öncelikle uygun çözelti ve daha sonra uygun çözelti derişimi belirlendi. Elüsyon için HCl asit çözeltisinden 1-2,5 mol/L derişim aralığında alınarak farklı Pb²⁺ iyon derişimleri ve çözelti hacimlerindeki geri kazanım yüzdeleri belirlendi. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi 120 dakika ve 25 mL desorpsiyon çözeltisi, 200 rpm'de statik karıştırma olarak belirlendi. Farklı derişimlerde adsorplanmış Pb²⁺ iyonlarının ve elüsyon çözeltilerinin desorpsiyon sonuçları Çizelge 4.15 ve Şekil 4.14'de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.15: Farklı derişim ve hacimlerdeki elüsyon çözeltisiyle Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyon oranları. (n=3 için Xort±s).

Elüsyon Çözeltisi, HCl		Derişim, Pb ²⁺ mg L ⁻¹	Pb ²⁺ iyonlarının geri kazanımı, %
Derişim mol L ⁻¹	Hacim mL		
1.0	25	10	99.98
1.5			99.99
2.0			100
2.5			100
1.0	25	25	91.02
1.5			92.90±0.77
2.0			89.71
2.5			91.22
1.0	25	50	71.02
1.5			73.09
2.0			78.98
2.5			71.95
1.0	50	25	19.73
1.5			20.81
2.0			24.89
2.5			25.02
1.5	100	25	5.38
2.0			6.44
2.5			6.95



Şekil 4.14: Farklı derişim (a) ve hacimlerdeki (b), çözelti ortamında ve Pb²⁺ iyonlarını kurkumin/a-TiO₂ üzerinden desorpsiyonu. (desorpsiyon süresi 120 dakika).

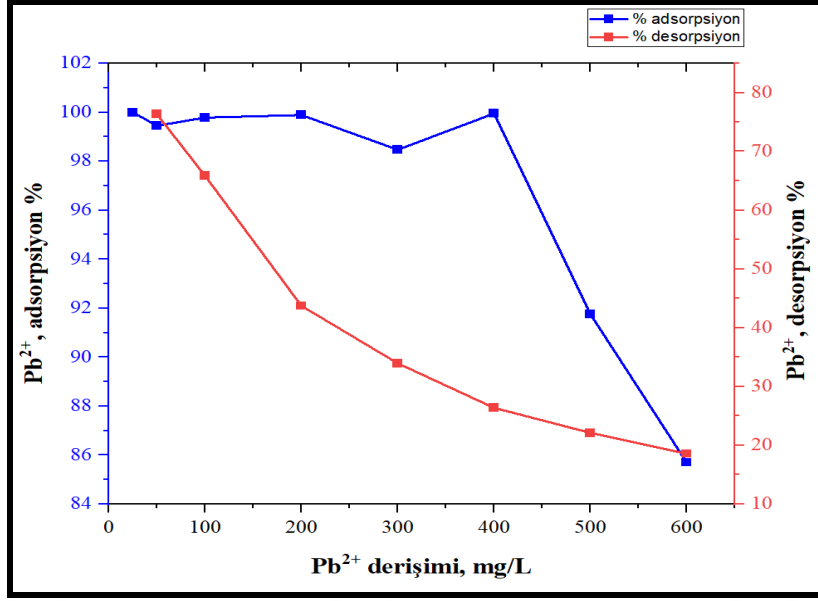
Desorpsiyon çalışması için asidik elüentlerden HCl seçildi. HNO₃ asidik elüenti a-TiO₂'ye bağlı organik yapıları kurkuminin metabolitlerine dönüşebilmesi ve yapısının bozulabilmesi ihtimaliyle saf dışı bırakıldı. Alkali elüentler ise yüksek pH'de Pb²⁺ iyonlarıyla kompleks oluşturması olasılığından dolayı kullanılmadı. Desorpsiyon çalışmalarıyla ilgili elüent seçimi ve desorpsiyon oranları literatürdeki çalışmalarla uyum göstermektedir (Zhu X. ve diğ., 2007; Naushad M. ve diğ., 2015).

4.3.1 Farklı derişimlerde adsorplanmış Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyonu

Adsorpsiyon desorpsiyon verimini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde alınan Pb²⁺ iyonlarının optimum adsorpsiyon koşullardaki etkisi araştırıldı. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.2.1'deki sonuçlara göre derişim arttıkça desorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Bu nedenle daha düşük Pb²⁺ iyonlarının adsorplanan geri kazanım yüzdeleri araştırıldı. Bu çalışma sonuçları Çizelge 4.16 ve Şekil 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.16: Farklı derişimlerde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzdeleri. (%0.1 a/h adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi:30 dk, elüsyon derişimi:1,5 M 25 mL HCl ve desorpsiyon süresi: 120 dk) (n=3 için Xort±s).

Derişim, Pb ²⁺ mg L ⁻¹	Adsorpsiyon, % Pb ²⁺	Geri kazanım, %
25	100	92.90±0.77
50	99.45	76.32
100	99.78	65.86
200	99.89	43.73
300	98.47	33.94
400	99.95	26.36
500	91.76	22.10
600	85.70	18.57



Şekil 4.15: Farklı derişimlerde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyonu.

Yüksek Pb²⁺ iyon derişimlerinde desorpsiyon yüzde verimi düşüğünden dolayı Pb²⁺ iyon derişimleri 10-50 mg L⁻¹ arasında sınırlandırıldı. Çizelge 4.14'de anlaşıldığı üzere optimum adsorpsiyon ve desorpsiyon verimi 1,5 M ve 25 mL HCl elüsyon çözeltisiyle, 25 mg/L Pb²⁺ iyon derişiminin olduğu koşullardır (Şekil 4.14). Bundan sonraki analitik amaçlı Pb²⁺ için desorpsiyon ve kolonun tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına 1,5M HCl çözeltisi ile devam edildi.

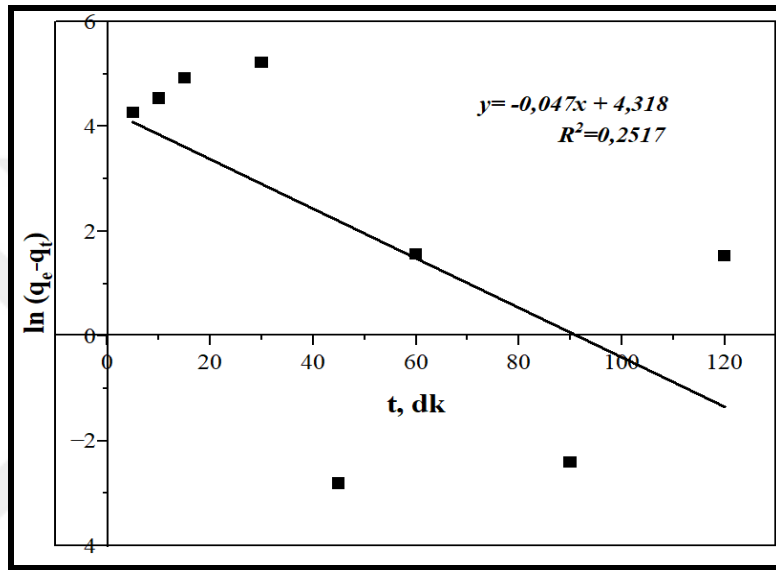
4.4 Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Nanopartiküllerin adsorpsiyon kapasiteleri, kirleticiler ve adsorbent arasındaki reaksiyonlardan veya nanopartikülün yapısından kaynaklanabilir. Bu durum zayıf Van der Waals etkileşimleri veya hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim ve π - π istifleme etkileşimi gibi güçlü bağlardan oluşabilir. Bu nedenle, sayısal (kinetik) modeller olan **Sözde birinci dereceden (PFO)** ve **sözde ikinci dereceden (PSO)** modeller, gelişmiş nano malzemelerde ağır metallerin adsorpsiyon modellemesinde, adsorpsiyon prosesinin optimizasyonunu açıklamak ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılma mekanizmasını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhou J. ve diğ, 2016; Maitlo H.A ve diğ, 2019).

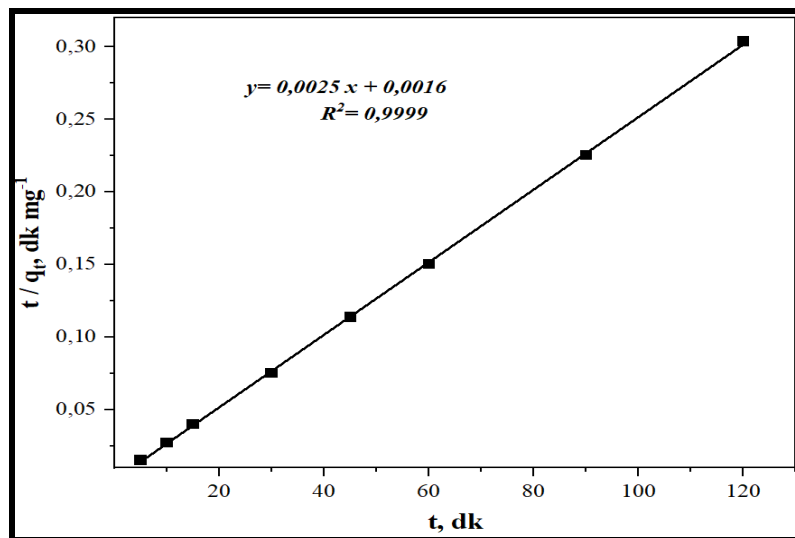
Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyon kinetiği sözde birinci derece (Eşitlik 2.5), sözde ikinci derece (Eşitlik 2.6) denklemleri kullanılarak hesaplandı. Bulgular Çizelge 4.17'de ve Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17: Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyon hız kinetiği değerleri. (Adsorbent miktarı: %0.1 a/h, ortam pH:5; 25 mL, 400 mg/L Pb²⁺, adsorpsiyon süresi: 5-10-20-30-45-60-90-120 dk).

Sözde birinci derece	Hesaplanan q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (dk ⁻¹)	R ²
	2.6164	0.000068	0.25136
Sözde ikinci derece	Hesaplanan q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (mg g ⁻¹ dk ⁻¹)	R ²
	396.82	4.8342	0,9998



Şekil 4.16: Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine sözde birinci dereceden adsorpsiyon hız kinetiği. (Adsorbent miktarı: %0.1 a/h, ortam pH:5; 25 mL, 400 mg/L Pb²⁺, adsorpsiyon süresi: 5-10-20-30-45-60-90-120 dk).

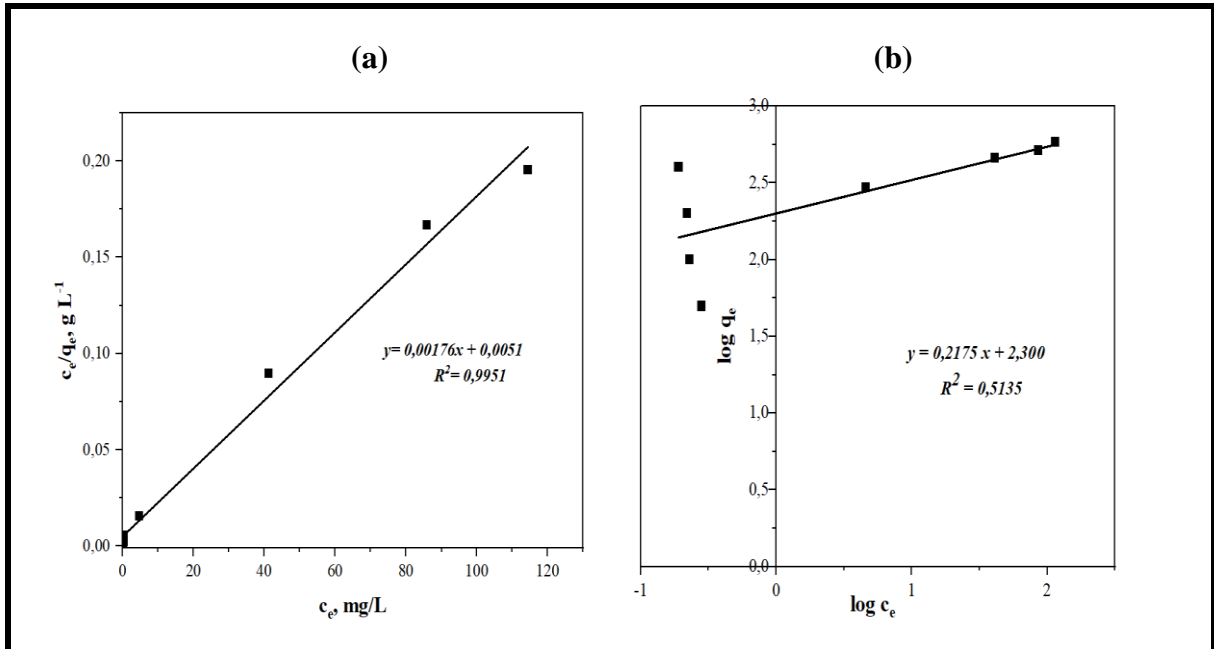


Şekil 4.17: Pb²⁺ iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hız kinetiği. (Adsorbent miktarı: %0.1 a/h, ortam pH:5; 25 mL, 400 mg/L Pb²⁺, adsorpsiyon süresi: 5-10-20-30-45-60-90-120 dk).

Çizelge 4.17’de ve Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilen değerler 0-120 dk adsorpsiyon süresi ve başlangıç derişimi (c_0) 400 mg L^{-1} Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerindeki adsorpsiyon kinetiği üzerinden oluşturuldu. Hız kinetikleri incelendiğinde Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonu sözde ikinci dereceden hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Sözde ikinci dereceden hız kinetiğine göre hesaplanan q_e (mg g^{-1}) **396,82** değeri deneysel olarak belirlenen $399,81 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ adsorpsiyon kapasitesine oldukça yakındır.

4.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, belli bir sıcaklıkta adsorplanan analit derişimiyle çözeltide kalan analit derişimlerinin oluşturduğu denge denklemleriyle hesaplanır. Ayrıca adsorbentin kullanım ömrünü, en uygun adsorbent seçimini ve adsorpsiyon kapasitesini de belirler. Kurkumin/a-TiO₂ üzerine oda koşullarında Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için optimum koşullarda $50\text{-}700 \text{ mg/L}$ Pb^{2+} iyon derişimlerinin adsorpsiyon izoterm değeri Langmuir ve Freundlich izotermlerine göre doğrusal grafiğe geçirildi. Bu hesaplamalar (Eşitlik 2.3) ve (Eşitlik 2.4) göre yapıldı. Doğrusal grafiğe göre belirlenen sabitler ve izoterm grafiklerine göre hesaplanan adsorpsiyon kapsiteleri Çizelge 4.18’de verildi. Ayrıca doğrusal adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: Pb^{2+} ‘nın kurkumin/a-TiO₂ ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir (a) ve Freundlich (b) izoterm grafikleri. ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de pH:5, adsorbent miktarı: %0.1 (a/h), adsorpsiyon süresi 30 dk, kirlilik hacmi:25 ml Pb^{2+} başlangıç derişimleri: $50\text{-}700 \text{ mg/L}$).

Çizelge 4.18: Pb²⁺ 'nın kurkumin/a-TiO₂ ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir ve Freundlich izoterm doğrusal grafikleri üzerinden hesaplanan değerler. (25 °C' de pH:5, adsorbent miktarı: %0.1 (a/h), adsorpsiyon süresi 30 dk, kirlilik hacmi:25 ml Pb²⁺ başlangıç derişimleri 50-100-200-300-400-500-600-700 mg/L)

Langmuir	q _m (mg g ⁻¹)	K _L	R ²
	564.97	0.3484	0.9951
Freundlich	K _f (mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{1/n}	n _f	R ²
	199.75	4.5871	0.5135

Langmuir adsorpsiyon modeli, tüm adsorpsiyon bölgelerinin tek katmanlı, aynı derecede aktif bölgelere ve homojen enerjiye sahip olduğu, ayrıca adsorbe edilen moleküllerin aralarında etkileşim olmadığı varsayımına dayanır Langmuir doğrusal izoterm eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4.7)$$

q_e: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), q_m ise teorik olarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg g⁻¹). Langmuir doğrusal izotermi c_e'ye karşılık ce/qe değerleri grafiğe geçirildi. Grafikteki eğimle, Langmuir izoterm sabiti (K_L) ve 1/eğim (1/n) ile maksimum Langmuir adsorpsiyon miktarı (q_{max}) hesaplandı.

Freundlich adsorpsiyon modeli ise, ara yüzeyin, adsorpsiyon alanlarının ve enerjinin heterojen olduğu varsayımından yola çıkarak çok tabakalı adsorpsiyon denklemlerinin belirlendiği izotermidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki denklemlerle belirtilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.8)$$

q_e: Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹), K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesinin ve yoğunluğun belirtildiği Freundlich sabitleridir. n = 1 ise doğrusal, n < 1 olduğunda fiziksel ve n > 1 'de kimyasal prosesler düşünülmektedir (Araújo S. T. 2017; Gündüz ve Bayrak, 2017).

Freundlich adsorpsiyon doğrusal izoterminde K_f ve n değerlerini bulabilmek için logc_e'ye karşılık logq_e doğrusal grafiği oluşturdu. 1/n değeri grafiğin eğimi, logK_f değerinin eşit olduğu 1/n değeriyle de K_f değeri hesaplandı.

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi optimum koşullarda kurkumin/a-TiO₂ üzerinde, 50-700 mg/L Pb²⁺ iyon derişimlerinde çizilen Langmuir ve Freundlich doğrusal adsorpsiyon izotermine göre, adsorpsiyon çalışmasının izotermi, Langmuir izotermiyle uyumludur

($R^2 > 0,99$). Langmuir izotermine göre hesaplanan $q_{\max} = 564.97 \text{ mg g}^{-1}$ değeri kurkumin/a-TiO₂ adsorbenti üzerinde Pb²⁺ adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca Freundlich izotermiyle belirlenen n_f değerinin 1'den büyük olması ($n_f = 4,6081$), adsorpsiyonun kemisorpsiyon olduğunu düşündürmektedir.

4.6 Kurkumin/a-TiO₂ Sentez Materyalinin Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Çalışmaları

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), eser elementleri karmaşık matriks ortamından ayırmak ve zenginleştirmek için kullanılan, sağlam, güvenilir, dengeli ve seçiciliği nedeniyle en kullanışlı yöntemlerden biridir. Yöntem hızlı, basit ve ekonomiktir. Ek olarak, destek malzemesindeki değişiklikler, yöntemin çeşitli metal katyonlarında uygulanabilirliğini sağlar. SPE'nin temel prensibi, analitlerin numune çözelti fazından katı fazın aktif bölgesine bağlanmasıdır. Son zamanlarda, nano-adsorbentler, geniş yüzey alanları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gibi özel özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Bu adsorbentler arasında TiO₂, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, nispeten düşük maliyeti, toksik olmaması ve geniş yüzey alanı nedeniyle büyük potansiyele ve avantajlara sahiptir. Bu nedenle nano-TiO₂, SPE için iyi bir seçimdir. Yüzeyinin modifikasyonu ile özellikle seçiciliğinin ve adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesi sağlanır (Pourreza N., 2014).

Kurkumin modifiyeli amorf TiO₂ adsorbenti üzerine Pb²⁺ iyonlarının SPE kolonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarıyla ilgili Pb²⁺ iyonlarını ayırma ve önderiştirme işlemleri, batch tekniğiyle belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirildi. Pb²⁺ iyonlarının geri kazanım (recovery) çalışması ve kurkumin/a-TiO₂'nin SPE kolonunda tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Pb²⁺ iyonlarının SPE kolonunda desorpsiyon işlemiyle geri kazanım yüzdeleri (%recovery) ve önderiştirme faktörleri hesaplandı. Sentez materyali analitik performansını ve metod validasyonunu belirlemek için sertifikalı standart materyal kullanıldı.

4.6.1 SPE için kurkumin/a-TiO₂'nin optimum miktarının belirlenmesi

0.1 ve 0.15 g kurkumin/a-TiO₂'nin kolonlara doldurulduktan sonra pH:5'e ayarlanarak kolonlar şartlandırıldı. Kolonlardan 1 mg/L, 20 mL Pb²⁺ çözeltisi dakikada 1 mL akış hızıyla SPE manifold'tan geçirildi (Şekil 4.19).



Şekil 4. 19: SPE için kullanılan manifold.

Elüsyon için 1.5 M HCl'den 5 mL çözelti kolondan geçirilerek, kurşun iyonları kolondan elüe edildi. Elüe edilen Pb^{2+} iyonları derişimi FAAS'ta tayin edildi. Tekrar kullanım çalışması için distile su ile yıkanan sentez materyali pH:5'e şartlandırılarak geri kazanım sonuçları elde edildi. Sonuçlar aşağıda Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19: SPE için optimum kurkumin/a-TiO₂ miktarının belirlenmesi. (1 mg L⁻¹, 20 mL Pb^{2+} , pH 5; akış hızı: 1 mL dk⁻¹; elüsyon çözeltisi 5 ml 1,5M HCl) (n=3 için $X_{ort} \pm s$).

Kolon Adsorbent Miktarı, g	Pb^{2+} Geri kazanım, %
0.10	81.19±0.46
0.15	99.31±0.35

Çizelge 4.19'da görüldüğü gibi SPE için en uygun adsorbent miktarı kolon içerisine 0.15 g olarak belirlendi.

4.6.2 SPE'nin tekrar kullanılabilirliği

Kullanımı basit ve avantajları fazla olan SPE'nin, adsorbentin yenilenebilmesi ve tekrar koşullandırılarak kullanılabilirliklerinin mümkün olması bu yöntemi üstün kılmaktadır (Kalfa O. ve diğ, 2009).

Sentez materyalinin, adsorpsiyon kapasitesini ve stabilitesini belirlemek amacıyla 5 adsorpsiyon-elüsyon döngüsünde Pb^{2+} 'nin geri kazanımları değerlendirildi. Çalışma sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20: kurkumin/a-TiO₂'nin SPE için tekrar kullanılabilirliği. (20 mL, 1 mg/L Pb^{2+} çözeltisi, pH:5, 0.1 g kurkumin/a-TiO₂, Pb^{2+} 'nin kolon akış hızı=1 mL dk⁻¹; elüsyon çözeltisi=5 mL 1,5 M HCl) (n=3 için $X_{ort\pm s}$).

Çalışma Tekrar sayısı	Pb^{2+} Geri kazanım, %
1.	98.70±0.26
2.	97.16±0.32
3.	97.79±0.38
4.	95.15±0.34
5.	94.61±0.32

Çizelge 4.20'den görüldüğü gibi, tekrar kullanılabilir çalışmada 5 tekrar sonucunda %95 üzerinde geri kazanım görüldü. Yeniden kullanılabilirlik açısından materyalin 5 kullanıma kadar kararlı olduğu belirlenmiştir.

4.6.3 Farklı derişimlerdeki Pb^{2+} 'nin SPE kolonundan geri kazanımı

FAAS'ta LOD değeri altında kalan farklı derişimlerdeki kuşun iyonlarının ayrılması-ön deriştirilmesi için SPE kolonlarından geri kazanım çalışmaları yapıldı. Bu amaçla 0.15 g kurkumin/a-TiO₂ içeren SPE kolonlarından 0.025; 0.05; 0.10; 1 mg L⁻¹ 250 mL model Pb^{2+} çözeltileri, pH:5'e koşullandırılmış kolonlardan, 1 mL dk⁻¹ akış hızında geçirildi. Geri kazanım için 1,5 M HCl 5 mL elüsyon çözeltisi ile 0.5 mLdk⁻¹ akış hızında elüe edildi. Değerler FAAS ile tayin edildi. %geri kazanım oranları Eşitlik 3.3'den hesaplanan önderiştirme faktörleri Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21: Farklı derişimlerdeki Pb^{2+} iyonları için kurkumin/a-TiO₂ ile doldurulmuş SPE kolonlarından geri kazanım oranları ve önderiştirme faktörleri (n=3 için $X_{ort\pm s}$)

Kolondan Geçirilen Pb^{2+} Derişimi	Pb^{2+} geri kazanım, %	Zenginleştirme Faktörü
0.025 mgL ⁻¹	94.52±0.38	1.1815/0.025= 47.26
0050 mgL ⁻¹	96.71±0.34	2.4178/0.05= 48.36
0100 mgL ⁻¹	96.84±0.46	4.842/0.1= 48.42
1.00 mgL ⁻¹	98.70±0.26	49.35/1= 49,35

Çizelge 4.21'de görüldüğü gibi, düşük kurşun iyonu derişimlerinde dahi %geri kazanım oranları yüksektir.

4.6.4 Standart referans materyallerle SPE için metodun analitik uygulanması ve doğrulanması

SPE yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, **GBW07605 tea leaves** referans maddeleri ve çeşme suyuna Pb^{2+} spike edilerek analitik uygulanması gerçekleştirildi. **GBW07605 tea leaves** katı örnekler için Çizelge 3.7’de verilen mikrodalga çözünürleştirme programı uygulanarak örnekler çözünürleştirildi.

Çözünürleştirme sonrası ele geçen çözeltiler, 0.15 g kurkumin/a-TiO₂ ile doldurularak belirlenen en uygun SPE koşullarında adsorpsiyon-elüsyon gerçekleştirildi. Her bir elüsyon çözeltisi içerisindeki Pb^{2+} derişimleri FAAS ile tayin edildi. Referans materyallerin çözünürleştirilmesi ve spike yapıldıktan sonra önderiştirilmesi sonucu elde edilen geri kazanım oranları Çizelge 4.22’de verilmiştir. Metodun analitik uygulanması ve doğruluğu standart referans materyalleriyle uyumlu sonuçlarla desteklenmektedir.

Çizelge 4.22: Pb^{2+} iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları. (n=3 için $X_{ort\pm S}$).

Materyal	Referans değer, mgkg ⁻¹	Spike edilen miktar, mgkg ⁻¹	Bulunan değer, mgkg ⁻¹	Geri kazanımı, %
Musluk suyu	0.00	1.000	0.947±0.011	97.44±0.13
GBW07605 tea leaves	4.40± 0.01	1.000	5.36±0.03	99.1±0.18

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu tez kapsamında; kurkumin ile modifiye edilmiş amorf-TiO₂'nin sentezi ve ağır metal iyonlarının özellikle Pb²⁺'nin adsorpsiyon yoluyla sulu ortamdan uzaklaştırılması ve ayrıca alevli atomik spektroskopi-FAAS ile tayin sınırının altında kalan Pb²⁺ iyonlarının SPE ile ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilirliği hedeflenerek sertifikalı materyallerle analitik performansı araştırılmıştır. Kurkuminle modifiye edilmiş TiO₂'nin karakterizasyonu yapılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1: Sentezlenen materyallerin ve ticari Degussa P25' in bazı fiziksel özellikleri.

Materyal	XRD	Bet yüzey alanı, m²g⁻¹ Gözenek Hacmi, cm³g⁻¹ Gözenek Boyutu, Å	Hidrodinamik Çap, nm
a- TiO₂	amorf	333.98 0.05678 28.06	740.3
kurkumin/a- TiO₂	amorf	336.9 0.1866 10.27	767.6
Degussa P25	%80 Anataz %20 Rutil 50 nm	54.50 0.2500 175.00	-

XRD Sonuçları; Sentezlenen a-TiO₂ ve kurkumin/a-TiO₂ materyallerine ait XRD sonuçları her iki sentez materyalin amorf yapılı olmasından dolayı belirlenememiştir. Şekil 4.1'e bakıldığında, amorf TiO₂ ve kurkumin/a-TiO₂'nin kristal yapısının olmamasından dolayı sadece ticari kurkuminin XRD desenleri incelenmiştir. Kurkuminin kristal yapısını doğrulayan 7-30° arasında 2θ kırınım açısına sahip birçok pik görülmektedir. Kurkuminin XRD desenindeki piklere karşılık kristal büyüklüğü, *Debye Scherrer* eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliğe göre hesaplanan kurkuminin kristal büyüklüğü 267 nm'dir. Kurkuminin kristal yapısı monoklinik yapıdadır. Bununla birlikte, kurkumin modifiyeli amorf-TiO₂'ye ait kırınım deseni incelendiğinde, belirgin piklerin olmadığı, amorf-TiO₂'ye

benzer kırınım deseni olduğu görülmektedir. Bu da, kurkuminin amorf-TiO₂ üzerinde, kristalitesinin kaybolduğunu ve sentez materyalinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

SEM ve EDX Sonuçları; Hem amorf yapılı TiO₂ hem de kurkuminle modifiye amorf-TiO₂'nin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde her iki materyalde de kümelenme sonucu büyük partiküller meydana gelmiştir. Amorf yapılı TiO₂'nin partikül büyüklüğü 393.12 nm ile 698.52 nm aralığında olmasına karşın, kurkuminle modifiye amorf TiO₂'nin partikül büyüklüğü, 386.58 nm ile 895.39 nm arasında değişmektedir. Bu durumda kurkumin, amorf yapılı TiO₂'ye modifiye olmuş ve partikül boyutları artmıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi EDX analizinde kurkumindeki kütlece C oranının, kurkuminle modifiye amorf-TiO₂'e göre fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca amorf yapılı TiO₂'de bulunan Ti oranı, kurkumin katkılı amorf-TiO₂ materyalinde ki ile yaklaşık aynı orandadır. Bu her iki durum, oda koşullarında kurkuminin kapsülленerek amorf yapılı TiO₂'e modifiye olduğunu göstermektedir. Ancak kurkuminde S elementi görülmezken; kurkumin modifiye edilmiş amorf TiO₂'de S elementi çıkmıştır. Bunun nedeni sentez aşamasında TiO₂'nin DMSO'da disperse edildikten sonra kurkumin ile modifiye edilmesidir. Bu, modifikasyondan sonra DMSO'nun yapısında bulunan S'ün metanolla yıkama işlemiyle ortamdaki uzaklaştırılmadığını ve amorf yapıda kaldığını göstermektedir.

FT-IR Sonuçları; FT-IR spektroskopisiyle karakterize edilen kurkuminin sırasıyla verilen spektrumlarındaki dalga boyları incelendiğinde (Şekil 4.2) ; 3505 cm⁻¹'de OH gerilme, 2978 cm⁻¹'de C-H gerilme, 1627 cm⁻¹'de zincirdeki C=C ve C=O gerilme, 1510 cm⁻¹'de C-C ve C-C=O düzlem içi eğilme, 1430 cm⁻¹'de aromatik halkadaki C-C, C-C-H ve C-OH düzlem dışı eğilme, 1281 cm⁻¹'de enol yapısındaki kurkuminde bulunan aromatik halkadaki C-CH ve C-OH düzlem içi eğilme ve gerilme, 963 cm⁻¹ ve 856 cm⁻¹'de ise aromatik halkadaki CH düzlem içi eğilme titreşimleri olduğu görülmektedir. Ayrıca karbonil bölgesi olan 1800-1650 cm⁻¹ dalga boylarında pik görülmemektedir. Bu da kurkuminin keto-enol tautomerik yapıda olduğunu gösterir (Lin D. ve diğ, 2022).

Kurkuminle modifiye amorf TiO₂'nin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.2), kurkumindeki 3505 cm⁻¹'de bulunan OH gruplarının kaybolmuştur. Ayrıca 1153 cm⁻¹'de kurkuminin enol yapısındaki C-OH ve CCH düzlem içi eğilme titreşimlerinden kaynaklı spektrum, kurkumin/a-TiO₂ partikülünde görülmemektedir. Stabil pH'da ve sıcaklıkta kalınmasına rağmen OH gruplarının ve enolik yapıdaki spektrumların kaybolması, kurkuminin a-TiO₂ ile OH grupları üzerinden koordinasyon bağı oluşturduğunu gösterir. 1585.38 cm⁻¹ ve 1497.28 cm⁻¹'deki dalga boylarında bulunan spektrumlar aromatik

iskelet yapısından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber 1627 cm^{-1} 'den 1585 cm^{-1} 'ye, 856 cm^{-1} 'den $822,19\text{ cm}^{-1}$ 'ye kayma ve pik şiddetinin düşmesi, kurkumin/amorf-TiO₂'nin amorf yapıya dönüştüğünü ve kurkuminin amorf-TiO₂ ile modifiye olduğunu göstermektedir.

BET Sonuçları; Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi amorf yapıdaki TiO₂'nin yüzey alanı kristal yapılu ticari TiO₂ Degussa P25'den çok daha yüksektir. Adsorpsiyon ön çalışmalarında kristal yapılu TiO₂'nin Pb²⁺ iyonlarını adsorpsiyonu da oldukça düşük çıkmıştır. Amorf yapılu TiO₂'nin yüzey alanı yapıya kurkuminin modifiye edilmesiyle fazla değişmemiştir. Ancak kurkumin modifikasyonu ile gözenek hacmi artarken, gözenek boyutu azalmıştır. Bu da sentezlenen kurkumin/a-TiO₂ materyalinin amorf yapılu TiO₂'ye göre daha işlevsel hale geldiğini göstermektedir.

Partiküllerin Hidrodinamik Çaplarına İlişkin Sonuçları; Sentezlenen a-TiO₂, kurkumin/a-TiO₂ ve ticari kurkumin materyallerin partikül boyut dağılım grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.6); a-TiO₂ 554 d.nm çapa sahipken kurkuminle modifiye edilince 846 d.nm'ye hidrodinamik çap yükselmiştir. Ayrıca dağılım monomodal olup homojen disperse oldukları görülmektedir.

Zeta Potansiyel Sonuçları; Zeta potansiyeli, kolloidal süspansiyondaki nanopartiküllerin stabilitesinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Zeta Potansiyel, pH'ya göre değişir. Asidik ve bazik ortamda sırasıyla daha pozitif ve negatif hale gelir (Holkar C.R. ve diğ, 2018). Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi pH 4-5 aralığında a-TiO₂ +30 mV değerine yakın zeta potansiyeli gösterirken yapıya kurkuminin modifiye edilmesiyle bu pH aralığında yüzey -27 mV yüklenmiştir. Kurkumin modifikasyonu ile yüzey yükünün değişmesi a-TiO₂'nin yapısına kurkuminin girdiğini göstermektedir. Ayrıca bu değerlerin $\pm 30\text{ mV}$ 'a yakın olması sulu ortamda kararlı dispersiyonların oluştuğunu göstermesi bakımından da önemlidir. Çizelge 4.3'de sentez materyallerin ve kurkuminin izoelektrik nokta (pH_{ISEP}) değerleri; amorf yapılu TiO₂; 4.64, kurkumin; 3.09 ve kurkumin/a-TiO₂; 3.08 olarak belirlenmiştir.

5.2 Sentezlenen kurkumin/a-TiO₂ Üzerine Pb²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonuna İlişkin Sonuçlar

Amorf yapılu TiO₂'ye modifiye edilen kurkumin miktarının belirlenmesi; Kurkuminle modifiye edilen amorf TiO₂ sentez materyali üzerinde Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda kurkumin oranlarını karşılaştırmak ve optimum oranı tespit etmek amacıyla farklı oranlarda kurkuminin, amorf-TiO₂ üzerinde modifikasyonu sağlanarak sentez materyallerin adsorpsiyon kapasitesi ve Pb²⁺ giderim % oranları karşılaştırılmıştır. Kurkuminde bulunan diketon gruplarıyla metal iyonlarının şelasyon yapabilme durumu göz önünde bulundurulduğunda kurkuminle modifiye a-TiO₂ sentez materyalinin adsorpsiyon performansının amorf-TiO₂'ye göre artması beklenmektedir. Bu durum Çizelge 5.2'de verilmiştir. Kurkuminle a-TiO₂ modifikasyon mol oranları incelendiğinde en uygun kurkumin/a-TiO₂ (n/n)*100; 10,84 modifiye oranı belirlenerek bu sentez materyali ile adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

Çizelge 5.2: Pb²⁺ adsorpsiyonu Üzerine a-TiO₂'e modifiye edilen kurkumin miktarının etkisi. (Pb²⁺ 400 mg L⁻¹, 25 mL, pH:5, adsorbent miktarı: %0.1 a/h, süre:30 dk) (n=3 için X_{ort±s}).

kurkumin/a-TiO₂ (n/n)*100	%Adsorpsiyon	%Adsorpsiyon kapasitesi
2.71	87.51±0.52	350.4±1.14
5.4	89.90±0.47	359.6±0.87
10.84	99.81±0.34	399.2±0.03
21.68	92.67±0.94	370.62±1.94

Adsorpsiyona pH etkisi: Adsorpsiyon parametrelerinden en önemli değişken sulu çözeltinin pH'sıdır. Farklı pH değerlerinde analit davranışları da değişmektedir. Pb²⁺ iyonları pH:6'ya kadar hidroliz olmaktadır. Nötr ve alkali ortamda kompleksleşmeye başlar. Bu kompleksler Şekil 2.2 ve Çizelge 5.3'de gösterilmiştir., PbOH⁻, Pb₃(OH)₄²⁺ ve Pb(OH)₃⁻hidroksitli komplekslerdir. Kurşun, pH≤6 aralığında Pb²⁺, pH 8-12 aralığında Pb(OH)₂ şeklinde çökelti oluşturur. Yüksek alkali ortamda ise Pb(OH)₃⁻ kompleksi görülmektedir. Kurkuminin ise özellikle β-diketon grubu ile metallerin kenetlenerek şelat oluşturduğu gözlenmiştir. Kurkumin iki dişli bir ligand'dır. Hemen hemen tüm metaller ve metal olmayanlarla stabil kompleksler oluşturur. Farklı pH'da enol-keto tautomerizmi de kurkuminin şelasyon özelliğini etkiler.

Çizelge 5.3: Pb²⁺'nin bazik ortamda polinükleer hidroliz tepkimeleri ve denge değerleri (Weng C., 2004).

Denge	logK
Pb ²⁺ + OH ⁻ ↔ Pb(OH) ⁺	6.48
Pb(OH) ⁺ + OH ⁻ ↔ Pb(OH) ₂ ⁰	11.16
Pb(OH) ₂ ⁰ + OH ⁻ ↔ Pb(OH) ₃ ⁻	14.16

Hem kurşun iyonlarının çöktürülerek uzaklaşması hem de kurkuminin enol formuna dönüşmesi ihtimalinden dolayı yüksek pH'da çalışılmamış, pH:8 sınır olarak belirlenmiştir. Kurkumin/a-TiO₂ adsorbentinin suda disperse edilerek hazırlandığı sol karışımın ayarlama yapılmadan belirlendiği pH değeri 4.2'dir. Sonuçta adsorpsiyon çalışmasında en yüksek giderim yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi pH:5 olarak belirlendiğinden bu pH değerinden adsorpsiyon çalışması sürdürülmüştür.

Adsorbent Miktarının Etkisi: En uygun adsorbent miktarını belirlemek amacıyla % 0.025 ile %0.4 a/h oranında adsorbent miktarları Pb²⁺ iyonlarını uzaklaştırmak için batch tekniğe kullanılmıştır. Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.9'da; %0,025 a/h'lik adsorbent miktarında, adsorpsiyon kapasitesinin 1220.96 mg g⁻¹'a kadar yükseldiği görülmektedir. Fakat Pb²⁺ giderim yüzdesi, %99.96 verimle elde edildiği %0.1 a/h ile adsorpsiyon kapasitesi 399.81 mg g⁻¹'a kadar düşmüştür. Bununla birlikte en iyi adsorpsiyon verimi %0.1 a/h oranında belirlendiğinden bu oranda çalışmaya devam edilmiştir. Fakat kolon çalışmalarında daha yüksek dozlarda çalışılmıştır. Bunun sebebi adsorbente tutunan metal iyonlarının etkisi ve desorpsiyon işleminde elüsyon sonucu adsorbent miktarındaki kayıpların olmasıdır. Tekrar kullanılabilirlik açısından kolon çalışmalarına adsorbent miktarı 0.1 gram olarak alınmıştır.

Adsorpsiyon Süresinin Etkisi: Kurkumin/a-TiO₂ üzerinde süreye bağlı Pb²⁺ iyonlarının giderimi kısa süre içinde yüksek verimle gerçekleşmiştir. İlk anlarında adsorpsiyon hızı yüksektir. Bu nedenle ilk 10 dakika içerisinde Pb²⁺ iyonlarının giderimi %90'lara varmıştır. Fakat zamanla fonksiyonel grupların azalması ve amorf yapıya Pb²⁺ iyonlarının hızlıca bağlanması sonucu adsorpsiyon dengesi oluşmuştur. Adsorpsiyon oranı 30. dakikada en yüksek verime ulaşmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon çalışması 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Başlangıç Pb^{2+} derişiminin etkisi: Başlangıç metal iyonu derişimi sulu ve katı fazlar arasında metal iyonlarının adsorpsiyon dengesinin büyüklüğü, kütle transferi için oldukça önemlidir. Çizelge 4.9 ve Şekil 4.11’de belirlenen değerlere göre derişim arttıkça adsorpsiyon kapasitesi nispeten artarken Pb^{2+} iyon adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır. Bu durum kütle transferindeki artışın adsorpsiyon kapasitesini artırmasına rağmen, belirli bir metal iyonu derişiminin adsorpsiyonuyla yüzeyde aktif yerlerin bloke olmasıyla açıklanabilir. Başlangıç derişimi 400 mg/L ve 200 mL Pb^{2+} çözeltilerinde adsorpsiyon kapasitesi 3143.04 mg g⁻¹’e kadar çıkmıştır. Ancak bu kadar yüksek derişim ve hacim adsorbent’in aktif yerlerinin bloke olması ve rejenerasyonunun zorlaşması nedeniyle tercih edilmemiştir.

Çözelti Hacminin Etkisi: Çizelge 4.10’da görüldüğü üzere kirlilik hacminin artışı Pb^{2+} giderim verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Bu durum sentez materyalinin adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde yüksek olduğunu göstermektedir, 200 mL kirlilik hacminde 3143 mg g⁻¹’e kadar çıkmıştır. Ancak tekrar kullanılabilirlik açısından adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları 25 mL’lik hacimler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyona Ortamda Bulunan Diğer İyonların (matriks) Etkisi: Gerçek örneklerden alınan atık sudaki iyonların ve organik kirliliğin oluşturduğu matriks ortamından Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu sağlamak için iyonlardan, gallik asit ve tannik asitten oluşan model atık su oluşturulmuştur. Adsorpsiyon için en uygun değişkenler belirlenirken sadece Pb^{2+} iyonlarının olduğu çözeltilerde çalışılmıştır. Bu durum adsorbent’in gerçek örneklerdeki performansını yeterince açıklayamamaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon koşullarında ortama katyon/anyon veya organik matriks eklenerek deneysel çalışmalar sürdürülmüş ve adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdeleri belirlenmiştir. Organik matriks etkisi için molekül büyüklüğü farklı olan tannik asit ve gallik asit seçilmiştir. Tannik asitin boyutu büyük olduğundan sterik etki oluşturarak Pb^{2+} iyonlarının adsorbent yüzeyine adsorpsiyonunu engellediği düşünülmüş olsa da hem gallik asitin hem de tannik asitin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunu etkilemediği Çizelge 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir.

Tez kapsamında; atık sularda yüksek derişimlerde bulunması muhtemel katyonik türler (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}) ile anyonik türlerin (PO_4^{3-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-}), Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi ayrıca araştırıldı. Çizelge 4.14’te görüldüğü gibi adsorpsiyon oranı yaklaşık olarak %8,2 düşerken; adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %4 düşmektedir. Bu sonuçlardan, inorganik matriksin organik matrikse göre adsorpsiyonu çok daha fazla etkilediği görülmektedir.

Khan S. ve ark. (2019), anataz yapıdaki TiO₂ nanopartiküllerini kullanarak adsorpsiyon yoluyla atık sudan toksik Pb²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarını uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Katyonik etkiyi araştırmak için ortama Na⁺, K⁺ ve Li⁺ iyonlarının olduğu atık sudan Pb²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu incelediklerinde iyonik yarıçapın büyümesiyle adsorpsiyonun azaldığını belirlemişlerdir. Anyonik etki için ise Cl⁻, ClO₄⁻ ve NO₃⁻ iyonları incelenmiştir. Anyonik etkide ise sırasıyla ClO₄⁻>NO₃⁻> Cl⁻ olarak Pb²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu etkilemiştir (Khan S. ve diğ, 2019).

Adsorbe olmuş Pb²⁺ İyonlarının Desorpsiyonu: Kurkumin/a-TiO₂ üzerinden Pb²⁺ iyonlarının desorpsiyonu için öncelikle uygun elüsyon çözeltisi ve daha sonra uygun elüsyon çözelti derişimi belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışması için asidik elüentlerden HCl seçildi. HNO₃ asidik elüenti a-TiO₂'ye bağlı organik yapılu kurkuminin metabolitlerine dönüşebilmesi ve yapısının bozulabilmesi ihtimaliyle saf dışı bırakıldı. Alkali elüentler ise yüksek pH 'da Pb²⁺ iyonlarıyla kompleks oluşturması olasılığında dolayı kullanılmadı. Elüsyon için HCl asit çözeltisinden 1-2.5 mol L⁻¹ derişim aralığında alınarak farklı Pb²⁺ iyon derişimleri ve çözelti hacimlerindeki geri kazanım yüzdeleri incelenmiştir. Desorpsiyon koşulları; desorpsiyon süresi 120 dakika ve 25 mL desorpsiyon çözeltisi, 200 rpm'de statik karıştırma olarak belirlendi. Çizelge 4.14'de görüleceği üzere 25 mg/L'lik Pb²⁺ iyon derişiminin adsorpsiyonu sonrası desorpsiyonunda 1,5 M HCl elüsyon çözeltisi kullanılarak Pb²⁺ iyonlarının %92.9 oranında desorpsiyonu sağlanmıştır. Pb²⁺ iyon derişimi arttıkça desorpsiyon verimi düşmektedir.

Adsorpsiyon İzotermlerinin Yorumlanması; Kurkumin/a-TiO₂ üzerine oda koşullarında Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için optimum koşullarda 50-700 mg/L Pb²⁺ iyon derişimlerinin adsorpsiyon izoterm değerleri Langmuir ve Freundlich izotermine göre doğrusal grafiğe geçirilmiştir. Doğrusal grafiğe göre belirlenen sabitler ve izoterm grafiklerine göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.16 'da verilmiştir. Ayrıca doğrusal adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.18 incelendiğinde adsorpsiyon çalışması hem Langmuir hem de Freundlich izotermiyle uyumludur (R²>0,99). Langmuir izotermine göre hesaplanan q_{max}= **564.97 mg g⁻¹** değeri kurkumin/a-TiO₂ adsorbenti üzerinde Pb²⁺ adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca Freundlich izotermiyle belirlenen n_f değerinin 1'den büyük olması (n_f=**4,6081**), adsorpsiyonun kemisorpsiyon olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte farklı derişimlerdeki Langmuir ayırma faktör değerleri (R_L), Eşitlik 5.1 ve Çizelge 5.4'de verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_o} \quad (5.1)$$

R_L ; Langmuir ayırma faktörü, K_L ; Langmuir sabiti, C_o ; Analitin başlangıç derişimi' dir.

Çizelge 5. 4: Langmuir modeline dayanan Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerinde adsorpsiyon ayırma faktör değerleri.

Pb^{2+} derişim (mg/L)	R_L
50	0.054
100	0.028
200	0.014
300	0.009
400	0.007
500	0.006
600	0.005
700	0.004

Çizelge 5.4'ten görüleceği üzere Tüm R_L değerleri 0-1 arasındadır, Pb^{2+} 'nin kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyonu kolaydır.

Adsorpsiyon İzotermelerinin Yorumlanması; Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerine adsorpsiyon kinetiği sözde birinci derece (2.5) , sözde ikinci derece (2.6) denklemleri kullanılarak hesaplandı. Bulgular Çizelge 4.15'de ve Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir. 0-120 dk adsorpsiyon süresi ve başlangıç derişimi (c_0) 400 mg L⁻¹ Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerindeki adsorpsiyon hız kinetikleri incelendiğinde Pb^{2+} iyonlarının kurkumin/a-TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonu sözde ikinci dereceden hız kinetiğine çok iyi uymaktadır ($R^2=0,9998$). Sözde ikinci dereceden hız kinetiğine göre hesaplanan q_e (mg g⁻¹) **396,82** değeri deneysel olarak belirlenen 399,81 (mg g⁻¹) adsorpsiyon kapasitesine oldukça yakındır.

Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonuna Yönelik Sonuçların Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırılması; Literatür özetinde verilen bazı çalışmalar Çizelge 5.5'de yer almıştır.

Çizelge 5.5: Literatürde yer alan farklı adsorbentlerle Pb²⁺ iyonu adsorpsiyonu çalışmalarının ortam koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorbent	Adsorpsiyon Modeli	Kurşun adsorpsiyonu için optimum koşullar	Adsorpsiyon kapasitesi	Kaynak
CCN-Alg	Langmuir modeli	pH: 5, temas süresi; 120 dakika, adsorbent miktarı; 0.5 g/L kirlilik derişimi; 400 mg/L kirlilik hacim:15 mL	338.98 mg g ⁻¹	Hu Z-H. ve diğ, 2018
PEI-BC	Langmuir Modeli	pH:4,5 temas süresi: 180 dakika adsorbent miktarı; 0.03 g kirlilik derişimi; 100 mg/L kirlilik hacim:30 mL	148 mg g ⁻¹	Jin X. ve diğ, 2017
Gu-MC	Langmuir Modeli	pH:6, temas süresi:100 dakika adsorbent miktarı; 0.03 g/L kirlilik derişimi;150mg/L kirlilik hacim:30mL	52.0 mg g ⁻¹	Kenawy I.M. ve diğ, 2018
CNCs-g-n-BA	Freundlich izotermi	pH: 5, temas süresi: 360 dakika, adsorbent miktarı; 4 g/L kirlilik derişimi;150 mg/L kirlilik hacim:30mL	140.95 mg g ⁻¹	Rani K. ve diğ, 2019
MCS-ITMB	Langmuir Modeli	pH:4,5, temas süresi:60 dakika adsorbent miktarı; 0.005 g kirlilik derişimi;50 mL kirlilik hacim:100 mg/L	134.10 mg g ⁻¹	Shahraki S. ve diğ, 2019
m-PSAC	Langmuir Modeli	pH:5,5 temas süresi:60 dakika, adsorbent miktarı; 2 g/L kirlilik derişimi; kirlilik hacim:20 mL	80.65 mg g ⁻¹	Parlayıcı Ş. ve Pehlivan E., 2017
DPAC	Langmuir, Freunlich ve Temkin Modeli	pH:5, temas süresi:30 dakika adsorbent miktarı; 0.5 g/L kirlilik derişimi;50 mg/L kirlilik hacim:50 mL	101.35 mg g ⁻¹	Krishnamoorthy R. ve diğ, 2019
Cell-g-NIPAM-co-AAc	Langmuir Modeli	pH:6, temas süresi:300 dakika, adsorbent miktarı; 0,05 g/L kirlilik derişimi;200 mg/L kirlilik hacim:50 mL	118.13 mg g ⁻¹	Kumar R. ve Sharma R., 2019
kurkumin/a-TiO₂	Langmuir Modeli	pH:5, temas süresi:30 dakika adsorbent miktarı; 1 g/L kirlilik derişimi; 400mg/L kirlilik hacim: 25 mL	Langmuir'e göre; 564.97 mg g⁻¹ Deneysel; 399.81 mg g⁻¹	Tez Çalışması

Literatürde yer alan bu çalışmalar mevcut çalışmayla değerlendirildiğinde; diğer çalışmalara göre tez kapsamında sentezlenen materyalin adsorpsiyon kapasitesinin çok daha yüksek, kullanılan adsorbent miktarının daha düşük, çalışılan sürenin çoğu çalışmadan daha kısa olduğu görülmektedir.

5.3 Pb²⁺ İyonlarının Ayrılması ve Önderiştirilmesi Amacıyla SPE Sonuçları

Son zamanlarda, nano-adsorbentler, geniş yüzey alanları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gibi özel özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Bu adsorbentler arasında TiO₂, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, nispeten düşük maliyeti, toksik olmaması ve geniş yüzey alanı nedeniyle büyük potansiyele ve avantajlara sahiptir. Bu nedenle nano-TiO₂, SPE için iyi bir seçimdir. Yüzeyinin modifikasyonu genellikle özelliklerinin, özellikle seçiciliğinin ve adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesini sağlar (Pourreza N., 2014).

Kurkumin modifiyeli amorf TiO₂ adsorbenti üzerine Pb²⁺ iyonlarının SPE kolonunda adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarıyla ilgili Pb²⁺ iyonlarını ayırma ve önderiştirme işlemleri, batch teknikle belirlenen optimum koşullarda gerçekleştirildikten sonra kurkumin/a-TiO₂'nin optimum miktarı belirlenerek geri kazanım (recovery) çalışması yapılmıştır. Sentez materyal olan kurkumin/a-TiO₂'nin SPE kolonunda tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı derişimlerdeki Pb²⁺ iyonlarının SPE kolonunda desorpsiyon işlemiyle geri kazanım yüzdeleri (%recovery) ve ön deriştirme faktörleri hesaplanmıştır. Sentez materyali analitik performansını ve metod validasyonunu belirlemek için sertifikalı standart materyaller kullanılmıştır.

Metodun Doğruluğunun Standart Referans Madde (SRM) İle Belirlenmesi; SPE metod validasyonu için GBW07605 tea leaves standart referans maddesi ve çeşme suyuna Pb²⁺ iyonları spike edilerek yapılmıştır. Standart referans maddelerinin çözünürleştirilmesi için Çizelge 3.7'de verilen mikrodalga çözünürleştirme programı uygulanmıştır. Elde edilen her bir referans maddeyi içeren asidik çözeltiler, kurkumin/a-TiO₂ adsorbentiyle doldurulan SPE kolonlarından geçirilerek 1,5 M elüsyon çözeltisi ile desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elüsyon çözeltisindeki kurşun iyonları FAAS ile belirlenmiştir. Çizelge 4.21'den verilen standart referans materyallerine spike edilen Pb²⁺ iyonlarının geri kazanım verimleri %97'nin üzerinde bulunmuştur. Bu da Pb²⁺ iyonlarının geri kazanım oranlarının ve ön deriştirme faktörlerinin oldukça yüksek olduğunu ve metodun doğruluğunun kanıtlandığını göstermektedir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6: Pb²⁺ iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları. (n=3 için X_{ort}±s).

Musluk suyu	0,00	1.000	0.947±0.011	97.44±0.13
GBW07605 tea leaves	4.40± 0.01	1.000	5.36±0.03	99.1±0.18

SPE Çalışmasının Literatürdeki Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması; Literatürde yer alan Pb²⁺ iyonlarının ayırma ve zenginleştirme amaçlı SPE kullanım çalışmalarından bazılarının tez çalışmasıyla karşılaştırılması Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7: Literatürde yer alan farklı materyallerle hazırlanan SPE kolonlarında Pb²⁺ iyonlarının önderiştirilmesi ve zenginleştirilmesinin karşılaştırılması.

Adsorbent	Elüent			Geri kazanım, %	LOD,	Örnek matriks	Kaynak
	Hacim mL	Derişim mol/L	Tür				
[NMIIM]Br-CNS	3.0	1.0	HCl	102	1.76 µg L ⁻¹	Deniz suyu, endüstriyel atıklar ve baharatlar.	Tokaloğlu Ş. ve diğ, 2016
Grafen oksit	2.0	2.0	HNO ₃	95.3–100.4	0.61 µg L ⁻¹	Atık su ve sebze örnekleri	Wang Y. ve diğ, 2012
Fe ₃ O ₄ @Ag MNPs	3	0.25	HCl	98.7	10 µg L ⁻¹	Model atık su	Rahnama S. ve diğ, 2021
Nano elmas/MoS ₂ nanoçubuklar	10	1.0	HCl	96-105	42 µg L ⁻¹	Nehir suyu	Bangban N. ve diğ, 2017
AuNPs/iyonpor/SPE	-	0.1	HCl	95.1-98.5	82 µg L ⁻¹	Nehir suyu, musluk suyu	Shoub B. ve diğ, 2017
kurkumin/a-TiO₂	5.00	1.5	HCl	97.44 ve 99.1	23 µg L⁻¹	Musluk suyuna eklenen Pb²⁺ ve GBW07605 tea leaves	Tez Çalışması

5.4. Sonuç

Tez kapsamında

- ✓ Kurkuminle modifiye edilmiş amorf yapılı TiO_2 materyali iki aşamada sentezlendi. İlk aşamada sol-jel metoduyla a- TiO_2 sentezlendikten sonra ikinci aşamada kurkumin yaş emdirme (wet impregnation) yöntemiyle a- TiO_2 'ye modifiye edildi.
- ✓ Elde edilen sentez materyalin karakterizasyonu sağlandığında kurkuminin amorf yapılı TiO_2 'ye bağlandığı, kristal yapısının kaybolduğu ve sentez materyalin de amorf yapı da olduğu görülmüştür. Ayrıca sentez materyalin a- TiO_2 'ye göre yüzey alanı ve gözenek hacmi büyümüş gözenek boyutu ise küçülmüştür. Kurkuminin diketon yapısı ve aromatik halkaya bağlı alkoksi grupları metallerle koordinasyon bileşikleri oluşturmayı sağlayan ligant özellik taşımaktadır. Amorf yapılı TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin az olmasına karşın adsorbent özelliği diğer kristal yapılı TiO_2 'ye göre daha fazladır. Hem kurkuminin şelasyon özelliği hem de amorf yapılı TiO_2 'nin güçlü adsorbent özelliği sentez materyalinin oldukça etkili adsorbent özellik göstermesini sağlamıştır.
- ✓ Adsorpsiyon optimizasyon ve izoterm çalışmalarıyla malzemenin Pb^{2+} 'nin ayrılması ve zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Batch ve kolon teknikleriyle SPE'de kurkumin/a- TiO_2 'nin üzerinden Pb^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanımı gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi sağlanmıştır. Ayrıca SRM materyallerle adsorbentin analitik performansı belirlenerek validasyon çalışmaları yapılmıştır. Yeşil kimya (green chemistry) açısından çevreye dost, güçlü ve analitik amaca oldukça uygun adsorbent olan kurkumin/a- TiO_2 başarıyla sentezlenerek toksik Pb^{2+} iyonu sulu çözeltiden etkin şekilde uzaklaştırılmış ve ön deriştirilmiştir.
- ✓ Bhatia M. ve diğ. (2017) sol-jel yöntemiyle titanyum tetrapropoksit ve propanol kullanılarak 100 ve 400 °C'de kurutma ve tavlama ile sentezledikleri TiO_2 ile evsel ve endüstriyel atıklardan Pb^{2+} 'yi uzaklaştırmışlardır. Sentezlenen TiO_2 'nin adsorpsiyon çalışmasındaki adsorpsiyon koşullarını; pH:6, adsorpsiyon süresi 1200 dakika ve adsorbent miktarı ise 0,5 g/L olarak optimize etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini de 80 mg g⁻¹ belirlemişlerdir. Bu tez çalışmasında ise benzer şekilde sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO_2 'ye yaş emdirme yöntemiyle kurkumin modifiye edildikten sonra yapılan adsorpsiyon çalışmasında, pH:5'te, 1 g/L adsorbent dozu ile 30 dakika gibi kısa bir sürede, 400 mg/L yüksek Pb^{2+} kirlilik derişimi %99.81 oranında uzaklaştırılmıştır. Ayrıca Langmuir modeline göre belirlenen adsorpsiyon kapasitesi, 565 mg g⁻¹ gibi oldukça yüksek değere sahip olduğu görülmüştür (Bhatia M. ve diğ, 2017).

KAYNAKÇA

- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W., Jaafar, J., & Ismail, A.** (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, s. 17-38.
- Aggarwal, B., Kumar, A., & Bharti, A.** (2003, January). Anticancer potential of curcumin: Preclinical and clinical studies (Review). *Anticancer Research*, 23(1A), s. 363-398.
- Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., & Abdel-Rehim, M.** (2017). Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, 958, s. 1-21.
- Akpan, U., & Hameed, B.** (2010, February 26). The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), s. 1-11.
- Akpor, O., Ohiobor, G., & Olaolu, D.** (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), s. 37-43.
- Alipour, A., Zarinabadi, S., Azimi, A., & Mirzaei, M. J. I. J. O. B. M.** (2020). Adsorptive removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by thiourea-functionalized magnetic ZnO/nanocellulose composite: Optimization by response surface methodology (RSM). *International journal of biological macromolecules*, 151, 124-135.
- Altunay, N., Hazer, B., Tuzen, M., & Elik, A.** (2021). A new analytical approach for preconcentration, separation and determination of Pb (II) and Cd (II) in real samples using a new adsorbent: Synthesis, characterization and application. *Food Chemistry*, 359, 129923.
- Amil Usmani, M., Khan, I., H Bhat, A., S.Piliali, A., Ahmad, N., Mohamad Haafiz, M., & Oves, M.** (2017). Current Trend in the Application of Nanoparticles for Waste Water Treatment and Purification: A Review. *Current Organic Synthesis*, 14(2), s. 206-226.
- Anand, P., Kunnumakkara, A., Newman, R., & Aggarwal, B.** (2007, November 14). Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. *Molecular Pharmaceutics*, s. 807-818.
- Anand, P., Thomas, S., Kunnumakkara, A., Sundaram, C., Harikumar, K., Sung, B., Aggarwal, B.** (2008, December 1). Biological activities of curcumin and its analogues (Congeners) made by man and Mother Nature. *Biochemical Pharmacology*, s. 1590-1611.
- Araujo, P.** (2009). Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *Journal of Chromatography B*, 877(23), s. 2224-2234.
- Arthur, C. & Pawliszyn, J.** (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62(19), s. 2145-2148.
- ATSDR, U.** (2007). Toxicological profile for lead. *US Department of Health and Human Services*, 1, 582.
- Avcıata, O.** (2009). Nano tozların sentezi ve karakterizasyonu. *Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi*. İstanbul.

- Azzouz, A., Kailasa, S., Lee, S., Rascón, A., Ballesteros, E., Zhang, M., & Kim, K.** (2018). Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, s. 347-369.
- Bahar, S., Es' haggi, Z., Nezhadali, A., Banaei, A., & Bohlooli, S.** (2017). An innovative method for analysis of Pb (II) in rice, milk and water samples based on TiO₂ reinforced caprylic acid hollow fiber solid/liquid phase microextraction. *Food chemistry*, 221, 1904-1910.
- Bakircioglu, Y., Bakircioglu, D., & Akman, S.** (2010). Biosorption of lead by filamentous fungal biomass-loaded TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 1015-1020.
- Barakat, M.** (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, s. 345-392.
- Berne, B. J., & Pecora, R.** (2000). *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Courier Corporation.
- Beshare, H., Zohrabi, P., & Shamsipur, M.** (2018). Recent developments and applications of different sorbents for SPE and SPME from biological samples. *Talanta*, 187, s. 337-347.
- Bhatia, M., Satish Babu, R., Sonawane, S. H., Gogate, P. R., Girdhar, A., Reddy, E. R., & Pola, M.** (2017). Application of nanoadsorbents for removal of lead from water. *International journal of environmental science and technology*, 14(5), 1135-1154.
- Bhattacharjee, S.** (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, s. 337-351.
- Bjørklund, G., Peana, M., Dadar, M., Chirumbolo, S., Aaseth, J., & Martins, N.** (2020). Mercury-induced autoimmunity: Drifting from micro to macro concerns on autoimmune disorders. *Clinical Immunology*, 13, s. 108352.
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R.** (2020, September). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), s. e04691.
- Burakov, A., Galunin, E., Burakova, I., Kucherova, A., Agarwal, S., & Tkachev, A.** (2018, February). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, s. 702-712.
- Carolin, C., Kumar, P., Saravanan, A., Janet Joshiba, G., & Naushad, M.** (2017, June). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), s. 2782-2799.
- Chang, Q., & Wang, G.** (2007, September 17). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science*, 62(17), s. 4636-4643.
- Chen, J., Wang, N., Liu, Y., Zhu, J., Feng, J., & Yan, W.** (2018). Synergetic effect in a self-doping polyaniline/TiO₂ composite for selective adsorption of heavy metal ions. *Synthetic metals*, 245, 32-41.
- Chunxiang, L. I., Jie, G. A. O., Jianming, P. A. N., Zhang, Z., & Yongsheng, Y.** (2009). Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb (II)-imprinted polymer in nano-TiO₂ matrix. *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), 1722-1729.

- Coronado-Reyes, D.,** Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M., Cab, C., de Coss, R., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), s. 145605.
- Dąbrowski, A.** (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), s. 135-224.
- Duan, S., Tang, R., Xue, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang, W., . . . Sun, D.** (2015, March 01). Effective removal of Pb(II) using magnetic Co_{0.6}Fe_{2.4}O₄ micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption(Article). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, s. 211-223.
- Dukić, A. B., Kumrić, K. R., Vukelić, N. S., Dimitrijević, M. S., Baščarević, Z. D., Kurko, S. V., & Matović, L. L.** (2015). Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/TiO₂ composite. *Applied Clay Science*, 103, 20-27.
- Ebrahimzadeh, H., & Behbahani, M.** (2017). A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: synthesis, characterization and analytical application. *Arabian journal of chemistry*, 10, S2499-S2508.
- Elmorsi, T., Mohamed, Z., Shopak, W., & Ismaiel, A.** (2014). Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5, s. 1667-1681.
- El-sayed, M.** (2020). Nano-adsorbents for water and wastewater remediation. *Science of The Total Environment*, 739, s. 139903.
- Esrafil, A., Izanloo, M., Farzadkia, M., Joneidi Jafari, A., & Yousefi, M.** (2019). Efficiency comparison of single and binary mixture adsorption processes of lead (II) and 2, 4-D by bi-functional magnetic iron oxide nanoparticles from water matrix: kinetic studies. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, 26(4), 535-546.
- Frishberg, I.** (2009). Gas-phase method of metal powder production. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (s. 143-153). içinde
- Gavazov, K., Hagarová, I., Halko, R., & Andruch, V.** (2019). Recent advances in the application of nanoparticles in cloud point extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 281, s. 93-99.
- Green, J. M.** (1996). *A Practical Guide to Analytical Method Validation*. American Chemical Society. Analytical Chemistry News & Features.
- Gündüz, F., & Bayrak, B.** (2017, October). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium. *Journal of Molecular Liquids*, 243, s. 790-798.
- Halim, A. A., Latif, M. T., & Ithnin, A.** (2013). Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon. *World Applied Sciences Journal*, 24(1), 1-6.
- Holkar, C. R., Jain, S. S., Jadhav, A. J., & Pinjari, D. V.** (2018). Scale-up technologies for advanced nanomaterials for green energy: feasibilities and challenges. In *Nanomaterials for Green Energy* (pp. 433-455). Elsevier.

- Hu, J., & Shipley, H. J.** (2013). Regeneration of spent TiO₂ nanoparticles for Pb (II), Cu (II), and Zn (II) removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5125-5137.
- Hu, Z. H., Omer, A. M., Ouyang, X. K., & Yu, D.** (2018). Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*, 108, 149-157.
- İSKİ SU RAPORU.** (2020). *İSKİ Su Kalitesi Ocak Raporu*. İstanbul: iski.gov.tr.
- Jamshaid, T., Neto, E., Eissa, M., Zine, N., Kunita, M., El-Salhi, A., & Elaissari, A.** (2016). Magnetic particles: From preparation to lab-on-a-chip, biosensors, microsystems and microfluidics applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 79, s. 344-362.
- Jawed, A., Saxena, V., & Pandey, L.** (2020). Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 33(101009).
- Jia, T., Zhang, J., Wu, J., Wang, D., Liu, Q., Qi, Y., . . . Qi, X.** (2020). Synthesis amorphous TiO₂ with oxygen vacancy as carriers transport channels for enhancing photocatalytic activity. *Materials Letters*, 265, s. 127465.
- Jin, X., Xiang, Z., Liu, Q., Chen, Y., & Lu, F.** (2017). Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution. *Bioresource technology*, 244, 844-849.
- Jin, Z., Gao, H., & Hu, L.** (2015). Removal of Pb (II) by nano-titanium oxide investigated by batch, XPS and model techniques. *RSC advances*, 5(107), 88520-88528.
- Kalfa, O. M., Yalcinkaya, O., and Turker, A. R.** (2009) Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. *J. Hazard. Mater.*, 166, 455–461.
- Kang, J. Y., Ha, W., Zhang, H. X., & Shi, Y. P.** (2019). 4'-Aminobenzo-18-crown-6 functionalized magnetic nanoparticles as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of Pb 2+. *Analytical Methods*, 11(13), 1735-1742.
- Kataoka, H.** (2021, January 11). In-tube solid-phase microextraction: Current trends and future perspectives. *Journal of Chromatography A*, 1636, s. 461787.
- Kaur, R., Singh, N., Khullar, P., Gupta, A., Mahal, P., Ahluwalia, G., & Bakshi, M.** (2018, October 25). Keto–Enol Tautomerism of Temperature and pH Sensitive Hydrated Curcumin Nanoparticles: Their Role as Nanoreactors and Compatibility with Blood Cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(45), s. 11974–11980.
- Kenawy, I. M., Hafez, M. A. H., Ismail, M. A., & Hashem, M. A.** (2018). Adsorption of Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) and Zn (II) from aqueous single metal solutions by guanyl-modified cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 107, 1538-1549.
- Khan, F., Mubarak, N., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E., Mazari, S., & Karri, R.** (2020). Magnetic nanoadsorbents' potential route for heavy metals removal—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(19), s. 24342-24.

- Kiuchi, F., Goto, Y., Sugimoto, N., AkAo, N., KoNDo, K., & TSUDA, Y.** (1993). Nematocidal activity of turmeric: synergistic action of curcuminoids. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, s. 1640-1643.
- Klapiszewski, Ł., Siwińska-Stefańska, K., & Kolodyńska, D.** (2017). Preparation and characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb (II). *Chemical Engineering Journal*, 314, 169-181.
- Krishnamoorthy, R., Govindan, B., Banat, F., Sagadevan, V., Purushothaman, M., & Show, P. L.** (2019). Date pits activated carbon for divalent lead ions removal. *Journal of bioscience and bioengineering*, 128(1), 88-97.
- Kumar, P., Kim, K.-H., Bansal, V., Lazarides, T., & Kumar, N.** (2017). Progress in the sensing techniques for heavy metal ions using nanomaterials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, s. 30-43.
- Kumar, R., & Sharma, R. K.** (2019). Synthesis and characterization of cellulose based adsorbents for removal of Ni (II), Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 140, 82-92.
- Lagante, A.** (2007, Feb 2). Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 34(3), s. 173-189.
- Lai, K., Lee, L., Hiew, B., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S.** (2020). Facile synthesis of xanthan biopolymer integrated 3D hierarchical graphene oxide/titanium dioxide composite for adsorptive lead removal in wastewater. *Bioresource Technology*, 309, s. 123296.
- Laskawiec, E., Dudziak, M., & Wyczarska-Kokot, J.** (2018). Ultrafiltration for Purification and Treatment of Water Streams in Swimming Pool Circuits. *Journal of Ecological Engineering*, 19(3).
- Li, B., Wang, X., Yan, M., & Li, L.** (2003). Preparation and characterization of nano-TiO₂ powder. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), s. 184-188.
- Lin, D., Xiao, L., Qin, W., Loy, D. A., Wu, Z., Chen, H., & Zhang, Q.** (2022). Preparation, characterization and antioxidant properties of curcumin encapsulated chitosan/lignosulfonate micelles. *Carbohydrate Polymers*, 281, 119080.
- Liu, Q., Shi, J., & Jiang, G.** (2012). Application of graphene in analytical sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 37, s. 1-11.
- Mahdavi, S.** (2016). Nano-TiO₂ modified with natural and chemical compounds as efficient adsorbents for the removal of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ from water. *Clean technologies and environmental policy*, 18(1), 81-94.
- Mahmoud, M. E., & Abdelwahab, M. S.** (2020). Rapid and efficient removal of lead from water by α-FeOOH/Cellulose/TiO₂ nanocomposite. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114689.
- Maitlo, H. A., Kim, K. H., Kumar, V., Kim, S., & Park, J. W.** (2019). Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments. *Environment international*, 130, 104748.
- Majedi, S., & Lee, H.** (2016). Recent advanced in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 75, s. 183-196.

- Manyangadze, M., Chikuruwo, N., Narsaiah, T., Chakra, C., Charis, G., Danha, G., & Mamvura, T.** (2020). Adsorption of lead ions from wastewater using nano silica spheres synthesized on calcium carbonate templates. *Heliyon*, 6(11).
- Martin, S., & Griswold, W.** (2009, March). Human Health Effects of Heavy Metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 15, s. 1-6.
- Mazari, S., Esfandiyar, A., Rashid, A., Khan, F., Ahmed, I., Ahmed, M., . . . Shah, A.** (2021). Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), s. 105028.
- Moradi, G., Zinadini, S., Rajabi, L., & Derakhshan, A.** (2020). Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 390, s. 124546.
- Murtada, K.** (2020). Trends in nanomaterial-based solid-phase microextraction with a focus on environmental applications - A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, s. e00077.
- Nasiri, M., Ahmadzadeh, H., & Amiri, A.** (2020). Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 123, s. 115772.
- Naushad, M., Ahamad, T., Alothman, Z. A., Shar, M. A., AlHokbany, N. S., & Alshehri, S. M.** (2015). Synthesis, characterization and application of curcumin formaldehyde resin for the removal of Cd²⁺ from wastewater: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 78-86.
- Naushad, M., Ahamad, T., Alothman, Z., & Al-Muhtaseb, A.** (2019). Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg(II) metal ion from aqueous environment: Adsorption kinetics & isotherm modelling,. *Journal of Molecular Liquids*, 279, s. 1-8.
- Nelson, K., Dahlin, J., Bisson, J., Graham, J., Pauli, G., & Walters, M.** (2017). The Essential Medicinal Chemistry of Curcumin. *Journal of Medicinal Chemistry*, s. 1620-1637.
- Novikau, R., & Lujaniene, G.** (2022). Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. *Journal of Environmental Management*, 309, s. 114685.
- Oi, L. E., Choo, Y., Hwei, L., Chyuan, H. O., Sharifah Bee, A., & Ching, J. J.** (2016). Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis. *RSC Advances*, s. 108741-108754.
- Okada, K., Wangpoengtrakul, Tanaka, T., Toyokuni, S., Uchida, K., & Osawa, T.** (2001, August 01). Curcumin and especially tetrahydrocurcumin ameliorate oxidative stress-induced renal injury in mice. *The Journal of nutrition*, s. 2090-2095.
- Paranthaman, R., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C.** (2022). Powder X-ray diffraction conditions for screening curcumin in turmeric powder. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(2), 1105-1113.
- Pari, I., & Amali, D.** (2005, April 30). Protective role of tetrahydrocurcumin (THC) an active principle of turmeric. *J Pharm Pharmaceut Sci*, s. 115-123.

- Parlayıcı, Ş., & Pehlivan, E.** (2017). Removal of metals by Fe₃O₄ loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): kinetics and modelling study. *Powder technology*, 317, 23-30.
- Park, H., Kamcev, J., Robeson, L., Elimelech, M., & Freeman, B.** (2017, Jun 16). Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, 356(6343).
- Porgalı, E.** (2018, Mayıs). EDTA Modifiye Edilmiş Bifonksiyonel TiO₂' in Sentezi ve Metal İyonlarının Adsorpsiyonu ile Organik Bileşiklerin Fotokatalitik Yıkımı amacıyla Kullanımı. *Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi*.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S., & Larki, A.** (2014). Simultaneous preconcentration of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) on Nano-TiO₂ modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2680-2686.
- Priyadarsini, K. I.** (2014, December 1). The chemistry of curcumin: from extraction to therapeutic agent. Review. *Molecules*, 19(12), s. 20091-20112.
- Pyrzynska, K.** (2013). Use of nanomaterials in sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, s. 100-108.
- Rahnama, S., Shariati, S., & Divsar, F.** (2021). Selective aptamer conjugation to silver-coated magnetite nanoparticles for magnetic solid-phase extraction of trace amounts of Pb 2+ ions. *RSC advances*, 11(9), 4971-4982.
- Rajabi, M., Barfi, B., Asghari, A., Najafi, F., & Aran, R.** (2015). Hybrid amine-functionalized titania/silica nanoparticles for solid-phase extraction of lead, copper, and zinc from food and water samples: kinetics and equilibrium studies. *Food Analytical Methods*, 8(4), 815-824.
- Ramandi, N. F., & Shemirani, F.** (2015). Selective ionic liquid ferrofluid based dispersive-solid phase extraction for simultaneous preconcentration/separation of lead and cadmium in milk and biological samples. *Talanta*, 131, 404-411.
- Rani, K., Sangeetha, K., & Sudha, P. N.** (2018) Adsorptive Removal of Cu (II) Using graft copolymer of Cellulose Nano Crystals (CNCs) extracted from banana fiber with butyl acrylate monomer. *International Journal of Research and Analytical*, 7.
- Razzaz, A., Ghorban, S., Hosayni, L., Irani, M., & Aliabadi, M.** (2016). Chitosan nanofibers functionalized by TiO₂ nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 333-343.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M., Aghae, E., Ahmadi, F., & Berijani, S.** (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography*, 1116(1-2), s. 1-9.
- Ricardo, A. C., Abujaber, F., Bernardo, F. G., Martín-Doimeadios, R. R., & Ríos, Á.** (2020). Magnetic solid phase extraction as a valuable tool for elemental speciation analysis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 27, s. e00097.
- Rudzinski, W., & Plazinski, W.** (2006). Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry*, 110, s. 16514-16525.

- Sandoval R., M.** (2016, November). Extraction of Phorbol Esters (PEs) from Pinion cake using computationally-designed polymers as adsorbents for Solid Phase Extraction. *Thesis submitted for the degree of Master of Philosophy, University of Leicester.*
- Seema, K. M., Mamba, B. B., Njuguna, J., Bakhtizin, R. Z., & Mishra, A. K.** (2018). Removal of lead (II) from aqueous waste using (CD-PCL-TiO₂) bio-nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 109, 136-142.
- Schäf, O., Ghobarkar, H., & Knauht, P.** (2004). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. *Nanostructured Materials*, s. 23-41.
- Shahraki, S., Delarami, H. S., & Khosravi, F.** (2019). Synthesis and characterization of an adsorptive Schiff base-chitosan nanocomposite for removal of Pb (II) ion from aqueous media. *International journal of biological macromolecules*, 139, 577-586.
- Shamshad, K., Dan, Z., & He, H.** (2019). Adsorption mechanism of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by TiO₂ nanoparticles: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 155, 237-249.
- Sharma, N., Sodhi, K., Kumar, M., & Singh, D.** (2021, May). Heavy metal pollution: Insights into chromium eco-toxicity and recent advancement in its remediation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, s. 100388.
- Shoub, S. A. B., Yusof, N. A., & Hajian, R.** (2017). Gold nanoparticles/ionophore-modified screen-printed electrode for detection of Pb (II) in river water using linear sweep anodic stripping voltammetry. *Sensors and Materials*, 29(5), 555-565.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A., . . . Joshi, M.** (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), s. 105688.
- Shrivastava, P., Jain, V., & Nagpal, S.** (2022). Nanoparticle intervention for heavy metal detection: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, s. 100667.
- Simon, A., Allais, D., Duroux, J., Basly, J., Durand-Fontanier, S., & Delage, C.** (1997, June 23). Inhibitory effect of curcuminoids on MCF-7 cell proliferation and structure-activity relationships. *Cancer Letters*, s. 111-116.
- Singh, U., Verma, S., Ghosh, H., Rath, M., Priyadarsini, K., Sharma, A., . . . Mukherjee, T.** (2010). Photo-degradation of curcumin in the presence of TiO₂ nanoparticles: Fundamentals and application. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 318(1-2), s. 106-111.
- Sodhi, K., Kumar, M., Agrawal, P., & Singh, D.** (2019, December). Perspectives on arsenic toxicity, carcinogenicity and its systemic remediation strategies. *Environmental Technology & Innovation*, 16, s. 100462.
- Soliman, N., & Moustafa, A.** (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), s. 10235-10253.
- Soylak, M., Alasaad, M., & Özalp, Ö.** (2022). Fabrication and characterization of MgCo₂O₄ for solid phase extraction of Pb (II) from environmental samples and its detection with high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS-FAAS). *Microchemical Journal*, 178, 107329.

- Sportelli, M., İzzi, M., Volpe, A., Clemente, M., Picca, R., Ancona, A., & Cioffi, N.** (2018). The pros and cons of the use of laser ablation synthesis for the production of silver nano-antimicrobials. *Antibiotics*, 7(3), s. 67.
- Sun, S., Song, P., Cui, J., & Liang, S.** (2019). Amorphous TiO₂ nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications: Minireview. *Catalysis Science & Technology*, 9, s. 4198-4215.
- Tao, Y., Ye, L., Pan, J., Wang, Y., & Tang, B.** (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 718-722.
- Tian, J., Xu, J., Zhu, F., Lu, T., Su, C., & Ouyang, G.** (2013). Application of nanomaterials in sample preparation. *Journal of Chromatography*, 1300, s. 2-16.
- Tokalioğlu, Ş., Yavuz, E., Şahan, H., Çolak, S. G., Oçakoğlu, K., Kaçer, M., & Patat, Ş.** (2016). Ionic liquid coated carbon nanospheres as a new adsorbent for fast solid phase extraction of trace copper and lead from sea water, wastewater, street dust and spice samples. *Talanta*, 159, 222-230.
- Usmani A., M., Khan, I., H Bhat, A., S Pillai, R., Ahmad, N., K Mohamad Haafiz, M., & Oves, M.** (2017). Current trend in the application of nanoparticles for waste water treatment and purification: a review. *Current Organic Synthesis*, 14(2), 206-226.
- Vardhan, K., Kumar, P., & Panda, R.** (2019, September 15). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290.
- Vesali-Naseh, M., Naseh, M., & Ameri, P.** (2021, January 12). Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using carbon nanotubes: A systematic review. *Journal of Cleaner Production*, s. 125917.
- Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., & Mehta, K. S.** (2020). Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 33, s. 101038.
- Wang, J., Zhu, W., Zhang, T., Zhang, L., Du, T., Zhang, W., ... & Wang, J.** (2020). Conductive polyaniline-graphene oxide sorbent for electrochemically assisted solid-phase extraction of lead ions in aqueous food samples. *Analytica Chimica Acta*, 1100, 57-65.
- Wang, Y., Gao, S., Zang, X., Li, J., & Ma, J.** (2012). Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 716, 112-118.
- Wanninger, S., Lorenz, V., Subhan, A., & Edelmann, F. T.** (2015, January 30). Metal complexes of curcumin – synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chem.Soc.Rev*, 44, s. 4986.
- Wikipedia.** (2020, Aralık 25). <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>. adresinden alınmıştır
- World Health Organization** . (2020). *Chromium in Drinking-water*. (No. WHO/HEP/ECH/WSH/2020.3).

- Wolowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T.** (2019). Removal of heavy metals and metalloids from water using drinking water treatment residuals as adsorbents: A review. *Minerals*, 9(8), 487.
- Wu, S., Kan, J., Dai, X., Shen, X., Zhang, K., & Zhu, M.** (2017). Ternary carboxymethyl chitosan-hemicellulose-nanosized TiO₂ composite as effective adsorbent for removal of heavy metal contaminants from water. *Fibers and Polymers*, 18(1), 22-32.
- Xiang, C., Guo, R., Lan, J., Jiang, S., Wang, C., Du, Z., & Cheng, C.** (2018). Self-assembling porous 3D titanium dioxide-reduced graphene oxide aerogel for the tunable absorption of oleic acid and Rhodamine B dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, s. 246-252.
- Yang, L., Zhang, Y., Wang, F., Luo, Z., Guo, S., & Strähle, U.** (2020, April). Toxicity of mercury: Molecular evidence. *Chemosphere*, 245, s. 125586.
- Yao, M., Wang, Z., Liu, Y., Yang, G., & Chen, J.** (2019). Preparation of dialdehyde cellulose grafted graphene oxide composite and its adsorption behavior for heavy metals from aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 212, 345-351.
- Yaqoob, A.A., Parveen, T., Umar, K., & Mohamad Ibrahim, M. N.** (2020). Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. *Water*, 12(2), 495.
- Yıldız, B., Erten, H., & Kış, M.** (2011). The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288(2), 475-483.
- Yılmaz, E., & Soylak, M.** (2020). 15 - Functionalized nanomaterials for sample preparation methods. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, s. 375-413.
- Yousefzadeh, H., Salarian, A. A., & Kalal, H. S.** (2018). Study of Pb (II) adsorption from aqueous solutions by TiO₂ functionalized with hydroxide ethyl aniline (PHEA/n-TiO₂). *Journal of Molecular Liquids*, 263, 294-302.
- Yoysungnoen, B., Bhattarakosol, P., Changtam, C., & Patumraj, S.** (2016, January 4). Effects of Tetrahydrocurcumin on Tumor Growth and Cellular Signaling in Cervical Cancer Xenografts in Nude Mice. *Hindawi, BioMed Research International*, s. 1–11.
- Zhang, L., Xia, W., Liu, X., & Zhang, W.** (2015). Synthesis of titanium cross-linked chitosan composite for efficient adsorption and detoxification of hexavalent chromium from water. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 331-340.
- Zhang, W., Zou, L., & Wang, L.** (2009). Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 371(1-2), s. 1-9.
- Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., & Zhang, A.** (2019). Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions. *Carbohydrate polymers*, 224, 115022.
- Zhou, J., Wang, Y., Wang, J., Qiao, W., Long, D., & Ling, L.** (2016). Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *Journal of colloid and interface science*, 462, 200-207.
- Zhu, X., Chang, X., Cui, Y., Zou, X., Yang, D., & Hu, Z.** (2007). Solid-phase extraction of trace Cu (II) Fe (III) and Zn (II) with silica gel modified with curcumin from

biological and natural water samples by ICP-OES. *Microchemical Journal*, 86(2), 189-194.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

: Fırat ÜNAL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen ve Matematik Eğitimi Kimya ve Kimya Teknolojileri Alan Öğretmenliği Programı (Tezsiz Yüksek Lisans)

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010-2012 Bismil Mezopotamya Tarım Meslek Lisesi-Kimya Öğretmeni
- 2012-2015 Mecit Çelik Kız Anadolu İmam Hatip Lisesi-Kimya Öğretmeni
- 2015-2017 Vali Aydın Arslan Fen Lisesi-Kimya Öğretmeni
- 2017-Halen Rekabet Kurumu Cumhuriyet Fen Lisesi-Kimya Öğretmeni