



**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ LİTYUM  
VE SERYUMUN KARBOKSİMETİL-  
SELÜLOZ BAZLI KOMPOZİT  
HİDROJELLER İLE ADSORPSİYONU**

**Caner ERAT**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO**

**Eş Danışman: Prof Dr. Betül TAŞDELEN**

**2021**

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ LİTYUM VE SERYUM'UN  
KARBOKSİMETİL-SELÜLOZ BAZLI KOMPOZİT HİDROJELLER  
İLE ADSORPSİYONU

Caner ERAT

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

EŞ DANIŞMAN: Prof Dr. Betül TAŞDELEN

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.



Bu tez NKÜBAP tarafından **NKUBAP.06.YL.21.290** numaralı proje ile desteklenmiştir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ LİTYUM VE SERYUMUN KARBOKSİMETİL- SELÜLOZ BAZLI KOMPOZİT HİDROJELLER İLE ADSORPSİYONU

**Caner ERAT**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Eş Danışman: Prof. Dr. Betül TAŞDELEN

Güneş enerjisi pillerinin giderek yaygınlaşması ve elektronik sektöründe yarı iletken olarak kullanılan elementlerden olan lityum ve seryum nadir toprak elementlerinin geri kazanımı ve kullanımı teknolojik ilerlemeler ve önem kazanmıştır. Mühendislik nanaopartükülleri arasında yer alan NTE'lerin çevre ortamlarında, güneş ışığı altında oldukça reaktif ve fizikokimyasal olarak dinamik bir hale geldiği ve çevrede risk oluşturduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada, ucuz, kararlı ve biyolojik ürün olarak tanımlanan ve pek çok metalin gideriminde kullanılmış olan karboksimetil bazlı hidrojel kompozitler ile adsorpsiyonu ile geri kazanılabilme kapasitesinin araştırılması amaçlanmıştır. Hazırlanan sentetik seryum ve lityum çözeltilerden adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile seryum ve lityumun geri kazanımları hedeflenmiştir. Seryum adsorpsiyon çalışmalarında verimli sonuçlar alınmış olup, Lityum adsorpsiyon çalışmalarında hedeflenen sonuçlar alınamamıştır. Hazırlanan S1 hidrojel için seryum adsorpsiyon verimleri hesaplanarak izoterm modelleri değerlendirilmiştir. Desorpsiyon ile geri kazanılan seryum'un tekrar adsorpsiyon ve geri kazanım verimleri çıkarılmıştır. Bu deneysel çalışmalar sonucunda seryum adsorpsiyonu %87 verimlere ulaşılırken desorpsiyon deneylerinde %100 verim elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Karboksimetil selüloz (CMC), Kitosan, Lityum, Seryum

2021

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **ADSORPTION OF RARE SOIL ELEMENTS LITHIUM AND SERUM WITH CARBOXYMETHYL-CELLULOSE BASED COMPOSITE HYDROGELS**

**Caner ERAT**

Tekirdağ Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Co-supervisor: Prof. Dr. Betül TAŞDELEN

Technological advances in the recovery and use of lithium and cerium rare earth elements, which are elements used as semiconductors in the electronics sector, have gained importance. It is known that rare earth elements, which are among the engineering nanoparticles, become highly reactive and physicochemically dynamic in environmental environments, under sunlight, and pose a risk to the environment. Therefore, in this study, it was aimed to investigate the recovery capacity by adsorption with carboksi-metil-celüloz (CMC)- based hydrogel composites, which are defined as cheap, stable and biological products and used in the removal of many metals. In this study, cerium and lithium solutions were prepared in distilled water. Adsorption and desorptive recovery of them were targeted from aqueous solutions. Cerium has been well recovered during adsorption-desorption while adsorption lithium was weak. Adsorption efficiency of cerium (III) was calculated four the S1 hydrogel and isotherm models were derived. As a result, adsorption efficiency of cerium reached a %87, and a %100 of adsorloed cerium could be recovered by desorption.

**Keywords:** Adsorption, Carboxymethyl cellulose (CMC), Cerium, Chitosan, Desorption, Lithium,

**2021**

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi .....	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı .....	2
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. Nadir Toprak Elementleri .....	3
2.1.1. Lityum.....	3
2.1.2. Seryum .....	5
2.2. Hidrojeller.....	5
2.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu.....	7
2.4. Adsorpsiyon.....	8
2.4.1. Adsorpsiyon Teorisi.....	9
2.4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	10
2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği .....	12
2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiğini Etkileyen Faktörler .....	12
2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	13
2.5. Desorpsiyon .....	14
2.6. Hidrojeller ile Adsorpsiyon Çalışmalarının Özeti .....	14
2.7. Ekotoksikoloji.....	15
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLAMASI</b> .....	<b>18</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar .....	18
3.2. Ön Deneme Hidrojellerin Hazırlanışı .....	18
3.2.1. A10 Hidrojel Hazırlanması .....	18
3.2.1. S1 Hidrojel Hazırlanışı .....	20
3.3. Şişme Deneyleri ve Difüzyon hesabı.....	22

3.4. Ekotoksosite .....	23
3.5. Adsorpsiyon Deneyleri .....	24
3.5.1. Değişen pH Değerlerinin Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi.....	25
3.5.2. Adsorbent Miktarının Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	25
3.5.3. Değişen Başlangıç Konsantrasyonlarının Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	25
3.5.4. Temas Süresinin Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	25
3.5.5. Değişen Sıcaklıklar Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi .....	25
3.6. Seryum Desorpsiyon Deneyleri .....	26
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>26</b>
4.1. Hazırlanan A10 ve S1 Hidrojellerinin Karakteristik Özellikleri .....	26
4.2. Hidrojellerin Şişme Deneyleri .....	32
4.3. Şişme İzotermi.....	33
4.4. Şişme Difüzyonu .....	34
4.5. Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....	35
4.5.1. A10 pH Etkisi .....	35
4.5.2. pH Etkisi .....	36
4.5.3. Adsorbant Miktarının Etkisi .....	37
4.5.4. Sıcaklık Etkisi .....	38
4.5.5. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi .....	39
4.6. Adsorpsiyon İzotermi .....	40
4.6.1. Langmuir İzoterm Modeli .....	40
4.6.2. Freundlich İzoterm Modeli .....	42
4.6.3. Temkin İzoterm Modeli .....	42
4.6.4. D-R İzoterm Modeli.....	43
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	45
4.8. Desorpsiyon Deneyi Sonuçları .....	46
4.9. Tartışma .....	47
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>50</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>51</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>61</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türkiye’deki jeotermal sularda lityum konsantrasyonları .....	4
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (Sarıkaya, 2000).....	9
Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karakteristikleri (Negi, A. S. ve Anand, S. C. (2004). .....	10
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında hazırlanmış hidrojellerde kullanılan kimyasal miktarları.....	19
Çizelge 4.1. Hidrojellerin Difüzyon Sabitleri .....	35
Çizelge 4.2. Ce Elementinin Adsorpsiyon İle Giderimin de Bulunan İzoterm Sabitleri .....	44
Çizelge 4.3. Hidrojel İle Seryum Adsorpsiyonunda Termodinamik Bulgular.....	45
Çizelge 4.4. Desorpsiyon verim yüzdesi .....	47
Çizelge 4.5. Seryum Elementinin Adsorpsiyon İle Gideriminde Elde Edilen İzoterm Sabitleri .....	49





## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Lityum nitrat'ın görünümü (Anonim 2018).....	3
Şekil 2.2. Seryum nitrat heksahidrat'ın görünümü (Anonim 2018a).....	5
Şekil 2.3. Hidrojellerin çapraz bağlı yapıları (Nursevin ve diğ., 1998). ....	6
Şekil 2.4. <i>Daphnia</i> 'nın genel vücut yapısı (Ebert 2005).....	16
Şekil 2.5. Yetişkin <i>Daphnia magna</i> 'nın yumurta keselerinin görünümü .....	17
Şekil 3.1. Hidrojellerin tüpte görüntüsü .....	19
Şekil 3.2. Hidrojel görüntülerine örnekler .....	21
Şekil 3.3. Şişme deneyleri .....	21
Şekil 3.4. Adsorpsiyon, Desorpsiyon çalışmalarda sıcaklık ayarlı çalkalama cihazı.....	22
Şekil 3.5. <i>Daphnia magna</i> yaşam reaktörleri .....	23
Şekil 3.6. <i>Daphnia magna</i> akut toksisite deneyinin yapılışı .....	24
Şekil 4.1. A10 No'lu hidrojinin FTIR diyagramı .....	30
Şekil 4.2. A10 Hidrojinin SEM Görüntüsü .....	31
Şekil 4.3. S1 No'lu hidrojinin FTIR diyagramı.....	32
Şekil 4.4. S1 Hidrojinin SEM Görüntüsü.....	33
Şekil 4.5. A10 Hidrojinin %S-t Grafiği.....	34
Şekil 4.6. A10 Hidrojinin lnF-lnT Grafiği .....	35
Şekil 4.7. Değişen pH değerlerinin Ce giderim verimine etkisi (A10, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk).....	36
Şekil 4.8. Değişen pH değerlerinin Ce giderim verimine etkisi (S1, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk).....	37
Şekil 4.9. Değişen S1 Miktarının Ce Giderim Verimine Etkisi (pH 5, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk) .....	38
Şekil 4.10. Sıcaklık Değişiminin Ce Giderim Verimine Etkisi (S1, pH : 6.5, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk).....	39
Şekil 4.11. Değişen S1 Konsantrasyonlarının Ce Giderim Verimine Etkisi (pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk).....	40
Şekil 4.12. Langmuir İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk) .....	41
Şekil 4.13. Freundlich İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk) .....	42
Şekil 4.14. Freundlich İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk) .....	43
Şekil 4.15. D-R İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk) .....	44
Şekil 4.16. Seryum Adsorpsiyonunda ln Kc'ye karşı 1/T Grafiği (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)....	45
Şekil 4.17. (Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk).....	46

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NKE	: Nadir Toprak Elementleri
TKE	: Teknolojik Kritik Elementler
Li	: Lityum
Ce	: Seryum
A	: Adsorpsiyon
D	: Desorpsiyon
SK	: Saf Karides
KİC	: Kitosan-İtakonik Asit-CMC
Gr	: Gram
CMC	: Karboksimetil Selüloz
mm	: Milimetre
L	: Litre
Mg	: Milimetre

## TEŞEKKÜR

Tez çalışması sırasında yardımları benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO'ya,

polimer hazırlamasında sonsuz desteği olan eş danışman hocam Sayın Prof. Dr. Betül TAŞDELEN'e,

deneysel çalışmalarda yol göstericiliğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ'ye,

farklı hidrojellerin sentezlenmesi ve yorumları ile çalışmaya desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Serkan EMİK ve Öğ. Gör. Eren Yıldırım'a

her zaman yanımda olan sevgili aileme,

tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli meslektaşım Seda METİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Kasım 2021

CANER

Çevre Mühendisi

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Çalışmanın Anlamı ve Önemi

Gelişen teknoloji ve yeni teknolojik alanlar ile Teknoloji Kritik Elementler (TKE)'ler çok önemli ticari anlam kazanmış ve günümüzün bir olmazı haline gelmişlerdir. Bunlar arasında güneş pilleri ve elektronik sektöründeki pek çok yarı iletkenler sayılabilmektedir. Ancak kullanımlarındaki artışa paralel olarak TKE'lerin çevredeki konsantrasyonları da giderek artmaktadır. Yoğunluk kazanmaya başlayan risk değerlendirmesi çalışmalarında faydalarının yanında TKE'lerin canlı varlıklara tehlikeli biyolojik etkilere neden olabileceği ortaya konmuştur.

Nadir toprak elementleri (NTE) günümüzde pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Seryum NTE olarak anılsa bile yer kabuğunda en bol bulunan elementler arasında yer almaktadır. Seryum aynı zamanda yer kabuğunun ağırlıkça yaklaşık %0,0046'sını oluşturmaktadır. Lityum ise yeryüzü kabuğunda %0,006 oranında yer alır. Li dağılımı belirli bölgelerdedir. Kullanımlarındaki artış göz önünü alındığında TKE'lerin çevredeki konsantrasyonları da giderek artmaktadır. Aynı zamanda fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin endüstriyel arıtma uygulamalarında adsorpsiyon prosesi sıkça kullanılmaktadır. Bunun yanında adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları kullanılarak NTE'lerin alıcı ortamlardan ve atıksulardan geri kazanılması için çalışmalar yaygınlaşmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, yukarıda belirtilen lityum ve seryum elementlerinin su ortamından hidrojeller ile adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Literatürde çalışılan hidrojeller arasında çok yaygın kullanım alanı bulmuş ve pahalı olmayan karboksimetil selüloz (CMC) polimeri modifikasyonlarının Seryum ve Lityum un adsorpsiyonu için kullanımı bu tez kapsamında ilk kez çalışılmıştır.

## 1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Nadir toprak elementleri (NTE) arasında en öncelikli elementlerden olan Lityum (Li) ve Seryum'u (Ce) bu Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında, ülkemizde de önceliğe girdiği düşünülmektedir; CMC bazlı hidrojel kompozitler ile adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi ile geri kazanımları amaçlanmıştır.

Tezin birinci bölümünde bu çalışmanın anlam ve önemi, amaç ve kapsamı özetlenmiştir.

İkinci bölümde NTE'lerin önemi ve kullanım alanları literatür çalışmalarında araştırılarak Ce ve Li'nin çevreye olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin şişme karakterizasyonu ve bu şişmenin adsorpsiyondaki etkisi, şişme difüzyon denklemleri çıkarılarak adsorpsiyon izoterm modelleri, kinetikleri ve izoterm modellerinde kullanılan denklemler, difüzyon çalışmaları kapsamında yapılan hesap ve grafiklere örnek teşkil etmesi amaçlanmıştır.

Üçüncü bölümde ise oluşturulan jellerin çalışmada kullanılan materyal ve metotları açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde, optimum adsorpsiyon ve desorpsiyon koşullarının belirlenmesi için farklı parametrelerde çalışmalar yapılarak sıcaklık, pH, konsantrasyon ve adsorbant gibi etkenlerin önemi açıklanmıştır. Belirlenen optimum koşullar da adsorpsiyon izotermi çıkarılarak daha önceki çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Desorpsiyon çalışmalarında hidrojelin tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Beşinci bölümde, tez kapsamında elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementlerin (NTE) az miktar kullanımı, ürünün kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır (Dang, 2021). Yüksek teknoloji ürünlerinde de kullanım miktarı az olmaktadır. Renkli ekranlarda, mikrofonlarda cep telefonu devreleri ve ünitelerinin küçük ve fonksiyonel olmasında, güneş pillerinde önemli yer almaktadır (USGS, 2002).

#### 2.1.1. Lityum

Lityum sembolü Li atom numarası 3 olan kimyasal elementtir. Lityum yeryüzü kabuğunda 0.006 wt% oranında yer alır (Habashi, 1997). Lityum doğada 27. Sırada bulunan yaygın element olmakla birlikte yeryüzünde dağılımı belirli bölgelerdedir. Lityum suda temel olarak çözülmüş formdadır. Su ile reaksiyona girerek lityum hidroksit ve hidrojen oluşturur. Şekil 2.1' de Lityum nitrat görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.1. Lityum nitrat'ın görünümü (Anonim 2018)

Türkiye'nin farklı yerlerinde jeotermal sulardaki lityum konsantrasyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi lityum konsantrasyonu 3 ila 38 mg/L arasında değişen değerlerdedir. Çalışmalarda en yüksek lityum konsantrasyonu 38 mg/L'ye kadar Çanakkale bölgesinde ölçülmüş olup, Çanakkale bölgesinde 20 jeotermal kaynak bulunmaktadır (Çetiner, 2018; Tokçaer, 2007; Katırcıoğlu, 2013; Özşahin ve Kaymaz, 2013).

Çizelge 2.1. Türkiye’deki jeotermal sularda lityum konsantrasyonları

Şehir	Bölge	Aralık (Ortalama) (mg/L)	Kaynak
Aydın	Efeler	4.02-4.41 (4.19)	Karakuş, 2010
Aydın	Germencik - Ömerbeyli	4.22-10.77 (8.73)	Karakuş, 2010; Parkın, 2012
Aydın	Germencik - Bozköy	4.41-5.76 (5.09)	Karakuş, 2010
Aydın	Kuyucak - Pamukören	4.62-5.59 (5.05)	Uzun, 2019
Aydın	Maren	6.46	Gezmiş-Yavuz, 2018
Aydın	Efeler - Salavatlı	1.49-5.20 (4.04)	Bilgiç, 2015; Yaman ve Özgür, 2005
Çanakkale	Ezine - Kestanbol	9.8-12.47 (11.13)	Çetiner, 2018; Tokçaer, 2007
Çanakkale	Ayvacık - Tuzla	23.4-38.0 (29.41)	Çetiner, 2018; Tokçaer, 2007; Katircioğlu, 2013
Denizli	Sarayköy - Tekkehamam	2.06-5.44 (3.28)	Yaman ve Özgür, 2005
Denizli	Sarayköy - Kızıldere	1.62-6.50 (3.96)	Tokçaeri 2007; Bölükbaş, 2013; Akın, 2019; MTA, 2005
Denizli	Umut	0.83-4.35 (2.77)	Altuntaş, 2017
İzmir	Seferihisar - Tuzla	10.3	Tokçaer, 2007
Kayseri	İncesu - Subaşı	3.60	Karaca, 2019
Manisa	Salihli - Kurşunlu	0.88-5.14 (3.15)	Özen, 2009; Tokçaer, 2007; Yıldırım, 2016
Manisa	Alaşehir - Piyadeler	5.8-6.8 (6.23)	Işık, 2018
Nevşehir	Narköy - Acıgöl	2.27-3.28 (2.78)	Bilen, 2014

### 2.1.2. Seryum

Seryum elementi periyodik tabloda Ce simgesi ile isimlendirilmekte ve lântanitler grubunda bulunmaktadır. Doğada diğer NTE'lere kıyasla bol bulunan saf seryum elementi Eu'dan sonra en reaktif elementtir (Tommasi 2020). ( Gri parlak bir görünüme sahip olan saf Ce hava ile temas halinde hemen donuklaşmaktadır. Atom numarası 58 olup, atom ağırlığı 140,12'dir. Saf seryum kalay gibi yumuşak bir malzeme olduğu için kolayca işlenebilmektedir. +3 ve +4 olmak üzere iki bilinen oksidasyon düzeyi bulunan seryum elementi soğuk suda yavaşça oksidize olurken sıcak suda hızlı bir şekilde oksitlenmektedir (makaleler.com).

Seryum, ticari kullanımı yaygın elementlerdendir. Şekil 2.2'de seryumun görünümü verilmiştir.



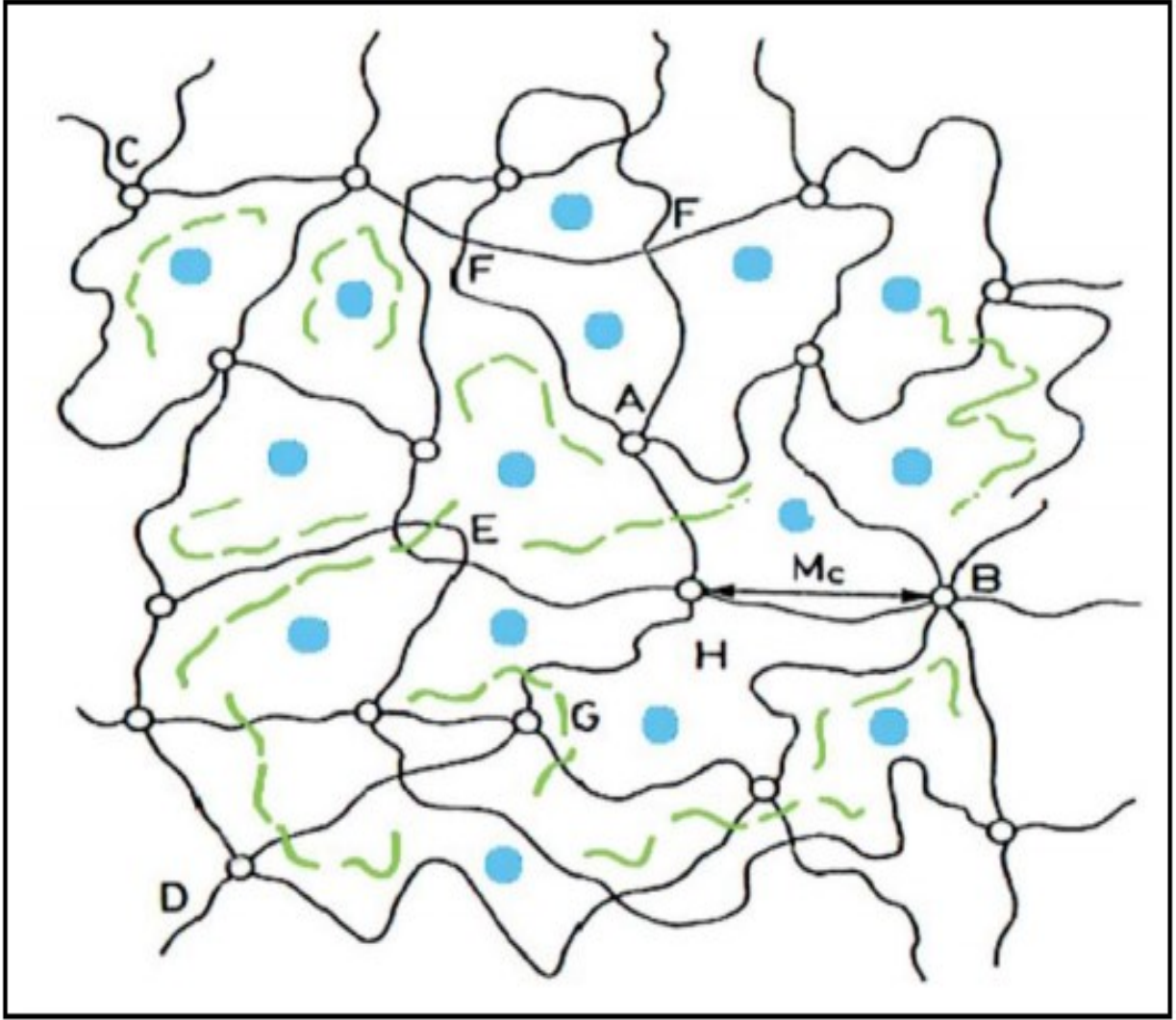
Şekil 2.2. Seryum nitrat heksahidrat'ın görünümü (Anonim 2018a)

### 2.2. Hidrojeller

Hidrojeller, suda çözünmeden şişebilir ve üç boyutlu, çapraz bağlı polimerik yapılar olup, kimyasal veya fiziksel çapraz bağların varlığı nedeniyle suda çözünmezler (Know ve diğ., 2008).

Çapraz bağlı polimerdeki su sever grupların fazla sayıda olması daha fazla şişmeye sebep olur. Bir hidrojelin çapraz bağlı yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir (Nursevin ve diğ., 1998).





Şekil 2.3. Hidrojellerin çapraz bağlı yapıları (Nursevin ve diğ., 1998).

(Çapraz bağlı hidrojelin yapısı. A: Dört fonksiyonlu çapraz bağlar, B: Çok fonksiyonlu çapraz bağlar, C-D: Zincir uçları, E: Dolaşmış ve birbirine karışmış polimer zincirler, F: İki zincir takılması, G: Çapraz bağlanmamış küçük zincirler, Mc: İki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin molekül kütlesi, H: Çapraz bağlar arasındaki boşluk: Çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzleneren çözücü.)

Kullanılan nano bileşiklerden biri olan kitosan, kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen bir biyopolimerdir.

Beyaz renk halinde sert ve elastik olmayan bir polisakarittir (Muxika ve ark., 2017).

Kitin ilk kez 1811 yılında Henri Braconnot tarafından mantarlar üzerinde araştırma yapılırken keşfedilmiştir (Divya ve Jisha, 2018). Daha sonra böceklerin dış kabuklarında da bulunduğu tespit edilmiştir. N-asetil-d-glukozamin birimlerinden oluşan kitin doğrusal bir polisakkarittir ve doğada mevcut olan en yüksek üretim hızına ve biyolojik olarak bozunurluğa sahip maddelerden biridir (Ferri ve Tassoni, 2011).

Kitosan, özellikleri nedeniyle biyomedikal sanayi, gıda endüstrisi, çevre kirliliğinin kontrolü, su arıtma, kağıt üretimi, fotoğrafçılık vb. birçok alanlarda kullanılmaktadır (Malerba ve Cerana, 2016).

Bu çalışmada esas olarak karboksimetil selüloz (CMC) bazlı hidrojel kompozitlerin sentezlenerek kullanımı amaçlanmıştır. Selüloz doğada en yaygın ve geri kazanılabilir ve ayrışabilir malzemedir. Ancak, suda ve organik ve inorganik solventlerde çözünmediği için sınırlı uygulama alanı bulmaktadır. CMC mükemmel film oluşturma yeteneğine sahiptir, biyolojik bozunur ve düşük toksik etki gösterebilmektedir. CMC ayrıca güçlü hidrofilik özellik göstermekte ve stabil iç yapısı bulunmaktadır. Bütün bu özellikler ile kompozit filmlerin performansını iyileştirmek için kullanılabilir (Yang ve diğ., 2018). CMC yüksek sıcaklığa dirençlidir ve yapısı pH 2-11 aralığında stabildir (Zengin ve diğ., 2017). CMC, iyonik olmayan bol miktarda karboksil grupları içeren polisakkarittir. CMC hidrojellerin pek çok metal kirlenici için adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu ortaya konmuştur (Kamthai ve diğ., 2017; Lakshmi ve diğ., 2017; Shui ve diğ., 2017).

DeneySEL veriler doğrultusunda verimi arttırmak amacıyla iki farklı hidrojel kompoziti daha sentezlenerek başarılı adsorpsiyon verimleri sağlanmıştır.

### 2.3. Hidrojellerin Şişme Karakterizasyonu

Hidrojeller, suda çözünmeyip mevcut şekillerini muhafaza etme yeteneğine sahip üç boyutlu polimerik matris yapılarıdır (Saraydın, 1995).

Çapraz bağlı ve birleştirici ağ yapılı polimerler uygun çözücü ortamına konulduktan sonra, çözücünün yapıya girmesi ile şişme başlar. Bu durum; en büyük şişme değerine ulaşıldığı denge durumudur (Taşdelen ve diğ., 2017).

% Şişme (%S) 2.1. eşitliği ile belirlenir.

$$\%S = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (2.1)$$

Burada,  $M_0$ ; başlangıçtaki kuru hidrojel polimer kütlesi,  $M_t$ ;  $t$  süre sonraki şişmiş hidrojin kütlesidir. Dinamik şişme testleri sonucu oluşturulan şişme kinetiği eğrileri ikinci dereceden varsayılır ve;

$$\frac{ds}{dt} = ks(S_{max} - S)^2 \quad (2.2)$$

eşitliği uygulanır. Eşitlikte  $dS/dt$ ; şişme hızını,  $S_{mak}$ ; jelin denge anındaki ( $t_{den}$ ) şişme değerini,  $S$ ;  $t$  anındaki şişme değerini ve  $ks$ ; şişme hız sabitini göstermektedir. Eşitliğin  $t=0$  için  $S=0$  ve  $t=t_{den}$  için  $S=S_{mak}$  sınır koşullarında matematiksel düzenlenmesi sonucu;

$$\frac{t}{s} = A + Bt \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte  $A(=1/S_{mak}^2ks)$ ; başlangıç şişme hızının ( $1/ro$ ) tersi,  $B(=1/S_{mak})$  ise en büyük şişme değerinin tersidir.

Hidrojel ve yarı-IPN yapıların şişme kinetiği ve difüzyon türünün açıklanmasında Fick yasası en temel uygulanandır. Şişme özelliği gösteren polimerlerin şişme kinetiği;

$$F = \frac{M_t}{M_d} = ktn \quad (2.4)$$

eşitliği yardımıyla incelenmektedir. Bu eşitlikte  $M_t$ ;  $t$  anında jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $M_d$ ; dengedeki jelin içerdiği çözücü kütlesi,  $n$ ; çözücünün difüzyon türünü gösteren difüzyon üsteli,  $k$ ; difüzyon sabitini göstermektedir.  $F$ ; jelin  $t$  anında aldığı çözücü miktarının dengede alınan çözücü miktarına oranıdır ve şişme kesri olarak tanımlanır.

$$D = nr^2 \left(\frac{k}{4}\right) \cdot \frac{1}{n} \quad (2.5)$$

Eşitlikte yer alan  $n$  ve  $k$  değerleri  $\ln F - \ln t$  grafiklerinden hesaplanan difüzyon üsteli ve difüzyon sabiti değerleridir.  $r$  değeri şişmiş hidrojin cm cinsinden yarıçapıdır.

## 2.4.Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesleri içme suları ve atıksularda yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü, adsorplanacak maddenin molekül yapısı, Moleküle bağlı grupların yerleri, adsorban yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH temas süresi adsorpsiyon prosesinin verimini etkilemektedir.

### 2.4.1. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon işlemi; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı fazlarında meydana gelir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır: 1. Fiziksel, 2. Kimyasal ve 3. Değişim (İyon değişimi gibi). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ile ilgili önemli özellikler Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir.

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri adsorbat ile adsorban arasındaki bağlantıyı sağlar. Adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur.

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar (Sarıkaya, 2000)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Çözünmüş Maddeler Kritik Sıcaklık Altında Bütün Gazlar	Çözünmüş Maddeler Bazı Kimyasal Reaktif Gazlar
Sıcaklık Sınırı	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek (Reaksiyon ısısına uygun )
Hız (Aktivasyon Enerjisi )	Çok hızlı (Düşük Enerji )	Aktif olmayan, düşük Enerji Aktif olan, yüksek Enerji

Bu modeller bize birbirleri içinde adsorpsiyon proseslerinin belirli işletme koşulları aralığında nasıl davranacağı hakkında bilgi vermektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karakteristik özellikleri Çizelge 2.3.'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karakteristikleri (Negi, A. S. ve Anand, S. C. (2004).

<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Adsorpsiyon entalpisi 20 kJ mol <sup>-1</sup> civarındadır. Düşük adsorpsiyon entalpisi karakteristiktir. Adsorpsiyon tersinidir ve hızlı gerçekleşir.	Adsorpsiyon entalpisi 80-200 kJ mol <sup>-1</sup> aralığındadır. Yüksek adsorpsiyon entalpisi karakteristiktir. Adsorban üzerine adsorbat bağlanması daha kuvvetlidir ve eşitlik yavaş ve tersinir değildir.
Adsorpsiyon adsorbatın kaynama noktası altında gerçekleşir.	Adsorpsiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.
Önemli miktarda aktivasyon enerjisi gerektirmez.	Aktivasyon enerjisine bağlıdır.
Genellikle çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.	Adsorpsiyon çoğunlukla tek tabakalıdır.
Yüzeydeki adsorpsiyon miktarı adsorbatın bir fonksiyonudur.	Adsorpsiyon miktarı adsorbat ve adsorbanın her ikisini de bağlıdır.
Adsorbat basıncının artmasıyla adsorplanan miktarı da artar.	Adsorbat basıncının artmasıyla adsorplanan miktar azalır.

#### 2.4.2. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözültide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir, Dubinin-Redushkevich (D –R) izotermi ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir. Freundlich ve Langmuir başlıca olarak kullanılan izoterm modelleridir.

**Freundlich İzotermi:** Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanmaktadır. Aşağıdaki 2.6 ve 2.7 denklemleriyle ifade edilir.

$$q_e = (K_F \times C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli eğimi  $1/n$  ve eksenini kestiği yer  $\log K_f$  olan bir doğru denklemini şu şekilde ifade edilebilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.7)$$

Bu denklem göre,  $\log c_e$ 'ye karşı  $\log q_e$  grafiği çizildiğinde elde edilen denklemin eğimi  $1/n$ , kayım ise  $\log K_f$  olarak bulunmaktadır.

**Langmuir İzotermi:** Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \times \frac{1}{c_e} \quad (2.8)$$

$1/c_e$ 'ye karşılık  $1/q_e$  grafiği çizilerek elde edilen denklemden  $Q_m$  ve  $b$  değerleri hesaplanmaktadır.

**Dubinin ve Radushkevich** tarafından geliştirilen D-R izotermi ile hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ), sorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermektedir.

D-R izotermi, aynı tip gözenekli yapılarla gerçekleşen sorpsiyon işlemlerini açıklamaktadır. Bu yönüyle, Langmuir izotermi ile benzeşim göstermektedir. D-R izotermi aşağıda Eşitlik 2.9 ile ifade edilmektedir (Sarı ve diğ., 2008; Malik ve diğ., 2005; Dubinin ve diğ., 1947).

$$q_e = q_D - R e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (2.9)$$

Adsorplanan miktar ( $q_e$ ; mol/g), maksimum sorpsiyon kapasitesi ( $q_{D-R}$ ; mol/g), ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ) ile ilgili aktivite katsayısı ( $\beta$ ; mol<sup>2</sup> /J<sup>2</sup>) ve Polanyi potansiyelinin ( $\varepsilon$ ) fonksiyonudur. Polanyi potansiyeli ( $\varepsilon$ ) ise, Eşitlik 2.10 kullanılarak hesaplanmaktadır (Sarı ve diğ., 2008).

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (2.10)$$

Modelin deneysel verilerle çizilen  $q_d - \varepsilon^2$  grafiğinden maksimum tutma kapasitesi  $q_{D-R}$  ve  $\beta$  hesaplanabilir. Adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ; kJ/mol) ise Eşitlik 2.11 ile hesaplanmaktadır (Sarı ve diğ., 2008).

$$E = 1/(-2\beta) \frac{1}{2} \quad (2.11)$$

**Temkin ve Phyzhev**, adsorpsiyon ve adsorplanan madde arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından hareketle Temkin izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir (Nunes vd., 2009; Hameed ve Daud, 2008).

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (K_t C_e) \quad (2.12)$$

Temkin izotermi doğrusal hale getirilirse;

$$q_e = B \ln(K_t) + B \ln(C_e) \quad (2.13)$$

Denklem 2.12 ve 2.13'te B katsayısı Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısı ile ilgilidir (J/mol).  $K_t$  Temkin izoterm sabiti (l/g), R İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K) T: Ortam sıcaklığı (K). Lineer formda yer alan B ise (RT/b) oranıdır.

### 2.4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbant -adsorban temas süresi yani temas süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır (Keskinan ve diğ., 2003).

Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir (Chu ve Chen, 2002).

### 2.4.4. Adsorpsiyon Kinetiğini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon mekanizmasını birden fazla faktör etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için uygun koşulların oluşması gerekmektedir. Adsorbant yüzeyinde tutulacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle kütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir.

-*pH*: Ortamın pH'ı birçok nedenden ötürü, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir.

-*Sıcaklık*: Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen diğer bir faktördür. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır.

-*Adsorbentin özellikleri*: Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğunda, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesfik yüzey alanı ile orantılıdır.

-*Adsorplanan maddenin başlangış konsantrasyonu*

-*İyonların varlığı*

#### 2.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve Gibbs serbest enerjisindeki ( $\Delta G^\circ$ ) değişim adsorpsiyon prosesi ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği, endotermik yada egzotermik olarak gerçekleştiği ile ilgili bilgiler bu veriler ışığında elde edilmektedir.  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği,  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin egzotermik olduğu, pozitif olması endotermik olduğu,  $\Delta S^\circ$  değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir.  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri belirtildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.15)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.16)$$

Burada, K denge sabiti, CAe dengede adsorplanmış madde konsantrasyonu (mg/L), ce çözültinin denge konsantrasyonu (mg/L), olarak belirtilmektedir.

$\Delta H^\circ$  değerinin hesaplanması için Van't Hoff eşitliği kullanılmaktadır.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)^\circ = -\left(\frac{\partial \ln C_e}{\partial T}\right)^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.17)$$

$$\ln \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.18)$$



## 2.5. Desorpsiyon

Desorpsiyon, adsorbant madde yüzeyinde adsorplanmış bir maddenin, kendisine oranla adsorplanma derecesi daha yüksek olan bir madde tarafından yer değiştirmesidir. Yüzey adsorplama kapasitesi doygunluk değerine ulaşmış olan adsorbentten yeniden adsorplama özelliği kazandırma işlemine “geri kullanım” ve desorplama işleme ile adsorbant üzerinde tutulan malzemeye “geri kazanım” denir.

Adsorbentten geri kazanılması sırasında, yüksek sıcaklıklarda yapısal bozunmalar, büzülme ve parçalanma meydana gelebilmektedir.

## 2.6. Hidrojeller ile Adsorpsiyon Çalışmalarının Özeti

Hedeflenen bir araştırmada, seyreltik sulu çözeltiden Pt ve Pd iyonlarının geri kazanılmasını sağlamaktadır. Karboksimetil selüloz (DCMC) çapraz bağlı kitosanın (Ch-DCMC) di-aldehitini kullanarak karboksimetil selüloz (CMC) oksidasyonu ile DCMC hazırlanmıştır. DCMC ve Ch-DCMC karakterize edildikten sonra, Pt ve Pd üzerinde DCMC'nin belirli adsorbantlar da geri kazanımı incelenmiştir. Optimum çapraz bağlantı oranı 80.8 mg/g Pt ve 89.4 mg/g Pd maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 1:0.25 (kitosan:DCMC) olarak bulunmuştur (Asere 2019).

Yeni bir karboksimetil selüloz kaplı metal organik materyalin imalatı (MOF-5-CMC) kurşun iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştıran adsorbandır. Yapılan çalışmada adsorpsiyon malzemesi karakterize edilmiştir, temas süresi, pH, orjinal fonksiyonları incelenmiştir. Pb(II) çözeltisinin konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesindeki adsorpsiyon sıcaklığı incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesine 120 dakikada ulaşılmamıştır (Jin ve diğ. 2019).

Bir diğer çalışmada, yeni bir nanoboyutlu üretmek için etkili bir çapraz bağlayıcı reaktifi olan glutaraldehit yoluyla katı-katı immobilize karboksimetil selüloza katı bir destek olarak titanyum oksit (Nano-TiO<sub>2</sub>) kullanılmıştır ( Mahmoud 2017).

Özetle Seryum çok değerli bir element olmakla birlikte giderimi için alternatif ucuz metodların araştırılması gereği bulunmaktadır. Diğer yandan Seryum'un ucuz maliyetli adsorpsiyon ile gideriminde çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Sert ve diğ. (2008) ağaç yaprakları (*Platanus orientalis*) tozu ile 25-300 mg/L Ce adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Langmuir adsorpsiyon oranını 32.05 mg/g olarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon prosesi

kendiliğinden ve endotermik olarak bulunmuştur. Seryumun desorpsiyonu (%98.36 verim)  $HNO_3$  kullanılarak yapılmıştır.

Ooi ve diğ (2017) palmye kabuğundan yapılmış olan aktif karbon ile 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 and 10 ppb konsantrasyonlarında seryumun pH değişimi ile giderim verimini araştırmışlar ve pH arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığını adsorpsiyon %99 giderime elde varan verim ifade etmişlerdir.

Torab-MOstaeid (2013) narenciye kabuğundan elde edilen adsorbent ile seryum (III)( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) bioadsorpsiyonunu araştırmıştır. Optimum pH değeri 5 ve maksimum biyoadsorpsiyon 162.79 (mg/g) olarak bulunmuştur.

Srivastava ve diğ. (2018)  $CeCl_3$ 'ün forsterit nanopartiküller ile adsorpsiyon çalışmalarında 2-10 pH aralığında çalışmalar yürüterek %92-100 aralığında verim elde etmişlerdir.

Genel olarak seryum çok değerli element olduğu için giderim ve geri kazanılması konusunda adsorpsiyon çalışmaları hızla devam etmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde pH 2-10 arasında iyi sonuçların alındığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi ve çevreci adsorbantın uygulanması ile beraber seryum giderimi için uygun metod olarak görülmektedir.

## 2.7. Ekotoksikoloji

Su canlılarının potansiyel etkilenmelerini tahmin etmede çok farklı kirleticinin bir ortamda davranışlarını ve sonuçlarını açıklama açısından kimyasal ve fiziksel metotların yetersiz kalması nedeniyle, su kirlenmesi kontrolü açısından toksisite deneylerinin gerekliliği kaçınılmazdır (Meriç Pagano, 2002).

Pek çok su canlısı için standartlaştırılmış ekotoksikoloji test metodu bulunmaktadır. Standart bir test kullanmanın avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

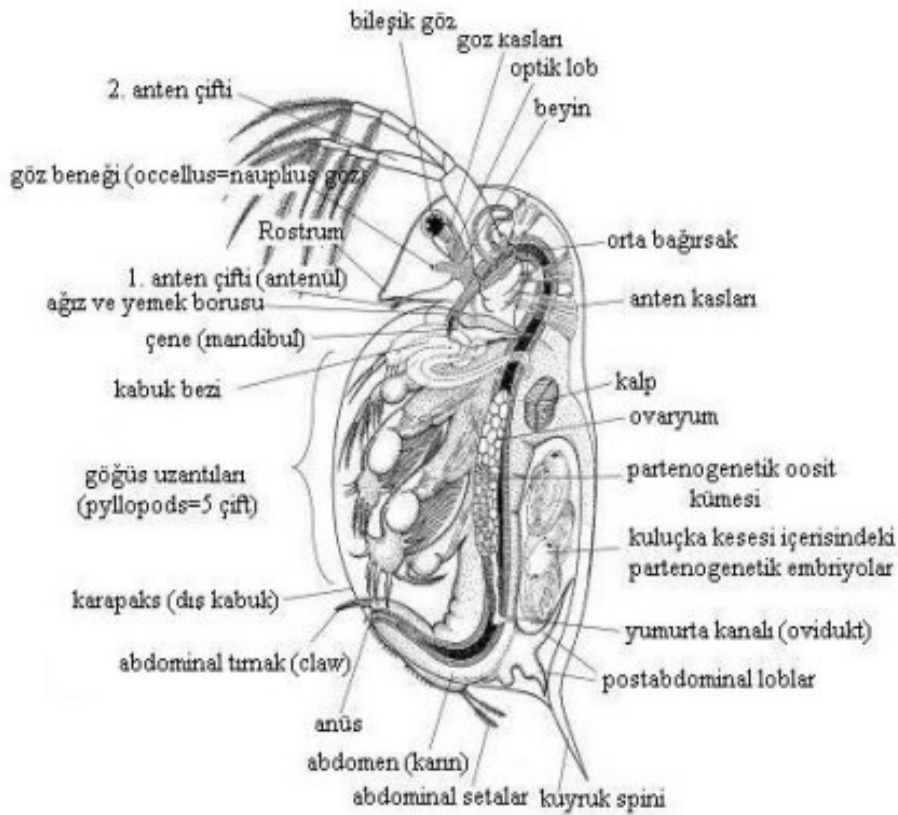
- değişik laboratuvarlar tarafından bir veya daha fazla uniform ve yararlı seçim yapılmasını sağlar,
- eğer uygulanan metod mahkemelerce kabul edilebilir standart yöntem ise yasal avantaj sağlar,

- rutin ektoksisite izleme amacına uygundur (Rand, 1995).

Toksisite test metodları çok farklı canlı türleri için tanımlanmıştır. Amaca uygun toksisite testi için organizma seçiminde dikkate alınan kriterler:

1. türler arasında hassasiyet çok değişken olduğu için, mümkün olduğunca geniş bir aralıkta hassasiyet gösteren bir tür seçilmeli,
2. yaygın ve bol bulunabilen türler dikkate alınmalı,
3. seçilen türler etkiye maruz kalan ekosistemi temsil edici olmalı,

Seçilen türün geçmişi ile ilgili bilgi olması halinde (fizyolojisi, genetik özellikleri, davranışı) elde edilen deneysel verilerin yorumlanması çok daha kolay yapılabilir (Rand, 1995). *Daphnia magna*'nın genel vücut yapısı Şekil 2.4'te yetişkin *Daphnia magna*'nın görünümü Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.4. *Daphnia*'nın genel vücut yapısı (Ebert 2005)



Şekil 2.5. Yetişkin *Daphnia magna*'nın yumurta keselerinin görünümü



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLAMASI

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Bu tez çalışması kapsamında Lityum nitrat ( $\text{LiNO}_3$ ; 68.946 g/mol; CAS No:7790-69-4, Sigma Aldrich), Seryum nitrat ( $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 434.22 g/mol; CAS No: 10294-41-4, Sigma Aldrich), Zirkonyum, Glutaraldehit (Sigma Aldrich) ve %1' lik asetik asit bileşikleri kullanılmış olup, değişen konsantrasyonları için distile su ile sentetik olarak hazırlanmıştır. Molekül kütlesi'dir. Kitosan, düşük Ma %75-85 deasetilasyon derecesi, Sigma Aldrich, Asetik Asit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  %100 saflık, Merck, Sodyum Hidroksit  $\text{NaOH} \geq 97,5$  Sigma Aldrich , Gluter aldehit, GLA %25'lik Merck, Propan-1-ol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  %99,5 saflık Lab-Scan, Monokloroasetik Asit  $\text{ClCH}_2\text{COOH} \geq 99$  saflık Sigma Aldrich çözeltileri kullanılmıştır.

#### 3.2. Ön Deneme Hidrojellerin Hazırlanışı

Tez çalışması kapsamında adsorban olarak kullanılacak en uygun bileşimleri bulmak için CMC, kitosan, saf karides esaslı itakonik asit ikerin hidrojel hazırlanmıştır. Çizelge 3.1'de verilen monomer bileşimlerinin uygun çözücüler de çözülerek ve gerektiği yerlerde başlatıcı ve çapraz bağlayıcı maddeler kullanılarak polimerize ve çapraz bağlanması ile elde edilmiştir. Takiben distile su içerisinde bekletilerek saflaştırılmış ve kurutulmuştur. Ön deneme amaçlı yapılan bütün hidrojellerin şişme deneyleri yapılmış ve sonuçlar Ek-2'de verilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda optimizasyon çalışmaları yapılmış ve bir sonraki başlıkta anlatılan S1 ve A10 hidrojelleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, ilk aşamada ve son aşamada hazırlanan hidrojeler Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Hazırlanan S1 ve A10 hidrojelleri adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

##### 3.2.1. A10 Hidrojel Hazırlanması

Belirli miktarlarda hidrojel bileşeni (leri), (kitosan, itakonik asit ve CMC) 12,5 ml (%1)'lik asetik asit çözeltisi ile karıştırılıp çözülmeye bırakılmıştır. Daha sonra %6'lık 2,5 ml çapraz bağlayıcı olan gluteraldehit ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltinin tam anlamıyla hazır olması için ortalama 10-15 dk karıştırılmış olup, ardından hazırlanan karışım cam tüpler içine alınarak ağzı kapatılarak buzluğa bırakılmıştır. 2-3 gün sonunda cam tüpler yavaşça kırılarak jeller çıkarılmış ve distile su içerisinde bekletilerek saflaştırılmıştır ve takiben kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Hidrojellerin tüpte görüntüsü

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında hazırlanmış hidrojellerde kullanılan kimyasal miktarları

Hidrojel	Miktar (gr)
Saf Karides (SK)	0,1 gr
CMC (0.6'lık)	0,2 gr
CMC ve SK	0,2 gr CMC ve 0,1 Saf Karides
Kitosan (CS)	0,2 gr
A2 (1)	0,01 gr İtakonik Asit ve 0,1 Saf Karides
A3 (2)	0,02 gr İtakonik Asit ve 0,1 Saf Karides
A5 (1)	0,01 gr İtakonik Asit ve 0,2 Kitosan
A6 (2)	0,02 gr İtakonik Asit ve 0,2 Kitosan
A7 (1)	0,1 gr Saf Karides - 0,01 İtakonik Asit ve 0,01 gr CMC
A8 (2)	0,1 gr Saf Karides - 0,01 İtakonik Asit ve 0,02 gr CMC
A9 (1)	0,01 gr Kitosan – 0,01 gr İtakonik Asit ve 0,01 gr CMC
A10	0,01 gr Kitosan – 0,02 gr İtakonik Asit ve 0,02 gr CMC(metilen bis akrilamid-çapraz bağlayıcı ,Amonyum persülfat başlatıcı)
S1	Karboksi Metil Kitosan

### 3.2.1. S1 Hidrojel Hazırlanışı

Kitosan kürelerin eldesinde Kitosan (CS) kürelerin sentezi için %4 lük asetik asit çözeltisine 1 g kitosan ilave edilmiş ve tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti peristaltik pompa (Longer Pump, BT100) 1 ml/dk. akış hızı ile 70°C'deki %5'lik (m/v) Sodyum hidroksit çözeltisine aktarılmış ve küre formuna gelmesi beklenmiştir. Oluşan kürelerin formunu koruması için (%5 w/v) Etanol- NaOH çözeltisi hazırlanmış ve kitosan küreler bu çözelti içerisinde oda sıcaklığında 48 saat boyunca bekletilmiştir.

Çapraz bağlı kitosan kürelerin eldesinde Etanol – NaOH çözeltisi içerisindeki kitosan küreleri nötr pH'a gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Kitosan küreler 50 ml destile su içerisine alınarak üzerine çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit (GLA) 0,66 ml GLA/ 1 g kitosan olacak şekilde eklenmiştir. Reaksiyonun tamamlanması için çözelti 40°C 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

Kitosan kürelerin modifikasyonunda çapraz bağlanan kitosan küreler distile su ile yıkanmıştır. 50 ml (4:1, v/v) n-propanol- su çözeltisi hazırlanarak içerisinde 6,75 g NaOH çözülmüştür. Hazırlanan çapraz bağlı kitosan küreler bu çözelti içerisinde eklenerek şişmesi için 1 saat boyunca çalkalayıcıda düşük devirde karıştırılmıştır. 7,5 g monokloro asetik asit, 10 ml n-propanol içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti kitosan çözeltisi üzerine eşit porsiyonlar halinde eklenerek oda sıcaklığında 4 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karboksimetil modifiye çapraz bağlı kitosan küreler %70'lik etanol- su çözeltisi ile yıkanmış ve 40 °C etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Böylelikle

Tez çalışmasının ikinci aşamasında, hazırlanan hidrojellerin 24 saat sonucunda şişme kapasitelerine bakılmış olup, şişme kapasitesi en yüksek olan hidrojeller ile toksisite çalışmalarına geçilmiştir. Hazırlanan hidrojellerin görüntüleri Şekil 3.2'de, şişme deneylerinin örneği Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Hidrojel görüntülerine örnekler



Şekil 3.3. Şişme deneyleri

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında seçilen hidrojeller ve toksisite deneyleri sonucunda karar verilen S1 ve A10 hidrojelleri ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.





Şekil 3.4. Adsorpsiyon, Desorpsiyon çalışmalarda sıcaklık ayarlı çalkalama cihazı

Tez çalışmasının dördüncü aşamasında seçilen hidrojenlerin adsorpsiyon deneyleri sonuçlarında desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

### 3.3. Şişme Deneyleri ve Difüzyon hesabı

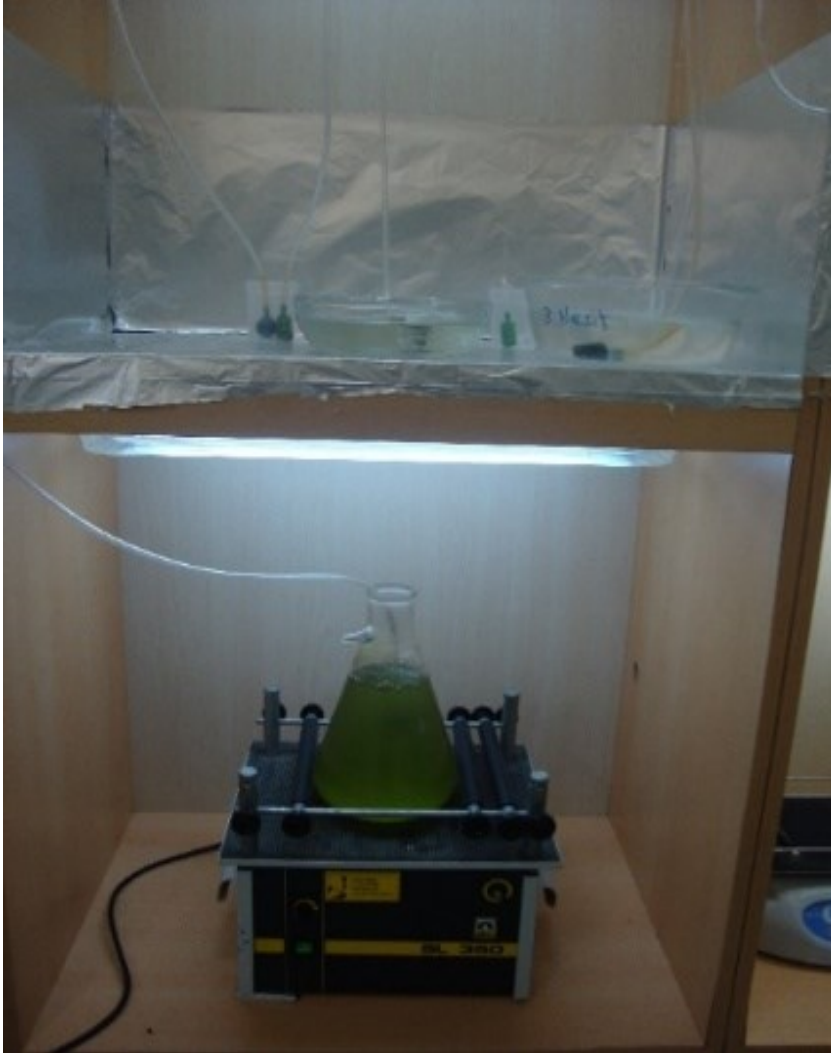
Birinci aşamada hazırlanan hidrojenlere şişme deneyleri uygulanmıştır. Belirli bir miktar alınan hidrojenler hassas terazi’de tartılarak  $t=0$  dakikadaki ağırlığı kaydedilmiş, daha sonra sabit sıcaklıkta, içerisinde distile su dolu olan erlenlerde şişmeye bırakılmıştır. Hidrojenlerin 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 1440 ve 1500 dakikalar sonunda, hidrojenler oda sıcaklığında bekletilip kurutulduktan sonra tartımları yapılmıştır. Şişme yüzdesi Eşitlik 2.1’ deki gibi hesaplanmıştır.

İkinci aşamada hidrojenlerin şişme kinetikleri Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5’de sunulan formülleri ile hesaplanmıştır. Buna istinaden hidrojenlerin su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 2.4’de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiştir. Eğrilerden difüzyon üsteli,  $n$  ve difüzyon sabiti,  $k$  değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

### 3.4. Ekotoksosite

Hazırlanan S1 ve A10 hidrojelleri için *Daphnia magna* (Su piresi) tatlı su kabuklusu ile standart akut ekotoksosite deneyleri yapılmıştır. *Daphnia magna* ve besleme kültürü olarak kullanılan aynı şartlarda yetiştirilen alg kültürünün standart yaşam şartlarında yetiştirildiği deney düzeneği Şekil 3.5’ de gösterilmiştir. Besleme suyu olarak deneylerde T.C. Sağlık Bakanlığının doğal mineral suyu tescilli alması şişe suyu kullanılmıştır (Terzi S., 2019).

Toksisite ölçümü efektif hacmi 50 mL olan deney kaplarında (her bir deney kabında 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna*) 24 ve 48 saat sabit oda sıcaklığında (22-25 °C) ve karanlık ortamda test edilmiştir.

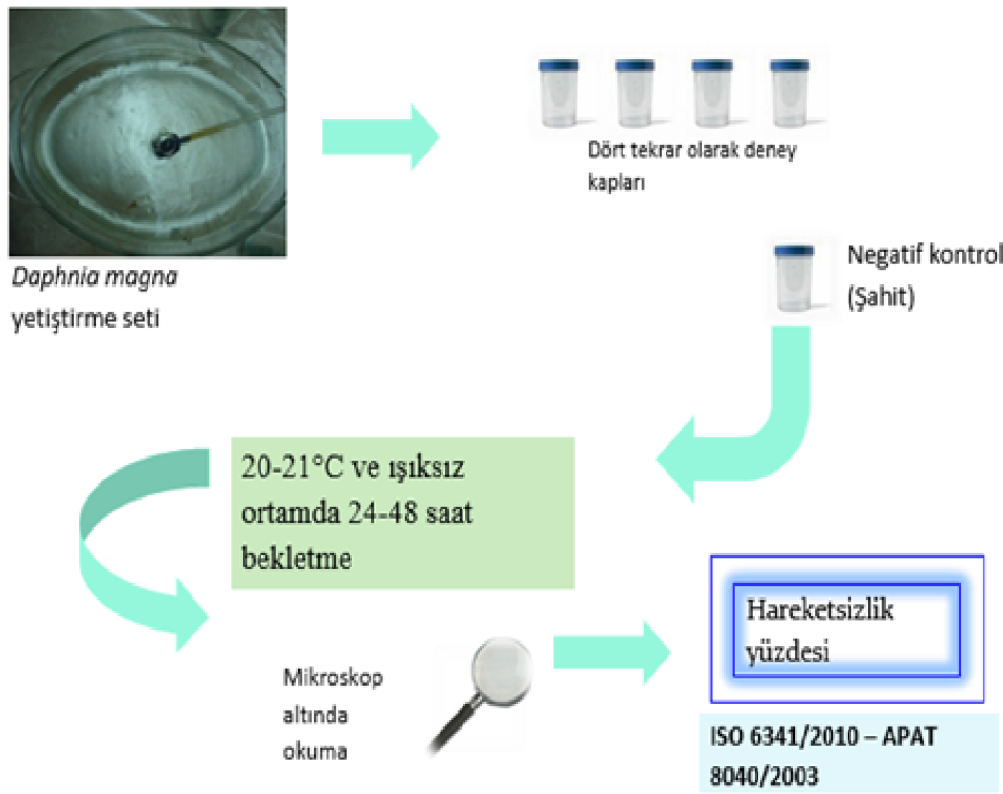


Şekil 3.5. *Daphnia magna* yaşam reaktörleri

Deney çalışmaları, şahit deney ile birlikte 4 kez tekrar edilmiştir. Test süresi sonunda her bir deney kabı içerisindeki hareketsiz *Daphnia magna* sayılarak hareketsizlik yüzdesi aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

**% toksisite = ((Başlangıçtaki hareketli *Daphnia magna* sayısı-test süresi sonundaki hareketli canlı sayısı)\*100)/( (Başlangıçtaki hareketli *Daphnia magna* sayısı)**

Standart test metoduna göre Şahit deneydeki hareketsizlik yüzdesinin maksimum %10 olması şartı kabul edilmiştir. Aksi takdirde deneyler tekrarlanmıştır. Şekil 3.6.'da toksisite deneylerinin yapılış sırası gözükmektedir.



Şekil 3.6. *Daphnia magna* akut toksisite deneyinin yapılış

### 3.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında hazırlanan S1 ve A10 hidrojelere ile 250 mL erlen içerisinde 100 mL aktif hacimde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında ICP-OES cihazı kalibrasyonu için en uygun Ce ve Li konsantrasyonu 20 mg/L olarak gözlenmiş ve bu başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyon çalışmaları başlatılmış, adsorpsiyona etki eden parametreleri (adsorbent miktarı, pH, sıcaklık, süre, çalkalama hızı(rpm)) belirlemek üzere deneysel

çalışmalar yürütülmüştür. Lityum için yeterli verim elde edilemediği için deneyleri ön bilgi almak üzere pH 7 ve pH 10'da yapılmış olup adsorbant miktarı 0.1 gr, sıcaklık 25 °C, çalkalama hızı 150 rpm ve adsorpsiyon süresi 1440 esas alınarak yürütülmüştür.

### **3.5.1. Değişen pH Değerlerinin Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Birinci aşamada hazırlanan A10 ve S1 hidrojelleri ile değişen pH (3, 4, 5, 6, 7) değerlerinin Ce giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,025gr-0,125gr başlangıç hidrojel miktarı, 1440 dakika adsorpsiyon süresi, 25<sup>0</sup>C ve 150 rpm karıştırma hızında deneyler yürütülmüştür.

### **3.5.2. Adsorbent Miktarının Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Adsorbant konsantrasyonunun Ce giderimine etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0.025; 0.05; 0.075; 0.1 ve 0.125 gr olmak üzere 5 farklı S1 hidrojel kullanılmıştır. Adsorpsiyon süresi 1440 dakika, sıcaklık 25°C , rpm 150 olarak seçilmiş ve kullanılan Ce çözeltisinin pH'ı 5'e ayarlanmıştır.

### **3.5.3. Değişen Başlangıç Konsantrasyonlarının Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Değişen başlangıç konsantrasyonlarında (20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L ve 60 mg/L) Ce adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,1 gr başlangıç adsorbent miktarında, diğer parametreler sabit tutularak (pH, adsorbant miktarı, çalkalama hızı ve sıcaklık) deney çalışması yürütülmüştür.

### **3.5.4. Temas Süresinin Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Değişen sürelerde 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720, 1440 ve 2880 dakikalarda Ce adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,1 gr başlangıç adsorbant miktarında, diğer parametreler sabit tutularak (pH, adsorbant miktarı, çalkalama hızı ve sıcaklık) deneyler yürütülmüştür.

### **3.5.5. Değişen Sıcaklıklar Seryum Giderim Verimine Etkisinin Belirlenmesi**

Değişen sıcaklıkların Ce adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,1gr başlangıç adsorbent miktarında, diğer parametreler sabit tutularak (pH, adsorbant miktarı, çalkalama hızı) deney çalışması yürütülmüştür.

### 3.6. Seryum Desorpsiyon Deneyleri

Adsorbant madde olarak kullanılan S1 hidrojelinin optimum koşullarda adsorpsiyon işleminden sonra tekrar kullanılabilirliğine yönelik, HCl çözeltisi kullanılarak desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Desorpsiyona etki eden konsantrasyon, çalkalama hızı, çözelti normalitesinin parametrelere etkisi incelenmiştir. En uygun çözelti ve parametreler kullanılarak yeniden kullanım (reuse) çalışması yürütülmüştür. 100 mL numune hacminde 0,1 normalite HCl çözeltisi oda sıcaklığında hazırlanmış ve optimum koşullarda deney yapılmıştır. Daha sonra çözülden süzülerek adsorbandan ayrılmıştır. Süzülen çözeltiler Ce konsantrasyonunun belirlenmesi için ICP analizine gönderilmiştir. Desorpsiyon işleminde kullanılan adsorbant tekrar 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

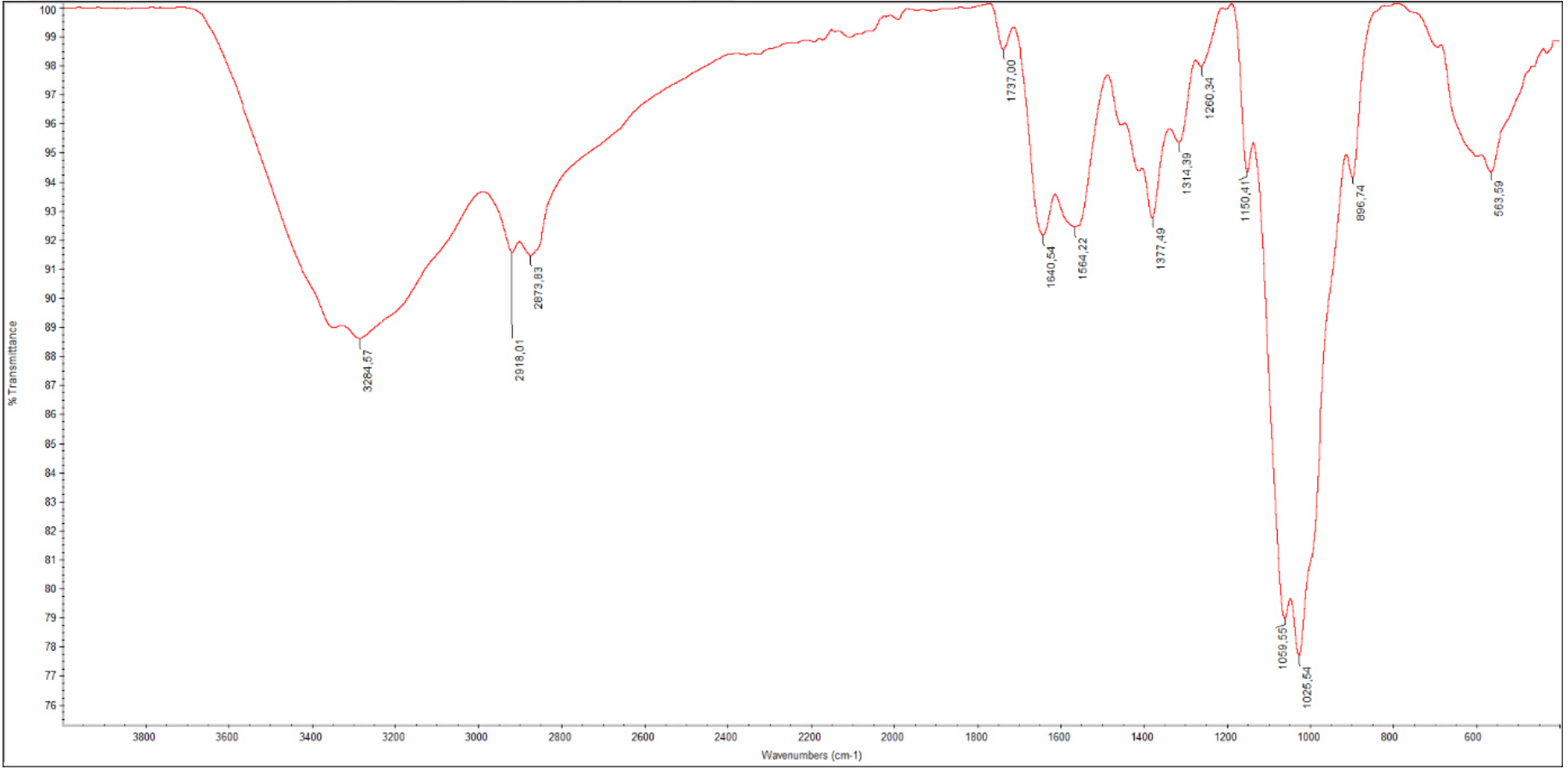
Çizelge 3.1’de özetlenen farklı içeriklerde sentezlenen hidrojellerin (saf karides, CMC, kitosan, CMC ve Saf Karides, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10 ve S1) şişme deneyleri sonuçları (EK-2) ve S1 ve A10 hidrojelleri için toksisite deney (EK-3) sonuçları göz önüne alınarak adsorpsiyon deney çalışmalarına S1 hidrojelini ile devam edilmiştir.

İlk yapılan çalışmalarda pH değeri 5 olarak kabul edilmiş olup, sıcaklık deneyleri ile beraber Ce çözeltisinin pH’nın değiştirilmemesine karar verilmiştir.

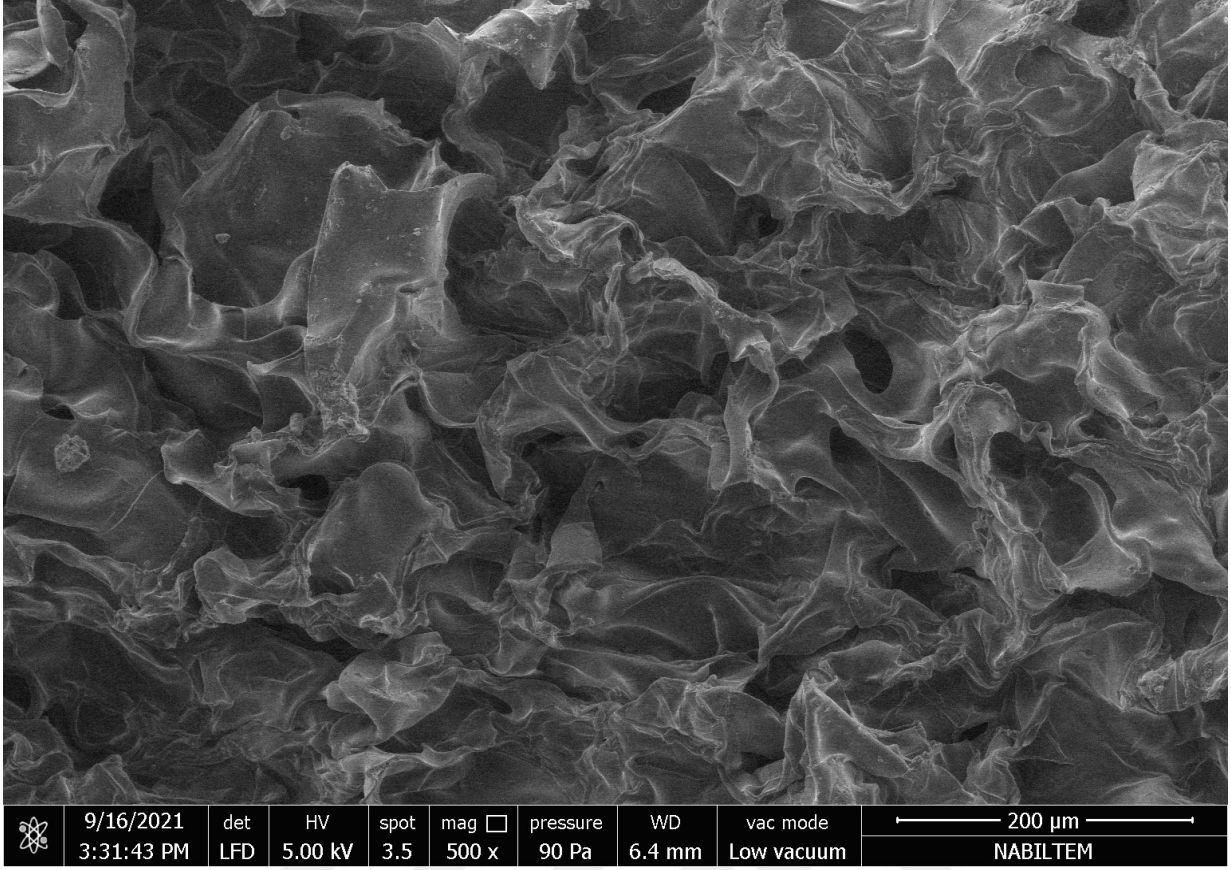
### 4.1. Hazırlanan A10 ve S1 Hidrojellerinin Karakteristik Özellikleri

A10 hidrojelinin FITIR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir. Geniş tepe  $3284.57\text{ cm}^{-1}$  görünmekte, kitosan içinde meydana gelen hidroksil gruplarına (OH) ve hidrojel bağı oluşumuna karşılık gelmektedir. Buna göre, A10 hidrojelini karakteristik C=N tepe noktaları, glutaraldehit çapraz bağı kitosan hidrojel için yaklaşık  $1640.54\text{ cm}^{-1}$ ’de görülebilir. Bu bant glutaraldehitin karbonil (C=O) grubu ile kitosanın amin (-NH<sub>2</sub>) grubunun reaksiyona girdiğini kanıtlamaktadır.  $1720\text{ cm}^{-1}$ ’de itakonik asitin karbonil (C=O) germe bandı da görülmektedir. Gözeneklerin bağlantısı hidrojellerin şişmesinde önemli bir rol oynadı.

A10 hidrojelini SEM görüntüsü Şekil 4.2’de sunulmuştur. SEM görüntüsünden gözlemlendiğine göre hazırlanan hidrojelini birbirine bağı gözenekli ağı yapısına sahip olduğu açıktır.

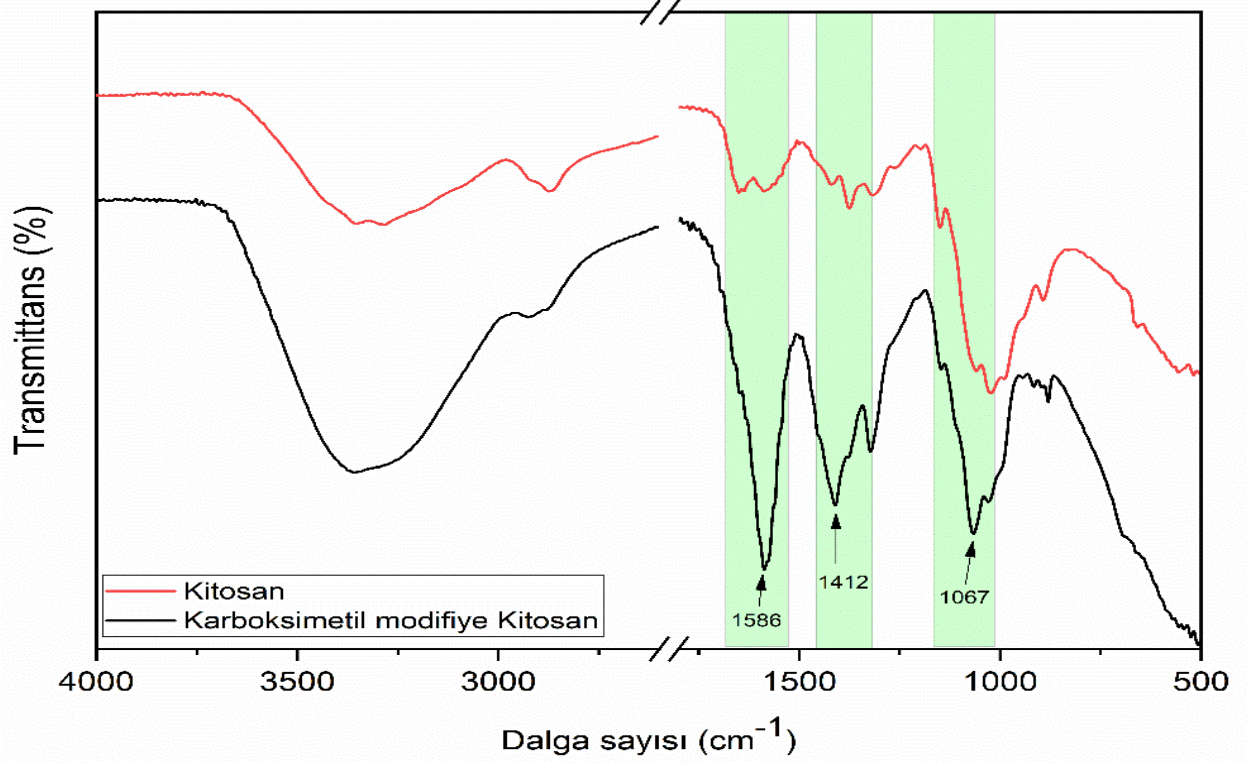


Şekil 4.1. A10 No'lu hidrojelın FTIR diyagramı



Şekil 4.2. A10 Hidrojelinin SEM Görüntüsü

S1 hidrojelinin FTIR görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde saf kitosana ait  $1650$ ,  $1590$  ve  $1320\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen pikler sırasıyla C=O gerilme (amid-I), C-N gerilme (amid-II) ve N-H bükülme (amid III) titreşimlerine,  $3352$  ve  $3289\text{ cm}^{-1}$ ’de sırası ile O-H ve N-H gerilme titreşimlerine,  $2918$  ve  $2875\text{ cm}^{-1}$  bandındaki pikler ise sırasıyla C-H grubuna ait simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Karboksimetil modifiye kitosana ait FTIR spektrumu incelendiğinde,  $1589\text{ cm}^{-1}$  ve  $1410\text{ cm}^{-1}$  ‘de sırasıyla simetrik ve asimetric COO- gruplarına atfedilen pikler gözlemlenmiştir. İlave olarak  $1067\text{ cm}^{-1}$  ‘de C-O gerilmesine atfedilen pik şiddetinde de bir artış gözlenmektedir. Tüm bu değişimler göz önünde bulundurulduğunda karboksimetil grubunun kitosana -OH grubu üzerinden modifiye olduğu kanaatine varılmıştır (Chen ve diğ., 2003; Sun ve diğ., 2006).



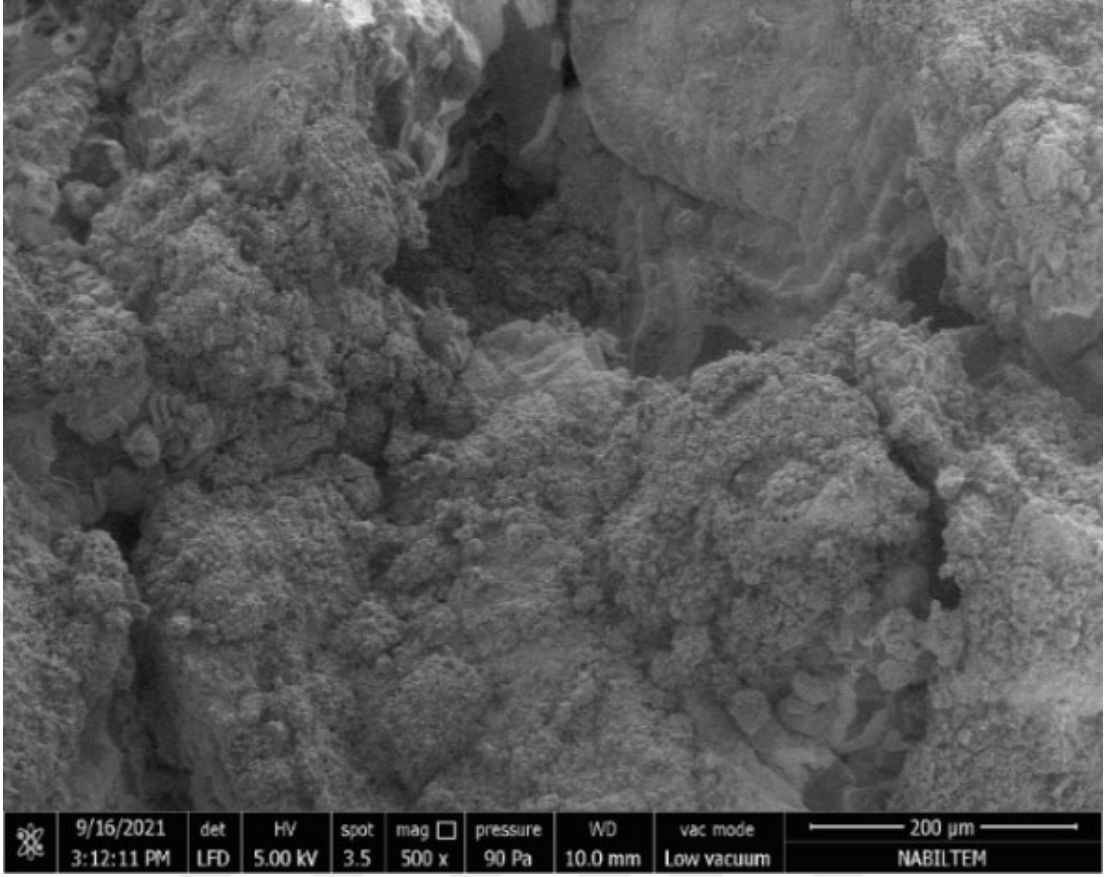
Şekil 4.3. S1 No'lu hidrojinin FTIR diyagramı

S1 hidrojinin SEM görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde, adsorbanın non-porazif bir yapıya sahip olmakla birlikte, ana taşıyıcı faz üzerinde kümelenmiş, mikron altı boyutlarda, düzgün geometriye sahip sekonder partiküllerin varlığı tespit edilmiştir. Bu durumun adsorbanın yüzey alanının artmasına katkıda bulunduğu ve dolayısıyla hızlı ve etkili bir şekilde adsorpsiyona katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

#### 4.2. Hidrojellerin Şişme Deneyleri

Hazırlanan hidrojellerin ilk önce kuru ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tartılarak su banyosunda 25 °C sabit sıcaklıkta, içerisinde distile su olan kaplarda şişmeye bırakılmıştır. Jellerin suya bırakıldığı an t=0 olarak alınarak ve 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 360, 480, 720, 1440 dakikalar da sudan çıkarılan hidrojeller oda sıcaklığında bekletilip kurularak hassas terazide tartımlar yapılmıştır.

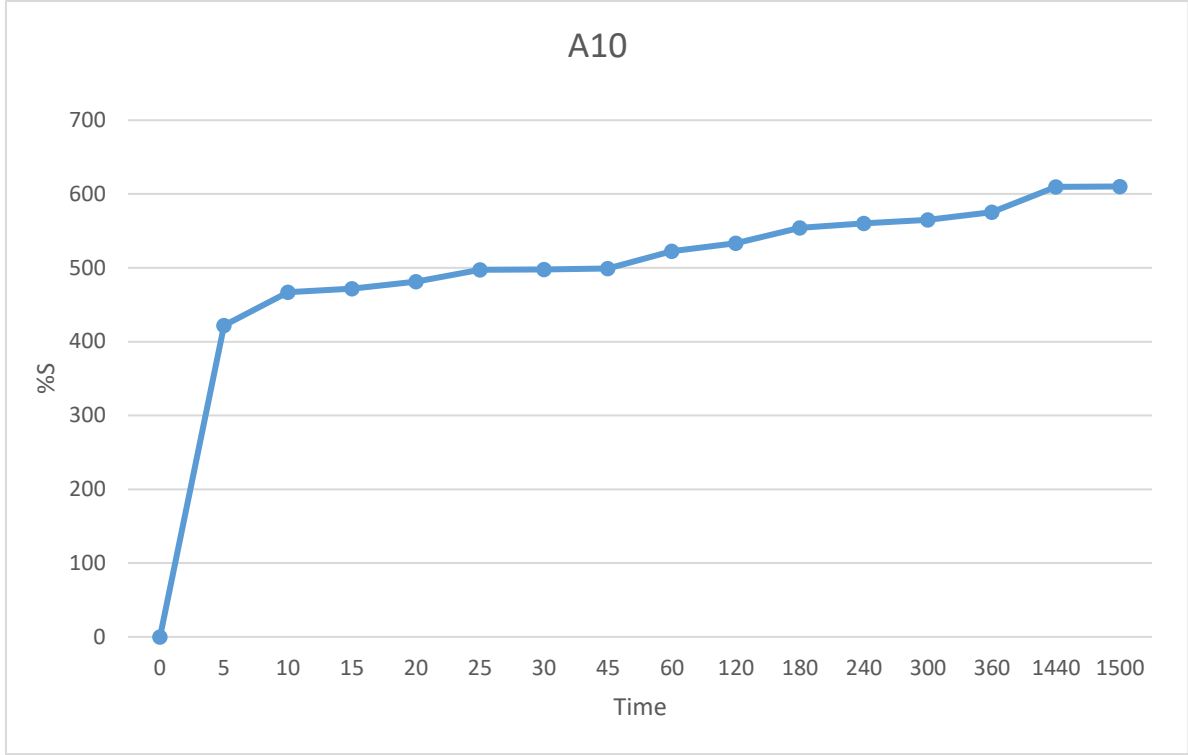




Şekil 4.4. S1 Hidrojelinin SEM Görüntüsü

### 4.3. Şişme İzotermi

Hazırlanan her bir hidrojelin distile su ile yapılan şişme deneylerinde dengeye gelerek sabit bir yüzde şişme (%S) değerine ulaşmıştır. Yapılan şişme deneyleri sonucunda ulaşılan veriler yardımıyla %S – t grafikleri çizilerek aşağıda sunulmuştur. Şekil 4.5’de 24 saatlik şişme izotermi gösterilmiştir.



Şekil 4.5. A10 Hidrojelinin %S-t Grafiği

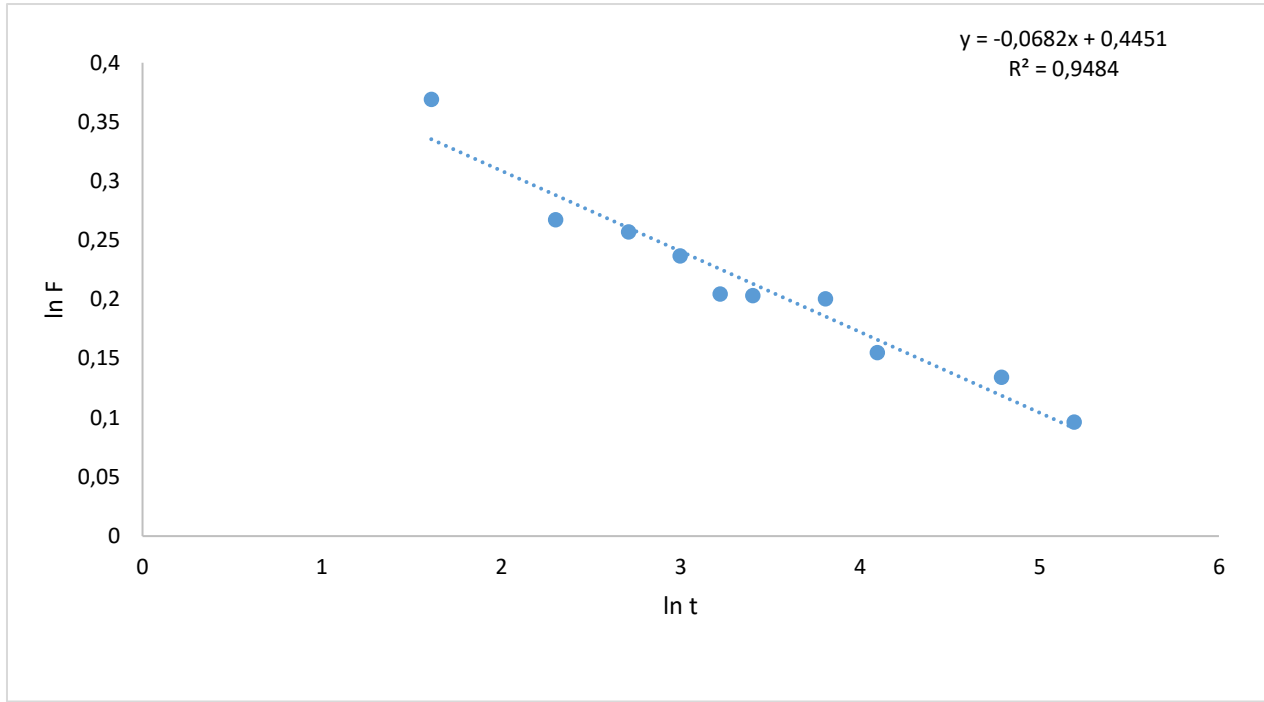
Hazırlanan diğer hidrojellerin 24 saatlik şişme değerleri Ek-1 ve Ek-2’te verilmiştir.

#### 4.4. Şişme Difüzyonu

Şişme özelliği gösteren hidrojellerin şişme kinetiği; Eşitlik 2.4’de sunulan temel bağıntı ile incelenmektedir. Hidrojel, su difüzyonunun incelenebilmesi için Eşitlik 2.4’de verilen bağıntının logaritmik formu kullanılarak  $\ln F - \ln t$  grafikleri çizilmiştir. Eğrilerden difüzyon üsteli,  $n$  ve difüzyon sabiti,  $k$  değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.6’de sunulmuştur.

Hazırlanan hidrojelde  $n$  değeri 0,0952 olarak hesaplanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde diğer hidrojel difüzyon sabitleri Ek-4’te verilmiştir.

A10 hidrojeli için hesaplanan  $k$ ,  $n$  ve  $D$  sabitleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. A10 Hidrojelinin lnF-lnT Grafiği

Çizelge 4.1. Hidrojellerin Difüzyon Sabitleri

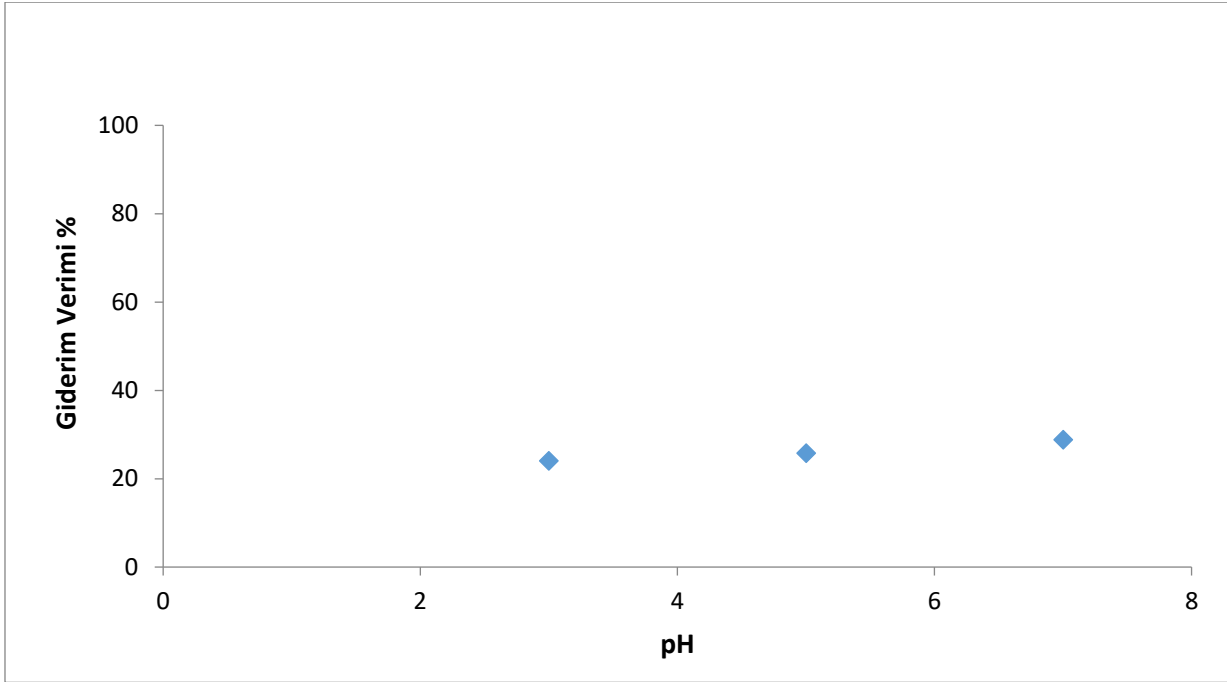
HİDROJEL	k	n	D
A10	0,595	0,0952	$1.6 \times 10^{-10}$

#### 4.5. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

##### 4.5.1. A10 pH Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban'a etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi pH parametresidir. Adsorbant moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıkları vardır. Bu çalışmada hidrojel ile Ce metalinin sudan uzaklaştırılmasında farklı pH aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada; sıcaklık 25 °C ,adsorpsiyon süresi 24 sa, çalkalama hızı 150 rpm ve adsorbent miktarı 0,1 gr başlangıç seçilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. pH etkisinin Ce giderim verimine etkisinin belirlenmesi çalışmasında numune pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,2 N  $H_2SO_4$  çözeltileri kullanılarak numune pH'ı aralıkları 3-5-7 aralığına ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonrası yapılan analiz sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Deney sonuçlarında da görüldüğü üzere artan pH değerlerinin Ce giderim verimine pozitif etkisi

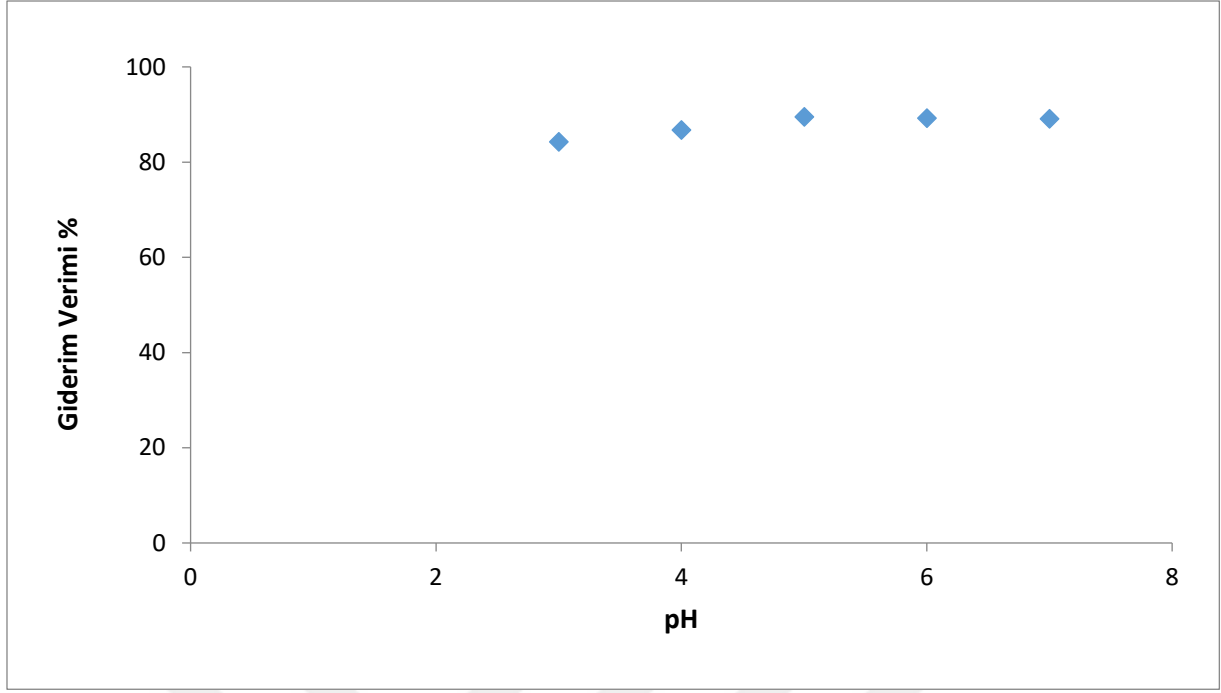
gözlenmemiştir. Bundan sonraki tüm adsorpsiyon çalışmaları durdurulmuştur.S1 hidrojel ile deneylere devam edilmiştir.



Şekil 4.7. Değişen pH değerlerinin Ce giderim verimine etkisi (A10, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.5.2. pH Etkisi

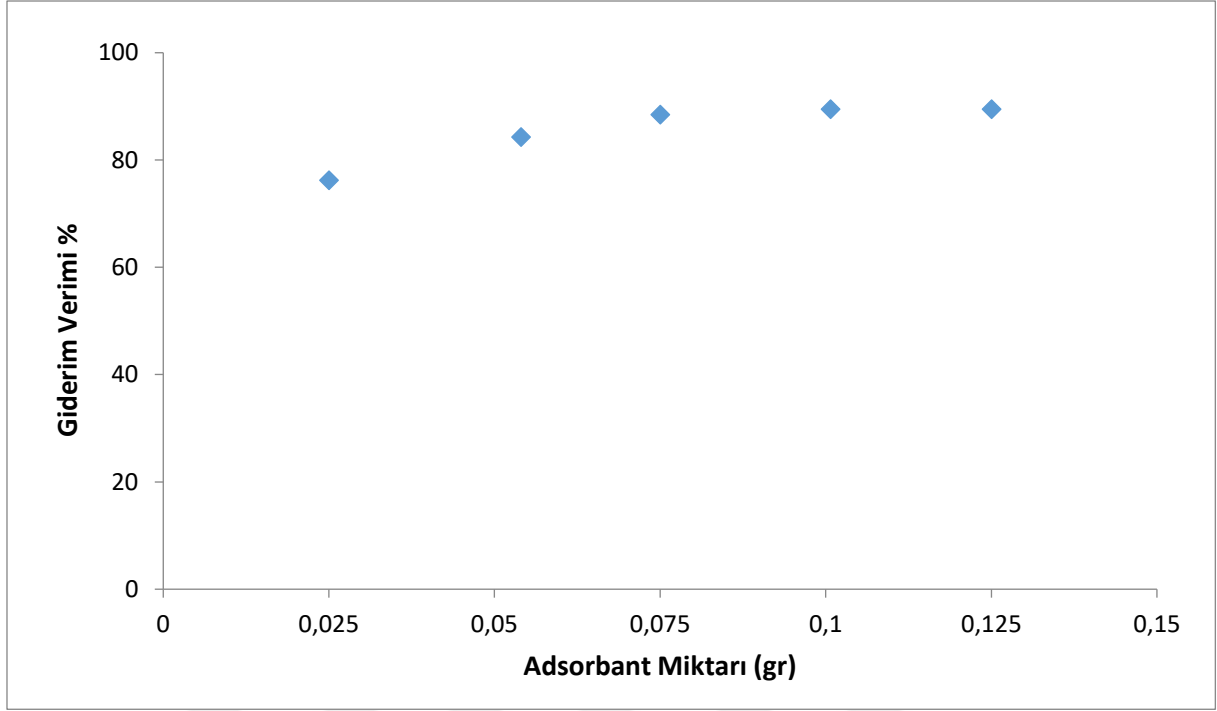
Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban'a etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi pH parametresidir. Adsorbant moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıkları vardır. Bu çalışmada hidrojel ile Ce metalinin sudan uzaklaştırılmasında farklı pH aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada; sıcaklık 25 °C ,adsorpsiyon süresi 24 sa, çalkalama hızı 150 rpm ve adsorbent miktarı 0,1 gr başlangıç seçilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. pH etkisinin Ce giderim verimine etkisinin belirlenmesi çalışmasında numune pH'ları 0,1 N NaOH ve 0,2 N  $H_2SO_4$  çözeltileri kullanılarak numune pH'ı aralıkları 3-4-5-6-7 aralığına ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonrası yapılan analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. Deneysel sonuçlarında da görüldüğü üzere artan pH değerlerinin Ce giderim verimine pozitif etki yaptığı gözlemlenmekte ve pH değeri arttıkça Ce giderimi %90'a kadar ulaşmıştır. En yüksek kapasite pH 5 değerinde gözlemlendiğinden dolayı bundan sonraki tüm adsorpsiyon çalışmalarında pH ' 5 değeri seçilerek giderim çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 4.8. Değişen pH değerlerinin Ce giderim verimine etkisi (S1, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.5.3. Adsorbant Miktarının Etkisi

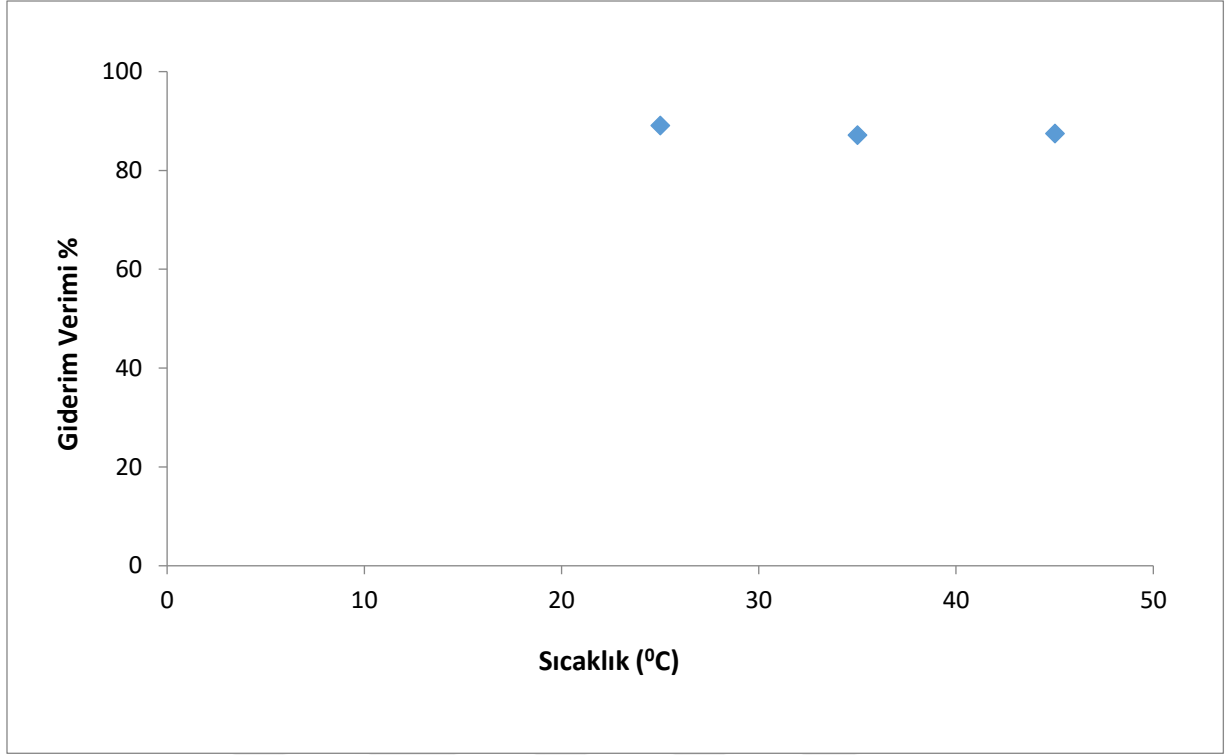
Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi adsorbant miktarıdır. Bu amaçla en uygun adsorbant miktarını belirlemek için değişen adsorbant miktarlarında deneyler yapılmıştır. Çalışmada; sıcaklık 25 °C ,adsorpsiyon süresi 24 saat, çalkalama hızı 150 rpm ve pH 5’de deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda adsorbant miktarları sırası ile 0.025,0.054,0.075,0.1,0.125 gram olarak yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası yapılan analizler sonucunda Şekil 4.7 ‘de görüldüğü üzere: 0,025 g adsorbant miktarında Ce giderim verimi %80’in altında kalırken; 0,1 ve 0,125 gr adsorbant miktarında bu değer % 88’in üzerine çıkmaktadır. Şekil 4.9’de görüldüğü üzere 0.025 – 0,125 gr adsorbant aralıklarında Ce giderim veriminin %85’nin üzerinde olduğu ve adsorbant miktarı artıkça Ce giderim veriminin % 90’a ulaştığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.9. Değişen S1 Miktarının Ce Giderim Verimine Etkisi (pH 5, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.5.4. Sıcaklık Etkisi

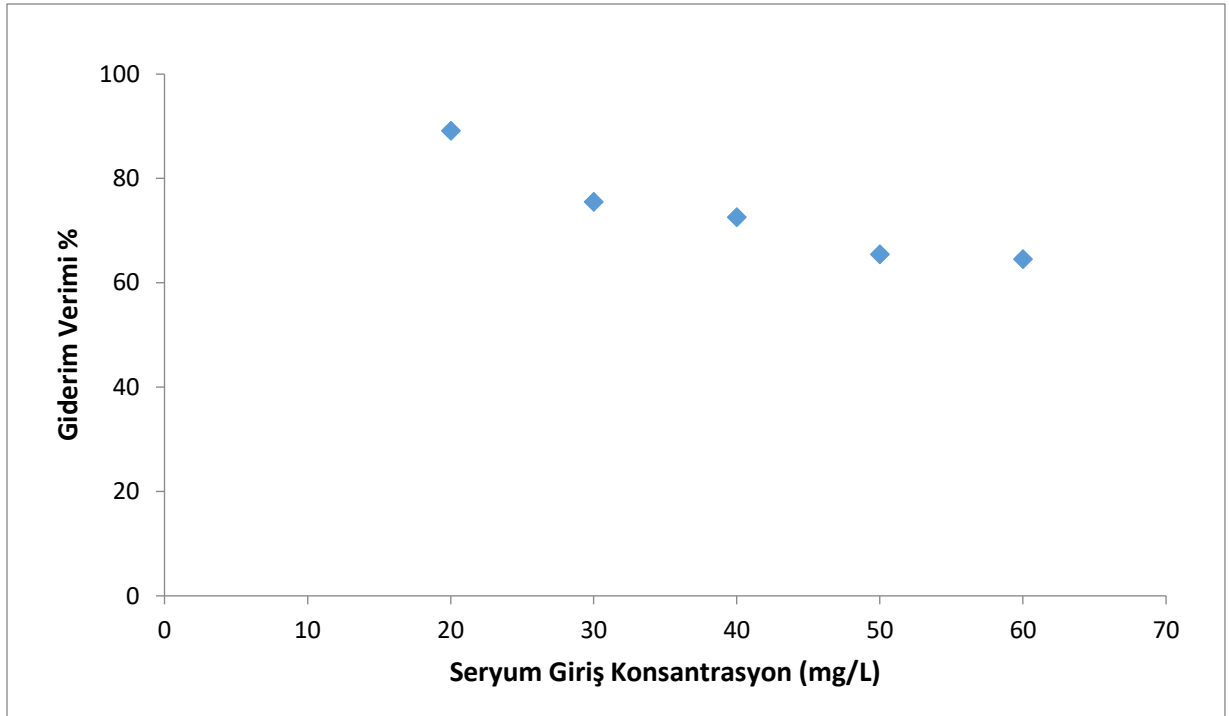
Adsorpsiyonu etkileyen diğer önemli bir parametre ise sıcaklıktır. Ce elementinin adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla değişen sıcaklık aralıklarında (25°C, 35°C, 45°C), 0,1 g adsorbant miktarında diğer parametreler bir önceki deneysel sonuçlardan elde edilen verilere göre optimum şartlar göz önüne alınarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.10'de görüldüğü üzere 25°C sıcaklıkta adsorpsiyon verimi %85'in üzerinde kalırken artan sıcaklıklar ile giderim yüzdesinin artmadığı gözlenmiştir. Ancak bu artış 45°C'de %87 gibi bir değere ulaşırken, bu değer üzerindeki sıcaklıklarla beraber giderim veriminde belirgin bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. Bu veriler dikkate alındığında adsorpsiyon çalışmaları için optimum sıcaklığın 25°C olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. Sıcaklık Değişiminin Ce Giderim Verimine Etkisi (S1, pH : 6.5, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.5.5. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisinin belirlenmesi amacıyla değişen Ce (20,30,40,50,60) mg/l konsantrasyonlarında; 0,1 g adsorbant miktarında, pH 6.5, sıcaklık 25°C, çalkalama hızı 150 rpm, adsorpsiyon süresi 1440 dakika seçilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan ICP-OES analizlerinin sonucunda veriler Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Şekil 4.11’de artan Ce giriş konsantrasyonlarında birim adsorbant başına adsorplanan madde miktarı (qe) sürekli olarak artış göstermiştir.



Şekil 4.11. Değişen S1 Konsantrasyonlarının Ce Giderim Verimine Etkisi (pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.6. Adsorpsiyon İzotermeleri

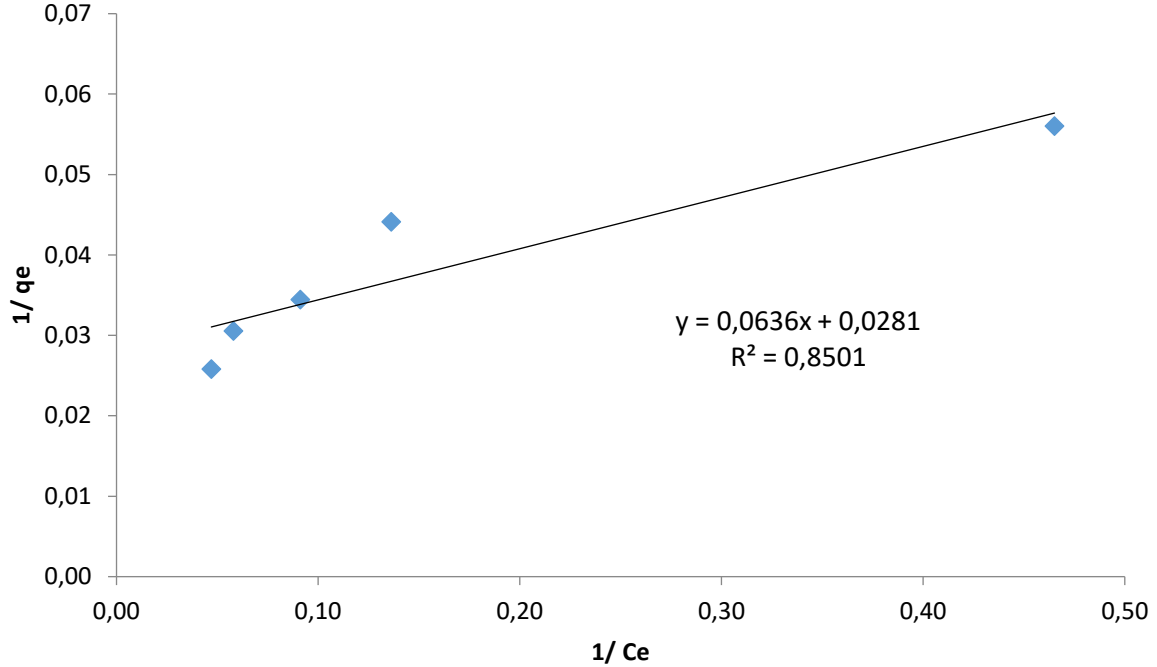
Adsorpsiyon izotermeleri katı adsorbant madde ve denge anında çözeltide kalan adsorbant miktarı yardımıyla adsorbe olmuş miktarlar arasındaki ilişkilerin belirlenmesini sağlar. Adsorpsiyon izoterm modeli için önerilmiş pek çok eşitlik mevcuttur. Ce adsorpsiyonu için dört farklı adsorpsiyon izoterm denklemleri (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin) uygulanmıştır. Bu izoterm modelleri denklemleri ile birlikte Bölüm 2’de detaylı olarak açıklanmıştır. Adsorpsiyon izotermelerini oluştururken farklı giriş konsantrasyonlarında (20, 30, 40, 50, 60 ppm), 25 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında, 1440 dakika süreyle ve pH 6,57 değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür.

##### 4.6.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izotermi, tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbant yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon olayının, adsorbent belirlenen homojen alanlarında gerçekleştiğini kabul eden bu izotermde, moleküller arası kuvvetlerin adsorpsiyon yüzeyinden uzaklaştıkça azaldığı



gözlemlenir. Langmuir izoterm sabitlerini bulmak için  $1/c_e$  değerleri  $1/q_e$  değerlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.12 elde edilmiştir.



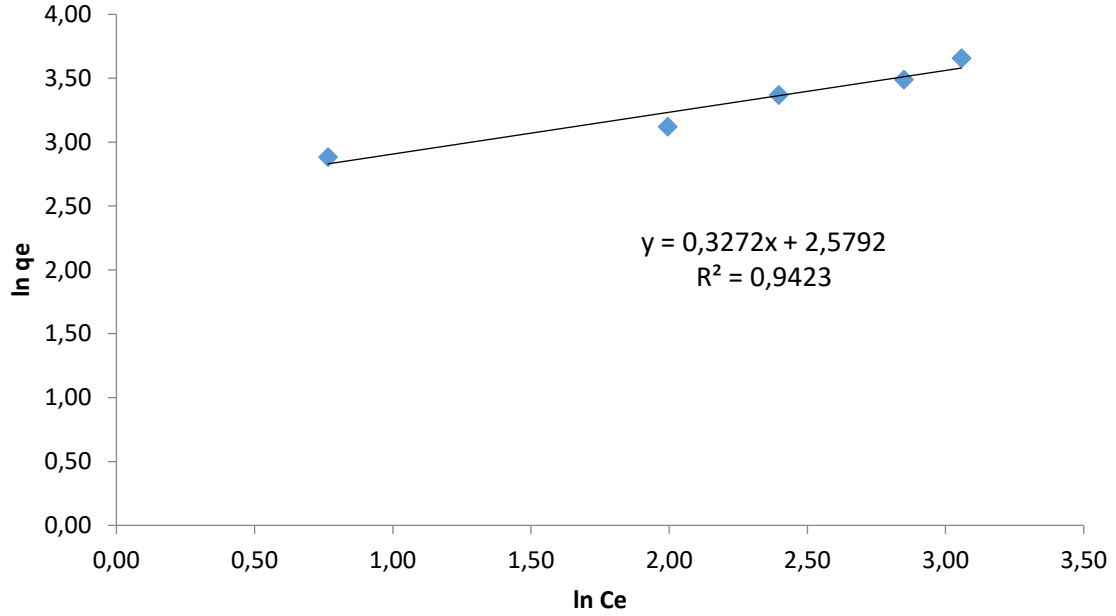
Şekil 4.12. Langmuir İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

Şekil 4.12'deki izoterm grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından  $q_m$  ve  $b$  değerleri sırasıyla 35,59 mg/g ve 0,44 olarak bulunmuştur. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı  $R^2$  değeri 0,85 olarak hesaplanmıştır.

Langmuir izotermine önemli özelliğini tanımlamak ve adsorpsiyon işleminin tercih edilebilirliği hakkında yorum yapabilmek için ayrılma faktörü (RL) olarak adlandırılan boyutsuz bir büyüklük olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon işleminin tercih edilebilirliğinin bir göstergesi olarak RL değerinin 0-1 aralığında olması gerekmektedir.  $RL > 1$  olduğunda adsorpsiyon tercih edilmeyen bir işlemdir.  $RL = 1$  olduğunda adsorpsiyon doğrusaldır,  $RL = 0$  olduğunda adsorpsiyon işlemi tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere RL değeri 0,10 bulunmuştur.

#### 4.6.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm sabitlerini belirlemek için  $\ln C_e$  değerleri  $\ln q_e$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Freundlich izoterm verilerine göre çizilen grafik Şekil 4.13’de verilmiştir.



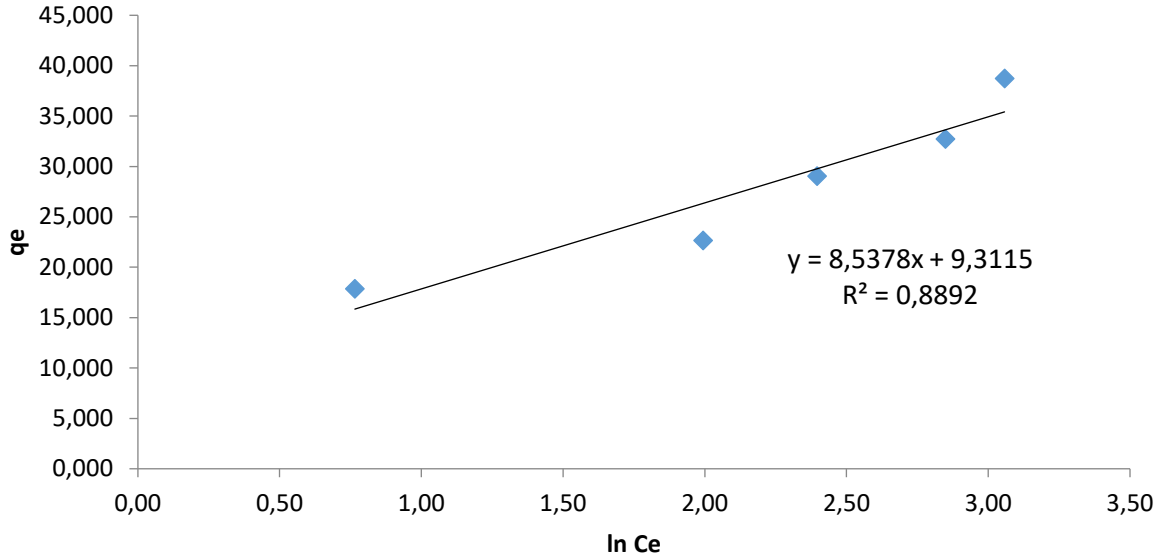
Şekil 4.13. Freundlich İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

Şekil 4.13’de görüldüğü gibi  $n$  değeri 3,06 olarak bulunmuştur.  $n > 1$  olduğunda adsorpsiyon işleminin tercihli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili olan KF sabitinin değeri ise 13,19 olarak hesaplanmıştır. Çizilen grafiğin korelasyon katsayısı olan  $R^2$  değeri 0,9423 olarak oldukça yüksektir.

#### 4.6.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermi, başlangıçta asidik çözeltideki platinyum elektrot üzerine hidrojen adsorpsiyonunun tanımlanması için kullanılmış bir model. İzoterm adsorban etkileşimlerini dikkate alan bir faktörü içermektedir. Çok düşük ve yüksek konsantrasyonun değerleri göz ardı edildiğinde, model adsorpsiyon ısısının logaritmiklikten çok doğrusal olarak azalacağını varsayımında bulunur. Temkin eşitliği, gaz fazının tahmini için mükemmel sonuçlar verir.

B ve KT değerleri sırasıyla  $q_e$  ye karşı  $\ln C_e$  nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır. Temkin izoterm modeli için elde edilen sonuçlar Şekil 4.14’de verilmiştir.

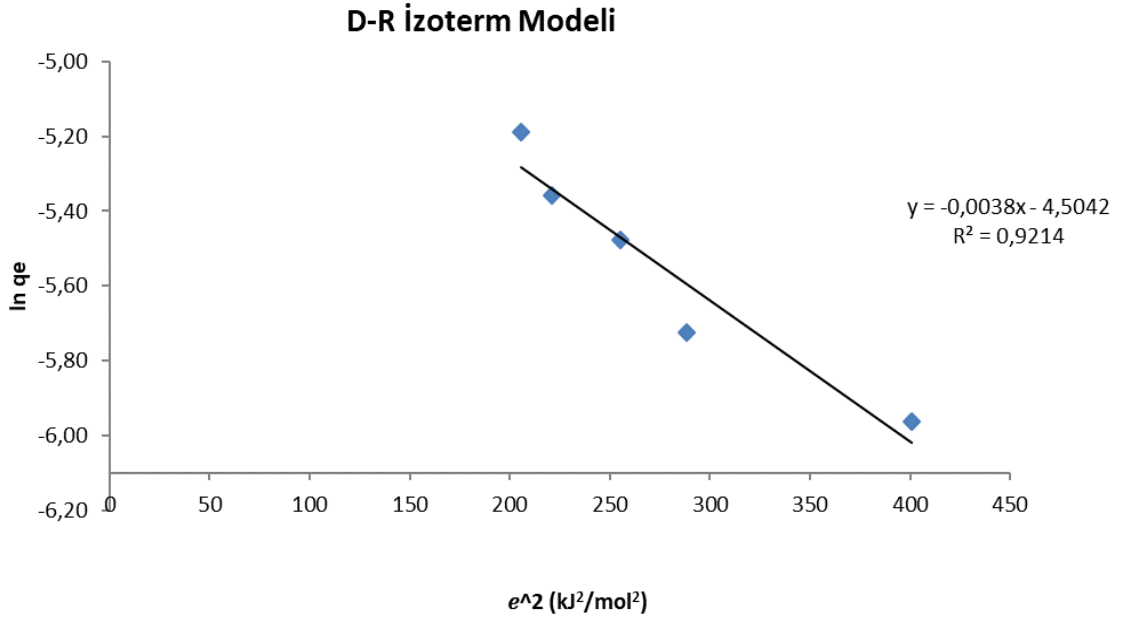


Şekil 4.14. Freundlich İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C, Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.6.4. D-R İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. D-R izoterm modeli ile biyosorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı belirlenebilir.

Burada;  $q_e$  adsorbe edilen  $C_e$  elementinin mg/L cinsinden ifadesini,  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $\beta$  biyosorpsiyon enerjisine bağlı katsayı ( $mol^2 / j^2$ ),  $\epsilon$  Polanyi potansiyeli  $\epsilon = RT \ln (1 + 1/C_e)$ 'dur. D-R izoterm modeli için elde edilen sonuçlar Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. D-R İzoterm Modeli (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

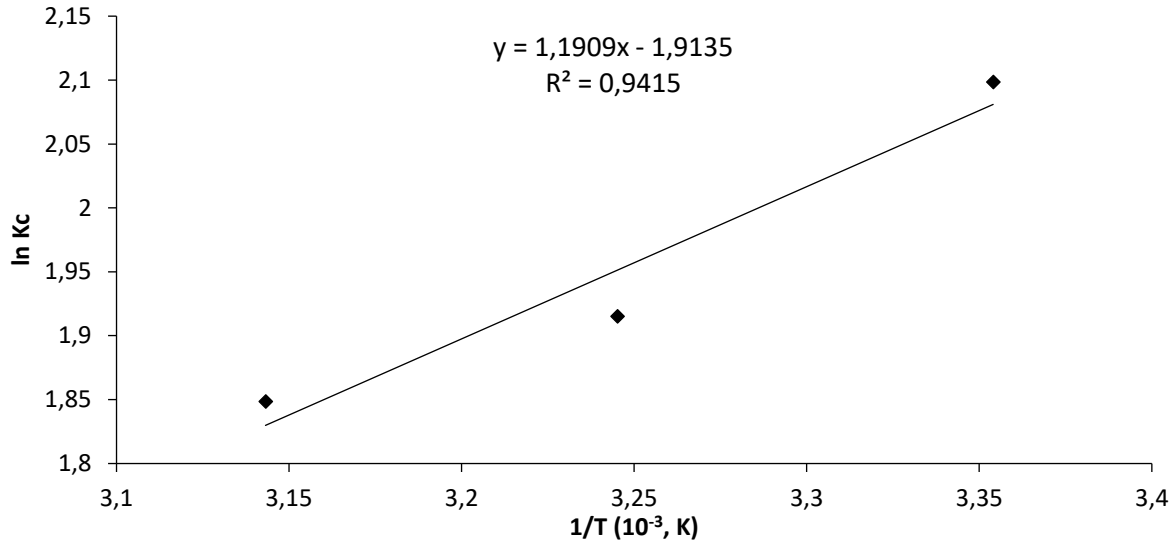
Çizelge 4.2' de gösterilen dört farklı izoterm modeli için hesaplanmış olan izoterm parametreleri incelendiğinde en iyi korelasyon katsayısı  $R^2 = 0,94$  değeri ile Freundlich izoterm aittir.

Çizelge 4.2. Ce Elementinin Adsorpsiyon İle Giderimin de Bulunan İzoterm Sabitleri

İZOTERM MODELLERİ	1/n	$K_F$ (mg/g)	$R^2$	Qm (mg/g)	B (L/mg)	$R^2$	E (kJ/mol)	$R^2$	B (J/mol)	$K_T$ (L/mg)	$R^2$
<b>Freundlich</b>	0,93	13,19	0,94								
<b>Langmuir</b>				35,59	0,44	0,85					
<b>Temkin</b>									8,53	2,98	0,88
<b>D-R İzoterm Modeli</b>							11,47	0,92			

#### 4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan nasıl gerçekleştiğini Gibbs Serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ) gibi parametreler ile değerlendirmeler yapılmaktadır. Termodinamik değerlerini bulmak için  $\ln Kc$  karşı  $1/T$  değerleri grafiği geçirilerek elde edilen doğrusal grafik Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Seryum Adsorpsiyonunda  $\ln Kc$ 'ye karşı  $1/T$  Grafiği (S1, pH: 6.57, Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

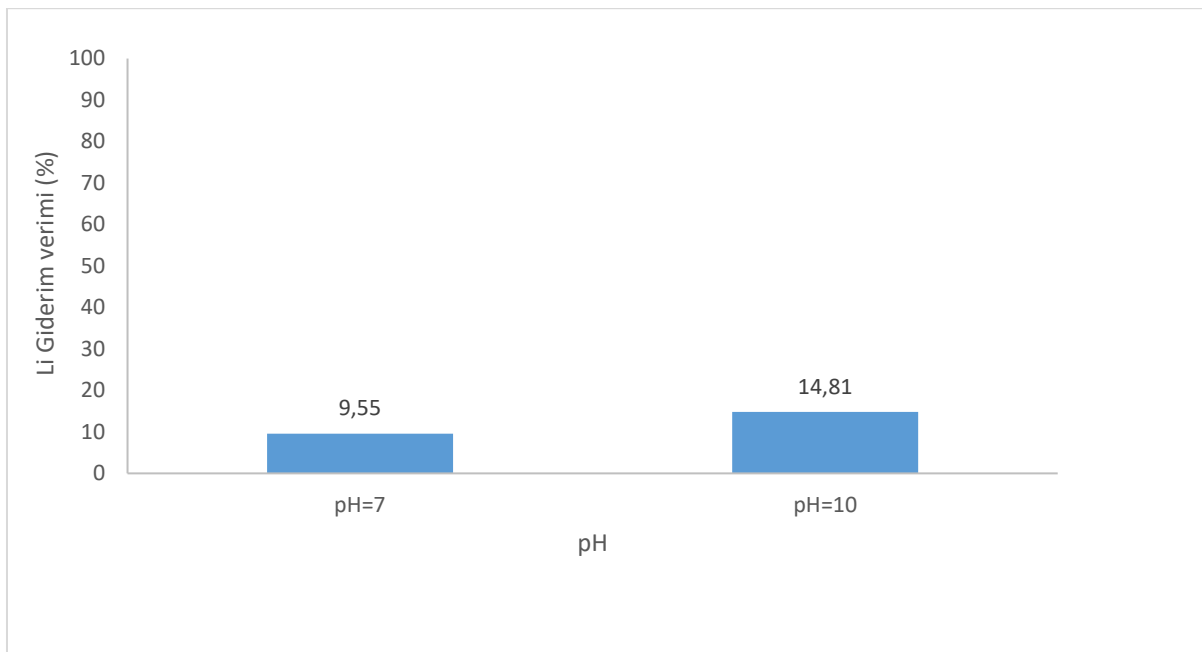
Bu veriler baz alınarak hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.3'deki verilere göre, negatif Gips ( $\Delta G$ ) enerjisinin sıcaklıkla artmış olması reaksiyonun sıcaklıkla arttığını ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermekte, pozitif olarak hesaplanmış olan  $\Delta H$  reaksiyonun endotermik olduğunu ve pozitif entropi değişimi ( $\Delta S$ ) sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. Hidrojel İle Seryum Adsorpsiyonunda Termodinamik Bulgular

T	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$\Delta S^0$
K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol.K
298	-5,2	164,4	-550,0

308	-4,9		
318	-4,9		

Yapılan deneysel çalışmalar da Seryum adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlendikten sonra aynı optimum koşullar Lityum adsorpsiyonu için uygulanmıştır. İstenilen sonuçlar alınmadığından dolayı deneysel çalışmalara son verilmiştir. Şekil 4.17’de farklı 2 pH’da adsorpsiyon yapılmıştır. Lityum adsorpsiyonun da çalışılan pH’lar 7 ve 10 adsorbant miktarı 0.1 gr, çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklık 25 °C, adsorpsiyon süresi 1440’dır.



Şekil 4.17. (Adsorbant Miktarı: 0.1 gr, Sıcaklık: 25°C , Çalkalama Hızı: 150 rpm, Adsorpsiyon Süresi: 1440 dk)

#### 4.8. Desorpsiyon Deneyi Sonuçları

Yapılan ICP analizleri sonucunda HCl ile yapılan desorpsiyon veriminin en yüksek olduğu gözlemlenmiş ve yeniden kullanım (reuse) çalışması için HCl ile yapılan desorpsiyon işlemi tercih edilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik (reuse) çalışması için HCl desorpsiyonunda kullanılan S1 hidrojel ve adsorpsiyon verimini ölçmek üzere; 0,1 gr adsorbant miktarında , 25 °C’de , çalkalama hızı 150 rpm , Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm de çalışılmış ve adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Desorpsiyon ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.4 ‘te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Desorpsiyon verim yüzdesi

	Adsorpsiyon			Desorpsiyon	
CO	Ce	Verim(%)	CO	Ce	Verim(%)
20	2,1	89,5	17,9	17,8	99,44134

#### 4.9. Tartışma

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde farklı özelliklerde birden fazla jel üretimi yapılmıştır. Hazırlanan jeller saf karides, CMC, CMC/Saf Karides, Kitosan, A2, A3, A5, A6, A7, A8, A9 ve A10 jellerinin şişme karakteristik açısından incelendiğinde şişme özelliklerinin yüksek olması hidrojellerin çevre mühendisliği açısından başka alanlardan değerlendirilebileceği düşünülmüştür.

Bu çalışma da özellikle seryum elementinin adsorpsiyonu için yüksek verim sağlayan S1 hidrojelinin literatürdeki diğer seryum giderimi çalışmaları ile karşılaştırması Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Çizelge 4.5’te literatür karşılaştırılması yapıldığında diğer literatür verilerine göre, S1 hidrojeli ile yapılan çalışmaların literatür ile uyumlu bir aralıkta ve benzer izoterm modeli uygunluğu kaydedilmiştir.

Seryum giderim verimleri için yapılan çalışmalar incelendiğinde bu tez kapsamında ki optimum koşulların pH : 6.57, Adsorbant Miktarı 0.1 gr, Sıcaklık 25 °C Adsorpsiyon Süresi 1440 dk, 20 mg/L Seryum Konsantrasyonu ve 150 rpm olarak bulunmuştur.

Literatür çalışmaları incelendiğinde Sarıgül (2018) 1 gr adsorbent miktarında, 25 °C’de , çalkalama hızı 150 rpm , Ce giriş konsantrasyonu 20 ppm de çalışılmış ve çözelti pH’ı 7 olarak bulmuştur.

Javed ve dig.(2017) 0.3 g Adsorbent miktarında, 4 mg/L Seryum Konsantrasyonu, Adsorpsiyon Süresi 25 dk, pH’ı 5 olarak optimum koşul belirlemiştir.

Torab-MOstaeid (2013) narenciye kabuğundan elde edilen adsorbent ile seryum (III) bioadsorpsiyonu araştırmıştır. Optimum pH değeri 5 ve maksimum biyoadsorpsiyon 162.79 (mg/g) olarak bulunmuştur.

Genel olarak literatür çalışmalarına bakıldığında pH 5-7 aralığında 25 °C sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon verimlerinin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Diğer adsorpsiyon

parametleri göz önüne alındığında adsorbanta bağlı olarak süre ve seryum konsantrasyonları farklılık göstermiştir.





Çizelge 4.5. Seryum Elementinin Adsorpsiyon İle Gideriminde Elde Edilen İzoterm Sabitleri

REFERANSLAR	İZOTERM MODELLERİ						
	Giderim Verim %	Freundlich			Langmuir		
		1/n	Kf	R <sup>2</sup>	Qm	B (L/mg)	R <sup>2</sup>
Tez Çalışması (Kitosan İçerikli Hidrojel İle Adsorpsiyon) (S1)	90	0,93	13,19 mg/g	0,94	35,59 mg/g	0,10	0,85
Sarıgül (2018) (Manyetik Pomza)	96,4	0,93	4,08 mg/g	0,96	34,13	6,32	0,98
Javed ve diğ.(2017) (Kömür)	95	0,38	5,152*10 <sup>-2</sup> mmol/g		2,889*10 <sup>-3</sup> mmol/g		
Torab (2013) (Mandaline Kabuğu)	90	0,64	19,63 mg/g	0,988	162,79 mg/g	0,115 L/mg	0,974
Sert ve diğ.(2007) (Yaprak Tozu)	95	0,34	6,76 mg/g	0,8795	32,05 mg/g	0,15 L/mg	0,9997

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nadir toprak elementleri arasında en öncelikli elementlerden olan Lityum ve Seryum'u bu seminerin ve Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında, CMC bazlı hidrojel kompozitler ile adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi ile geri kazanımı amaçlanmıştır.

Hazırlanan hidrojeller içerisinde en iyi giderim sonuçları S1 hidrojelinde alınmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda seryum için yüksek verim elde edilirken lityum verim düşük gözlenmiştir.

Freundlich İzoterm modelinin Seryum adsorpsiyonu verileri için daha çok uyumlu olduğu görülmüştür.

Sıcaklık arttıkça seryum giderim veriminde anlamlı bir fark olmamıştır.

Elde edilen verilere göre, negatif Gips ( $\Delta G$ ) enerjisinin sıcaklıkla artmış olması reaksiyonun sıcaklıkla arttığını ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermekte, pozitif olarak hesaplanmış olan  $\Delta H$  reaksiyonun endotermik olduğunu ve pozitif entropi değişimi ( $\Delta S$ ) ise sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyonun arttığını göstermektedir.

Hidrojelin kullanımını hedefleyen desorpsiyon prosesi distile su, HCl kullanılarak uygulanmış ve verimin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

En uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon süresinin 24 saat olduğu görülmüştür.

Bu çalışma sonuçlarına göre S1 hidrojelinin seryum'un geri kazanılması için yüksek verim sağladığı sonucuna varılmıştır.

Seryum içeren gerçek bir su kaynağında adsorbanın seryum katyonuna seçiciliği önerilmektedir.

Lityum adsorpsiyon çalışmalarında seçici hidrojeller üretilmesi önerilmektedir.

Seryum için başarılı sonuçlar alınmakla birlikte gerçek su numunenlerinde proses verimliliği araştırılmalı, lityum adsorpsiyonu için ise selective hidrojellerin geliştirilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Chu, H. C., Chen, K. M., “Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass”, *Process Bio.*, 37,1129- 1134, (2002).
- Çetiner Z.S., Ayvacık-Tuzla bölgesindeki jeotermal kaynaklardan metal/mineral kazanım olanakları, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(1), 266-273, 2018.
- Çifçi D. İ. , Adiloğlu S. , Terzi S. , Meriç S. Nadir Toprak Elementlerinden Olan Seryum Ve Lityumun Sucul Ve Fitotoksik Etkilerinin Derlenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 9-22, 2019.
- Dang DH, Thompson KA, Ma L et al (2021a). Toward the circular economy of Rare Earth Elements: a review of abundance, extraction, applications, and environmental impacts. *Arch Environ Contam Toxicol*.
- Diggles, M. (2002). U.S. Geological Survey Petroleum Resource Assessment of the National Petroleum Reserve in Alaska (NPRA)
- Divya, K., & Jisha, M. S. (2018). Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environmental Chemistry Letters*, 1-12.
- Dubin, M.M. and Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal., *Chem. Zentr.*, 1, 875.
- Ebert, D. (2005). *Ecology, Epidemiology, and Evolution of Parasitism in Daphnia*. Bethesda (MD), National Center for Biotechnology Information (US); ISBN-10: 1-932811-06-0.
- Ferri, M., & Tassoni, A. (2011). Chitosan as elicitor of health beneficial secondary metabolites in vitro plant cell cultures. *Handbook of Chitosan Research and Applications*; Mackay, RG, Tait, JM, Eds, 389-414.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. 4, New York, NY: Wiley-VCH.
- Jaskula, B.W. (2010). Lithium, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 92-93.

- Ho, Y. S., McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.*, 34,451-465, (1999).
- ISO, Water Quality — Determination of the Inhibition of the Mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) — Acute Toxicity Test, Geneva, Switzerland, 2012
- Javed T., Khalid N., Mirza ML., Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cerium removal by adsorption on low-rank coal, *Desalination and Water Treatment*, 89, 240-249, 2017.
- Kamthai, S. (2017). Magaraphan, R. Mechanical and barrier properties of spray dried carboxymethyl cellulose (CMC) film from bleached bagasse pulp. *Ind. Crops Prod.* 109, 753–761.
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., “Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*)”, *Process Biochem.*, 39,179-183, (2003).
- Know, Y., Song, M., Hwang, Y. G., Chang, S. H., Hong, W. J., “Effect of materials structure and composition on properties of siloxane-containing hydrogels”, *Current Applied Physics*, 8: 486-489 (2008).
- Lee, S.W., Kim, S.M., Choi, J. (2009) Genotoxicity And Ecotoxicity Assays Using The Freshwater Crustacean *Daphnia Magna* And The Larva Of The Aquatic Midge *Chironomus Riparius* To Screen The Ecological Risks Of Nanoparticle Exposure, *Environmental Toxicology Pharmacology*, 28, 86-91.
- L. Sun, Y. Du, L. Fan, X. Chen, J. Yang, Preparation, characterization and antimicrobial activity of quaternized carboxymethyl chitosan and application as pulp-cap, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 1796–1804.
- Malik, U.R., Hasany, S.M. and Subhani, M.S. (2005). Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) Ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, 66, 166–173, *Talanta*.
- Malerba, M., & Cerana, R. (2016). Chitosan effects on plant systems. *International journal of molecular sciences*, 17(7), 996.

- Meriç Pagano, S. (2002). Eysel Atıksularda *Daphnia magna* (su pireleri) İle Toksisite İzleme », Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 12 (1), 7-16.
- Muxika, A., Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & De La Caba, K. (2017). Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International journal of biological macromolecules*, 105, 1358-1368.
- Negi, A. S. ve Anand, S.C. (2004). *A Textbook Of Physical Chemistry*, Reprint, New Age International (P) Limited, India.
- Nunes, A.A., Franca, A.S. and Oliveira, L.S., (2009) Activated Carbons from waste biomass: An alternative us efor biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, 100, 1786- 1792.
- Nursevin, H., Saraydın, D., Karadağ, E., Çaldıran, Y., Güven, O., “Influence of some aromatic amino acid on the swelling behavior of acrylamide/maleic acid hydrogel”, *Polymer Bulletin*, 40: 575-581 (1998).
- Ooi CH., Ito A., Otake T., Yeoh FY., Cerium removal by activated carbon derived from palm kernel shell, *Advanced Material Letters*, 8, 145-149, 2017.
- Rand, G.M. (1995). *Fundamentals of aquatic toxicology, effects, environmental fate, and risk assessment*, second edition, Taylor & Francis, London.
- Sarı, A., Mendil, D., Tuzen, M. and Soylak, M. (2008). Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 144, 1–9.
- Sarıkaya, Y., (2000). *Fizikokimya*, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sert ve diğ (2007) Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder.
- Tasdelen, B. (2017). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 519, 245–253.
- Tommasi F, Thomas PJ, Pagano G et al (2020). Review of rare earth elements as fertilizers and feed additives: a knowledge gap analysis. *Arch Environ Contam Toxicol*.

- Torab-Mostaedi M., Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions using tangerine (*Citrus reticulata*) peel: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 19, 79-88, 2013.
- Yang, Q.L., Zhang, C.G., Shi, Z.Q., Wang, J.Y., Xiong, C.X., Saito, T. ve Isogai, A. (2018). Luminescent and transparent nanocellulose films containing europium carboxylate groups as flexible dielectric materials. *ACS Appl Nano Mater* 1: 4972–4979.
- Zengin Kurt, B., Uckaya, F. ve Durmus, Z. (2017). Chitosan and carboxymethyl cellulose based magnetic nanocomposites for application of peroxidase purification. *Int. J. Biol. Macromol.* 96, 149–160.
- X.G. Chen, H.J. Park, Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions, *Carbohydr. Polym.* 53 (2003) 355–359.

## **EKLER**

EK-1 Hazırlanan Hidrojellerin Şişme Yüzdeleri

EK-2 Hidrojellerin Şişme İzoterm Değerleri

EK-3 *Daphnia magna* Akut Toksikite -CE

EK-4 Difüzyon Hesabı



**Ek-1 Hazırlanan Hidrojellerin Şişme Yüzdeleri**



süre (dk)	SK	CMC	CMC /SK	CS	A2	A3	A5	A6	A7	A8	A9	A10
0	0.0099	0.0139	0.0159	0.0551	0.0093	0.0151	0.018	0.0187	0.0111	0.009	0.0161	0.0146
5	0.0632	0.055	0.0496	0.1053	0.0404	0.0307	0.056	0.0629	0.0523	0.031	0.0464	0.0762
10	0.064	0.058	0.0606	0.1102	0.0423	0.0376	0.0818	0.0822	0.0587	0.0334	0.0621	0.0828
15	0.0669	0.0629	0.0645	0.1122	0.0437	0.0406	0.0836	0.0837	0.0622	0.0349	0.0707	0.0835
20	0.0675	0.063	0.0666	0.1153	0.0454	0.0429	0.0882	0.0855	0.063	0.0355	0.0741	0.0849
25	0.0693	0.0701	0.0694	0.1154	0.046	0.0436	0.0901	0.0897	0.0635	0.0363	0.0792	0.0872
30	0.07	0.0709	0.0695	0.1252	0.0471	0.045	0.0931	0.0987	0.0642	0.037	0.0801	0.0873
45	0.0703	0.0708	0.0725	0.1373	0.0487	0.0451	0.0957	0.0988	0.0658	0.0372	0.082	0.0875
60	0.071	0.07	0.0776	0.1466	0.0493	0.0452	0.0965	0.1004	0.0661	0.037	0.0837	0.0909
120	0.0769	0.075	0.0778	0.175	0.0502	0.0462	0.0993	0.1044	0.0669	0.037	0.0845	0.0925
180	0.0774	0.078	0.0793	0.178	0.0531	0.0467	0.0999	0.1092	0.0685	0.0369	0.0859	0.0955
240	0.0787	0.0788	0.0825	0.1896	0.0533	0.0468	0.1021	0.11	0.069	0.0365	0.0873	0.0964
300	0.0801	0.0785	0.088	0.1963	0.054	0.0469	0.1047	0.1117	0.0698	0.036	0.088	0.0971
360	0.0815	0.0783	0.0897	0.2015	0.0542	0.0471	0.1052	0.1123	0.07	0.034	0.0895	0.0986
1440	0.0864	0.0785	0.0984	0.2328	0.0554	0.0472	0.1063	0.1163	0.0755	0.0321	0.0925	0.1036
1500	0.0869	0.0785	0.0993	0.2329	0.0553	0.0472	0.1063	0.1165	0.076	0.032	0.0927	0.1037
<b>S %</b>	<b>777.78</b>	<b>464.74</b>	<b>524.52</b>	<b>322.68</b>	<b>494.62</b>	<b>212.5</b>	<b>490.5</b>	<b>522.9</b>	<b>584.68</b>	<b>255.55</b>	<b>475.77</b>	<b>610.27</b>

## Ek 2. Hidrojellerin Şişme Değerleri

Hidrojel	Mo(g)	Mt(g) 24sa	%S
Saf Karides	0.0099	0.0869	<b>777.78</b>
CMC	0.0139	0.0785	<b>464.74</b>
CMC/Saf Karides	0.0159	0.0993	<b>524.52</b>
Kitosan	0.0551	0.2329	<b>322.68</b>
A2	0.0093	0.0553	<b>494.62</b>
A3	0.0151	0.0472	<b>212.5</b>
A5	0.018	0.1063	<b>490.5</b>
A6	0.0187	0.1165	<b>522.9</b>
A7	0.0111	0.076	<b>584.6</b>
A8	0.009	0.032	<b>255.5</b>
A9	0.0161	0.0927	<b>475.7</b>
A10	0.0146	0.1037	<b>610.2</b>
S1	0,1	0,2	<b>100</b>

\*Mo:Başlangıç kütle (g); Mt:Dengedeki Kütle (sa); %S: Denge Şişme Yüzdesi

### EK 3. *Daphnia magna* AKUT TOKSİSİTE-CE

T: deneyde tekrar sayısı; Ort: ortalama ; SS: standart sapma

Numune Adı	24 saat sonunda hareketsiz <i>Daphnia magna</i> sayısı						48 saat sonunda hareketsiz <i>Daphnia magna</i> sayısı					
	T1	T2	T3	T4	Ort.	SS	T1	T2	T3	T4	Ort.	SS
Kontrol	0	0	1	0	5	0.5	0	0	1	1	10	0.577
A10	0	0	1	0	5	0.5	0	1	1	0	10	0.577
S1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	10	0.577

#### EK 4. Difüzyon Hesabı

HİDROJELLER	k	n	D
A2 (1)	0,562	0,1093	$1.7 \times 10^{-9}$
A3 (2)	0,272	0,373	$3.9 \times 10^{-4}$
A5 (1)	0,245	0,383	$3.6 \times 10^{-4}$
A6 (2)	0,269	0,3184	$9.7 \times 10^{-5}$
A7 (1)	0,534	0,1254	$1.5 \times 10^{-8}$
A8 (2)	0,55	0,134	$6.1 \times 10^{-8}$
A9 (1)	0,215	0,4177	$5.1 \times 10^{-4}$
A10	0,595	0,0952	$1.6 \times 10^{-10}$
0,6 CMC	0,354	0,229	$8.8 \times 10^{-6}$
SAF KARİDES	0,624	0,0626	$2.7 \times 10^{-15}$
CMC/SAF KARİDES	0,299	0,2295	$4.3 \times 10^{-6}$
KİTOSAN	0,227	0,1321	$5.9 \times 10^{-11}$