



T.C.

**SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DENİZ KABUĞU, KİTİN VE KİTOSANLA KARŞILAŞTIRMALI
AĞIR METAL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeki Berkay YILDIZ

(201492121185)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

SİVAS

MAYIS 2019

Zeki Berkay YILDIZ'ın hazırladığı ve “**Deniz Kabuğu, Kitin ve Kitosanla Karşılaştırmalı Ağır Metal Adsorpsiyonunun İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşığıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİğİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Yeşim Sağ AÇIKEL Hacettepe Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç Dr. Feridun DEMİR Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Zeki Berkay YILDIZ, 2019

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13.05.2019

Zeki Berkay YILDIZ

ÖZET

DENİZ KABUĞU, KİTİN VE KİTOSANLA KARŞILAŞTIRMALI AĞIR METAL ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Zeki Berkay YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

2019, 78+ xxii sayfa

Bu tez çalışmasında, deniz kabuğu, kitin ve kitosanın endüstriyel atık sularda genellikle karşılaştığımız Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyon derişimi ve sıcaklık gibi parametreleri araştırılmıştır. Deniz kabuğu, kitin ve kitosanın adsorpsiyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışmada ilk önce Cu ve Ni için stok çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerle optimum pH'ın belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Deniz kabuğu için pH 5.0, kitin için pH 4.0 ve kitosan için pH 4.0 olan değerler Cu çözeltisi için optimum pH değerleridir. Deniz kabuğu için pH 4.0, kitin için pH 4.0 ve kitosan için pH 4.0 olan değerler Ni çözeltisi için optimum pH değerleridir.

Deneylerde, deniz kabuğu ile Ni çözeltisi adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarının ve metal iyon derişiminin 600 mg/L'ye kadar yükseldiği, deniz kabuğu, kitin ve kitosan ile Cu çözeltisinin ve kitin ve kitosan ile Ni çözeltisinin adsorpsiyonunun adsorpsiyon miktarının ve metal iyon derişimlerinin 500 mg/L'ye kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. Yapılan izoterm çalışmalarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları için izotermeler çizilerek adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanmış olup Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu gözlemlenmiştir. Tekli sistemler için farklı sıcaklıklarda termodinamik veriler Van't Hoff denkleminden yararlanılarak serbest Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri bulunmuştur. Serbest

Gibbs enerjisine bakıldığında adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Cu ve Ni çözeltisi için adsorpsiyonun optimum pH ve adsorbent miktarının farklı sıcaklıklardaki derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, deniz kabuğu, kitin, kitosan, ağır metal.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF HEAVY METAL ADSORPTION COMPARISON BY SEA SHELL, CHITIN AND CHITOSAN

Zeki Berkay YILDIZ

Master of Science Thesis

Department of Chemistry Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

2019, 78+ xxii pages

In this thesis study, the parameters such as initial pH, metal ion concentration and temperature generally were investigated in the adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions of sea shell, chitin and chitosan in industrial wastewater. A comparison of the adsorption of sea shell, chitin and chitosan was performed.

In the study, stock solutions were first prepared for Cu and Ni and experiments were carried out to determine the optimum pH with these solutions. pH 5.0 for sea shell, pH 4.0 for chitin and pH 4.0 for chitosan are optimum pH values for Cu solution. pH 4.0 for sea shell, pH 4.0 for chitin and pH 4.0 for chitosan are the optimum pH values for Ni solution.

In the experiments, the adsorption amount of the sea shell and the adsorption of Ni solution and the metal ion concentration increased to 600 mg/L, sea shell, chitin and chitosan with Cu solution and chitin and chitosan with Ni solution adsorption of amount adsorption and metal ion concentration to 500 mg/L was observed to rise. In the isotherm studies, the isotherms were determined for Cu(II) and Ni(II) ions and adsorption isotherm constants were calculated and it was observed to be in compliance with Langmuir and Freundlich isotherm models. Thermodynamic data at different temperatures for single systems the free Gibbs energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) values were found using the Van't Hoff equation. When the free Gibbs energy is considered, it is observed that adsorption occurs spontaneously.

The effect of the optimum pH and adsorbent amount concentration of adsorption on the adsorption at different temperatures was investigated adsorption for Cu and Ni solution.

Key Words: Adsorption, sea shell, chitin, chitosan, heavy metal.



TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aŐamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren deneysel çalıŐmalarımda bana her konuda yardımcı olan Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden ArŐ. Gör. Gamze TOPAL CANBAZ'a ve bütün öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini ve emeklerini eksik etmeyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER DİZİNİ	xxi
KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1.Ağır Metaller	3
2.1.1.Nikel	4
2.1.2.Bakır	5
2.2.Adsorpsiyon	5
2.2.1.Adsorpsiyon Türleri	7
2.2.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon	7
2.2.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon	8
2.2.1.3.İyonik Adsorpsiyon	8
2.2.1.4.Biyolojik Adsorpsiyon	8
2.2.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	9
2.2.2.1.pH	9
2.2.2.2.Sıcaklık	9
2.2.2.3.Yüzey Alanı	9
2.2.2.4.Karıştırma Hızı	9
2.2.2.5.Temas Süresi	9
2.3.Deniz Kabuğu	10
2.4.Kitin	11
2.5.Kitosan	12
3.LİTERATÜR ÖZETİ	13
3.1.Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi	13
3.2.Atık Sulardan Bakır(II) ve Kobalt(III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması	13

3.3.Boya ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Atık Midye Kabukları Kullanımı.....	14
3.4.Ağır Metal İyonu Krom(VI)'nın Kitosan ve Aljinat Nanokompozitleri Kullanılarak Uzaklaştırılması.....	14
3.5.Azo Boyanın Sulu Çözeltiden Tarak Kabuğu Üzerine Adsorpsiyonla Uzaklaştırılmasının Kinetik ve Denge Çalışmaları.....	14
3.6.Pb(II) ve Cd(II) İyonlarının Alınımı için Kitinin Polipirol ile Kimyasal Modifikasyonu.....	15
3.7.Endüstriyel Kaplama Atık Suyundan Ağır Metal Uzaklaştırılması için Karbon Köpüğün Uygulanması ve Adsorbanın Toksikite Değerlendirmesi.....	15
3.8.Renk Giderici Çitosan Kompozitlerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	15
3.9.Kitosan Mikrokapsüllerin Hazırlanması ve Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	16
3.10.Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması..	17
3.11.Kitosan ve Onun Trietilentetramin Türevinden Ni(II) İyonunun Adsorpsiyonu için Denge ve Kinetik Çalışmaları.....	17
3.12.Atıksudan Alüminyum ve Kurşunun Kitosan-Tannik Asitle Modifiye Edilmiş Biyopolimerler Tarafından Adsorpsiyonu: İzoterm, Kinetik, Termodinamik ve Proses Mekanizması.....	18
4.DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEM	19
4.1.Deney Düzenegi.....	19
4.2.Deneyin Yapılışı.....	19
4.3.Analiz Yöntemleri.....	19
4.3.1.Nikel(II) ve Bakır(II) İyon Değişimlerinin Belirlenmesi.....	20
4.4.Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması.....	20
4.4.1.Adsorpsiyon Deneyleri.....	20
4.4.2.Adsorpsiyon Hızı.....	20
4.4.3.Adsorpsiyon Verimi.....	21
4.4.4.Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımı.....	21
4.4.5.Adsorpsiyon İzotermi.....	21
4.4.5.1.Langmuir İzoterm Modeli.....	21
4.4.5.2.Freundlich İzoterm Modeli.....	22
4.4.6.Adsorpsiyon Termodinamiği.....	23

5.SONUÇLAR	25
5.1.Bakır Çözeltilisinin Deniz Kabuğu ile Adsorpsiyonu	25
5.1.1.Optimum pH'ın Belirlenmesi	25
5.1.2.Başlangıç Adsorbent Miktarını Belirlenmesi	25
5.1.3.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	26
5.1.4.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	28
5.2.Nikel Çözeltilisinin Deniz Kabuğu ile Adsorpsiyonu	30
5.2.1.Optimum pH'ın Belirlenmesi	30
5.2.2.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	30
5.2.3.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	32
5.3.Bakır Çözeltilisinin Kitin ile Adsorpsiyonu	34
5.3.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	34
5.3.2.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	35
5.4.Nikel Çözeltilisinin Kitin ile Adsorpsiyonu	37
5.4.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	37
5.4.2.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	39
5.5.Bakır Çözeltilisinin Kitosan ile Adsorpsiyonu	41
5.5.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	41
5.5.2.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	42
5.6.Nikel Çözeltilisinin Kitosan ile Adsorpsiyonu	44
5.6.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi	44
5.6.2.Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi	45
5.7.Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	47
5.7.1.Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisini Gösteren Grafikler	48
5.7.2.Adsorpsiyon Termodinamiğinin Verileri	51
5.8.FTIR Analizi	57
5.9.SEM Analizi	63
6.TARTIŞMA	68
KAYNAKLAR	71
EKLER	77
E.1.Cu(II) ve Ni(II) İyonunun Çalışma Doğrusu	77



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.1	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonundaki optimum pH'ın derişime etkisi..... 25
Şekil 5.2	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonundaki adsorbent miktarının derişime etkisi..... 26
Şekil 5.3	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi..... 27
Şekil 5.4	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 5.0)..... 27
Şekil 5.5	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 5.0)..... 28
Şekil 5.6	Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 5.0)..... 29
Şekil 5.7	Deniz kabuğu ile nikel çözeltisi adsorpsiyonundaki optimum pH'ın derişime etkisi..... 30
Şekil 5.8	Deniz kabuğu ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi..... 31
Şekil 5.9	Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0)..... 31
Şekil 5.10	Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).... 32
Şekil 5.11	Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).... 33
Şekil 5.12	Kitin ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi..... 34

Şekil 5.13	Kitin ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).....	35
Şekil 5.14	Kitin ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).....	36
Şekil 5.15	Kitin ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)....	36
Şekil 5.16	Kitin ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.....	38
Şekil 5.17	Kitin ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).....	38
Şekil 5.18	Kitin ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)....	39
Şekil 5.19	Kitin ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).....	40
Şekil 5.20	Kitosan ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.....	41
Şekil 5.21	Kitosan ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).....	42
Şekil 5.22	Kitosan ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)....	43
Şekil 5.23	Kitosan ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)....	43
Şekil 5.24	Kitosan ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.....	44
Şekil 5.25	Kitosan ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).....	45
Şekil 5.26	Kitosan ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)...	46

Şekil 5.27	Kitosan ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0)...	46
Şekil 5.28	Deniz kabuğunun bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 5.0).....	48
Şekil 5.29	Deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).....	48
Şekil 5.30	Kitinin bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).....	49
Şekil 5.31	Kitinin nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).....	49
Şekil 5.32	Kitosanın bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).....	50
Şekil 5.33	Kitosanın nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).....	50
Şekil 5.34	Deniz kabuğu ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğunun FTIR grafikleri.....	57
Şekil 5.35	Deniz kabuğu ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğunun FTIR grafikleri.....	57
Şekil 5.36	Kitin ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitinin FTIR grafikleri.....	59
Şekil 5.37	Kitin ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitinin FTIR grafikleri.....	59
Şekil 5.38	Kitosan ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitosanın FTIR grafikleri.....	61
Şekil 5.39	Kitosan ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitosanın FTIR grafikleri.....	61
Şekil 5.40	Deniz kabuğunun SEM görüntüsü.....	63
Şekil 5.41	Deniz kabuğunun Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.	63
Şekil 5.42	Deniz kabuğunun Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.	64

Şekil 5.43	Kitinin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.44	Kitinin Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.45	Kitinin Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.....	65
Şekil 5.46	Kitosanın SEM görüntüsü.....	66
Şekil 5.47	Kitosanın Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.....	66
Şekil 5.48	Kitosanın Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.....	67
Şekil E.1	Cu(II) iyonunun çalışma doğrusu.....	77
Şekil E.2	Ni(II) iyonunun çalışma doğrusu.....	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	29
Çizelge 5.2 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	33
Çizelge 5.3 Kitin ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	37
Çizelge 5.4 Kitin ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	40
Çizelge 5.5 Kitosan ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	44
Çizelge 5.6 Kitosan ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri.....	47
Çizelge 5.7 Deniz kabuğunun bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	51
Çizelge 5.8 Deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	52
Çizelge 5.9 Kitinin bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	53
Çizelge 5.10 Kitinin nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	54
Çizelge 5.11 Kitosanın bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	55
Çizelge 5.12 Kitosanın nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler.....	56
Çizelge 5.13 Adsorpsiyonda elde edilen en yüksek adsorpsiyon sabitleri.....	69

Çizelge 5.14 Adsorpsiyonun optimum sıcaklık ve derişimdeki adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi.....

70



SİMGELER DİZİNİ

- b** Yüzey bağlanma enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti, L/mg
- C** Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi, mg metal iyonu / L çözelti
- C_a** Adsorbantın birim kütlesinde tutulan madde miktarı, mg/g
- C_{Ad,d}** Denge de mikroorganizma tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi, mg metal iyonu / L çözelti
- C_{ads}** Adsorbentın birim kütlesinde tutulan madde miktarı, mg/L
- C_d** Denge halinde, adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu, mg/L
- C_e** Çözültide kalan madde derişimi, mg/L
- C_o** Başlangıç metal iyonu derişimi, mg metal iyonu / L çözelti
- K_c** Denge sabiti
- K_F** Sıcaklık, adsorbent ve adsorplanan bileşene bağı olan adsorpsiyon kapasitesi, L/g
- n** Adsorpsiyon derecesi
- q** Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı, mg metal iyonu / g adsorbent
- q_e** Denge halinde, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, mg/g
- Q_o** Adsorbentın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, mg/g
- r_{ad}** Adsorpsiyon hızı, mg adsorplanan metal iyonu / g adsorbent-dakika
- t** Zaman, dakika
- T** Mutlak sıcaklık, K
- X** Adsorbentın çözültideki derişimi, g adsorbent / L çözelti
- ΔG⁰** Serbest Gibbs enerji değışimi, kJ/mol
- ΔH⁰** Entalpi değışimi, kJ/mol
- ΔS⁰** Entropi değışimi, kJ/molK
- λ** Dalga boyu, nm

KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller İzoterm Modeli
BL	:	De Boer-Lippens İzoterm Modeli
DRK	:	Dubin-Radushkevich-Kagener İzoterm Modeli
FTIR	:	Fourier Transform Infrared
HJ	:	Harkins-Jura İzoterm Modeli
IARC	:	The International Agency for Research on Cancer
rpm	:	Revolutions Per Minute
SEM	:	Scanning Electron Microscope
UV	:	Ultraviolet

1.GİRİŞ

Günümüzde sanayinin hızlı gelişmesi bazı çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu çevre sorunlarından biri de suların kirlenmesidir. Endüstrideki adsorpsiyon olaylarının bir çoğunda amaç atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırması üzerinedir. Çevrede bulunan ağır metaller derecelerine göre çevre kirliliğine ve ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Yapılan çalışmalarda ağır metallerin (Cu, Cr, Zn, Pb, Fe, Hg, Cd gibi) ortamda düşük miktarda olması bile insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Ayrıca bitkilerin ve hayvanların üzerinde de çevresel etkileri vardır. Bu sebeple, ağır metallerin çevreye yayılması bir sorundur. Atık suların yayılmasını önlemek için ağır metallerin yoğunluklarını azaltmakta kullanılan bazı geleneksel ve ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerinden bazıları; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme metodu, elektrokimyasal yöntemler, biyofilm teknolojisi, membran filtrasyonu, ultrafiltrasyon, elektroliz, ters osmoz vb. gibi yöntemler bulunmaktadır. Son yıllarda ise ağır metallerin ve diğer bileşenlerin atık sulardan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, sıvı veya gaz karışımlarında istenilen bir bileşiği, katı halde bulunan adsorbanın yardımı ile bileşenden ayrılmasına ve adsorbanın üzerinde toplanmasına denir. Adsorpsiyonun çevresel alandaki geniş etkisi biyolojik, fiziksel ve kimyasal süreçlerde ve işlemlerde değişmez bir parçadır. Ayrıca adsorpsiyon atıksuların giderimi ve su geri kazanımında önemli bir yere sahiptir [1,2,5].

Adsorpsiyonun endüstrideki atık sularda bulunan ağır metalleri uzaklaştırılmak için ticari aktif karbon kullanılmaktadır. Fakat aktive edilmiş karbon, ağır metali uzaklaştırmak için pahalı bir malzemedir. Bu nedenle, geleneksel adsorbentlerle ağır metal uzaklaştırmak yerine alternatif olarak hem maliyeti düşük hem de doğal adsorbanlar kullanılabilir. Bu amaç kapsamında, fiziksel ve kimyasal işlem görmüş deniz kabukları, kitin ve kitosan üzerine birçok araştırma yapılmıştır [1].

Bu tez çalışmasında atık sularda çokça bulunan nikel(II) ve bakır(II) iyonları gibi ağır metallerin adsorpsiyonunda kitin, kitosan ve deniz kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile ağır metal uzaklaştırma işlemi yapılacak ve sonuçlar karşılaştırılacaktır. Adsorbentlerin karakterizasyonu FTIR ve SEM cihazları ile yapılacaktır. Sonuçlar değerlendirilecek ve ağır metallerin gideriminde deniz kabuğu,

kitin ve kitosanın kullanılabilirliği araştırılacaktır. Adsorpsiyon verimine başlangıç pH'ının, konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi incelenecek ve elde edilen bu veriler Freundlich ve Langmuir gibi adsorpsiyon izotermlerine ve termodinamik eşitliklere uygulanacaktır [3,4].



2.GENEL BİLGİLER

2.1.Ağır Metaller

Ağır metal, yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha fazla olan elementlere denir. Geçiş metalleri, bazı yarı metaller, aktinidler ve lantanitler gibi grupları bulunmaktadır. Hatta bazılarını toksisitesi veya kimyasal özellikleri, yoğunlukları ya da atom ağırlıklarına göre ayırıp farklı çok sayıda tanımlama şekli tavsiye edilmiştir [6,9].

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metal iyonlarının ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara karışan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfür ve sülfat olarak katı bileşik oluşturarak suyun tabanına çöker ve bu bölgeyi zenginleştirir. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğu için suda bulunan ağır metalin konsantrasyonunda devamlı bir artış görülür. Ülkemizde tuz gölü ve kapalı göllerin çevresindeki kontrolsüz sanayileşmenin olması sebebiyle ağır metal konsantrasyonu devamlı artmaktadır [7].

Son yıllarda termik santralleri, demir-çelik sanayi, çimento üretimi ve cam üretimi vb. gibi sanayileşmenin giderek artması ile çevre kirliliğinde ciddi bir artış gözlenmektedir. Çevre kirliliğindeki bu artışın sebeplerinden biri olan ağır metallerin payı büyüktür. Çevrede bulunan ağır metaller derecelerine göre çevre kirliliğine ve ciddi sağlık sorunlarına da sebep olmaktadır. Ağır metallerin toksik ve kanserojen etkilere sahip olduğu bilinmekte ve canlı organizmalarda biyobirikime neden olmaktadır. Biyobirikim, zaman içerisinde organizmalardaki kimyasal konsantrasyonun o kimyasalın doğadaki konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında artmasına denir. Yapılan çalışmalarda ağır metallerin insan sağlığına verdiği zararlara örnek olarak bakır, krom ve çinko gibi metaller böbreklerde nefrite ve lezyonlara sebep olabilir. Kurşun karaciğerde hasara ve böbrek yetmezliğine sebep olurken, demir ise anoreksiyaya, ishale ve hipotermiye sebep olur. Demir ayrıca karaciğere, kalbe, böbreklere ve beyine de zarar verir. Alüminyum böbrek ve kemikte komplikasyona, akciğer rahatsızlıklarına ve Parkinson ve Alzheimer gibi hastalıklara da sebep olmaktadır. Ayrıca bitkilerin ve hayvanların üzerinde de çevresel etkileri vardır [1,4,8,9,10].

Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin kullanımından dolayı günlük yaşantımızda da ağır metallerle iç içe bulunmaktayız. Örneğin kozmetik ürünler, saç ürünleri, bakım ürünleri, su borularında ve takıların kullanılması ile ağır metallere maruz kalmaktayız. Ağır metallerden uzaklaşamadığımız gibi bazı mesleklerde de karşımıza çıkmaktadır. Örneğin bu meslekler; ilaç sanayisi, boya ve metal sektörü, kozmetik ürünler vb. gibi mesleklerde bulunmaktadır [11].

2.1.1.Nikel

Nikel, atom numarası 28 olan ve 8-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Gümüşsü beyaz renkli sert bir metal olan nikel doğada genellikle demirle birlikte olmak üzere sülfürlü, arsenürlü ve silikatlı yapılarda bulunur. Dünyadaki nikel rezervlerinin büyük bir çoğunluğuna sahip ülkeler; ABD, Kanada, Endonezya, Rusya ve Yeni Kaledonya'dır. Nikel bileşikleri kolay çözünmezler. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Nikelin başlıca kullanım yerleri paslanmaz çelik, elektrokaplama ve diğer metal alaşımları ile birlikte kullanılmak üzere tercih edilmesinin nedeni yapısında üstün özelliklerinin bulunmasıdır. Fiziksel özelliklerinden dolayı kolay bir şekilde korozyona uğramaz. Yapısı gereği sıcak ve soğuk işlem görebilir. Hatta sıfır derecenin altında ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetini korur [12,13].

Nikelin kullanım alanları, demir üretiminde, mutfak araç ve gereçlerinde, metallerin elektrolizle kaplanmasında katalizör olarak görev yapar, kimya ve petrol sanayisinde, metal para, mıknatıs, batarya ve pil üretiminde, motorlu taşıtlar, uçak ve gemilerin aşınmaya uğrayan parçalarında sıkça kullanılır. Fakat, nikel zehirli bir malzemedir. İnsanlara hava yolu ile, içme suları ve beslenme yolu ile hastalıklara sebebiyet verir. İnsanlar nikel maruz kaldıklarında; deri ile temasında alerjik deri rahatsızlıkları oluşurken, solunum yolunda ise tahriş ve immünolojik değişimler görülmektedir. Nikelin kanser oluşumunda etkisinin olduğu saptanmıştır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC - The International Agency for Research on Cancer) nikel bileşiklerinin grup 1'de karsinojenik ajan yani kanser yapıcı madde olarak tanımlamış, nikeli ise grup 2B'de insanlarda kanser olma olasılığı bulunan bir malzeme olarak tanımlamıştır [11,12,13].

2.1.2.Bakır

Bakır, atom numarası 29 olan 1-B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Yapısı gereği çok sert olmayan bir metaldir. Bakır kırmızımsı ve parlak bir renge sahiptir. Dünyada bakır rezervlerinin büyük bir çoğunluğuna sahip ülkeler; ABD, Şili, Peru, Kongo, Zambiya, Rusya, Çin ve Avustralya'dır. Mukavemeti düşük bir metal olduğundan dolayı çekiçle dövülüp kolay işlenebilir. Kolay şekillendirilebildiği için geçmişten günümüze bakır süs eşyalarında, el sanatlarında ve silah yapımında kullanılmıştır. Fakat, uzun süreli hava ile temasında oksitlenme ve paslanma gözlenebilir. Bakır dünyada hemen hemen her yerde bulunduğu için sanayide de kendisine geniş bir yer bulmuştur. Metaller arasında gümüşten sonra en iyi iletken metal olması ve endüstriyel açıdan pirinç, bronz ve nikel-bakır gibi alaşımlar yapması tercih edilmesinde önemli bir özelliktir. İyi bir iletken olduğu için ısı ve elektriğin iletilmesinde önemli bir yere sahip olan bakır, elektrik santralleri ve iletken malzemelerin üretiminde sıkça kullanılır. Bakır-nikel alaşımları aşınmaya karşı dirençli hale gelir ve bu özelliğinden dolayı soğuk hava makinalarında ve teçhizatlarında kullanılır [14,15].

Bakırın kullanım alanları, elektriğin üretim ve iletimi ile ilgili santrallerde, telekomünikasyon kablolarında, enerji kablolarında, bakır tel, motor bobini ve jeneratörlerde, inşaat ve otomotiv sektöründe, boya sektöründe, kuyumculukta, beyaz eşya ve elektrikli ev aletlerinin üretiminde kullanılır. Bakırın bitkiler ve insanlar üzerindeki etkisi canlının yapısına ve büyüklüğüne göre değişir. Basit ve küçük yapıllı canlılarda zehir etkisi gözlenmektedir. Büyük yapıllı canlılarda ise temel yapı bileşenlerinden birisidir. Bu etkisinden dolayı hem anti bakteriyel bir madde olarak kullanılmakta hem de tarımda bitkilere zarar veren canlılara karşı pestisit olarak kullanılmaktadır. Bakır zehirlenmesi nadir rastlanan bir durumdur. Yiyecek ve içeceklerle kaza ile bakır içeren maddelerin karışması sonucunda bakır çalığı olarak bilinen bir rahatsızlık ortaya çıkar. Bakır zehirlenmesinde tükürük salgılanmasında artış, mide ağrıları, bulantı ve ishal gibi belirtiler ortaya çıkmaktadır. Yüksek dozda bakıra maruz kalındığında ise koma ve ölüme neden olmaktadır [15,16,17].

2.2.Adsorpsiyon

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yöne çekilebildiğinden bu çekim kuvvetleri dengededir. Aslında, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklı farklıdır. Böylece malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgedeki

ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklı olur. Dolayısı ile katı yüzeylerine etkileşimde olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeylere tutunur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşmesi ile adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan madde gaz veya sıvı olabilir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Katı yüzeyinde tutunan maddeye “adsorplanan veya adsorbat” ve adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorplayıcı, adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon” denir. Yani adsorpsiyon işleminin tersidir [18,19].

Adsorpsiyon, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet türlerine göre “fiziksel adsorpsiyon” ve “kimyasal adsorpsiyon” olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli olup ama zayıf etkileşimi olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ meydana gelir ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasındayken kimyasal adsorpsiyonda ise moleküllerin içinde olur. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük avantajı tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbent rejenere edilip yeniden kullanılma özelliği varken kimyasal adsorbent rejenere edilme özelliği etkileşimde olduğu adsorbata göre değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı meydana gelirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşimin hızı sıcaklığa bağlıdır. Bu sebeple fiziksel adsorpsiyonun enerjisi düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalıdır, yani multimoleküler olabilir. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi yüksek ve tek tabakalıdır, yani monomoleküler olabilir [18,19].

Fiziksel adsorpsiyon (bilhassa düşük derişim aralıklarının gerçekleştiği ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini oluşturmaktadır. Belirli katıların karışım içerisindeki bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilmesi ayırma işleminin temel ilkesidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan giderilmesi, endüstriyel gaz karışımlarında bulunan karbondioksit, kükürtdioksit gibi gazların uzaklaştırılması, gaz ve sıvı karışımlardaki istenmeyen kokuların giderilmesi, şeker çözeltisinde rengin uzaklaştırılması, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun giderimi endüstriyel uygulamalar arasında yer alan en

belirgin örneklerdendir. Kimyasal adsorpsiyon bilhassa katı katalizör uygulamalarında önemlidir. Adsorpsiyonda, adsorbentın özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ve çözücü maddenin özellikleri ve sistemin getirdiği özellikler önem taşımaktadır. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen yüzey alan değeri çok önemli bir değişkendir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. Bu sebeple, gözenekli malzemeler veya çok küçük parçalara bölünmüş katı maddeler yüksek adsorpsiyon kapasitesi özelliğini göstermektedir. Çokça kullanılan adsorbentler arasında aktif karbon, kitosan, zeolitler, kil malzemeler, bazı endüstriyel atık maddeler ve tarımsal atık maddeler yer alır. Bu adsorbentler arasında en çok aktif karbon tercih edilir. Yapısında çok fazla karbon atomu içeren yaklaşık %85 – %95 oranında bulunan aktif karbon, gözenekli bir yüzeye, tabakalı bir yapıya sahiptir ve insan sağlığı için zararı bulunmayan bir maddedir [19].

Adsorpsiyon verileri genelde adsorpsiyon izotermi biçiminde yer alır. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarının adsorplanan madde miktarı ile denge çözelti derişimi veya basınç ile ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemi meydana geldiğinde sistem dengeye ulaştığı zaman, adsorban maddenin birim kütesinin adsorplandığı miktar, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi için önerilen matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Harkins-Jura (HJ), Kiselev, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) ve De Boer-Lippens (BL) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğeri izoterm modellerine göre daha fazla tercih edilmektedir [18,19].

2.2.1.Adsorpsiyon Türleri

2.2.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbantın moleküller arası zayıf etkileşiminden dolayı yüzeyde tutunan bir adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır. Çünkü sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon azalmaktadır. Adsorbatın kritik sıcaklığı daima düşük sıcaklıklarda olmalıdır. Fiziksel adsorpsiyon multimoleküler yani çok katmanlı bir yapıdadır ve tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeye yapışmadan yüzeyin etrafında serbestçe hareket etmektedir. Fiziksel

adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla atık sulardaki boya konsantrasyonunu azaltmada tercih edilir [20,21].

2.2.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, molekülün kimyasal bir reaksiyona girerek bağ oluşturması ile yüzeye tutunan bir adsorpsiyon çeşididir. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda daha çok verim sağlanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon monomoleküler yani tek katmanlı bir yapıdadır ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonda moleküller örtü şeklinde bir tabaka oluşturur. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyondaki gibi yüzey etrafında serbestçe hareket edemez. Kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir [20,21].

2.2.1.3.İyonik Adsorpsiyon

Yüzeyde yüklü bulunan bölgelerde, çözelti içerisinde bulunan iyonik özelliklerdeki adsorplanan madde ile elektrostatik kuvvetlerin etkileşmesidir. İyonik adsorpsiyonda adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin iyonik olarak güçlü olmasına dikkat edilir. Ayrıca, moleküllerin büyüklüklerinde önemi vardır. İyonların eş yüklü olduğu durumlarda iyonu küçük olanlar tercih edilir. Eş yüklü iyonların yüzeyde tutunurken yüzeyden aynı anda uzaklaşması eğilimine iyon değişimi denir. İyon değişimi fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyondan daha farklı özellikleri olmasına rağmen birbirlerine benzer özellikler gösterir [22].

2.2.1.4.Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sulardan ağır metal giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler (ters osmoz, kimyasal çöktürme vb.) düşük metal iyon konsantrasyonlarında verimliliği istenilen seviyenin altında olması ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı biyolojik adsorpsiyona yönelim olmuştur. Son yıllarda mikroorganizmaların metal iyonlarını adsorplama özelliklerinden faydalanılarak geleneksel yöntemlerdeki negatif özellikleri azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Biyolojik adsorpsiyon, yengeç kabuğu, alg ve bakteriler gibi biyomateryallerin kullanılması, düşük metal iyon konsantrasyonu ve yüksek hacme sahip atık sularda metal gideriminde kullanılmaktadır. Biyolojik adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlardan bazıları, çözeltinin pH'ı, sıcaklığı, karıştırma hızı, konsantrasyonu ve biyokütlenin miktarıdır [9].

2.2.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.2.2.1.pH

pH, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir faktördür. Adsorpsiyonun gerçekleşeceği ortamın asidik özellikte olması yani hidrojen (H^+) iyonlarını ya da bazik özellikte olması yani hidroksil (OH^-) iyonları yüzeye tutunduğu için adsorplanması istenilen diğer iyonları etkiler. Adsorplayıcı yüzeyin pozitif veya negatif yüklenmesi katyonik iyonlarda pH'ın yüksek olduğu değerlerde adsorbe olurken anyonik iyonlarda ise pH'ın düşük olduğu değerlerde adsorbe olduğu gözlenmektedir. pH'nın etkisi adsorplayıcının cinsine, adsorplanan iyonlara ve çözeltinin davranışına göre farklılıklar göstermektedir [11].

2.2.2.2.Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık endotermik ve ekzotermik olmak üzere ikiye ayrılır. Ekzotermik tepkimelerde sıcaklığın artması ile adsorplanan madde miktarı azalır. Yani, ekzotermik tepkimeler sıcaklıkla ters orantılıdır. Endotermik tepkimelerde ise doğru orantı vardır. Yani, sıcaklık arttığında adsorplanan madde miktarında da artış olduğu bilinmektedir [18].

2.2.2.3.Yüzey Alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiği için adsorpsiyonun miktarı ile spesifik yüzey alanı arasında doğru orantı vardır. Adsorbentin yüzey alanının geniş olması ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonun miktarını artırır [23].

2.2.2.4.Karıştırma Hızı

Adsorpsiyonda karıştırma işleminin yapıldığı durumlarda tanecik çevresindeki sıvı film kalınlığı fazla olacaktır. Bu da adsorpsiyonun hızını sınırlandıracaktır. Bu nedenle, karıştırma hızı arttığında tanecik çevresindeki adsorpsiyonu yavaşlatan sıvı film kalınlığında azalma gözlenir [24,25].

2.2.2.5.Temas Süresi

Adsorpsiyon işlemlerinde temas süresi adsorpsiyonun hızını ve miktarını etkileyen bir faktördür. Temas süresi ile adsorplama başlangıçta hızlıdır. Bunun nedeni başlangıçta yüksek yüzey alanının olmasındandır. Zamanla yüzey alanında azalma

olacağı için adsorplanan madde miktarı da azalır. Doygunluk değerine gelindiği zaman dış yüzeyde gerçekleşen bu işlem iç yüzeydeki gözenekli yapıda devam edecektir. Bu da temas süresinin artmasına ve adsorplanan maddenin azalması neden olur [26].

2.3.Deniz Kabuğu

Yumuşakçalar, kemiksiz ve yumuşak deniz canlılarının vücutlarını koruyan yani dış iskeletini oluşturan sert katmanlı yapılar deniz kabuğu olarak adlandırılır. Yumuşakçaların vücutları su ile temas etmese bile kendisini kaplayan bu kabuklar sayesinde vücutları nemli kalır. Canlının salgılamış olduğu hormonlar ve benzeri maddeler kabuğun oluşmasında etkisi vardır. Kalsiyum, kabuğun yapısındaki ana malzemedir. Kabuk yapısı gereği üç tabakadan oluşur. Dıştaki tabaka kalsiyum içermezken, orta tabaka kalsiyum karbonat içerir ve deniz kabuğunun yapısında %95 oranında bulunmaktadır. Geriye kalan %5'lik kısım ise yaklaşık 30 farklı protein içeren organik bir malzemeden oluşur. Bu organik malzemeler kabuğun dayanıklı olmasını sağlar. İçteki tabaka ise bazı kabuklu canlılarda bulunan sedefi içermektedir [27,28].

Farklı şekil ve büyüklüklerde olmasına rağmen aslında iki tip kabuklu canlı türü vardır. Tek kabuklu canlılar ve çift kabuklu canlılar olmak üzere ikiye ayrılır. Karada yaşayan kabuklu canlılar tek kabukludur. Örneğin salyangoz tek kabuklu bir canlıdır. Denizde yaşayan kabuklu canlılar ise hem tek hem de çift kabuklu canlılardır. Midye ve deniz tarağı çift kabuklu canlılara örnektir [27].

Deniz kabuklarını kullanan bir grup Amerikalı ve Vietnamlı araştırmacılar, suda kirliliğe sebep olan ağır metal ve radyoaktif maddelerin gideriminde başarılı olmuşlardır. Çoğu ülkede atık sular filtreleme sistemleri sayesinde temizlenmektedir. Fakat bu yöntem maliyetlidir. Gelişmekte olan bazı ülkelerde filtreleme yöntemi pahalı olduğu için tercih edilmemektedir. Bundan dolayı araştırmacılar, ufalanmış deniz kabuklarını kullanarak kadmiyum, çinko, kurşun gibi ağır metaller ve radyoaktif maddeleri atık suların gideriminde kullanmaktadır. Hatta atık sulardan boyaların giderilmesinde de deniz kabuğu kullanılmaktadır. Deniz kabukları restoranlarda ve deniz ürünleri yetiştiricilerinde atık olarak bulunmaktadır. Bu atık deniz kabuklarından yararlanılabilir. Çünkü deniz kabuklarının hem maliyetinin

düşük olması hem de iyi bir adsorbent olması adsorpsiyon ile ilgili çalışmalarda kullanılması açısından önemlidir [28,29,30].

Günlük yaşantımızda deniz kabuklarını birçok alanda kullanmaktayız. En çok kullanıldığı alanlar kireçtaşının üretiminde, yol yapımı için gerekli olan malzemelerde ve bazı kimyasal işlemlerdir. Ayrıca süs eşyası ve müzik aleti olarak da kullanılmaktadır. Yapısındaki kalsiyumu hem tarım sektöründe toprağın ihtiyacını karşılamak için hem de sağlık sektöründe özellikle insanların element gereksinimini sağlamak için kullanılmaktadır [27,28].

2.4.Kitin

Kitin, yengeç ve karides gibi kabuklu deniz canlılarında, böceklerde, bazı mantar türlerinde ve alglerde bulunur. Selülozdan sonra dünyada en çok bulunan biyopolimerdir. Kitinin kimyasal yapısı poli-[β -(1-4)-2-asetamid-2-deoksi- β -D-glukopiranoz] olan aminopolisakkarit bir yapıya sahiptir. Polimer yapısını elde etmek için endüstriyel ortamlarda genellikle yengeç ve karideslerin kabukları asitle işlem görerek yapısındaki kalsiyum karbonat ve protein uzaklaştırılır. Kitin, su, asidik ve alkali çözeltiler vb. ortamlarda çözünmeye uğramaz. Fakat yüksek konsantrasyona sahip sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde çözünmeye başlar. Kitinin çözünürlüğünü etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlara örnek olarak pH, sıcaklık, molekül ağırlığı ve iyonik kuvvet vb. şekildedir [31].

Kitin yapısı gereği çekilebilir ve eğilebilir bir yapıya sahiptir ve bunların işlenmiş olduğu malzemelerde mekanik özelliklerini iyi bir şekilde göstermektedir. Ayrıca kitin yapıcı zengin azot içeriğine sahip olması kitini şelat ajanı olarak kullanılmasında önemini artırmıştır. Şelat ajanı olarak kullanılmasının nedeni metal iyonlarını tutmasıdır. Ağır metallerin ve boya maddelerinin uzaklaştırılmasında kitin kullanımı yaygındır. Bunun nedeni hem maliyetinin düşük olması hem de iyi bir adsorban olarak kullanılan kitin olumlu sonuçlar vermektedir [8,32].

Kitin ve türevlerinden oluşan malzemelerde düşük toksisite, biyoyumluluk ve antibakteriyel davranışların olması deride oluşan yaralanmalarda iyileşme sürecini hızlandırır. Ayrıca ilaç salınım yöntemlerinde suda çözünür yapıdaki karboksimetil kitin kullanılmaktadır. Kitinin kullanım alanları arasında tıp, eczacılık, kozmetik, atık su giderimi, vb. birçok alanda kendisine yer bulmuştur [33].

2.5.Kitosan

Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetillenmesi ile üretilir. Kitin gibi kitosan da bazı mantar türlerinde bulunur. Fakat kitinle kıyaslanırsa oldukça az miktardadır. Kitosanın kimyasal yapısı poli- $[\beta\text{-}(1\text{-}4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D-glukopiranoz}]$ şeklindedir. Kitin ve kitosanda amino gruplarının varlığı ve yapısı asetilasyon derecesi ile birlikte çok sayıda spesifik özellik kazanmasında etkilidir. Asetilasyon derecesi %50'den fazla olduğu zaman polimer kitin olarak adlandırılırken, asetilasyon derecesi %50'den az olduğu zaman polimere kitosan denilmektedir. Kitosan, suda çözünmez. Organik asitlerde (asetik, laktik vb.) çözünürken, inorganik asitlerin (hidroklorik asitte çözünürken sülfirik asitte çözünmez) bazılarında çözünür. Kitosanın çözünürlüğünü etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar deasetilasyon derecesi, molekül ağırlığı, sıcaklık vb. gibi faktörler vardır [31,34,35].

Katyonik bir polimer olan kitosan ağır metallerle etkileşime girer ve metallerin adsorplanmasında önemli bir malzeme olarak kullanılır. Bunun nedeni yapısında amin ve hidroksil gruplarını içermesidir. Kitosanın yapısında amin grubunun olması adsorpsiyon işlemlerinde kitinden daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapısında hidroksil gruplarını içermesi hidrofilik bir yapıda olduğunu göstermektedir. Kitosanın bu özelliklerinin olması adsorpsiyon kapasitesinde etkili olduğunu gösterir. [36.37]

Kitin ve kitosanın yenilenebilir bir kaynak ve doğal bir polimer olması birçok farklı alanda araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Kitosan ve türevlerinin kullanım alanlarından bazıları gıda sektörü (gıda koruyucusu, doğal kıvamlaştırıcı), kozmetik sektörü (nemlendirici krem, deodorant), atık su giderimi, ziraat sektörü (gübre yapımı, bitki katkı maddesi) ve sağlık sektörü (ilaç salınımı, kontakt lens yapımı) gibi alanları vardır [38].

Kitin ve kitosanın ticari olarak en çok üretimin yapıldığı ülkelerden biri Japonya'dır. Japonya'da çoğu fabrika atık yengeç ve karides kabuklarından kitin ve kitosan üretmektedir. Amerika (Washington, Oregon, Virginia) ve Antartika'da da konserve endüstrisinde buna benzer bir üretim yapılmaktadır [39].

3.LİTERATÜR ÖZETİ

3.1.Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Tekstil, kozmetik gibi sektörlerde kullanılan boyarmaddeler karışıkları ortamın hem rengini değiştirmekte hem de sağlık ve çevre kirliliği açısından tehlikeli bir durum oluşturmaktadır. Bunun için atık sulardan giderilmesi gerekir. Atık su gideriminde en çok kullanılan yöntem olan adsorpsiyondur. Çünkü adsorbanların maliyetinin düşük olması ve de kolay bulunabilir olması açısından adsorpsiyon tercih edilir. Bu araştırmada, atık sularda bulunan bakır(II) ve nikel(II) iyonu ve AO74 boyarmaddesinin bentonit kullanılarak farklı aralıklarda sıcaklık, pH ve zaman için adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç pH'ları belirlenmiş bakır(II) iyonu için pH=5.0, nikel(II) iyonu için pH=4.0 ve AO74 boyarmaddesi için pH=3.0 olarak belirlenmiştir. Bakır(II) iyonu, nikel(II) iyonu ve AO74 boyarmaddesi için 40 °C'de adsorpsiyon miktarının ve hızının arttığı gözlenmiştir. Elde edilen bu veriler sayesinde izoterm sabitleri hesaplanmış ve Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu gözlenmiştir [7].

3.2.Atık Sulardan Bakır(II) ve Kobalt(III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması

Son yıllarda yapılan araştırmalarda bakır, kobalt, kurşun, çinko, uranyum, civa vb. ağır metallerin insan sağlığı açısından son derece tehlikeli olduğu kanıtlanmıştır. Bu metallerin bir çoğu su, gıda vb. yollarla vücudumuza girmektedir ve bir süre sonra hastalıklara neden olmaktadır. Maden ocakları, metal işleme fabrikaları, nükleer enerji üretimlerinin yapıldığı endüstrileri gibi benzer endüstrilerde atıkların ağır metal giderimi yapılmadan atılacağı ortama bırakılırsa su kirliliğinde etkisi büyüktür. Sulu ortamlara bırakılacak olan ağır metal konsantrasyonlarının ne kadar olacağı ve uygulama yöntemleri son yıllarda yapılan uluslararası antlaşmalarda (Dünya Sağlık Teşkilatı) belirtilmiştir [40].

Bu araştırmada, bor endüstri atığının bakır(II) iyonu ve kobalt(III) iyonunun adsorpsiyonu için batch çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, temas süresi ve adsorban miktarı gibi parametrelerde çalışılmıştır. Denge adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin

metal iyonları ile uyumu araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmalarını birinci-dereceden hız ve ikinci-dereceden hız eşitliklerine uygunluğu incelenmiştir [40].

3.3.Boya ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Atık Midye Kabukları Kullanımı

Bu çalışmada, toz haline getirilmiş midye kabuklarının Cr(VI), Cd, Cu, metil mavisi ve metil kırmızısının giderilmesinde adsorpsiyon çalışması incelenmiştir. Ayrıca, altıgen kromlu sentetik atık su giderimi için aktif çamur reaktöre eklenmiş ve arıtma verimliliği üzerine etkisi araştırılmıştır [1].

3.4.Ağır Metal İyonu Krom(VI)'nın Kitosan ve Aljinat Nanokompozitleri Kullanılarak Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, kitosan ve aljinat nanokompozitlerin performansı, krom(VI)'nın atık sudan giderilmesi için incelenmiştir. Adsorpsiyon için başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, pH ve karıştırma süresi gibi faktörler incelenmiştir. Ayrıca, FTIR spektroskopisi, XRD analizi, SEM analizi, DSC ve DLS analizi ile adsorban karakterize edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi kitosan-aljinat nanokompozitlerin termal kararlılığının iyi olduğunu göstermektedir. Kitosan-aljinat nanokompozitlerinin XRD ve FTIR sonuçları kimyasal etkileşiminin uyumlu olduğunu belirtmektedir. Deneysel veriler adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir ve Freundlich izotermi ile uygunluğu araştırılmıştır ve Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Deney verileri ayrıca, adsorpsiyon kinetiğinin parametrelerine göre hesaplanmıştır ve bu parametrelere göre psödo-ikinci dereceden kinetik modeline uymaktadır [41].

3.5.Azo Boyanın Sulu Çözeltiden Tarak Kabuğu Üzerine Adsorpsiyonla Uzaklaştırmasının Kinetik ve Denge Çalışmaları

Bu çalışmada, azo boyanın (Reaktif Siyah 5) giderilmesi için düşük maliyete sahip ve bulunması kolay olan tarak kabuğu adsorban olarak kullanılmış ve sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Bu amaçla, temas süresi, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve adsorbent dozajı gibi parametreler üzerine adsorpsiyonun etkisi belirlenmiştir. Deney verileri Langmuir ve Freundlich izotermi ile uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir izoterm modeli Freundlich izoterm modeline göre çok daha iyi sonuç vermiştir. Adsorpsiyon kinetik modeli ise psödo-birinci derece ve psödo-ikinci derece kinetik modellerine göre belirlenmiştir [29].

3.6.Pb(II) ve Cd(II) İyonlarının Alınımı için Kitinin Polipirol ile Kimyasal Modifikasyonu

Bu araştırmada, kimyasal olarak polipirol ile modifiye edilmiş kitinin (PPy-g-Ch) adsorban olarak kullanılarak Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının sulu ortamdan giderimi araştırılmıştır. Modifiye kitin FTIR spektroskopisi, SEM, EDX, XRD, TGA ve DSC analizleri ile karakterizasyonu incelenmiştir. pH, adsorbent dozajı, temas suresi ve konsantrasyonu Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının gideriminde adsorpsiyon parametreleri olarak belirlenmiştir. Modifiye kitin için çeşitli pH değerleri kullanılsada maksimum etkiyi pH 6'da verdiği tespit edilmiştir. Pb(II) ve Cd(II) için 60 dakikada adsorpsiyon dengesine geldiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi incelenmiş Freundlich izoterm modelinin denge verilerine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği psödo-ikinci derece kinetik modelini uyduğu belirlenmiştir [3].

3.7.Endüstriyel Kaplama Atık Suyundan Ağır Metal Uzaklaştırılması için Karbon Köpüğün Uygulanması ve Adsorbannın Toksikite Değerlendirmesi

Ağır metaller, çözücüler ve temizlik malzemeleri gibi bazı toksik maddeler elektrokaplama atık sularda bulunur. Karbon köpüğü, endüstriyel kaplamalardaki işlemlerde ortaya çıkan atık sulardan ağır metallerin giderimi için kullanılmıştır. Bu çalışmada, endüstriyel kaplama atık sularının gideriminde bir iyon değiştirme reğinesi olan BC258 ve bir ağır metal adsorbantı olan CupriSorb™ ile karbon köpüğü karşılaştırılmıştır. Karbon köpüğü, iyon değişim reğinesi olan BC258'den ve ağır metal adsorbantı olan CupriSorb™,den bakır ve kromdan çok daha etkili olduğu yapılan incelemeler sonucunda belirlenmiştir [42].

3.8.Renk Giderici Çitosan Kompozitlerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Doğal bir polimer olan çitosan boyanın uzaklaştırılması için sulu çözeltilerde kullanılmaktadır. Rengin giderilmesinde biosorban olarak etkilidir. Çitosanın biosorban olarak kullanılması iki önemli özelliği olduğu içindir. Birincisi dünyada selülozdan sonra en çok bulunan polimer olmasından dolayı maliyetinin düşük olması, ikincisi ise tutma özelliğinden dolayı kirletici maddeleri ortamdan uzaklaştırmada kullanılmaktadır [43].

Bu çalışmada, adsorpsiyon yöntemi ile çitosan türevleri kullanılarak tekstil boyalarının sudan uzaklaştırılmasıdır. Çitosan-montmorillonit kompozitleri, üre-formaldehit ve üre ile çitosan-montmorillonit kompozitleri oluşturularak Reaktif Mavi 221, Reaktif Kırmızı 195 ve Reaktif Siyah 5'in adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Araştırmada adsorpsiyon için iyi sonuca ulaşmak için farklı sıcaklık değerlerine, adsorban miktarlarına, pH değerlerine ve farklı çapraz bağlanmış madde içeriklerine bakılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini hesaplayabilmek için UV analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesine göre adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir. Çitosan türevlerinin karakterizasyonu için FTIR analizi ve kompozitlerin partikül boyutu ve yapısı SEM analizinde incelenmiştir [43].

3.9.Kitosan Mikroksüllerin Hazırlanması ve Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik birçok farklı yöntem vardır. Bunlara membran filtrasyonu, çökeltme, şelasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon örnek verilebilir. Her tekniğin diğerlerine göre avantajlı olduğu durumlar vardır. Ama adsorpsiyon içlerindeki en iyi seçenektir. Çünkü maliyetinin düşük olması, verimliliğinin yüksekliği, sürdürülebilir olması, geri kazanımı ve tekrar kullanılabilir olması diğerlerine göre adsorpsiyonu öne çıkarır. Bunlara ilaveten, şelasyon yolu ağır metallerin yüzeye tutunma potansiyelinin olması ağır metallerin uzaklaştırılmasında farklı malzemelerle kullanılmasına olanak sağlar. Fakat adsorpsiyonun etkisini asıl ortaya çıkaran adsorbanın seçimidir [44].

Bu araştırmada, temelinde iki kitin ve dört kitosan olan adsorban hazırlanılarak ağır metallerin uzaklaştırılması incelenmiştir. Kitosan kompozit mikroksüller biyolojik materyal olan sporopollenin, mikromantar sporları (*Ustilago digitariae* ve *Ustilago Maydis*) ve ipliksi makroalg *Cladophora*'dan hazırlanırken kitin mikrokafesleri ise su piresinin (*Daphnia*) kış yumurtalarını koruyan ephippium yapısından hazırlanmıştır. Mikroksüller ve mikrokafesler FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmişlerdir. Ağır metal olarak Cd(II), Cr(III), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Adsorban miktarı, temas süresi, pH, sıcaklık ve metal iyon konsantrasyonu adsorbanların üzerindeki etkisi incelenmiştir [44].

3.10.Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyon Yöntemiyle Uzaklaştırılması

Bu çalışmada, atık sulardaki Cu^{2+} kationlarının kil ve yüzey aktif maddeleri kullanılarak adsorpsiyon-çöktürme yöntemi ile giderimi araştırıldı. Katyonik yüzey aktif madde olarak setilpridinyum klorür (CPC) ve benzalkonyum klorür (BKC) kullanılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir [45].

Katyonik yüzey aktif madde adsorpsiyon üzerine etkisi üç aşamada incelenmiştir. Bu aşamalar adsorplama denge süresi ve reaksiyon kinetiği, izoterm hesabı için farklı derişim aralıkları ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci mertebeden denkleminde uyduğu, izoterm çalışmalarında ise Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmada adsorpsiyonla çalışılan farklı sıcaklık değerlerinin etkisinin olmadığı gözlenmiştir [45].

Kil ile farklı kation değişim kapasitelerine göre CPC modifiye edilmiştir. Bu modifiye killer ile kesikli adsorpsiyon denemeleri ve adsorpsiyon-çöktürme yoluna benzer bir yol ile Cu^{2+} iyonunun giderimi araştırılmıştır [45].

Adsorpsiyon-çöktürme yöntemi ile ilk önce çöktürme aşaması incelenmiştir. Süre, katı/sıvı yüzdesi ve yüzey aktif madde miktarının çöktürme üzerine etkileri araştırılmıştır. Adsorplamanın miktarına göre kinetik çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon-çöktürme yöntemi ile daha sonra pH çalışmaları yapılmıştır. Kilin karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM analizleri ile incelenmiştir [45].

3.11.Kitosan ve Onun Trietilentetramin Türevinden Ni(II) İyonunun Adsorpsiyonu için Denge ve Kinetik Çalışmaları

Kitosan ve kitosan trietilentetramin türev boncuklarının $Ni(II)$ iyonları ile sulu çözeltideki adsorpsiyonu, bir batch adsorpsiyon sisteminde karşılaştırmalı olarak araştırıldı. SEM analizi ve FTIR spektroskopisinde kitosan ve türevinin yapısı karakterize edilmiştir. pH'ın optimum değeri olan 4.5'da en iyi adsorpsiyon kapasitelerine ulaştıkları gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermeleri deney verilerine göre belirlenmiştir [46].

3.12. Atıksudan Alüminyum ve Kurşunun Kitosan-Tannik Asitle Modifiye Edilmiş Biyopolimerler Tarafından Adsorpsiyonu: İzotermler, Kinetik, Termodinamik ve Proses Mekanizması

Bu çalışmada, tannik asit ile modifiye edilmiş kitosanın endüstriyel atık sularda bulunan Al(III) ve Pb(II) iyonları ile adsorpsiyonu incelenmiştir. FTIR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, pH ve biyosorbent miktarı incelenmiştir. Biyosorbent miktarı ve pH'ın artması ile adsorpsiyonun verimliliğinin arttığı gözlenmiştir. Deney verilerine göre adsorpsiyon izotermlerine göre uygunluğu ve adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir [47].



4.DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEM

4.1.Deney Düzenegi

Tez çalışması için yapılan deneylerde adsorplayıcı madde olarak kullanılan deniz kabukları ilk önce yıkanarak temizlendi ve daha sonra etüvde kurumaya bırakılmıştır. Tamamen kuruyan deniz kabukları daha sonra bir öğütücü yardımı ile toz haline getirilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan diğer adsorplayıcı maddeler ise kitin ve kitosandır. Ayrıca Cu ve Ni ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında yürütülmüştür. Tepkime kabı olarak, 100 mL çalışma hacmine sahip 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Erlenlerin içindeki çözeltilerin buharlaşmaması için ağızları kapatılmıştır ve manyetik bir karıştırıcı ile sabit hızda ve sıcaklıkta deney çalışmaları yapılmıştır.

4.2.Deneyin Yapılışı

Deney çalışmalarında ilk olarak bakır veya nikel için stok çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiler 100 mL'lik erlenler içerisine alınmıştır. Deneyde adsorbent olarak kullanılacak olan deniz kabuğu, kitin ve kitosan belirlenen miktarda eklenerek manyetik karıştırıcıda deney çalışmalarına başlanmıştır. Deneyin çözeltisi farklı konsantrasyon değerlerine göre hazırlanmıştır. Çözeltinin ideal pH değeri belirlenmiş ve farklı sıcaklık değerlerinde çalışmalar yapılmıştır. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi için stok çözeltiler $t=0$ anında UV spektrofotometre cihazı ile ölçümü yapılmış ve belirlenen sürelerde ölçümler yapılmaya devam edilerek adsorpsiyonun miktarı belirlenmiştir.

4.3.Analiz Yöntemleri

Adsorbentin eklenmesi ile başlayan deney, belirli sürelerde erlenlerden santrifüj tüplerine alınan örneklerin santrifüjleme işlemi yapıldıktan sonra metal iyon derişiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Santrifüjleme işlemi 2 dakika boyunca 40 rpm'de gerçekleşmektedir.

4.3.1.Nikel(II) ve Bakır(II) İyon Derişimlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon deneylerinde nikel(II) ve bakır(II) içeren deney düzeneğinden alınan örneklerin UV spektrofotometre cihazı ile 460 λ dalga boyunda ölçüm yapılarak iyon derişimleri belirlenir.

4.4.Deney Sisteminin Matematiksel Tanımlanması

4.4.1.Adsorpsiyon Deneyleri

4.4.2.Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbentın kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarına karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad [4.1]$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metal iyonu / g adsorbent-dakika)

q : Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı (mg metal iyonu / g adsorbent)

t : Zaman (dakika)

q ise;

$$q = \frac{C_0 - C}{X} \quad [4.2]$$

Burada;

C_0 : Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu / L çözelti)

C : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu / L çözelti)

X : Adsorbentın çözültideki derişimi (g adsorbent / L çözelti)

4.4.3.Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, tek metal iyonu durumunda, dengede, litrede 1 g adsorbentin adsorpladığı metal iyonu derişiminin başlangıç metal iyonu derişimine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\%Ad = \frac{C_{Ad,d}/X}{C_0} \quad [4.3]$$

Burada;

$C_{Ad,d}$: Dengede mikroorganizma tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu / L çözelti)

4.4.4.Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımı

Adsorpsiyon bir denge prosesidir. Çözeltide kalan adsorplanan derişim ile katı yüzeye tutunan adsorplanan derişim arasında dinamik denge sağlanana kadar devam eder. Dengenin bu durumunda adsorplananın, katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğrilere “adsorpsiyon izotermi” denilir.

4.4.5.Adsorpsiyon İzotermi

4.4.5.1.Langmuir İzoterm Modeli

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltinin içerisinde gerçekleşen adsorpsiyonda kullanılan eşitliğe denilmektedir. Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yüzeyde tutulan moleküller birbirleri ile etkileşime girmezler. Çünkü adsorbent yüzeyinin tamamı moleküller için eşit çekim kuvveti uygular. Adsorpsiyon hızı, adsorbent yüzeyi ve adsorbant konsantrasyonu ile orantılıdır [18,34,37].

Langmuir denklemi aşağıda verilmiştir;

$$q_e = \frac{Q_0 b C_d}{1 + b C_d} \quad [4.4]$$

Burada;

q_e : Denge halinde, birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d : Denge halinde, adsorplanmadan çözültide kalan adsorplanan madde konsantrasyonu (mg/L)

b : Yüzey bağlanma enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)

Q_0 : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin doğrusallaştırılmasıyla denklem aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_d}{q_e} = \frac{C_d}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0} \quad [4.5]$$

Denklemin en sade hali aşağıdaki gibidir;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_d} \quad [4.6]$$

C_d/q_e 'e karşı C_d değerlerine göre grafik oluşturulduğunda $1/Q_0$ eğimi verirken, $1/bQ_0$ ise kesim noktasını verir [34].

Langmuir izoterm modeline göre denge faktörü olan R 'nin değeri bize denklem hakkında bilgi verir [37].

$R > 1$ Elverişsiz

$R = 1$ Lineer

$0 < R < 1$ Elverişli (Kendiliğinden gerçekleşen)

$R = 0$ Tersinmez

4.4.5.2.Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon ısısına göre değişen deneysel olarak elde edilen bir ifadedir. Adsorbent yüzeyinde farklı adsorpsiyon alanlarına sahip olduğu için heterojendir. Freundlich izoterm modelinin temeli Langmuir izoterm modeline dayanmaktadır [34,37].

Freundlich denklemi aşağıda verilmiştir;

$$q_e = K_F \cdot C_d^{1/n} \quad [4.7]$$

Burada;

K_F : Sıcaklık, adsorbent ve adsorplanan bileşene bağlı olan adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon derecesi

Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmasıyla denklem aşağıdaki gibidir;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_d \quad [4.8]$$

$\log q_e$ 'e karşı $\log C_d$ değerlerine göre grafik oluşturulduğunda $1/n$ eğimi verirken, $\log K_F$ ise kesim noktasını verir. Freundlich denklemine göre $n > 1$ olduğu zaman adsorpsiyon işlemi elverişli olur. Ayrıca n ve K_F sabitleri sıcaklığın yükselmesi ile azalır. K_F ve n sabitlerinin, değerlerinin büyük olması durumunda adsorbent adsorplama kapasitesinin fazla olduğunu ve adsorpsiyona karşı eğilimi olduğunu belirtir [7,34].

4.4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği durumda adsorpsiyon serbest Gibbs enerjisi yani ΔG° 'nin işareti her zaman eksi olur. Katı yüzeye bağlanan tanecikler sıvı veya gaz ortamına göre düzenli bir yapıya geçerler. Bu durumda adsorpsiyon entropisi yani ΔS° 'nin işareti de her zaman eksi olur. Burada adsorpsiyonun serbest enerjisinin ve serbest entropisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon entalpisi yani ΔH° 'nda her zaman eksi işaret alacağını gösterir. Adsorpsiyonun eksi işaretli olması ekzotermik bir durum olduğunu belirtir [18].

Eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad [4.9]$$

Burada;

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔG° : Serbest Gibbs enerji değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/molK)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Gibbs serbest enerjini bulmak için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir;

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad [4.10]$$

Burada;

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

[4.10]'daki denklemden faydalanarak K_c bulunur ve adsorpsiyonun serbest Gibbs enerjisi aşağıdaki denklem kullanılarak bulunur;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [4.11]$$

$\ln K_c$ değerine karşı $1/T$ değerine göre grafiğin çizilmesi ile (Van't Hoff) eğim ΔH° 'ı verirken kesim noktası ise ΔS° 'ı verir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \quad [4.12]$$

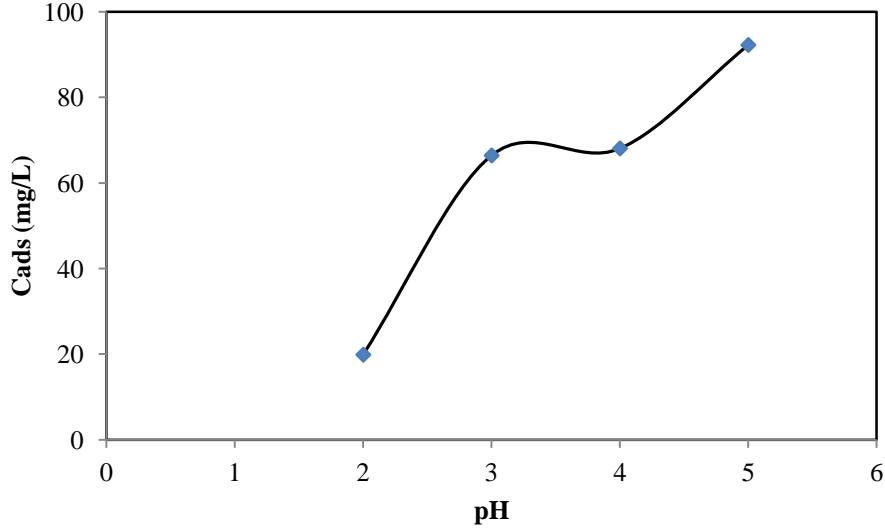
ΔG° değerinin eksi olması adsorpsiyonun kendiliğinden geręekleřtięini yani ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterirken, ΔH° değerinin pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu gösterir. Yani serbest Gibbs enerjisi ile entalpinin değerlerinin eksi olması durumunda adsorpsiyon işleminin uygun olduğu gözükmemektedir. ΔS° 'ın değerinin eksi olması durumunda katı/sıvı ara yüzeyinde yapısal bir değişmenin olmadığı dengeli bir sistemdir [48].

5.SONUÇLAR

5.1.Bakır Çözeltisinin Deniz Kabuğu ile Adsorpsiyonu

5.1.1.Optimum pH'ın Belirlenmesi

pH'ları 2, 3, 4 ve 5 olacak şekilde 100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Bu erlenlere miktarları aynı olacak şekilde deniz kabuğu eklenmiştir ve 40 rpm karıştırma hızındaki bir karıştırıcıda 24 saatte dengeye gelene kadar beklenmiştir. Bu aralıklarda pH 5.0 değerine kadar adsorpsiyonda artışın olduğu gözlenmiştir. Bu değerlere göre optimum pH'ın 5.0 olduğunu gösteren grafik Şekil 5.1 ile gösterilmiştir.

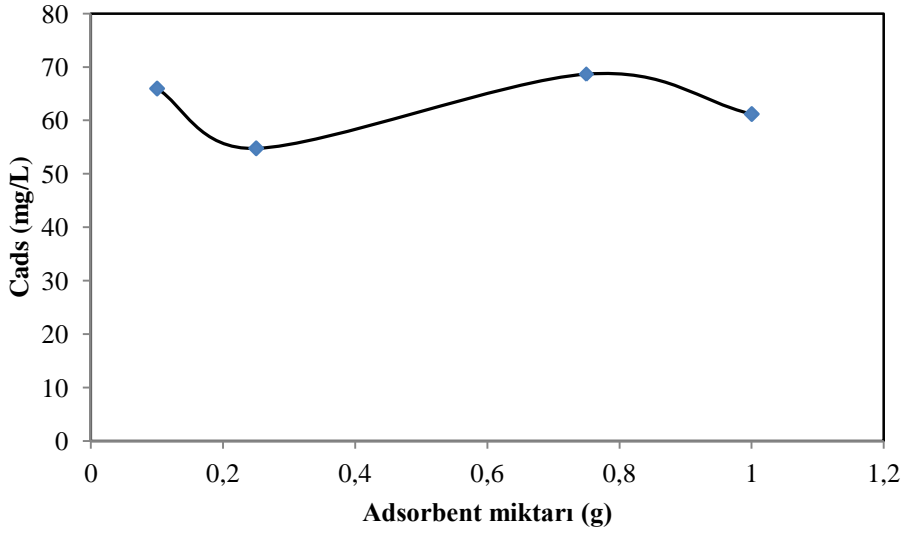


Şekil 5.1 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonundaki optimum pH'ın derişime etkisi.

5.1.2. Başlangıç Adsorbent Miktarının Belirlenmesi

Cu(II) çözeltisinin adsorbent miktarını belirlemek için 0.1, 0.25, 0.75 ve 1.0 g gibi farklı miktarlarda adsorbent eklenmiştir. Sistem dengeye gelene kadar ki süre içerisinde belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak absorbans değerleri ve dengeye ulaştığı zamandaki değerler belirlenmiştir. Bu değerlere göre grafik Şekil

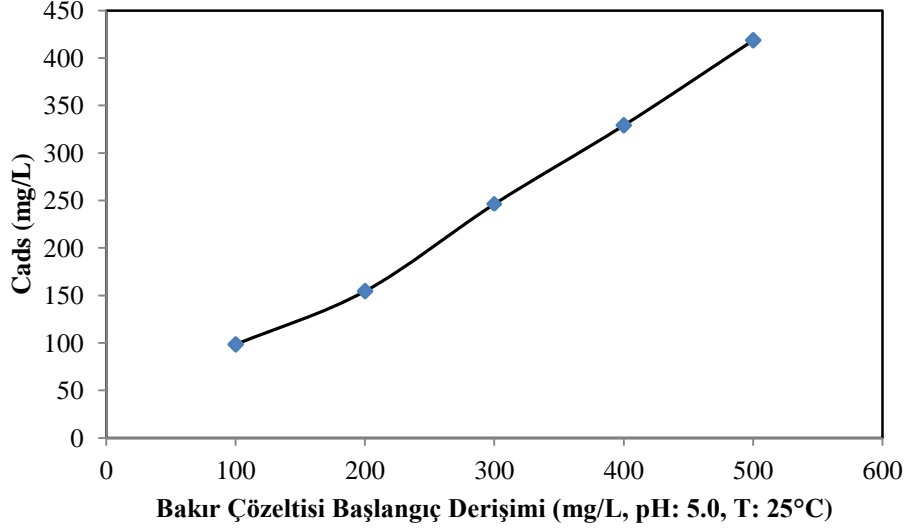
5.2’de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi adsorplama değerleri birbirine yakın olduğu için adsorbent miktarı 0.75 g seçilmiştir.



Şekil 5.2 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonundaki adsorbent miktarının derişime etkisi.

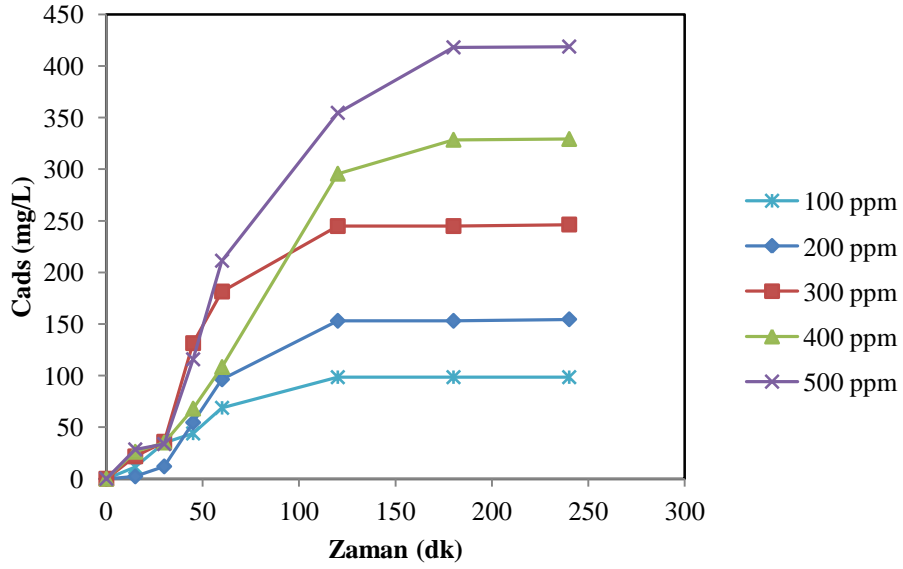
5.1.3. Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişim değerinin bulunması için pH 5.0 ve adsorbent miktarı 0.75 g seçilmiş ve bu değerlere göre hazırlanan farklı derişim değerleri 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L’dir. Derişim değerlerinin zaman ile adsorplanan madde miktarını gösteren grafik Şekil 5.3 ile sunulmuştur.



Şekil 5.3 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

Şekil 5.3'te verilen grafikte 100 - 500 mg/L aralıklarındaki derişim değerlerine göre adsorpsiyon miktarının başlangıç bakır derişimi arttıkça arttığı görülmüş ve en yüksek adsorpsiyon 500 mg/L bakır derişiminde gözlenmiştir.

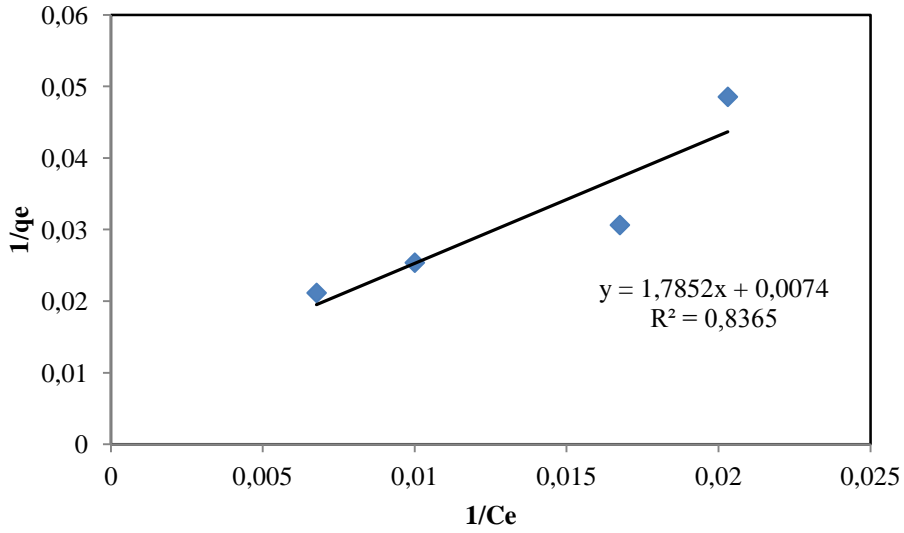


Şekil 5.4 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 5.0).

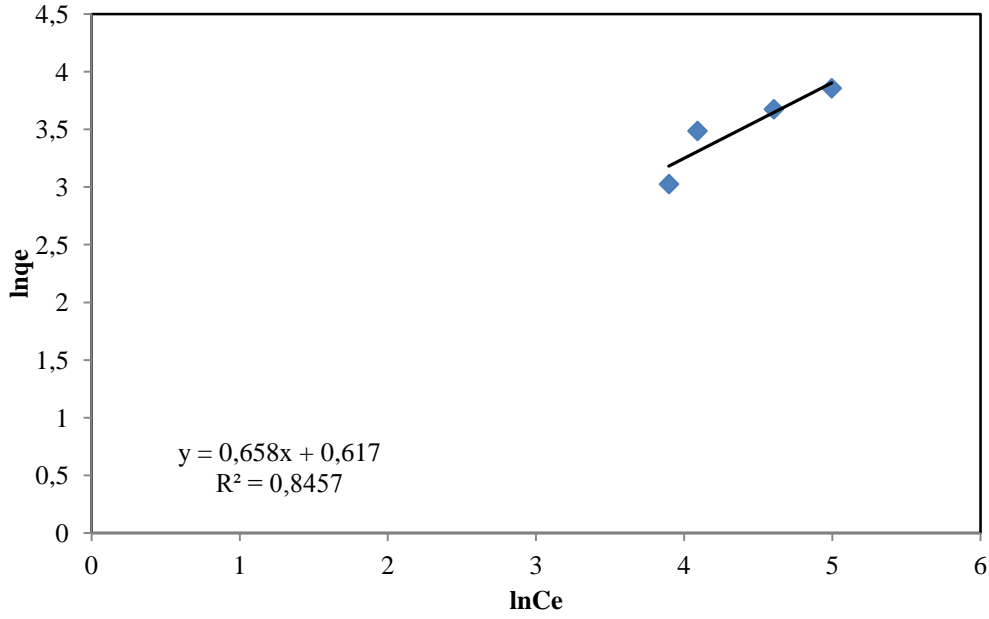
Şekil 5.4'te verilen grafikte farklı derişimlerin dengeye ulaştığı zaman verilmiştir. Bu grafikte ayrıca en yüksek adsorpsiyon miktarının 500 mg/L bakır derişiminde olduğu belirlenmiştir.

5.1.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Deniz kabuğu ile yapılan bu deneyde pH 5.0 için elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanılmıştır ve grafikler Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sunulmuştur. Ayrıca pH 5.0 için Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. pH değerinin adsorpsiyon çalışmalarında önemli olduğu bilinmektedir ve bu çalışmada pH 5.0 değerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri, adsorbentin adsorplama kapasitesinde etkili olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.5 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 5.0).



Şekil 5.6 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 5.0).

Çizelge 5.1 Deniz kabuğu ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri

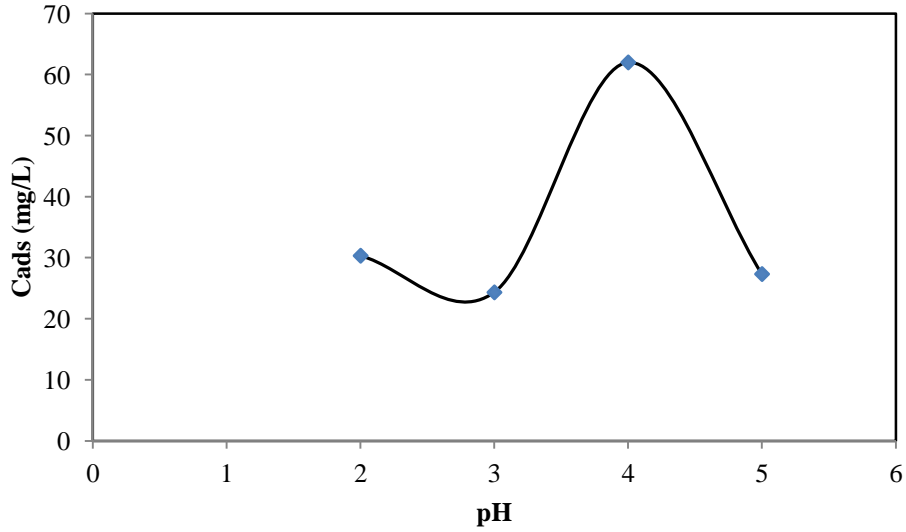
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	135,14	0,0041	1,8533	1,5198
35	106,38	0,0097	1,5566	1,2728

Çizelge 5.1’de Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri farklı sıcaklıklarda verilmektedir. Deniz kabuğunun bakır çözeltisindeki adsorpsiyonunun Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilen grafiklerdeki R² değerlerine bakıldığında ve çizelge 5.1’de Freundlich izoterm modelindeki n değerinin n>1 olması adsorpsiyon izotermelerine uyduğunu göstermektedir.

5.2.Nikel Çözeltisinin Deniz Kabuğu ile Adsorpsiyonu

5.2.1.Optimum pH'ın Belirlenmesi

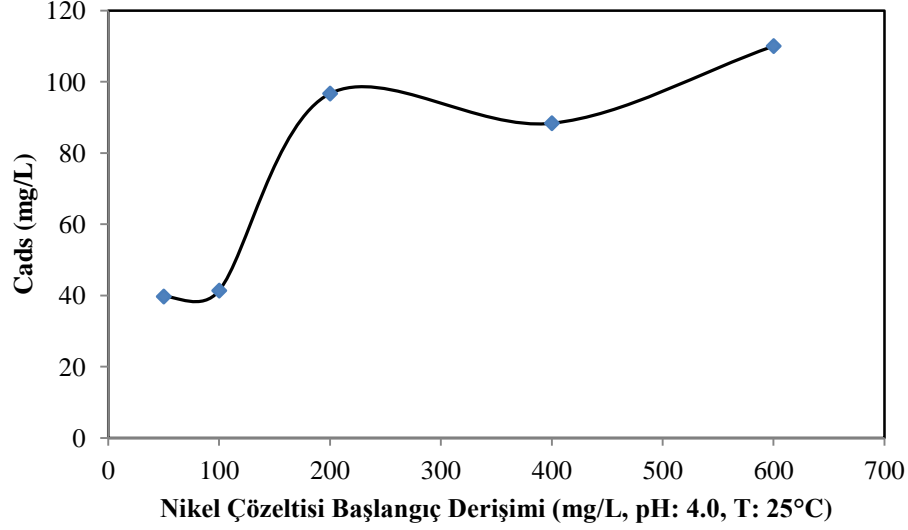
Şekil 5.7'deki grafikte deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun pH 2 - 5 değerleri arasındaki etkilişimi verilmektedir. Burada en yüksek adsorplanan madde miktarı pH 4.0 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisi adsorpsiyonundaki optimum pH'ın derişime etkisi.

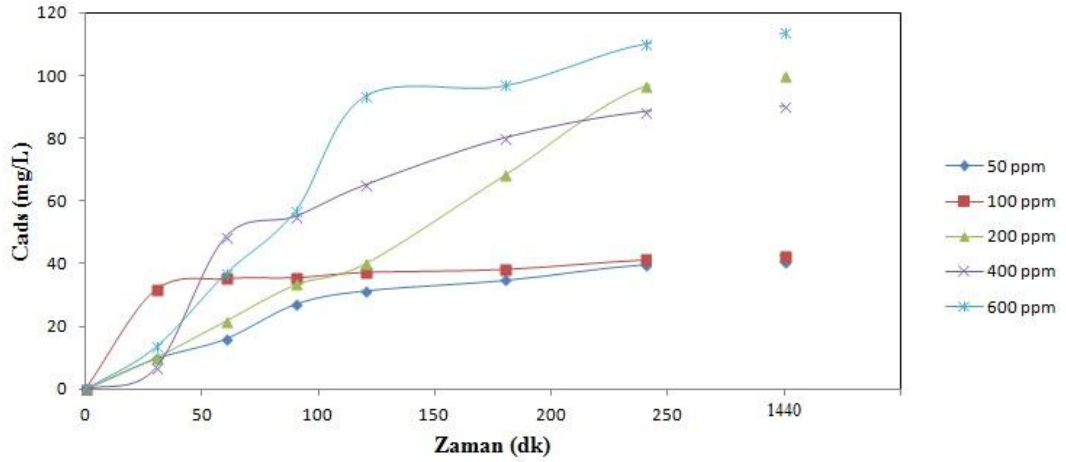
5.2.2.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişim değerinin bulunması için optimum pH olan 4.0 değeri ve adsorbent miktarı 1.0 g seçilmiştir. Bu değerlere göre hazırlanan farklı derişim değerleri 50, 100, 200, 400 ve 600 mg/L'dir. Derişim değerlerinin zaman ile adsorplanan madde miktarını gösteren grafik Şekil 5.8 ile verilmiştir.



Şekil 5.8 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

Şekil 5.8’de verilen grafikte 50 - 600 mg/L aralıklarındaki derişim değerlerine göre adsorplanan madde miktarının başlangıç nikel derişimi arttıkça arttığı görülmüş ve en yüksek adsorpsiyon 600 mg/L nikel derişiminde gözlenmiştir.

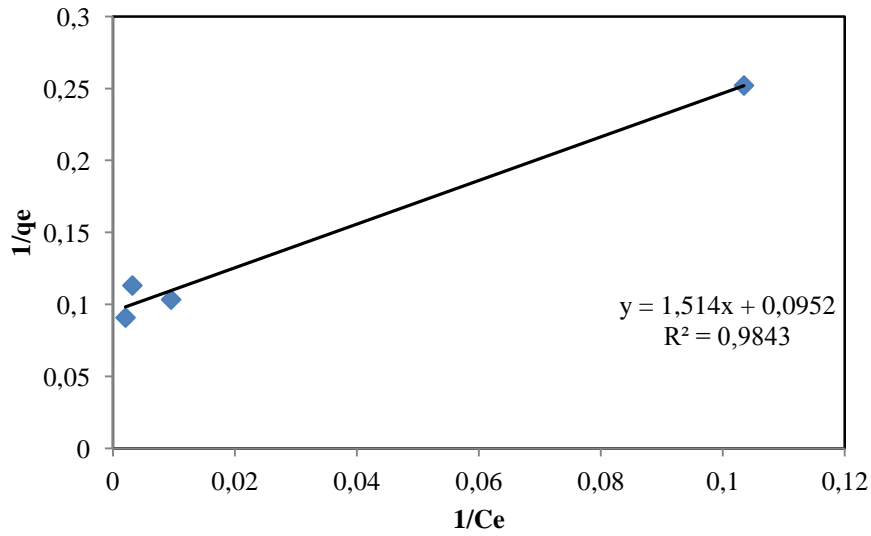


Şekil 5.9 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).

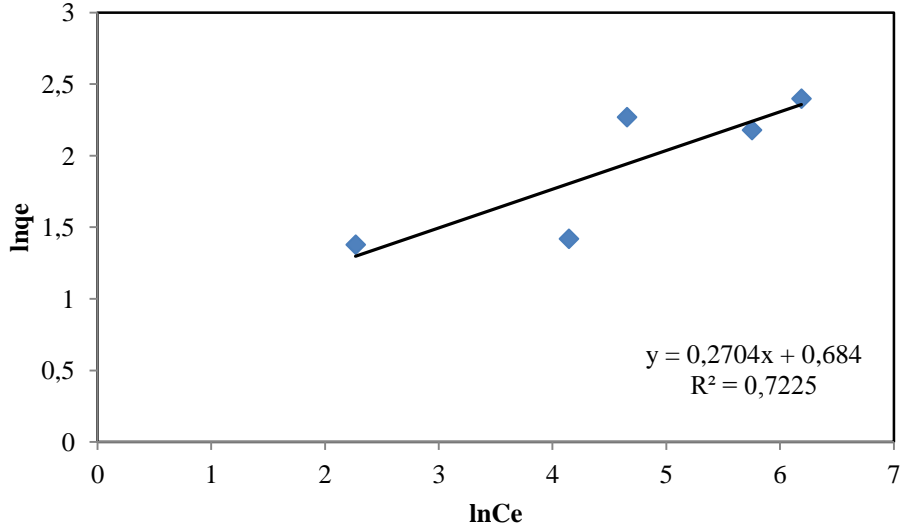
Şekil 5.9’da farklı derişimlerdeki sistemin dengeye ulaştığı zaman görülmektedir ve en yüksek adsorplanan madde miktarının 600 mg/L nikel derişiminde olduğu gözlenmektedir.

5.2.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Deniz kabuğu ile yapılan bu deneyde pH 4.0 için elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanılmıştır ve grafikler Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de sunulmuştur. Ayrıca pH 4.0 için Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. pH değerinin adsorpsiyon çalışmalarında önemli olduğu bilinmektedir ve bu çalışmada pH 4.0 değerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri, adsorbent adsorplama kapasitesinde etkili olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.10 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).



Şekil 5.11 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).

Çizelge 5.2 Deniz kabuğu ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri

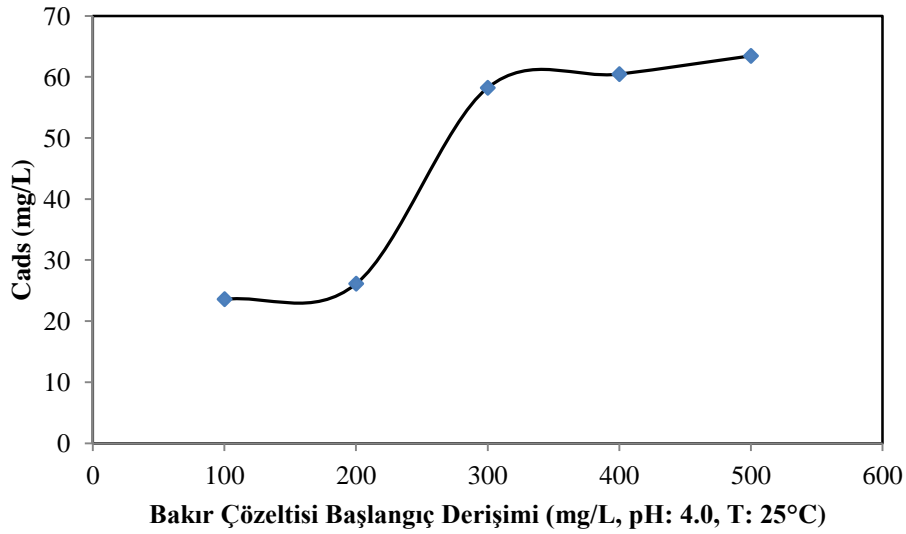
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	10,504	0,0274	1,9817	3,6982
30	7,4019	0,0352	1,3804	3,723
35	34,602	0,0232	4,3723	2,9797
40	23,419	0,0574	5,6694	4,085

Çizelge 5.2’de Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri farklı sıcaklıklarda verilmektedir. Deniz kabuğunun nikel çözeltisindeki adsorpsiyonunun Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de verilen grafiklerdeki R^2 değerlerine bakıldığında ve Çizelge 5.2’de Freundlich izoterm modelindeki n değerinin $n > 1$ olması adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir.

5.3.Bakır Çözeltisinin Kitin ile Adsorpsiyonu

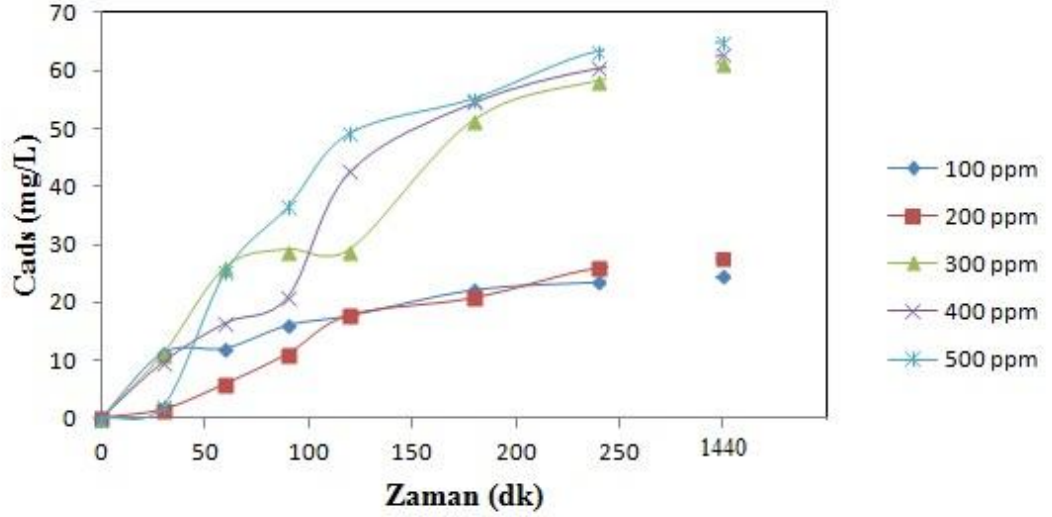
5.3.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişimin hesaplanması için adsorbent miktarı 0.1 g seçilmiştir. Optimum pH için 4.0 değeri belirlenmiştir. Bu değerler için hazırlanan derişimler 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L olacak şekilde belirlenmiştir. Zamanla derişimin adsorplanan madde üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 5.12’de sunulmuştur.



Şekil 5.12 Kitin ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

Şekil 5.12’de verilen grafikte 100 - 500 mg/L aralıklarındaki derişim değerlerine göre adsorplanan madde miktarları birbirine yakın olsa da başlangıç bakır derişimi arttıkça arttığı görülmüş ve en yüksek adsorpsiyon değeri 500 mg/L bakır derişiminde olduğu gözlenmektedir.

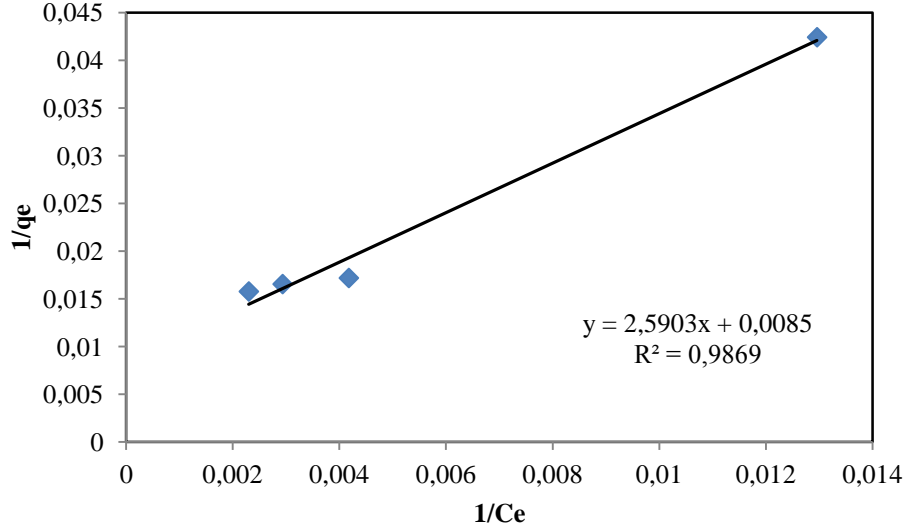


Şekil 5.13 Kitin ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği
(T: 25 °C, pH: 4.0).

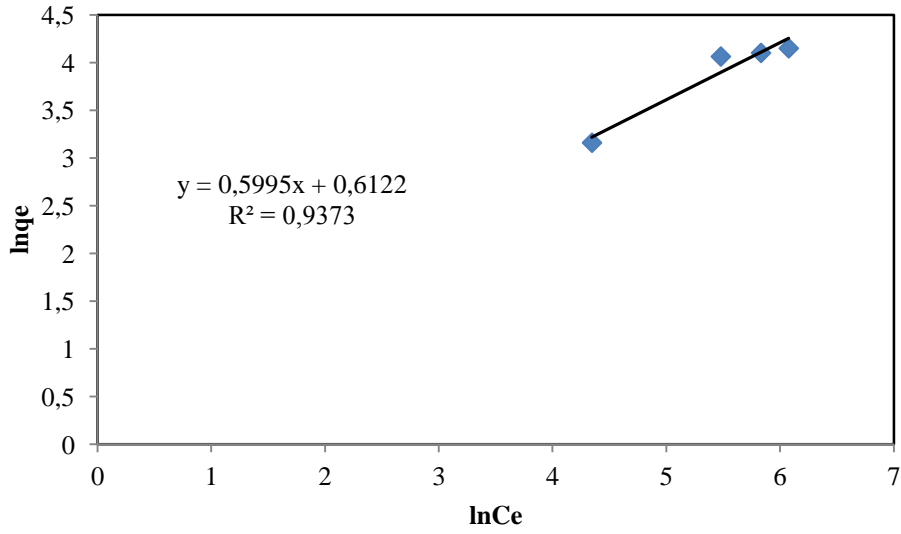
Şekil 5.13'te verilen grafikte sistemin dengeye ulaştığı anda ki farklı derişim değerlerinin zamanla adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. Başlangıç bakır derişimi arttıkça arttığı ve en yüksek adsorpsiyon 500 mg/L bakır derişiminde olduğu gözlenmiştir.

5.3.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermi modellerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanarak kitin ile yapılan bu deneyde pH değeri 4.0'a göre bulunan verilerin grafikleri Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te sunulmuştur. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri Çizelge 5.3'te verilmiştir ve pH 4.0'a göre elde edilen verilerdir. pH 4.0 değerine göre elde edilen verilerin adsorpsiyon sabitleri adsorbentin adsorplanan madde miktarı üzerinde etkili olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.14 Kitin ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).



Şekil 5.15 Kitin ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).

Çizelge 5.3 Kitin ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri

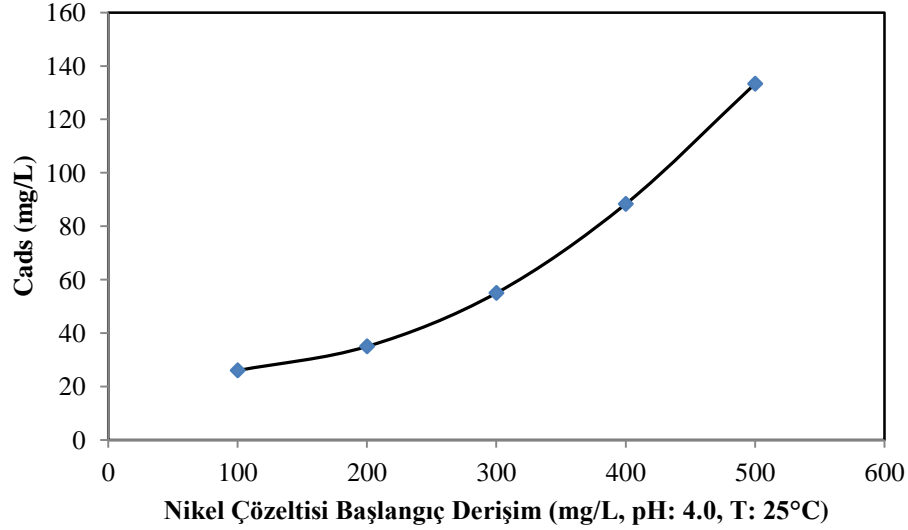
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	117,65	0,0033	1,8444	1,6681
30	79,365	0,0209	10,249	3,0845
35	54,645	0,0127	6,6366	3,046
40	714,29	0,0007	1,2237	1,2604

Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin farklı sıcaklıklardaki değerlerinin verildiği Çizelge 5.3'te sunulmaktadır. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te verilen grafiklerdeki R² değerleri araştırıldığında ve Çizelge 5.3'teki Freundlich izoterm modelinin n değerine bakıldığında n>1 olması kitinin bakır çözeltisindeki adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermelerine uyduğunu göstermektedir.

5.4.Nikel Çözeltisinin Kitin ile Adsorpsiyonu

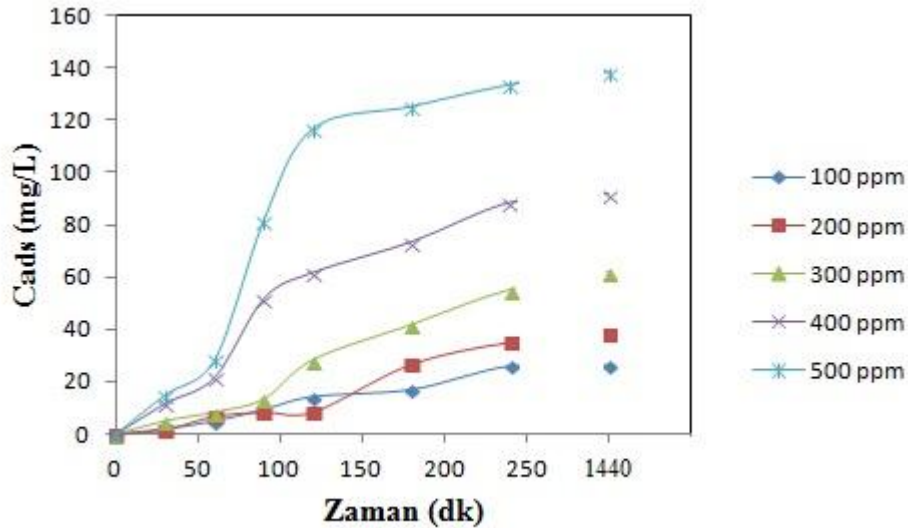
5.4.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişimin hesaplanması için adsorbent miktarı 0.1 g seçilmiştir. Optimum pH için 4.0 değeri belirlenmiştir. Bu değerler için hazırlanan farklı derişim aralıkları 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L olacak şekilde belirlenmiştir. Zamanla derişimin adsorplanan madde üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16 Kitin ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

100 - 500 mg/L aralıklarındaki derişim değerlerinin adsorplanan madde miktarına göre grafiğı Şekil 5.16'da verilmiştir. Adsorplanan madde miktarının başlangıç nikel derişimi arttıkça arttığı görülmüş ve en yüksek adsorpsiyonun gözleendiğı değer ise 500 mg/L olan nikel derişimidir.



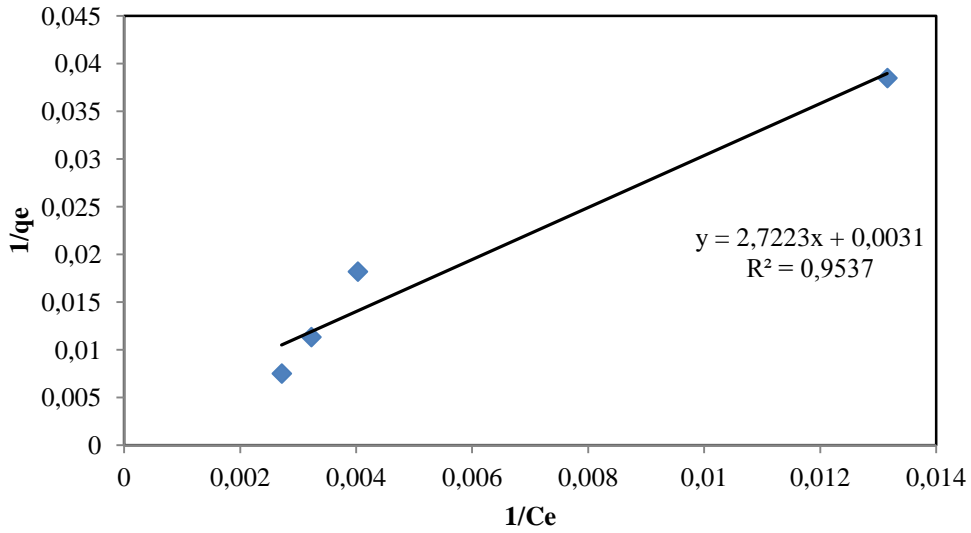
Şekil 5.17 Kitin ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiğı (T: 25 °C, pH: 4.0).

Şekil 5.17'de verilen grafikte sistemin dengeye ulaştığı anda ki farklı derişim değerlerinin zamanla adsorplanan madde miktarı üzerindeki etkisini göstermekte ve

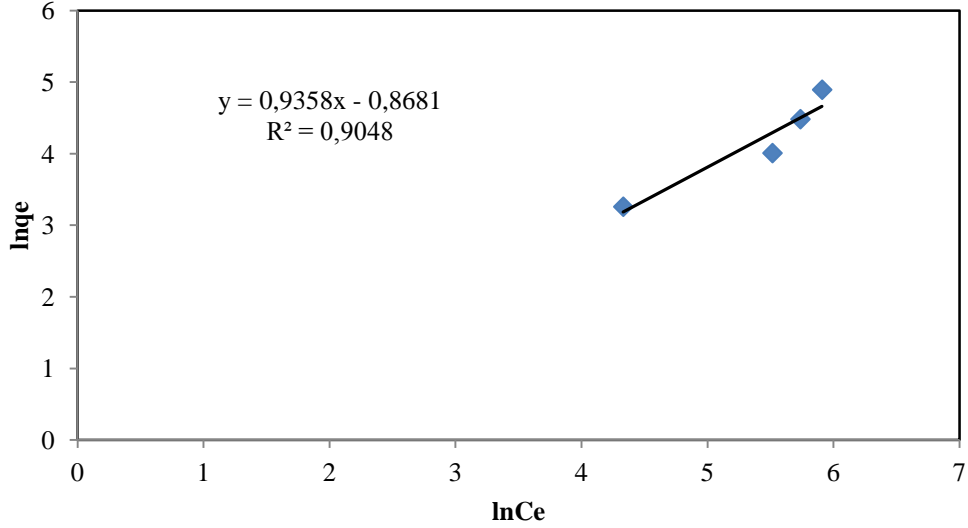
adsorplanan madde miktarının arttıkça nikel derişiminin arttığı ve en yüksek olduğu nikel derişim değerinin 500 mg/L olduğu gözlenmiştir.

5.4.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermi modellerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanarak kitin ile yapılan bu deneyde pH 4.0 değeri için elde edilen değerlerin grafikleri Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri Çizelge 5.4’te sunulmuştur ve pH 4.0 değerine göre bulunan verilerdir. Adsorpsiyon sabitleri pH 4.0 değerine göre bulunan veriler olup adsorbent adsorplanan madde miktarında etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18 Kitin ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).



Şekil 5.19 Kitin ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).

Çizelge 5.4 Kitin ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri

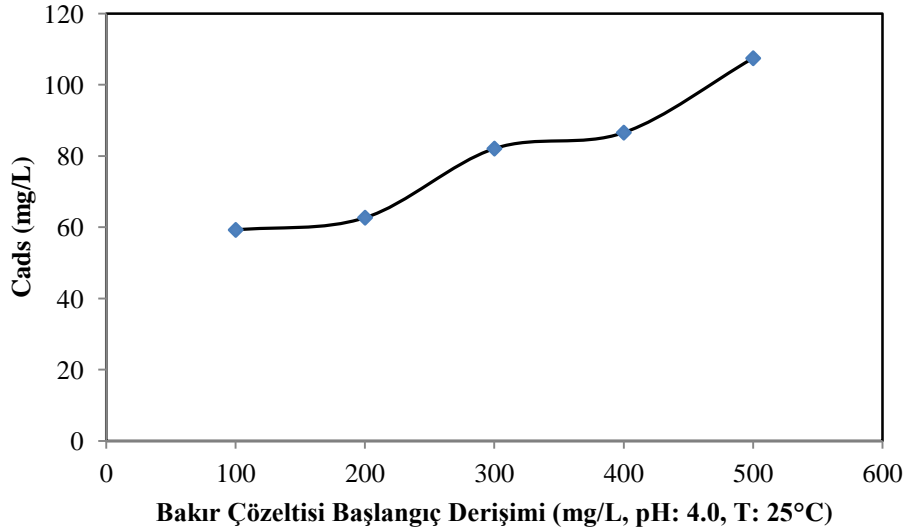
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	322,58	0,0011	0,419	1,0686
30	120,48	0,0084	5,571	2,0665
35	357,14	0,0067	4,7912	1,3552
40	833,33	0,0006	0,562	1,0544

Farklı sıcaklıklardaki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Çizelge 5.4'te verilmektedir. Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da verilen grafiklerdeki R² değerleri araştırıldığında ve Çizelge 5.4'teki Freundlich izoterm modelinin n değerine bakıldığında n>1 olması kitinin nikel çözeltisindeki adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermelerine uyduğunu göstermektedir.

5.5.Bakır Çözeltisinin Kitosan ile Adsorpsiyonu

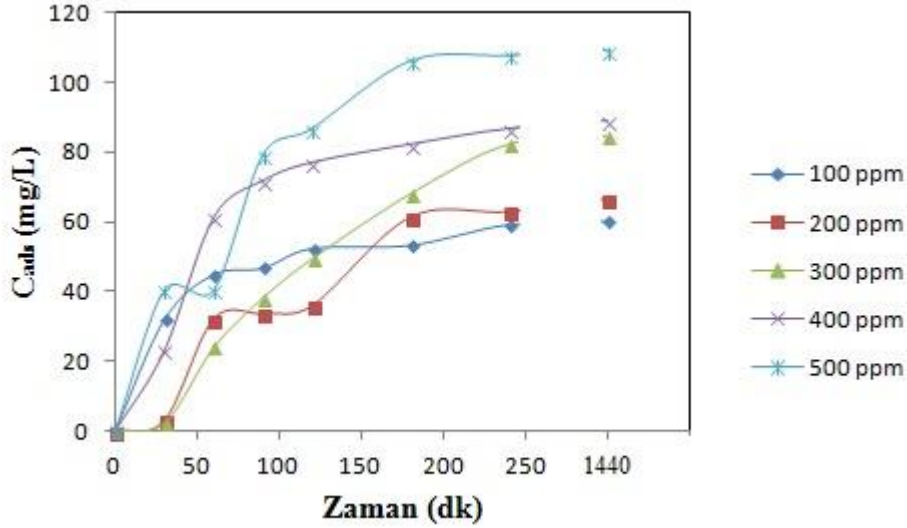
5.5.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişimin belirlenmesi için 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L olan derişim değerleri, pH 4.0 ve adsorbent miktarı 0.1 g için seçilmiştir. Derişimin zamanla adsorplanan madde üzerindeki etkisini gösteren grafik Şekil 5.20’de sunulmuştur.



Şekil 5.20 Kitosan ile bakır çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

Derişimleri 100 - 500 mg/L arasında olan değerlerin adsorplanan madde miktarına göre grafiği Şekil 5.20’de verilmiştir. Adsorplanan madde miktarının başlangıç bakır derişimi arttıkça arttığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyonun olduğu değer ise 500 mg/L bakır derişiminde olduğu gözlenmektedir.

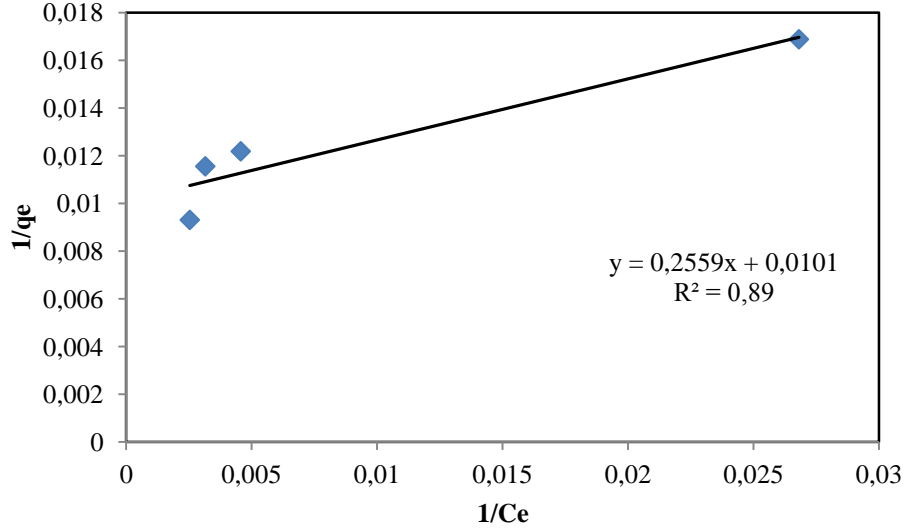


Şekil 5.21 Kitosan ile bakır çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).

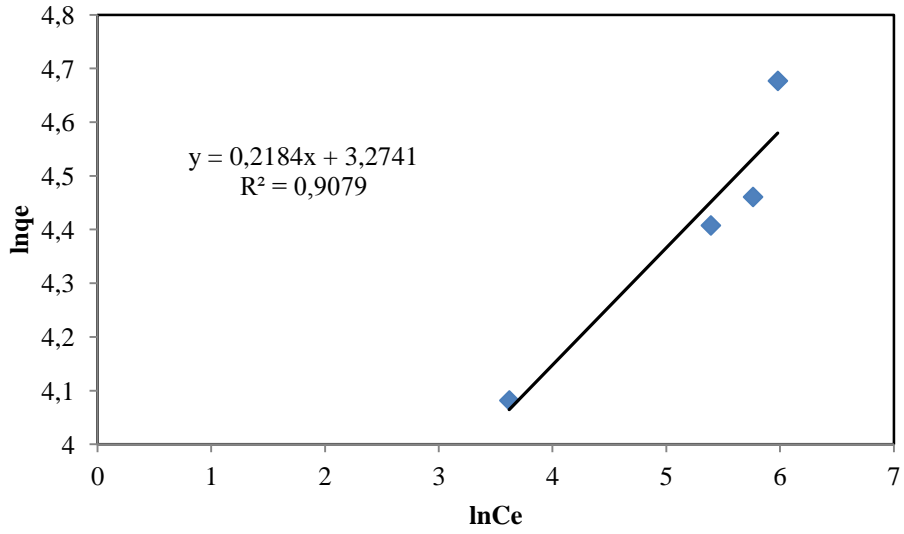
Sistemin dengeye ulaştığı anda farklı derişim değerlerinin zaman içerisinde adsorplanan madde miktarındaki etkisini gösteren grafik Şekil 5.21’de verilmiştir. Grafiğe göre derişim değeri 500 mg/L’de en yüksek adsorplanan madde miktarına sahip olduğu ve adsorpsiyon miktarının başlangıç bakır derişiminin artması ile arttığı gözlenmektedir.

5.5.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanarak kitosan ile yapılan bu deneyde pH 4.0 değeri için bulunan verilerin grafikleri Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’te sunulmuştur. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri Çizelge 5.5’te verilmiştir ve pH 4.0’a göre elde edilen verilerdir. Adsorpsiyon sabitleri pH 4.0 değerine göre elde edilen veriler olup adsorbentin adsorplanan madde miktarında etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22 Kitosan ile bakır çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).



Şekil 5.23 Kitosan ile bakır çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).

Çizelge 5.5 Kitosan ile bakır çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermelerinin adsorpsiyon sabitleri

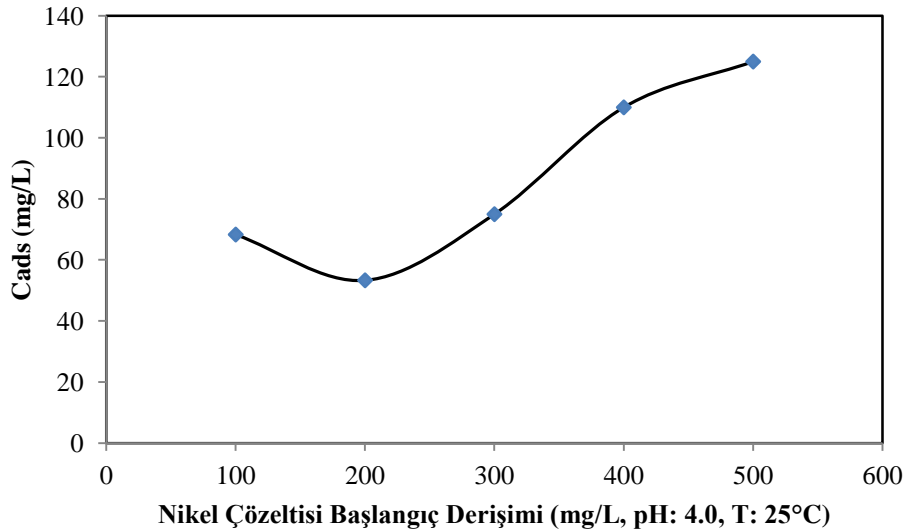
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	99,01	0,0394	26,419	4,5788
30	151,52	0,018	16,26	2,7352
35	156,25	0,0224	15,826	2,6724
40	169,49	0,0284	27,27	3,2658

Çizelge 5.5'te farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri verilmektedir. Çizelge 5.5'e bakıldığında Freundlich izoterm sabiti olan n değerinin $n > 1$ olduğu ve Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'deki grafiklerde R^2 değerleri araştırıldığında kitosanın bakır çözeltisi üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermelerine uyduğunu göstermektedir.

5.6.Nikel Çözeltisinin Kitosan ile Adsorpsiyonu

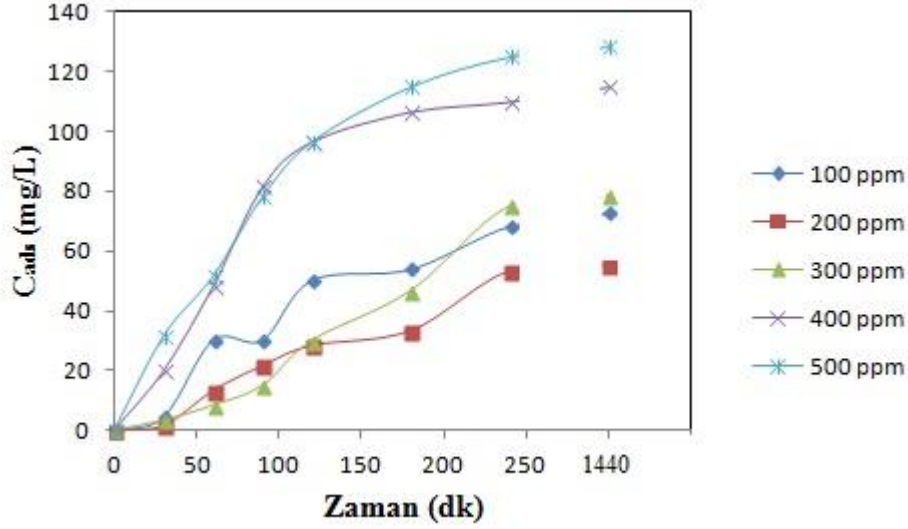
5.6.1.Başlangıç Derişiminin Belirlenmesi

İdeal derişimi belirlemek için 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L olan derişim değerleri, pH 4.0 ve adsorbent miktarı 0.1 g için seçilmiştir. Derişimin zamanla adsorplanan madde üzerindeki etkisini gösteren grafik Şekil 5.24'te verilmiştir.



Şekil 5.24 Kitosan ile nikel çözeltisi adsorpsiyonunun farklı derişimlerde adsorpsiyon miktarına etkisi.

Derişimleri 100 - 500 mg/L arasında olan değerlerin adsorplanan madde miktarına göre grafiği Şekil 5.24'te verilmiştir. Şekil 5.24'te grldği gibi en yüksek adsorpsiyonun gözlendiği nikel derişim değeri 500 mg/L olduğu gözlenmektedir.

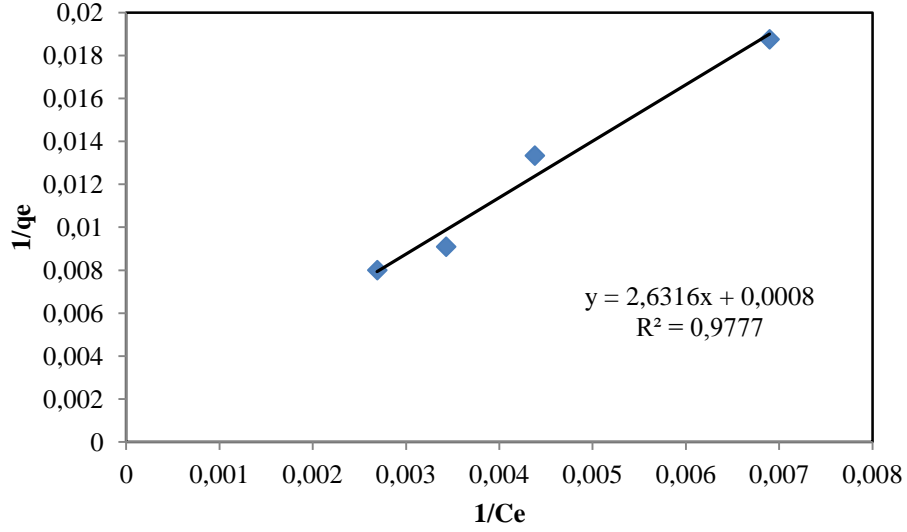


Şekil 5.25 Kitosan ile nikel çözeltisinin farklı derişimlerdeki adsorpsiyon-zaman grafiği (T: 25 °C, pH: 4.0).

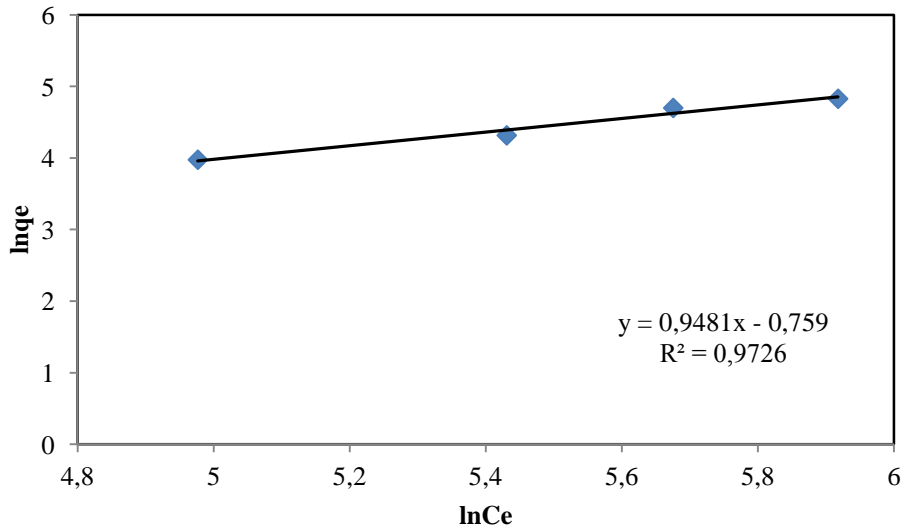
Sistemin dengeye geldiğinde farklı derişim değerlerinin zamanla adsorplanan madde miktarında ki etkisini gösteren grafik Şekil 5.25'te sunulmuştur. Grafiğe bakıldığında 500 mg/L'deki nikel derişim değeri en yüksek adsorplanan madde miktarına sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon miktarının başlangıç nikel derişimi arttıkça arttığı görülmüştür.

5.6.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Belirlenmesi

Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin doğrusallaştırılmasından faydalanarak kitosan ile yapılan bu deneyde pH 4.0 için elde edilen değerlerin grafikleri Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelinin sabitleri pH değeri 4.0'dan elde edilen değerlere göre izelge 5.6'da verilmiştir. pH 4.0 değerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri adsorbentin adsorplanan madde miktarı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.26 Kitosan ile nikel çözeltisinin Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).



Şekil 5.27 Kitosan ile nikel çözeltisinin Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafik (T: 25 °C, pH: 4.0).

Çizelge 5.6 Kitosan ile nikel çözeltisinin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermlerinin adsorpsiyon sabitleri

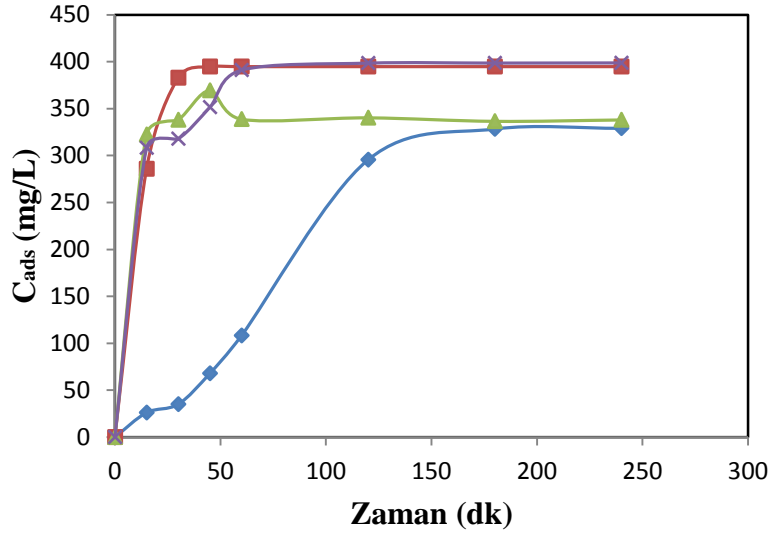
Sıcaklık	Langmuir		Freundlich	
	Q ₀ (mg/g)	b (L/mg)	K _F (L/g)	n
25	1250	0,0003	0,468	1,0549
30	370,37	0,0014	1,2338	1,2827
35	909,09	0,0005	0,429	1,0066
40	454,545	0,00092	0,307	1,0734

Çizelge 5.6'da farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri verilmektedir. Çizelge 5.6'ya bakıldığında Freundlich izoterm sabiti olan n değerinin $n > 1$ olduğu gözükmemekte ve Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'deki grafiklerde R^2 değerleri araştırıldığında kitosanın nikel çözeltisi üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir.

5.7.Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

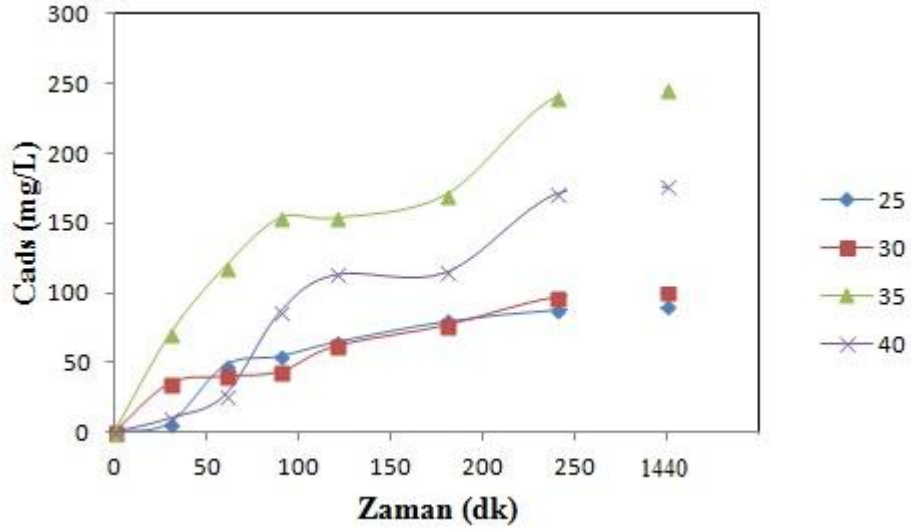
Sıcaklığın zamanla adsorpsiyon üzerine etkisini deneysel verilerden faydalanarak gösteren grafikler Şekil 5.28, Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'te verilmiştir. Sıcaklığın etkisini bütün grafiklerde aynı derişimde görebilmek için derişim 400 mg/L seçilmiştir.

5.7.1.Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisini Gösteren Grafikler



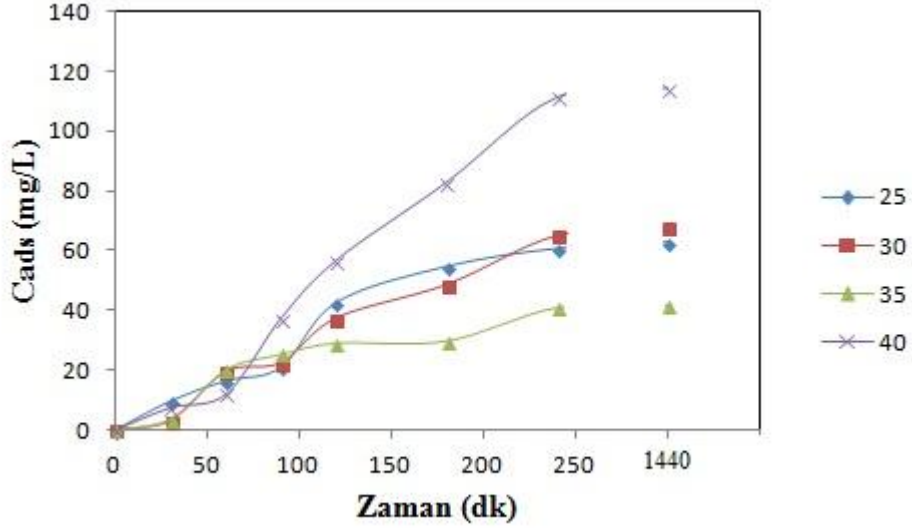
Şekil 5.28 Deniz kabuğunun bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 5.0).

Şekil 5.28’de deniz kabuğunun bakır çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değerleri 30 ve 40 °C’de birbirine çok yakın olduğu gözlenmektedir.



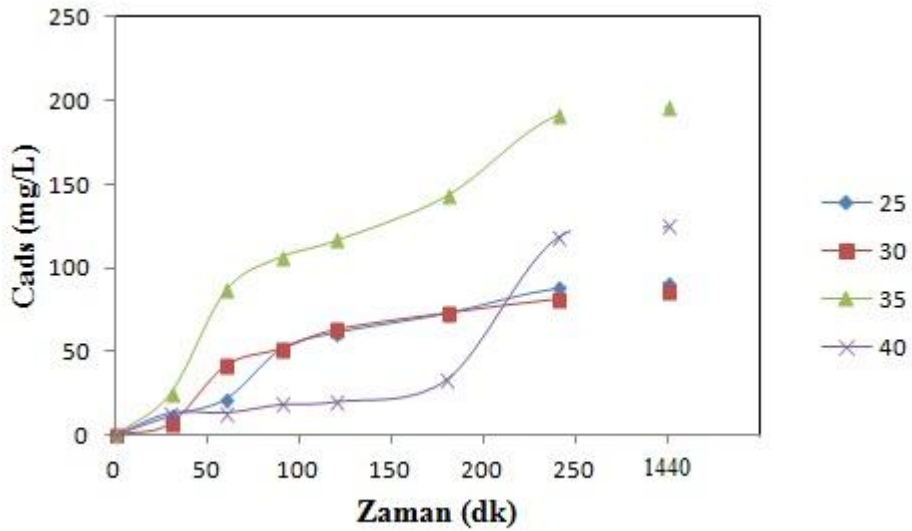
Şekil 5.29 Deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).

Şekil 5.29’da deniz kabuğunun nikel çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 35 °C’de olduğu gözlenmektedir.



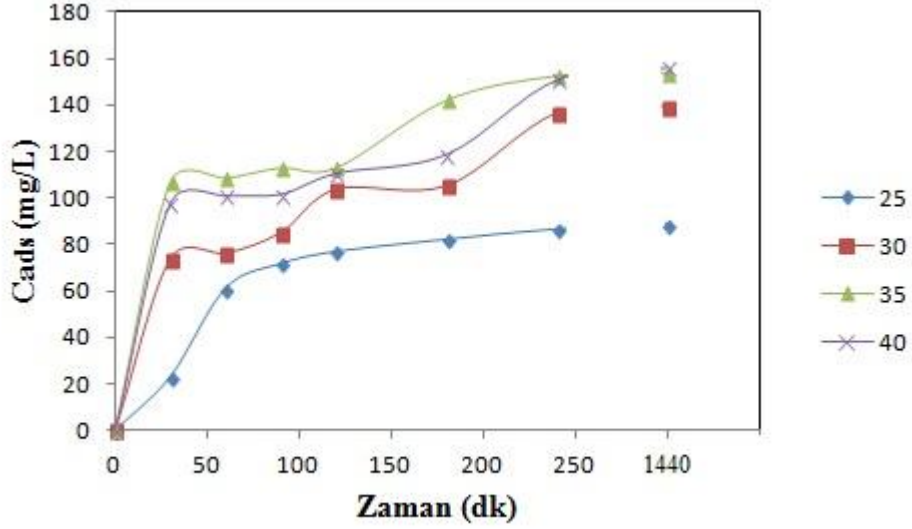
Şekil 5.30 Kitinin bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).

Şekil 5.30’da kitinin bakır çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 40 °C’de olduğu gözlenmektedir.



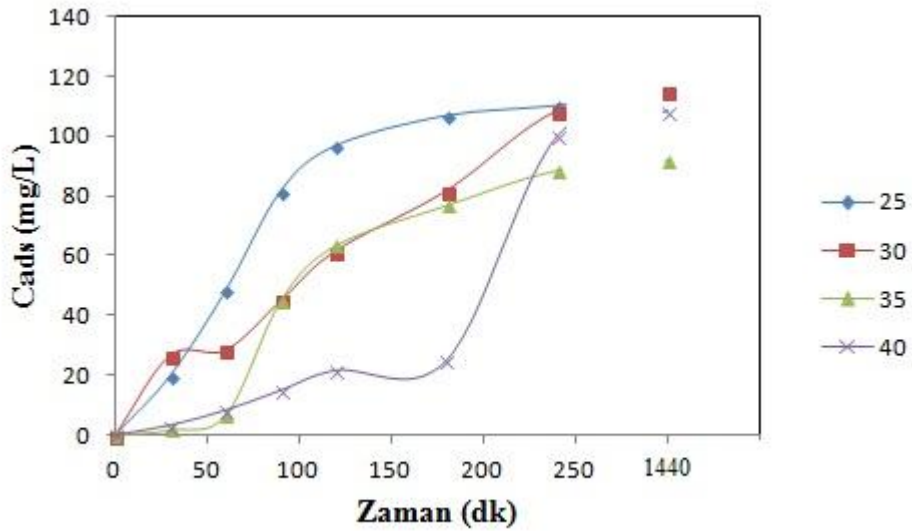
Şekil 5.31 Kitinin nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0)

Şekil 5.31’de kitinin nikel çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 35 °C’de olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.32 Kitosanın bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).

Şekil 5.32’de kitosanın bakır çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değerleri 35 ve 40 °C’de olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.33 Kitosanın nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisi (pH: 4.0).

Şekil 5.33'te kitosanın nikel çözeltisindeki adsorpsiyonunun zamanla sıcaklık üzerine etkisini gösteren grafikte adsorpsiyon kapasitesinin değerleri birbirine yakın olsa da adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu sıcaklık değerleri 25 ve 30 °C'de olduğu gözlenmektedir.

5.7.2. Adsorpsiyon Termodinamiğinin Verileri

Çizelge 5.7 Deniz kabuğunun bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
400 mg/L	298	-14808			
	308	-16832	149,22	547,67	0,7245
	313	-24014			
500 mg/L	298	-14291			
	308	-16482	157,1274	572,41	0,7358
	313	-23891			

Çizelge 5.7'de deniz kabuğunun bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri araştırıldığında ΔG değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini belirtmektedir. ΔH değerlerinin pozitif değerlerinin olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu belirtmektedir. ΔS değerlerinin pozitif olması düzensizliğin arttığını belirtmektedir.

Çizelge 5.8 Deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Ni(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
100 mg/L	298	-10365	133,69	483,87	0,9866
	303	-10892			
	308	-15788			
	313	-17457			
200 mg/L	298	-11205	101,76	380,65	0,7946
	303	-8996,6			
	308	-16953			
	313	-16358			
400 mg/L	298	-8260	54,059	208,34	0,9465
	303	-8707			
	308	-12753			
	313	-11281			
600 mg/L	298	-7725,7	71,552	267,05	0,8206
	303	-6618,9			
	308	-11652			
	313	-11371			

Çizelge 5.8'de deniz kabuğunun nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri araştırıldığında ΔG değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini belirtmektedir. ΔH değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve ΔS değerlerinin pozitif olması ise düzensizliğin arttığını belirtmektedir.

Çizelge 5.9 Kitinin bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
100 mg/L	298	-14178	18,989	111,15	0,9315
	303	-16691			
	308	-15097			
	313	-15901			
200 mg/L	298	-12345	46,438	197,93	0,8225
	303	-13945			
	308	-14311			
	313	-13602			
300 mg/L	298	-13610	47,367	203,51	0,869
	303	-13777			
	308	-12462			
	313	-16513			
400 mg/L	298	-12828	40,781	179,31	0,9472
	303	-13279			
	308	-12126			
	313	-15440			
500 mg/L	298	-12345	34,988	159,31	0,9518
	303	-13505			
	308	-12395			
	313	-14798			

Çizelge 5.9’da kitinin bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri sunulmuştur. Bu veriler araştırıldığında negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini belirtmektedir. Pozitif ΔH değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve pozitif ΔS değerleri ise düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çizelge 5.10 Kitinin nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Ni(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
100 mg/L	298	-14458	135,318	502,02	0,981
	303	-16435			
	308	-19490			
	313	-16107			
200 mg/L	298	-5231,9	378,77	1292,4	0,9028
	303	-15209			
	308	-18078			
	313	-15030			
300 mg/L	298	-13381	48,176	206,91	0,9481
	303	-12671			
	308	-15872			
	313	-16363			
400 mg/L	298	-14005	22,336	121,08	0,7096
	303	-13949			
	308	-17456			
	313	-15705			
500 mg/L	298	-14598	125,77	468,09	0,6349
	303	-14241			
	308	-19339			
	313	-16531			

Çizelge 5.10'da kitinin nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri sunulmuştur. Bu veriler araştırıldığında negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Pozitif ΔH değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve pozitif ΔS değerleri ise düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çizelge 5.11 Kitosanın bakır çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
100 mg/L	298	-18261	41,263	196,81	0,9997
	303	-18605			
	308	-19574			
	313	-20581			
200 mg/L	298	-15080	25,099	135,09	0,971
	303	-15956			
	308	-16109			
	313	-17142			
300 mg/L	298	-14680	39,473	181,93	0,9924
	303	-15749			
	308	-16064			
	313	-17437			
400 mg/L	298	-13892	44,914	197,76	0,911
	303	-15748			
	308	-16397			
	313	-16708			
500 mg/L	298	-13887	37,752	173,52	0,9611
	303	-14969			
	308	-15617			
	313	-15906			

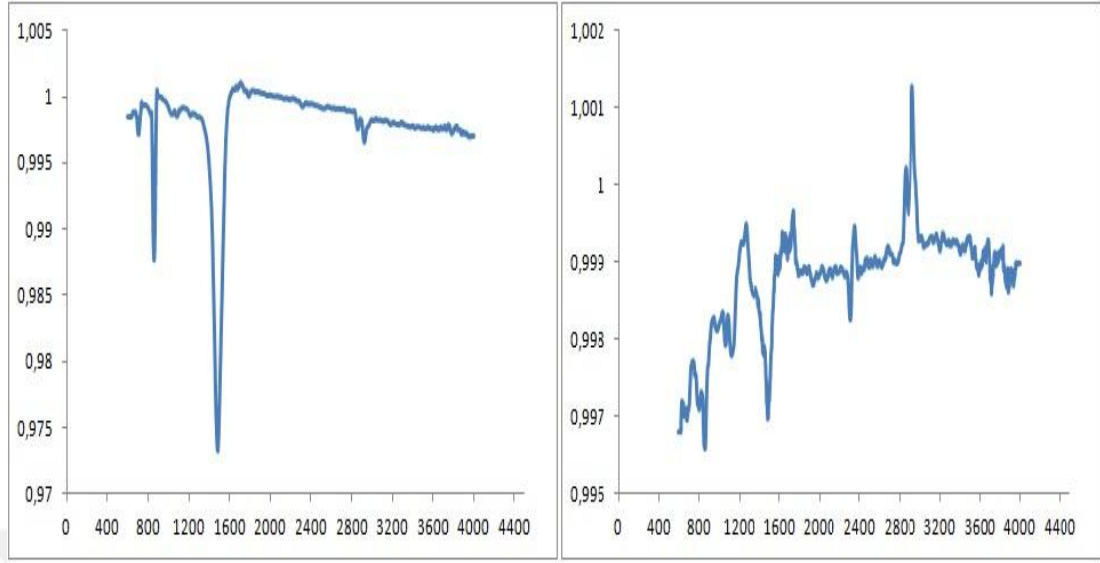
Çizelge 5.11’de kitosanın bakır çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri sunulmuştur. Bu veriler araştırıldığında ΔG değerlerinin negatif olması kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔH değerlerinin pozitif olması endotermik bir adsorpsiyon olduğunu ve ΔS değerlerinin pozitif olması ise düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Çizelge 5.12 Kitosanın nikel çözeltisi ile adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik veriler

Ni(II) Derişimi	Sıcaklık (K)	ΔG (j/mol)	ΔH (j/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
100 mg/L	298	-19183			0,9244
	303	-15470			
	308	-15503	-97,438	-263,44	
	313	-15531			
200 mg/L	298	-14637			0,9821
	303	-12639			
	308	-10150	-97,246	-278	
	313	-10360			
300 mg/L	298	-14357			0,809
	303	-15340			
	308	-15152	-126,7	-373,25	
	313	-9259,1			
400 mg/L	298	-14699			0,9871
	303	-14865			
	308	-14475	-7,1015	25,545	
	313	-15089			
500 mg/L	298	-14416			0,5851
	303	-14295			
	308	-16609	50,549	216,68	
	313	-14881			

Çizelge 5.12’de kitosanın nikel çözeltisi ile adsorpsiyonunun termodinamik verileri sunulmuştur. Bu veriler araştırıldığında ΔG değerlerinin negatif olması kendiliğinden gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔH değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterirken, negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔS değerlerinin pozitif olması düzensizliğin arttığını gösterirken, negatif olması düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

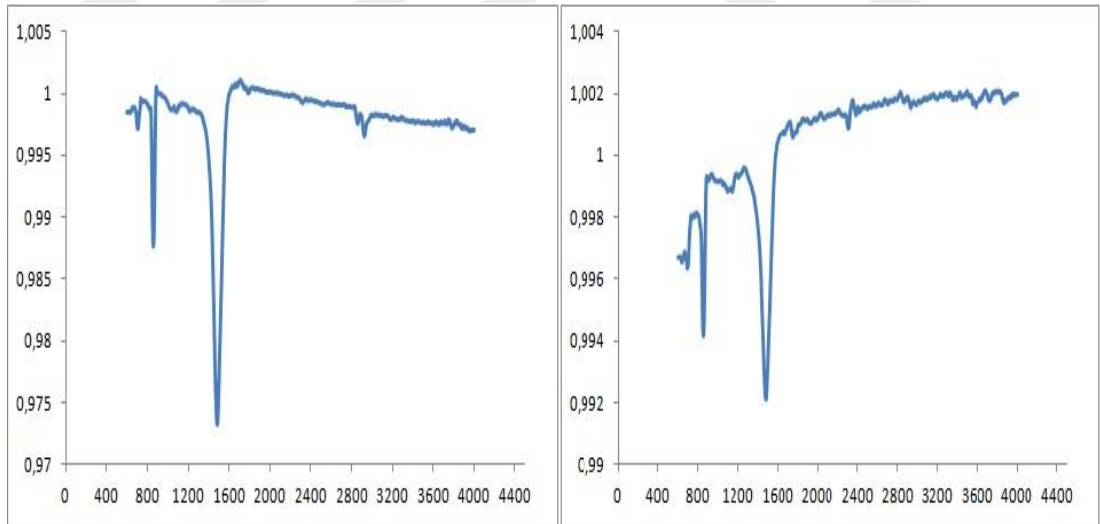
5.8.FTIR Analizi



İşlem görmemiş deniz kabuğu

Cu(II) adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğu

Şekil 5.34 Deniz kabuğu ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğunun FTIR grafikleri.



İşlem görmemiş deniz kabuğu

Ni(II) adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğu

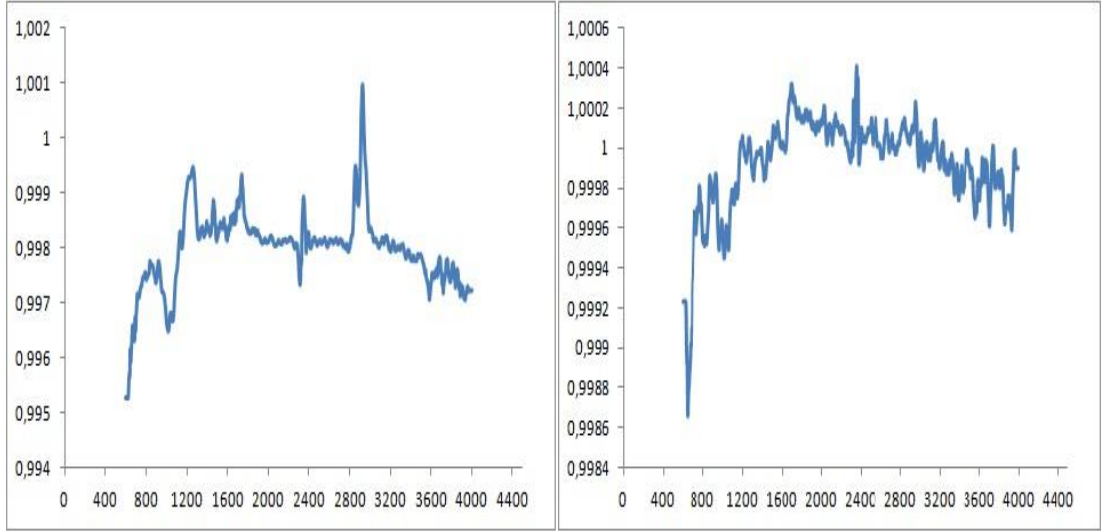
Şekil 5.35 Deniz kabuğu ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki deniz kabuğunun FTIR grafikleri.

Şekil 5.34 ve Şekil 5.35'te Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki deniz kabuğunun FTIR grafikleri verilmektedir. İşlem görmemiş deniz kabuğunun IR

spektrumunda 705.72 ve 1258.47 cm^{-1} arasındaki piklerde C-H gerilme titreşimi, 1491 cm^{-1} 'de O-C-O asimetrik germe titreşimi, 1829.58 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 2351.74 cm^{-1} C≡N gerilme titreşimi, 2855.54 ve 2937.13 cm^{-1} 'de alkan C-H gerilme titreşimi, 3816.23 cm^{-1} 'de ise O-H gerilme titreşimi vardır [49-52].

Şekil 5.34'te deniz kabuğunun Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda C-H gerilme titreşiminin olduğu 705.72 cm^{-1} 'deki 689.42 cm^{-1} 'e ve 1258.47 cm^{-1} 'deki 1368.62 cm^{-1} 'e, O-C-O asimetrik germe titreşiminin olduğu 1491 cm^{-1} 'deki 1495.08 cm^{-1} 'e, C=O gerilmesinin olduğu 1829.58 cm^{-1} 'deki 1705.16 cm^{-1} 'e, C≡N gerilme titreşiminin olduğu 2351.74 cm^{-1} 'deki 2084.54 cm^{-1} 'e, C-H gerilme titreşiminin olduğu 2855.54 cm^{-1} 'deki 2894.29 cm^{-1} 'e ve 2937.13 cm^{-1} 'deki 3037.07 cm^{-1} 'e, O-H gerilme titreşiminin olduğu 3816.23 cm^{-1} 'deki 3716.28 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde oluşan yeni piklerin olması Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruptaki piklerde olduğu tahmin edilmektedir [11,49-52].

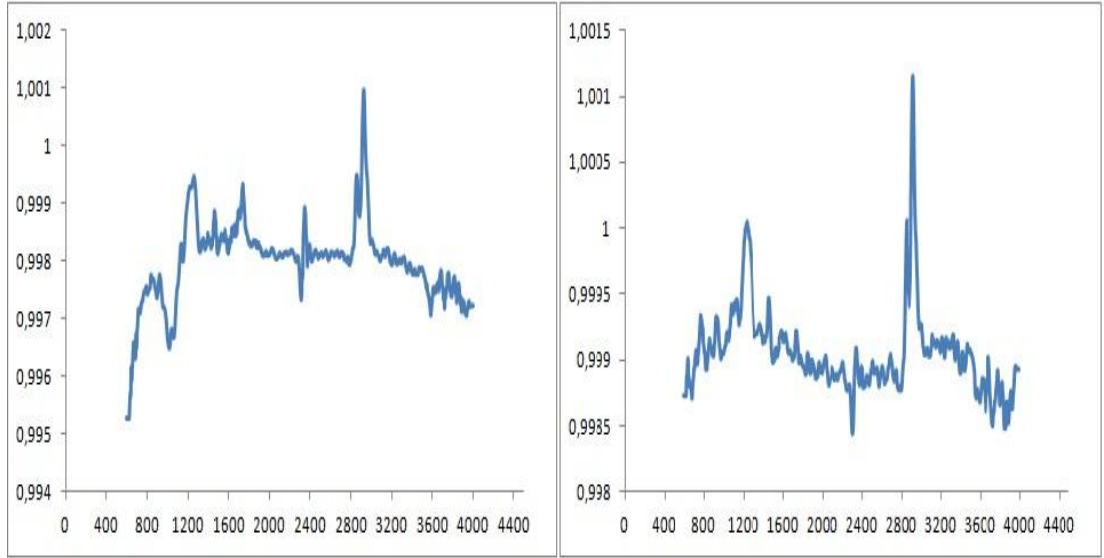
Şekil 5.35'te deniz kabuğunun Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda C-H gerilme titreşiminin olduğu 705.72 cm^{-1} 'deki 709.80 cm^{-1} 'e ve 1258.47 cm^{-1} 'deki 1166.69 cm^{-1} 'e, O-C-O asimetrik germe titreşiminin olduğu 1491 cm^{-1} 'deki 1488.96 cm^{-1} 'e, C=O gerilmesinin olduğu 1829.58 cm^{-1} 'deki 1798.99 cm^{-1} 'e, C≡N gerilme titreşiminin olduğu 2351.74 cm^{-1} 'deki 2321.14 cm^{-1} 'e, C-H gerilme titreşiminin olduğu 2855.54 cm^{-1} 'deki 2863.7 cm^{-1} 'e ve 2937.13 cm^{-1} 'deki 2959.56 cm^{-1} 'e, O-H gerilme titreşiminin olduğu 3816.23 cm^{-1} 'deki 3748.92 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde oluşan yeni piklerin olması Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruptaki piklerde olduğu tahmin edilmektedir [11,49-52].



İşlem görmemiş kitin

Cu(II) adsorpsiyonu sonrasındaki kitin

Şekil 5.36 Kitin ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitinin FTIR grafikleri.



İşlem görmemiş kitin

Ni(II) adsorpsiyonu sonrasındaki kitin

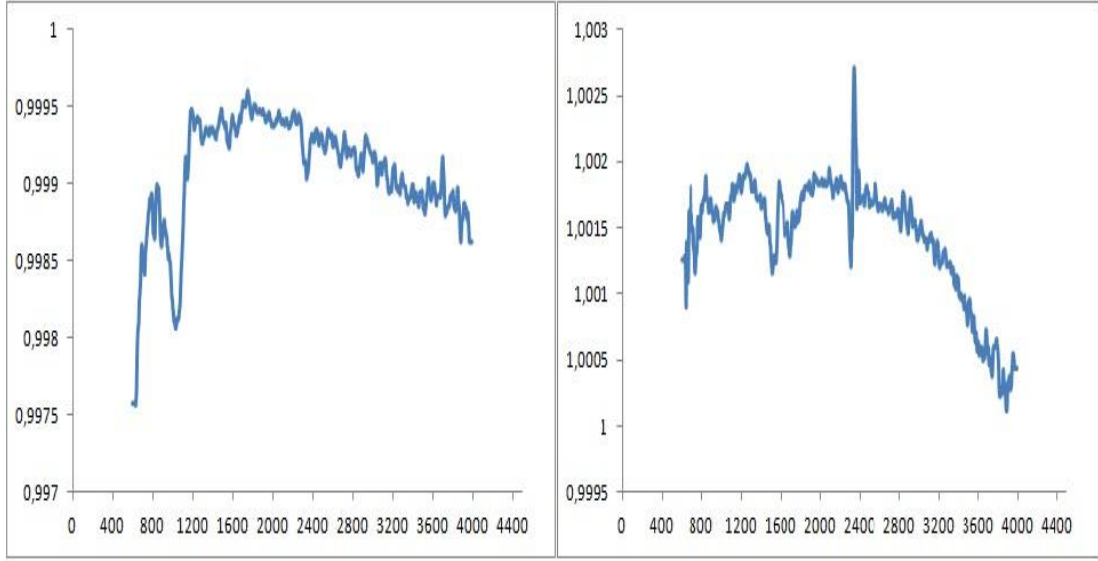
Şekil 5.37 Kitin ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitinin FTIR grafikleri.

Şekil 5.36 ve Şekil 5.37’de Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki kitinin FTIR grafikleri verilmektedir. İşlem görmemiş kitinin IR spektrumunda 909.69 ve 1338.02 cm^{-1} arasındaki pikler amid III’ün simetrik deformasyonunu, 1509.35 cm^{-1} ’deki amid II’nin germe ya da N-H deformasyonuna ve 1609.3 cm^{-1} ’de C=O’nun gerdiği amid I’dir. 2900 cm^{-1} yakın olan pikler kitini temsil eden piklerdir.

2804.55 ve 3216.56 cm^{-1} arasında C-H gerilme titreşimi, 3589.82 ve 3720.36 cm^{-1} 'de O-H gerilme titreşimi vardır [50,53].

Şekil 5.36'da kitinin Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda amid III'ün simetrik deformasyonunun olduğu 909.69 cm^{-1} 'deki 742.44 cm^{-1} 'e ve 1338.02 cm^{-1} 'deki 974.96 cm^{-1} 'e, N-H deformasyonunun olduğu 1509.35 cm^{-1} 'deki 1030.03 cm^{-1} 'e, C=O'nun gerdiği amid I'de 1609.3 cm^{-1} 'deki 1070.82 cm^{-1} 'e, C-H gerilme titreşiminin olduğu 2804.55 cm^{-1} 'deki 2755.6 cm^{-1} 'e ve 3216.56 cm^{-1} 'deki 3051.35 cm^{-1} 'e, O-H gerilme titreşiminin olduğu 3589.82 cm^{-1} 'deki 3563.31 cm^{-1} 'e ve 3720.36 cm^{-1} 'deki 3710.16 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde oluşan yeni piklerin olması Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruplardaki piklerde oluştuğu tahmin edilmektedir [11,50,53].

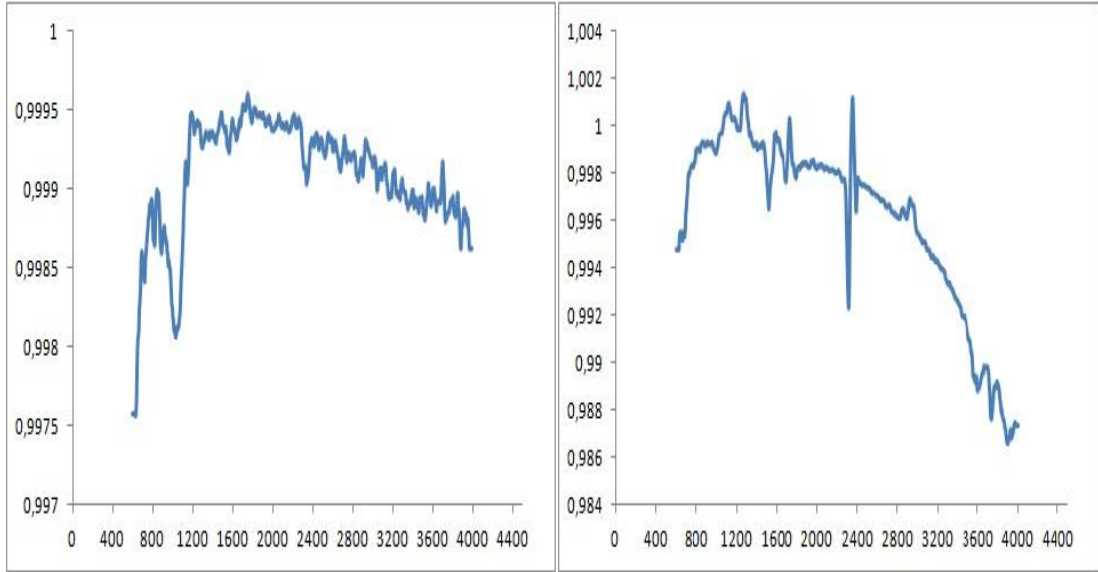
Şekil 5.37'de kitinin Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda amid III'ün simetrik deformasyonunun olduğu 909,69 cm^{-1} 'deki 687.37 cm^{-1} 'e ve 1338.02 cm^{-1} 'deki 1005.55 cm^{-1} 'e, N-H deformasyonunun olduğu 1509.35 cm^{-1} 'deki 1356.38 cm^{-1} 'e, C=O'nun gerdiği amid I'de 1609.3 cm^{-1} 'deki 1442.05 cm^{-1} 'e, C-H gerilme titreşiminin olduğu 2804.55 cm^{-1} 'deki 2806.59 cm^{-1} 'e ve 3216.56 cm^{-1} 'deki 3253.28 cm^{-1} 'e, O-H gerilme titreşiminin olduğu 3589.82 cm^{-1} 'deki 3597.98 cm^{-1} 'e ve 3720.36 cm^{-1} 'deki 3742.8 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde oluşan yeni piklerin olması Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruplardaki piklerde oluştuğu tahmin edilmektedir [11,50,53].



İşlem görmemiş kitosan

Cu(II) adsorpsiyonu sonrasındaki kitosan

Şekil 5.38 Kitosan ve Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitosanın FTIR grafikleri.



İşlem görmemiş kitosan

Ni(II) adsorpsiyonu sonrasındaki kitosan

Şekil 5.39 Kitosan ve Ni(II) iyonu adsorpsiyonu sonrasındaki kitosanın FTIR grafikleri.

Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki kitosanın FTIR grafikleri verilmektedir. İşlem görmemiş kitosanın IR spektrumunda 889.29 cm^{-1} 'de monosakkarit halkasının düzlemi bükülen C-H'ya, 1062.67 cm^{-1} 'de

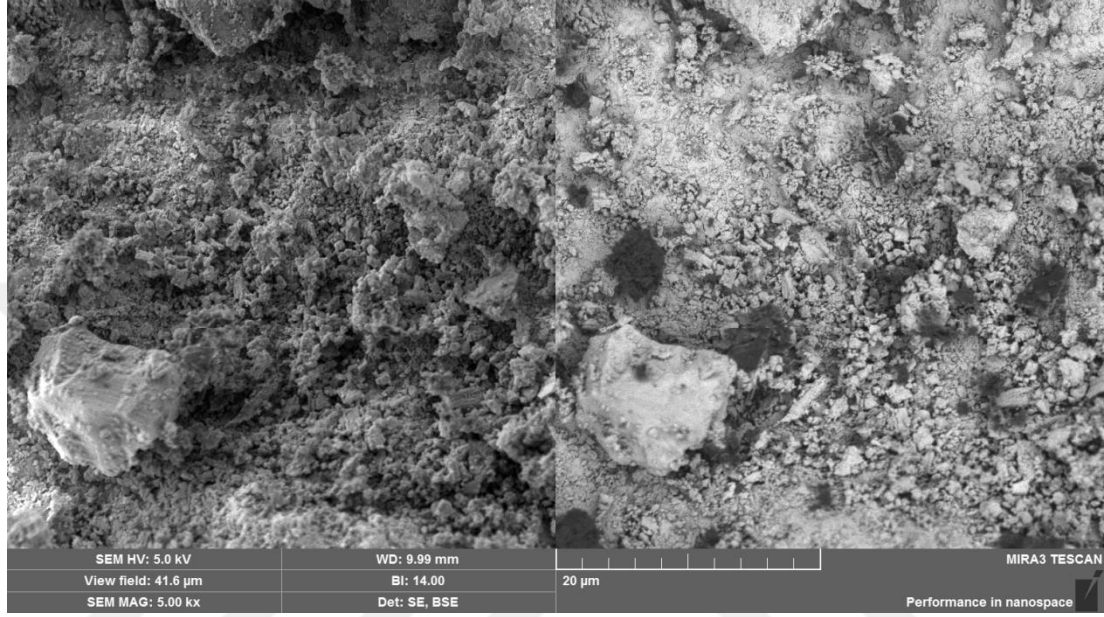
C-O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1158.53 cm^{-1} C-O-C asimetric gerilmesine, 1246.24 cm^{-1} kitosanda bulunan hidroksillerin bükülme titreşimi, 1323.74 cm^{-1} amid III'ün C-N gerilmesi, 1448.16 CH_2 bükülmesine, 1576.66 cm^{-1} birincil aminin N-H bükülmesine, 1660.29 cm^{-1} amid I'in C=O gerilmesine, 2877.98 cm^{-1} C-H asimetric gerilmeye, 2912.65 ve 3059.51 cm^{-1} C-H simetric gerilmeye karşılık gelir. 3285.91 ve 3750.96 cm^{-1} arasındaki pikler moleküller arasındaki hidrojen bağını geren $-\text{NH}_2$ ve O-H gruplarına karşılık gelir [50,54,55].

Şekil 5.38'de kitosanın Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda bükülen C-H'nın olduğu 889.29 cm^{-1} 'deki 730.20 cm^{-1} 'e, C-O gerilmesinin olduğu 1062.67 cm^{-1} 'deki 746.52 cm^{-1} 'e, C-O-C asimetric gerilmesinin olduğu 1158.53 cm^{-1} 'deki 793.43 cm^{-1} 'e, hidroksillerin bükülme titreşiminin olduğu 1246.24 cm^{-1} 'deki 919.89 cm^{-1} 'e, C-N gerilmesinin olduğu 1323.74 cm^{-1} 'deki 940.29 cm^{-1} 'e, N-H bükülmesinin olduğu 1576.66 cm^{-1} 'deki 1013.71 cm^{-1} 'e, C=O gerilmesinin olduğu 1660.29 cm^{-1} 'deki 1083.06 cm^{-1} 'e, C-H asimetric gerilmesinin olduğu 2877.98 cm^{-1} 'deki 2829.02 cm^{-1} 'e, C-H simetric gerilmesinin olduğu 2912.65 cm^{-1} 'deki 2896.33 cm^{-1} 'e ve 3059.51 cm^{-1} 'deki 3008.52 cm^{-1} 'e, $-\text{NH}_2$ ve O-H gruplarının olduğu 3285.91 cm^{-1} 'deki 3243.08 cm^{-1} 'e ve 3750.96 cm^{-1} 'deki 3854.98 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde yeni piklerin oluşması Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruplardaki piklerde olduğu tahmin edilmektedir. CH_2 bükülmesinin olduğu 1448.16 cm^{-1} 'deki pik kaybolmuştur. Bunun sebebi ise adsorpsiyonun bu gruplarda meydana geldiğini göstermektedir [11,50,54,55].

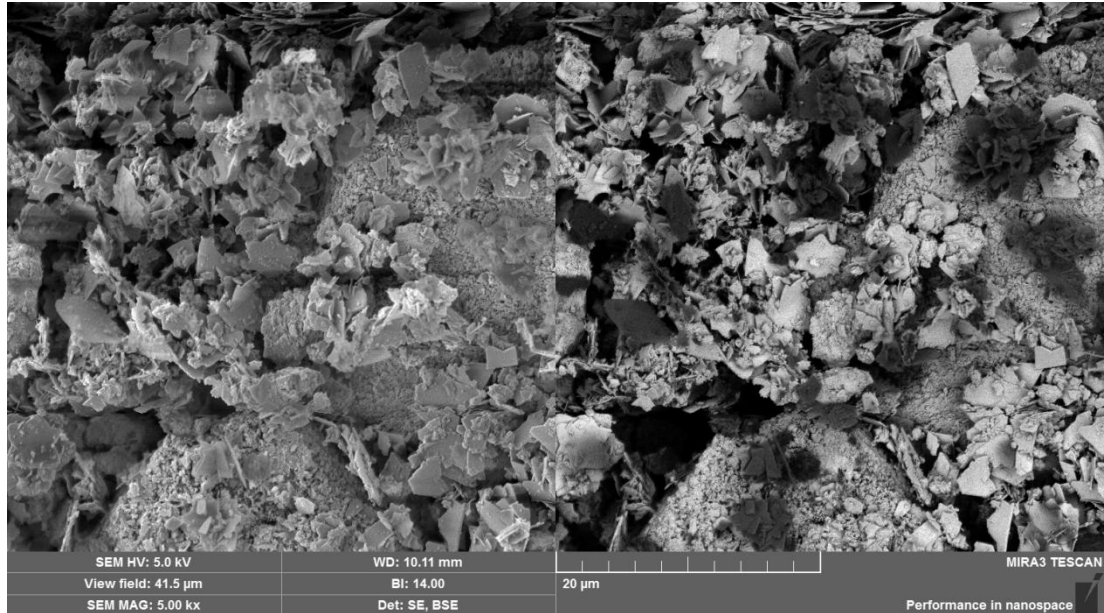
Şekil 5.39'da kitosanın Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki IR spektrumunda C-O gerilmesinin olduğu 1062.67 cm^{-1} 'deki 1021.87 cm^{-1} 'e, C-N gerilmesinin olduğu 1323.74 cm^{-1} 'deki 1189.13 cm^{-1} 'e, CH_2 bükülmesinin olduğu 1448.16 cm^{-1} 'deki 1244.2 cm^{-1} 'e, N-H bükülmesinin olduğu 1576.66 cm^{-1} 'deki 1515.47 cm^{-1} 'e, C=O gerilmesinin olduğu 1660.29 cm^{-1} 'deki 1678.65 cm^{-1} 'e, C-H asimetric gerilmesinin olduğu 2877.98 cm^{-1} 'deki 2908.57 cm^{-1} 'e, $-\text{NH}_2$ ve O-H gruplarının olduğu 3750.96 cm^{-1} 'deki 3732.6 cm^{-1} 'e kaymış olduğu ya da azalmış olduğu gözükmektedir. Adsorpsiyon sonrasında oluşan bu kayma ve azalmaların haricinde yeni piklerin oluşması Ni(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyi üzerinde bu gruplardaki piklerde olduğu tahmin edilmektedir. Bükülen C-H'nın olduğu 889.29 cm^{-1} , C-O-C asimetric gerilmesinin olduğu 1158.53 cm^{-1} , hidroksillerin bükülme

titreşiminin olduğu 1246.24 cm^{-1} , C-H simetrik gerilmesinin olduğu 2912.65 ve 3059.51 cm^{-1} , $-\text{NH}_2$ ve O-H gruplarının olduğu 3285.91 cm^{-1} 'deki pikler kaybolmuştur. Bunun sebebi ise adsorpsiyonun bu gruplarda meydana geldiğini göstermektedir [11,50,54,55].

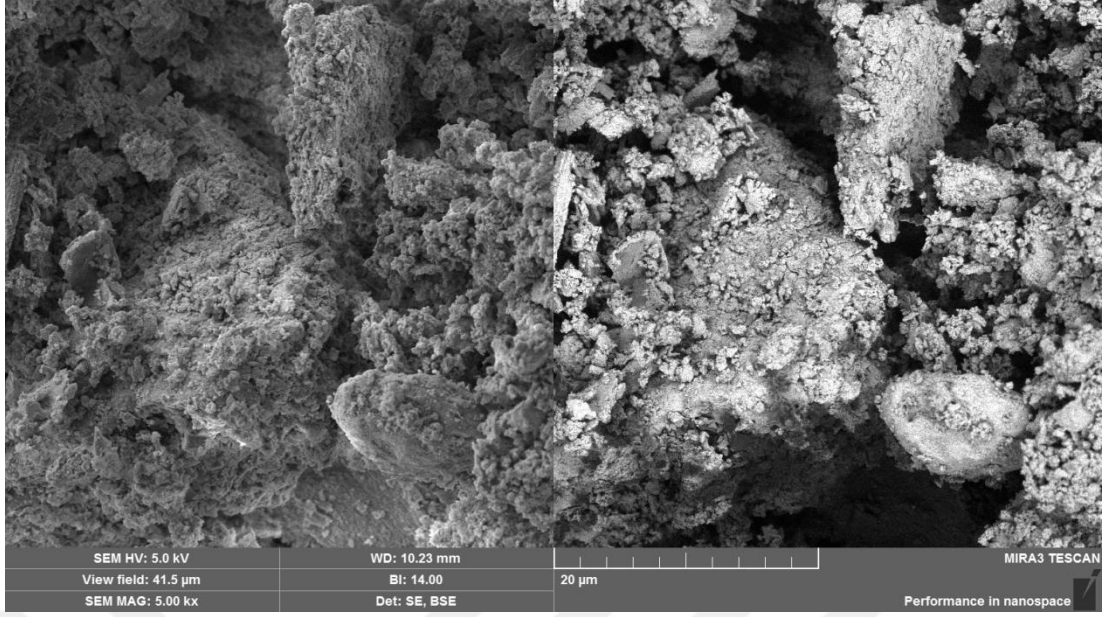
5.9.SEM Analizi



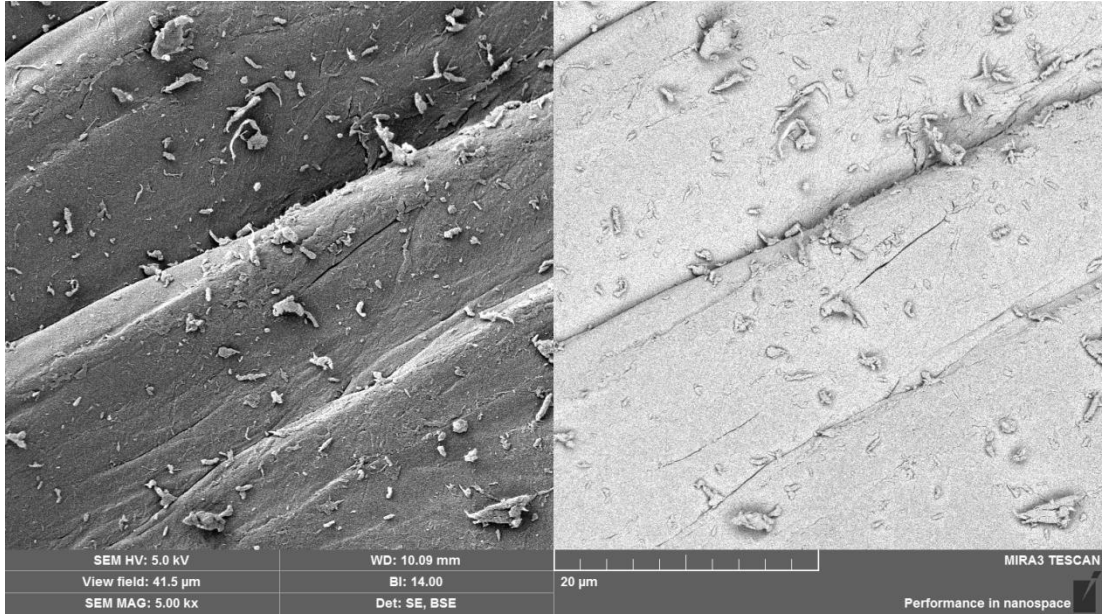
Şekil 5.40 Deniz kabuğunun SEM görüntüsü.



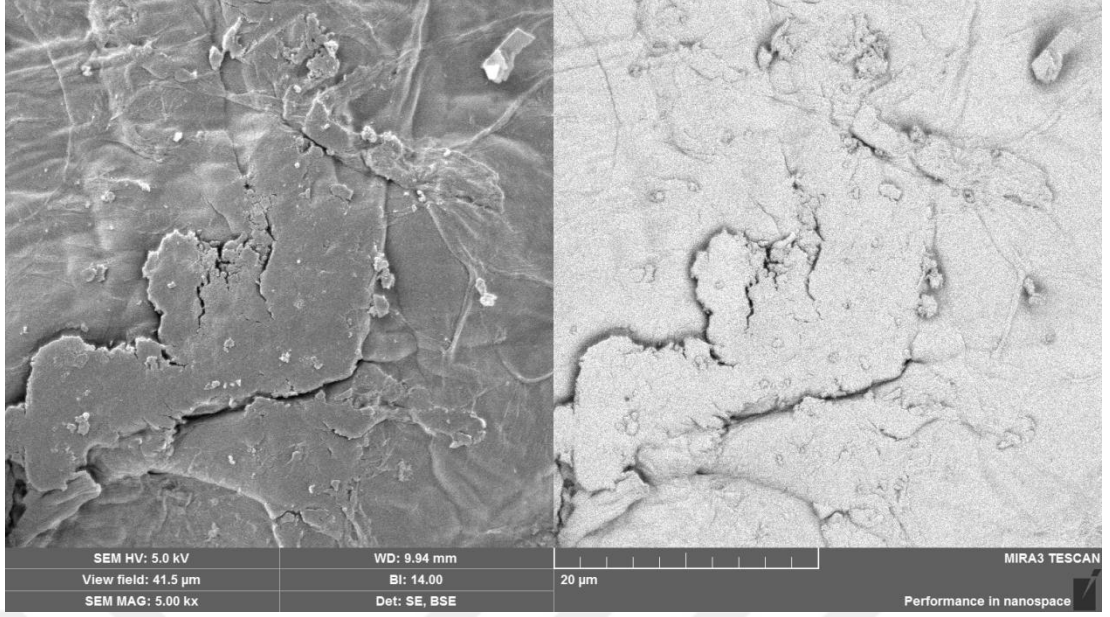
Şekil 5.41 Deniz kabuğunun Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.



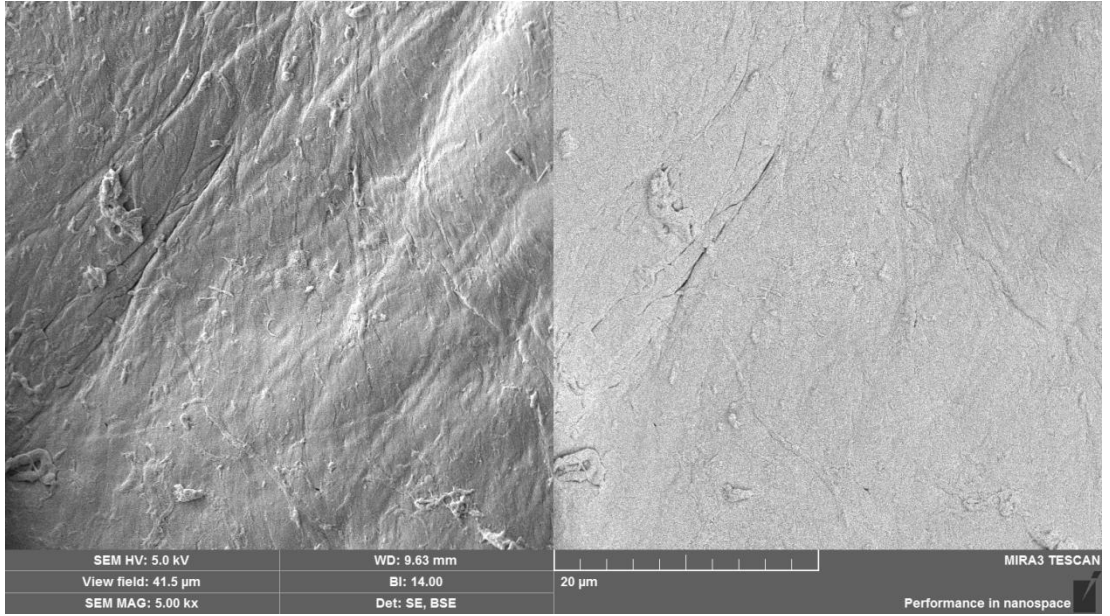
Şekil 5.42 Deniz kabuğunun Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.



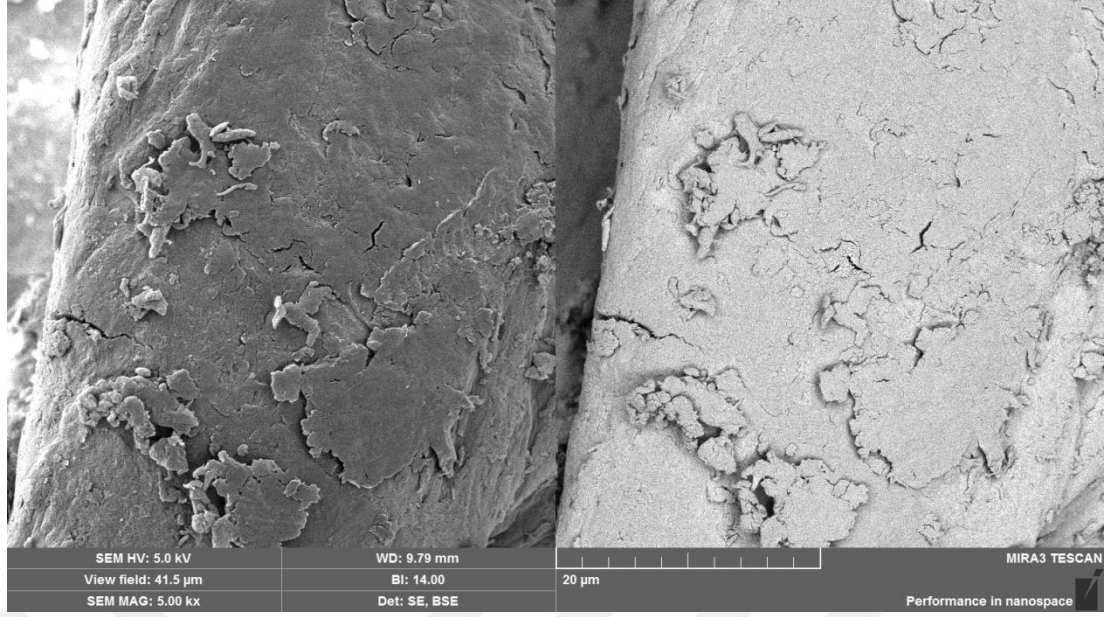
Şekil 5.43 Kitinin SEM görüntüsü.



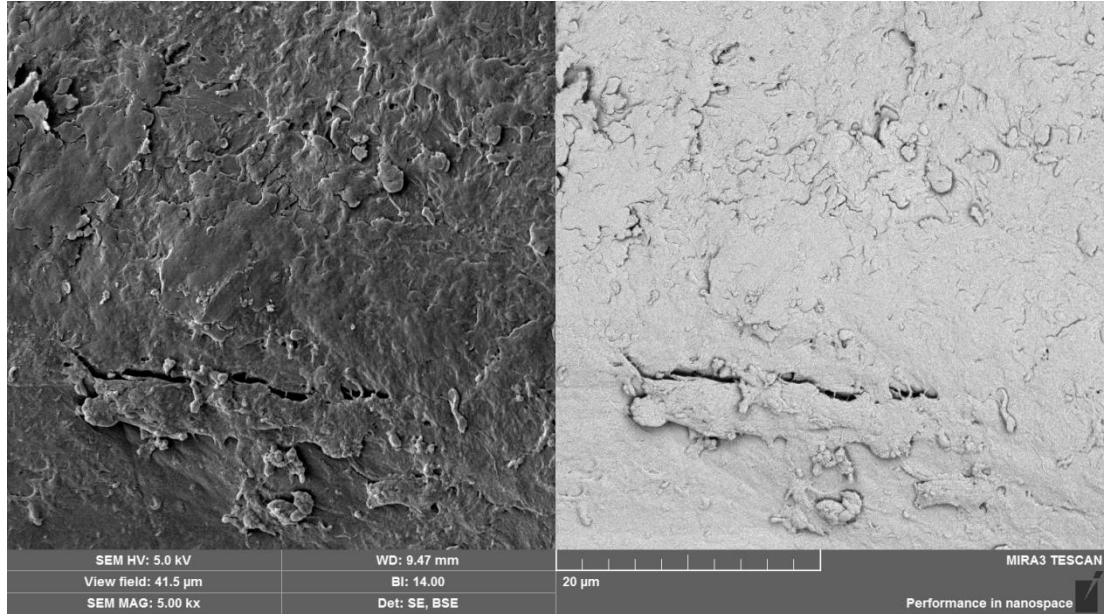
Şekil 5.44 Kitinin Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.



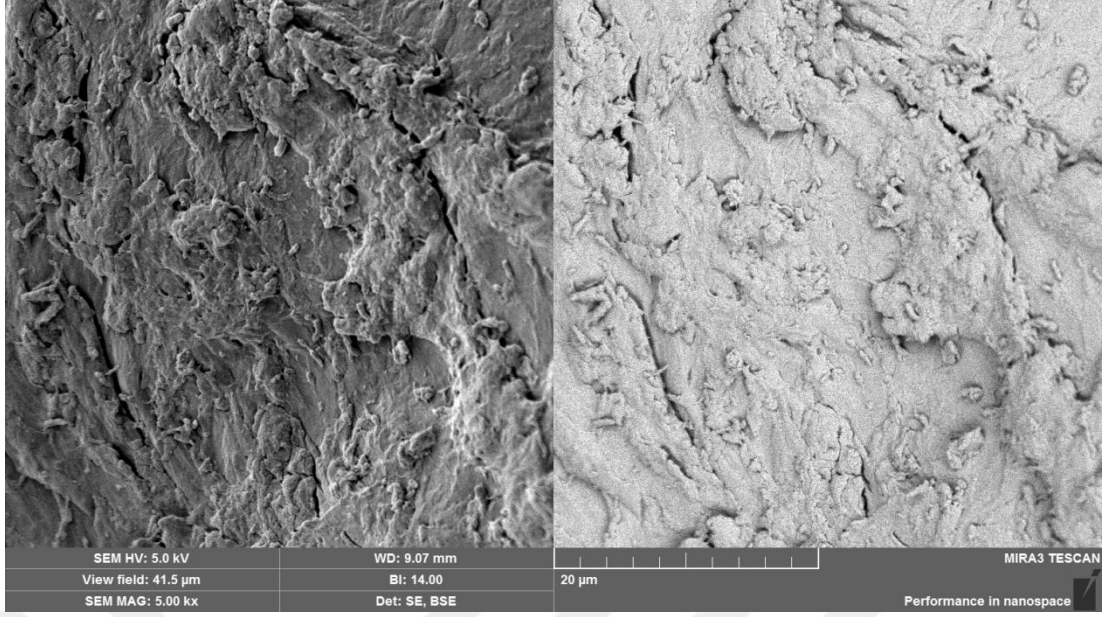
Şekil 5.45 Kitinin Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.



Şekil 5.46 Kitosanın SEM görüntüsü.



Şekil 5.47 Kitosanın Cu adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.



Şekil 5.48 Kitosanın Ni adsorpsiyonu sonrasındaki SEM görüntüsü.

Şekil 5.40, Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44, Şekil 5.45, Şekil 5.46, Şekil 5.47 ve Şekil 5.48’de deniz kabuğu, kitin ve kitosanın Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonundan önce ve sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Cu(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki SEM görüntülerinde farklılıklar vardır. Bunun nedeni adsorbentin yüzeyinde değişikliklerin olduğunu göstermektedir.

6.TARTIŞMA

Yapılan bu tez çalışmasında deniz kabuğu, kitin ve kitosanın endüstriyel atık sularda genellikle karşılaştığımız Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli düzenekteki karıştırmalı kaplarda başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyon derişimi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve deniz kabuğu, kitin ve kitosanın adsorpsiyonlarının karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneysel çalışmada ilk önce Cu ve Ni için stok çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerle optimum pH'ın belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Deniz kabuğu için pH 5.0, kitin için pH 4.0 ve kitosan için pH 4.0 olan değerler Cu çözeltisi için optimum pH değerleridir. Deniz kabuğu için pH 4.0, kitin için pH 4.0 ve kitosan için pH 4.0 olan değerler Ni çözeltisi için optimum pH değerleridir.

Kolloidal bir sistemin kararlılığının göstergesi olan zeta potansiyeli bir parçağın belirli bir ortamda elde ettiği toplam yükün ölçümüne denir. Ortamdaki bütün partiküller çok fazla pozitif ya da negatif zeta potansiyele sahipse birbirlerini iterler. Bu nedenle partikül yükü neredeyse nötr olur. Bu da partikül yüklerinin daha yüksek kararlılığa sahip olmasına yol açar. Deneysel çalışmaların ilk aşaması olan optimum pH'ın belirlenmesinde Cu çözeltisi için deniz kabuğunun pH'ının 5.0 olması, kitin ve kitosanın pH'ının 4.0 olması, Ni çözeltisi için deniz kabuğu, kitin ve kitosanın pH'nın 4.0 olması zeta potansiyeli ile ilgili bir durumdur [56].

Adsorpsiyonda Cu çözeltisinin deniz kabuğu, kitin ve kitosan için ve Ni çözeltisinin kitin ve kitosan için başlangıç metal iyon derişimleri 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L, Ni çözeltisinin deniz kabuğu için başlangıç metal iyon derişimleri 50, 100, 200, 400 ve 600 mg/L'de yapılan deneylerde farklı sıcaklıklar (25 - 30 - 35 - 40 °C) alınarak adsorpsiyon kapasitesinin hangi derişimde en fazla olduğu hesaplanmıştır. Ni çözeltisinin deniz kabuğu için adsorpsiyonun başlangıç metal iyonu ve miktarının arttığı derişim 600 mg/L'ye kadar, Cu çözeltisinin deniz kabuğu, kitin ve kitosan için ve Ni çözeltisinin kitin ve kitosan için adsorpsiyonun başlangıç metal iyonu ve miktarının arttığı derişimler 500 mg/L'ye kadar yükseldiği gözükmektedir. Ayrıca adsorpsiyon sabitleri ve termodinamik veriler buralarda yapılan hesaplamalara göre elde edilmiştir.

Yapılan izoterm çalışmalarında Cu(II) ve Ni(II) iyonları için izotermier çizilerek adsorpsiyon izoterm sabitleri hesaplanmış olup Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu incelenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğu gözlenmiştir. Çizelge 5.1, Çizelge 5.2, Çizelge 5.3, Çizelge 5.4, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6'dan elde edilen verilere göre n değerinin $n > 1$ olduğu gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ortamın uygun olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonda elde edilen en yüksek adsorpsiyon sabitleri Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.13 Adsorpsiyonda elde edilen en yüksek Langmuir ve Freundlich izotermierinin adsorpsiyon sabitleri

	Langmuir			Freundlich		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	Sıcaklık	K_F (L/g)	n	Sıcaklık
Deniz kabuğu - Cu	134,14	0,0041	25	1,8533	1,5198	25
Deniz kabuğu - Ni	34,602	0,0232	35	5,6694	4,085	40
Kitin - Cu	714,29	0,0007	40	10,249	3,0845	30
Kitin - Ni	833,33	0,0006	40	5,571	2,0665	30
Kitosan - Cu	169,49	0,0284	40	27,27	3,2658	40
Kitosan - Ni	1250	0,0003	25	1,2338	1,2827	30

Tekli sistemler için termodinamik veriler Van't Hoff denkleminde yararlanılarak serbest Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.7, Çizelge 5.8, Çizelge 5.9, Çizelge 5.10, Çizelge 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir. ΔG değerlerinin tüm verileri incelendiğinde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği gözlenmektedir. ΔH değerlerinin tüm verileri incelendiğinde pozitif değerlerinin olması adsorpsiyonun endotermik, negatif değerlerinin olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. ΔH kitosanın Ni çözeltisindeki adsorpsiyonunda bazı derişim değerleri için adsorpsiyon ekzotermiktir. Geriye kalan tüm değerler için adsorpsiyon endotermiktir. ΔS değerlerinin tüm verileri incelendiğinde pozitif değerlerinin olması düzensizliğin arttığını, negatif değerlerinin olması ise düzensizliğin azaldığını göstermektedir. ΔS kitosanın Ni çözeltisindeki adsorpsiyonunda bazı derişim değerleri için düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Geriye kalan tüm değerler için düzensizlik artmaktadır.

Adsorpsiyonun Cu ve Ni çözeltisi için optimum pH ve adsorbent miktarının farklı sıcaklıklar için (25 - 30 - 35 - 40 °C) derişimin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş

ve Şekil 5.28, Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'te verilmiştir. Adsorpsiyonun optimum sıcaklık ve derişimine göre adsorpsiyon verimi ve kapasitesi Çizelge 5.14'te verilmiştir.

Çizelge 5.14 Adsorpsiyonun optimum sıcaklık ve derişimdeki adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi

	Deniz kabuğu		Kitin		Kitosan	
	Bakır	Nikel	Bakır	Nikel	Bakır	Nikel
Adsorpsiyon verimi	% 98.76	% 59.25	% 27.38	% 47.7	% 37.6	% 27.38
Adsorpsiyon kapasitesi (mg/L)	398.7	240	111.2	191.67	152.24	110

Çizelge 5.14'te deniz kabuğu, kitin ve kitosanın optimum pH değerlerinde bakır ve nikel ile adsorpsiyonlarının adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi değerleri incelenmiştir. Deniz kabuğunun kitin ve kitosana göre bakır ve nikel adsorpsiyonunda daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonda meydana gelen farklılıklar metal iyonlarının yükleri ile ilgili olduğu, adsorbentlerin bakır ve nikel iyonlarını çekme ve metal iyonlarının adsorbent üzerindeki şelat yapıcı gruplarla etkileşime girmesi özelliğinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Papadimitriou, C. A., Krey, G., Stamatis, N. and Kallaniotis, A.,** (2017). The use of waste mussel shells for the adsorption of dyes and heavy metals, *Fisheries Research Institute, Nea Peramos, Kavala, 64 007, Greece.*
- [2] **Jai, P., H., Wook, J. S., Kyu, Y. J., Gil, K. B. ve Mok, L. S.,** (2007). Removal of Heavy Metals Using Waste Eggshell, *Journal of Environmental Sciences* 19, 1436-1441. And (Yeganeh et al. 2006).
- [3] **Karthik, R., Meenakshi, S.,** (2015). Chemical modification of chitin with polypyrrole for the uptake of Pb(II) and Cd(II) ions, Elsevier B.V., *International Journal of Biological Macromolecules.*
- [4] **Tarpani, R. R. Z., Lapolli, F. R. & Lobo-Recio, M. A.,** (2014). Removal of aluminum from synthetic solutions and well water by chitin: batch and continuous experiments, *Desalination and Water Treatment*, 53:13, 3531-3542.
- [5] **Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M. A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., Ullah, A.,** (2019). Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan, Elsevier B.V., *International Journal of Biological Macromolecules* 121, 1086-1100.
- [6] **Karapınar, İ., Kargı, F.,** (1998). Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, *Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe, Buca, İzmir.*
- [7] **Şenol, H.,** (2015). Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas.*
- [8] **KARTHIKEYAN, G., MUTHULAKSHMI ANDAL, N. and ANBALAGAN, K.,** (2005). Adsorption studies of iron(III) on chitin, *Indian Academy of Sciences, J. Chem. Sci., Vol. 117, No. 6, 663-672.*
- [9] **Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran-Duman, D., Aras, S.,** (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hij Den Biyol Derg*, 69(4): 235-53.
http://www.journalagent.com/turkhijyen/pdfs/THDBD_69_4_235_253.pdf
Erişim Tarihi: 05.04.2019
- [10] **Freedman, B.,** (1995). The ecological effects of pollution, disturbance and other stresses. Environmental Ecology, Academic Press.
- [11] **Yıldırım, A.,** (2017). Çitosan/Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları, *Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Diyarbakır.*

- [12] **Boğa, A.**, (2007). Ağır Metallerin Özellikleri ve Etki Yolları, *Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi, Fizyoloji Anabilim Dalı*, Adana, Arşiv 2007; 16: 218.
- (https://www.researchgate.net/profile/Ayper_Boga_pekmezekmek/publication/n/289964291_Agir_Metallerin_Ozellikleri_ve_Etki_Yollari/links/5693b09608ae3ad8e33b238e.pdf) Erişim Tarihi: 06.04.2019
- [13] **Yerlikaya, E.**, (2008). Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya.
- [14] **Ünal, İ.H., Tuncel, S., Yücel, M.B., Yoleri, B., Arslan, M.**, (2016). Türkiye ve Dünyada Bakır, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı.
- (<https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Bakir.pdf>) Erişim Tarihi: 06.04.2019
- [15] **Url-1** <<http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/bakir>>, alındığı tarih: 06.04.2019
- [16] **Akdoğan Eker, A.**, (2008). Bakır ve Bakır Alaşımları, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- (http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Bakir_ve_Bakir_Alasimleri.pdf) Erişim Tarihi: 06.04.2019
- [17] **Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S.** Metallerin Çevresel Etkileri – II, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- (https://metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf), Erişim Tarihi: 06.04.2019
- [18] **Sarıkaya, Y.**, (2004). Fizikokimya, *Öz Baran Ofset Matbaacılık*, Ankara.
- [19] **Anirudhan, T.S., Manohar, D.M., 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*.
- [20] **Xie, S.-Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Wang, X., Lin Y. & Sun, Y.-P.**, (2005). “Solubilization of boron nitride nanotubes”, *Chem. Commun.*
- [21] **Kılıç, E.**, (2014). Preparation of Chitosan-Zeolite Composites for Adsorption of Textile Dyes and Analyses of Adsorption Kinetics, *Istanbul Technical University ★ Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of Polymer Science and Technology*, M.Sc. Thesis, İstanbul.
- [22] **Url-2** <<https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsiyon-IzotermI.pdf>>, alındığı tarih: 07.04.2019
- [23] **Yörükoğulları, E.**, (2000). “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, *Anadolu Üniversitesi Uygulamaları*, Eskişehir.

- [24] **Benefield, LD, Judkins, JR JF, Weand, BL**, (1982). Process chemistry for water and wastewater treatment. New Jersey: Englewood Cliffs; 433-5.
- [25] **Ahmad, AL, Bhatia, S, Ibrahim, N, Sumathi, S**, (2005). Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder. *Braz J Chem Eng*; 22 (3): 371-9.
- [26] **Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., Dorris, K. L.**, (2000). The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80: 33-42.
- [27] **Url-3** <<https://www.bilgiustam.com/deniz-kabuklari-hakkinda-ayrintili-bilgi/>>, alındığı tarih: 07.04.2019
- [28] **Url-4** <<https://www.trthaber.com/haber/bilim-teknoloji/denizden-gelen-cevherler-40166.html>>, alındığı tarih: 07.04.2019
- [29] **Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Joo, S. W.**, (2014). Kinetics and equilibrium studies of removal of an azo dye from aqueous solution by adsorption onto scallop, Elsevier B.V., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20; 610-615.
- [30] **Ghimire, K. N., Kai, H., Inoue, K., Ohto, K., Kawakita, H., Harada, H., Morita, M.**, (2008). Heavy metal removal from contaminated scallop waste for feed and fertilizer application, Elsevier Ltd., *Bioresource Technology* 99; 2436-2441.
- [31] **El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., Lahsini, A.**, (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan, Elsevier B.V., *International Journal of Biological Macromolecules* 120; 1181-1189.
- [32] **Özdemir, Z.**, (2014). Kitin; kitosanın fonksiyonel özellikleri ve kullanım alanları, *Kırklareli Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği*
(https://www.researchgate.net/publication/266260578_Kitin_kitosanin_fonksiyonel_ozellikleri_ve_kullanim_alanlari_Functional_Properties_and_Uses_of_Chitin_Chitosan), Erişim Tarihi: 08.04.2019
- [33] **Ölcay, H.**, (2015). Kitin ve Kitosanın Tekstil ve Biyomühendislikte Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, Yıl: 14, Sayı: 28, Güz 2015; 63-84.
(<https://core.ac.uk/download/pdf/53033130.pdf>). Erişim Tarihi: 08.04.2019
- [34] **Öztürk, M.**, (2014). Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

- [35] **Oğuzhan Yıldız, P., Yangılar, F.,** (2014). Gıda Endüstrisinde Kitosanın Kullanımı, Yıldız ve Yangılar, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 30(3): 198-206.
(<http://dergipark.gov.tr/download/article-file/236074>), Erişim Tarihi: 08.04.2019
- [36] **Li, A., Lin, R., Lin, C., He, B., Zheng, T., Lu, L., Cao, Y.,** (2016). An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion, Elsevier Ltd, *Carbohydrate Polymers* 148; 272-280.
- [37] **Göze, B.,** (2013). Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, *Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [38] **İmamoğlu, Ö.,** (2011). Biyokontrolde doğal ürünlerin kullanılması; Kitosan, *Türk Hij Den Biyol Derg*, 68(4): 215-22.
(http://www.journalagent.com/turkhijyen/pdfs/THDBD_68_4_215_222.pdf), Erişim Tarihi: 08.04.2019
- [39] **Civelekoğlu, M.,** (2009). Kitinin Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Kitosana Dönüşümünde Biyoreaktör Tasarımı ve Tasarım Parametrelerinin İncelenmesi, *Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
(http://acikerisim.ege.edu.tr:8081/jspui/bitstream/11454/4122/1/mugecivele_koglu2009.pdf), Erişim Tarihi: 08.04.2019
- [40] **Karakaya, G.,** (2008). Atık Sulardan Bakır (II) ve Kobalt (III) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya.
- [41] **Gokila, S., Gomathi, T., Sudha, P.N., Anil, S.,** (2017). Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, Elsevier B.V., *International Journal of Biological Macromolecules* 104, 1459-1468.
- [42] **Lee, C-G., Song, M-K., Ryu, J-C., Park, C., Choi, J-W., Lee, S-H.,** (2016). Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent, Elsevier Ltd., *Chemosphere* 153; 1-9.
- [43] **Buminoğlu, Z. C.,** (2014). Preparation of Color Removing Chitosan Composites and Assessments on Adsorption Kinetics, *Istanbul Technical University ★ Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of Polymer Science of Technology*, M.Sc. Thesis, Istanbul.
- [44] **Sargın, İ.,** (2015). Preparation of Chitosan Microcapsules and Investigation of Its Metal Adsorption Properties, *The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University, Chemistry Department*, Thesis of Degree of Doctor of Philosophy, Konya.

- [45] **Güney, G.**, (2010). Removal of Heavy Metal Ions by Adsorption Method, *Ege University Graduate School of Applied and Natural Sciences*, Chemical Engineering Department, Master of Science Thesis, İzmir.
- [46] **Liao, B., Sun, W-y., Guo, N., Ding, S-l., Su, S-j.**, (2016). Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni(II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative, Elsevier B.V., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 501; 32-41.
- [47] **Badawi, M.A., Negm, N.A., Abou Kana, M.T.H., Hefni, H.H., Abdel Moneem, M.M.**, (2017). Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism, Elsevier B.V., *International Journal of Biological Macromolecules* 99; 465-476.
- [48] **Uzunoğlu, D., Özer, A., Özdemir, Z.**, (2015). Basic Red 46 Boyar Maddesinin Montmorillonitli Kireç Taşına Adsorbsiyonu, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 16 (2); 303-315.
- (<http://dergipark.gov.tr/download/article-file/35670>) Erişim Tarihi: 15.04.2019
- [49] **Noah, A.Z., ElSemary, M.A., Youssef, A.M., El-Safty, M.A.**, (2016). Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles, Elsevier B.V., *Egyptian Journal of Petroleum*.
- (https://www.researchgate.net/publication/299541508_Enhancement_of_yield_point_at_high_pressure_high_temperature_wells_by_using_polymer_nanocomposites_based_on_ZnO_CaCO3_nanoparticles) Erişim Tarihi: 09.05.2019
- [50] **Url-5**
<https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf>, alındığı tarih: 09.05.2019
- [51] **Hamza, M.F., Wei, Y., Mira, H.I., Abdel-Rahman, A.A.-H., Guibal, E.**, (2019). Synthesis and adsorption characteristics of grafted hydrazinyl amine magnetite-chitosan for Ni(II) and Pb(II) recovery, Elsevier, *Chemical Engineering Journal* 362; 310-324.
- [52] **Url-6** <<https://www.dummies.com/education/science/chemistry/how-to-find-functional-groups-in-the-ir-spectrum/>>, alındığı tarih: 10.05.2019
- [53] **Alvarez, S.P.O., Cadavid, D.A.R., Sierra, D.M.E., Orozco, C.P.O., Vahos, D.F.R., Ocampo, P.Z., Atehortua, L.**, (2014). Comparison of Extraction Methods of Chitin from Ganoderma lucidum Mushroom Obtained in Submerged Culture, *BioMed Research International*.
- (https://www.researchgate.net/publication/260255458_Comparison_of_Extraction_Methods_of_Chitin_from_Ganoderma_lucidum_Mushroom_Obtained_in_Submerged_Culture) Erişim Tarihi: 10.05.2019

[54] **Dahmane, E.M., Taourirte, M., Eladlani, N., Rhazi, M.,** (2014). Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan Local Sources, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 19: 342-351.

(https://www.researchgate.net/publication/260316551_Extraction_and_Characterization_of_Chitin_and_Chitosan_from_Parapenaeus_longirostris_from_Moroccan_Local_Sources) Erişim Tarihi: 10.05.2019

[55] **Queiroz, M.F., Melo, K.R.T., Sabry, D.A., Sassaki, G.L., Rocha, H.A.O.,** (2014). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, 13: 141-158.

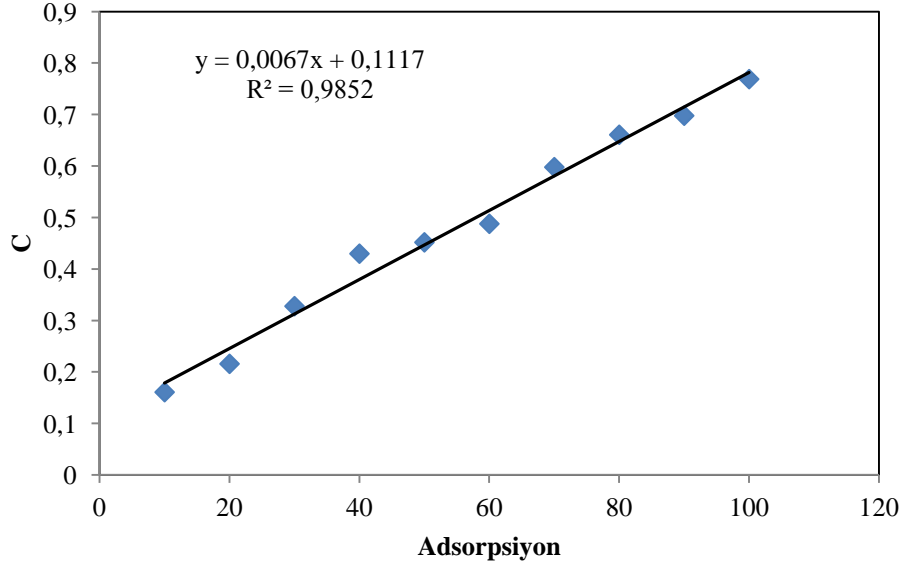
(https://www.researchgate.net/publication/270397478_Does_the_Use_of_Chitosan_Contribute_to_Oxalate_Kidney_Stone_Formation#pf4) Erişim Tarihi: 10.05.2019

[56] **Dağloğlu, Y., zkan Yılmaz, H.,** (2018). Nanopartikl Karakterizasyon Yöntemleri ve Ekotoksosite DeneYlerindeki nemi, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1; 1-17.

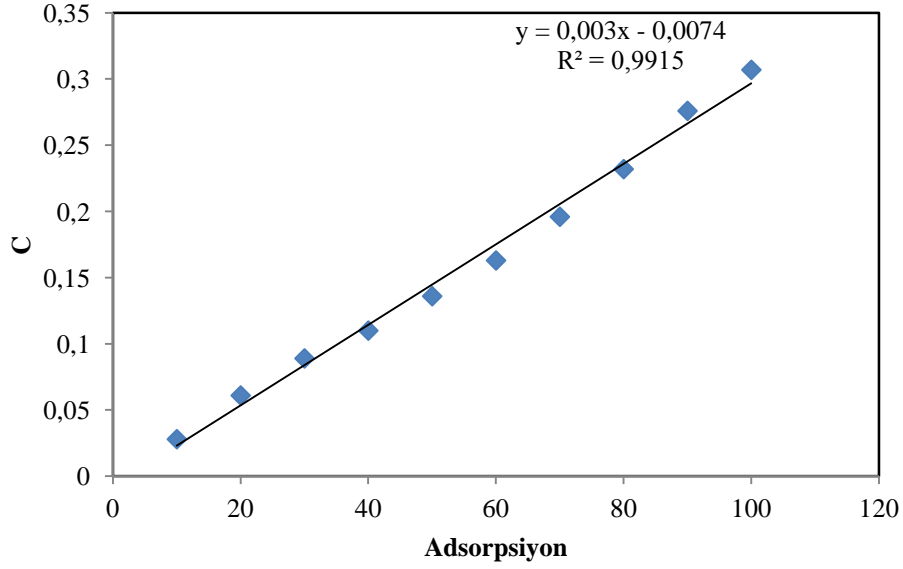
(<https://dergipark.org.tr/download/article-file/449584>) Erişim Tarihi: 12.05.2019

EKLER

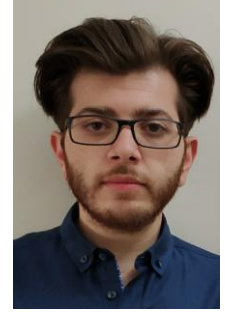
E.1 Cu(II) ve Ni(II) İyonunun Çalışma Doğrusu



Şekil E.1 Cu(II) iyonunun çalışma doğrusu



Şekil E.2 Ni(II) iyonunun çalışma doğrusu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Zeki Berkay YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 19.07.1988
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Yenişehir Mahallesi Serkan Evler A Blok No: 32 Sivas
E-posta Adresi	berkay_7507@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Yenişehir Lisesi, 2005
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2014
Yüksek Lisans	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 2019