

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**DERİ ATIKSULARINDAN KROMUN VE BASİT
ASİT BOYARMADDESİNİN HİDROJEL
MEMBRANLARLA ADSORPSİYONUNUN
ARAŞTIRILMASI**

Safiye Meriç AÇIKEL

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Ahmet ASLAN

Deri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Sunuş Tarihi: 11.09.2015

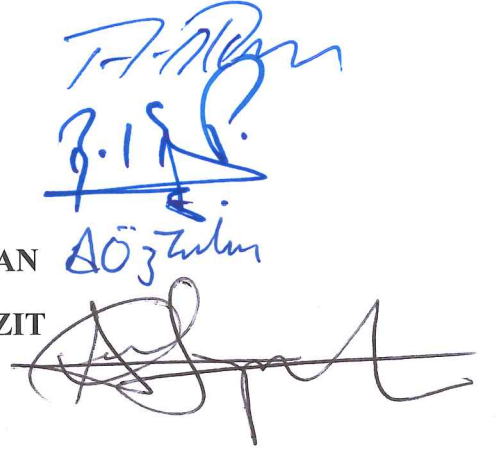
**Bornova-İZMİR
2015**

Safiye Meriç AÇIKEL tarafından Doktora Tezi olarak sunulan “Deri Atıksularından Kromun ve Basit Asit Boyarmaddesinin Hidrojel Membranlarla Adsorpsiyonunun Araştırılması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 11.09.2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza:

Jüri Başkanı : Doç. Dr. Ahmet ASLAN
Raportör Üye : Prof. Dr. Bahri BAŞARAN
Üye : Doç. Dr. Ali Nail YAPICI
Üye : Prof. Dr. Ahmet ÖZTARHAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Onur BAYAZIT

The block contains four handwritten signatures in blue ink, corresponding to the names listed in the adjacent block. The first signature is for Doç. Dr. Ahmet ASLAN, the second for Prof. Dr. Bahri BAŞARAN, the third for Doç. Dr. Ali Nail YAPICI, and the fourth for Prof. Dr. Ahmet ÖZTARHAN. The fourth signature is notably larger and more stylized than the others.

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum **“Deri Atıksularından Kromun ve Basit Asit Boyarmaddesinin Hidrojel Membranlarla Adsorpsiyonunun Araştırılması”** başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

11 / 09 / 2015

İmzası

Safiye Meriç AÇIKEL

ÖZET

**DERİ ATIKSULARINDAN KROMUN VE BASİT ASİT
BOYARMADDESİNİN HİDROJEL MEMBRANLARLA
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

AÇIKEL, Safiye Meriç

Doktora Tezi, Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet ASLAN

Ağustos 2015, 94 Sayfa

Bu araştırmada; UV polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş poli (hidroksietil metakrilat-glisidil metakrilat) p(HEMA-GMA) hidrojel membran Acid Black 210 boyarmaddesi adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu amaçla öncelikle p(HEMA-GMA) hidrojel membran Cr(III) iyonlarını yapıya dahil etmek için imino diasetik asit (IDA) ile modifiye edilmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın Cr(III) iyonlarını şelatlama optimizasyonu farklı ortam şartlarında (başlangıç konsantrasyonu, pH ve süre) çalışılmıştır. Ardından p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın karakterizasyonu; SEM, ATR+FT-IR, Dinamik Şişme Testi, Kolorimetrik Ninhidrin Deneyi ve Elemental Analiz ile yapılmıştır. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın Acid Black 210 boyarmadde optimizasyonu farklı ortam şartlarında (başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve süre) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Acid Black 210 adsorbe etmiş membranın desorpsiyon koşulları ve membranın tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran krom tabaklama ve boyama desarj sularının iyileştirilmesi için kullanılmıştır. KOİ, BOİ₅, iletkenlik, pH, tuzluluk, toplam çözünmüş katı madde miktarı, toplam askıda katı madde miktarı, potasyum, toplam azot ve krom içeriği standart test yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; Cr(III) iyonu ve Acid Black 210 boyarmaddesini adsorbe etmiş p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın krom tabaklama ve boyama atıksularında kirlilik yükünü önemli derecede azalttığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Hidrojel, Membran, Deri, Adsorpsiyon, Krom, Boya

ABSTRACT**A RESEARCH ON ADSORPTION OF CHROME AND BASIC ACID
DYESTUFF IN LEATHER WASTE WATERS
BY HYDROGEL MEMBRANES**

AÇIKEL, Safiye Meriç

PhD in Leather Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet Aslan

August 2015, 94 Pages

In this research; poly (2-hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) p(HEMA-GMA) hydrogel membrane, produced by UV polymerization methods, was used for Acid Black 210 dyestuff adsorption. For this purpose firstly p(HEMA-GMA) hydrogel membrane was modified by imino diacetic acid (IDA) in order that Cr(III) heavy metal ions were attached to polymer structure. Cr(III) ions chelating optimization of p(HEMA-GMA)-IDA hydrogel membrane was worked different medium conditions (initial dye concentration, pH and time). Then characterization of p(HEMA-GMA)-IDA hydrogel membrane was made by SEM, ATR+FT-IR, Dynamic Swelling Test, Colorimetric Ninhydrin Test Method and Elemental Analysis. Acid Black 210 dyestuff optimization of p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hydrogel membrane was made different medium conditions (initial dye concentration, pH and time). Also desorption conditions of Acid Black 210 adsorbed membrane and the reusability of membrane were investigated.

In second part of research; p(HEMA-GMA)-IDA hydrogel membrane was used for treating of chrome tanning and dye discharge waters. COD, BOD5, conductivity, pH, salinity, total dissolved solids, total suspended solids, potassium, total nitrogen and chromium content of waste waters were investigated by standard methods. According to results, it was detected that pollution loads of Cr (III) and Acid Black 210 dyestuff adsorbed p(HEMA-GMA)-IDA hydrogel membrane significantly reduced in chrome tanning and dye effluents.

Keywords: Hydrogel, Membrane, Leather, Adsorption, Chrome, Dye

TEŞEKKÜR

Tezimin yürütülmesinde değerli fikirleriyle beni yönlendiren sayın hocam Doç. Dr. Ahmet Aslan'a, adsorpsiyon uygulamalarının gerçekleştirilmesi için uygun ortamı sağlayan ve benimle bilgilerini paylaşmayı esirgemeyen Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı hocalarından Prof. Dr. Sinan AKGÖL'e, en önemlisi maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim sevgili anneme, babama, eşim Aytek Bilgin AÇIKEL'e ve bu dönemde dünyaya gelen kızım Selin AÇIKEL'e teşekkür etmeyi borç bilirim. Tez çalışmamı finansal olarak destekleyen; EGE BAP Proje Birimi'ne (14.MÜH.031) ve burs desteği sağlayan TÜBİTAK 2211-C Yurtiçi Doktora Burs Programı'na, ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Deri Sanayi Atıksu Özellikleri	4
2.2. Deri Sanayisinde Kullanılan Atıksu Arıtma Sistemleri.....	7
2.2.1. Fiziksel arıtma.....	7
2.2.2. Biyolojik arıtma	7
2.2.3. Kimyasal arıtma	8
2.2.4. İleri yöntemlerle atıksu arıtım	8
2.3. Adsorpsiyon Nedir?	10
2.4. Adsorpsiyon Türleri.....	10
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	11

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.5.1. Langmuir izotermi	12
2.5.2. Freundlich İzotermi	13
2.5.3. Brunauer, Emmett, Teller (BET) izotermi.....	13
2.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	14
2.6.1. Ortamın pH değeri	14
2.6.2. Sıcaklık	14
2.6.3. Adsorbanın tanecik boyutu	14
2.6.4. Adsorbanın yüzey alanı	15
2.6.5. Adsorbanın gözenek büyüklüğü	15
2.6.6. Adsorbant maddenin çözünürlüğü	15
2.6.7. Adsorbant maddenin molekül büyüklüğü.....	15
2.6.8. Çözelti karışımları.....	15
2.6.9. Denge süresi.....	16
2.6.10. Karıştırma hızı	16
2.7. Atıksuların Arıtılmasında Kullanılan Adsorbanlar	16
2.8. Hidrojeller	20
2.9. Hidrojel Çeşitleri.....	21

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.9.1. Homopolimer hidrojel	21
2.9.2. Kopolimer hidrojel	21
2.9.3. İyonik olmayan hidrojel	21
2.9.4. İyonik hidrojel	21
2.10. Hidrojel Sentezi	22
2.10.1. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması	22
2.10.2. Yüksek enerjili ışınlar ile hidrojel hazırlanması	23
2.11. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Yaygın Monomerler	23
2.12. Hidrojellerin Kullanım Alanları	24
2.13. Hidrojeller ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları	24
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. Materyal	27
3.2. Hidrojel Membranın Sentezlenmesi	28
3.3. Hidrojel Membranın IDA ile Modifikasyonu	29
3.4. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlaması	29
3.5. Hidrojel Membranın Karakterizasyonu	31
3.5.1. ATR+FT-IR analizi	31

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.5.2. SEM görüntüleri	31
3.5.3. Dinamik şişme testi.....	32
3.5.4. Elemental analiz.....	32
3.5.5. Ninhidrin deneyi	32
3.6. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyonu	34
3.7. Hidrojel Membranın Adsorpsiyon İzotermi	35
3.8. Hidrojel Membranın Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirlik	35
3.9. Deri İşlenti Reçetesi.....	36
3.10. Hidrojel Membranın Krom Tabaklama Atıksuyu ile Muamele Edilmesi ...	38
3.11. Hidrojel Membranın Krom Tabaklama Atıksuyu ile Muamele Edilmesi...	38
3.12. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyonu.....	38
3.13. Atıksu Analizleri.....	38
3.13.1. pH, iletkenlik, tuzluluk ve toplam çözünmüş katı madde TDS).....	39
3.13.2. Toplam askıda katı madde (TAKM).....	39
3.13.3. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ ₅).....	39
3.13.4. Toplam azot.....	41
3.13.5. Potasyum.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.13.6. Toplam krom içeriği.....	42
3.13.7. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ).....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlama Reaksiyonu.....	44
4.2. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Reaksiyonu.....	45
4.3. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Zamana Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular	46
4.4. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Konsantrasyona Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular	48
4.5. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını pH'a Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular.....	49
4.6. Hidrojel Membranın Karakterizasyonu ile İlgili Bulgular.....	50
4.6.1. ATR+FT-IR analizi ile ilgili bulgular.....	50
4.6.2. SEM görüntüleri ile ilgili bulgular.....	52
4.6.3. Dinamik şişme testi ile ilgili bulgular.....	54
4.6.4. Elemental analiz ile ilgili bulgular.....	55
4.6.5. Ninhidrin deneyi ile ilgili bulgular.....	56
4.7. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Boyarmaddesi Adsorpsiyonu ile İlgili Bulgular.....	57

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.8. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon İzotermi ile İlgili Bulgular.....	60
4.9. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği ile İlgili Bulgular.....	61
4.10. Hidrojel Membranın Tabaklama Atıksuyundan Cr(III) İyonlarını Şelatlaması ile İlgili Bulgular.....	62
4.11. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundan Acid Black 210 Adsorpsiyonu ile İlgili Bulgular.....	64
4.12. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyonu. ile İlgili Bulgular.....	65
4.13. Atıksu Analizleri ile İlgili Bulgular.....	65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	92
EKLER.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Adsorpsiyonun Şematik Gösterimi.....	10
2.2. Langmuir İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi.....	12
2.3. Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi.....	13
2.4. Hidrojel Yapısının Şematik Gösterimi.....	20
3.1. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranın Sentezlenmesi.....	28
3.2. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranın Kesilmesi.....	28
3.3. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranın IDA ile Modifikasyonu.....	29
3.4. Cr(III) İyonlarının ppm Cinsinden Standart Grafiği.....	30
3.5. Ninhidrin Deneyinin Standart Grafiği.....	33
3.6. Acid Black 210 Boyarmaddesinin ppm Cinsinden Standart Grafiği.....	34
4.1. Hidrojel Membranın Sentezi ve Cr(III) İyonlarını Şelatlama Reaksiyonu.....	45
4.2. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Reaksiyonu.....	46
4.3. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Zamana Göre Şelatlama Grafiği.....	47
4.4. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Konsantrasyona Göre Şelatlama Grafiği.....	49
4.5. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını pH'a Göre Şelatlama Grafiği.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.6. Hidrojel Membranların ATR+FT-IR Sonuçları.....	52
4.7. p(HEMA) Hidrojel Membran 1mm ve 200 µm SEM Görüntüleri.....	53
4.8. p(HEMA) Hidrojel Membran 50µm ve 2 µm SEM Görüntüleri.....	53
4.9. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membran 1mm ve 200 µm SEM Görüntüleri..	53
4.10. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membran 50 µm ve 1 µm SEM Görüntüleri...	53
4.11. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran 1mm ve 200 µm SEM Görüntüleri.....	54
4.12. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran 50 µm ve 4 µm SEM Görüntüleri.....	54
4.13. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran Elemental Analiz Sonucu.....	56
4.14. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Hidrojel Membran Elemental Analiz Sonucu.....	56
4.15. Hidrojel Membranların pH'a Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Grafiği.....	57
4.16. Hidrojel Membranların Konsantrasyona Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Grafiği.....	59
4.17. Hidrojel Membranların Tekrar Kullanılabilirliği.....	62
4.18. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyon Döngüsü.....	62
4.19. Hidrojel Membranların Krom Tabaklama Atıksuları ile Muamele Edilmesi.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİŞekilSayfa

4.20. Hidrojel Membranların Boyama Atıksuları ile Muamele Edilmesi.....64

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Deri İşlenti Prosesleri Atıksu Özellikleri.....	5
2.2. Hidrojel Sentezinde Yaygın Kullanılan Monomerler.....	23
3.1. Cr(III) Çözeltilisinin Absorbans Değerleri.....	30
3.2. Ninhidrin Çözeltilisinin Absorbans Değerleri.....	33
3.3. Acid Black 210 Boyarmaddesinin Absorbans Değerleri.....	34
3.4. Derilerin Tabaklama ve Boyama Reçetesi.....	36
3.5. BOİ Değerlerine Göre Seyreltme Oranları.....	40
4.1. Hidrojel Membranın Zamana Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.....	47
4.2. Hidrojel Membranın Konsantrasyona Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.....	48
4.3. Hidrojel Membranın pH'a Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.....	49
4.4. Dinamik Şişme Testi Sonuçları.....	55
4.5. Hidrojel Membranların Elemental Analiz Sonuçları.....	55
4.6. Hidrojel Membranların pH'a Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri.....	57
4.7. Hidrojel Membranların Konsantrasyona Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri.....	58
4.8. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon İzotermi Değerleri....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.9. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyon Döngüsü Değerleri...61	
4.10. Tabaklama Atıksuyundan Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.....63	
4.11. Boyama Atıksuyundan Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri.....64	
4.12. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyon Değerleri.....65	
4.13. Krom Tabaklama ve Boyama Atıksu Parametreleri.....66	
4.14. Krom Tabaklama ve Boyama Atıksu Parametrelerinin % Değişimleri.....67	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
q_e	Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)
C_o	Adsorbantın başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)
C_e	Adsorbantın denge anındaki derişimi (mg/L, mol/L)
V	Çözelti hacmi (L)
m	Adsorbanın ağırlığı (g)
q_m	Adsorbantın maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)
K_L	Langmuir adsorpsiyon sabiti
K_f	Freundlich sabiti
n	Sabit ($n > 1$)
x	Adsorbe olan madde miktarı (g)
A	Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşim sabiti
V_1	Örneğin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asit hacmi (mL)
V_2	Şahitin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asit hacmi (mL)
V_0	Örneğin hacmi
M_{HCl}	Hidroklorik asitin molaritesi
%S	Şişme oranı (%)
$m_{yaş}$	Membranın ıslak iken ağırlığı (g)
m_{kuru}	Membranın şişme analizi öncesi (g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
D1	Aşılı seyreltilmiş numunenin 15 dakika içindeki biyolojik oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)
D2	Aşılı seyreltilmiş numenin inkübasyon sonrası biyolojik oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)
B1	Seyreltilmiş aşının 15 dakika içindeki biyolojik oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)
B2	Aşı numunesinin inkübasyon sonrası biyolojik oksijen ihtiyacı değeri (mg/L)
f	Numunedeki aşı yüzdesinin kontroldeki aşı yüzdesine oranı
P	Seyreltme oranı
<u>Kısaltmalar</u>	
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
GMA	glisidil metakrilat
EGDMA	etilen glikol dimetakrilat
DMPA	2, 2- dimetoksi-Z-fenilasetofenon.
IDA	iminodiasetik asit
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ5	5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AKM	Askıda Katı Madde Miktarı
TKN	Toplam Kjehldal Azotu

1. GİRİŞ

İnsanların ihtiyacını karşılamak amacıyla üretilen deriler, çeşitli aşamalardan geçerek mamul deri haline getirilmektedir. Ancak günümüz de deri fabrikaları çok fazla su ve kimyasal madde kullanmaktadır ve bu tüketimlerin sonucunda yüksek oranlarda atıksu ve kirlilik yükü oluşmaktadır (Gönülol, 2001).

Özellikle deri işlentinin tabaklama prosesinde kullanılan ve deri endüstrisinin vazgeçilmezi olan krom deri atıksularında kirlilik yükünü önemli ölçüde arttırmaktadır. Kullanılan kromun tabaklama prosesinde % 60'ı deri ile reaksiyona girerken % 40'ı atık olarak atıksulara deşarj edilmektedir. (Kanagaraj et al., 2008)

Krom içerikli atıksuların bir diğer problemi ise deşarj edilen deri atıksularında UV, sıcaklık, pH, vb. çevresel faktörlere bağılı olarak Cr(III)'ün oksidasyona uğraması sonucu deri endüstrisinde kesinlikle kullanılmayan Cr(VI) formuna dönüşmesidir ve bu yüzden deri atıksularından Cr(III) ağır metalinin geri dönüşümü veya uzaklaştırılması gerekmektedir (Abdulla et al., 2010, Özdemir vd., 2004).

Diğer yandan günümüzde deri üretiminin basamaklarından olan boyama prosesi atıksuların kirlilik yükünü arttıran bir diğer prosestir. İşlenti sonucunda deşarj olan boyarmaddeler giderilmediğı için suda estetik görüntüyü bozarken sucul yaşamda tahribata neden olmaktadır. Boyarmaddeler; güneş ışınlarının geçişini engelleyerek suyun çözünmüş oksijen miktarını düşürmekte ve sudaki canlıların fotosentez yapmasını zorlaştırmaktadır. Böylece sudaki ekolojik denge zarar görmektedir (Huincheng et al., 2012; Asad et al., 2007). Dolayısıyla sağlıklı bir çevre için bu gibi tehlikeli maddelerin atıksulardan etkin bir şekilde giderimi oldukça önem arz etmektedir.

Araştırmacılar; atıksudaki krom ve boya gibi problemlerin üstesinden gelmek adına farklı yöntemler ile geri kazanım ve tekrar kullanabilme gibi çalışmalar yapmaktadır. Günümüzde bu tarz atıksuların arıtılması; mekanik fiziksel arıtma, biyolojik arıtma (oksijenli, oksijensiz ortamda fermentasyon), kimyasal arıtma (koagülasyon, flokülasyon), olmak üzere genel olarak üç şekilde olmaktadır. Bu yöntemler ile birlikte ileri teknikler olarak ozonlama, membran filtasyon sistemleri, iyon değışimi, adsorpsiyon, vb. literatürde farklı teknikler yer almaktadır (Ahlstrom et al., 2005; Carucci et al., 1999; Cassano et al., 2001;

Cassano et al., 1999; Gupta et al., 2007; Saratale et al., 2011; Slokar and Marechal, 1998; Zahrim et al., 2009). Deri endüstrisi bu sistemler içinde ucuz, etkili, maliyeti düşük, kolay uygulanabilen olanlarına ihtiyaç duymaktadır.

Bir yüzeye tutunma olayı olan adsorpsiyon, boyarmadde ve ağır metal giderimi için etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Adsorpsiyon olayında yüzeye soğurulan maddeye adsorban, soğurumun gerçekleştiği yüzeye ise adsorbant adı verilmektedir.

Önemli bir arıtma yöntemi olan adsorpsiyon; özellikle boyarmadde ve ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan uzaklaştırarak kirli suların temizlenmesinde kullanılmaktadır (Noll et al., 1992). Bu yöntemde, yüzeye tutucu maddelerden (adsorban) kirli su, süzgeç gibi yavaş yavaş geçirilebilir veya bir süre etkileştirilerek sudaki kirliliğin uzaklaştırılması sağlanabilmektedir (Foletto et al., 2013; Kayacan, 2007).

Adsorpsiyonda doğal ve yapay malzemeler kullanılmaktadır. Bunların içerisinde doğal ürünler içinde çeşitli özellikteki killeri, kitosan, aktif karbon örnek verilebilir iken yapay adsorbanlar içinde polimer malzemelerde günümüzde kullanılmaya başlamıştır (Erkut, 2008; Moral, 2006; Tarım, 2011).

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş dev moleküller topluluğu ya da makromoleküllerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile homopolimerler oluşurken, değişik monomerlerden oluşan polimerler kopolimerler olarak nitelendirilmektedir. Polimerler, polimerleşme tepkimesine ya da elde edilme tekniğine göre doğrusal ve dallanmış yapıda olduğu gibi çapraz bağlı ağ yapıda da olabilmektedir (Kundakçı, 2006; Saçak, 2002; Saçak 2005; Sorenson et al., 2001).

Çapraz bağlı polimerler, üç boyutlu bir ağ yapıda bulundukları ve zincirler güçlü kovalent bağlar ile birbirlerine bağlandıkları için hiçbir çözücüde çözünmemekte ve çözücüde belirli süre bekletildiklerinde şişmeye başlamaktadır ve bu tarz polimerler kserojel olarak adlandırılmaktadır. Öte yandan kütlelerinin en az % 20'si kadar su alabilen kserojel ise hidrojel olarak tanımlanmaktadır (Kaşgöz, 1999; Osada, 2001; Öz, 2005; Rubinstein and Colby, 2004).

Hidrojeller, yükse su alabilme yetenekleri sebebiyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılmaktadırlar. Kimyasal ve fiziksel yapılarına bağlı olarak nötral hidrojeller, iyonik hidrojeller, i içe girmiş ağ yapılar olmak üzere üç tip hidrojel vardır. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekmektedir. Bu gruplardan dolayı bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlamakta ve bu susever gruplar arttıkça şişmede daha fazla olmaktadır (Can et al., 2003; Duran et al., 1999; zm, 2008; Dadhaniya; 2007).

Hidrojellerin hazırlanışında kullanılan bazı önemli monomerler; 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA), Hidroksietoksietil metakrilat (HEEMA), Hidroksidietoksietil metakrilat (HDEEMA), Metoksietil metakrilat (MEMA), Metoksietoksietil metakrilat (MEEMA), Metoksidietoksietil metakrilat (MDEEMA), Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), N-Vinil-prolidon (NVP,9,Vinil asetat (VAc), Akrilamid (AAm)’dir. Ayrıca hidrojellerin şişme ve adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek amacıyla doğal (kil, kitosan, zeolit, vb.) ve yapay (monomerler) kompozitler kullanılmakta ve hedefe göre hidrojin bağ yapabilecek alanları çeşitlendirilmektedir.

Hidrojeller günümüzde biyomedikal, eczacılık, tarım, gübre, vb. birçok alanda kullanılmakta olup son çalışmalarda hedef adsorbante göre sentezlendikten sonra adsorpsiyon uygulamalarında, ağır metal ve boya uzaklaştırılmalarında da kullanılmaya başlamıştır. (Karadağ, 1995; Pan, 2008; Saraydın et al., 1995; şenkal et al., 2009)

Bu bilgiler doğrultusunda tez çalışmasında poli (hidroksietil metakrilat-glisidil metakrilat) p(HEMA-GMA) hidrojel membranları UV polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen hidrojel membranlar Cr(III) iyonu şelatlaması için imino diasetik asit (IDA) ile modifiye edilmiştir. Cr(III) iyonlarından Acid Black 210 boyarmaddesi adsorpsiyonu için yararlanılmıştır. Hidrojel membranın karakterizasyonu yapıldıktan sonra Acid Black 210 boyarmaddesinin optimizasyonu; farklı ortam şartlarında (başlangıç konsantrasyonu, pH ve süre) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen membran tarafından adsorbe edilen boyarmaddenin desorpsiyon koşulları ve membranın tekrar kullanılabilirliği belirlenmiştir. Çalışmanın endüstriyel boyutta uygulanabilirliğini görmek için pikle koyun derileri geleneksel bir krom

tabaklama yöntemiyle tabaklanıp ve nötralizasyon işleminden sonra referans boya olarak seçilmiş Acid Black 210 boyarmaddesi ile boyanmıştır. Deşarj edilen tabaklama ve boyama proseslerinin atıksuları ise KOİ, BOİ₅, iletkenlik, pH, tuzluluk, toplam çözünmüş katı madde miktarı, toplam askıda katı madde miktarı, potasyum, toplam azot ve krom içeriği testleri ile karakterize edilmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA membranlar ile tabaklama atıksuyundaki atık Cr(III) iyonları şelatlandırılıp ardından boyama atıksuyundaki atık Acid Black 210 boyarmaddesi adsorbe edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Deri Sanayi Atıksu Özellikleri

Deri sektöründe ham deri çeşitli aşamalardan geçerek mamul deri haline gelmektedir ve işlenti genel olarak Islatma-Yumuşatma, Kıl Giderme-Kireçlik, Kireç Giderme, Sama, Yağ Giderme, Pikle, Tabaklama, Bazifikasyon, Nötralizasyon, Boyama, Yağlama, Retenaj ve Finisaj proseslerinden oluşmaktadır (Black et al., 2013).

Türkiye’de deri sanayisinde günde 600 ton deri işlenmekte iken 1 ton ham deriyi işlemek için gerekli olan su miktarı 23-30 m³’dür ve üretim türüne göre işlenti sonunda 50 ila 100 m³ atıksu ve 45 ila 150 kg kurutulmuş çamur meydana getirmektedir (Öztürk, 2015).

Yüksek su tüketiminin yanı sıra deri üretimimin diğer sektörlerin atıksu karakteri açısından en büyük farkı; her bir prosesin farklı karakteristiklere sahip atıksu oluşturması olup atıksularındaki temel kirletici parametreler organik maddeler, yağ, azot bileşikleri, sülfür ve kromdur. Ayrıca atıkların özellikleri uygulanan işlemin türüne, işlem süresine ve işleme giren kimyasal maddelerin özelliklerine; göre de değişiklik göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı deri atıksuları arıtılması zor atıksular olup atıksu arıtma tesislerinde ön arıtmalara tabi tutulması gerekmektedir (Karabay, 2008; Kayıkçıoğlu ve Okur, 2012).

Tabaklama işlemi için uzun yıllardan beri kimyasal olarak üç değerlikli krom elementi kullanılmaktadır. Cr(III) iyonları deri içerisindeki karboksil gruplarına (-COOH) altı ligandından çapraz şekilde bağlanmakta ve deriye kendine has dayanım, tutum ve haslık özellikleri kazandırmaktadır. Diğer tabaklayıcı kimyasalların hiç biri kromun kazandırdığı özellikleri mamul deriye

kazandıramadığı için krom tabaklamaya seçenек oluşturabilecek başka bir yöntem bulunmamaktadır (Covington, 2011; Çetinkaya ve Çetinkaya, 2010).

Öte yandan, tabaklama işlemi sonucu oluşan atıksu miktarı deri sanayinde kullanılan toplam atıksuyun takriben % 8-10'nunu oluşturmaktadır. Krom tabaklama sonunda desarj edilen atıksuyun toplam krom içeriği 2000-5000 mg/L değerleri arasında değişmekte olup genel desarj sularında 100-300 mg/L arasında seyrelmektedir (Suresh, 2001; Rathinam, 2004).

Uluslararası Çevre Komisyonu olan IUE (2008) 'e göre 1 ton ham deri işlentinin tabaklama prosesinde 2-5 kg arasında Cr(III) iyonu atıksu verildiğini belirtmişlerdir (Çizelge 2.1.). Bu oran dikkate alındığında geri dönüşümü yapıp tekrar kullanılabilir olan bu kimyasal, çamur haline getirilmiş olarak çevreye bırakılmaktadır.

Çizelge 2.1. Deri İşlenti Prosesleri Atıksu Özellikleri (IUE, 2008).

Proses	Kirlilik Yükü (kg/ton ham deri işletmesi)								
	AKM	KOI	BOİ ₅	Cr ⁺³	S ⁻²	NH ₃ -N	TKN	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
Islatma-Yumuşatma	11-17	22-33	7-11	-	-	0.1-0.2	1-2	85-113	1-2
Kıl Giderme Kireçlik	53-97	79-122	28-45	-	3.9-8.7	0.4-0.5	6-8	5-15	1-2
Kireç Giderme	8-12	13-20	5-9	-	0,1-0.3	2.6-3.9	3-5	2-4	10-26
Tabaklama	5-10	7-11	2-4	2-5	-	0.6-0.9	0.6-0.9	40-60	30-55
Retenaj	6-11	24-40	8-1	1-2		0.3-0.5	1-2	5-10	10-25
Son İşlemler	0-2	0-5	0-2	-		-	-	-	-
Toplam	83-149	145-231	50-86	3-7	4-9	4.6	12-18	137-202	52-110

Cervantes'e (2001) göre Cr(III) ağır metalinin yer altı suyunda çok az çözünüp toprak tarafından kuvvetlice tutunmakta iken çözünürlüğünün az olması çevre için problemleri en aza indirmektedir. Ancak Cr(III) iyonu; sıcaklık, UV, pH gibi ortam şartları ile Cr(III)'e göre çok daha reaktif ve kanserojen özellikte olan Cr(VI) iyonuna yükselgenebilmektedir (San, 2007). Cr(VI), prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin membranlarından kolayca geçebilmektedir. İnsanlarda akciğer kanserine, kromat ülserine, nazal septum delinmesine ve böbrek hasarına neden olmaktadır (Bhide vd 1996). Deri endüstrisinde kanserojen Cr(VI) iyonları kullanılmamasına karşın atıksulardaki Cr(III) iyonlarının yükseltgenme

potansiyeli olması çevre ve insan sağlığı için tehdit niteliğindedir ve bu sebeple Cr(III) iyonlarının atıksulardan arıtılması veya geri dönüşümü önem arz eden bir konu halini almaktadır.

Deri işlentinin bir diğer basamağı olan boyama prosesinde asit, bazik, reaktif, metal kompleks, direkt gibi çok çeşitli boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddelerin içinde en yaygın olarak kullanılan boyalar asit boyarmaddelerdir (Covington, 2011).

Azo boyarmadde grubunun içinde yer alan asit boyaların molekül ağırlıkları; 300-500 arasında olup sodyum tuzlarından meydana gelmişlerdir. Genel formülleri BM-SO₃Na (BM: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde olup nitro (-NO₂), karbonil (-C=O), metil (-CH=), azo (-N=N-) fonksiyonel gruplarıyla substitute edilmiş farklı kromofor grupları içermektedirler. (Covington, 2011).

Asit boyarmaddeler sadece deri endüstrisinde değil tekstil sektöründe en çok tercih edilen boyaları arasında yer almakta olup işlenti sonucunda tüketilmeyen boyalar atıksu desarjlarına verilmektedir. Ancak alıcı ortama verilen bu boyarmadde içerikli renkli suların giderilmesi zor olduğu için çevre için sorun oluşturmaktadır (Kocaer, 2002; Bozkan ,2012).

Atıksulardaki boya; suyun çözünmüş oksijen miktarını düşürerek suda fotosentez yapan canlıların ışıktan yararlanmalarını önlemekte ve bu canlıların besinlerini üretmelerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca boyarmaddelerin yapısında yer alan fosfat ve azot suda yaşayan canlılar için toksik etki göstermekte ve ölümlerine yol açmaktadır (San, 2007).

Benzer şekilde boyarmadde içerikli atıksular yer altı sularından içme sularına karışabilmekte veya toprağa geçerek yiyecekler aracılığı ile insan vücuduna girişim yapabilmektedir. İnsan vücuduna temas yolu ile geçerek ciltte ve gözde tahrişe neden olmaktadır (Esther, 2004; San, 2007).

Ülkemizde yürürlükte olan su kirliliği kontrol yönetmeliğinde renk gideirmi için herhangi bir parametre bulunmamakta olup atıksu rengine yönelik olarak gelişmiş ülkelerde sınırlamalar vardır. Almanya'da Federal Çevre Bakanlığının 2001 tarihli atıksu yönetmeliğinde renk için sarı-kırmızı ve mavi renk bölgeleri olarak 436-525-620 nm'de sırasıyla 7-5-3 m⁻¹ spektral absorpsiyon limitleri getirilmiştir (Eren, 2006, Gören, 2013).

2.2. Deri Sanayisinde Kullanılan Atıksu Arıtma Sistemleri

Deri atıksuları; yukarıda da bahsedildiği gibi işlentiğinde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, özellikleri de farklı olmaktadır. Günümüzde bu atıksuların arıtılması; çeşitli arıtma sistemlerinin kombinasyonları ile gerçekleştirilmektedir. Bunlar genel olarak fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, biyolojik arıtma ve ileri arıtma yöntemleri olmak üzere dört şekilde gruplandırılmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Arıtma

Atıksu içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atıksudan alınması amacı ile kullanılan proseslerdir. Ön arıtmada atıksudaki iri katı maddeler ile kum ve yağ-gres gibi maddelerin ayrılması işlemi uygulanmaktadır. Bu maddeler bu aşamada uzaklaştırılmadığı takdirde pompalar ve çamur giderme ekipmanına, vanalara, borulara zarar vererek arıtmada problemlere yol açabilmektedir. Öncelikle büyük hacimli ve küçük hacimli askıda katıları gidermek için de bazen ince ızgaralar ve elekler kullanılmaktadır ve ayrıışmayan maddelerin sudan ayrılması sağlanmaktadır (Mert, 2009).

2.2.2. Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtma; atıksuyun içinde bulunan askıda veya çözünmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebiyen biyolojik floklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere kaçan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesidir. (Çakmak, 2007, Nakiboğlu ve Sevindir, 2006).

Deri endüstrisi atıksularının arıtımı için kullanılan biyolojik yöntemler genellikle tek aşamalı veya çift aşamalı uzun havalandırmalı aktif çamur proseslerini veya ardışık anaerobik-aerobik arıtma proseslerini içermektedir. Aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde; tabaklama prosesi sonucu artan krom ağır metali; heterotrofik yaşamın gelişimini inhibe etmekte biyolojik arıtmada nitrifikasyon etkisini azaltabilmektedir. Benzer şekilde pikle, ıslatma-yumuşatma gibi proseslerden gelen tuz miktarı, mikroorganizmaların aktivitesi azalmakta ve arıtma kalitesini düşürmektedir. Anaerobik sistemlerde ise; yüksek protein içeriği veya elektron akseptörlerini sülfata indirgemesine sebep olan sülfid iyonları

tabakhane atıksularında uygulama güçlükleri yaratmaktadır (Doğruer et al., 2006; Stasinakis et al., 2002; Farebegoli et al., 2004).

2.2.3. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtmanın amacı, suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi yada kolloidal ve askıdaki maddelerin yumaklar oluşturarak çökeltilmesi suretiyle giderilmesidir. Bu aşamada koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinden yararlanılmaktadır.

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri, herhangi bir sıvı içerisinde çökmeden askıda duran veya çok yavaş çöken ve bu nedenle bulanıklığa sebep olan ince boyutlu katı taneciklerin bir katkı maddesi vasıtasıyla bir araya getirilip (Salkımlaştırma-kümeleşme) hızlı çöktürülmesi işlemleridir. Ancak koagülasyonda taneciklerin salkımlaştırılması için ortama inorganik elektrolitler ilave edilip yüzey elektrik yükleri nötralize edilerek kararsız hale gelmeleri sağlanmaktadır. Flokülasyonda ise yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerin ortama ilavesiyle taneler arasında fiziksel bir köprü meydana getirilerek tanelerin salkımlaşmaları sağlanmaktadır. Flokülantlar genel olarak flokülant kaynağına göre, doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentetik flokülantlar geniş kullanım alanı bulunan polimerler olarak adlandırılan maddelerdir ve iyonizasyon durumuna göre anyonik, katyonik ve noniyonik flokülantlar şeklinde; molekül ağırlığına göre ise düşük, orta ve yüksek molekül ağırlıklı flokülantlar şeklinde tanımlanmaktadır (Ates et al., 1007; Ayoub et al., 2011; Song et al., 2004; Gao et al., 2004; Kabsal et al., 1999).

2.2.4. İleri Yöntemlerle Atıksu Arıtım

Deri organize sanayilerinin atıksu arıtma sistemleri fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtma olarak üç grupta toplanmakta iken araştırmacılar farklı malzemeler ile farklı amaçlar için çeşitli atıksu arıtma çalışmaları yapmaktadır. Bu çalışmalar henüz endüstriyel düzeyde kullanılmayan ancak pilot uygulamalar ile desteklenmiş çalışmalar olup ileri yöntemlerle atıksu arıtım grubu olarak sınıflandırılmaktadır. Ozonlama, membran filtrasyon sistemleri, elektrokimyasal yöntemler, iyon değiştirme adsorpsiyon, vb. bu yöntemler içinde örnek verilebilir.

Ozonlama; deri işlentinin ıslatm-yumuşatma, yağ giderme gibi proseslerinde karşımıza çıkan yüzey aktif maddelerin giderilmesinde veya klorlu hirdakarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında oldukça etkili olmakta iken atık çamu oluşumu gözlenmemesi sistemin avantajları arasında yer almaktadır. Ozonlama sonucu KOİ % 27 ile % 87 oranında azalabilmekte ve atıksuyun biyolojik parçalanma bilirliliği ise 11 ile 66 kez artabilmektedir (Gogate and Pandit, 2004; Preethi et al.; 2009; Schrank et al., 2009).

İyon değiştirme yöntemi; endüstriyel Atıksu arıtımında kullanılan atıksu bünyesinde istenmeyen anyon ve katyonların uygun bir anyon ve katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması işlemidir. Bu yöntemde atıksu basınç altında kolona yukarıdan girip reçine boyunca ilerleyerek aşağıdan uzaklaştırılmaktadır. Ancak reçinelerin kullanıldıkça kapasiteleri düşmekte ve kolonun rejenerasyonu gerekli olmaktadır. (Gregory and Dhond, 1972; Lofrano et al., 2013).

Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktantlar tarafına geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, türlerden elektroda geçerek bunların yükseltgenmelerine neden olmaktadır. Bu yöntem; kimyasal madde tüketiminin az olması veya hiç kullanılmaması, çamur oluşumunun gözlenmemesi, renk gideriminde oldukça etkili bir yöntem olması ve kirliliğe neden olan dirençli maddelerin parçalanmasında da yüksek verim elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı bulunmuştur. (Lin and Wum, 1996; Sundarapandiyani et al., 2010; Rao et al., 2001; Min et al., 2004; Panizza and Cerisola, 2004).

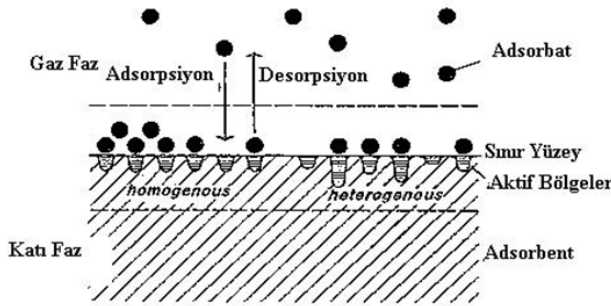
Membran sistemleri; ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Ters osmoz; atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atıksu arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanımı amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir. Ters osmozun temel üniteleri yarı geçirgen membran destekleme yapış., basınçlı kap ve yüksek basınçlı pompadır. Membran malzemesi olarak selüloz asetat ve naylon kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon ise; yarı geçirgen membranların ters osmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur. Ancak daha düşük basınç uygulanmaktadır. Bileşiminde makromolekül ve kolloid özellikte madde bulunan atıksularda kullanılmaktadır

(Ashraf et al., 1997; Cassano et al., 1997; De Gisi et al., 2009; Fabiani et al., 1996; Munz et al., 2009).

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemi olarak tanımlanmaktadır (Santosa et al., 2008; Gupta and Babu, 2009).

2.3. Adsorpsiyon Nedir?

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir (Şekil 2.1.). Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklı olmaktadır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulmaktadır (Kertmen, 2006). Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorbsiyon katı yüzeyinde meydana gelmektedir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilmektedir. Adsorbsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanmaktadır. Yüzeyde tutunan malzemeye adsorblanan maddde veya adsorbant ve üzerinde adsorbsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorban ismi verilmektedir. Ayrıca adsorbsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “desorbsiyon” olarak adlandırılmaktadır (Gregg and Sing, 1982).



Şekil 2.1. Adsorpsiyonun Şematik Gösterimi (Kayacan, 2007).

2.4. Adsorpsiyon Türleri

Adsorbsiyon, adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere ikiye

ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbant ile adsorban arasında kimyasal reaksiyon oluşması, elektron alış veriş olması sonucunda meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içinde olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorban rejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorban rejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorbanta göre değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon enerjisi düşüktür ve hem tek hem de çok tabakalı olabilir iken kimyasal adsorpsiyon enerjisi yüksek ve tek tabakalı olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibi olmaktadır. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örnekleri arasında yer almaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır (Koçer, 2013; Dinçyürek, 2006; Şengül ve Küçükgül, 1990; Şenol, 2015).

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulmaktadır. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonu şeklinde olmaktadır. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir; (1)

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Adsorpsiyon izotermi için önerilen bazı matematiksel modeller bulunmaktadır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sygin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermi leridir.

Langmuir, Freundlich ve BET izotermi diğeri izotermilere göre daha çok kullanılmaktadır. Bu izotermi; alternatifler arasından en uygun adsorbantı seçmek, bir filtre içindeki adsorbantın ömrünü tespit etmek ve adsorbantın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılmaktadır (Koçer, 2013; Şenol 2015).

2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, üç temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bunlar; adsorbant yüzeyinin tek tabakalı olması, yüzey gözeneklerinin ve eşit ve en fazla bir adet adsorbant molekülü için yerleşime elverişli olması ve tüm adsorpsiyon alanları adsorbant iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygulamakta, adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmamaktadır. (Koçer, 2013; Dinçyürek, 2006; Şengül ve Küçükgül, 1990; Şenol, 2015).

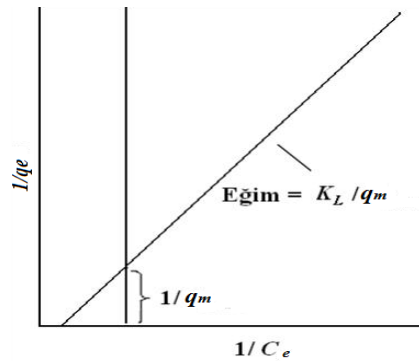
Adsorbant, adsorbantın homojen yüzeyini denge anına kadar doldurmaktadır. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olmaktadır. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir; (2)

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıp dorusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilmektedir; (3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Bu denkleme göre C_e ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanmaktadır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Langmuir İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi (Dinçyürek, 2006).

2.5.2. Freundlich izotermi

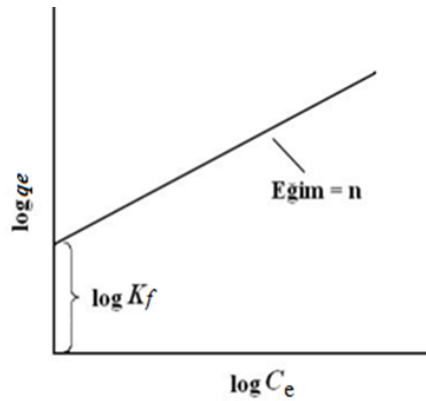
Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbant miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerin adsorpsiyonu için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkün olmaktadır. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermilerinin dağılımları toplamı olarak düşünölebilmektedir (4). Bu izoterme göre adsorban yüzeyinin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimlerin meydana gelmesi söz konusu olmaktadır (Dinçyürek, 2006; Şengöl ve Küçüköl, 1990; Şenöl, 2015).

$$- \quad (4)$$

Eğer bu denklemin logaritması alınıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilmektedir; (5)

$$- \quad (5)$$

Bu denkleme göre 'ye karşı grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n , kayma değeriinden ise sabiti hesaplanmaktadır (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Freundlich İzoterm Sabitlerinin Belirlenmesi (Dinçyürek, 2006).

2.5.3. Brunauer, Emmett, Teller (BET)

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olmaktadır. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorbant yüzeyinin üniform olduğunu kabul etmektedir ancak bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmemektedir. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin

birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbantın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkân tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (6).

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)x/m]} = \frac{1}{A q_e} - \frac{A-1}{A q_e} \quad (6)$$

Langmuir, Freundlich ve BET izotermlerinin tamamı atıksu uygulamalarında adsorpsiyon verilerini analiz etmek için kullanılmaktadır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Ortamin pH değeri, sıcaklık, adsorbanın tanecik boyutu, adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın gözenek büyüklüğü, adsorbanın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, çözelti karışımları, denge süresi, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir.

2.6.1. Ortamin pH Değeri

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksek olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler (Kayacan, 2007).

2.6.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmekte ve genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir (Kayacan, 2007, Dinçyürek, 2006).

2.6.3. Adsorbanın Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Çünkü daha küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyüktür ve adsorbant madde ile teması daha fazla olacağından böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşmektedir (Weber ve Moris, 1964).

2.6.4. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınmaktadır ve adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artmaktadır (Dinçyürek, 2006).

2.6.5. Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorbanın gözenek büyüklüğü arttıkça adsorbant moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarını arttırmakta böylece adsorpsiyonun artması da sağlanmaktadır (Koçer, 2013).

2.6.6. Adsorbant Maddenin Çözünürlüğü

Adsorbantın çözünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olmaktadır. Çünkü bu durumda adsorbantı çözeltiden ayırmak zorlaşmaktadır. (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelmektedir (Koçer, 2013).

2.6.7. Adsorbant Maddenin Molekül Büyüklüğü

Adsorbantın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olmaktadır. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbantın gözeneklere adsorpsiyonu zor olmaktadır ve dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir (Önal, 2005).

2.6.8. Çözelti Karışımları

Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun sebebi, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorpsiyon rekabetinden kaynaklanmaktadır (Kayacan, 2007).

2.6.9. Denge Süresi

Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarmaktadır. Bu süre sonrasında; adsorban dengeye ulaşmakta ve daha fazla adsorbantı adsorbe edemediği anlamına gelmektedir (Önal, 2005; Ardalı 1990).

2.6.10. Karıştırma Hızı

Film veya gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlı olmaktadır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında oluşan yüzey film kalınlığını artırmakta, bu durumda difüzyona karşı direnci artırmaktadır. İyi karıştırma, tam tersi şekilde gözenek difüzyonunu tetiklemektedir (Önal, 2005).

2.7. Atıksuların Arıtılmasında Kullanılan Adsorbanlar

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler ve bu gözenekli yapı onların yüksek yüzey alanına sahip olmalarını sağlamaktadırlar. Böylece yüksek yüzey alanları sayesinde adsorbe etmek istedikleri adsorbantı yüksek miktarda bağlayabilmektedirler. Literatür ve mevcut uygulamalar incelendiğinde çevre teknolojisi alanında doğal yada plastik esaslı pek çok malzemenin geniş yüzey alanına sahip olmaları sebebiyle adsorban olarak kullanıldığı görülmektedir.

Arslan vd. (2007), Cu^{+3} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} gibi ağır metallerin, pirinç kabuklarıyla metal kaplama endüstriyel atıksudan adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Sonuçlar metal iyon adsorpsiyonunun etkin olduğunu göstermiştir. Adsorblanan metal pirinç kabuğundan seyreltik asit kullanılarak yeniden kullanım için önemli kayıplar olmadan geri kazanım sağlanmıştır.

Nasenejad vd. (2005), havuç atıklarını kullanarak atıksularda bulunan Cr(III) , Cu(II) , Zn(II) metal iyonlarının adsorpsiyonlarını karşılaştırmışlardır. 60°C 'de kurutulan havuçlar, 0.5 M HCl ve saf su ile üzerinde bulunan renkli etmenlerden, şekerlerinden ve reçinelerinden arındırılmıştır. Cr(III) , Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının bulunduğu sıvı örneklerinden çözelti içinde kalan konsantrasyonları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda her üç metalinde yaklaşık olarak pH 4.5 da en yüksek adsorpsiyon değerini verdiğini tespit etmişlerdir.

Havuç atıkları kullanılarak optimum pH' ta yapılan deney sonucunda zamanla metal iyonu değişiminde % 75 lik metal adsorpsiyonunun 10 dakikada gerçekleştiğini ve 70 dakika sonunda da biyosorpsiyon dengesine ulaşıldığını görmüşlerdir. Sonuç olarak da havuç atıklarının yüksek oranda metal adsorpsiyonu için kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Fathima et.al. (2015), krom tabaklama atıksuyundan Cr(III) iyonlarını adsorbe etmek için *Termitomyces clypeatus* mantarlarından yararlanmışlardır. Çalışmada pH 4, başlangıç metal konsantrasyonu 100 ppm ve adsorbant dozu 2 ppm olan 60°C sıcaklıktaki ortam koşullarında 24.84 mg/g Cr(III) iyonunu adsorbe ettiği ifade etmişlerdir.

Peydayesh et.al. (2015), ısırgan otunun metilen mavisini adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışma sonucunda ısırgan otunun 101.01 mg/g metilen mavisini adsorbladığını elde etmişler ve ısırgan otunun benzer özellikte diğer adsorbanlara göre çok daha etkili bir adsorpsiyon özelliğine sahip olduğu saptamışlardır.

Önal vd. (2014), çalışmada kil kullanılarak sulu çözeltiden malahit yeşili adsorpsiyonu amaçlanmışlardır. Doğal kil (CSK) ve aktive edilen kil (CSK-5) kullanılarak 25°C, 40°C ve 50°C de denge çalışmaları sonucu maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 24 mg/g olarak hesaplanmışlardır ve kil ile sulu çözeltiden malahit yeşili adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Oymak vd. (2008) yaptıkları çalışmada, doğal ekonomik bir materyal olan zeolitin, sulu çözeltilerden Pb gideriminde adsorbant olarak kullanımını araştırmışlardır. Çalışmalar, temas süresi, başlangıç kurşun konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorbant dozunun fonksiyonu olarak yürütülmüştür. Çalışma kapsamında kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için kinetik çalışmalar da yapılmış ve kurşun adsorpsiyonunun ikinci derece reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Huang and Huang (1996), asit uygulamasının adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ortaya koymuşlardır. Bir mantar olan *Aspergillus oryzae* ile yaptıkları çalışmalarda kadmiyum ve nikel ağır metallerinin biyosorpsiyonu araştırmışlar, asitliğin artırıldığı durumlarda kapasitenin arttığını gözlemlemişlerdir.

Olguin et.al. (2013), formaldehit ile modifiye edilmiş mikrofungus *Ustilago maydis* ile Cr VI adsorpsiyonunu pH 2 ve pH 6.5 değerlerinde incelemişlerdir ve çalışmada modifiye mikrofungusun pH 2’de 131.55 mg/g Cr VI adsorbe edilir iken pH 6.5’da 17.60 mg/g Cr VI adsorbe ettiğini bulmuşlardır.

Duman (2012), nano-montmorillonit kilinin, sulu çözeltilerden kurşun ve çinko metal iyonlarını adsorplama kabiliyetini incelemiştir. Kurşun ve çinko iyonlarının nano-montmorillonite ile adsorpsiyonuna adsorban madde miktarının, karıştırma hızının, pH’nın, reaksiyon süresinin, sıcaklığın ve giriş konsantrasyonunun etkisini araştırmıştır. En iyi giderim kurşun iyonu için: 0.25 g kil miktarında, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5’de, 200 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 120 dakika denge süresinde ulaşmış, % 84 giderim verimi elde eder iken çinko iyonu için; 0.3 g kil miktarında, 200 rpm karıştırma hızında, pH 5’de, 200 mg/L giriş konsantrasyonunda ve 180 dakika denge süresinde ulaşmış, % 81 giderim tespit etmiştir.

Lasindrang et.al. (2015), kitosan ile kaplanmış hindistan cevizi çekirdeğinin aktif kömürü atıksudaki toplam krom adsorpsiyonunu çalışmışlar ve kirlilik yüküne olan etkisini BOİ ve KOİ analizleri ile değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda kitosan ile modifiye edilmiş adsorbantın toplam kromu % 99.19 oranında adsorbe ettiği sonucuna ulaşmış olup BOİ değerini % 99.95 oranında KOİ değerini % 99.825 oranında azalttığı sonucuna varmışlardır.

Wawrzkievicz et.al. (2015), % 4 SiO₂ ve % 96 Al₂O₃ karışımı kullanarak Acid Orange 7, Reactive Black 5 ve Direct Blue 71 boyaalarının sulu çözeltilerdeki ve atıksulardaki adsorpsiyonunu incelemişler ve çalışma sonunda bu kimyasal karışımın sırasıyla 41.4 mg/g Acid Orange 7, 47.1 mg/g Reactive Black 5 and Direct Blue 71 49.2 mg/g maksimum boya adsorbe ettiğini bulmuşlardır.

Mavros et.al. (1993), adsorban işlemi ile atıksulardan nikel elementinin gideriminde linyit kömürü ile çalışan Kardina ve Megalopous termik santrallerinin yüksek kalsiyum (CaO) içeren uçucu küllerini kullanmışlar ve uçucu küllerin atıksularda nikel iyonlarının gideriminde ticari alanda yaygın halde kullanılan aktif karbon ve sentetik zeolit kadar etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Ozma vd. (2014), çay atıklarından aktif karbon üretilmiş ve metilen mavisi ve fenol için adsorbe kapasitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda metilen mavisi için 270.27 mg/g, fenol için 84.03 mg/g olarak elde etmişlerdir ve çay

atığından üretilmiş olan aktif karbonun sularda kirliliğe neden olan metilen mavisi ve fenolün uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

Al-degsa et.al. (2007) yaptıkları çalışmada reactive black, reactive red ve reactive yellow boyalarının Filtrasorb400 aktif karbonu üzerine olan adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi reactive black için 278 mg/g, reactive red için 213 mg/g, reactive yellow için 714 mg/g olduğu sonucuna varmışlardır.

Mao et.al. (2013), aktif karbon içerikli poliüretan köpük karışımını sulu çözeltideki fenol giderimi için kullanmışlardır. Çalışma sonucunda 2.5 saat içerisinde % 85'den fazla fenol uzaklaştırılması sağlanmışlardır.

Zhu et al. (2015); manyetik nano partikülleri atık çamuru içerisindeki Metilen Blue boyarmaddesini adsorbe etmek için kullanmışlar çalışma sonucunda 10 saat nano partiküller ile iyileştirmiş çamurdan 99.4 mg/g Metilen Blue boyarmaddesi adsorbe ettiğini ifade etmişlerdir.

Thankappan et al. (2015); Sulu solüsyondaki deri tabaklayıcı ajanı sintan uzaklaştırılması için fenton oksidasyonunu tek başına ve Granüler Aktif Karbon ile kombine edilmiş fenton oksidasyonunu karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda fenton oksidasyonu ile % 55-70 arasında sintan uzaklaştırılır iken Granüler Aktif Karbon ile % 95 oranında sintan uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşmışlardır.

Duman vd. (2015) Bazik Red 9 boyarmaddesini sepiolite ile adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışma sonucunda ucuz ve etkili bir adsorban olan sepiolit bazik boyaların adsorpsiyonu için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır. Ayrıca çalışma sonucunda yaptıkları desorpsiyon işlemi ile Bazik Red 9'un etil alkol, benzil alkol ve su karışımı ile geri kazanımı sağlamışlardır.

Tahir and Naseem (2006), tabakhane atıksularından Cr(III)adsorpsiyonu için bentonit kilinden yararlanmışlardır ve 18 tabakhaneden topladıkları 1003-1619 mg/L Cr(III) içerikli tabakhane sularını kullanmışlardır. Çalışma sonucunda 3 M sülfürik asit solüsyonu içerisinde 5 g bentonit kili ile %99 Cr(III) iyonlarının geri dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Langmuir izotermine göre kilin 49.75 mg/g krom adsorbe edileceği hesaplanmış iken çalışmada izoterm ile uyumlu olarak kilin maksimum 44.68 mg/g krom adsorbe ettiğini bulmuşlardır.

2.7. Hidrojeller

Kütlelerinin %20'sinden daha fazla çözücüyü bünyelerine alarak şişme yeteneğine sahip çapraz bağlı homopolimerler veya kopolimerler kserojel (xerogel) olarak adlandırılmaktadır. Çözücü su olduğunda ise çapraz bağlı bu yapılar, hidrojel adını almaktadır.

Hidrojeller, susever olmaları nedeniyle hidrofil polimerler olarak da adlandırılmaktadır ve genel olarak suda çözünmeyip su ortamında bir denge hacmine kadar şişebilen yani suyun büyük kısmını absorbe ederek yapıları içerisine alabilen, fakat mevcut şekillerini muhafazada edebilen üç boyutlu polimerik şebekeler olarak tanımlanmaktadır (Bayraktar, 2013). Çapraz bağlanmalarla oluşan ağ yapıda bağlar, kovalent ya da iyoniktir. Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında hidroksil, karboksil, karbonil, amin ve amid gibi hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğine sahip susever grupların bulunması gerekmektedir ve bu grupları sayesinde bağlı duruma geçen su nedeniyle çapraz bağlı polimer hacim ve kütle artışıyla şişmeye başlamaktadır (Demirkol, 2006). Hidrojeldeki susever grupların fazla sayıda olması onun şişme davranışının artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca hidrojellerin yapılarında çok fazla miktarda su bulundurmaları yumuşak ve esnek özellikte olmalarını sağlamaktadır. Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar yada iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşmektedir (Pişkin, 1987, Huglin and Zakaria, 1986; Akçakaya, 2005).



Şekil 2.4. Çapraz bağlı hidrojinin yapısı (Bakraktar, 2013).

Şekil 2.4.'de; A; dört fonksiyonlu, B; çok fonksiyonlu çapraz bağları, C ve D; zincir uçları, E; dolaşmış ve birbirine karışmış zincirleri, F; iki zincir takılmasını, G; çapraz bağlanmamış küçük zincirleri, H; difüzyon için uygun

olan çapraz bağlar arasındaki boşluğu, •; çapraz bağlar arasındaki boşluklara difüzlendi çözücü, Mc; iki çapraz bağ merkezi arasındaki zincirin moleköl kütlisini göstermektedir (Bayraktar, 2013).

2.8. Hidrojel Çeşitleri

2.8.1. Homopolimer Hidrojeller

Tek tür hidrofilik monomerden oluşturulan hidrojellerdir. Poli(2-hidroksi etil metakrilat), poli(gliseril metakrilat), poli(3-hidroksi propil metakrilat) içeren poli(hidroksi alkil metakrilat) örnekler arasında yer almaktadır. Yumuşak kontak lens yapımı ve kontrollü ilaç salım aparatları gibi önemli uygulama alanları bulunmaktadır (Hoffman, 2002; Swami, 2004).

2.8.2. Kopolimer Hidrojeller

İki komonomerin çapraz bağlanması ile hazırlanmaktadır. Ancak monomerlerden en az bir tanesi hidrofilik yapıda olması gerekmektedir. Kopolimerik hidrojellerde çapraz bağlanma kovalent yada iyonik olarak gerçekleşmektedir. Kopolimerik hidrojellerde; poli(HEMA-ko-akrilik asit) poli(HEMA-ko-AA) ve poli(HEMA-ko-metilmetakrilat) [poli(HEMA-ko-MMA)] yaygın olarak kullanılmaktadır (Brazel, 1999; Ende 1997).

2.8.3. İyonik Olmayan Hidrojeller

Yapılarında yüklü gruplar bulundurmeyen homopolimerik veya kopolimerik nötr hidrojellerdir. Çözücünün ozmotik basıncı yan zincirin gerilme enerjisi ile dengelendiği zaman denge değerine kadar şişmektedirler. Bu hidrojellerin şişme ve büzüşme durumları genellikle çevre sıcaklığındaki değişimin bir sonucu olarak meydana gelmektedir (Swami, 2004; Ostroha et al., 2004).

2.8.4. İyonik Hidrojeller

Polielektrolitler olarak da bilinen iyonik hidrojeller, iyonik yüklü monomerlerden hazırlanmaktadır. Bu hidrojeller monomer yüklerinin pozitif yada negatif olmasına göre katyonik ve anyonik hidrojeller olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca pozitif ve negatif yüklerin her ikisinin de bir arada bulunduğu poliamfolitik hidrojeller mevcuttur. İyonik hidrojellerin ana zincirinde yüklü

grupların bulunması uyarılara duyarlılıklarını artırmaktadır. Bu iyonik ağ yapılar hem asidik hem de bazik gruplar içermektedir. Uygun pH ve iyonik şiddetteki sulu ortamda bu gruplar iyonize olmaktadır ve jelde sabit yükler oluşmaktadır. Bu yüklerin elektrostatik itme kuvvetlerinin sonucunda ağ yapı içerisine daha çok çözücü girebilmekte ve şişme dereceleri artmaktadır (Sutani et al., 2002; English et al., 1998; Peppas et al., 1993).

2.9. Hidrojel Sentezi

Hidrojellerin hazırlanması kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi ile veya yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilmektedir.

2.9.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma ile Hidrojel Hazırlanması

Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanması, doğrusal veya dallanmış homopolimer yada kopolimerin az miktarda çapraz bağlayıcı kullanılarak doğrudan çapraz bağlanması ile gerçekleştirilmektedir. Bu tepkime çözelti içinde süspansiyon polimerizasyonu ile yürütülmektedir (Swami, 2002; Basan, 2002).

Çapraz bağlayıcı olarak, hidroksil grubu ile birlikte iki yada daha fazla fonksiyonel grup içeren maddeler kullanılmaktadır. En çok kullanılan çapraz bağlayıcılara gluteraldehit, formaldehit ve asetaldehit gibi aldehitler, maleik asit, okzalik asit, dimetilüre, poliakrolein, diizosiyanatlar, divinilsülfat, EGDMA, etilenbisakrilamid, seryum içeren redoks sistemler, 1,3-butandiol diakrilat, N,N-metilen bisakrilamid örnekler arasında yer almaktadır. Kimyasal çapraz bağlanma ile hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan başlatıcılar, azobisisobutironitril (AIBN) ile benzoil yada kümüil peroksit gibi peroksitlerdir. Kimyasal yolla hidrojel hazırlanması dört basamakta oluşmaktadır: başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme veya bölünme ile sonlanma. İlk önce çapraz bağlayıcılar varlığında birbirine kimyasal olarak bağlanan monomerler polimerleri oluşturmakta ve daha sonra monomerlerin bazılarının çapraz bağlayıcı ile yer değiştirip polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasıyla da hidrojel oluşmaktadır (Huglin and Zakaria, 1986, Peppas, 1986).

2.9.2. Yüksek Enerjili Işıklar ile Hidrojel Hazırlanması

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma α , β ve γ ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzemektedir. Bu yöntem; polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenen fazda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilebilme avantajlarına sahip olmaktadır. Ayrıca iyonlaştırıcı radyasyon, elektron yayınlı ışınım ile γ yayınımlı gibi suda ve havada basit molekülleri iyonlaştıracak kadar yeterli enerjiyi taşımaktadır (Swami, 2002; Basan, 2002).

2.10. Hidrojel Sentezinde Kullanılan Yaygın Monomerler

Günümüzde hidrojeller ile yapılan çalışmalarda kullanım alanına göre sıklıkla; 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA), Hidroksietoksietil metakrilat (HEEMA), Hidroksidietoksietil metakrilat (HDEEMA), Metoksietil metakrilat (MEMA), Metoksietoksietil metakrilat (MEEMA), Metoksidietoksietil metakrilat (MDEEMA), Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), N-Vinil-prolidon (NVP), Vinil Asetat (VAc), Akrilamid (AAm) monomerlerinden faydaniılmaktadır (Demirkol, 2006; Bayraktar, 2013; Uygun, 2013a; Uygun, 2013b; Uygun, 2014; Uygun, 2012; Kalburcu, 2014; Bereli, 2010; Akduman, 2013) (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Hidrojel Sentezinde Yaygın Kullanılan Monomerler.

Monomer Adı	Gösterimi	Kimyasal Yapısı
2-Hidroksietil metakrilat	HEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksietoksietil metakrilat	HEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hidroksidietoksietil metakrilat	HDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Metoksietil metakrilat	MEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksietoksietil metakrilat	MEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
Metoksidietoksietil metakrilat	MDEEMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}$ H_3
Etilen glikol dimetakrilat	EGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
N-Vinil-prolidon	NVP	$\text{CH}_2=\text{CHNCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
Vinil asetat	VAc	$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$
Akrilamid	AAm	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$

2.11. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Hidrojeller, çok iyi su tutabilme ve sulu ortamda şişebilme yeteneklerinden dolayı biyoteknoloji, biyomühendislik, biyomedikal bilimler, eczacılık, tarım, veterinerlik, yiyecek endüstrisi, telekominikasyon gibi alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Yüksek oranda su tutucu olmaları ile peçete, çocuk bezi gibi temizlik ürünlerinin yapımında, gübrelerin ve tarım ilaçlarının denetimli salımlarında, endüstride yağ ve petrol içerikli sulu atıklardan saflaştırma ve suyun uzaklaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadırlar. Biyomateryal özelliğe sahip hidrojeller, biyotıp, eczacılık, veterinerlik gibi alanlarda; kontrollü salınım sistemleri, yapay organ yapımı, kontakt lens yapımı, enzim tutuklama sistemleri, ilaç taşıyıcı sistemler, yapay kornea, kemik hastalıkları tedavisi için materyal, kulak içi uygulamalar, sentetik kırıkdağ, safra kesesi ve yemek borusu yapımında, yara örtücü, ameliyat ipliği ve buna benzer pek çok uygulamada etkin olarak kullanılmaktadırlar (Uygun, 2013a; Uygun, 2013b; Uygun, 2014; Uygun, 2012; Kalburcu, 2014; Bereli, 2010; Akduman, 2013).

Adsorpsiyon uygulamalarında ise su saflaştırma, ağır metal/boyarmadde uzaklaştırılması, tarımda gübre ve tarım ilaçlarının çevreye denetimli salınımları, iyon değişim uygulamaları, kromatografik uygulamalar, çözücü ekstraksiyon işlemleri, petrol ve yağ içerikli endüstriyel atık karışımlardan suyun uzaklaştırılması, su içerikli hastane atıklarının, boya ve ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların denetlenmesi, telekominikasyonda korozyonun önlenmesi gibi alanlarda adsorban olarak tercih edilmektedirler.

2.12. Hidrojeller ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Xu et.al. (2015), yaptığı çalışmalarında poli(sodyum akrilat)-grafen oksid çift ağ yapılı hidrojel adsorbantı Cr(III) ve Mn(II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Çalışma sonucunda; maksimum 303°K sıcaklıkta ve pH 6 da Cd(II) için 2383 mg/g ve Mn(II) için 165.5 mg/g metal iyonu adsorpladığı sonucuna ulaşmışlardır. Hidrojelin 4 döngü sonrasında bile adsorblama kapasitesini kaybetmemesinden ötürü tekrar kullanılabilir özellikte olması hem etkili adsorbant hem de düşük maliyetli olduğunu ifade etmişlerdir.

Gupta et al. (2015); 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-hidroksietil metakrilat-etoksi etil metakrilat metakrilik acid (HEMA-EEMA-MA) ve poli vinil alkol (PVA) hidrogel polimerleri ile iki toksik boya olan Congo Red (CR) ve

Malehite Green (MG) boyarmaddelerinin uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Yapılan çalışmada PVA 169-236 mg/g CR ve 35-140 mg/g MG; HEMA 17-57 mg/g ve CR 130-205 mg/g MG; HEMA-EEMA-MA 90-155 mg/g MG ve 245-330 mg/g MG adsorpladığını saptamışlardır.

Bayraktar (2013), çalışmasında; çapraz bağlı polimer üretiminde yardımcı monomer olarak AMPS (2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit) kullanarak çapraz bağlı polimerler sentezlemiştir. Yarı-IPN yapının elde edilmesi için poli(etilen glikol) kullanmıştır. Yarı-IPN'ler ve hidrojeller, poli (etilen gliko) diakrilat ve poli (etilen glikol) dimetakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak çözelti ortamında serbest radikal polimerleşmesi ile hazırlamıştır. Manyetik yarı-IPN'ler ve hidrojeller hazırlamak için yarı-IPN'ler ve hidrojeller, demir (Fe^{2+} , Fe^{3+}) iyonları ile yüklenmiştir. Çapraz bağlı kopolimerlerin soğurum özelliklerinin araştırılması amacıyla, model molekül olarak janus green B seçmiştir ve sentezlenen yarı-IPN'lerin ve hidrojellerin janus green B boyarmaddesini sulu çözeltilerden yüksek oranda soğurduklarını belirtmiştir.

Abou et al. (2015); akrilamid-glikolik asit (AMGA), Kitosan (CS) ve akrilik asit (Aac) monomerlerini kullanarak (AMGA-co-AAC)-CS polimer sentezlemiştir. Oluşan hidrojel polimere manyetik nano partikülleri (Fe_3O_4) yerleştirmişler ve Fe_3O_4 -CS-(AMGA-co-AAC) polimerin Cu^{+2} ve Co^{+2} ağır metal iyonlarının adsorplamasını araştırmışlardır. Fe_3O_4 -CS-(AMGA-co-AAC) polimerinin; Cu^{+2} için 220 mg/g ve Co^{+2} 122-133 mg/g ağır metal iyonu adsorpladığını ifade etmişlerdir.

Antic et al. (2015); 2-hidroksietil etakrilat (HEA) ve itakonik asit (IA) bazlı p(HEA-IA) kopolimerleri olarak serbest radikal çapraz bağlı kopolimerizasyon reaksiyonu ile sentezlemişler ve çalışmada Cd^{+2} uzaklaştırılması için adsorbant olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda hidrojel polimerin çift yönlü adsorpsiyon kapasitesinin olduğu ve desorpsiyon çalışmalarında ise sadece üçüncü döngüde % 15 adsorpsiyon kapasitesinde kayıp olduğu sonucuna varmışlardır.

Soudo et al. (2013); sudaki Zn(II) ve Cd(II) ağır metallerinin uzaklaştırılması üzerine p(Akrilat-Akrilik asit) (PAA) ve p(Akrilat asit-co-Maleik Asit) (PAAAM) hidrojellerinden faydalanmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde genel olarak 0 dk süre içerisinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda düşüşler meydana gelir iken maksimum adsorpsiyon kapasitesinin Zn(II) için 227.89 mg/g

iken Cd(II) için 369.51 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca desorpsiyon çalışmalarında 0.1 N HCl çözeltisini kullanmış ve 4 döngü sonrasında bile adsorpsiyon kapasitesinde bir kayıp olmadığını görmüşlerdir.

Roy et al. (2011); poli etilen glikol diakrilat çapraz bağlayıcı ajanı varlığında akrilik asiti redox polimerizasyonuna göre ağır metal iyonunu şelatlayıcı hidrojel polimer sentezlemişlerdir. Bu şelatlama özelliğine sahip hidrojin optimum şartlarda 41.1 mg/g Cr(VI), 58.2 mg/g Ni (II), 43.1 mg/g Cu(II) ve 81.2 Pb(II) ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. 1N HCl ortamındaki desorpsiyon koşullarında ayrıca metal iyonlarının yaklaşık % 97'sini geri kazandığını ve 10 döngü sonrasında bile şelatlama verimliliğinde bir kayıp yaşanmadığını tespit etmişlerdir.

Torun and Solpan (2015); poli (N-vinilpirolidon-co-metakrilik asid) (P(VP/MAA) hidrojenlerini gamma radyasyonu ile sentezlemişler ve sentezlenen hidrojeni Janus Green B ve Magenta katyonik boyalarının adsorpsiyonu için araştırmışlardır. Araştırma sonucunda P(VP/MAA) hidrojenlerini; bu tarz tekstil boyaları için atıksuların saflaştırılmasında yüksek verimlilikle kullanılabileceğine ulaşmışlardır.

Bahram et al. (201); Metilen Blue ve Metilen Oranj iki azo boyarmaddenin, serbest radikal polimerizasyonuna göre sentezledikleri poli(sitiren-maleik asit) hidrojel ile uzaklaştırılması üzerine araştırma yapmışlardır. Araştırma sonucunda optimum şartlarda % 80-95 oranında kullandığı boyaların uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir.

Dhanapal and Subramanian (2015); kitosan 2-akriloamid-2metil-1-propan sülfonik asid (AMPS) hidrojeni ile modifiye etmişler ve bu modifiye kitosan hidrojeni için Reaktif Blue 4 boyarmaddesi, Arsenik ve Civa toksik metallerinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Araştırma sonucunda hidrojel ile modifiye edilmiş kitosanın; Reaktif Blue-4 701 mg/g; AsO₂ 551 mg/g ve Hg⁺² 455 mg/g adsorbe ettiği sonucuna ulaşmışlardır.

Li et al. (2015); sülfonlanmış Grafen ve PVA bir arada kullanarak SG/PVA kompozit hidrojenini sentezlemişler ve sentezlediği bu hidrojeni Metilen Blue ve Malahit Green katyonik boyalarını adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Araştırma sonucunda bu hidrojel yapının; boya karışımlarında Metilen Blue ve Malahit Green boyaları için ayırma amaçlı kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Lucic et al. (2014); çeşitli tekstil azo boyalarının uzaklaştırılması için TiO/Hidrojel nano kompoziti ile çalışmışlar ve Kitosan-İtakonik-Metakrilik Asit Bazlı Hidrojel; 0.2 M koloidal TiO₂ nanoparütükülleri ile karıştırılmışlardır. Modifiye edilmiş bu nano kompozit içerikli hidrojel yapıyı; Acid Red 18, Acid Blue 113, Rekaktif Black Sand, Direkt Blue 78, Reaktif Yellow 17 boyarmaddelerinin uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Araştırma sonucunda Rekatif Yellow 17 boyasını % 55 oranında uzaklaştırır iken diğer bütün boyaların tamamını etkili bir şekilde uzaklaştırdığını bulmuşlardır.

Sandic et al. (2014); glisidil metakrilat (GMA) ve EGDMA'yı süspansiyon polimerizasyonu ile PGME macroporoz hidrojel olarak sentezlemişler ve araştırmasında Reaktif Black 5'i adsorplamayı hedeflemişlerdir. Araştırma sonunda sentezlediği yapının maksimum 353 mg/g boya adsorplayabildiğini saptamışlardır.

Sun et al. (2015); Xylan/poli(Akrilik Asit) bazlı nano kompozit hidrojel adsorbanti Metilen Blue boyarmaddesini adsorplamak için kullanmışlar ve çalışma sonucunda 400 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu içerisinde 3 g/L adsorbant eklemiş ve boyanın % 90'ının uzaklaştırıldığını ifade etmişlerdir.

Hidrojeller ile yapılan litreatürdeki bu çalışmalar incelendiğinde hidrojelin adsorplayıcı membran olarak kullanılabilirliği konusunda ve Cr(III) iyonlarını ligand olarak kullanarak Acid Black Boyarmaddesinin uzaklaştırılması üzerine çift yönlü bir çalışma bulunmadığı görülmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Polimer hidrojellerin sentezinde, HEMA monomeri (Sigma-Aldrich), GMA monomeri (Sigma-Aldrich), EGDMA Çapraz Bağlayıcı (Sigma-Aldrich) ve DMPA Polimerizasyon Başlatıcı (Sigma-Aldrich), iminodiasetikasit (IDA) kimyasalları kullanılmıştır. Laboratuvar ortamındaki adsorpsiyon denemeleri için kullanılacak suni atıksular; Bazik krom Sülfat (% 33 Bazisiteli) Tankrom AB (Soda Sanayi A.S.) ve Acid Black 210 Boyarmaddesi Coriacido Black T (Stahl holdings b.v.) kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada deri tabaklama ve boyama atıksu eldesi için İzmir/ Menemen Deri Organize Sanayi Bölgesinden temin edilmiş ticari pikle yerli koyun derisi kullanılmıştır.

3.2. Hidrojel Membranın Sentezlenmesi

p(HEMA-GMA) hidrojel membranlar UV-fotopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez için 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (225 μL), glisidilmetakrilat (GMA) (25 μL) ve çapraz bağlayıcı etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) (10 μL) monomerleri içinde polimerizasyon başlatıcı 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA) (2.5 mg) iyice çözündürülüp solüsyon hacmi bidistile suyla 1 mL'ye tamamlanmıştır ve ardından vorteks yardımıyla iyice karıştırılmıştır.

Karışımın inhibitör etkisi olan çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için karışım azot gazından geçirilmiştir. Sonik banyoda iyice dispers edilen polimerizasyon ortamı 0.9 cm çapındaki silindirik cam reaktörler içerisine aktarılıp 10 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ışık altında UV polimerizasyon cihazında 5 dk polimerleştirilmiştir (Şekil 3.1.). Elde edilen hidrojel membranlar birkaç kez distile su ile yıkandıktan sonra bir perforatör yardımıyla 0.6 cm çapında eş boyutlarda kesilip eş boyutlarda hazırlandıktan sonra etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.2.).



Şekil 3.1. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranın Sentezlenmesi.



Şekil 3.2. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranın Kesilmesi.

3.3. Hidrojel Membranın IDA ile Modifikasyonu

Sentezlenen mikron-ağ yapılı p(HEMA-GMA) membranlar şelatlayıcı molekül imino diasetikasit (IDA) ile türevlendirilerek şelatlayıcı membran sistemleri olarak hazırlanmıştır. 0.5 gram membran 0.8 g IDA içeren 50 mL 2.0 M NaCO_3 solüsyonunda pH 11 ve 70 °C koşullarında orbital karıştırıcıda 200 rpm 18 saat reaksiyona bırakılmıştır. 18 saat sonra membran sistemi nötral olana dek % 5'lik asetik asit çözeltisinde yıkanıp reaksiyona girmeyen maddeler uzaklaştırılıp, IDA ile modifiye edilmiş membran sistemi 30°C etüvde bir gece boyunca kurutulmuştur (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membranının IDA ile Modifikasyonu.

3.4. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlaması

IDA ile türevlendirilerek oluşturulan p(HEMA-GMA)-IDA membran sistemi, farklı konsantrasyonda Cr(III) iyonu içeren sulu çözeltiler içerisinde 2 saat boyunca orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Her bir membran sistemi için 5 mL hacim içerisinde Cr iyonları için en uygun çalışma pH'ı olan pH 4 değerinde (HCl ve NaOH ile ayarlanmış), oda sıcaklığında çalışılmıştır. 50.000 ppm standart çözeltisi; Cr(III) iyonlarının kaynağı olan ve deri işlentiğinde tabaklamada kullanılan $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzundan hazırlanmıştır. Kurutulmuş p(HEMA-GMA)-IDA membranlar, 5 mL'lik Cr(III) çözeltisine eklenip 200 rpm'de 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

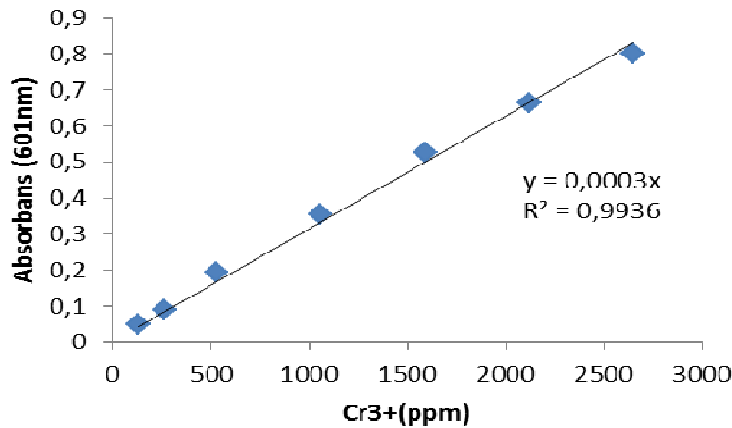
Membranın şelatlama kapasitesi gram polimerik membran sistemi başına bağlanan mg Cr(III) miktarının hesaplanmasıyla elde edilmektedir. Bu hesaplama için aşağıdaki eşitlikten yararlanılmaktadır (7). Q (mg/g) gram membran başına bağlanan madde miktarı, C_0 (mg/mL) adsorpsiyonun başlangıç konsantrasyonu, C (mg/mL) adsorpsiyonun bitiş konsantrasyonu, m (g) membranın ağırlığı ve V (mL) adsorpsiyon ortamının hacmidir.

(7)

p(HEMA-GMA)-IDA membranların Cr(III) iyonlarını şelatlama kapasitesi, UV-visible spektrofotometresinde (Thermo Scientific Evolution 60S) krom için maksimum adsorbans verdiği 601 nm’de ölçülerek belirlenmiştir. Bunun için farklı konsantrasyonlardaki sulu Cr(III) çözeltilerinden elde edilen adsorpsiyon değerleriyle bir standart konsantrasyon grafiği oluşturulmuştur (Çizelge 3.1.). Standart grafiği oluşturulur iken krom sülfat çözeltisindeki Cr(III) iyon miktarına dönüştürülmüştür ve mg/L üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 3.4.). Geniş bir standart aralığı; krom tabaklama prosesinin atıksu desarjının yüksek ppm oranlarına sahip olması ve membranın maksimum adsorplama kapasitesini tespit etmek amacıyla seçilmiştir.

Çizelge 3.1. Cr(III) Çözeltisinin Absorbans Değerleri.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/L)	Cr^{+3} (mg/L)	Absorbans
500	132.65	0.050
1000	265.31	0.091
2000	530.61	0.194
4000	1061.22	0.355
6000	1591.84	0.527
8000	2122.45	0.663



Şekil 3.4. Cr(III) İyonlarının ppm Cinsinden Standart Grafiği.

Standart grafiğinin oluşturulmasından sonra farklı zaman, farklı konsantrasyon ve farklı pH lardaki p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın şelatlama kapasiteleri incelenmiştir. Bunun için 5 mL hacmindeki farklı konsantrasyonlara sahip (5000, 10000, 15000, 20000, 30000, 50000 ppm) sulu

çözeltiler hazırlandıktan orbital karıştırıcıda (200 rpm, 2h, 25°C, pH:4) karıştırılmış, 601 nm’de UV spektrofotometresinde adsorpsiyonları ölçülmüştür ve yukarıdaki hesaplama ile membranın Cr(III) iyonlarını bağlama kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Hidrojel membranın süre denemeleri için farklı sürelerde (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dakika) 5ml hacimde 10000 ppm Cr(III) içerikli sulu çözeltiler hazırlandıktan orbital karıştırıcıda (200 rpm, 2h, 25°C, pH:4) karıştırılmıştır. Membranın farklı pH’lardaki (2, 3, 4, 5, 6) HCl ve NaOH ile ayarlanmış), adsorpsiyon denemeleri içinde 10000 ppm deki Cr(III) içerikli sulu çözeltiler hazırlandıktan orbital karıştırıcıda (200 rpm, 2h, 25°C) karıştırılmıştır ve 10 kat seyreltikten sonra 601 nm’de UV spektrofotometresinde adsorpsiyonları ölçülmüştür.

3.5. Hidrojel Membranın Karakterizasyonu

p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membranının yapısal değişimlerini gözlemlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında Elemental Analiz, Ninhidrin Testi, ATR-FTIR, SEM ve Dinamik Şişme Testinden yararlanılmıştır.

3.5.1. ATR+FT-IR Analizi

p(HEMA), p(HEMA-GMA), p(HEMA-GMA)-IDA, p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) ve Asit Black 210 Boyarmaddesi bağlanmış p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranların birbirleri arasındaki yapısal farklılıkları tanımlayabilmek için PerkinElmer marka Spectrum 100 model ATR+FT-IR spektrometresinde karakteristik fonksiyonel grupları incelenmiştir. Etüvde kurutulmuş hidrojel membran örnekleri, 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda 4 cm^{-1} resolution’da 64 tarama ile oda sıcaklığında FT-IR spektrumları alınmıştır.

3.5.2. SEM Görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) katı haldeki numunenin yüzey morfolojisini incelemek için geliştirilen analitik metotlardan birisidir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların bir numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektronlar ile numune atomları üzerinde oluşan çeşitli etkileşimlerden yararlanılarak görüntü elde etme

şeklindedir. Bu cihaz ile malzemelerin mikro ve nano boyuttaki yapıları görüntülenebilmektedir. Kurutulmuş p(HEMA), p(HEMA-GMA) ve p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel membranlarının morfolojik yapılarının incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, homojen ve ince altın film ile kaplandıktan sonra 1 mm, 200 µm ve 50 µm SEM Phillips XL-30S FEG marka elektron mikroskobundan alınmıştır.

3.5.3. Dinamik Şişme Testi

Hidrojellerin şişme davranış kendilerine özgüdür. Yapılarında yer alan -OH, -NH₂, -COOH, -COOR, vb. gibi polar ve su sever fonksiyonel grupları içermesi gerekir ve grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır. Her hidrojelde bu grupların varlığı farklı olduğu için bu karakteristik özelliği tahlil etmek gerekmektedir ve bu özellikleri şişme testleri ile ölçülmektedir. Dinamik şişme testi için sentezlenen p(HEMA), p(HEMA-GMA)-IDA ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlar kuru şekilde 0.0001 g duyarlılıkla tartıldıktan sonra 2 saat süre ile 200 rpm 25°C± 0,1 °C’de distile su içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hidrojel membranların suya bırakıldığı an t=0 olarak alınmış ve süre sonunda hidrojel membranların dış yüzeyindeki fazla su kurularak aynı duyarlılıkla tekrar tartılmıştır. Bu sabit değer, denge yüzde şişme değeri, % *S* deneysel olarak adlandırılmıştır ve şişme kapasitesi aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (2). Eşitlikte *S* (%) şişme oranı, *m_{yaş}* (g) membranın ıslak iken ağırlığı ve *m_{kuru}* membranın şişme analizi öncesi ağırlığıdır.

$$\% S = [(m_{yaş} - m_{dry}) / m_{kuru}] \times 100 \quad (2)$$

3.5.4. Elemental Analiz

p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının Cr(III) ile şelatlandırılmasından sonra membrandaki Cr(III) miktarı elemental analiz ile tespit edilmiştir. Bunun için p(HEMA-GMA)-IDA ile p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının elemental analizleri; İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde Philips XL 30S FEG marka taramalı elektron mikroskobunun EDX dedektörlü (EDAX) ile gerçekleştirilmiştir.

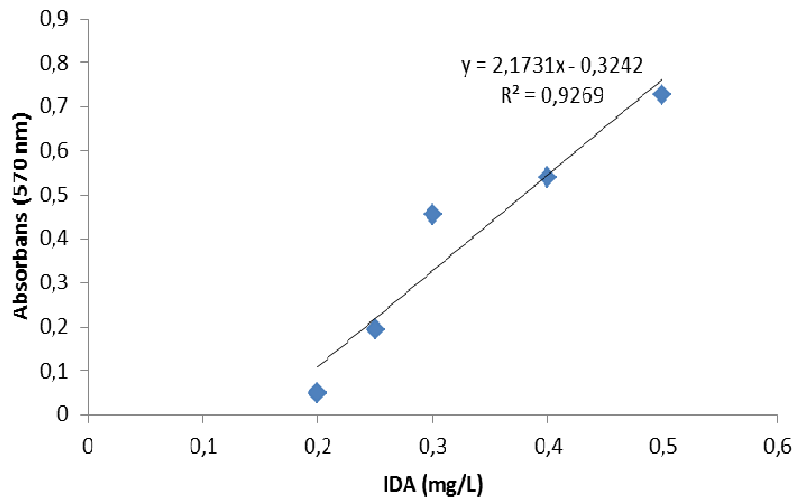
3.5.5. Ninhidrin Deneyi

Çalışmada p(HEMA-GMA) membranına modifiye amaçlı dahil edilen IDA (iminodiasetik asit)’nin miktarı Cr(III) ve ardından Acid Black 210 boyarmaddesinin adsorpsiyonu ile ilişkili olmaktadır. Dolayısıyla hidrojel

membrana kimyasal olarak bağlanmış IDA miktarının tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının bağladığı IDA miktarının tespiti için Ninhidrinin aminlerle verdikleri renk reaksiyonundan faydalanılmıştır. Kuvvetli oksitleyici bir madde olan ninhidrin pH 4-8 arasında bütün alfa amino asitler ile mor renkli bileşikler verecek şekilde reaksiyona girer. İmino asitler olan prolin ve hidroksiprolin, ninhidrin ile genel mor renk yerine sarı renk verirler. 1 ml ninhidrin solüsyonu (0.35 g ninhidrinin 100 ml etanole tamamlanması ile hazırlanır (Şekil 3.5) ve 5 ml numuneye eklenir. Test tüpünün ağzı buharlaşmadan dolayı meydana gelebilecek kayıpları önlemek için parafilm ile kapatılır. Hafifçe karıştırılarak 4-7 dakika süreyle kaynatma işlemine tabi tutulur. Daha sonra soğuk su altında tutularak oda ısısına kadar soğutulur. İşlem sonunda 570 nm verdikleri değerden yola çıkarak membranın bağladığı IDA miktarı tespit edilir (Çizelge 3.2.).

Çizelge 3.2. Ninhidrin Çözeltilisinin Absorbans Değerleri

IDA (mg/L)	Absorbans
0.2	0.049
0.25	0.193
0.3	0.454
0.4	0.540
0.5	0.727
0.2	0.049
0.25	0.193



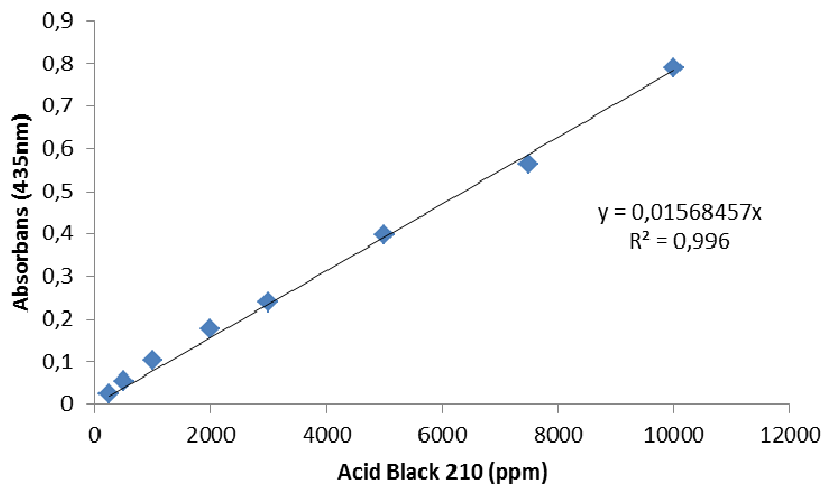
Şekil 3.5 Ninhidrin Deneyinin Standart Grafiği.

3.6. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyonu

Acid Black 210 Boyarmadde adsorpsiyon koşulları, türevlendirilmemiş p(HEMA) membranların ve türevlendirilmiş p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sistemleri karşılaştırılarak belirlenmiştir. Membranların Acid Black 210 boyarmaddesini adsorplama kapasitesi, UV-visible spektrofotometresinde (Thermo Scientific Evolution 60S) Acid Black 210 için maksimum adsorbans verdiği 435 nm’de ölçülerek belirlenmiştir (Çizelge 3.3.). Bunun için farklı konsantrasyonlardaki sulu Acid Black 210 boyarmadde içerikli çözeltilerinden elde edilen adsorpsiyon değerleriyle bir standart konsantrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.6.).

Çizelge 3.3. Acid Black 210 Boyarmaddesinin Absorbans Değerleri.

Acid Black 210 Boyarmadde (mg/L)	Absorbans
250	0.026
500	0.054
1000	0.104
2000	0.178
3000	0.241
5000	0.398
7500	0.564
10000	0.789



Şekil 3.6. Acid Black 210 Boyarmaddesinin ppm Cinsinden Standart Grafiği.

Her bir membran sistemi için farklı pH'lardaki adsorpsiyon koşullarının incelenmesinde 6 mL, 1000 ppm Acid Black 210 boyarmaddesi içeren pH'ı HCl ve NaOH ile ayarlanmış sulu çözeltiler kullanılmıştır ve pH 2-6 aralığında adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Daha sonra asit boyanın farklı konsantrasyonlarındaki ve bir önceki denemede belirlenen optimum pH değerinde 6 mL sulu çözeltileri içerisinde başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 7500 ve 10000 ppm'lerdeki konsantrasyonlardaki p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) ve p(HEMA) membranların adsorpsiyon kapasiteleri 435 nm'de UV-visible spektrofotometresinde tespit edilmiştir ve membranın gram polimer başına adsorbe ettiği boya miktarı (7) numaralı eşitlikten yararlanılarak belirlenmiştir. Ayrıca bütün adsorpsiyon işlemleri 3 kez tekrarlanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.7. Hidrojel Membranın Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen verilerle p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sisteminin adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich modellerine göre hesaplanmıştır ve boyanın mikron-ağ yapılı p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sistemi üzerine bağlanma özellikleri bu izoterm modellerine göre değerlendirilmiştir.

3.8. Hidrojel Membranın Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirlik

Desorpsiyon işlemi membranın yüzeyi tarafından tutulan Acid Black 210 boyarmaddesinin membrandan etken desorpsiyon ajanı ile uzaklaştırılıp membranın başka bir çözeltide tekrar kullanılma imkânı sağlaması sebebiyle önemli bir işlemdir. Tekrar kullanılabilirlik ise membranın adsorpsiyon kapasitesinde desorpsiyon işleminden sonra kayda değer herhangi bir azalma olup olmadığı ve defalarca kullanılabilir olduğunun tespit etmek için yapılmaktadır.

Acid Black 210 bağlı p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sisteminden asit boyanın desorpsiyonu için membran sistemi ve boya arasında öngörülen bağlanma bölgelerindeki etkileşimlerin kırılması için kaotropik ajan olarak etanol, NaCl gibi maddeler denenmiş ve uygun desorpsiyon ajanı olarak etanol su karışımı 1:3 (V/V) belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemindeki bağlanmadan yola çıkarak desorpsiyon işleminin süresi 2 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon uygulamasında Acid Black 210 boyarmaddesi adsorbe edilmiş p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membranlar 200 rpm'de 2 saat süre ile 25°C'de desorpsiyon ortamında karıştırılmıştır. Süre sonunda desorpsiyon ortamındaki desorbe edilen boya miktarı 435 nm'de UV-visible spektrofotometresinde tespit

edilmiştir. Ayrıca membrandan herhangi bir Cr(III) iyonunun desorbe olup olmadığını tespit etmek için ek olarak desorpsiyon ortamı krom iyonlarının pik verdiği 601 nm’de ölçüm yapılmıştır. Desorpsiyon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. (8)

$$\text{Desorpsiyon Oranı (\%)} = \left[\frac{\text{Desorbe edilmiş boyanın miktarı (mg)}}{\text{Adsorbe edilmiş boyanın miktarı (mg)}} \right] \times 100 \quad (8)$$

Boyanın desorbe edildiği p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sistemleri ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü daha önce optimize edilen koşullarda en az 5 kere tekrarlandıktan sonra adsorbe edilen boya miktarı mg/g oralara tespit edilmiş ve döngü sonrası performans kayıpları incelenmiştir.

3.9. Deri İşlenti Reçetesi

Derilerin işlenti reçetesi Çizelge 3.4.’de verilmiştir. 3 tekerrürlü olarak yapılan çalışmada; pikle deriler krom ile standart şekilde tabaklanmış ve Asit Black 210 Boyarmaddesi ile boyaması yapılmıştır. Tabaklama ve Boyama prosesleri sonunda ortaya çıkan atıksular çalışmada kullanılmak üzere alınmıştır.

Çizelge 3.4. Derilerin Tabaklama ve Boyama Reçetesi.

İşlem	%	Ürün	T (°C)	Süre (dk)	pH	Açıklamalar
<i>Tartım</i>						
<i>Depikle</i>	150	Su	25 °C			
	1	Sodyum Formiat		30		8 °Bé
	1	Sodyum Bikarbonat		10 x 3 + 60	5,2	
<i>Süz</i>						
<i>Sama</i>	150	Su	38 °C			
	2	Oropon DVP		40		
<i>Yıkama</i>						
<i>Yağ Giderme</i>	6	Rinolen 3000 S		60		
	100	Su	35 °C	60		5°Bé
<i>Süz</i>						
<i>Yıkama</i>	100	Su	35 °C	10		3°Bé
<i>Süz</i>						

3.10. Hidrojel Membranın Krom Tabaklama Atıksuyu ile Muamele Edilmesi

Krom tabaklama işlemi sonunda desarj edilen atıksu alınmış ve vakum filtrasyondan geçirilmiştir. Cr(III) iyonlarını şelatlama koşulları belirlenmiş p(HEMA-GMA)-IDA membranlar filtre edilmiş krom tabaklama atıksu ile 2 saat süre muamele edilmiştir. İşlem sonunda membranın gerçek atıksuyu şelatlama kapasitesi 601 nm’de UV-visible spektrofotometresinde (Thermo Scientific Evolution 60S) belirlenmiştir.

3.11. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyu ile Muamele Edilmesi

Boyama işlemi sonunda desarj edilen atıksu alınmış ve vakum filtrasyondan geçirilmiştir. Acid Black 210 Boyarmaddesini adsorbe etme koşulları belirlenmiş p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membranlar, filtre edilmiş boyama atıksu ile 2 saat süre muamele edilmiştir. İşlem sonunda membranın gerçek atıksuyu şelatlama kapasitesi 435 nm’de UV-visible spektrofotometresinde (Thermo Scientific Evolution 60S) belirlenmiştir.

3.12. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyonu

Yukarıda p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) belirlenen desorpsiyon koşullarına göre boyama atıksuyundan adsorpsiyon işlemi yapılmış p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran sisteminden Acid Black 210 boyarmaddesinin desorpsiyon işlemi yapılmış ve süre sonunda desorpsiyon ortamındaki desorbe edilen boya miktarı 435 nm’de UV-visible spektrofotometresinde tespit edilmiştir. Desorpsiyon miktarı desorpsiyon eşitliği ile hesaplanmıştır.

3.13. Atıksu Analizleri

Atıksu analizlerinde krom tabaklama ve boyam prosesi sonunda desarj edilen atıksular alınmış ve örnekler vakum filtresinden geçirilmiştir. Krom tabaklama deşarj suyu, p(HEMA-GMA)-IDA membranlar ile muamele edilmeden önce ve edildikten sonra KOİ, BOİ₅, iletkenlik, pH, tuzluluk, toplam çözünmüş katı madde miktarı, toplam askıda katı madde miktarı ve toplam krom içeriği analizleri yapılmıştır. Boyama prosesi deşarj suyu, p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membranlar ile muamele edilmeden önce ve edildikten sonra KOİ, BOİ₅,

iletkenlik, pH, tuzluluk, toplam çözünmüş katı madde miktarı, toplam askıda katı madde miktarı ve toplam krom içeriği analizleri yapılmıştır.

3.13.1. pH, İletkenlik, Tuzluluk ve Toplam Çözünmüş Katı Madde (TÇKM)

Atıksu örneklerinin; iletkenlik (SM 2510 B, 1998), pH (SM 4500 H⁺ B, 1998) ve Tuzluluk (SM 2520 B, 1998) ve Toplam Çözünmüş Katı Madde (SM 2540 C, 1998) oranları; HACH HQ 40D MULTI çok yönlü ölçüm cihazı ile tespit edilmiştir.

3.13.2. Toplam Askıda Katı Madde (TAKM)

Toplam Askıda Katı Madde Miktarı; gravimetrik olarak ESS Method 340.2: (1993) standart test methoduna göre gerçekleştirilmiştir. Bu methoda göre, 105°C’de etüvde 1 saat bekletilip, desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartımı alınmış filtre kâğıdı (temizsu için 0.45 µm’ lik membran sistemi, atıksu için cam elyaf) filtrasyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Saf su ile ıslatılarak vakumdan geçirilip daha sonra çok iyi karıştırılmış belli hacimdeki numune süzölmüştür. Süzme işlemi bittikten sonra huninin cidarları saf su ile iyice yıkanmış ve 2–3 dk. kadar vakuma devam edilmiştir. Filtre kâğıdı pens yardımıyla dikkatlice alüminyum veya paslanmaz çelikten bir tabla üzerine alınmış ve 103–105°C’de etüvde 1 saat kurutulmuştur. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılıp sonuçlar aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır (9). Bu işlemlere; kurutma, soğutma, desikatöre alma vb, sabit tartıma ulaşıncaya veya ağırlıktaki kayıp 0.5 mg ’dan az oluncaya kadar devam edilmiştir (A: Filtre kâğıdı + kuru kalıntının tartımı (mg), B: Filtre kâğıdının tartımı (mg), V: Numune hacmi (ml)).

$$AKM = \frac{[A-B] \times 1000}{V} (9)$$

3.13.3. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅)

Çalışmada atıksuların Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) standart test methodu SM 5210 B (2001)’e göre belirlenmiştir. Bu standart yönteme göre ilk olarak seyreltme suyu hazırlanmıştır. Bu amaçla 20°C’deki distile su veya deiyonize su kullanılmıştır. Seyreltme suyunun, doygunluğa yakın çözünmüş oksijeni bulunmaması gerektiğinden distile suyun havalandırılması, seyreltme suyu şiddetlice çalkalanmıştır. İstenen hacimde distile su, uygun bir kaba alınmış ve 1 L su başına 1 mL fosfat tamponu (8.5 gr potasyum dihidrojen fosfat

(KH_2PO_4), 21.75 gr dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4), 33.4 gr disodyum hidrojen fosfat heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve 1.7 gr amonyum klorür (NH_4Cl), yaklaşık 500 ml distile suda çözündürülüp litreye tamamlanmıştır. Ardından tampon çözeltinin pH'ı 7.2'ye ayarlanmıştır. Ardından; 1 mL MgSO_4 çözeltisi (22.5 gr ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) distile suda çözülür ve litreye tamamlanır.), 1 mL CaCl_2 çözeltisi (27.5 gr susuz CaCl_2 distile suda çözülür ve litreye tamamlanır) ve 1 mL FeCl_3 çözeltisi (0.25 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülür ve litreye tamamlanır) ilave edilmiş ve karışım karıştırılarak havalandırılmıştır. Standart aşılama maddesi olarak; çöktürülmüş ve 20°C 'de 24 ila 36 saat saklanmış evsel atıksu kullanılmıştır. Aşı miktarı 1-2 mL/L olup aşılama az önce havalandırma durdurulup aşı numunesi çöktürülmüştür. Aşılama için üstteki çözünmüş ve koloidal kısım (üst kısım) kullanılmıştır. BOİ seyreltmesi, Tablo 1'de tahmini BOİ değerlerine göre seçilmiştir. Bunun için, bir mezürde toplam hacim 1 litre olacak şekilde seyreltmeler hazırlanmıştır ve her örnek için üç seyreltme yapılmıştır (Çizelge 3.5.).

Çizelge 3.5. BOİ Değerlerine Göre Seyreltme Oranları.

Tahmini BOİ (mg/L)	Seyreltme (%)
0-7	100
4-14	50
10-35	20
20-70	10
40-140	5
100-350	2
200-700	1
400-1400	0,5
1000-3500	0,2
2000-7000	0,1
4000-14000	0,05
10000-35000	0,02
20000-70000	0,01

Bu aşamadan sonra; bir cam bagetle mezür iyice karıştırılmıştır. pH'ı 6.5-9.5 sınırları dışında kalan seyreltmeler, 1 N NaOH veya 1 N H_2SO_4 ile nötrale edilerek pH'ı 7'ye getirilmiştir. Numune ile karışık seyreltme suyu, mezürden bir lastik boru yardımı ile hava almadan sifonlanarak üç BOİ şişesine doldurulmuştur. Şişelerde hava kabarcığı kalmaması gerektiğinden BOİ şişesi kapağı ile BOİ şişesine vurularak olabilecek hava kabarcıkları bertaraf edilmiştir. Şişelerin ağzı kapatılarak ikisi beş gün sonra çözünmüş oksijen tayini yapılmak üzere inkübatöre

konmuş diğerleri ise çözünmüş oksijen tayini hemen yapılmıştır. Şişe içine beş gün boyunca dışarıdan hava girmemesi için inkübatördeki şişelerin kapak kısmı distile su ile sürekli dolu tutulması gerektiğinden inkübasyon süresince eksildikçe ilave edilmiştir. 250-300 mL'lik hacmi bilinen çözünmüş oksijen şişesine numune ağzına kadar doldurulmuş ve şişeden numune taşırılarak şişenin ağzı kapatılmıştır. Şişenin kapağı açılarak 1 mL mangan sülfat çözeltisi, bunu takiben 1 mL alkali-iyodür-azotür reaktifi şişenin tam dibine doğru uzun bir pipet yardımı ile ilave edilmiştir. Şişenin kapağı kapatılarak şişe en az 15 defa alt-üst edilerek karıştırılmıştır. Çökelek oluştuğunda şişenin kapağı açılarak 1 ml derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenip şişenin kapağı kapatılmıştır. Daha önce oluşmuş çökeleğin tamamen çözünmesi için şişe ters-düz edilerek karıştırılmıştır. Çökelek çözündükten sonra şişedeki çözeltiden 200 ml ölçülerek bir erlene alınmıştır. İnkübatörden çıkarılan numunenin çözünmüş oksijen konsantrasyonunun en az 1 mg/L ve birinci gün tayin edilen çözünmüş oksijen ile beşinci gün sonunda tayin edilen çözünmüş oksijen konsantrasyonları farkının en az 2 mg/L olması istenmektedir.

Aşı düzeltmesi için, aşı olarak kullanılan havalandırılmış aşı numunesinden seyreltme suyu ile, % 2'lik ve % 5'lik iki seri seyreltme hazırlanmıştır. Bu seyreltmelerde inkübatöre konmuştur. Yapılan seyreltmelerden 5 günde % 40-70 çözünmüş oksijen tüketimi yapan bir tanesi aşı düzeltme hesabında kullanılmıştır. Üç BOİ şişesi, aşılanmamış seyreltme suyu ile doldurulmuş ve ağzı kapatılmıştır. İkişi inkübatörde 20°C'de tutulmuş diğerinin çözünmüş oksijen tayini yapılmıştır. BOİ5 ölçümü aşağıdaki formüş ile hesaplanmıştır (10).

$$BOİ_5 = \frac{(D1-D2)-(B1-B2)f}{P} \quad (10)$$

3.13.4. Toplam Azot

Toplam Azot; TSE ISO 11261 (1995) standart test methoduna göre gerçekleştirilmiştir. Sıvı numunelerde yakma tüpüne 100-200 mL numune alınmış ve numuneler asit ile parçalanır. Bunun için numunelerin üzerine 10 mL derişik sülfürik asit (% 98'lik), 1 adet yakma tableti (10 g K_2SO_4 ve 0.3 g $CuSO_4$ iyice karıştırılır. Her örneğe bu karışımdan 5 g eklenir) ve 2-3 adet kaynama taşı, 0.2 g devarda alaşımı (alüminyum (%44-%46), bakır(%49-%51) ve çinko (%4-%6))ve köpük önleyici (silikon veya sodyum sülfat) eklenmiştir. Numuneler, önceden 250°C' ye kjeldahl kaynatma aparatına yerleştirilmiştir. En az 30 dakika 250°C de, en az 1 saat (berrak yeşil renk oluşuncaya kadar) 400°C' de kaynatılmıştır. 50 mL

su eklenip numunenin destilasyonu işleminde numune toplam azot cihazına (Gerhardt Azot – Protein Tayin Cihazı/Vapodest Vap 20s) yerleştirilmiştir. Distilatı ileten borunun ucu absorpsiyon balonunun içinde kalacak şekilde numune, 6-10 mL/dak lık bir hızla destillenmiştir. Destilasyon 50 mL borik asit (% 2'lik) ile karışık indikatör çözeltisi (200 mg metil kırmızısı indikatörü, 100 mL % 95'lik etil veya isopropil alkolde çözülür. 100 mg metilen mavisi 50 ml % 95'lik etil veya isopropil alkolde çözülür.) içeren erlenin içerisine gerçekleştirilmiştir. Destilattaki amonyak, 0.02 N H₂SO₄ ile açık leylak rengine kadar titre edilmiş ve numuneye uygulanan bütün işlemler aynen uygulanarak hazırlanmıştır. Titrasyon işlemi sonunda, şahit için harcanan 0.02 N H₂SO₄ titrasyon çözeltisi miktarı belirlenmiş ve sonuçlar aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır (11). Eşitlikte; *TKN* (mg/L) Toplam Kjeldahl Azotu, *V₁*(mL) örneğin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asitin hacmi, *V₂* (mL) Şahitin titrasyonu için kullanılan hidroklorik asitin hacmi, *V_ö* (mL) örneğin hacmi, 14.01 azotun atomik kütlesi ve *M* Hidroklorik asitin molaritesi'ni göstermektedir.

$$TKN = \frac{[(V_1 - V_2) \times M \times 14.01]}{V_{\text{ö}}} \times 1000 \quad (11)$$

3.13.5. Potasyum

Krom tabaklama atıksularının Potasyum içeriği; SM 3120 B (1992) standart test methoduna göre analiz edilmiştir. Boyama atıksuları 0.45µm'lik vakum filtreden geçirildikten sonra 30 kat seyreltilmiştir. Seyreltilmiş atıksuların 1ml'si alınıp 25 ml'lik balonjojelere aktarılmış ve saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Örneklerin toplam krom analizi, ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100 DV) cihazında daha önceden standart grafiği oluşturulmuş 766.49 nm'de okuması mg/L olarak yapılmıştır.

3.13.6. Toplam Krom İçeriği

Krom tabaklama atıksularının Toplam Krom içeriği; SM 3120 B (1992) standart test methoduna göre analiz edilmiştir. Krom tabaklama atıksuları 0.45µm'lik vakum filtreden geçirildikten sonra 80 kat seyreltilmiştir. Seyreltilmiş atıksuların 1ml'si alınıp 25 ml'lik balonjojelere aktarılmış ve saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Örneklerin toplam krom analizi ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100 DV) cihazında daha önceden standart grafiği oluşturulmuş 267.716 nm'de okuması mg/L olarak yapılmıştır.

3.13.7. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Çalışmada atıksuların Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) standart test methodu SM 5220 B (1997)'e göre belirlenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) testi, sulardaki karbonlu maddelerin karbondioksit'e dönüşene kadar ilave edilecek oksijeni ifade etmektedir. Testte oksijen yerine yüksek oksitleyici özellikte oksidant kimyasal kullanılmıştır. Oksidasyonun hızlandırılması ve tamamlanması için kuvvetli asidik ve yükseltilmiş sıcaklık şartlarında, katalizörlerin de mevcudiyetinde reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Testte elde edilen bilgi ise, sudaki kirletici maddedeki karbonu gidermek için harcanan oksidant miktarıdır. Harcanan oksidant miktarı, oksijen ihtiyacı yani oksijen olarak ifade edilmektedir. Sonuçta testle elde edilen oksijen ihtiyacı atıksuyun içindeki karbon miktarının dolaylı bir ölçüsü olmaktadır. Bu test methodunun standart yönetime göre şu şekilde yapılmıştır:

Seyreltilmiş numune iyice karıştırılmış ve 50 ml'si bir pipet yardımı ile 250 ml'lik şilifli bir erlene aktarılmıştır. Erleneye birkaç kaynama taşı atılmış ve 1.0 gr civa sülfat (HgSO_4) konulmuştur. Erlen, musluk altında çalkalanarak soğutulurken 5 ml gümüşlü sülfürik asit ($\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$) ilave edilmiştir. Civa sülfatın tamamı iyice çözündürülmüştür. Erleneye, bir pipetle 25 ml standart dikromat çözeltisi (Önceden 103°C 'de iki saat süreyle kurutulmuş olan 12.259 gr. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kimyasalı, distile suda çözülür ve 1000 ml'ye seyreltilir) kekenmiş ve karıştırıldıktan daha sonra erlen, soğutucuya takılmıştır, soğutma suyu açılmıştır. Soğutucunun üst ağzından 70 ml. gümüşlü sülfürik asit reaktifi (1 kg. derişik sülfürik asit çözeltisine, kristal veya toz halinde 5.5 gr. Ag_2SO_4 ilave edilerek çözündürülmüştür. Gümüş sülfatın asit içerisinde tamamen çözünmesi için 1-2 gün bekletilmesi gerekir) yavaşça boşaltılıp bu arada erlen, sürekli olarak çalkalanmıştır. Soğutucunun tepesine ters çevrilmiş bir beher kapatılmış ve ısıtıcı açılır, kademeli olarak 5 dakikada en yüksek dereceye getirilmiştir. Erlenin içerisindekiler, geri soğutma altında 2 saat süreyle kaynatılmış ve reaksiyonlar sırasında soğutma suyu çıkışı fazla ısınmışsa, ısıtıcı kapatılarak kaynamanın tamamen durması sağlanmıştır. 25 ml distile su ile 3-4 kez soğutucunun içi, şilifli erlenin içine yıkanmıştır. Böylece çözelti 300 ml'ye seyreltilmiş ve ağzına bir beher kapatılarak oda sıcaklığında soğuması beklenmiştir. Daha sonra 2-3 damla ferroin indikatörü (1.485 gr. fenantrolin monohidrat ve 695 mg. $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülür ve 100 ml'ye tamamlanır) konmuştur.

Standart DAS çözeltisi (98 gr. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı, distile suda çözündürülmüştür. Üzerine çalkalayarak azar azar 20 ml derişik sülfürik asit eklenip, soğutulmuştur ve 1000 ml'ye tamamlanmıştır) ile mavi-yeşilden, kırmızımsı kahverengi renge kadar titre edilmiştir. Şahit olarak numuneler dışında bir erlene 20 ml. distile su alınmış ve içerisine aynı reaktifler konularak hazırlanmış ve yukarıdaki tüm işlemlerden geçirilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı miktarı, mg/l. (suyun yoğunluğu 1 g/ml. olarak kabul edilirse aşağıdaki formül ile bulunan KOİ miktarı, ağırlıkça ppm cinsinden ifade edilmiş olur) olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (12). (A (ml) Şahidin demir amonyum sülfat sarfiyatı, B (ml) Numunenin demir amonyum sülfat sarfiyatı, N (ml) Demir amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi)

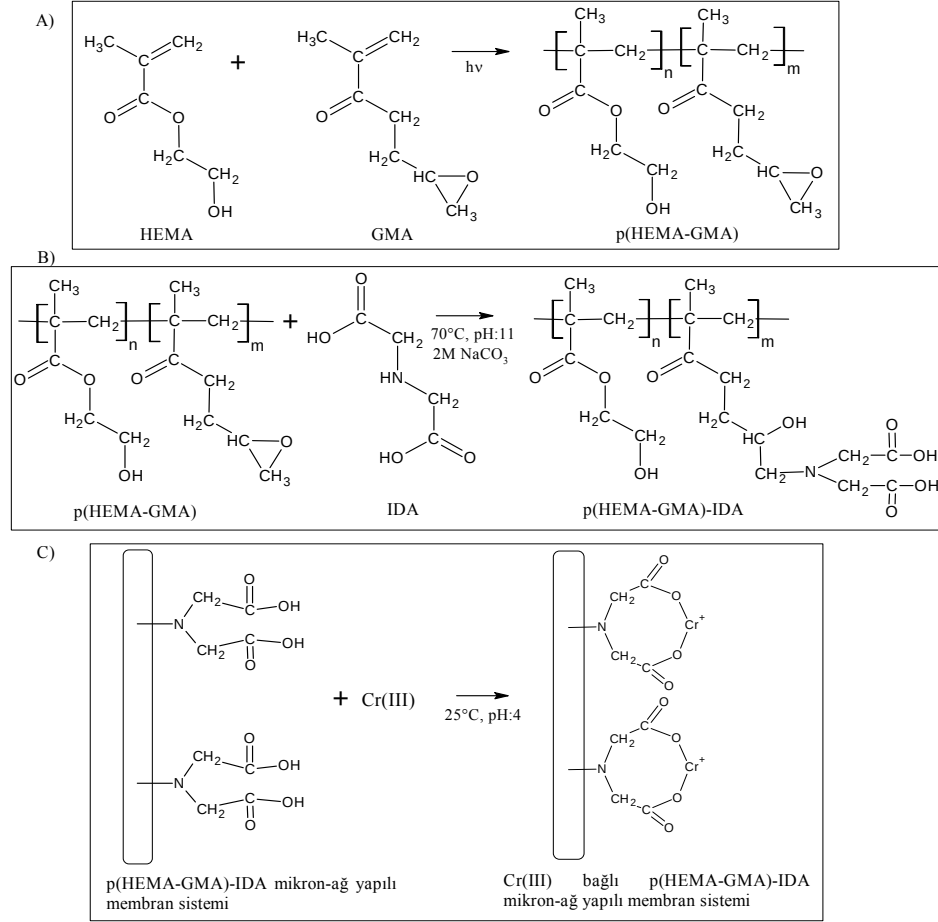
$$\text{KOİ} = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{V} \quad (12)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlama Reaksiyonu

Hidroksil grubuna (-OH) sahip hidroksietil metakrilat (HEMA) ve epoksi grubuna sahip glisidil metakrilat (GMA) monomerinin UV polimerizasyonu sonucunda p(HEMA-GMA) hidrojel membranı meydana gelmiştir (a). Oluşan bu hidrojel membran karboksil gruplarına sahip ve şelatlayıcı özelliği olan imino diasetik asit (IDA) ile ayrıca modifiye edilmiştir (b). Modifikasyon GMA'nın epoksi grupları ile IDA'nın metilen grupları üzerinden gerçekleşmiştir (Bayramoğlu et al., 2013). IDA ile modifikasyon; bu hidrojel membran yapısının Cr(III) ağır metali ile stabil bağlar meydana getirmesi için kullanılmıştır (Thompson et al, 2013). Şekil 4.1. incelendiğinde bu kimyasal oluşumlar reaksiyon formülüzasyonu olarak gösterilmiştir. Modifikasyondan sonra pH 4'de Cr(III) iyonları; IDA'nın karboksil grupları üzerinden p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membrana şelatlanmıştır ve yapı artık p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) şeklini almıştır (c). Bu reaksiyondan yola çıkarak; p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın en önemli avantajı Cr(III) iyonları dışındaki çevreye ya da bulunduğu ortama zararlı olabilecek diğer ağır metallari de kendisine bağlayabilir olduğu görülmektedir ve dolayısıyla ileride yapılacak farklı çalışmalarda kullanmak üzere yeni bir ligand olarak ayrıca değerlendirilebilecektir. Bu çalışmada ise deri

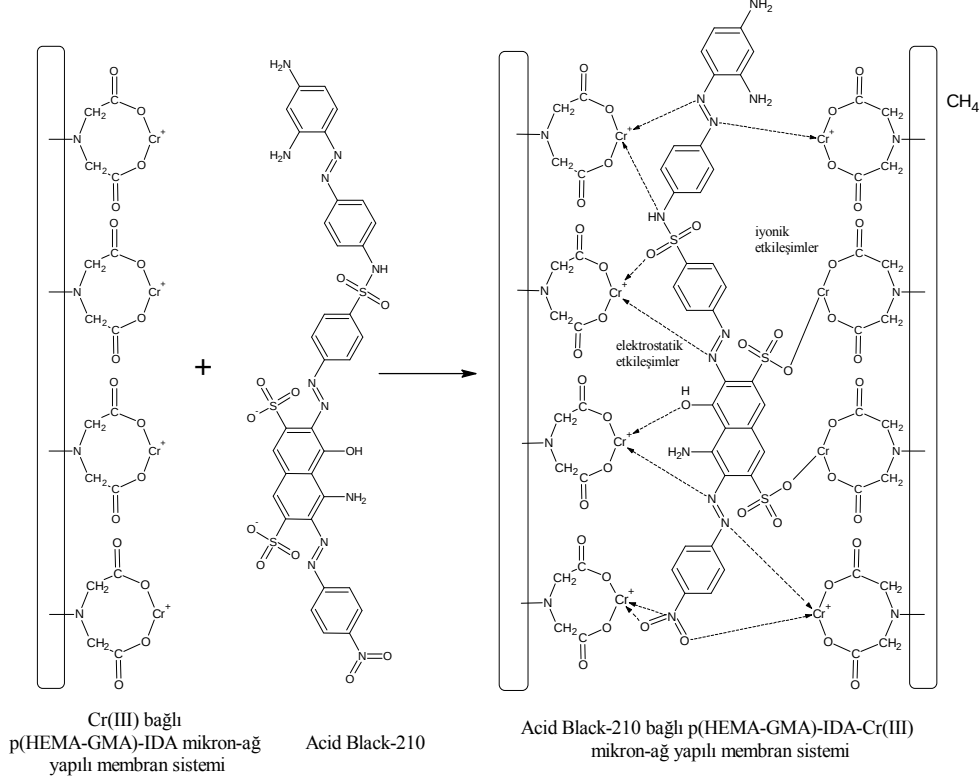
sektörünün vazgeçilmez olan ama bir o kadarda çevre için sorun teşkil eden Cr(III) iyonları deşarj atıksularından arıtılabilirliği p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranı ile sağlanmaktadır.



4.2. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Reaksiyonu

Şekil 4.2.'de verilen p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membran sisteminin Acid Black 210 Boyarmaddesi ile kimyasal olarak reaksiyonu verilmiştir. Bu reaksiyona göre; Acid Black 210 boyarmaddesi p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı üzerinden iki şekilde adsorbe edilmektedir. İlk olarak pozitif yüklü olan ve IDA ile şelatlandıktan sonra yan ligandlarda bağ alanları kalan Cr(III) iyonları ile negatif yüklü olan boya molekülünün SO_4^{-2} arasında iyonik etkileşimlerin olduğu görülmektedir. Bir diğer etkileşimin ise; boya molekülündeki oksijen ve azot atomları ile Cr(III) iyonlarının arasında elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır ve Cr(III) iyonları Şekil 4.2.'de boya molekülünü adsorbe etmektedir. Boya molekülü ile Cr(III) ağır metali

arasındaki bu reaksiyonun benzeri metal kompleks boyarmaddelerinde de görülmektedir. Covington (2011) metal komplekslerin birleşmesinde boya molekülündeki azot atomlarında yer alan eşleşmemiş elektron çiftleri ile ağır metal birleşmesini benzer şekilde yorumlamaktadır.



Şekil 4.2. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Reaksiyonu

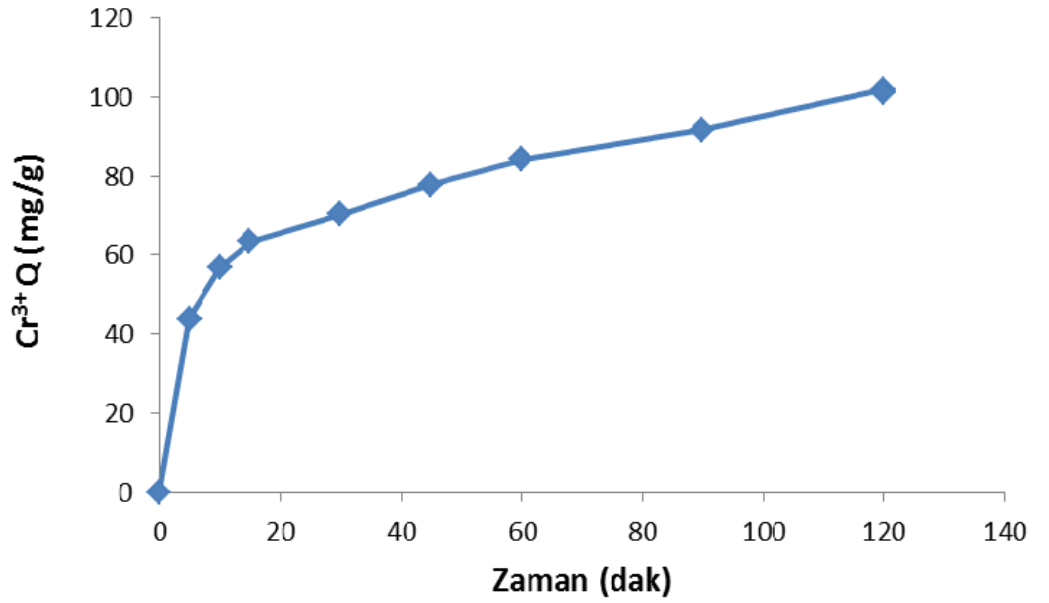
4.3. Hidrojel Membranın Cr(III) iyonlarını Zamana Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular

p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının maksimum Cr(III) iyonlarını zamana göre şelatlaması; farklı sürelerde (0,5,10,15,30,45,60,90,120 dakika) 5ml hacimde 10000 ppm Cr(III) içerikli sulu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Süreler sonunda alınan örnekler seyreltilmiş ve 601 nm’de UV spektrofotometresinde absorbans ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.1.’de gram membran başına bağlanan mg Cr(III) iyonları verilmiştir. Ozay, et al. (2015), p(AMPSNa-co-APTMAcI) kopolimer hidrojelini Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının bir arada olduğu ortamda krom uzaklaştırmasını hedef aldığı çalışmalarında 24 saat içinde 500 ppm konsantrasyonlarda Cr(III) iyonlarını 30.75 mg/g adsorpladığını bulmuşlar iken p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının Cr(III) iyonlarını 120 dakika içerisinde 101.20 mg/g şelatladığı tespit edilmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA membranının

zamana göre Cr(III) tüketiminde; 120. dakikadan sonra dengeye gelmesi sebebiyle diğer parametreler 120 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3.).

Çizelge 4.1. Hidrojel Membranın Zamana Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri

Zaman (dk)	Q (mg/g)
5	43.76
10	56.70
15	63.31
30	70.30
45	78.52
60	88.14
90	91.95
120	101.20



Şekil 4.3. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Zamana Göre Şelatlama Grafiği.

4.4. Hidrojel Membranın Cr(III) iyonlarını Konsantrasyona Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular

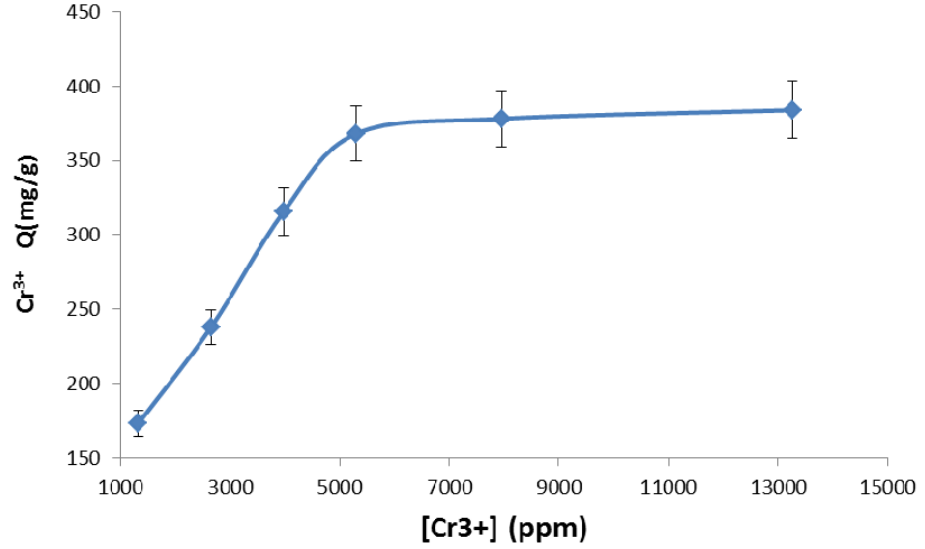
p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın Cr(III) iyonları için 5 mL hacmindeki farklı konsantrasyonlara sahip (5000, 10000, 15000, 20000, 30000, 50000 ppm) sulu çözeltiler, orbital karıştırıcıda (200 rpm, 2h, 25°C, pH:4) karıştırılmış, 601 nm’de UV spektrofotometresinde adsorpsiyonları ölçülmüştür ve gram membran başına Cr(III) iyonlarını bağlamama kapasiteleri Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hidrojel Membranın Konsantrasyona Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.

Cr₂(SO₄)₃ (mg/L)	Cr(III) (mg/L)	Q (mg/g)
5000	1326.53	173.08
10000	2653.06	237.86
15000	3979.59	315.56
20000	5306.12	358.92
30000	7959.18	361.21
50000	13265.30	363.70

Benzer çalışmalar incelendiğinde Thompson et al. (2013) su içerisinde şişmiş % 2.5 poli vinil alkol- bütandiol diglisidal ether-iminodiasetikasit p(PVA-BDE-IDA) hidrojel membranları maksimum 91.8 ± 0.71 mg/g Cu⁺ iyonu şelatlamışlardır. Kara and Demirbel manyetik-poly(divinil benzen-vinylimidazol) mikro partiküller ile yaptıkları çalışmada 2000 ppm Cr(VI) konsantrasyonlarında maksimum 293°K (19.85°C) sıcaklıkta 81.11mg/g Cr(VI) adsorpladığını tespit etmişlerdir. Wang et al. (2014) N,N-dimetilaminoetil metakrilat-grafen oksid (DMAEMA)-GO hidrojeli ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlar ve hidrojinin 180 mg/g Cr(VI) adsorbe ettiklerini bulmuşlardır. Trakulsujaritchok et al. (2011), poly(GMA-HEMA) kopolimer partükülleri ile ağır metal şelatması üzerine yaptığı çalışmasında; sırasıyla porojen polimerin Cu(II) 85.79 mg/g, Cr(VI) 59.28 mg/g, Mn(II) 27.47 mg/g, Zn(II) 30.07 mg/g, Cd(II) 35.97 mg/g ve Fe(II) 7.26 mg/g şelatlayabildiğini tespit etmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın 20000 ppm Cr₂(SO₄)₃ konsantrasyonda dengeye gelmiş ve membranın şelatlayabileceği Cr(III) iyon miktarı yavaşlamıştır. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranı; konsantrasyonu yaklaşık 8000 ppm Cr(III) iyonu olan ortamda maksimum bağlayabileceği krom iyonları gram polimer başına 361.21 mg/g (6.95 mmol/g) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4.). Diğer çalışmalar ile kıyaslandığında

p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran sisteminin daha yüksek krom adsorblama kapasitesine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.4. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Konsantrasyona Göre Şelatlama Grafiği.

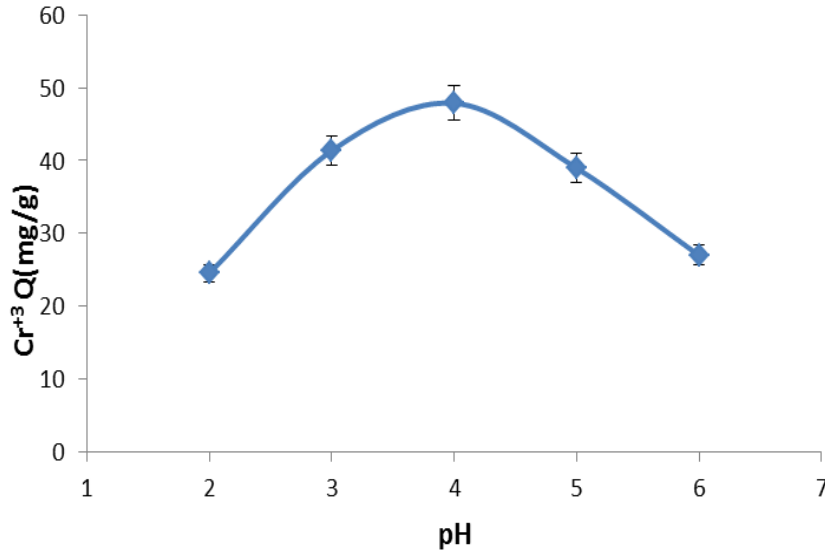
4.5. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını pH'a Göre Şelatlaması ile İlgili Bulgular

Membranın farklı pH'lardaki (2,3,4,5,6) HCl ve NaOH ile ayarlanmış), adsorpsiyon denemeleri içinde 5000 ppm deki Cr(III) içerikli sulu çözeltiler, orbital karıştırıcıda (200 rpm, 2h, 25°C) karıştırılıp ardından 601 nm'de UV spektrofotometresinde adsorpsiyonları ölçülmüştür ve gram membran başına Cr(III) iyonlarını bağlama kapasiteleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hidrojel Membranın pH'a Göre Cr(III) İyonlarını Şelatlama Değerleri.

pH	Q (mg/g)
2	24.53
3	41.36
4	47.87
5	38.96
6	26.98

Genç et al. (2003), Procion Green H-4G immobilize edilmiş pHEMA/chitosan kompozit membranları farklı ağır metalleri adsorbe etmek için kullandığı çalışmada, pH 5’de membranın maksimum adsorbe kapasitesine sahip olduğunu ifade etmiştir. Buna karşın p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranında ise pH 4’de maksimum gram polimer başına 47.87mg/g Cr(III) iyonu bağladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5.). p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın pH 4’de maksimum bağlanma yapması, deri atıksularındaki krom tabaklama çıkış pH’ının 3.8-4.2 arasında olması sebebiyle, çalışmanın hem uygulamasını kolaylaştırmış hemde gerçek işlenti sırasında ayrı bir pH ayarlamasına gitmeden kimyasal tüketimini azaltmıştır.



Şekil 4.5. Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını pH’a Göre Şelatlama Grafiği.

4.6. Hidrojel Membranın Karakterizasyonu ile İlgili Bulgular

p(HEMA-GMA)-IDA ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının yapısal değişimlerini gözlemlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında ATR+FT-IR, SEM ve membranın şişme oranı hesaplanıp sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.6.1. ATR+FT-IR Analizi ile İlgili Bulgular

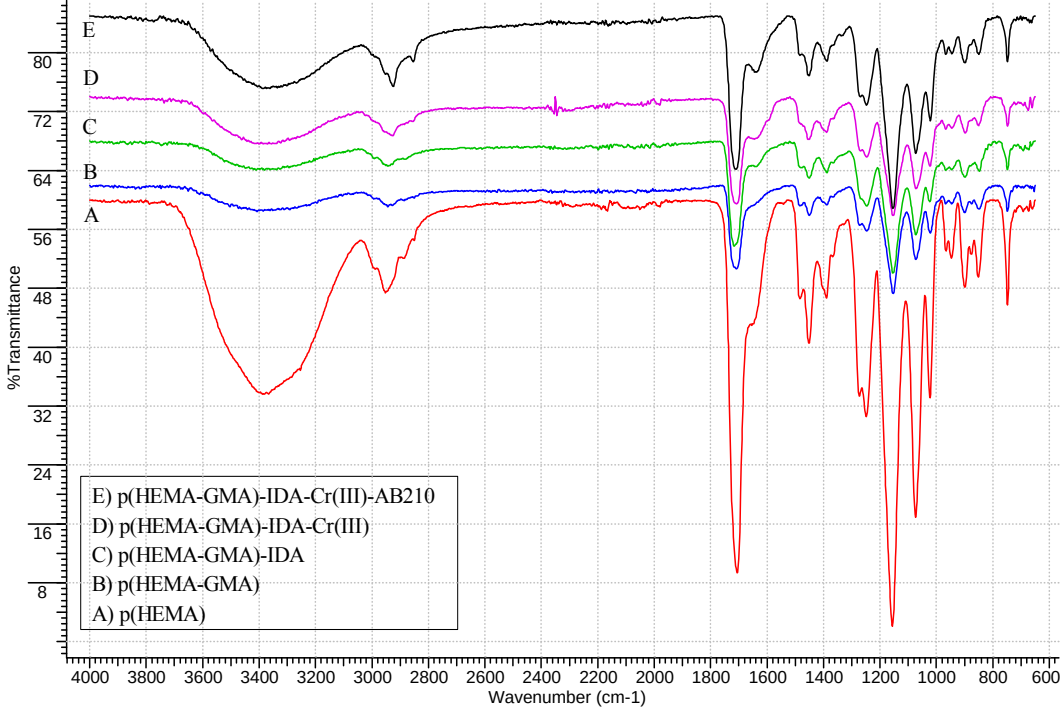
ATR+FT-IR ölçümleri p(HEMA), p(HEMA-GMA), p(HEMA-GMA)-IDA, p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)-Acid Black 210 olmak üzere 4 hidrojel membran üzerinden yapılmıştır ve Şekil 4.6.’da gösterilmiştir. ATR+FT-IR ölçümleri incelendiğinde membranlar 3500 cm⁻¹, 2960

cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 910 cm^{-1} piklerini vermiştir. p(HEMA-GMA) hidrojel membranın 3500 cm^{-1} pikinde verdiği gerilme bandı O-H bağlarını temsil etmektedir (Trakulsujaritcho, et al., 2011; Bai et al., 2006).

HEMA ve GMA'nın ikisinde de bulunan 2960 cm^{-1} karakteristik titreşimler; asimetrik ve simetrik metilen ve metil ester bağlarını temsil eden 1730 cm^{-1} bandındaki titreşim HEMA ve GMA arasındaki ester oluşumundan kaynaklanmaktadır (Akduman et al., 2013; Bayramoğlu et al., 2013). Ayrıca epoksi gruplarına sahip GMA monomeri bu bağlanmadan dolayı epoksi gruplarını temsil eden 910 cm^{-1} pikinde azalma görülmüştür (Altıntaş, 2007, Trakulsujaritchok et al., 2011). p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın spektrasında N-H bandını 1650 cm^{-1} ve C-N gerilimi 1248 cm^{-1} piklerini temsil etmektedir.

p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın 1650 cm^{-1} pikindeki düşük frekans metalin hidroel membrana bağlanması ile ilişkilendirilmiştir (Thompson et al., 2013; Bayramoğlu et al., 2005;). C=O absorpsiyonunun frekansındaki düşüş; karboksilat tuzlarındaki metal iyonları ve karboksil oksijeni arasındaki güçlü metal-ligand etkileşimini göstermektedir (Chen and Chen, 2005). Bu durum Cr(III) iyonlarının hidrojel membrana bağlanmasından sonra C=O gerilimini temsil eden 1390 cm^{-1} pikindeki keskin düşüş ile ilişkilendirilmektedir (Elangovan, 2008).

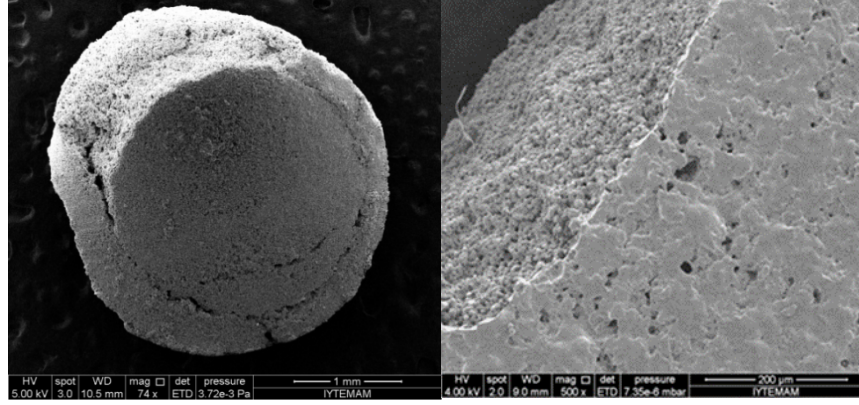
Acid Black 210 boyarmaddesi p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membrana kimyasal olarak bağlanması; boyarmaddenin bileşimindeki çözünürlüğü sağlayan gruplar olan SO_3 varlığı ile kanıtlanmaktadır. Bu durum p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)-Acid Black 210 hidrojel membranının FTIR spektrasında SO_3 gruplarını temsil eden 1330 cm^{-1} piki ile ilişkilendirilmiştir (Genç et al., 2003). Ayrıca p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)-Acid Black 210 membranının FTIR spektrasında 1650 cm^{-1} pikindeki artış, Acid Black 210 boyarmaddesinin yapısında yer alan amin gruplarından dolayı meydana gelmiştir.



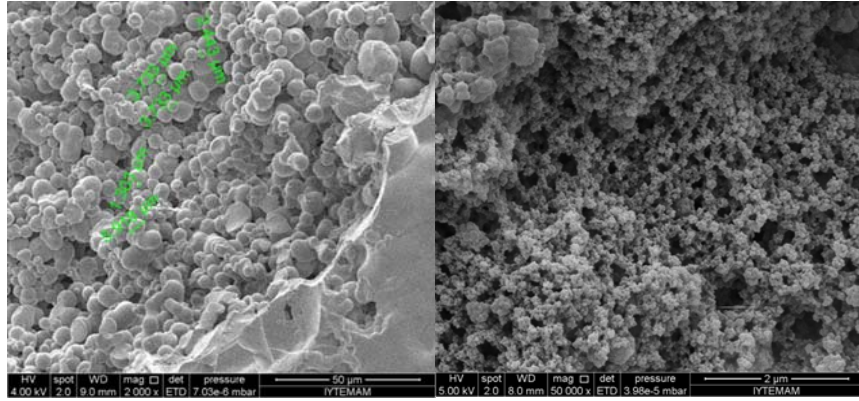
Şekil 4.6. Hidrojel Membranların ATR+FT-IR Sonuçları a) p(HEMA), b) p(HEMA-GMA), c) p(HEMA-GMA)-IDA, d) p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III).

4.6.2. SEM Görüntüleri ile İlgili Bulgular

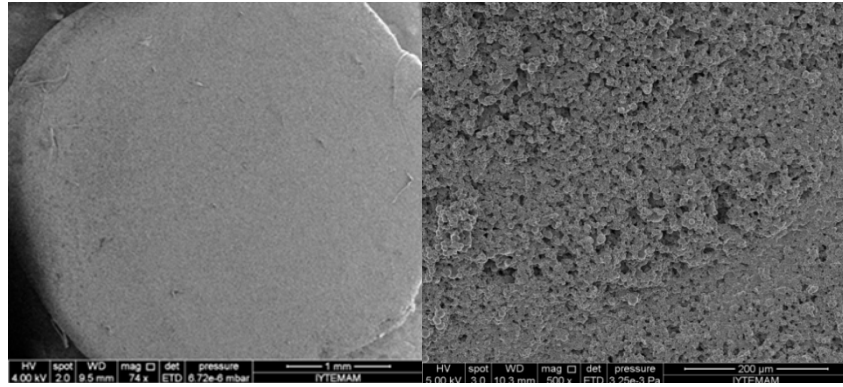
Etüvde kurutulmuş p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının enine kesitinin morfolojik yapıları 1mm, 200 μm ve 50 μm boyutlarında büyütülerek taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir ve elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.7.-4.10. verilmiştir. Genel olarak SEM fotoğraflarında membranların içinde ve yüzeyinde polimerizasyon sırasında oluşmuş ve 1-3 μm ölçekli küresel partiküllerin kümeleştiği gözlenmektedir ve bu membranlara özgü morfolojik yapı polimerizasyon sırasında kendiliğinden oluşmuş olup herhangi bir dışarıdan müdahale ile meydana gelmemiştir. Ayrıca bu morfolojik yapı literatürde hidrojel membran çalışmalarında rastlanmamış olup kendine has bir özellik taşımaktadır. Küresel haldeki bu morfolojik yapı hidrojel membranın gözenekli olmasını ve dolayısıyla çok geniş bir yüzey alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla geniş bir yüzey alanı onun yüksek bir adsorblama kapasitesinin olduğunu da göstermektedir. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının 1mm, 200 μm , 50 μm ve 1 μm boyutlarındaki SEM görüntüleri arasında önemli ölçüde farklılıklar gözlenmemiş olup polimerizasyon sırasında oluşmuş bu kendine özgü yapıyı eklenen yeni bileşenler gözle görülür değişiklik meydana getirmemiştir.



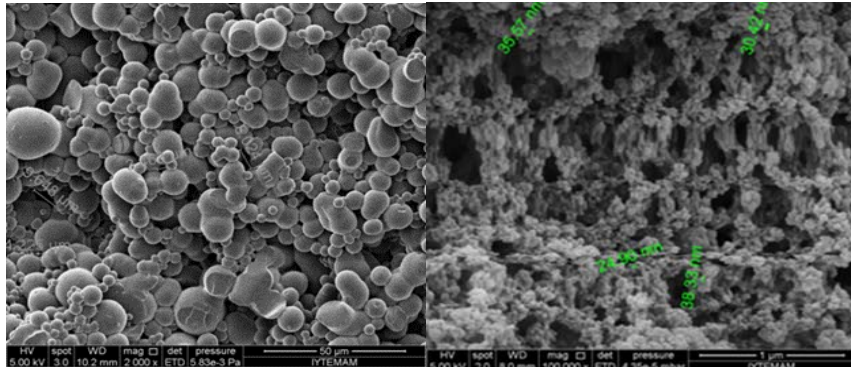
Şekil 4.7. p(HEMA) Hidrojel Membran 1mm ve 200 μ m SEM Görüntüleri.



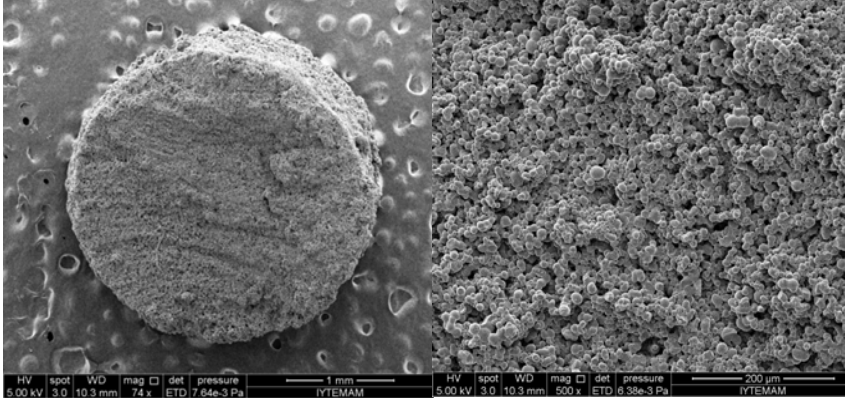
Şekil 4.8. p(HEMA) Hidrojel Membran 50 μ m ve 2 μ m SEM Görüntüleri.



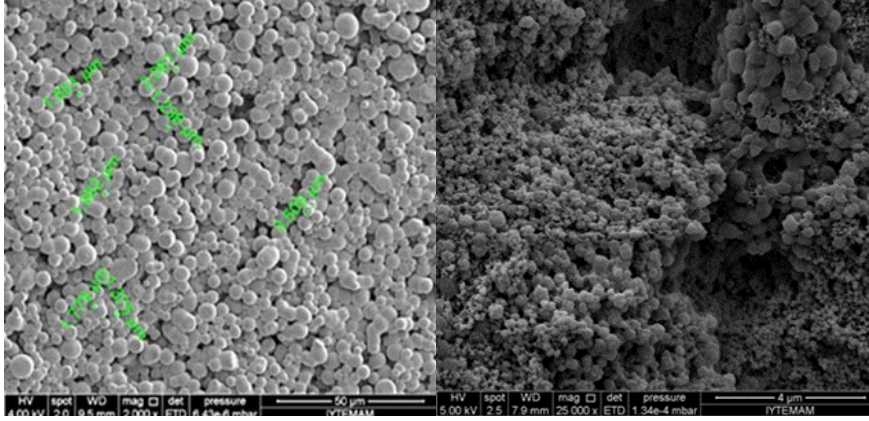
Şekil 4.9. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membran 1mm ve 200 μ m SEM Görüntüleri.



Şekil 4.10. p(HEMA-GMA) Hidrojel Membran 50 μ m ve 1 μ m SEM Görüntüleri.



Şekil 4.11. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran 1mm ve 200 μm SEM Görüntüleri.



Şekil 4.12. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran 50 μm ve 4 μm SEM Görüntüleri.

4.6.3. Dinamik Şişme Testi ile İlgili Bulgular

Çizelge 4.4.'de p(HEMA), p(HEMA-GMA), p(HEMA-GMA)-IDA, P(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının % dinamik şişme testi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde p(HEMA) hidrojel membranının yapısında yer alan -OH grupları sebebiyle % 245.5 dinamik şişme oranına sahiptir. Bir anlamda kendi ağırlığının iki katı suyu adsorbe etmiştir. Ancak p(HEMA) hidrojel membranının yapısına GMA dahil edilmesinden sonra su alımı ve adsorpsiyonu önemli ölçüde düşmüş ve dinamik şişme oranı % 50 olarak hesaplanmıştır. Bu düşüş GMA'nın hidrofobik özellikte olmasıyla ilişkilendirilmiştir. p(HEMA-GMA) hidrojel membranının IDA ile modifiye edilmesinden sonra dinamik şişme oranı % 55 olarak kaydedilmiş ve su alımı belli ölçüde artmıştır. Bu artışta -COOH gruplarına sahip IDA'nın su iyonlarını bağlaması ile ilişkilendirilmiştir. Öte yandan p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının yapısına şelatlandırılarak bağlanmış Cr(III) iyonları; p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranının dinamik şişme oranını % 51.9 olucak şekilde tekrar düşürmüştür. Bu durum ise Cr(III) iyonlarının IDA'nın karboksil

gruplarını kimyasal olarak bağlaması sebebiyle gerçekleşmiş olup hidrojel membranın Cr(III) iyonlarını adsorbe etmesinin bir kanıtı olarak da düşünülmüştür (Uygun et al., 2013a; Uygun et al., 2013b; Uygun, 2015).

Çizelge 4.4. Dinamik Şişme Testi Sonuçları.

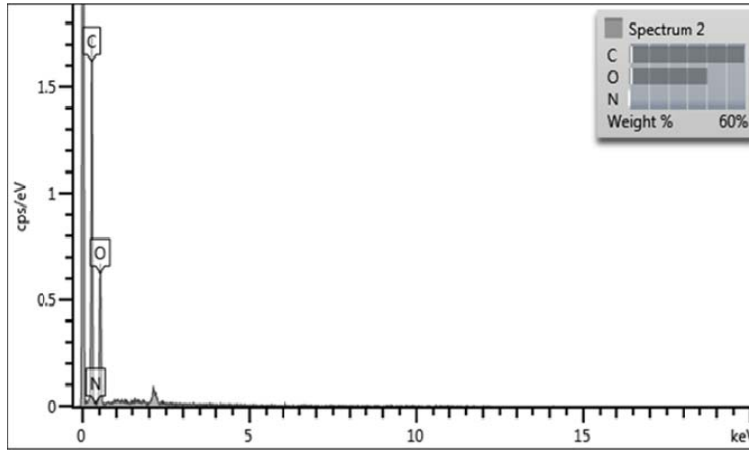
Hidrojel Membran	S (%)
p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)	51.9
p(HEMA-GMA)-IDA	55
p(HEMA-GMA)	50
p(HEMA)	245.5

4.6.4. Elemental Analiz ile İlgili Bulgular

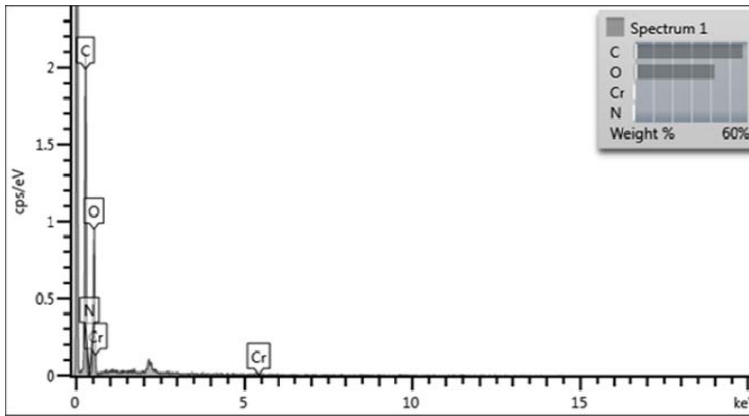
p(HEMA-GMA)-IDA membran ile p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) membran arasında elemental analiz ölçüm sonuçları Çizelge 4.5.'de gösterilmiştir. Elemental analiz sonuçlarına göre p(HEMA-GMA)-IDA membran % 66.02 C ve % 33.98 elementlerinden oluşur iken iminodiasetikasit (IDA)'ın yapısında yer alan N atomuna rastlanmamıştır (Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.). p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın yapısında ise % 64.39 C, % 35.52 O ve % 0.09 Cr atomları yer alır iken N atomuna rastlanmamıştır (Uygun et al., 2013a). İki hidrojel membran sisteminde de N atomuna rastlanmamasının sebebi N atomunun iz miktarlarda olmasından kaynaklanmaktadır ve bu sebeple IDA'nın p(HEMA-GMA) hidrojel membrana bağlanabilirliğini tespit etmek için ninhidrin deneyinden yararlanılmıştır.

Çizelge 4.5. Hidrojel Membranların Elemental Analiz Sonuçları.

Element	p(HEMA-GMA)-IDA Membran		p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Membran	
	Wt%	Atomic %	Wt%	Atomic %
C	59.33	66.02	57.45	64.39
N	0.00	0.00	0.00	0.00
O	40.67	33.98	42.22	35.52
Cr	-	-	0.33	0.09
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00



Şekil 4.13. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran Elemental Analiz Sonucu.



Şekil 4.14. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Hidrojel Membran Elemental Analiz Sonucu.

4.6.5. Ninhidrin Deneyi ile İlgili Bulgular

p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranındaki imino diasetikasit (IDA) miktarını tespit etmek için kolorimetrik ninhidrin deneyinden faydalanılmıştır. Uygun et al. (2013) Ni⁺ ağır metalini şelatlamayı hedefledikleri çalışmada p(HEMA-GMA)-IDA yaptıkları çalışmada EDX analizi ile p(HEMA-GMA)-IDA polimerine 10.71 mmol/g IDA bağladıklarını ifade etmişlerken p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membrana ninhidrin deneyinin sonucunda 570 nm de UV visible spektrofotometresinde 1125.7 mg/g (8,46 mmole/g) IDA bağladığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın; 1 IDA molekülü 2 karboksil grubu (-COOH) ile 1 Cr(III) iyonunu şelatlayabileceğini görülmektedir (Bkz. Şekil 4.1.) Dolayısıyla p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın; ninhidrin testinde tespit edilen IDA miktarına göre Cr(III) iyonlarını

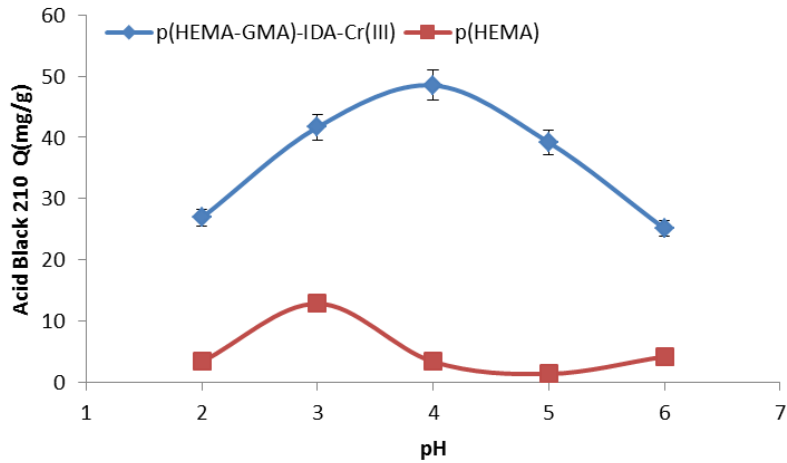
veya farklı ağır metal iyonlarını yüksek şelatlama kapasitesine sahip olabileceği tespit edilmiştir.

4.7. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyonu ile İlgili Bulgular

p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranının Cr(III) iyonunu farklı koşullarda yapılan şelatlama optimizasyon çalışmalarında; membranın maksimum Cr(III) iyonunu bağladığı koşullar, 30000 ppm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$, 120 dk, pH 4 ve 25°C bulunmuştur (Bkz. Çizelge 4.1., Çizelge 4.2., Çizelge 4.3.).

Çizelge 4.6. Hidrojel Membranların pH'a Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri.

pH	p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Q(mg/g)	p(HEMA) Q(mg/g)
2	26.87	3.38
3	41.67	12.85
4	48.49	3.38
5	39.18	1.38
6	25.12	4.21



Şekil 4.15. Hidrojel Membranların pH'a Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Grafiği.

Bu bulgular doğrultusunda p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran sistemi etüvde kurutulduktan sonra boya adsorpsiyonu öncesi Cr(III) iyonu yüklemelerinde 10 kat seyreltilmiş 30000 ppm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$ çözeltisinde 120 dk süre, pH 4 ve 25°C sıcaklık koşulları kullanılmıştır. Bu koşullar altında oluşturulmuş p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranının Acid Black 210

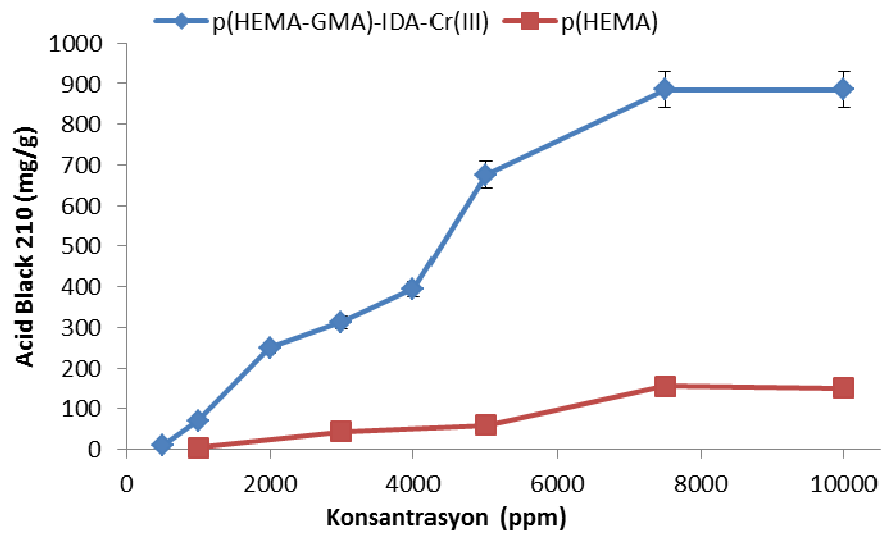
boyarmaddesi adsorpsiyon çalışmaları modifiye edilmemiş p(HEMA) hidrojel membranı ile kıyaslanarak yapılmıştır. Çizelge 4.6.'da; p(HEMA) ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının; 6 mL 1000 ppm boya konsantrasyonundaki farklı pH aralıklarında (2,3,4,5,6) boya adsorpsiyonu verileri verilmiştir (Şekil 4.15.).

Çizelge 4.7. Hidrojel Membranların Konsantrasyona Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri

Cr₂(SO₄) Konsantrasyonu (ppm)	p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Q(mg/g)	p(HEMA) Q(mg/g)
500	8.73	
1000	70.52	3.38
2000	249.46	
3000	313.35	43.035
4000	394.45	
5000	675.47	59.20
7500	885.14	155.987
10000	885.0	151.003

Sonuçlar incelendiğinde pH 4'de Acid Black 210 boyarmaddesini p(HEMA) hidrojel membran 3.38 mg/g adsorbe ederken; p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı 48.49 mg/g boya adsorbe etmiştir. Bu sonuçlara benzer şekilde Mahmoud et al. (2014), Acid Fast Red boyarmaddesini uzaklaştırmak için nişasta bazlı akrilik asit (AAc)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA) hidrojelinden yararlandıkları çalışmada pH düştükçe boyanın pozitif yüküyle yüklenerek elektrostatik etkileşimler meydana gelip boya adsorpsiyonu arttığını ifade etmişlerdir. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranının modifiye olmamış p(HEMA) membrana göre Acid Black 210 boyarmaddesini daha fazla adsorbe etmesinin en büyük sebebi hidrojel yapının içinde yer alan Cr(III) iyonlarıdır. Bu durum hem boya molekülünde yer alan N ve O atomlarının eşleşmemiş elektron çiftleri ile Cr(III) iyonları arasında kalıcı kolmpleks yapılar meydana getirmesinden hemde diğer yan etkileşimlerden (H bağları, Van der Waals bağları, Dipol Dipol etkileşimleri ve elektrostatik etkileşimler) kaynaklanmaktadır (Mahmoud et al., 2014) (Bkz. Şekil 4.2.). Ayrıca pH 4 'den sonra p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın boya adsorpsiyonu kapasitesi düşmektedir. Bu durum ortamda artan -OH grupları ile negatif yüklü boya molekülünün rekabeti içerisinde olmasından dolayı meydana gelmiştir.

Çizelge 4.7.'de p(HEMA) ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 7500 ve 10000 ppm'lerdeki konantrasyonlardaki Acid Black 210 boyarmaddesi adsorpsiyonu verilmiştir (Şekil 4.16.). p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranının adsorpsiyon kapasitesi 10000 ppm'lerde doyma noktasına ulaşmaktadır ve 885.14 mg/g maksimum Acid Black 210 boyarmaddesi adsorbe etmiştir. Modifiye olmamış p(HEMA) hidrojel membrana göre p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı 6 kat daha fazla boya adsorbe etme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.16. Hidrojel Membranların Konsantrasyona Göre Acid Black 210 Adsorpsiyon Grafiği.

Benzer çalışmalar incelendiğinde; Gupta et al. (2015) azo boyarmaddelerin adsorpsiyonu için 2-hidroksietil metakrilat-etoksi etil metakrilat- metakrilik asit (HEMA-EEMA-MA) hidrojel polimerinden yararlandıkları çalışmada Congo Red boyasının 90-155 mg/g arasında ve Malehite Green boyasının 245-330 mg/g arasında adsorbe edildiğini bulmuşlardır. Mahmoud et al. (2014); 50-500 mg/dm³ başlangıç konsantrasyonunda nişasta bazlı akrilik asit (AAc)-2-hidroksietil metakrilat (HEMA) hidrojel polimeri ile 10-23 mg/g Acid Fast Red boyarmaddesi uzaklaştırmışlardır. Dalaran et al. (2009); İndigo Garmine boyarmaddesini uzaklaştırmak için p(DMAEMA-AMPS-HEMA) hidrojel polimerinden yararlanmışlar ve araştırma sonunda 105.117 mg/g boyarmadde uzaklaştırdıklarını tespit etmişlerdir. Bayramoğlu et. Al. (2009); p(HEMA-g-GMA) reçinesini kullanarak 1000 mg/L ortam koşullarında Crystal Violet boyarmaddesinin pH 7 76.8 mg/g boyarmadde adsorbe edildiği sonucuna varmışlardır. P(HEMA-GMA)-

IDA-Cr(III) hidrojel membran sisteminin 885.14 mg/g Acid Black 210 boyarmaddesi adsorpsiyonu karşılaştırıldığında diğer benzer çalışmalar ile kıyaslandığında hidrojel membranın çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu saptanmıştır.

4.8. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon İzotermi ile İlgili Bulgular

Çizelge 4.8.'de p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın Acid Black 210 boyarmaddesi adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Sonuçlara göre; heterojen adsorban yüzeyine sahip yapıları temsil eden Freundlich izoterm modeli; membranın 145.65 K_f değerine ve 1.150 n değerine olduğunu gösterir iken tek tabaka adsorpsiyonunu temsil eden Langmuir izoterm modeli 0.108 K_L değerine ve 1428.57 q_{max} olduğunu göstermiştir (Freundlich, 1906; Langmuir, 1918).

Çizelge 4.8. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon İzotermi Değerleri.

Langmuir İzoterm		
q _{max} (mg/g)	K _L (mL/mg)	R ²
1428.57	0.108	0.9519
Freundlich İzoterm		
K _f	n	R ²
145.65	1.150	0.7931

Korelasyon katsayıları (R²) ise Langmuir izotermiinde 0.9519 iken Freundlich izotermiinde 0.7931 olarak elde edilmiştir. 0 ile 1 arasında olması gereken korelasyon katsayılarının iki izoterm içinde uygun olduğu gözlenmiştir. Ancak Langmuir izoterminin 1'e daha yakın olması sebebi ile Langmuir'in p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum Langmuir izotermiinde Membranın maksimum bağlayabileceği adsorbant miktarını temsil eden q_{max} değeri ile de ilişkilendirilmiştir. Gerçekte p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın 7500 ppm Cr₂(SO₄) konsantrasyonunda 885.14 mg/g boya adsorbe ettiği veriler arasında iken Langmuir izoterm modelinde membranın maksimum 1428.57 mg/g boya bağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Bkz. Çizelge 4.8.). Uygun et al., (2013a) p(HEMA-GMA)-IDA polimeri ile üreaz adsorpsiyonu üzerine yaptıkları

çalışmada Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membrana benzer şekilde elde edilmiş olup polimerin Langmuir izoterm modeline yakın olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca Langmuir izoterm modelinin bu sonuçlarından membranın gerçek ortamda doyuma ulaşmadığı ve daha fazla boyarmadde bağlayabileceği elde edilen bulgular arasındadır.

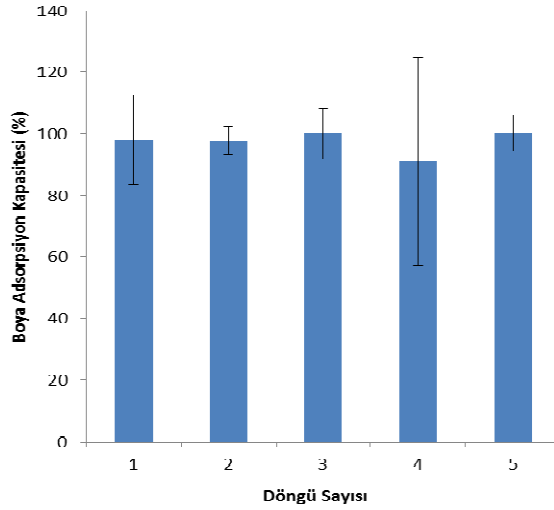
4.9. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirliği ile İlgili Bulgular

Çizelge 4.9. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın adsorpsiyon deorsorpsiyon döngüsü verilmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı tarafından adsorbe edilmiş Acid Black 210 boyarmaddesinin desorpsiyon işleminde (1:3 v/v) etanol ve su karışımı kullanılmıştır (Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.).

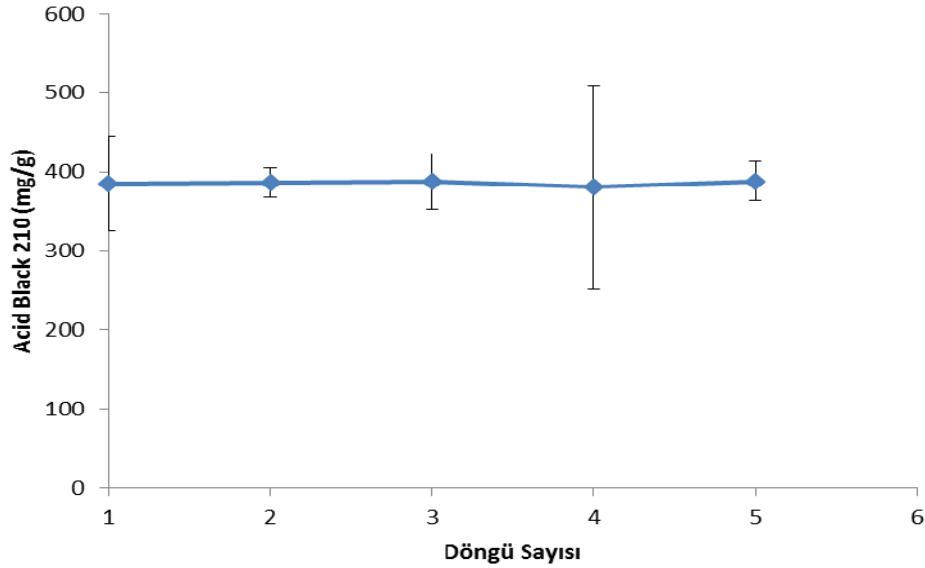
Çizelge 4.9. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyon Döngüsü Değerleri.

Döngü Sayısı	P(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)- Acid Black 210 Desorpsiyonu Q(mg/g)	P(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)- Acid Black 210 Desorpsiyonu Q(%)
1	385.27	97.91
2	385.93	97.83
3	388.19	100.04
4	380.82	91.10
5	388.24	100.25

p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın tekrar kullanılabilirliğinde; 5 döngü sonrasında bile adsorpsiyon kapasitesini kaybetmemiş olup 5. döngü sonunda yaklaşık % 92 boya bağlayabilme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre membranın tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olması etkili adsorpsiyonunun yanında maliyeti düşük olmasını da sağlamaktadır. Gomes et al. (2015); nişasta bazlı nano kompozit hidrojel ile metilen blue adsorpsiyonu üzerine çalışmışlar ve boyayı % 60 oranında desorbe ettikleri sonucuna ulaşmışlar iken p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membran sisteminden yaklaşık % 90 oranında Acid Black 210 boyarmaddesi desorbe edilmiştir. Bu sonuçlara göre membranın yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yanında desorpsiyon işleminin de başarılı olarak gerçekleştirildiği elde edilen bulgular arasında yer almıştır.



Şekil 4.17. Hidrojel Membranın Tekrar Kullanılabilirliği.

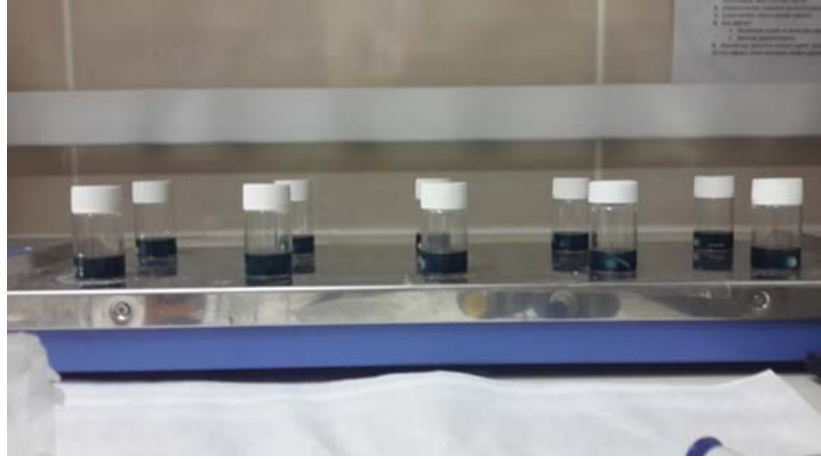


Şekil 4.18. Hidrojel Membranın Acid Black 210 Desorpsiyon Döngüsü.

4.10. Hidrojel Membranın Tabaklama Atıksuyundan Cr(III) İyonlarını Şelatlaması ile İlgili Bulgular

Pikle derilerin geleneksel krom tabaklama yöntemi ile tabaklanmasından (Bkz. Çizelge 3.4.) sonra desarj edilen atıksular kaba filtre kağıdından geçirildikten sonra 10 adet 6 mL’lik şişelerde 120 dk p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel membranları ile muamele edilmiştir (Şekil 4.19.). Süre sonunda atıksular 10 kat seyreltilmiş ve UV visible spektrofotometresinde 601 nm okumaları yapılmıştır. Çizelge 4.10’da krom tabaklama desarj suları sonrası sonuçlar verilmiştir. Tablodaki sonuçlara göre gerçek atıksuyundan Cr(III) iyonları şelatlaması p(HEMA-GMA)-IDA ile yapıldığında hidrojel membranın ortamdan

bağladığı krom miktarı azalmaktadır. Krom çözeltileri ile yapılan konsantrasyon çalışmalarında gram mebran başına 361.21 mg/g Cr(III) iyonu adsorbe edilir (Bkz. Çizelge 4.2.) iken krom tabaklama desarj suları ile yapılan çalışmalarda yaklaşık 507.023 mg/g krom şelatlanmıştır.



Şekil 4.19. Hidrojel Membranların Krom Tabaklama Atıksuları ile Muamele Edilmesi.

Çizelge 4.10. Tabaklama Atıksuyundan Hidrojel Membranın Cr(III) İyonlarını Şelatlama

Değerleri.

Atıksu Örnek	p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) Q (mg/g)
1	574.970±41
2	429.379±56
3	602.250±73
4	533.348±18
5	619.090±23
6	495.195±66
7	418.954±37
8	440.451±39
9	558.125±55
10	398.466±14
Genel Ortalama	507.023±42

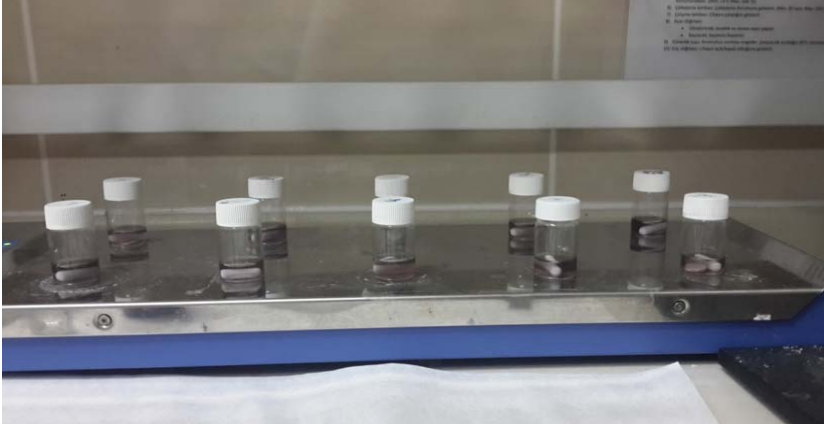
Bu artış pikle banyosunda yer alan 8 °Bé tuz konsantrasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Ortamda yer alan tuz iyonları membranın adsorpsiyonunu tetiklemiştir. Benzer bir çalışmada Mahmoud et al. (2014) ortamdaki tuz iyonlarının hidrojellerin şişme kabiliyetini ve dolayısıyla adsorpsiyonu tetiklediğine değinmiştir.

4.11. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundan Acid Black 210 Adsorpsiyonu ile İlgili Bulgular

Pikle deriler krom tabaklamadan sonra işlenti reçetesine göre (Bkz. Çizelge 3.4.) devam edilmiş ve boyama prosesinde ortaya çıkan desarj suları 10 adet p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlar ile 120 dakika 6mL adsorpsiyon ortamında muamele edilmiştir (Şekil 4.20.).

Çizelge 4.11. Boyama Atıksuyundan Hidrojel Membranın Acid Black 210 Adsorpsiyon Değerleri.

Atıksu Örnek	P(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)-Acid Black 210 Q (mg/g)
1	1.055±0.31
2	0.845±0.15
3	1.872±1.75
4	1.437±1.89
5	0.757±0.11
6	1.244±1.45
7	1.429±0.98
8	1.303±0.73
9	1.252±1.33
10	1.020±0.77
Genel Ortalama	1.222±0.947



Şekil 4.20. Hidrojel Membranların Boyama Atıksuları ile Muamele Edilmesi.

Süre sonunda boyama atıksuları 5 kat seyreltilmiş ve UV visible spektrofotometresinde 435 nm’de adsorpsiyon ölçümleri yapılmış. Adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.11.’de verilmiştir. Acid Black 210 boyarmaddesi ile yapılan konsantrasyon çalışmalarında 10000 ppm’de 885.0 mg/g boyarmadde bağlamıştır

(Bkz. Çizelge 4.7.). Boyama atıksularının sonuçları incelendiğinde ise ortalama boya adsorbsiyonunun 1.222 mg/g değerinde düşük olmasının sebebi boyama prosesi sonucunda desarj olan atıksuyun yaklaşık 250 ppm civarlarında boyarmadde içermesinden kaynaklanmaktadır.

4.12. Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyonu ile İlgili Bulgular

Boyama atıksuyundan p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı ile adsorbe edilmiş Acid Black 210 boyarmaddesinin desorpsiyon işleminde etanol su (1:3 v/v) karışımından yararlanılmıştır. Desorpsiyon işlemi sonunda genel olarak % 84.499 boyanın desorbe edildiği gözlenmiştir. Atıksu desarjından adsorbe edilen boyanın desorpsiyon işleminde, sulu çözeltilerdeki sonuca göre az bir düşüş meydana geldiği gözlenmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 Hidrojel Membranın Boyama Atıksuyundaki Desorpsiyon Değerleri.

Atıksu	P(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III)-Acid Black 210 Q(mg/g)	Desorpsiyon (%)
1	0.988±0.021	93.645
2	0.816±0.014	96.565
3	1.508±0.010	80.522
4	1.335±0.060	92.883
5	0.663±0.020	87.541
6	0.915±0.033	73.538
7	1.030±0.015	72.025
8	1.096±0.043	84.077
9	0.858±0.055	68.551
10	0.976±0.017	95.636
Genel Ortalama	1.018±0.028	84.499

4.13. Atıksu Analizleri ile İlgili Bulgular

Krom tabaklama ve boyama atıksu analizleri Çizelge 4.13.'de verilmiştir. Atıksu analizlerinde pH, iletkenlik, tuzluluk, toplam çözünmüş katı madde miktarı, toplam katı madde miktarı, toplam azot, potasyum, toplam krom, KOİ ve BOİ₅ parametreleri incelenmiştir. Atıksu sonuçları incelendiğinde p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran uygulama sonrası atıksu analiz parametrelerin iyileştirildiği gözlenmiştir

Çizelge 4.13. Krom Tabaklama ve Boyama Atıksu Parametreleri.

Atıksu Parametreleri	Krom Tabaklama Prosesi		Boyama Prosesi	
	Atıksu Desarjı	Şelatlama Sonrası	Atıksu Desarjı	Adsorpsiyon Sonrası
pH	3.81±0.32	3.82±0.54	3.48±0.21	3.48±0.47
İletkenlik (µS/cm)	69300±345	68100±236	23100±38.5	20800 ±40.7
Tuzluluk (%)	47.2±2.3	44.3±2.4	14.1±2.5	12.5±3.5
TÇKM (mg/L)	97200±476	46100±589	30200±394	20800±791
TKM (mg/L)	3689±67	2556±28	688±13	556±27
BOİ ₅ (mg/L)	2200±51	900±69	1000±29	1000±10
KOİ (mg/L)	4000±102	1840±203	2400±178	2240±143
Toplam Azot (mg/L)	-	-	274.4±16	238±20
Potasyum (mg/L)	-	-	125±11	114±9
Toplam Krom (mg/L)	2708±320	1980±129	-	-

Vlyssides ve Israilides (1997); yaptıkları çalışmada tabakhane atıksularının parametralerinde; BOİ₅ 210-4300 mg/L, KOİ 180-27.000 mg/L, TKM 925-36000 mg/L, pH 1-3, Toplam Kjeihdal Azotu 90-630 mg/L arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Rao et al. (2003); Kanagaraj et al. (2008) ve Gutterres et al. (2015) krom tabaklama atıksu desarjının toplam krom içeriğinin 2000-5000 mg/L arasında olduğuna değinmişlerdir. p(HEMA-GMA)-IDA Hidrojel Membran Çalışmasında kullanılan atıksu örnekleri benzer sonuçlar ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

EL-Tayieb (2013); ca-alginat hidrojel partikülleri ile yaptığı çalışmasında; tabakhane atıksu parametrelerinin uygulama sonrası; KOİ değerinin % 64.3, BOİ değerinin %61.1, toplam azotun %78.6, TÇKM değerinin %44.6, iletkenliğin %44.7, tuzluluk oranının %39.9 ve toplam kromun % 43.5 düştüğünü ifade etmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran uygulamasında ise krom tabaklama ve boyama atıksu parametrelerin El-Tayieb'in çalışmasına göre altında olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.14.).

Çizelge 4.14. Krom Tabaklama ve Boyama Atıksu Parametrelerinin % Değişimleri.

Atıksu Parametreleri	Krom Tabaklama Prosesi (%)	Boyama Prosesi (%)
İletkenlik	1.73	9.95
Tuzluluk	6.14	11.34
TÇKM	52.5	31.12
TKM	30.7	19.1
BOİ ₅	59.1	0
KOİ	54	6.66
Totlam Azot	-	13.2
Toplam Krom	26.8	-

Aslan (2014); kitosan format atıksuyu ile krom ile tabaklanmış derilerin boyama özelliklerini iyileştirmeyi hedef aldığı çalışmada boyama atıksunun KOİ ölçümlerini uygulama öncesi 3340.21 iken uygulama sonrası 1268.54 olduğunu saptamıştır.

Vlyssides and Israilides (1997); tabakhane atıksularını 3 saat elektroliz ile iyileştirdikleri çalışmalarda BOİ₅ değerini 1720 mg/L 590 mg/L'ye (%65) ve KOİ değerini 8540 mg/L'den 1370 mg/L'ye (%84) düşürmüştür. p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın krom tabaklama atıksuyu ile iyileştirilmesinde ise KOİ değerinin 4000 mg/L'den 1840 mg/L'ye (%54) ve BOİ₅ değerinin 2200 mg/L'den 900 mg/L'ye (%59.1) iyileştirildiği gözlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deri endüstrisinin gelişen bir sanayi kolu olması ve buna bağlı olarak Türkiye ekonomisine katkısının her geçen gün biraz daha artması gibi önemli avantajlara sahip olmasının yanında; çevreyi kirleten endüstri dallarından biri olarak görülmektedir. Deri üretimi sırasında aşırı miktarda su kullanımı ve bu işlemler sırasında kullanılan çeşitli kimyasal maddeler atıksuların yükünü arttırmaktadır. Krom tabaklama prosesinde kullanılan % 8 oranında % 33'lük Bazik Krom Sülfat bileşiği deride yarattığı özellikler sebebiyle vazgeçilmez iken her işlenti sonunda derinin bağlayamadığı arta kalan Cr(III) iyonlarında atıksuların vazgeçilmezi olmuştur. Günümüzde deri işlentisinin neredeyse tamamı su ile gerçekleştiği düşünüldüğünde tonlarca krom ağır metali içerikli sular deşarj olarak çevreye bırakılmaktadır ve bu atıksularda günümüzde çok çeşitli işlemler ile giderilmeye çalışılmaktadır. Ayrıca deri işlentisinin diğer prosesleride benzer şekilde içerisinde birçok kimyasalı barındırmaktadır ve boyama prosesi de onlardan birisidir. Deri işlentisinin boyama aşamasında çevreye bırakılan boyarmaddeler sadece atıksu kirliliğini değil görüntü kirliliğine de sebebiyet vermektedir ve günümüzde boyarmadde içerikli atıksularda dekolorizasyon işlemleri ile giderilmeye çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında deri işlentisi sonunda atıksulara bırakılan iki kirletici olan Cr(III) ağır metali ve Acid Black 210 boyarmaddesi p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranı ile uzaklaştırılması üzerinde durulmuştur. Uzaklaştırılması sırasında atıksudaki Cr(III) iyonları ligand olarak değerlendirilmiş ve boyama prosesinde Acid Black 210 boyarmaddesinin hidrojel membran adsorpsiyonu ile giderilmesi için kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamında sentezlenen p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranların karakterizasyonu ve adsorpsiyon optimizasyonu yapılmış ardından hidrojel membranlar gerçek tabaklama ve boyama atıksuları ile muamele edilmiştir.

p(HEMA-GMA) hidrojel membranları UV polimerizasyon ile sentezlenmiş ve ardından iminodiasetikasit (IDA) ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonunda p(HEMA-GMA) hidrojel membrana ninhidrin deneyinde 570 nm'de 1125.7 mg/g (8,46 mmole/g) IDA bağlandığı saptanmıştır. Modifikasyon GMA'nın epoksi grupları ile IDA'nın metilen grupları üzerinden gerçekleşmiştir. IDA ile modifikasyon; bu hidrojel membran yapısının Cr(III) iyonları ile stabil bağlar meydana getirmesi için kullanılmıştır. Modifikasyondan sonra Cr(III) iyonları; IDA'nın karboksil grupları üzerinden p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel

membrana şelatlanmıştır ve yapı artık p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) şeklini almıştır.

Cr(III) iyonlarının p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membrana dahil edilmesinden sonra yapılan şelatlama optimizasyonu çalışmalarında Cr(III) iyonlarının membrana 120 dk sürede ve pH 4’de maksimum bağlanma gerçekleştirdiği saptanmıştır. Yaklaşık 8000 ppm’lik Cr(III) iyonu içeren sulu çözeltilerde 361.21 mg/g (6.95 mmol/g) Cr(III) iyonu hidrojel membrana bağlandığı gözlenmiştir.

Hidrojel membrann karakterizasyonu çalışmalarında ATR+FT-IR ile membrana dahil edilen yapılar tahlil edilmiş ve membranin hedeflenen ligandları bağladığı gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) kurutulmuş p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın enine kesitinin morfolojik yapıları 1mm, 200 µm ve 50 µm boyutlarında incelenmiş ve hidrojel membranın literatürde daha önce mevcut olmayan küresel kümeleşme ile polimerizasyon meydana getirdiği görülmüştür. Şişme testine p(HEMA) membranın % 245 oranında su tutma yeteneği olur iken yapı büyüdükçe p(HEMA-GMA), p(HEMA-GMA)-IDA ve p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranlarının % 50 civarlarında şişme yeteneğinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan elemental analiz ölçümlerinde p(HEMA-GMA)-IDA membranın yapısına Cr(III) iyonlarının % 0.33 oranında kimyasal olarak dahil edildiği bulgular arasında yer almıştır.

Karakterizasyon çalışmalarının ardından p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranının Acid Black 210 boyarmaddesi ile optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. pH 4’de Acid Black 210 boyarmaddesini p(HEMA) hidrojel membran 3.38 mg/g adsorbe ederken; p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı 48.49 mg/g boya adsorbe etmiştir. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın adsorpsiyon kapasitesi 10000 ppm’lerde doyma noktasına ulaşmaktadır ve 885.14 mg/g maksimum Acid Black 210 boyarmaddesi adsorbe etmiştir. Modifiye olmamış p(HEMA) hidrojel membrana göre p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranı 6 kat daha fazla boya adsorbe etme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarının ardından Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın 7500 ppm $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonunda 885.14 mg/g boya adsorbe ettiği veriler

arasında iken Langmuir izoterm modelinde membranın maksimum 1428.57 mg/g boya bağlayabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Langmuir izoterm modelinin bu sonuçlarından membranın gerçekte ortamda doyuma ulaşmadığı ve daha fazla boyarmadde bağlayabileceği de elde edilen bulgular arasındadır.

Hidrojel membranın tekrar kullanılabilirlik ve desorpsiyon işlemlerinde, membran 5 döngü sonrasında bile adsorpsiyon kapasitesini kaybetmemiş olup 5. döngü sonunda yaklaşık %92 boya bağlayabilme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Sonuçlardan membranın tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olması; etkili adsorpsiyonunun yanında maliyeti düşük olduğunu da göstermiştir.

Gerçek krom tabaklama ve boyama atıksularının deşarjlarının kullanılarak yapıldığı adsorpsiyon işlemlerinde de p(HEMA-GMA)-IDA-Cr(III) hidrojel membranın atıksulardan bu kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Ancak krom tabaklamada kullanılan tuz sebebiyle Cr(III) iyonlarını şelatlama kapasitesinde düşüş meydana geldiği saptanmıştır. Atıksu analizlerinde ise p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membranın kirlilik parametrelerini azalttığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; tüm bulgulara göre p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran sistemi, bu tez çalışmasında etkin bir adsorpsiyon methodu olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu membran sisteminin üretim prosesinin ucuz olması ve tekrar tekrar kullanılabilir özellikte olması, kolay uygulanabilir ve hazırlanabilir olması, geniş yüzey alanı ve yüksek oranda adsorpsiyon kapasitesi ve geri kazanım imkanı ile maliyetleri düşürmesi gibi avantajlara sahip olması sistemi bir adım öne çıkarmaktadır ve bu sebeple diğer yöntemlerle kıyaslandığında gelecekte hidrojel membran sistemlerinin atıksu arıtma sistemlerine dahil edilebileceği kanıtlanmıştır.

Bunun yanı sıra milli servet olan krom ağır metalinin her yıl atıksu arıtma tesislerinde geri kazanımı yapılmadan çamur haline getirilip bertaraf edilmesinin ülke ekonomisine yük olduğu düşünülür iken atıksulardaki Cr(III) ağır metalinin geri kazanımı ve sentezlenen p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran sistemi sistemlerinde şelatlayıcı ligand olarak değerlendirilmesi mümkün olmaktadır. Cr(III) ligandının yapıya şelatlandırılmasından sonra yine bir kirlletici olan atıksulardaki asit boyanın (Acid Black 210), Cr(III) üzerinden membran sistemine adsorpsiyonu dolayısıyla ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Böylece tek

bir membran sistemiyle hem tabaklama prosesindeki Cr(III) hem de boyama prosesindeki asit boya uzaklaştırılması mümkün olmaktadır.

Gelecekte p(HEMA-GMA)-IDA hidrojel membran sistemi; çevrede “kirletici” olarak nitelendirilebilecek, boyarmaddeleri, ağır metal iyonlarının, bazı endüstriyel atıksularda bulunabilecek toksik türlerin ve deterjanlar gibi organik moleküllerin, yüzeye soğurma yöntemi ile sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirler. Bu konunun devamı niteğinde olan diğer çalışmalarda; diğer ağır metallerin veya reaktif, bazik, direct gibi diğer boyarmaddelerin adsorpsiyon özellikleri araştırılabilir; ortamda tek bir iyon yerine karışımlarda yani rekabetçi ortamlarda hidrojel membranın adsorpsiyon kapasitesi ve özellikleri yapılacak çalışmalar arasında yer alabilir. Ayrıca finansal desteklerin sağlanabilmesi durumunda; küçük sistemlerden büyük arıtma sistemlerine geçilerek uygun membran sentez ortamları yaratılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdulla, H.M., Kamal, E.M., Mohamed, A.H. and El-Bassuony, A.D.,** 2010, Chromium Removal From Tannery Wastewater Using Chemical and Biological Techniques Aiming Zero Discharge of Pollution, Proceeding of Fifth Scientific Environmental Conference, Zagazig Uni., 171 - 183 pp.
- Abou El-Fadl, F.I. and Abd El-Mohdy, H.L.,** 2015, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by radiation-induced chitosan/(acrylamidoglycolic acid-co-acrylic acid) magnetic nanopolymer, Polymer Engineering & Science, 55(6):1441-1449pp.
- Ahlstrom, L.H., Sparr Eskilsson C. and Bjorklund E.,** 2005, Determination of banned azo-dyes in consumer goods, Trends in Analytical Chemistry, 24:49-56pp.
- Akçakaya, İ.,** 2005, İyonik poli(N,N dimetilakrilamid-ko-akrilamid) hidrojellerinin sentezi ve şişme davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-5:13-17pp.
- Akduman, B., Uygun, M., Uygun, D.A., Akgöl, S. And Denizli, A.,** 2013, Purification of yeast alcohol dehydrogenase by using immobilized metal affinity cryogels, Materials Science and Engineering C, 33: 4842-4848pp.
- Al-Degsa, Y., Khraisheh, M.A.M., Allenc, S.J. Ahmadi, M.N. and Walker, G.M.,** 2007, Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolite systems, Chemical Engineering Journal 128:163-167pp.
- Altıntaş, E.B., Uzun, L. And Denizli, A.,** 2007, Synthesis and characterization of monosize magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads. China. Part 5, 174-179pp.
- Am Ende, M.T., Hariharan, D. And Peppas, N.A.,** 1995, Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels, Reactive Polymer, 25:127-137pp.
- Anirudhan, T.S., Manohar, D.M. and Noeline, B.F.,** 2005, Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase, Department of Chemistry, University of Kerala, Kariavattom, Trivandrum-695 581, India.
- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S. and Raj, D.S.S.,** 2005, Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- review. Reviews in Environmental Science and Bio Technology, 4: 245-273.
- Antic, K.M., Babic, M.M. Vukovic, J.J.J. Vasiljevic-Radovic, D.G. Onjia, A.E., Filipovic, J.M. and Tomic, S.L.,** 2015, Preparation and characterization of novel P(HEA/IA) hydrogels for Cd²⁺ ion removal from aqueous solution, Applied Surface Science, 338:178-189pp.
- Ardalı, Y.,** 1990, Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorbsiyonla Uzaklaştırılması, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s.
- Arslan, A., Taylan and S., Yüksel, O.,** 2007, Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Zirai Atıklarla Adsorpsiyonu, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi. Ekim, İzmir.
- Asad, S., Amoozegar, M.A., Pourbabaee, A.A., Sarbolouki, M.N., and Dastgheib, S.M.M.,** 2007, Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria, Bioresource Technology 98,2082–2088
- Aslan, A.,** 2014, Improved Dyeing Properties of Chrome-Tanned Leathers and Parameters of the Waste Water Using Chitosan Formate, Ekoloji 23, 91:75-82pp.
- Ashraf, C.M., Ahmad, S. and Malik, M.T.,** 1997, Supported liquid membrane technique applicability for removal of chromium from tannery wastes. Waste Managment, 17:211-8pp.
- Ates, E., Orhon, D. and Tunay, O.,** 1997, Characterization of tannery wastewaters for pretreatmentselected case studies, Water Science and Technology, 36:217-23pp.
- Auliak, F.,** 2010, Çöktürme Yönteminin kullanıldığı boya atıksu arıtma sisteminin kendinden ayarlamalı PID kontrol ile ph kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, ANKARA Üniversitesi FEN Bilimleri Enstitüsü, 68s.
- Ayoub, G.M., Hamzeh, A. and Semerjian, L.,** 2011, Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption, Desalination, 273:359-65pp.
- Bahram, M., Asadi, S. and Karimnezhad, G.,** 2015, Synthesized poly styrene-alt-maleic acid hydrogel for removal of azo dyes, methylene blue and methyl

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

orange, from aqueous media, Journal of The Iranian Chemical Society, 12(4):639-645pp.

Bai, Y.X., Li, Y.F. and Wang, M.T., 2006, Study on synthesis of a hydrophilic bead carrier containing epoxy groups and its properties for glucoamylase immobilization, Enzyme and Microbial Technology, 39:540-547pp.

Basan, S., 2001, Polimer kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas 60-128pp.

Bayraktar, İ, 2013, Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 127s.

Bayramoğlu, G., Yalçın, E. and Arıca, M.Y., 2005, Characterization of polyethylenimine grafted and Cibacron Blue F3GA immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate-co-glycidylmethacrylate) membranes and application to bilirubin removal from human serum, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 264:195–202pp.

Bayramoğlu, G., Altıntaş, B. and Arıca, M.Y., 2009, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, Chemical Engineering Journal 152:339.

Bayramoğlu, G., Bitirim, V., Tunalı, Y., Arıca, M.Y. and Akcalı, K.C., 2013, Poly (hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) films modified with different functional groups: In vitro interactions with platelets and rat stem cells, Materials Science and Engineering C, 33:801–810pp.

Bereli, N., Sener, G., Altıntaş, E.B., Yavuz, H. and Denizli, A., 2010, Poly (glycidyl methacrylate) beads embedded cryogels for pseudo-specific affinity depletion of albumin and immunoglobulin G, Materials Science and Engineering C, 30:323-329pp.

Black, M., Canova, M., Rydin, S., Scalet, B.M., Roudier, S. and Sancho, L.D, 2003, Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). 246 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bhide, J.V., Dhakephalkar, P.K. and Paknikar, K.M.** 1996. Microbiological process for the removal of Cr(VI) from chromat-bearing cooling tower effluent. *Biotechnology Letters*, 18; 667-672.
- Bratby, J.,** 2006, Coagulation and Flocculation in Water and wastewater Treatment. IWA Publishing, London, Seattle.
- Brazel, C.S.,** 1999, Peppas, N.A., Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers, *Polymer*, 40: 3383-3398pp.
- Bozkan, H.,** 2012, Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 56s.
- Campel, I.M.,** 1994, Introduction to Synthetic Polymers. Oxford University Press, Inc., New York, USA.
- Can, H.K., Kirci, B., Kavlak, S. and Guner, A.,** 2003, Removal of some textile dyes from aqueous solutions by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(N-vinyl-2 pyrrolidone)/K₂S₂O₈ hydrogels. *Radiation Physics and Chemistry*, 68: 811p.
- Cassano, A., Drioli, E. and Molinari, R.,** 1997, Recovery and reuse of chemicals in unhairing,degreasing and chromium tanning processes by membranes, *Desalination*, 113:251-61pp.
- Cassano, A., Molinari, R.A. and Drioli, E.,** 1999, Saving of water and chemicals in tanning industry by membrane process, *Science and Technology*, 40(4-59): 443-50pp.
- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M. and Orioli, E.,** 2001, Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process, *Journal of Membrane Science*, 181:111-8pp.
- Carucci, A., Chiavola, A., Majone, M. and Rolle,E.,** 1999, Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor., *Water Science and Technology*, 40(1):253-9pp.
- Cervantes, C., Garcia, J., Devars, S., Corona, F., Tavera, H., Guzman, J. and Sanchez, R.** 2001. Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology*, 25; 335-347.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, C.-Y. and Chen, C.-Y.**, 2005, Formation of silver nanoparticles on a chelating copolymer film containing iminodiacetic acid, *Thin Solid Films*, 484:68-72pp.
- Choi, J.W., Song, H.K., Lee, W. Koo, K.K., Han, C. and Na, B.K.i**, 2004, Reduction of COD and Colour of Acid and Reactive Dye stuff Wastewater Using Ozone. *Korean Journal Chemical Engineering*, 21(2):398-403pp.
- Cortese, B. and Drioli, E.**, 1982, Ultrafiltration processes for pollution control and chemical reuse in the tanning industry, *Desalination*, 34:131–139pp.
- Cot, J., Marshal, A., Manbch, A., Celma, P., Fernandez-Hervas, F. and Cotgores,J.**, 2008, Transformation Plant for Chromium Waste in Chemical Products for the Leather Industry, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103(3):103-113pp.
- Covington, A.D.**, 2011, *Tanning Chemistry : The Science of Leather*, Royal Society of Chemistry, UK.
- Çakmak, M.E.**, Adsorpsiyon Teorisi. www.odevarsivi.com (Erisim Tarihi: 13.06.2007)
- Çelik, D.**, 2004, Kollagen ve Polimer Bazlı Biyomateryal Eldesi ve Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Teknolojisi Bölümü, 91s.
- Çetinkaya, F. and Çetinkaya, Y.**, 2010, Derinin Tabaklanması İşleminde Maskeleme Maddeleri Kullanımının Krom Alımı Üzerine Etkisinin Araştırılması *Hayvansal Üretim* 51(1): 40-47pp.
- Dadhaniya, P.V., Patel, M.P. and Patel, R.G.**, 2007, Removal of anionic dyes from aqueous solution using poly [N-vinyl pyrrolidone/2-(methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride] superswelling hydrogels, *Polymer Bulletin*, 58:359-369p.
- Dalaran, M, Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. and Özgümüş, S.**, 2009, Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly(DMAEMA–AMPS–HEMA) terpolymer/MMT nanocomposite hydrogels, *polymer bulletin*, 63:159–171pp.
- De Gisi, S., Galasso, M. and De Feo, G.**, 2009, Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- process and reverse osmosis with a plane membrane, Desalination, 249:337-42pp.
- Demirkol, N.,** 2006, Kitosan-Poliakrilamid-Polisitrakonik Asit İçeren Yarı-Ipn Tipi Hidrojellerin Şişme Özellikleri Ve Lipaz Salım Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 93s.
- Dhanapal, V. and Subramanian, K.,** 2015, Modified chitosan for the collection of reactive blue 4, arsenic and mercury from aqueous media, Carbohydrate Polymers, 117:123-132pp.
- Dinçyürek, Ö.,** 2006, Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 95s.
- Dogrue, S., Genceli, E.A., Babuna, F.G. and Orhon, D.,** 2006, An investigation on the optimal location of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 81:1877–85pp.
- Duman, O., Tunc, S. and Polat, T.G.,** 2015, Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbant, Microporous and Mesoporous Materials, 210:176-184pp.
- Duran, S., Şolpan, D. and Güven, O.,** 1999, Synthesis and characterization of acrylamide–acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atom, 151(1-4):196-199pp.
- Dursun, Ş., Özdemir, C. and Güçlü, D.,** 2002, Deri Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(2), 451-456.
- Elangovan, R., Philip, L. and Chandraraj, K.,** 2008, Biosorption of chromium species by aquatic weeds: kinetics and mechanism studies, Journal of Hazardous Materials, 152:100-112pp.
- EL-Tayieb, .M.M., El- Shafei, M. and Mahmoud, M.S.,** 2013, The Role of Alginate as Polymeric Material in Treatment of Tannery Wastewater, International Journal of Science and Technology, 2(2):218-224pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ende, M.T. and, Peppas, N.A.,** 1997, Transport of ionizable drugs and proteins in crosslinked poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels 2. diffusion and release studies, *Journal of Controlled Release*, 48: 47-56pp.
- English, A.E., Tanaka, T. and Edelman, E.R.,** 1998, Polimer and solution ion shielding in polyampholytic hydrogels, *Polymer*, 39:5893-5897pp.
- Eren, H.A., ve Anış, P.,** 2006, Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11 (1), 83-91.
- Erkut, E.,** 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 139.
- ESS Method 340.2,** 1993, Toplam Askıda Katı Madde Miktarı.
- Esther F., Tibor, C. and Gyula, O.,** 2004, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30:953-971pp.
- Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M. and Pizzichini, M.,** 1996, Chromium (III) salts recovery process from tannery wastewaters, *Desalination*, 208:183-91pp.
- Farabegoli, G., Carucci, A., Majone, M. and Rolle, E.,** 2004, Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium, *Journal of Environmental Management*, 71:345-9pp.
- Fathima, A., Aravindhan, R., Rao, J.R. and Nair, B.U.,** 2015, Biomass of *Termitomyces clypeatus* for chromium(III) removal from chrome tanning wastewater, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(2):541-547pp.
- Felder, R.M. and Rousseau, R.W.,** 2000, *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., Wiley, Newyork, p.275-278.
- Foletto, E.L., Battiston, S., Mazutti, M.A and Jahn, S.L,** 2013, Adsorption of A Leather Dye on Mesoporous Struvite Obtained from Swine Wastewater, *Chemical Engineering Communications*, 200(8):1027-1038pp.
- Freundlich, H.M.F.,** 1906, Über die adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57:385-470pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gao, B.Y., Yue, Q. and Wang, B.**, 2004, Coagulation efficiency and residual aluminum content of ployaluminum silicate chloride in water treatment, *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 32:125-30pp.
- Genç, Ö., Soysal, L., Bayramoglu, G., Arica, M.Y. and Bekta, S.**, 2003, Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal remova, *Journal of Hazardous Materials*, B97:111–125pp.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B.**, 2003, A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8:501-51pp.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B.**, 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research*, 8:553-97pp.
- Gomes, R.F., Azevedo, A.C.N., Pereira, A.G.B., E.C., Muniz, Fajard, A.R. and Rodrigues, F.H.A.**, 2015, Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 454:200–209pp.
- Gönülol, A.**, 2001, Deri Sanayi Katı Atıklarının Hayvan Beslemede Kullanılabilirliği Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 40s.
- Gören, S.**, 2013, Boyarmadde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, TÜBİTAK KAMAG Projesi 109G083, 276s.
- Gregg, J. and Sing, K.S.W.**, 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York.
- Gregory, J. and Dhond, R.V.**, 1972, Wastewater treatment by ion exchange, *Water Research*, 6(6):681-684pp.
- Gupta, S. and Babu, B.V.**, 2009, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbant: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chemical Engineering Journal*, 150:352-65pp.
- Gupta, V.K., Tyagi, I., Agarwal, S., Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Yari, M. and Yousefi-nejat, O.**, 2015, Experimental study of surfaces of hydrogel polymers HEMA, HEMA-EEMA-MA, and PVA as adsorbant for

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

removal of azo dyes from liquid phase, Journal of Molecular Liquids, 206: 129-136pp.

Gupta, V.K., Jain, B., Varshney, S. and Saini, V.K., 2007. Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from Aqueous Solutions Using Adsorption Techniques. Journal of Colloid and Interface Science 307:326-332 pp.

Gutterres, M., Benvenuti, J., Fontoura, J. and Ortiz-Monsalve, S., 2015. Characterization of raw wastewater from tanneries. Journal Society Leather Technology Chemistry (in press).

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.N., Cansaran-duman, D. and Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4):235-253s.

Hoffman, A.S., 2002, Hydrogels for biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 43: 3-12.

Huang, C., and Huang, C.P., 1996, Application of Aspergillus oryze and Rhizopus oryzae for Cu(II) removal, Water Research, 30(9):1985-90pp.

Huincheng, Xie, Chongrong, Li., Jihong, Li and Wang, Li, 2012, Phytoremediation of wastewater containing azo dye by sunflowers and their photosynthetic response, 32(5), 240-243pp.

Huglin, M.B., and Zakaria, M.B., 1986, Swelling properties of copolymeric hydrogels prepared by gamma irradiation” , Journal of Applied Polymer, 31:457-475pp..

İlgin, P., Durak, H. and Gur, A., 2015, A Novel pH-Responsive p(AAm-co-METAC)/MMT Composite Hydrogel: Synthesis, Characterization and Its Absorption Performance on Heavy Metal Ions, Polymer-Plastics Technology And Engineering, 54(6):603-615pp.

IUE, 2008, Technical Guidelines For Environmental Protection Aspects For The World Leather Industry, 27p.

İleri, R. ve Bulur, V., 2002, Deri Endüstrisi Atıksularının Merkezi Sistem ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Sakarya Üniversitesi Fen BilimleriEnstitüsü Dergisi, 6(3):195-208pp.

Kabdasli, I., Tunay, O. and Orhon, D., 1999, Wastewater control and management in a leather tanning district, Water Science and Technology, 40:261-7pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kalburcu, T., Öztürk, N., Tüzmen, N., Akgöl, S. and Denizli, A.,** 2014, Cholesterol removal onto the different hydrophobic nanospheres: a comparison study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:153-159pp.
- Kanagaraj, J., Chandra Babu, N.K. and Mandal, A.B.,** 2008, Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution, *Journal of Cleaner Production*, 16:1807-1813pp.
- Kara, A. and Demirbel, E.,** 2012, Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly(divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads, *Water Air and Soil Pollution*, 223(5): 2387–2403pp.
- Karabay, S.,** 2008, Waste Management in Leather Industry, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Lisans Tezi*. 105.
- Karadağ, E., Saraydın, D. and Güven, O.,** 1995, Behaviors of acrylamide itaconic acid hydrogels in uptake of uranyl ions from aqueous solutions, *Separation Science and Technology*, 30 (20): 3747-3760.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B. and Saraydın, D.,** 2005, Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels, *Materials and Design*, 26(4):265-270pp.
- Karadağ, E., Üzümlü, Ö.B., Saraydın, D. and Güven, O.,** 2006, Swelling Characterization of Gamma-Radiation Induced Crosslinked Acrylamide /Maleic Acid Hydrogels in Urea Solutions. *Materials & Design*, 27:576-584pp.
- Kaşgöz, H.,** 1999, Modifiye Poliakrilamidler ve Uygulamaları, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 94s.
- Kayacan, S.,** 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84s.
- Kayıkçıoğlu, H.H. ve Okur, N.,** 2012, Deri Sanayi Arıtma Çamurunun Kompostlaştırılması Sırasındaki Biyokimyasal Değişiklikler ve Oluşan Kompostun Kalitesi, *Anadolu, A scientific journal of the Aegean Agricultural Research Institute*, 22(2), 59-68pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kertmen, M.**, 2006, Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbant Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65s.
- Kocaer, F.O. and Alkan, U.**, 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7(1):47-55s.
- Koçer, O.**, 2013, Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 53.
- Kundakçı, S.**, 2006, Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Fen Bilimleri Enstitüsü, 114s.
- Langmuir, I.**, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40:1361-1402pp.
- Lasindrang, M., Suwarno, H., Tandjung, S.D. and Kamiso, H.N.**, 2015, Adsorption Pollution Leather Tanning Industry Wastewater by Chitosan Coated Coconut Shell Active Charcoal, Agriculture and Agricultural Science Procedia, 3:241-247pp.
- Li, H., Fan, J.C., Shi, Z.X., Lian, M., Tian, M. and Yin, J.**, 2015, Preparation and characterization of sulfonated graphene-enhanced poly (vinyl alcohol) composite hydrogel and its application as dye absorbent, Polymer, 60: 96-106pp.
- Lin, S.H. and Wum, C.L.**, 1996, Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture, Water Research, 30:715-721
- Lin, C.C. and Metters, A.T.**, 2006, Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. Advanced Drug Delivery Reviews, 58: 1379-1408.
- Lofrano, G., Meric, S., Belgiorno, V. and Napoli, R.M.A.**, 2007a, Fenton's oxidation of various based synthetic tannins (syntans), Desalination 2007a, 211:10-21pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lofrano, G., Meriç, S., Belgiorno, V., Nikolaou, A., and Napoli, R.M.A.,** 2007b, Fenton and photo-Fenton treatment of a synthetic tannin used in leather tannery: a multi approach study, *Water Science and Technology*, 55:53-61pp.
- Lofrano, G., Meriç, S., Inglese, M., Nikolaou, A.D. and Belgiorno, V.,** 2010, Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent, *Desalination and Water Treatment*, 23:1-8pp.
- Lofrano, G., Meriç, S., Zengin, G.E. and Orhon, D.,** 2013, Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review, *Science of the Total Environment*, 461–462:265–281pp.
- Lucic, M., Milosavljevic, N., Radetic, M., Saponjic, Z., Radoicic, M. and Krusic, M.K.,** 2014, The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes, *Separation And Purification Technology*, 122:206-216pp.
- Mahmoud, G.A., Abdel-Aal, S.E., Badway, N.A., Abo Farha, S.A. and Alshafei, E.A.,** 2014, Adiation Synthesis And Characterization Of Starch-Based Hydrogels For Removal Of Acid Dye, *Starch*, 66(3-4), 400–408pp.
- Mao, N., Zhou, L.C., Ye, Z.F., Zheng, W., Peng, L.Q. and Li, Y.F.,** 2013, Preparation of Waterborne Polyurethane Foam with Active Carbon and Its Adsorption for Phenol in Aqueous Solution, *Journal of Environmental Engineering*, 139(8):1070-1079pp.
- Mavros, P., Zouboulis, A.I. and Lazaridis, N.K.,** 1993. Removal Of Metal Ion from wastewater the Case of Nickel, *Environmental Technology*, 14: 83-91.
- Mendoza-Roca, J.A., Galiana-Aleixandre, M.V. Lora-Garcia, J. and Bes-Pia, A.,** 2010, Purification of tannery effluents by ultrafiltration in view of permeate reuse, *Separation and Purification Technology*, 70(3):296-301pp.
- Min, K.S., Yu, J.J., Kim, Y.J. and Yun, Z.,** 2004, Removal of ammonium from tannery wastewater by electrochemical treatment, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, A39:1867-79pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moral, E.**, 2006, Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 49s.
- Munz, G., De Angelis, D., Gori, R., Mori, G., Casarci, M. and Lubello, C.**, 2009, The role of tannins in conventional angogated membrane treatment of tannery wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 164:733-9pp.
- Nakiboğlu, N. and Sevindir, H.C.**, 2006, Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10-2:284-291pp.
- Nasernejad, B., Esslam Zadeh, T., Pour, B.B., Bygi, M.E. and Zamani, A.**, 2005, Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II) adsorption from wastewater by carrot residues, *Process Biochemistry*, 40(3-4): 1319-1322.
- Noll, K.E., Vassilios, . G. and Hou, W.S.**, 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA.
- Olguin, M.T., Lopez-Gonzalez, H. and Serrano-Gomez, J.**, 2013, Hexavalent Chromium Removal From Aqueous Solutions by Fe-Modified Peanut Husk, *Water Air Soil Pollutution*, 224:1654-1663pp.
- Orakdögen, N. and Okay, O.**, 2006, Reentrant conformation transition in poly(N,N-dimethylacrylamide) hydrogels in water-organic solvent mixtures. *Polymer*, 47:561-568pp.
- Orhon, D., Genceli Ates, E. and COKGOR, EU.**, 1999, Characterization and Modelling of Activated Sludge For Tannery Wastewaters, *Water Environment Research*, 71(1): 50-63pp.
- Osada, Y. and Khoklov, A.R.**, 2001, *Polymer Gels and Networks*, Marcel, Dekker Inc., New York.
- Ostroha, J., Pong, M., Lowman, A. and Dan, N.**, 2004, Controlling the collapse /swelling transition in charged hydrogels, *Biomaterials*, 25:4345-4353pp.
- Oymak, İ., Sekman, E., Top, S., Yazıcı, R., Bilgili, M.S., Demir, A. and Varank, G.**, “Kurşunun Zeolite Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi”,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa328.pdf (Erişim Tarihi: 15.07.2015).

Ozmak, M., Gürten, I., Yağmur, E. and Aktaş, Z., 2007, Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanımı, <http://www.ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk9/S%F6zl%FC%20Sunumlar/7.%20%C7evre%20Dostu%20Teknolojiler/7-571.pdf> (Erişim Tarihi: 15.07.2015).

Önal, Ö., 2005, Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğunda Ağır Metal Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 109s.

Önal, Y., Özdemir, Ç.S., Erdoğan, S. and Akmil, C., “Grafit içeren doğal kil ile boya adsorpsiyonu”, 11. Ulusal kimya mühendisleri kongresi, <http://ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk10/koc-pdf/e%20E7evrilmi%FE%20ekli/Tam%20Metinler/Tam%20Metin%20/Yunus%20%D6NAL.pdf> (Erişim Tarihi: 15.07.2015).

Öz, M., 2005, Sıcaklığa duyarlı poli(N-izopropil akrilamid) kopolimerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 93s.

Özdemir, C., Dursun, Ş., Argun, M.E., Karataş, M., Doğan, S., Özcan, R. ve Çiçek, S., 2004, Deri Endüstrisi Atıksularındaki Krom (VI) Arıtımında Alternatif Yöntemler, 1. Ulusal Deri Sempozyumu, 353 – 358s.

Pala, A., 1998, Tekstil Atıksularının İstatistiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Renk Giderim Çalışmaları. İtü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 15-27s.

Pan, G., Kurumada KI and Yamada Y, 2008, Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 39:361-366pp.

Panizza, M. and Cerisola, G., 2004, Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, Environmental Science & Technology, 38:5470-5pp.

Paschoal, F.M., Anderson, M.A. and Zaroni, M.V., 2009, Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry, Journal of Hazardous Materials, 166(1):531–537pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Peppas, N.A. and Mikos, A.G.**, 1986, Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels in medicine and pharmacy*, 1: 1-25pp.
- Peppas, N.A. and Khare, A.R.**, 1993, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 11:1-35pp.
- Peydayesh, M., Isanejad, M., Mohammadi, T. and Jafari, S.M.R.S.**, 2015, Assessment of Urtica as a low-cost adsorbant for methylene blue removal: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chemical Papers*, 69(7):930-937pp.
- Piccin, J.S, Feris L.A, Cooper, M. and Gutterres, M.**, 2013, Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Dat, *American Chemical Society*, 58:873-882pp.
- Pişkin, E.**, 1987, Polimer teknolojisine giriş , İnkılâp Yayınevi, İstanbul, 14-47pp.
- Pokrywiecki Sauer, T., Casaril, L., Bertoldi Oberziner, A.L., Jose, J., Peralta, H. and Muniz Moreira, R.**, 2006, Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—elimination and degradation kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B135:274-9pp.
- Preethi, V., Parama, Kalyani, K.S., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N.N. and Vedaraman, N.**, 2009, Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color, *Journal of Hazardous Materials*, 166:150-4pp.
- Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N. and Szpyrkoicz, L.**, 2001, Electrochemical oxidation of tannery wastewater, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76:1124-31pp.
- Rao, J.R., Chandrababu, N.K., Muralidharan, C., Nair, B.U., Rao, P.G. and Ramasami, T.**, 2003. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. *Journal Clean Production*, 11:591–599pp.
- Roy, P.K., Swami, V., Kumar, D. and Rajagopal, C.**, 2011, Removal of Toxic Metals Using Superabsorbent Polyelectrolytic Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 122(4):2415-2423pp.
- Rubinstein, M. and Colby, R.H.**, 2004, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saçak, M.**, 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M.**, 2005, Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- San, N.O.**, 2007, Ağır Metal Ve Boyar Madde İçeren Atıksuların Rhodotorula Sp. İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, 48s.
- Sandic, Z.P., Zunic, M.J., Maksin, D.D., Milutinovic-Nikolic, A.D., Popovic, A.R., Jovanovic, D.M. and Nastasovic, A.B.**, 2014, Glycidyl methacrylate macroporous copolymer grafted with diethylene triamine as sorbent for Reactive Black 5, 68(6):685-699pp.
- Santosa, S.J., Siswanta, D., Sudiono, S. and Ratna**, 2008, Utarianingrum. Chitin–humic acid hybrid as adsorbant for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment, Applied Surface Science, 254:7846-50pp.
- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S. and Govindwar, S.P.**, 2011, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, Journal Taiwan Institute of Chemical Engineer, 42:138-157pp.
- Saraydın, D., Karadağ, E. and Güven, O.**, 1995, Adsorption of some heavy metal ions in aqueous solutions by acrylamide/maleic acid hydrogels, Separation Science and Technology, 30(17): 3291-3302pp.
- Schrank, S.G., José, H.J., Moreira, R.F.P.M. and Schroder, H.Fr.**, 2005; Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters, Chemosphere, 60:644-55pp.
- Schrank, S.G., Bieling, U., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M. and Schroder, H.Fr.**, 2009, Generation of endocrine disruptor compounds during ozone treatment of tannery wastewater confirmed by biological effect analysis and substance specific analysis, Water Science and Technology, 59:31-8pp
- Slokar, Y.M., and Marechal, A.M.L.**, 1998, Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37:335-356pp.
- SM 4500 H+ B**, 1998, Atıksuda pH Tayini.
- SM 2510 B**, 1998, Atıksuda İletkenlik Tayini.
- SM 2520 B**, 1998, Atıksuda Tuzluluk Tayini.
- SM 2540 C**, 1998, Atıksuda Toplam Çözünmüş Katı Madde Miktarı Tayini.
- SM 5210**, 2001, Atıksuda Biyolojik Oksijen İhtiyacı Tayini.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- SM 3120 B**, 1992, Atıksuda ICP-OES ile Ağır Metal Tayini.
- SM 5220 B**, 1997, Atıksuda Kimyasal Oksijen İhtiyacı Tayini.
- Song, Z., Williams, C.J. and Edyvean, R.G.J.**, 2004, Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, Desalination, 164:249-59pp.
- Sorenson, W.R., Sweeny, F. and Campbell, T.W.**, 2001, Preparative Methods of Polymer Chemistry. John Wiley & Sons Inc., Us.
- Souda, P. and Sreejith, L.**, 2013, Poly (Acrylate -Acrylic acid-co-Maleic acid) hydrogel: A Cost Effective and Efficient Method for Removal of Metal Ions from Water, Separation Science And Technology, 48(18):2795-2803pp.
- Stasinakis, A.S., Mamais, D., Thomaidis, N.S. and Lekkas, T.D.**, 2002, Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge, Water Research, 36:3342-50pp.
- Sun, X.F., Liu, B.C., Jing, Z.X. and Wang, H.H.**, 2015, Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbant, Carbohydrate Polymers, 118:16-23pp.
- Suresh, V., Kanthimathi, M., Thanikaivelan, P., Rao and Unni Nair, B.**, 2001, An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing, Journal of Cleaner Production, 9(6), 483–491pp.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S. and Saravanan, P.**, 2010, Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater, Journal of Hazardous Materials, 180:197-203pp.
- Sutani, K., Kaetsu, I., Uchida, K. and Matsubara, Y.**, 2002, Stimulus responsive drug release from polymer gel.-Controlled release of ionic drug from polyampholyte gel, Radiation Physics and Chemistry, 64:331-336.
- Swami, S.N.**, 2004, Radiation synthesis of polymeric hydrogels for swellingcontrolled drug release studies, Doctor of Philosophy, University of Western Sydney, New South Wales, Australia 120-149pp.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y.**, 1990, Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temal İşlemler ve Süreçler. DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211s

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Şenkal, F., Gürsel, Y., Saraç, A. and Kandaz, M.E.Y.,** 2009, Tekstil boyalarının giderilmesi için yeni polimer ve reaktiflerin geliştirilmesi, Tübitak Projesi, Proje No: 106T406, 2009.
- Şenol, H.,** 2015, Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 67s.
- Thankappan, R., Nguyen, T.V., Srinivasan, S.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Loganathan, P.,** 2025, Removal of leather tanning agent syntan from aqueous solution using Fenton oxidation followed by GAC adsorption, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21:483-488pp.
- Tarım, E.,** 2011, Kitosan ile Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, 79s.
- Tahir, SS. and Naseem, R.,** 2007, Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, Separation and Purification Technology, 53(3), 312-321pp.
- Thompson, A., Nguyen, D. and Nave, F.,** 2013, Characterization of PVA-IDA Hydrogel Crosslinked with 1.25%, 2.5% and 5% Glutaraldehyde, GSTF International Journal of Chemical Sciences, 1(1):1-7pp.
- Torun, M. and Solpan, D.,** 2015, The Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Using Poly(N-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogel Adsorbants: Effects of pH and Composition on Adsorption, Fibers And Polymers, 16(4): 735-743pp.
- Trakulsujaritchok, T., Noiphom, N., Tangtreamjitmun, N. and Saeeng, R.,** 2011, Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption, Journal Material Science, 46:5350–5362pp.
- TS ISO 11261,** 1995, Toplam Kjeldahl Azot Tayini.
- Tunay, O., Kabdasli, I., Orhon, D. and Ates, E.,** 1995, Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey, Water Science and Technology, 32:1-9pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tzoupanos, N.D. and Zouboulis, A.I.,** 2008, Coagulation-Flocculation Processes in Water/Wastewater Treatment: The Application of New Generation of Chemical Reagents, 6th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE'08) Rhodes, Greece, August, 20-22pp.
- Uygun, D.A., Şenay, R.H., Türkcan, C., Akgöl, S. and Denizli, A.,** 2012, Metal-chelating nanopolymers for antibody purification from human plasma, , Applied Biochemistry and Biotechnology, 168:1528-1539pp.
- Uygun, M.,** 2015, Ni(II) Chelated IDA Functionalized Poly(HEMA-GMA) Cryogels for Urease, Affinity Chromatography Adsorption Methods in Molecular Biology, 1286:213-220pp.
- Uygun, M., Akduman, B., Akgöl, S. and Denizli, A.,** 2013a. A new metal-chelated cryogel for reversible immobilization of urease, Applied Biochemistry and Biotechnology, 170:1815-1826pp.
- Uygun, M., Feyzioğlu, E., Özçalışkan, E., Caka, M., Ergen, A., Akgöl, S. and Denizli, A.,** 2013b, New generation ion-imprinted nanocarrier for removal of Cr(VI) from wastewater, Journal of Nanoparticle Research 15:1833-1839pp.
- Uygun, M., Şenay, R.H., Avcıbaşı, N. and Akgöl, S.,** 2014, Poly(HEMA-co-NBMI) monolithic cryogel columns for IgG adsorption., Applied Biochemistry and Biotechnology, 172:1574-1584pp.
- Üzüm, B.Ö.,** 2008, Yeni Akrilamid esaslı anyonik IPN'lerin sentezi, karakterizasyonu ve şişme/soğurum/denetimli salınım potansiyellerinin araştırılması, Doktora Tezi, Aydın: Adnan Menderes Üniversitesi.
- Xu, R., Zhou, G.Y., Tang, Y.H., Chu, L., Liu, C.B., Zeng, Z.B. and Luo, S.L.,** 2015, New double network hydrogel adsorbant: Highly efficient removal of Cd(II) and Mn(II) ions in aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 275:179-188pp.
- Vlyssides, A.G. and Israilides, C.J.,** 1997, Detoxification Of Tannery Waste Liquors with An Electrolysis System, Environmental Pollution, 97(12):147-152pp.
- Van der Bruggen, B., Cornelis, G., Vandecasteele, C. and Devreese, I.,** 2005, Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

wastewater regeneration in the textile industry, *Desalination*, 175:111–119pp.

Wang, J., Song, D., Jia, S. and Shao, Z., 2014, Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/graphene oxide hybrid hydrogels: pH and temperature sensitivities and Cr(VI) adsorption, *Reactive & Functional Polymers*, 81:8–13pp.

Wawrzekiewicz, M., Wigniewska, M., Gun'ko, V.M. and Zarko, V.I., 2015, Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica-alumina oxide, *Powder Technology*, 278:306-315pp.

Weber, W.J. ve Morris, J.C., 1964. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89:31-39pp

Zahrim, A.Y., Tizaoui, C. and Hilal, N., 2009, Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 166:531-537pp.

Zhu, S.Y., Fang, S., Huo, M.X., Yu, Y., Chen, Y., Yang, X., Geng, Z., Wang, Y., Bian, D.J. and Huo, H.L., 2015, A novel conversion of the groundwater treatment sludge to magnetic particles for the adsorption of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 292:173-179pp.

ÖZGEÇMİŞ

Safiye Meriç Gökalp 1985 yılında Manisa’da doğdu. İlkokulu Gazi İlköğretim Okulunda, ortaokulu Şehitler İlköğretim Okulunda, Lise eğitimini ise Manisa Süper Lisesinde okudu. 2009 yılında Ege Üniversitesi Deri Mühendisliği Bölümü’nde Lisans Öğrenimini bölüm ikincisi olarak tamamladı. Aynı yıl Anadolu Üniversitesi AÇÖ Fakültesi Dış Ticaret Ön lisans Programını bitirdi. 2009 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Deri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Yüksek Lisans eğitimini tamaladıktan sonra 2012 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Deri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi devam ederken 2013 yılında İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Deri Teknolojisi Programında öğretim görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.

Safiye Meriç AÇIKEL’in Bilimsel Çalışmaları

A. ISI indeksine kayıtlı dergilerde yayınlanan:

A.1 Şeanyay, R.H., Gökalp, S.M., Türker, E., Feyzioğlu, E., Aslan, A., Akgöl, S., 2015, A New Morphological Approach for Removing Acid Dye from Leather Waste Water: Preparation and Characterization of Metal-Chelated Spherical Particulated Membranes (SPMs), Journal of Environmental Management 151:295-302pp.

B. SCI Expanded kapsamındaki dergilerde yayınlanmış:

B.1 Açikel, S.M., Aslan, A., Oksuz, L., Aktan, T., Effects Of Atmospheric Pressure Plasma Treatments On Various Properties Of Leathers, The Journal of the American Leather Chemists Association, 108(7):266-276pp.

B.2 Aslan, A., Öztarhan, A., Açikel, S.M., Oks, E. And Nikolaev, A.G., Properties of Metal and Metal-Gas Hybrid Ion Implanted Chrome-tanned Leather Surfaces, Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, (basımda).

C. Diğer indexlere kayıtlı / Hakemli dergilerde yayınlanan:

C.1 Gökalp, S.M., Aslan, A., Oksuz, L., 2012, Plazma Teknolojisi ve Kullanım Alanları, Deri Bilim, 6(1), 8-16.

C.2 Gökalp, S.M., Afşar, A., Işık, N.O., 2010, Application of Marbling Art onto the Vegetable and Chrome Tanned Leathers, Journal of Leather Science, 4(2), 2-5.

C.3. Gökalp, S.M., Bayramoğlu, E.E., Çakmak, D., □2012, Tokat Yazmacılık Sanatının Mamul Deri Üzerine Uygulanması, TSE Sdandard Dergisi, 51(600), 98-101.

D. İndekslere kayıtlı / Hakemli konferans kitaplarında yayınlanan:

D.1 Gökalp, S.M., Işık, N.O., Afşar, A., □2010, Applicaiton of Marbling Art onto the Vegatable and Chrome Tanned Leathers□, the International Student Conference on Advanced Science and Technology (ICAST), May 2010, Izmir/TURKEY, 197-198pp (Sözlü Sunum).

D.2 Gökalp, S.M., Aslan, A., Oksuz, L., Aktan, T., 2013, Dyeing Properties of Atmospheric Pressure Plasma Treated Leathers, XXXII. Congress of IULTCS May 29th-31th, Istanbul/TURKEY, 129P.

D.3 Türker, E., Gökalp, S.M., Feyzioğlu, E., Kuru, C.İ., Aslan, a., Akgöl, G., Dye Ligand Nanopolymers for Removal of Cr(III) From Leather Waste Water XXXII. Congress of IULTCS May 29th-31th, Istanbul/TURKEY, 177p.

D.4 Gökalp, S.M., Türker, E., Şenay, R.H., Özçalışkan, E., Aslan, A., Akgöl, S., 2013, Removing of Acid Dye from Leather Waste Water by Cr(III) chelated novel p(HEMA-GMA)-IDA Membrane, XXXII. Congress of IULTCS May 29th-31th, Istanbul/TURKEY, 177p.

D.5 Aktan, T., Güleç, A., Oksuz, L., Gökalp, S.M., Aslan, A., Yasa, I., 2011, Atmospheric Argon Plasma Effects on Microbial Load of Wet-Blue Leathers, the International Conference on Plasma Science ans Symposium on Fusion Engineering (ICOPS/SOFE), Chicago/USA, June 2011, 336-337PP.

D.5 Açikel, S.M., Aslan, A., Çelik, C., 2015, **2015**, Reduction of Yellowing Effect on the Leathers with UV Absorber Benzophenone-4, Proceedings of the XXXIII International Congress of IULTCS -Novo Hamburgo(RS)-Brazil.

D.6 Açikel, S.M., Şenay, R.H., Aslan, A., Akgöl, S., 2015, Reducing of pollution load in Chrome Tanning and Dying Process effluents by p(HEMA-GMA)-IDA Membrane Adsorption System, Proceedings of the XXXIII International Congress of IULTCS 2015 -Novo Hamburgo(RS)-Brazil

D.7 Gökalp, S.M., Aslan, A., Oksüz, L., Yaşa, I., Aktan, T., □2011, Effect of Atmospheric Plasma Application on Microbial Load of Wet-Blue

Leathers□, II International Leather Engineering Congress (IAFLI), Izmir/TURKEY, pp:267-272.

D.8 Açıkel, S.M., Şenay, R.H., Feyzioğlu, E, Aslan, A., Saçmacı, M., Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Akgöl, S., Denizli, A, 2013, Afinite Sistemleri Olarak p(HEMA-MIM) Hidrojel Membranların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu”, 7. Ulusal Afinite Teknikleri Kongresi, P-36, 13-15 Eylül-Ege Üniversitesi, İzmir.

D.9 Açıkel, S.M, Aslan, A., Öztarhan, A., Oks, E Nikolaev, A.G., Modification of Chrome Tanned Leather Surfaces By Metal Ion Implantation Technique, III International Leather Engineering Congress (IAFLI), Izmir/TURKEY 21-22 May, 245.

EKLER

Ek 1 Derilerin işlentişinde kullanılan malzemelere ilişkin prospektüs bilgileri

Ek 1 Derilerin işlentiğinde kullanılan malzemelere ilişkin prospektüs bilgileri

	MALZEME ADI	PH	Aktif Madde%	Görünüm	Özellik
1	OROPON DVP	4 - 6		Toz	Asidik Sama Enzimi (TFL)
2	RİNOLEN 3000 S	2	%50	Sıvı	Yağ Giderici (DETEKS)
3	TAN KROM AB	3	%25	Toz	Krom Tabaklama Maddesi (KROM SAN)