

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**POLİMER-ZEOLİT TEMELLİ KOMPOZİT ADSORBENTİN KESİKLİ
REAKTÖRDE AĞIR METAL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Merve YILDIZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2018

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**POLİMER-ZEOLİT TEMELLİ KOMPOZİT ADSORBENTİN KESİKLİ
REAKTÖRDE AĞIR METAL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Merve YILDIZ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2018

ANTALYA

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

**POLİMER-ZEOLİT TEMELLİ KOMPOZİT ADSORBENTİN KESİKLİ
REAKTÖRDE AĞIR METAL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Merve YILDIZ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından FYL-2016-
2001 nolu proje ile desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2018

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER-ZEOLİT TEMELLİ KOMPOZİT ADSORBENTİN KESİKLİ
REAKTÖRDE AĞIR METAL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Merve YILDIZ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez/...../201..... tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Çiğdem MORAL (Danışman)

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM

Doç. Dr. Serdar AYDIN

ÖZET

POLİMER-ZEOLİT TEMELLİ KOMPOZİT ADSORBENTİN KESİKLİ REAKTÖRDE AĞIR METAL GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Merve YILDIZ

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Haziran 2018; 85 sayfa

İnsan nüfusu ve endüstrileşmedeki kontrolsüz artış ortaya atık denem ve kirliliğe neden olan maddeleri çıkarmaktadır. Ağır metaller tehlikeli atıklar olup toksisite kaynağıdır. Çevreyi tehdit eden ağır metaller, besin zincirinde birikmesi ve oldukça düşük konsantrasyonlarda dahi zehirleyici etkilerinin olması nedenleriyle arıtılması gereken ciddi bir kirliliktir.

Ağır metallerin sudan arıtımında birçok farklı yöntem kullanılmakla birlikte, adsorpsiyon kullanılan adsorbanın doğal ve ekonomik olduğu durumlarda iyi bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Son zamanlarda çalışmalar, doğal adsorbanlar üzerinde yoğunlaşmaktadır ve böylece alginatın önemi artmaktadır. Alginat gibi benzer maliyeti düşük adsorbentlerin ağır metal giderim kapasiteleri halen gerçek ölçekli kullanım için yetersiz olduğundan, daha verimli adsorbentlerin bulunması için araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmada alginatın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için ülkemizde bolca bulunan kaynaklardan biri olan klinoptilolit seçilmiştir.

Bu kapsamda çalışmada alginat-klinoptilolit (A-K) boncukları kullanılarak kesikli reaktörde sentetik atıksudan Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. En iyi giderim verimleri A-K ($<100\mu m$) boncukları ile 1g/1g oranında elde edilmiştir. Cu^{+2} ve Cd^{+2} adsorpsiyonunun dengeye gelme süresi 24 saat iken, Pb^{+2} için 8 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin ise psödo ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. pH'nın giderime etkisini belirlemek için pH 3-5 değerlerinde deneyler yapılmış ve benzer verimler elde edilmiştir. Bu metallerin adsorpsiyonu Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygun bulunmuş olup en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Pb^{+2} için 208 mg/g olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, Ağır metaller, Biyopolimer, Zeolitler

JÜRİ: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

Doç. Dr. Serdar AYDIN

Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM

ABSTRACT

EVALUATION OF POLYMER-ZEOLITE-BASED COMPOSITE ADSORBENT FOR HEAVY METAL REMOVAL IN BATCH REACTOR

Merve YILDIZ

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Çiğdem MORAL

June 2018; 85 pages

The uncontrolled increase in human population and industrialization resulted wastes materials that lead pollution. Heavy metals are hazardous wastes which are resources of toxicity. Since heavy metals threat environment, accumulate in food chain and have toxic effects at quite low doses, they are serious pollution required to be removed.

Although there are lots of methods used for heavy metal removal from water, adsorption can be a good alternative if the adsorbent is natural and economic. Recently, studies are focused on natural adsorbent and thus, alginates are getting attention. Since alginate like cheap adsorbents' heavy metal removal capacities are not enough to use them in real applications, researches are continued to seek more efficient adsorbents. In this study, in order to increase adsorption capacity of alginate, clinoptilolite, which has abundant source in our country, is selected.

In this context, it is aimed to remove Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} heavy metals from a synthetic wastewater by using alginate-clinoptilolite (A-C) beads in batch reactors. The best removal efficiencies were obtained by A-C ($<100\mu\text{m}$) and ratio of 1g/1g. Adsorption equilibrium times for Cu^{2+} and Cd^{2+} were 24 hours while it was 8 hours for Pb^{2+} . Adsorption kinetics are determined to compatible with pseudo-second order model. To determine the effect of pH, experiments were performed at pH 3-5 and similar efficiencies were obtained. Adsorption of these metals are matched to Langmuir and Freundlich isotherms with the highest adsorption capacity for Pb^{+2} as 208 mg/g.

KEYWORDS: Adsorption, Biopolymer, Heavy Metal, Zeolite

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Çiğdem MORAL

Assoc. Prof. Dr. Serdar AYDIN

Asst. Prof. Dr. Ayça ERDEM

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, her konuda desteğini ve zamanını esirgemeyen, üstün sabrından dolayı değerli danışman hocam Doç. Dr. Çiğdem MORAL'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamın değerlendirilmesinde kritik ve önemli yorumlarından dolayı tez jürilerim Doç. Dr. Serdar AYDIN ve Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında aletlerin ve laboratuvarların paylaşımı hususunda gösterdikleri özen nedeniyle Dr. Öğr. Ü. Ayça ERDEM'e, Dr. Öğr. Ü. Güray DOĞAN'a, Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a, Dr. Öğr. Ü. Gönül TUĞRUL İÇEMER'e, Yasemin Büşra BAYRAK ÇAMLICA'ya, laboratuvar konusunda her türlü yardımda bulunan Mehmet YÖNTEM'e ve büyük bir özveri ile bilgi ve malzeme paylaşımını esirgemeyen Merve ÖZKALELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı maddi olarak destekleyen Antalya Ticaret ve Sanayi Odası (ATSO)'na ve bu destekten faydalanmama yardımcı olan Ali TORUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi destekleyen, bu dönemde de her türlü desteklerini esirgemeyen ve bana güvenen sevgili; annem Hava YILDIZ'a, babam Temel YILDIZ'a, kardeşim Ayşenur YILDIZ'a, abim Miraç YILDIZ'a ve eşi Cansu YILDIZ'a sonsuz şükranlarımı sunarım. Ayrıca eğitimim boyunca maddi ve manevi desteğini her daim hissettiğim sevgili dedem Mehmet ODABAŞ'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bulunmak zorunda olduğum Antalya'da ailem olan canım ev arkadaşım sanatçı Nurgül EMİROĞLU'na, lisans eğitiminden itibaren yaşadığımız tüm güzellikleri beraber arttırdığımız ve tüm zorlukları beraber göğüslediğimiz biricik arkadaşım Yüksek Çevre Mühendisi Gülşah KILIÇ'a teşekkür ederim.

Üniversite hayatımın başından beri bana destek olan, tez çalışmam süresince de her türlü desteğini hissettiğim ve hayatımın her aşamasında bu desteğin daim olacağına emin olduğum çok değerli arkadaşım Elektrik Mühendisi Ramazan YİĞİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
AKADEMİK BEYAN.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Ağır Metaller.....	3
2.1.1. Ağır metallerin kaynakları ve doğadaki yayılımları.....	3
2.1.2. Bazı ağır metallerin etkileri ve kalite kriterleri.....	6
2.1.3. Sularda ağır metal kirliliği ve ağır metallerin giderim yöntemleri.....	10
2.1.3.1. İyon değişimi ile ağır metal giderimi.....	11
2.1.3.2. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderimi.....	11
2.1.3.3. Pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemi ile ağır metal giderimi.....	12
2.1.3.4. Flotasyon yöntemi ile ağır metal giderimi.....	12
2.1.3.5. Membran filtrasyon yöntemi ile ağır metal giderimi.....	13
2.1.3.6. Elektrokimyasal yöntemler ile ağır metal giderimi.....	13
2.2. Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi.....	14
2.2.1. Adsorpsiyonun oluşumu ve adsorpsiyon çeşitleri.....	16
2.2.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	17
2.2.3. Adsorpsiyon izotermeleri.....	19
2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	21

2.2.5.	Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentler.....	23
2.2.6.	Alginat.....	24
2.2.6.1.	Alginatın üretimi ve kaynakları	25
2.2.6.2.	Alginatın kullanım alanları ve uygulamaları	26
2.2.6.3.	Alginatın özellikleri	26
2.2.7.	Klinoptilolit.....	28
2.2.7.1.	Klinoptilolit özellikleri ve kullanım alanları	29
2.3.	Çalışma Kapsamında Değerlendirilen Giderim Adsorbentlerine İlişkin Literatür Çalışmaları.....	31
3.	MATERYAL VE METOT	41
3.1.	Materyaller	41
3.1.1.	Alginat.....	41
3.1.2.	Klinoptilolit.....	41
3.1.3.	Sentetik Su	41
3.2.	Metot	41
3.2.1.	Kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu.....	41
3.2.2.	Kompozit alginat boncuklarının kesikli sistemde ağır metal gideri- minde kullanımı	42
3.2.3.	Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması	45
3.2.3.1.	Psödo birinci derece kinetik model.....	45
3.2.3.2.	Psödo ikinci derece kinetik model	45
3.2.4.	Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması	46
3.2.4.1.	Langmuir izotermi	46
3.2.3.2.	Freundlich izotermi.....	47
4.	BULGULAR.....	46
4.1.	Boncukların Karakterizasyonu	46
4.1.1.	A-K (<100µm) boncuklarının boyut dağılımı analizi	46

4.1.2.	SEM analizleri.....	47
4.1.3.	BET analizleri	51
4.2.	A-K (<100µM) Boncukları ile Ağır Metal Giderimine ait Bulgular	52
4.2.1.	A-K boncukları ile ağır metal gideriminde klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin incelenmesi.....	54
4.2.2.	A-K boncukları ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	59
4.2.3.	A-K boncukları ile ağır metal gideriminde A-K oranının giderime etkisinin incelenmesi.....	60
4.2.4.	A-K boncukları ile ağır metal gideriminde pH'nın giderime etkisinin incelenmesi.....	63
4.3.	A-K (<100µm) Boncukları ile Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetikleri	65
4.4.	A-K (<100µm) Boncukları ile Ağır Metallerin Giderimine Metal Konsantrasyonları Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	68
5.	TARTIŞMA	69
6.	SONUÇLAR	77
7.	KAYNAKLAR	79

ÖZGEÇMİŞ

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Polimer-Zeolit Temelli Kompozit Adsorbentin Kesikli Reaktörde Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi" adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

04/06/2018

Merve YILDIZ



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Ag	: Altın
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
B	: Bor
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
H	: Hidrojen
Hg	: Cıva
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
No	: Nobelyum
Pb	: Kurşun
OH	: Hidroksit
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum

Sn : Kalay
Ti : Titanyum
U : Uranyum
V : Vanadyum
Zn : Çinko

Kısaltmalar

AB : Saf alginat boncukları
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
ABPAC : Toz haline getirilmiş aktif karbon emdirilmiş alginat boncukları
AC-AB : Aktif karbon içeren alginat boncuk
A-K : Alginat-Klinoptilolit
BET : Brunauer, Emmet ve Teller analizi
BOİ : Biyolojik oksijen ihtiyacı
Ce : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu
Co : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi
Cu-SA-PVA : Bakır içeren sodyum alginat-polivinil alkol
EDX : Enerji yayımlı X-ışını analizi
IUPAC : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K_L :Langmuir adsorpsiyon sabiti
K_f : Adsorpsiyon kapasitesi
L : Litre
L/g : Litre/gram
MCA-Li : Kalsiyum aljinat mikroboncuklarına kapsüllenmiş lityum modifiye montmorillonit kil
mg/g : Miligram/gram

mg/L : Miligram/litre

MOF : Metal organik çerçeve

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

NCS/SA/MC : Nanokitosan/Sodyum alginat/Mikrokristalin seluloz

NF : Nanofiltrasyon

nm : Nanometre

PAC : Toz haline getirilmiş aktif karbon

PAHS : Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

PGMA-DETA : Poliglisidil metakrilat - dietilen triamin

RO : Ters osmoz

R² : Korelasyon katsayısı

SA : Sodyum alginat

SA-PVA : Sodyum alginate-polivinil alkol

SEM : Taramalı elektron mikroskobu analizi

UF : Ultrafiltrasyon

µm : Mikrometre

qe : Birim adsorbat üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı

q_{max} : Adsorbatın maksimum adsorplama kapasitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayılımı (Kahvecioğlu vd. 2004)	4
Şekil 2.2. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi	15
Şekil 2.3. Adsorpsiyon işleminin basamakları (Araç 2014)	18
Şekil 2.4. Alginatın ticari üretimi (Li vd. 2017)	25
Şekil 2.5. Alginatın yapısı; monomerler (a) zincir yapısı; (b) blok dağılımı; (c) (Szekalska vd. 2016)	27
Şekil 2.6. Sodyum alginatın iyonik jelleşmesi sırasında yumurta kutusu yapısının oluşumu (Ching vd. 2017)	28
Şekil 2.7. Klinoptilolit kafes yapısı (Dikmen 2008).....	30
Şekil 2.8. Klinoptilolit birim hücre yapısı (Dikmen 2008).....	30
Şekil 3.1. Bakır hidroksitin çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri	43
Şekil 3.2. Kadmiyum hidroksitin çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri	44
Şekil 3.3. Kurşun hidroksitin çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri	44
Şekil 3.4. Langmuir izoterm grafiği (Karakuş 2011).....	47
Şekil 3.5. Freundlich izoterm grafiği	48
Şekil 4.1. ImageJ programına aktarılan A-K (<100µm) boncukları.....	46
Şekil 4.2. A-K (<100µm) boncuklarının ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi	46
Şekil 4.3. Alginat boncuğunun SEM görüntüleri a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Alginat boncuğunun EDX sonuçları).....	47
Şekil 4.4. A-K (<100µm) boncuğuna ait adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Adsorpsiyon öncesi A-K(<100µm) boncuğunun EDX sonuçları).....	49
Şekil 4.5. A-K (<100µm) boncuğuna ait adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Adsorpsiyon sonrası A-K(<100µm) boncuğunun EDX görüntüleri).....	50
Şekil 4.6. Alginat boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu ⁺² metalinin giderimi; (b) Cd ⁺² metalinin giderimi; (c) Pb ⁺² metalinin giderimi; (d) Cu ⁺² -Cd ⁺² -Pb ⁺² metallerinin birlikte giderimi	53

Şekil 4.7. Klinoptilolit ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi	54
Şekil 4.8. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi	56
Şekil 4.9. A-K ($100\mu\text{m}<x<300\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	57
Şekil 4.10. A-K ($300\mu\text{m}<x<500\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	58
Şekil 4.11. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan zamana bağlı ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	60
Şekil 4.12. A-K ($<100\mu\text{m}$) (1/2) oranında boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	61
Şekil 4.13. A-K ($<100\mu\text{m}$) (2/1) oranında boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	62
Şekil 4.14. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan pH 3'te ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	64
Şekil 4.15. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan pH 5'te ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi.....	65
Şekil 4.16. Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri	66
Şekil 4.17. Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri	66
Şekil 4.18. Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri	67
Şekil 4.19. Karışık ağır metal çözeltisinde (Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2}) A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile Cu^{+2} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri	67

Şekil 4.20. Karışık ağır metal çözeltisinde (Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2}) A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile Cd^{+2} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri.....	68
Şekil 4.21. Karışık ağır metal çözeltisinde (Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2}) A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile Pb^{+2} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri.....	68
Şekil 4.22. (a) Cu^{+2} ; (b) Cd^{+2} ; (c) Pb^{+2} ağır metallerinin başlangıç konsantrasyonu değişimine bağlı birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı değişimi.....	70
Şekil 4.23. Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi.....	71
Şekil 4.24. Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi.....	71
Şekil 4.25. Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır metallerin kaynakları (Leblebici 2010)	5
Çizelge 2.2. Ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları (mg/kg) (Ceylan 2016)	6
Çizelge 2.3. Bazı ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri (Filiz 2007).....	8
Çizelge 2.4. TSE ve WHO'ya göre yüzeysel sular için ağır metallerin sınır değerleri (mg/L) (Yıldız 2004; Anonim 2)	8
Çizelge 2.5. Kıta içi su kaynaklarının genel sınıflandırılması (mg/L) (Anonim 1)	9
Çizelge 2.6. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilen maksimum ağır metal limitleri (mg/L) (Anonim 1)	9
Çizelge 2.7. R_L dağılma değerleri ve izoterm tipleri (Akgül 2009).....	20
Çizelge 2.8. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbent örnekleri.....	24
Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları	51
Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları.....	52
Çizelge 4.3. R_L (dağılma sabiti) değerlerinin bulunması.....	69
Çizelge 5.1. Alginat boncuğu, klinoptilolit ve A-K (<100 μm) boncuğu ile sentetik sudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	69
Çizelge 5.2. Farklı klinoptilolit boyutları ile oluşturulan A-K boncuklarının giderim verimlilikleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	70
Çizelge 5.3. A-K (<100 μm) boncukları ile sentetik sudan zamana bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	71
Çizelge 5.4. A-K (<100 μm) boncukları ile Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları.....	72
Çizelge 5.5. A-K (<100 μm) boncukları ile sentetik sudan A-K oranına bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri	73
Çizelge 5.6. A-K (<100 μm) boncukları ile sentetik sudan pH'ya bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri.....	74
Çizelge 5.7. Farklı çalışmalar ile Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin karşılaştırılması	75

1. GİRİŞ

İnsanların ve diğer canlıların birlikte yaşam sürdüğü dış ortam, çevre olarak adlandırılır. Sanayi devrimi öncesinde insanların çevreye bıraktıkları atıklar doğada biyolojik olarak bozunabilir, geri dönüşebilir özellikteydi. Fakat sanayileşmenin artışı ile beraber çelik, elektrik, petrol ve kimyasal maddeler de üretim sürecine sokulunca çevreye bırakılan bazı atıklar bu geri dönüşüm sürecine rahatça katılamamaktadır. Kullanılan materyallerin doğada çözünmeleri uzun zaman aldıkları için de kirlilik yıllar geçtikçe artmaktadır. İnsan nüfusunun ve plansız şehirleşmenin artışı, yeşil alan ve ormanların azalması, bilinçsiz tüketim gibi birçok beşeri etkenlerin de artışı ile beraber günümüzde çevre kirliliği ciddi boyutlara ulaşmıştır (Uçar D 2009).

Çevre kirliliğinde en önemli etken endüstrilerdir ve birçok endüstride su kullanılmaktadır. Bu kullanım sonucunda sular atıksu olarak çevresel ortamlara verilmektedirler. Birçok endüstride kullanılan ağır metaller, bu atıksulara geçmekte ve halk sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadırlar. Atıksulardan hayvanlara ve bitkilere ulaşan ağır metaller, insanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu da insan vücudunda birikim göstermektedirler.

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların biyolojik oksijen ihtiyaçları düşük, genellikle asidik, bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme ve arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır. Ağır metaller ise yoğunlukları $4,5 \text{ g/cm}^3$ 'ten yüksek olan bütün metaller olarak tanımlanmakta ve bu metallere kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), kobalt (Co) vb. örnek gösterilebilmektedir. Sularda ağır metal kirliliğine neden olan etkenler arsenik (As), cıva (Hg), kurşun, krom (Cr), kadmiyum, nikel, demir (Fe), bakır (Cu) ve çinko (Zn) gibi ağır metal iyonları ile radyoaktif elementlerdir (Özkoç 2011).

Ağır metaller alaşım üretimi, seramik üretimi, pil üretimi, boya endüstrisi, metal kaplamacılık gibi birçok farklı endüstrilerde kullanılmaktadırlar. Birçoğu toksik etki gösteren ağır metaller sulu ortamlarda biyolojik olarak parçalanmayıp gıda zinciri ile canlıların bünyesinde birikmektedirler ve böylece canlılar açısından büyük zararlar oluşturmaktadırlar (Duman 2012).

Çalışma kapsamında giderilen ağır metallere Cd'nin endüstriyel anlamda kullanımını son 50 yıla dayanmaktadır. Cd bir metalin işlenmesi ile elde edilen bir madde olmamakla birlikte, Zn cevherlerinde mevcuttur. En zehirli ağır metaller içerisinde yer almaktadır. Bitkilerin dokularında ve hayvanların böbrek, karaciğer gibi bazı organlarında birikme eğiliminde olup, yüksek düzeylerde alınması ani zehirlenmelerine sebep olmaktadır. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak, kardiyovasküler sistem ve iskelet sisteminde de bozukluklar oluşmaktadır (Duman 2012; Filiz 2007). Bir diğer ağır metal olan Pb, insanların ilk çağdan beri kullandığı az sayıdaki elementlerden biridir. Eser miktarlarda insan vücudundaki metabolik faaliyetler için gerekli olup, yüksek konsantrasyonları zehirli etkilere sahiptir. Vücuda sindirim ve solunum yolu ile girerek birikme eğilimindedirler ve merkezi sinir sistemi üzerine etki gösterirler (Türkman 2001; Duman 2012; Araç 2014). Cu ağır metali ise ilk kez neolitik çağda kullanılmış ve tarih boyunca insanların günlük yaşamlarında birçok alanda yer almıştır. Maden ocaklarında, dökümhanelerde, endüstri bölgelerinde, katı atık sahalarında sıklıkla rastlanan Cu, tıpkı Pb gibi insan vücudu için gerekli bir ağır metalken yüksek oranlarda

toksik etkilere sahiptir. Özellikle sindirim sistemi üzerinde etkileri bilinen Cu, su içerisinde bıraktığı metalik acı tat ve porselen yüzeyinde bıraktığı mavi-yeşil bir renk ile fark edilmektedirler (Araç 2014).

Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz, ayrışmaya karşı dirençli elementlerdir. Ayrıca buldukları ortamda başka metal bileşiklerine de dönüşebilmektedirler ve bu dönüşüm sırasında bir metalin toksik ve suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Bunun yanı sıra, bir bölgedeki ağır metal kirliliği başka bir bölgeye konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtası ile taşınabilmektedir. Bu sebeplerledir ki ağır metallerin özellikle su ortamından arıtımı önemli bir kriterdir. Atıksulardan ağır metallerin arıtımında birçok farklı yöntem kullanılmakla birlikte, adsorpsiyon işlemi iyi bir alternatif olmaktadır. Burada kullanılan adsorbanın maliyetinin düşük, çevre dostu bir materyal olması adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini artırmaktadır (Güçlü 2012).

Adsorpsiyon bir molekülün başka bir faz yüzeyinde birikmesi olayıdır. Bu işlemde yüzeyde tutunan maddeye “adsorbat” ya da “adsorblanan madde”, yüzeyinde tutan maddeye de “adsorban” ya da “adsorbant” denmektedir. Çalışmamız kapsamında adsorpsiyon işleminde adsorban olarak A-K (alginat-klinoptilolit) boncukları kullanılmıştır. Alginat ağır metallerin adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğu belirlenmiş doğal bir polimerdir. Günümüzde alginatlar en çok yiyecek sektörü, tekstil endüstrisi ve kağıt kaplama, eczacılık gibi sektörlerde kullanılmaktadırlar. Diğer adsorbent olan klinoptilolit ise, ülkemizde bolca bulunan bir zeolit türüdür. Alginat gibi iyon değişimi ile ağır metal gideriminde etkinliği belirlenmiş olan klinoptilolitin, alginat ile birleştirilmesinde alginatın adsorpsiyon kapasitesini artıracakı düşünülmüştür.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Ağır Metaller

İnsan nüfusunun kontrolsüz şekilde artış göstermesi, plansız şehirleşme ve endüstrileşme ortaya atık denilen ve kirliliğe neden olan maddeleri çıkarmaktadır. Bu atıklar fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özellikleriyle karıştıkları alıcı ortamların özelliklerinin değişmesine neden olan ve dolaylı ya da doğrudan zararlara yol açarak ortamın kullanım potansiyelini etkileyen katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir (Anonim 1). Atıklar farklı sınıflandırmalara sahip olup, ağır metallerin tehlikeli ve zararlı atıklar grubundaki toksisitenin asıl kaynağını oluşturduğu belirtilmektedir. Tehlikeli ve zararlı atıklar, canlı bünyesine girerek birikim gösterir ve uzun vadede kronik toksisite ve kanserojen etki göstermekle birlikte, biyolojik arıtmaya karşı dirençli atıklardır (Filiz 2007). Diğer taraftan antropojenik faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerden ve çeşitli kuruluşlardan kaynaklanan toksik madde miktarının artışı, ekolojik dengenin değişmesine neden olmakta, bu da çevre kirliliği ile sonuçlanmaktadır (Sezgin 2012). Çevre kirliliğine neden olan bu kirletici unsurlar; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısıdır. Ağır metaller ise, bu sınıflandırma içerisinde endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içerisinde yer almakta olup, ekolojik dengeyi tehdit etmektedirler (Dikmen 2008).

Çevresel problemlerin kendini göstermeye başlaması ile birlikte ağır metal tanımı ortaya çıkmış ve nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan bu metaller “ağır metal” olarak tanımlanmaktadır (Kahvecioğlu vd. 2004). Fiziksel özellik açısından özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 'ten büyük olan ve elementler tablosunda bakır ile cıva arasında yer alan elementler olup, yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Eser miktarlarda besin zinciri, içme suyu ve hava yolu ile insan vücuduna girebilen ağır metallere bazıları (Cu, selenyum (Se), Zn), insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gerekli olmakla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik etkide de olabilirler (Sezgin 2012). Ağır metal grubuna Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Bu elementler, doğaları gereği yer-kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar (Dikmen 2008).

2.1.1. Ağır metallerin kaynakları ve doğadaki yayılımları

Ekosistemin dörtte üçünün sularla kaplı oluşu, bu su ortamının kullanılmış sular ve diğer atıklar için alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Durum böyle olunca, su ortamı hava ve toprak ortamına göre en yoğun kirlenmeye uğrayan bölüm halini almaktadır. Endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağın yapısındaki ağır metalleri çözerek, bu ağır metallerin ırmak, göl veya yer altı sularına ulaşması gibi etmenler bu su kirliliğinin kaynaklarını oluşturmaktadırlar. Su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, aşırı derecede seyrelerek kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluştururlar ve su tabanına çökerek bu bölgede zenginleşirler. Bunun yanı sıra deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerleri

olarak bozunmazlar. Ağır metallerin yaygın olarak endüstrilerde kullanım bulması, onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde bulunmasına sebebiyet vermektedir. Farklı endüstrilerden kaynaklı atıksuların bünyesinde yüksek miktarlarda bulunan ağır metaller “öncelikli kirleticiler” listelerinde yer almaktadır ve özellikle kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrileri atık ve atıksularında ağır metal konsantrasyonları oldukça yüksektir (Filiz 2007). Çizelge 2.1’de ağır metallerin kaynakları gösterilmektedir. Tablodan hareketle daha çok endüstrilerden kaynaklı ağır metal kirliliği, arıtma çamurlarında da yer almakta olup, atıksulardaki en az fazla ağır metal oranını arıtma çamurları oluşturmaktadır. Çözünmüş olan ağır metaller ise, yüzey suları vasıtası ile denizlere ulaşırlar ve bu bölgelere yerleşirler (Dikmen 2008).

Çizelge 2.1. Ağır metallerin kaynakları (Leblebici 2010)

Kaynak	Ağır metaller
Metal İşletmeciliği ve Eritmeden Gelenler	
Maden işlemlerinden çevreye rüzgarla yayılan	Cd, Hg, Pb, As
Demir ve çelik endüstrisinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
Metallerin işletmeciliğinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
Endüstri	
Plastikler	Co, Cr, Cd, Hg
Ev aletleri yapımından	Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
Havadaki Partikül ve Dumanlar	
Şehir, fabrika vs.	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
Taşıtlardan	Pb, V, Cd
Fosil yakıtlardan	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
Tarım	
Gübreler	As, Cd, Mn, U, V, Zn
Pestisidler	Cu, Mn, Zn
Sulama	Cd, Pb, Zn
Metal aşınması	Fe, Pb, Zn
Atıklar	
Lağım	Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
Kazma ve delmeler	As, Cd, Fe, Pb

2.1.2. Bazı ağır metallerin etkileri ve kalite kriterleri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre iki grupta sınıflandırılmaktadırlar. Biyolojik reaksiyona katılmaları ile bilinen ilk grup olan yaşamsal ağır metaller, organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekmektedir ve düzenli olarak besinler yolu ile alınmalıdırlar. Bir diğer ağır metal grubu olan yaşamsal olmayan ağır metaller ise, çok düşük konsantrasyonlarda dahi sağlık problemlerine yol açabilirler (Kahvecioğlu vd. 2004). Zn metali bitkilerde metabolizma olaylarını düzenleyen enzim sistemi için bulunması gerekliyken, Pb ve Hg gibi metallerin faydalı bir biyokimyasal fonksiyon yerine getirdiği bilinmemektedir (Allan 1997).

Ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarındakileri, bitkileri ve dolayısıyla bitkilerle beslenen hayvanları ve insanları olumsuz yönde etkileyebilmektedirler. Çizelge 2.2 ağır metallerin toprakta bulunabilecek değerlerini ve izin verilen maksimum sınır değerlerini göstermektedir. Buradan hareketle Cr, Ni ve Pb topraklarda 10-100 mg/kg arasında Cd ise 1 mg/kg altında bulunuyorsa bu miktarlar normal seviyeler olarak kabul edilmektedirler. Cd ve Pb ağır metalleri insanlar ve hayvanlar için ciddi sağlık problemlerine yol açmakta olup, Cr ağır metali esansiyel bir mikroelementtir ve yüksek konsantrasyonlarda memeliler için toksiktir. Aynı zamanda Ni elementi yine memeliler için kanserojen bir elementtir. Fakat diğer taraftan Ni yüksek bitkiler için besin elementi olarak kabul edilmektedir (Yıldız 2001). Ağır metaller içindeki en şiddetli zehir etkisi olanların Cd, Pb ve Hg olduğu ifade edilmektedir (Çepel 1997).

Çizelge 2.2. Ağır metallerin toprakta bulunan toplam tolere edilebilir miktarları (mg/kg) (Ceylan 2016)

Parametre	Toprakta Bulunabilecek Değer	İzin Verilen Maksimum Sınırlar
Cu	100	180
Zn	300	1840
Fe	300	4600
As	50	90
Cd	1	9
Se	10	18
Mn	300	920
Cr	80	90
Pb	300	4600
Ni	100	920

Ağır metallere toksik madde içerenleri, özellikle Cu, Zn, Ni ve Pb, insanlar ve hayvanlar için büyük bir tehdit oluşturmaktadırlar. Bu toksik maddeleri içeren ağır metaller, toprak yüzeyine yüksek konsantrasyonlarda lağım suyu içeren sulu çamur bırakırlar. Bu yolla da gıda zinciri içerisine taşınmış olan ağır metaller, su ve tarımsal ekosistemler vasıtası ile de gıda zincirine geçerek insan sağlığını doğrudan tehdit altına alabilirler. Bir diğeri, linyit kömürünün termik santrallerde enerji üretimi sırasında yüksek sıcaklıklarda yakılmasıyla, kömür içerisindeki pek çok ağır metal (Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Ni, Co, Cr) ve bazen de polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) küle geçmektedirler (Okçu vd. 2009). Yani fosil kökenli maddelerin enerji sağlamak amacıyla yakılması ve biyosfere salınması, bu elementlerin oluşturduğu kirlilik sorununu da gün geçtikçe artırmaktadır (Tuna ve Girgin 2005).

Ağır metaller, insan vücudunda zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedirler. Bu da ağır metallerin insan davranışları üzerinde olumsuz etkileri olduğunu göstermektedir. İnsan vücudunda yer bulmuş olan ağır metaller, kan ve dolaşım sistemi, toksin uzaklaştırma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemlerini etkilemektedirler. Bunun yanı sıra ağır metaller, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı ve yararlı tüm bakterilerin ölümüne ve doku hasarına neden olmaktadır. Ağır metallerin vücutta etkili olduğu sistemler ve etkileri Çizelge 2.3'te gösterilmektedir.

Kalite kriterleri ve kalite standartları birbirinden ayrı terimler olurken, kalite kriterleri güvenli kullanım için bilimsel olarak belirlenmiş kararlar, kalite standartları ise kullanımı durumunda uyulması gereken kuralları kapsar. Suda az çözünen Cu, Cd, Pb, Cr, Hg, Mn, Co, Ni ve Zn gibi metaller doğada sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunmakla birlikte, bu metaller su hayvanları için toksik etki göstermektedirler. Mn ve Fe, ağır metaller arasında en zehirsiz olan metaller olmasına karşın, demir sularında gereğinden fazla konsantrasyonlarda bulunduğu zaman mikrofloranın büyük ölçüde değişmesine neden olur. Çizelge 2.4'te İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği ve Dünya Sağlık Örgütü'ne göre yüzeysel sular için ağır metal sınır değerleri verilmektedir. Verilen değerlerden yola çıkarak, içme sularında 5 mg Fe/L renk ve tat ile anlaşılabilir bir konsantrasyondur. Çizelge 2.5'te ise, suların genel sınıflandırılması verilmiştir ve burada sınıf 1 olarak yüksek kaliteli su, sınıf 2 az kirlenmiş su, sınıf 3 kirli su ve sınıf 4 çok kirlenmiş su ifade edilmektedir. Yine devamında Çizelge 2.6'da alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilen maksimum ağır metallerine bakıldığında, nikel ağır metali sularında 6 mg Ni/L mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir. Kromun ise balıklar için toksisite sınırı 20-80 mg Cr/L iken içme suyunda bu sınır 0,05 mg Cr/L'dir. Çinko'nun balıklar için toksisite sınırı 0,3 mg Zn/L iken içme suyunda 5 mg Zn/L düzeyinde çinko zararsız kabul edilmektedir. Cu ise küçük canlılar için yüksek derecede toksiktir ve hafif alkali sularında hidroksit olarak, çürüten organik madde içeren sularında ise sülfür olarak çökelir. Alabalıklar için zehirlilik sınırı 0,14 mg Cu/L iken, 2,5 mg Cu/L değeri yüksek su bitkileri için zararlı etki göstermez (Filiz 2007). İçme sularında ise en fazla 2,00 mg Cu/L bulunması gerekmektedir (Anonim 2).

Çizelge 2.3. Bazı ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri (Filiz 2007)

Ağır Metal(ler)	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat
Pb		Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
	Akciğer	Kanser
Hg	Üretim Sistemleri	Çocuk Düşürme
As		
Pb	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması
Cd		Hafif anemi (kan eksikliği)
As		Anemi
Cd	İskelet	Osteomoloz
Se		Dişlerde çürüme
Zn		Adele, eklem ağrıları
Cd	Kromozom	Kromozal bozukluk
As		

Çizelge 2.4. TSE ve WHO'ya göre yüzeysel sular için ağır metallerin sınır değerleri (mg/L) (Yıldız 2004; Anonim 2)

Parametre	Türk Standartları TSE 266 -İnsani Tüketim Amaçlı Sular	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)
Cd	< 0,005	< 0,005
Mn	< 0,05	< 0,5
Ni	< 50	< 50
Pb	< 0,01	< 0,05
Cu	< 2,00	-
As	< 0,01	< 0,05
Fe	< 0,2	-
Se	-	< 0,01

Çizelge 2.5. Kıtaıçi su kaynaklarının genel sınıflandırılması (mg/L) (Anonim 1)

Parametre	1. SINIF	2. SINIF	3. SINIF	4. SINIF
Cd	0,003	0,005	0,01	> 0,01
Pb	0,01	0,02	0,05	> 0,05
As	0,02	0,05	0,10	> 0,10
Cu	0,02	0,05	0,20	> 0,20
Cr (Toplam)	0,02	0,05	0,20	> 0,20
Ni	0,02	0,05	0,20	> 0,20
Zn	0,20	0,50	2,00	> 2,00
Fe	0,30	1,00	5,00	> 5,00
Ba	1,00	2,00	2,00	> 2,00
Al	0,0003	0,0003	0,001	0,001

Çizelge 2.6. Alıcı ortama deşarj edilen atıksuda izin verilen maksimum ağır metal limitleri (mg/L) (Anonim 1)

Parametre	İzin Verilen Maksimum Sınır
Pb (Toplam)	3,00
Cd (Toplam)	2,00
Cr (Toplam)	5,00
Hg (Toplam)	0,2
Cu (Toplam)	2,00
Ni (Toplam)	5,00
Zn (Toplam)	10,00

2.1.3. Sularda ağır metal kirliliği ve ağır metallerin giderim yöntemleri

Su kirliliği; “insanlardan kaynaklanan etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan ya da engelleyen ekolojik dengeyi bozan nitelik değişimleri” olarak tanımlanmıştır. Su ortamının kirlenmesi, ekolojik döngülerin bozulması ile ilgilidir. Örnekle, yağmurun yağması ile birlikte kükürt, azot ve karbondioksit toprağa ulaşır ve buradan yeraltı sularına geçer. Diğer taraftan havaya karışan birçok kirlenici madde ise oksijen, ışık ve ultraviyole ışınları etkisiyle parçalanır ve toprağa iner. Bu yolla kirlenici maddeler topraktan akarsulara, denizlere ve göllere ulaşırlar (Dündar vd. 2012).

Su kirliliğinde endüstriyel faaliyetler, kirliliğin en önemli nedenlerinden biridir. Bu faaliyetler sonucunda açığa çıkan atıksular, herhangi bir işlemde geçirilmeden alıcı ortamlara verirse su kirliliğinin oluşması muhtemeldir. Bu atıksular içerisinde çeşitli ağır metaller, tuzlar, pestisidler ve deterjanlar bulunur ve bunlar karıştıkları sularda kimyasal ve fiziksel değişikliklere neden olurlar (Filiz 2007). Ağır metal içeren atıksuların, genellikle BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı)’si düşüktür ve pH asidik değerlerdedir. Böyle suların çevreye deşarj edilmesi yüzey ve yer altı sularının kirlenmesine, su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasının gerekliliğine, orada yaşayan canlı popülasyonuna zehirleyici etki gibi sonuçlar gösterebilirler (Dündar vd. 2012; Özer 2014). Diğer taraftan endüstriyel faaliyetlerden çıkan atıklar, çevredeki tarım arazilerini etkilemekte, ormanlara zarar vermekte, yer altı ve yer üstü su kaynaklarını kirlenmekte ve bu kaynakların gerek içme suyu gerekse sulama amacı ile kullanım potansiyelini olumsuz etkilemektedirler (Filiz 2007).

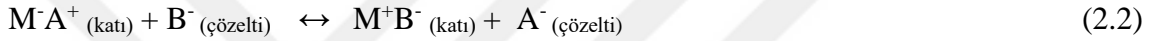
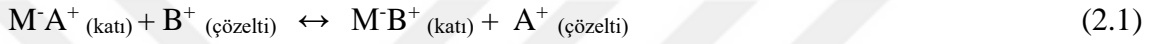
Ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve elektro-kimyasal teknikler gibi geleneksel arıtma yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadırlar. Kullanılan bu yöntemlerle ağır metal gideriminin etkin bir şekilde yapılamaması, yüksek enerji ihtiyacı ve bu giderim sonucunda ortaya çıkan zehirli çamurlar bu yöntemlerin kullanımını kısıtlamaktadır (Eccles 1999). Bu arıtma seçenekleri dışında, ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) gibi filtrasyonun değişik tipleri ile de ağır metallerin giderimi mümkündür. Son olarak çevrenin korunmasına da katkıda bulunan elektrodializ gibi elektroaritmalar da mevcut olup, fotokatalitik yöntemle su içindeki kirlenicileri etkili bir şekilde yok etmek mümkün hale gelmiştir (Sezgin 2012). Fakat tüm bu giderim seçeneklerinden tercih edilecek olan arıtma şeklinin ucuz, uygulanacak bölgenin yerel şartlarına uygun, çevrede oluşturacağı zararın en az ve giderimin veriminin izin verilebilir maksimum değerleri sağlaması gerekmektedir.

Atıklar, metallerle birleştiği zaman o atığın metalden arıtımı için seçilecek olan işlem, atıkla kontamine olmuş metallere ve bu metallerin kimyasal özelliklerine göre seçilmelidir. Ağır metallerin gideriminde kullanılan metodların birçoğunun, genellikle maliyeti yüksek olup yan ürün olarak da zararlı maddeler oluşturma potansiyelleri yüksektir (Doğan 2005).

2.1.3.1. İyon değişimi ile ağır metal giderimi

İyon değişimi metodu, sulardan ağır metallerin giderimi için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu proses, çözünmeyen bir materyale bağlanmış bir iyon türünün, çözültide bulunan aynı yükteki başka bir iyonla yer değişimi prensibine dayanmaktadır (Alacabey 2006).

İyon değiştirme işlemi M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştirici ele alınarak anlatılacak olursa, burada M^- kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyondur. A^+ ise, değişebilir katyonu temsil etmektedir. M^+A^- iyon değiştirici, içerisinde B^+ katyonları bulunduran bir su çözültisine eklenirse iyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir (2.1.), A^+ katyonu ile B^+ katyonu yer değiştirir ve tersinir bir reaksiyondur. Bu reaksiyon katyon değiştirme reaksiyonu olarak ifade edilmekle birlikte, yine M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştirici B^- anyonunu içeren su içerisinde eklenirse meydana gelen reaksiyon (2.2) anyon değiştirme reaksiyonu olarak nitelendirilir (Dikmen 2008).



İyon değiştirme yönteminde, kullanılacak olan iyon değiştirici seçici olmalıdır. Bu sebeple de alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddeler kullanılmaktadır.

İyon değiştirme metodunda arıtma çamurunun oluşmaması ve iyon bünyesine bağlanan değerli ağır metallerin geri kazanılabilme olasılıklarının bulunması yöntemin avantajları arasında gösterilebilir (Sezgin 2012). Diğer taraftan, iyon değiştirme metodunun kullanım alanları sınırlıdır ve eser miktardaki metallerin giderimi için ideal olan bir yöntemdir. İyon değiştirici değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve ortamı rejenere etmek için gerekli olan çözültinin derişimine bağlıdır. Bu yöntemde genellikle, katyon ve anyon değiştiriciler ayrı olarak kullanılmaktadır (Güneren 2010).

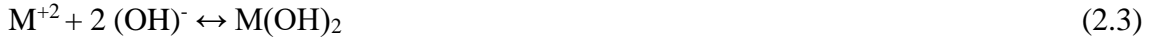
İyon değiştirici reçineler, atıksuda bulunan organikler ve diğer katılar tarafından kolaylıkla tıkanabilir. Çünkü atıksu, bulanık olabilir ve kolloidler içerebilir. Bu durum metal giderim verimini düşürebilir, bu sebeple sıklıkla reçinelerin yenilenmesi gerekmektedir. Diğer taraftan bu metod pH'ya karşı oldukça hassastır (Barakat 2011).

2.1.3.2. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderimi

Kimyasal çöktürme, çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve/veya kimyasal durumunu kimyasal madde ilave ederek değiştirip çökelmeyi kolaylaştırma prensibine dayanmaktadır. Temel olay suda bulunan kirleticiyi, eklenen kimyasal maddenin sürükler ya da çökebilir hale getirmesidir. Kimyasal çöktürme ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla bir ön arıtma işlemi olarak kullanılabilir. Kimyasal çöktürmede genellikle $Al_2(SO_4)_3$ (Alüminyum sülfat), $Ca(OH)_2$ (kalsiyum hidroksit) veya polielektrolit ilave edilir ve hidroksit ve sülfat

bileşiklerinin oluşması sağlanır. Diğer taraftan kostik ya da kireç ile çöktürme işlemleri de uygulanmaktadır (Güneren 2010).

pH'nın yüksek değerlerinde, giderim uygulanacak su içindeki ağır metaller çözünür formda olmamaları nedeniyle, giderim yapılırken pH'nın yükseltilmesi gerekmektedir. pH genelde kolay ve ucuz temin edilebilen kireç gibi kimyasallarla yükseltilir ve yeterli karıştırma işlemi ile birlikte hidrolik bekleme süresi sağlanır. Kimyasal çöktürme ile ağır metal gideriminin genel mekanizmasında (2.3) M^{+2} çözülmüş metal iyonlarını, $(OH)^-$ ise çöktürücüyü temsil etmektedir.



Kimyasal çöktürme ile ağır metal gideriminde eğer ağır metaller çözülmüş formda ise, çözünür olmayan metal hidroksitler haline dönüştürülmelidirler. Çözünür olmayan metal hidroksitler, yumak haline getirilerek çöktürülür ve ortamdan uzaklaştırılırlar. Örneğin Cr (IV), suda genellikle çözünür formda bulunduğu için, giderimin yapılması Cr (IV)'ün Cr (III) bileşiğine indirgenmesi gerekmektedir. Cr (VI)'ün indirgenmesi için kimyasal madde olarak Fe (II) de kullanılmaktadır. Daha sonra pH yükseltilerek Cr (III)'ün krom hidroksit halinde çökmesi sağlanır (Sezgin 2012).

Ağır metal giderim yöntemlerinden kimyasal çöktürme yöntemi, en ekonomik yöntemlerden biridir. Fakat bu yöntemde, çöktürme işleminden sonra aşırı çamur oluşumu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır. Oluşan çamur ayrıca ağır metalleri içerebilir, bu da çamurun tehlikeli atık sınıfına girmesine neden olur. Tehlikeli atıkların da arıtımı için ayrıca işlemler uygulanması gerekliliği, maliyet sorununu ortaya çıkarmaktadır (Sezgin 2012).

2.1.3.3. Pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemi ile ağır metal giderimi

Pıhtılaştırma-yumaklaştırma yöntemi sulardan ağır metallerin giderimi için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin temel prensibi, pıhtılaştırmada bir koagülant madde ilave edilerek askıda katı maddelerin kararlılığı bozulur ve daha sonra partikül boyutunu artırmak için yumaklaştırma işlemi ile yumaklar sedimentte çöktürülür. Bu yöntem, pH ayarını gerektirmekle birlikte, parçacıklar arasında oluşan itici kuvvetlerin önlenmesi için pıhtılaştırıcı olarak demir/alum tuzlarının eklenmesini içerir. pH 11,0-11,5 aralığında bu yöntemin ağır metal giderimi için etkin olduğu bilinmektedir.

Yöntem kimyasal tüketiminden dolayı maliyet açısından sınırlandırmalara sebep olur. Arıtım sonrası ortaya çıkan çamur hacmi, yöntemin kullanımını kısıtlayan bir diğer etkidir. Bu sebeple ortaya çıkan çamurun özel olarak bertaraf edilmesi gerekmektedir (Kurniawan vd. 2006).

2.1.3.4. Flotasyon yöntemi ile ağır metal giderimi

Flotasyon yöntemi, sıvı fazdaki katıların veya dispers formdaki sıvıların gaz kabarcıklara bağlanarak ağır metal süspansiyonundan ayrılması prensibine dayanır.

Dağınık hava flotasyonu, çözünmüş hava flotasyonu, vakum hava flotasyonu, elektroflotasyon ve biyolojik flotasyon kullanılan flotasyon çeşitlerini göstermektedir. Çözünmüş hava flotasyonu, metal gideriminde en sık kullanılan flotasyon çeşididir.

Ağır metal gideriminde flotasyon, daha çok düşük konsantrasyonlarda etkili bir işlemdir. Flotasyon yöntemi çökeltme ile giderimden daha kısa alıkonma süresinde etkinken, bazı durumlarda giderim istenilen düzeyde gerçekleşmemektedir (Kurniawan vd. 2006).

2.1.3.5. Membran filtrasyon yöntemi ile ağır metal giderimi

Membran filtrasyon yöntemi, askıda katı ve organik bileşiklerin gideriminde kullanılabileceği gibi, ağır metal gibi inorganik kirliliğin gideriminde de etkili olabilmektedir. Aşağıda sıralandığı şekilde, partiküllerin boyutlarına göre farklı membran filtrasyon teknikleri uygulanabilmektedir:

- Ultrafiltrasyon
- Nanofiltrasyon
- Ters ozmos.

Ultrafiltrasyon; inorganik çözelti içerisinde gözenek boyutu 5 ile 20 nm olan geçirimsiz membranlar ile ağır metal, makromolekül ve askıda katıların ayrılması işlemidir. Nanofiltrasyon ise, diğer membran filtrasyon sistemlerinden farklıdır. Bu sistemde ayırma mekanizması, filtre etme ve elektriksel etkileri içerisinde barındırır. Membran içerisindeki yüklü iyonlar ile su içerisindeki iyonlar arasında elektriksel bir potansiyel oluşturularak yüklü taneciklerin gözeneklerden geçişi engellenir. Son olarak ters ozmos yöntemi ile ağır metal gideriminde, basınç mekanizması kullanılır. Bu basınç mekanizması ile su 0,1 nm gözenek çapına sahip membrandan geçerken ağır metaller tutulur. Besleme yapılan suyun ozmotik basıncından daha büyük bir hidrostatik basınç uygulanarak katyonik bileşikler sudan ayrılabilir (Kurniawan vd. 2006).

Membran filtrasyon sistemlerinin pahalı oluşu, kullanım potansiyelini kısıtlamaktadır. Diğer taraftan ters ozmos sisteminde yüksek basınç gereksinimi, membran boyutu gibi dezavantaj oluşturan etmenler bulunmaktadır (Hamutoğlu vd. 2012).

2.1.3.6. Elektrokimyasal yöntemler ile ağır metal giderimi

Ağır metal gideriminde kullanılan elektrokimyasal yöntemler aşağıda listelenmiştir:

- Elektrodializ
- Membran elektroliz

- Elektrokimyasal çöktürme.

Elektrodiyaliz yönteminde, çözeltideki yüklü parçacıklar elektriksel potansiyel sağlanarak membrandan geçirilir. Burada kullanılan membranlar genellikle anyonik veya katyonik karakterde ince yapılı plastik malzemelerdir. İyonik yapıdaki bir çözelti membrana beslendiğinde, anyonlar anyon değiştiriciden geçerek anoda, katyonlar da katyon değiştiriciden geçerek katoda taşınırlar. Literatür çalışmaları göstermiştir ki, elektrodiyaliz yöntemi ile giderim yapılacak sudaki metal konsantrasyonu 1000 mg/L'nin üzerinde ise arıtım etkili bir biçimde gerçekleştirilemez. Etkin bir arıtma, ancak metal konsantrasyonunun 20 mg/L'nin altında olduğu durumlarda gerçekleştiği belirtilmektedir. Diğer taraftan, bir membran prosesi olmasından dolayı temiz besleme yapılmalı, işletmede kontrollerin dikkatle ve bakımların periyodik olarak yapılması gerekmektedir. Ancak yöntem Cr, Cu gibi metallerin geri kazanımına imkan vermesi açısından avantajlı sayılabilmektedir (Kurniawan vd. 2006).

Membran elektroliz, elektrolitik potansiyelden türetilen bir kimyasal procestir. Metal sanayi atıksularından kaynaklanan metal kirleticileri gidermek için kullanılan bir yöntemdir (Sezgin 2012).

Elektrokimyasal çöktürme, atıksulardan ağır metallerin giderimini maksimuma çıkarmak için elektriksel potansiyelin kullanıldığı konvansiyonel kimyasal çöktürme yöntemidir. Genel olarak bu prosesle, 2000 mg/L'den daha yüksek metal konsantrasyonlarında arıtım uygulanabilir. Elektrotların karakteristiklerine bağlı olarak, asidik ya da bazik şartlarda çalışılabilir (Kurniawan vd. 2006).

Ağır metallerin giderimi için birçok yöntem uygulanmakta ve ağır metallerin alıcı ortamlara ulaşması önlenmeye çalışılmaktadır. Günümüzde ağır metallerin gideriminde sıklıkla kullanılan kimyasal çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz gibi yöntemler ikincil arıtmaları da gerektirmektedir. Bunun yanında bu geleneksel yöntemler, özellikle düşük ağır metal iyonu içeren sulardan ağır metallerin gideriminde düşük arıtma verimlerine, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olmasına ve yeni kirleticilerin oluşması gibi problemlere sebebiyet vermesi dolayısıyla pratik ve ekonomik olamamaktadırlar (Hamutoğlu vd. 2012). Bundan dolayıdır ki üretilen atıksu miktarının azaltılması, arıtılan atığın kalitesinin geliştirilmesi için ucuz ve etkili olabilecek seçenekler üzerine çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Örneğin, düşük maliyetli adsorbanlar ağır metal gideriminde alternatif olarak kullanılmaktadırlar. Bu adsorbanlar mineral, organik veya biyolojik kökenli zeolitler olabileceği gibi, endüstriyel yan ürünler, tarımsal atıklar, biyokütle ve polimerik materyaller de olabilmektedirler (Sezgin 2012). Çalışma kapsamında da adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderimi üzerine çalışılmış ve bu yönetime ait ayrıntılara aşağıdaki başlıkta yer verilmiştir.

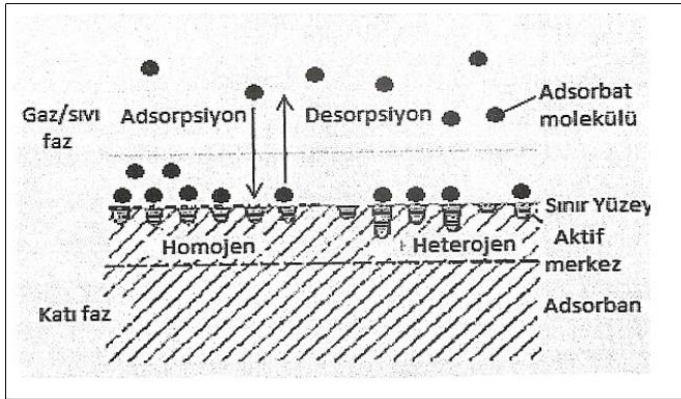
2.2. Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi

Adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal giderimi, hem uygun hem de etkili bir yöntemdir. Fakat günümüzde adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal gideriminde sıklıkla aktif karbon adsorbent olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun pahalı bir adsorbent oluşu, adsorpsiyonda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamayı önlemek adına, son

zamanlarda bilim insanları yeni adsorbentlerin arayışına girmiştir. Bu adsorbentlerin ucuz, etkili, kolay ve bolca bulunabilen, doğal nitelikli materyaller olmasına dikkat edilmektedir (Doğan 2005).

Adsorpsiyon ilk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından uygulanmıştır ve ilk uygulama gazlar üzerine yapılmıştır. Ardından 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar için de denenmiş bir fiziksel ve kimyasal procestir (Özer 2014).

İyonlar, katı içerisinde çekim kuvvetleri tarafından dengelenmiştir. Ancak katı yüzeydeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri de bulunmaktadır. Bu dengelenmemiş kuvvetler, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerek yüzey kuvvetlerini dengelerler. Böylece çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmiş olur (Yu vd. 2003). Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi, bir katının ya da sıvının yüzeyinde veya ara kesitinde bir maddenin birikmesi ve o maddenin derişiminin artması adsorpsiyon olarak tanımlanır. Bu konsantrasyonun artması pozitif adsorpsiyon, azalması ise negatif adsorpsiyon (desorpsiyon) olaylarını meydana getirir. Desorpsiyon, yüzeyde tutunmuş bulunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olarak da tanımlamaktadır. Adsorpsiyon olayında tanecikleri tutan katı madde adsorplayan, adsorban ya da adsorbent olarak nitelendirilirken, bu yüzeye tutunan maddeye de adsorplanan madde ya da adsorbat denir (Şengil ve Özacar 2007).



Şekil 2.2. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorban ile adsorbat molekülleri doğrudan temas halindedir. Bu sebeple, yüzeyle fiziksel veya kimyasal bir bağ oluşturulur. Adsorbat molekülleri yüzeyi tamamen kapladığı zaman monotabaka oluşur. Artık bu aşamadan sonra, adsorplanan diğer moleküller yüzeyle zayıf da olsa bir etkileşim içerisinde olmakla beraber, ağırlıklı birinci tabaka ile etkileşmektedirler. Tek tabaka (monomoleküler) adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri tek katman halinde tutunurlarken, çoklu tabaka (multimoleküler) adsorpsiyonunda birkaç katmandan oluşabilen adsorbat tabakası mevcuttur. Multimoleküler adsorpsiyon bir yoğunlaşma prosesi olup, adsorbat molekülleri arasında kuvvetli etkileşim bulunması nedeniyle gerçekleşir (Kölemen 2012).

2.2.1. Adsorpsiyonun oluşumu ve adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesinde en önemli etkilerden biri, çözünenin liyofobik-hidrofobik (çözücü sevmeyen) karakteri veya çözünenin katıya olan yüksek eğilimidir. Su ve atıksu arıtımında bu iki kuvvet ortak olarak etki gösterir. Bu iki öncelikli sebep, çok sayıda faktörden etkilenmektedir. İki etkili kuvvetin ilkinin şiddeti belirlenirken, çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi en önemli belirleyicidir. Çözünen madde ne kadar hidrofilik (çözücü seven) ise, madde sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilir. Diğer taraftan çözünen madde ne kadar hidrofobik (suyu sevmeyen) ise, sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilir. Bu iki kuvvet yolu ile, adsorpsiyonun dört farklı çeşidi vardır. Bunlar;

- Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)
- Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)
- Değişim Adsorpsiyonu
- Biyolojik Adsorpsiyon (Kölemen 2012).

Fiziksel adsorpsiyon:

Moleküller arasında çekim kuvvetleri bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda bu çekim kuvvetleri düşüktür yani Van Der Waals kuvvetleri etkilidir. Adsorbe edilen molekül, katı yüzeyinde hareketli halde bulunmasından dolayı, herhangi bir yerde bağlanması mümkün olmamakla birlikte adsorbanın yüzeyinde birikerek, gevşek bir tabaka oluşturur (Akgül 2009).

Fiziksel adsorpsiyonda, herhangi bir elektron alışverişi ya da paylaşımı olmaz. Aynı zamanda tersinir bir olay olduğu için, adsorplanan moleküllerin desorpsiyonu da mümkündür ve fiziksel adsorpsiyon için ilave bir aktivasyon enerjisi gerekmez (Özer 2014). Genellikle düşük sıcaklıkta ve hızlı meydana gelir, tipik entalpi değerleri (-20) kJ/mol aralığındadır (Şahin 2006).

Kimyasal adsorpsiyon:

Kemisorpsiyon olarak da bilinen kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine kuvvetli bağlar olarak nitelendirilen kovalent bağlarla bağlanırlar ve yüzeydeki tanecikler adsorplanan madde ile olan koordinasyon sayısını maksimum kılacak merkezler bulma eğilimindedirler (Şahin 2006). Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşmaktadır ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Eğer adsorban yüzeyi tamamen bu monomoleküler tabaka ile dolarsa, adsorbent adsorplama kapasitesi dolmuş olur. Çünkü adsorplanan moleküller bir diğerine bağlanır, ilk tabaka tamamlanmadan ikinci tabaka oluşur. Kimyasal adsorpsiyon, çok nadir olarak geri dönüştürülebilir ve fiziksel adsorpsiyonun aksine yüksek sıcaklık gerektirir, termodinamik anlamda tersinir değildir (Şengil ve Özacar 2007).

Değişim adsorpsiyonu:

Değişim adsorpsiyonu adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekimle gerçekleşmektedir. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorban yüzeyi birbirlerini çeker ve elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe edilirler (Tok 2009).

Biyolojik adsorpsiyon:

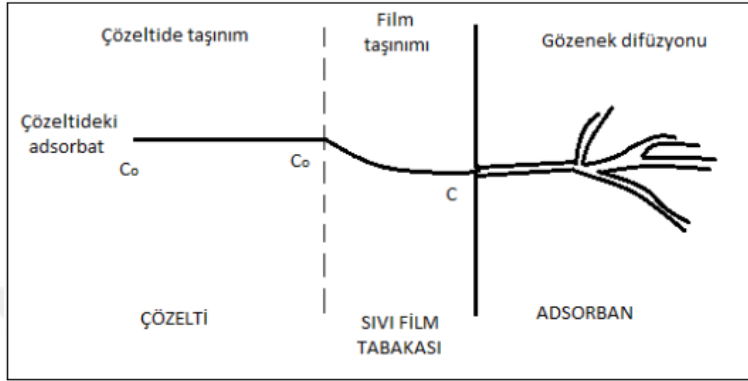
Biyolojik uzaklaştırma ya da diğer adıyla biyosorpsiyon, biyolojik sistemlerle sulu ortamlardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Metallerin biyosorpsiyonu genellikle adsorpsiyon, iyon değiştirme, kompleksiyon, mikro çökeltme, indirgenme, metilasyon, çözünürlük ve biyoakümülyasyon olaylarına dayanarak hızlı ve tersine çevrilebilir bir işlemdir. Kullanılan geleneksel yöntemlerin aksine biyosorpsiyon, düşük ağır metal içeriğine ve yüksek hacme sahip suların iyileştirilmesinde yüksek performans ve düşük adsorban maliyetleri nedeniyle tercih edilebilir alternatif olarak değerlendirilmektedirler.

Biyosorpsiyon yöntemi ile ağır metal gideriminde, mikroorganizmalar canlı ya da ölü, tutulmuş veya serbest olarak kullanılabilir. Bu yöntemde; bakteri, yengeç kabukları, fungus ve alg gibi biyomateryalleri kullanmak mümkündür. Bunun yanı sıra son zamanlarda uçucu kül, çeşitli silikatlar, atık aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar (odun talaşı, pirin kabuğu, pancar küspesi vb.), likenler de ağır metallerin gideriminde araştırılan yeni adsorbenlerdendir. Biyosorpsiyon olayı iki basamakta incelenir. Mikroorganizmalar yüzeylerinin negatif yüklü olmasından dolayı, pozitif yüklü metal iyonlarını çekerler. Çekilen metaller mikroorganizmalar tarafından hem aktif (alıştırılmış hücre) hem de pasif (biyosorpsiyon) olarak alınır. Fakat yapılan çalışmalar göstermiştir ki, pasif alım aktif alıma göre daha çok uygulanmaktadır. Çünkü canlı sistemlerde (aktif alım) sık sık besin takviyesi gerçekleştirilmeli bu da tepkime çıkışında biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ya da kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) artışına sebep olmaktadır. Bu pasif adsorpsiyon veya iyon değişimi olarak nitelendirilen ilk basamak olup, ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur (Doğan 2005; Hamutoğlu vd. 2012).

2.2.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ile adsorpsiyon işleminin hızının, adsorpsiyonun hangi basamağında gerçekleştiği belirlenebilmektedir. Aynı zamanda etkin adsorplanan madde-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi de bulunabilmektedir. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi adsorpsiyon işleminde adsorbatların taşınımı, dört aşamada gerçekleşmektedir. "Yığın akışkan difüzyonu" olarak adlandırılan ilk aşamada gaz veya sıvı fazdaki adsorbat molekülleri adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu aşamada genellikle karıştırma işlemi olduğunda, adsorpsiyon hızlıdır ve hız belirleyici bir aşama değildir. Karıştırmanın olmadığı durumlarda ise, en yavaş kademedir ve adsorpsiyon hızını belirlemektedir. Artık film tabakasında ulaşmakta olan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak

adlandırılır. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Burada adsorpsiyon hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki etmektedirler. Son aşamada ise, adsorbat molekülleri uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunur ve bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir (Orbak 2009).



Şekil 2.3. Adsorpsiyon işleminin basamakları (Araç 2014)

Adsorpsiyon hızını belirlemek için birçok eşitlik kullanılmaktadır. Bunlar; birinci derece denklem, psödo birinci derece denklem (Langergren denklemi), ikinci derece denklem, psödo ikinci derece denklem, battacharya ve venchobacher eşitliği, üstel eşitlik, elovich eşitliği ve intraparticle difüzyon olmak üzeredir. Bu eşitliklerden en çok kullanılan iki tanesi aşağıda listelenmiştir (Orbak 2009).

Psödo birinci derece kinetik model:

Langergren (1898), adsorpsiyon süresini psödo birinci derece kinetik model ile ifade etmiş ve ilgili eşitlik (2.4)'te gösterilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte;

k_1 : adsorpsiyonun birinci derece hız sabit (dak^{-1})

q_e : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir (Duman 2012).

Psödo ikinci derece kinetik model:

Psödo ikinci derece kinetik model eşitliği (2.5)'te verilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : Pseudo ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.min)

q_e : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

2.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işleminin daha etkin ve az maliyetli olabilmesi için bilim insanları birçok araştırma yapmakta, ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulma çalışmalarını yürütmektedirler. Etkin ve daha az maliyetli adsorpsiyon için temel şart adsorpsiyonun doğasını öğrenmek ve en etkili yol izoterm çalışmalarından geçmektedir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Bu denge matematiksel olarak izoterm ile açıklanabilmektedir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının grafik ile gösterimidir. Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formül zamanla geliştirilerek birçok araştırmacı tarafından farklı denklemlerin oluşmasını sağlamıştır (Gübbük 2006; Şengil ve Özacar 2007). Adsorpsiyon en sık Langmuir, Freundlich izotermi kullanılmakta ve ilgili izotermle ilişkin ayrıntılı bilgiye aşağıdaki başlıklarda yer verilmektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi:

Langmuir izoterminde üniform enerjiye sahip olan adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artış gösterir. Maksimum doyma noktasına gelindiğinde, yüzey tek tabaka ile kaplanır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalır. Bu sebeple adsorpsiyonun derecesi yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz. Langmuir izoterminde adsorpsiyonun hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzeydeki boş adsorpsiyon alanları ile, desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. İlgili izoterm adsorban yüzeyinde aktif merkezlerin bulunduğunu ve her aktif noktanın sadece bir molekül adsorplayabileceğini, böylece adsorban yüzeyindeki tabakanın tek molekül kalınlığında olduğunu kabul eder. Ayrıca, adsorbe edilen moleküller arasında bir etkileşim olmadığını ve tüm yüzeyin aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu belirtir. Bu izotermde adsorpsiyon aynı mekanizmada gerçekleşmekte ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip olmaktadır (Tok 2009; Demirci 2012).

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitlik (2.6)'da gösterilmektedir:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorbat üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/g)

q_{\max} : Adsorbatın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan metal iyonlarının konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik (2.7)'de R_L dağılım değerinin denklemi verilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte;

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltildeki başlangıç derişimi (mg/L)'ni ifade etmektedir.

Çizelge 2.7'de ifade edilen R_L dağılım değerlerine karşılık gelen izoterm tiplerinde, adsorpsiyon elverişliliği belirlenir. İlk olarak boyutsuz R_L (dağılıma) sabiti hesaplanır ve bu sabit 0 ile 1 arasında değerler alması durumunda elverişliliği sağlanmış olur.

Çizelge 2.7. R_L dağılıma değerleri ve izoterm tipleri (Akgül 2009)

R_L Dağılıma Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich adsorpsiyon izotermini:

Yüzeylerin homojen olmayışı ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşimlerin meydana gelmesinden ötürü bazı sistemler Langmuir adsorpsiyon sisteminden sapmalar gösterir. Freundlich izotermine göre, bir adsorbatın yüzeyindeki adsorplama alanlarının hepsi heterojendir. Yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermini adsorpsiyonu ifade eden ampirik bir denklemden oluşmakla birlikte, ana fikri Langmuir izotermini oluşturmuştur fakat düşük konsantrasyonlarda Henry kanunu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez (Tok 2009; Tarım 2011).

Freundlich izoterminde, çözeltilerin adsorplanmasının açıklandığı eşitlik (2.8)'de verilmiştir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g).

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L).

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işleminde, birçok parametre adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbatın çözünürlüğü, ortamın pH değeri, temas süresi ve sıcaklık bunlardan başlıcalarıdır. Yapılan çalışmalarda genel olarak etkili olan parametreler adsorbanın, adsorbatın ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılmaktadır (Kılıç 2004; Araç 2014).

Adsorbanın özellikleri:

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden olan yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek yapısı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdendir. Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir işlemdir. Bu sebeple adsorban ne kadar geniş yüzey alanına sahip olursa, o kadar molekül tutulacak demektir ve bu da adsorpsiyon kapasitesini artıracaktır. Adsorbanın özelliklerinden etkileyici olan bir diğer parametre tanecik boyutunda ise, adsorbanın küçük parçalar şeklinde işlemde bulunması adsorban yüzeyinde bir o kadar fazla molekül sayısının tutulmasını sağlayacaktır. Adsorbanın diğer fiziksel özelliklerinden olan gözenek yapısında, Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry–IUPAC) tarafından adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmaktadır:

1. Makro gözenekli ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekli ($1 < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekli ($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekli ($r < 0,4$ nm) (Araç 2014).

Adsorbatın özellikleri:

Adsorbatın özellikleri adsorpsiyonu etkileyen önemli bir diğer etkidir. Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol etmektedir. Adsorpsiyonda çözülmüş maddenin adsorplanan miktarı ile çözünürlüğü arasında ters bir ilişki bulunmaktadır (Göze 2013; Şahin 2006). Adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, yani adsorplanacak madde hidrofilik bir yapıda olduğunda, adsorbat

ile çözelti arasındaki etkileşim daha kuvvetli olur ve adsorban yüzeyine tutunan madde miktarı bir o kadar az olduğu kabul edilir. Bu da göstermektedir ki, aynı ortamdaki hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Bunun dışında bir diğer önemli konu, molekül büyüklüğüdür. Örneğin büyük bir adsorbata, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür. Molekül büyüklüğü, özellikle endüstriyel uygulamalarda uygun adsorban seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli özelliktir.

Adsorbata ait başka bir özellik ise iyonizasyon etkisidir. İyonizasyon etkisi pH değeri ile yakından ilgilidir ve nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olurlar. Kompleks moleküller için iyonizasyon etkisi çok önemli olmamaktadır. Son olarak başlangıç derişiminin etkisine bakıldığında, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Çünkü sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri azalmaktadır (Göze 2013; Araç 2014).

Adsorpsiyon ortamının özellikleri:

Adsorpsiyon işleminde pH, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi en belirleyici ortam özelliklerindedir (Karakuş 2011; Göze 2013). Adsorpsiyonda belirleyici etkiye sahip özelliklerden biri pH'dir. Ortamdaki hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının yüzeye tutunması diğer iyonlara göre daha kuvvetli bir şekilde gerçekleşmesi nedeniyle, diğer iyonların adsorplanması çözelti pH'sından etkilenir. Bunun yanı sıra katyonik iyonlar yüksek pH değerlerinde adsorbe olurken, anyonik iyonlar düşük pH değerlerinde adsorbe olurlar. Sulu çözeltilerden organik maddelerin adsorplanması pH'nin azalması ile ters orantılı olarak artış göstermektedir (Göze 2013). Ayrıca pH aralığında çözeltide iyon halinde olan adsorbat molekülleri bu aralığın dışına çıktığında çökebilmektedir (Güneren 2010). Pb giderimi çalışmasında $pH > 5$ olduğunda ortamda çökeltme oluşur ve adsorpsiyon işlemi etkilenir (Akgül 2009).

Bir diğer belirleyici özellik olan sıcaklık, adsorblama hızını ve miktarını değiştirmektedir. Adsorblama işlemi sıcaklığa bağlı olarak endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşmektedir (Özer 2014). Endotermik sistemlerde sıcaklığın artması adsorpsiyon verimini artırırken ekzotermik sistemlerde, ki genellikle adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir, sıcaklığın artması adsorpsiyon verimini azaltmaktadır (Tok 2009; Güneren 2010).

Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişmektedir. Karıştırma hızına bağlı olarak sistemin hangi difüzyonda kontrol edileceği belirlenir. Eğer karıştırma hızı düşük olursa, partikül etrafında sıvı film kalınlığı artış gösterecektir ve film difüzyonu hızı tarafından adsorpsiyon sınırlanacaktır. Uygun karıştırma hızının sağlanması ile film difüzyon hızı, hızı sınırlandırıcı etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru ilerler (Karakuş 2011).

Adsorpsiyonda temas süresi, adsorpsiyonun hızını ve miktarını etkileyen ortam özelliklerinden bir diğeridir. Adsorban ile çözeltinin ilk temasında adsorpsiyon hızı yüksektir, çünkü başlangıçta yüzey alanı yüksektir ve zaman ilerledikçe adsorbat miktarının azalması ile adsorpsiyon hızı azalmaktadır. Doygunluk değerine ulaşıldığında, adsorpsiyon artık adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmeye başlar ve iç yüzey alanının

daha az olması nedeniyle temas süresinin artması adsorpsiyon hızını azaltmaktadır. Adsorbentın gözeneksiz olması daha kısa temas sürelerinde denge noktasına ulaşılmasını ve zamanla adsorpsiyon hızının düşmesini sağlar. Eğer adsorbentın gözenek boyutu büyük ya da adsorbent çok gözenekli ise, denge noktasına daha geç ulaşılır. Su arıtımında adsorban ve adsorbata ait optimum temas sürelerinin belirlenmesi bu sebeplerle önemlidir (Filiz 2007; Göze 2013).

2.2.5. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbentler

Doğada bulunan tüm katılar, ki buna metaller ve plastikler de dahildir, az da olsa adsorplama özelliğine sahiptir. Örneğin kömür, kil, zeolit, aktif kömürler, silika jeller, katalizörler ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan katılardandır. Ağır metal gideriminde sıkça tercih edilen adsorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve etkin olmasının yolu, uygun adsorbentın seçilmesine bağlıdır. Uygun adsorbentın; ekonomik olması, doğada fazla miktarlarda bulunması, kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi, fiziksel olarak dayanıklı ve rejenere edilebilir olması, adsorpsiyon ortamında kararlı yapıda olup çözücü ile kimyasal tepkimeye girmemesi, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ve yüksek seçiciliğe sahip olması gerekmektedir (Filiz 2007, Güneren 2010, Alpay 2013).

Adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olarak iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Doğal adsorbanlar karbon, alüminyum ve silis içeren ve doğada bol miktarlarda bulunan adsorbanlar olup, direkt adsorban olarak kullanılabilirler. Kok, alüminyum oksit, linyit, doğal zeolitler, bentonit ve sepiyolit doğal adsorbanlardır. Diğer taraftan yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriği yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorbanlardır (Mishra ve Patel 2009).

Çizelge 2.8’de son yıllarda ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentlere örnekler verilmektedir. Günümüzde en çok kullanılan adsorban aktif karbondur fakat ekonomik yönden pahalı oluşu kullanımını kısıtlamaktadır. Araştırmacılar aktif karbona alternatif olabilecek bir adsorban için arayışa yönelmişlerdir. Çizelgede de görüldüğü gibi bu amaçla giderimde en temel amaç olan arıtım maliyetinin azaltılması için yerel kaynaklar ve atık materyaller, sentetik olarak oluşturulan adsorbentler, sentetik ve doğal materyallerin birleştirilmesiyle oluşturulan kompozit materyaller kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda görülmektedir ki, adsorbent olarak kullanılan materyal, giderilmeye çalışılan ağır metaller için oldukça etkindir. Örneğin kahverengi alglerin yapısal materyallerinden biri olan alginatlar, ağır metallerin adsorpsiyon ile gideriminde oldukça etkili bulunmuş doğal polimerlerden biridir (Vieira ve Volesky 2000). Yine aşağıdaki çizelgeden hareketle kadmiyum giderimi için sodyum alginat (SA) ve SA-PVA kompozitleri oldukça verimli adsorbentler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Çalışma kapsamında da adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak alginat kullanılacaktır. Alginatlar, günümüzde birçok endüstride kullanım bulmakta olup, oluşturduğu jel yapının da kompleks oluşumu ile metal gideriminde etkili olduğu düşünülmektedir (Davis vd. 2003). Alginat ve benzer maliyeti düşük materyallerin ağır metal giderim etkinlikleri halen gerçek ölçekli kullanım için yeterli görülmediğinden, daha verimli adsorbentlerin bulunması üzerine olan araştırmalar günümüzde de devam etmektedir. Bu çalışma

kapsamında alginatın adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için ülkemizde bolca bulunan kaynaklardan biri olan klinoptilolit seçilmiştir. Klinoptilolit iki boyutlu ve düzenli yapıda kanal (boşluk) sistemlerine sahip (Ersoy vd. 2001) bir zeolit türüdür. Alginat gibi iyon değişimi ile ağır metalleri tutabilmektedir. Bu nedenlerle, A-K boncuklarının ağır metal gideriminde etkili olacağı düşünülmektedir.

Çizelge 2.8. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbent örnekleri

Adsorbent	Ağır Metal	Maksimum Adsorpsiyon
SA, SA-PVA ¹	Cd ⁺²	178 mg/g
Klinoptilolit ²	Pb ⁺²	122 mg/g
Nişasta fosfat ³	Zn ⁺²	2,14 mmol/g
AMPS-silica ⁴	Cu ⁺²	19,9 mg/g
Cu-PVA-SA ⁵	Cu ⁺²	79,3 mg/g
PVA-Kitosan ⁶	Cu ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺²	238 mg/g Cu ⁺² , 166 mg/g Pb ⁺² , 74 mg/g Zn ⁺² , 126 mg/g Cd ⁺²

2.2.6. Alginat

Alginat *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera* ve *Ascophyllum nodosum* gibi kahverengi alglerden üretilen doğrusal ve anyonik bir polisakkarittir. Alginatlar bakterilerden ve ticari olarak alglerden tuz formları olarak elde edilebilirler. Ticari olarak en çok sodyum alginat olarak temin edilmekte olan alginatlar, potasyum ve amonyum tuzları formunda da bulunabilirler. Moleküler ağırlıkları uygulamaya bağlı olarak 60000-700000 Dalton aralığında değişmektedir (Spadari vd. 2017; Ching vd. 2017).

¹ (Klimuik ve Kuczajowska-Zadrozna 2002)

² (Günay vd. 2007)

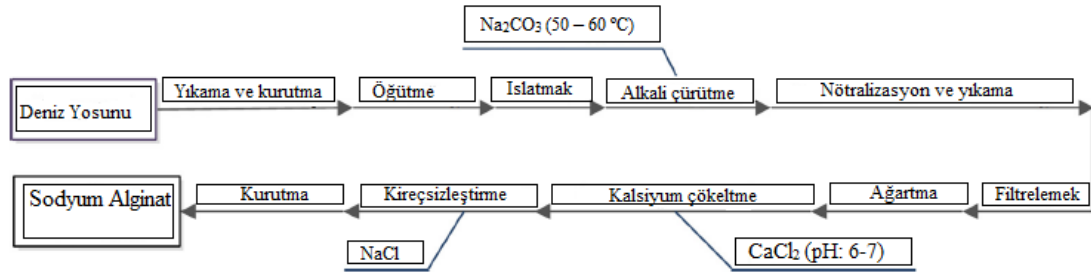
³ (Guo vd. 2009)

⁴ (Wang vd. 2009)

⁵ (Chen vd. 2011)

⁶ (Li vd. 2011)

Ticari olarak alginat üretimi, Şekil 2.4’te gösterilmiştir. Üretim esas olarak alkali özütme işlemlerini içermektedir. Toplanan algler yıkanıp kurutulduktan sonra, asit ya da tuz formunda bir toz olarak işlenmiş hammadde haline getirilmeden önce normalde bulunan (ağır metaller, endotoksin, proteinler, diğer karbonhidratlar ve polifenoller gibi) saf olmayan maddeleri uzaklaştırmak için çeşitli kimyasal işlemlerden geçirilir (Li vd. 2017).



Şekil 2.4. Alginatın ticari üretimi (Li vd. 2017)

2.2.6.1. Alginatın üretimi ve kaynakları

Alginat, kahverengi deniz yosunlarının hücre duvarlarında doğal olarak ve alginik asidin kalsiyum-potasyum-sodyum tuzları formunda karışık halde bulunurlar. Kahverengi deniz yosunlarında sayıca fazla olan alginatlar, ticari üretim için işlenmesi *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum* ve daha az miktarda *Laminaria japonica*, *Eclonia maxima*, *Lessonia nigrescens*, *Durvillea antarctica*, and *Sargassum spp.* türlerinden sağlanabilmektedir (Clementi 1997). Sadece deniz yosunlarından değil, aynı zamanda *Pseudomonas*, *Azotobacter vinelandii* ve *Azotobacter chroococcum* gibi bazı bakteri türlerinden de alginat sentezlenebilmektedir. Ayrıca *Azotobacter vinelandii*'den üretilen alginat, kahverengi deniz yosunlarından elde edilen ile benzer özellikler taşımaktadır (Rehm ve Valla 1997).

1881 yılında İngiliz eczacı E.C.C. Stanford *Laminaria stenophylla* (Harvey) J. Agardh adlı yosun ile alkali muamelesi sonucunda elde ettiği yapışkan maddeye "algin" adını ve bu maddeye mineral asit ekleyerek bir çökelti oluştuğunu, kurttuğunda ise sert bir madde elde ettiğini gözlemleyerek bu maddeye "alginik asit" adını vermiştir. Devam eden çalışmalarla da ticari olarak kullanımı İskoçya'da başlamıştır (Kodalak 2008). Fakat 1950'lere kadar alginat üretimi az miktarlarda gerçekleştirilmiş ve 1954-1958 yılları arasında bu üretim iki katına çıkmıştır. En büyük üretici %50 oranla ABD olup devamında İngiltere, Fransa ve Norveç izlemektedir (Barsanti ve Gualteri 2006).

Günümüzde dünyadaki alginatın yaklaşık %70'ini ABD'de bulunan bir şirket tarafından karşılanmaktadır. Türkiye'de ise *Sargassum* ve *Cystoseira* cinsleri yayılım göstermekte olup, bu cinslerle yapılan çalışmalarda %15-30 ve %20-35 arasında verim alınmaktadır. Ancak ülkemizde üretime yönelik herhangi bir çalışma yapılmamaktadır (Koçoğlu 2010).

2.2.6.2. Alginatın kullanım alanları ve uygulamaları

Alginat değerlendirilirken üç özelliğinden yararlanılır. İlk özelliği, elde edilen çözeltinin koyulaşmasını sağlamak yani teorik olarak sulu çözeltilerin viskozitesini artırma yeteneğinden yararlanılır. Bir diğeri, su içerisindeki sodyum alginat çözeltisine kalsiyum tuzu eklendiğinde jel formu oluşturmaktır. Bu jel yaygın olarak gıda endüstrisinde biyoaktif maddelerin kapsüllenmesinde, ilaç endüstrisinde ilaçlarda ve biyoteknoloji endüstrisinde hücre immobilizasyonunda kullanılmaktadır. Son olarak ise, kalsiyum alginat liflerinin ve kalsiyum alginat ya da sodyum alginatın film formu oluşturabilmesi özelliğidir (McHugh 2003; Ching vd. 2017).

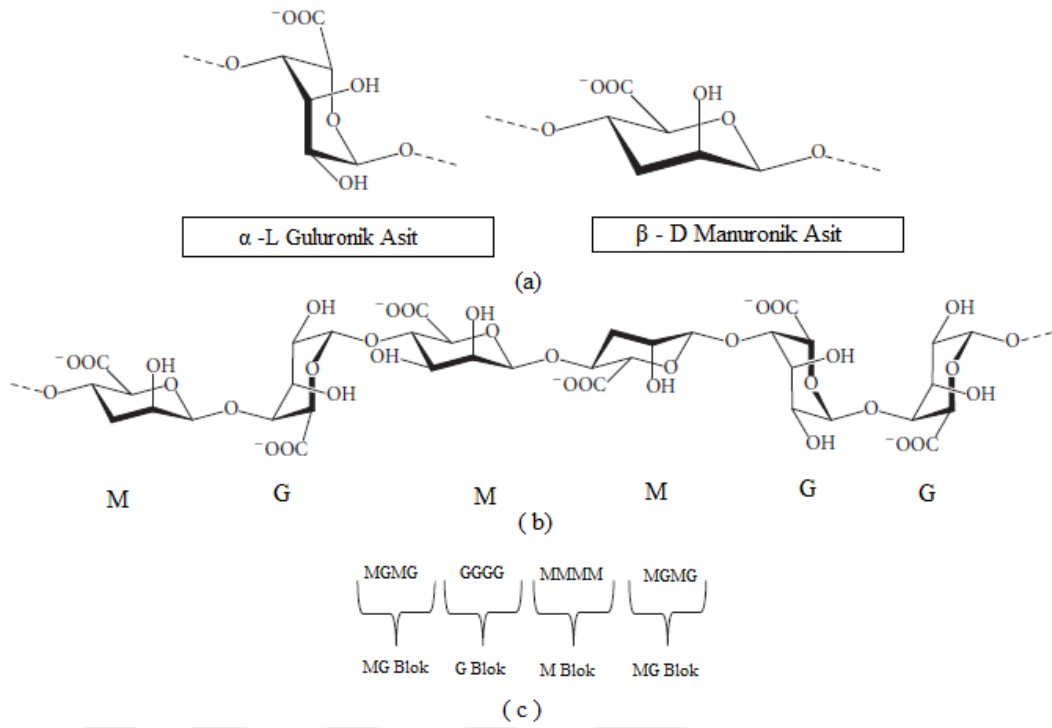
Alginatın en çok kullanım bulduğu alanlar yiyecek sektörü, tekstil endüstrisi ve kağıt kaplama, eczacılık gibi uygulamalardır. Tekstil baskısında alginatlar, yoğunlaştırıcı olarak kullanım bulmaktadırlar. Boyalar ile reaksiyona girmemelerinin yanı sıra şeffaf ve su renginde oluşları nedeniyle her renk boyayı kabul etmektedirler. Kumaşa nüfuz eden alginat, selüloz ile kimyasal olarak birleşmektedir (McHugh 2003; Kodalak 2008).

Alginatın en fazla kullanım bulduğu gıda sektöründe ise, yine koyulaştırma özelliğinden yararlanılarak dondurma şuruplarında ve soslarda kullanılmaktadır. Pasta şekillendirmede, pişmiş ürünlere yapışmaması nedeniyle de plastik kaplarla kaplanabilmektedirler. Yine alginat yoğurdun dokusunu, parlaklığını geliştirir. Alginatın gıdada kullanımında viskozite artırıcı veya jel özelliği dışında dengeleyici olarak da kullanımı mevcuttur. Dondurmaya alginatın ilave edilmesi, dondurmaya pürüzsüz bir görüntü katarken buz kristallerinin oluşmasını da azaltır.

Bu kullanımlarının yanı sıra alginatlar, 1946 yılında yapay kiraz yapımında kullanılmıştır. Ayrıca, kalsiyum alginat lifleri oluşturularak yara bandajı olarak kullanılırlar. Bu kullanım sayesinde yaraların çok daha iyi iyileşmesi sağlanmaktadır. Yine alginik asit tozunun ıslanmış olduğunda şişmesi özelliğinden yararlanılarak ilaç sektöründe tablet yapımında kullanılmıştır. İnşaat alanında ise, beton karışımı için dolgu maddesi olarak, kırılmaz cam yapımında, camların ses ve izolasyonunda kullanılmaktadırlar. Diş alanında ise diş kalıplarının alınmasında, dolguda, diş macunu ve diş tozu yapımında kullanılmaktadırlar. Ayrıca zehirsiz olmaları nedeniyle kozmetik alanında da kullanım bulan alginatlar, suyun sertliğini gidererek sabunun daha iyi köpürmesini sağlamaktadırlar (McHugh 2003; Kodalak 2008).

2.2.6.3. Alginatın özellikleri

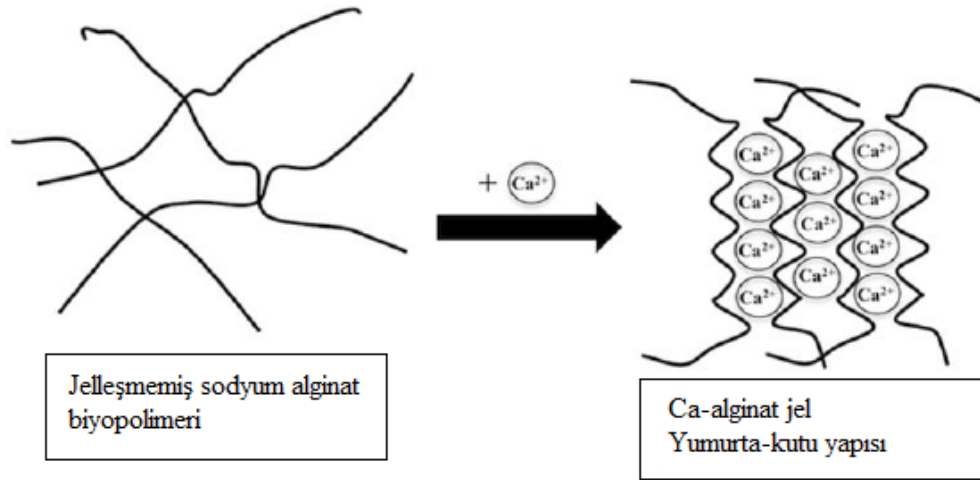
Alginatların kaynağına bağlı olarak polimer miktarları ve sıralı dağılımları değişmektedir. Şekil 2.5'te de gösterildiği gibi β -D-manuronik asit (M) ve α -L-guluronik asit (G) monomerlerinden oluşan alginatlar, MM ve GG blok şeklinde homopolimerik ve MG blok şeklinde heteropolimerik olarak dizilim gösterirler (Szekalska vd. 2016).



Şekil 2.5. Alginatın yapısı; monomerler (a) zincir yapısı; (b) blok dağılımı; (c) (Szekalska vd. 2016)

Alginat birçok alanda kullanım bulmakla birlikte, alginatın gıda endüstrisinde kullanım potansiyelini artıran en önemli özelliklerinden biri çok değerlikli katyonların varlığında jel oluşturabilme kabiliyetidir. İki değerlikli katyonun alginata bağlanmasında oldukça seçici bir proses olan jel oluşumunda, alginatın katyona karşı afinitesi direkt olarak alginatın yapısındaki G bloklarının miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu sıralama $Mn < Zn, Ni, Co < Fe < Ca < Sr < Ba < Cd < Cu < Pb$ şeklindedir. Pb, Cu ve Cd gibi iki değerlikli katyonlar oldukça toksik olduklarından pratik uygulamalarda kullanımları kısıtlıdır. Ca katyonu ise toksik değildir ve iyonik alginat jel oluşumunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ching vd. 2017).

Alginatın jel oluşumu, iki değerlikli katyonlar ile polimerin G bloklarının bağlanması sonucu gerçekleşmektedir. Şekil 2.6'da da görüldüğü gibi, polimerin yapısına Ca^{+2} iyonlarının katılması ile alginat "yumurta-kutu" (egg-box) adı verilen oluşumu meydana getirerek jelleşmektedir. Alginat polimerine eklenen Ca^{+2} iyonları, karşı tarafta iki G zincirinin bağlanmasını sağlar. Bu hizalama şekli ile, karboksil gruplarından oksijen atomları vasıtasıyla Ca^{+2} iyonlarının bağlanmasını sağlayan elmas şeklinde bir boşluk oluşur. Bu boşlukların Ca^{+2} iyonları ile dolması ile de jel oluşumu gerçekleşmiş olur (Ching vd. 2017). Jel işleminde en sık tercih edilen Ca^{+2} iyonlarının kaynağını oluşturan kalsiyum klorür, jelleşme sürecinin kontrolünde kritik bir parametre olan jelleşme hızının kontrolünden sorumludur. Kritik olan bu parametrede, jelleşmenin yavaş olması düzgün jel yapılarının oluşmasını sağlar (Szekalska vd. 2016).



Şekil 2.6. Sodyum alginatın iyonik jelleşmesi sırasında yumurta kutusu yapısının oluşumu (Ching vd. 2017)

Alginat için de büyük öneme sahip olan pH değeri alginatın hazırlanması, saflaştırması, şişme, salınım ve bozunma hızı gibi farklı proseslerde önemli roller oynamaktadır. Yapısında bulunan karboksil grupları nedeniyle alginatlar, harici bir pH uyarılarına karşı duyarlıdırlar. pKa (pH < 3,4) değerinin altındaki bir pH değeri için karboksil asit grupları, çözünmeyen bir yapıya neden olan iyonize edilmemiş formda (COOH) bulunurlar. pH değeri 4,4'ün üzerine çıktığında ise karboksil grupları iyonlaşır (COO⁻), sonuçta polimer zincirinin genişlemesi ve hidrofilik matrisin şişmesine neden olan negatif yüklerin elektrostatik iticiliğinde bir artış meydana gelir ve pH 7,4 civarında en yüksek seviyesine ulaşır (Agüero vd. 2017).

2.2.7. Klinoptilolit

Zeolit terimi ilk kez 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından kullanılmış olup, mineralog doğada bulunduğu zeolit mineralini ısıttığı zaman kaynamada oluşan su köpüğüne benzer bir yapı görmüş ve bu sebeple de bu mineralin adını zeolit (zeo:kaynama, lithos:taş) olarak belirlemiştir (Turp 2012). Zeolitler kafes yapılarındaki alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Yapılarındaki silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır (Gülen vd. 2012). Zeolitler katyonları değiştirebilen ve su molekülleri ile dolabilen gözenekler içermektedirler. Adsorpsiyon, katyon değişimi, dehidrasyon-rehidrasyon ve kataliz gibi önemli özelliklere sahiptirler. Çalışma kapsamında sudan ağır metallerin gideriminde doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılmıştır.

Zeolit grubu 40'tan fazla doğal tür içermektedir. Ancak sadece şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierit, fillipsit, mordenit ve analsim içeren türler kullanılabilir doğal kaynak olarak değerlendirilebilir miktarda ve saflıktadırlar (Gedik 2006; Ambrozova vd. 2017).

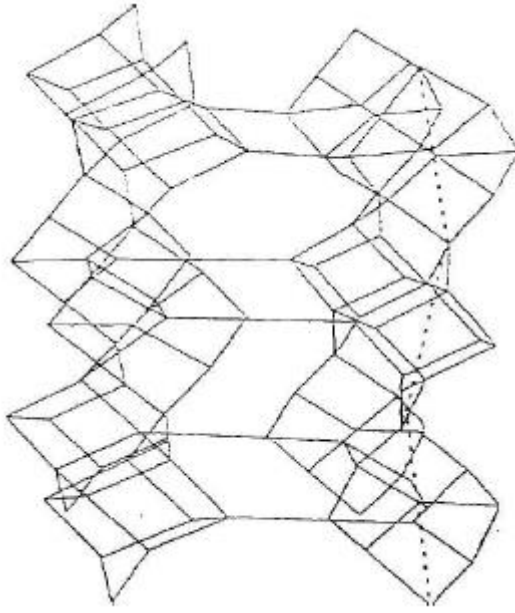
Klinoptilolit, deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerindedir. Bazik olan gözenek suları ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girer ve klinoptiloliti meydana getirir. Kapalı tip sistemlerde gerçekleşen bu olayda, klinoptilolit ile birlikte kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit oluşumu ise, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle olmaktadır. Yine bu oluşumda derinlere doğru artan tuzluluk miktarı nedeniyle montmorillonit, analsim, feldsparb gibi mineraller de oluşmaktadır (Turp 2012).

Klinoptilolit doğada en çok bulunan heulandit grubunun zeolitidir. Türkiye, İtalya, Romanya, Slovakya gibi Avrupa ülkelerinde, Rusya'da ve eski Sovyetler Birliği'nin birkaç eyaletinde (Gürcistan, Ukrayna, Azerbeycan), Asya'da (Çin, Japonya, İran), Afrika'da (Güney Afrika), Amerika'da kısaca dünyanın her yerinde klinoptilolit zeolitine rastlamak mümkündür (Gedik 2006; Ambrozova vd. 2017).

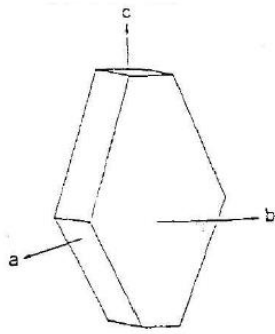
Ülkemizdeki kaynaklarını değerlendirecek olursak klinoptilolit, Batı Anadolu'da oldukça zengindir. Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç bölgeleri Türkiye'nin önemli klinoptilolit rezervlerini oluşturmaktadır. Manisa-Gördes'te 20 milyon ton, Balıkesir-Bigadiç'te ise 500 milyon ton tahmini rezerv bulunmaktadır. Ülkemiz genelinde zeolit oluşumlarının toplam rezervleri tahmini olarak 50 milyar ton civarında olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarla diğer bölgelerde belirlenen klinoptilolit rezervleri Emet-Yoncağa, Kütahya-Saphane, Gediz-Hisarçık, İzmir-Urla, Amasya- Doğantepe bölgelerindedir (Gedik 2006).

2.2.7.1. Klinoptilolitin özellikleri ve kullanım alanları

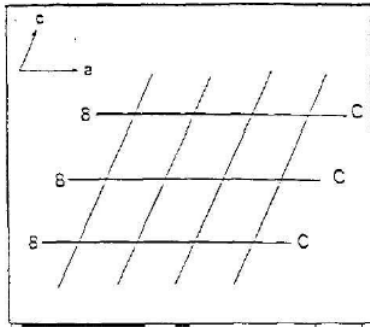
Klinoptilolitin yoğunluğu $2,16 \text{ g/cm}^3$ ve birim hücre yapısı monoklinik olup yapısal formülü $(\text{Na,K})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ biçimindedir. Dehidrasyona karşı çok karardır ve havada $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar termik olarak karardır. Bu miktar heulandit gibi benzer yapıya sahip diğer doğal zeolitlerin stabilitesinden oldukça fazladır. Klinoptilolitin üç boyutlu kristal yapısının bir parçasını teşkil eden ve klinoptilolitin adsorban özelliğini artıran iki boyutlu ve düzenli yapıdaki kanal (boşluk) sistemleri vardır. Bu boşluklar yapı içerisindeki toplam hacminin yaklaşık %34'ünü oluşturmakta, klinoptilolitin su, yağ ve gaz emme kapasitesini artırmakta ve negatif yük kazandırmaktadırlar. Bu negatiflik kanallara yerleşmiş olan yüksek iyon değiştirme kabiliyetine sahip Na^+ , Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} gibi katyonlar ile dengelenmektedir. Ayrıca yapısında a,b ve c olmak üzere toplam üç kanal yer almaktadır ve Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi bu kanallardan ilk ikisi z eksenine paraleldir. Ayrıca çapları $0.40 \times 0.55 \text{ nm}$ olan 8 tetrahedral ile çevrilmiş bir halka halindedir. Şekil 2.8'de a ile ifade edilen şekil, klinoptilolitin tek kristal için koordinat sistemini, b ile ifade edilen kanal eksenlerini ve c ile ifade edilen kafes yapısını göstermektedir (Ersoy vd. 2001; Dikmen 2008; Uçar S 2009).



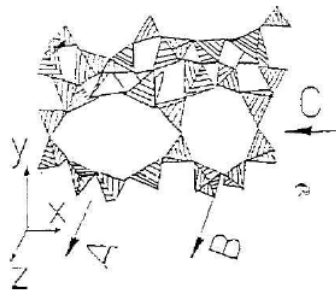
Şekil 2.7. Klinoptilolitin kafes yapısı (Dikmen 2008)



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.8. Klinoptilolitin birim hücre yapısı (Dikmen 2008)

Klinoptilolit endüstriyel bir hammadde olup, günümüzde birçok alanda ticari olarak önemi artmaktadır. En önemli özellikleri güçlü adsorpsiyon, yüksek iyon değişimi, yeterince mekaniksel sertliği, yüksek sıcaklıkta dayanımı ve mükemmel moleküler eleme yöntemine sahip olması kullanım alanını genişletmektedir. Bu özellikler klinoptilolit tarım, çevre koruma, eczane, petrol teknolojisi ve inşaat gibi birçok farklı alanda uygulanmasını artırmıştır. Tarım ve bahçecilikte; gübrelerin, böcek ilaçlarının, antibakteriyel katkı maddelerinin ve büyüme uyarıcılarının yavaş serbest bırakan taşıyıcı olarak kullanımını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra klinoptilolit türü adsorbentler, sudan ağır metallerin, boyaların ve yüzey aktif maddelerin giderilmesi için ya da toksik gazların uzaklaştırılması için çevresel teknolojide sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ayrıca medikal anlamda antiviral ilaç yapımında da kullanımları mevcuttur (Uçar S 2009; Ambrozova vd. 2017).

Klinoptilolit, Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} gibi ağır metal iyonlarına karşı yüksek kapasitede seçiciliğe sahip olması nedeniyle, atıksu arıtımında tercih edilebilirliği artmaktadır. Türkman vd. (2001)'de belirtildiği gibi; Ouki ve Kavannagh (1999)'da yaptıkları çalışmada klinoptilolit ile ağır metal giderim verimlerinde %99'a ulaşılmış ve klinoptilolit için ağır metallerin seçiciliğini;

$Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cr^{+3} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ şeklinde belirlemişlerdir.

2.3. Çalışma Kapsamında Değerlendirilen Giderim Adsorbentlerine İlişkin Literatür Çalışmaları

Küresel endüstriyel faaliyetlerin artması ile birlikte ağır metallerin kullanımı artış göstermiş, buna paralel olarak da Cu, Pb, Ni, Zn ve Cd gibi toksik ve kirletici ağır metallerin sularındaki miktarları gittikçe artmıştır. Düşük konsantrasyonlarda olsa dahi, ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtım sonrası deşarj standartları da daha katı hallere geldiği için bu suların arıtımı gittikçe önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bu atıksuların arıtımında sıklıkla kullanılan bir yöntem olup, bu işlemde genellikle sorbent olarak aktif karbon ve uçucu kül kullanılmaktadır. Bitki ve hayvan kaynaklı sorbentlerle de giderimler çalışmaları denetlenmektedir. Örnek olarak humus, turba yosunu, modifiye edilmiş pamuk ve yün, kitin, kitosan, yosun ve alginat gibi adsorbentler gösterilebilmektedirler (Klimuik ve Kuczajowska-Zadrożna 2002; Chen vd. 2011).

Çalışma kapsamında ağır metal gideriminde adsorban olarak A-K boncukları kullanılmıştır. Bu adsorbentlerden alginat ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılan bir polimer, klinoptilolit ise bir tür zeolittir. Adsorpsiyon işleminde alginatın, yapısındaki kalsiyum iyonları ile ağır metal iyonları yer değiştirerek iyi bir giderim performansına sahip olduğu bilinmektedir. Deans ve Dixon (1992) yaptıkları çalışmada alginatın, Cu^{+2} ve Pb^{+2} için iyi bir adsorban olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmamız kapsamındaki diğer adsorban olan klinoptilolit, ağır metallerle karşı yüksek seçiciliğe ve güçlü adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Günay vd. (2007) de klinoptilolit sudan Pb^{+2} giderimi için etkin olduğunu çalışmalarında belirlemişlerdir.

Parçacık boyutunun azaltılmasının metal alımında olumlu etkileri olduğu bilinmektedir. Fakat boyutun değiştirilmesi ile beraber ağır metal gideriminin artışının

söz konusu edilebilmesi, materyalin özelliklerine bağlıdır. Yine de literatür çalışmalarında boyutun etkisine ilişkin çelişkiler bulunduğunu söylemek gerekmektedir. Sprynskyy vd. (2006) yaptıkları çalışmada, klinoptilolit boyutunu ($1400\mu\text{m} < x < 2000\mu\text{m}$)-($500\mu\text{m} < x < 710\mu\text{m}$)-($120\mu\text{m} < x < 350\mu\text{m}$)'e doğru azaltılarak Pb^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyonunda artışı tespit etmişlerdir. Panayotova (2001), Um ve Papelis (2004), ve Ouki vd. (1993) yaptıkları çalışmalarda partikül boyutunun giderim açısından herhangi bir olumlu etkisi olmadığını göstermişlerdir. Ayrıca, partikül boyutunun azaltılması giderim performansında artış sağlayabilirken, gerçek ölçekli kolon sistemlere uygulandığında yüksek akış direncine neden olacağını unutmamak gerekmektedir.

Adsorpsiyon bir denge olayı olmakla birlikte, kirlenici ve adsorbente göre dengeye gelme süreleri çeşitlilik göstermektedir. Genelde giderim çalışmanın ilk başlarında hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve sonraları yavaşlamaktadır. Yapılan çalışmalarda 5 dakika ile 300 dakika arası değişen değerlere rastlanmıştır. Tok (2009) Cu^{+2} giderimi için yaptığı çalışmada adsorpsiyonun ilk 80 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve dengeye gelme süresini 120 dakika olarak bildirmiştir. Türe vd. (2017) ise yaptıkları çalışmada Pb^{+2} adsorpsiyonunun ilk 60 dakikada çok hızlı gerçekleştiğini, dengeye gelme süresinin de 180 dakika olduğunu belirlemişlerdir. Günay vd. (2007) klinoptilolit ile yaptıkları Pb^{+2} gideriminde, adsorpsiyonun çalışmanın ilk 20-25 dakikalarında hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve 60-120 dakikaları arasında maksimum değere ulaştığını bildirmişlerdir. Çalışmada yapılan kinetik değerlendirmelerinde hesaplanan R^2 değerleri tüm ağır metaller için 1'e yakın seyretmesi nedeniyle adsorpsiyonun psödo ikinci derece kinetik modele en iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

Ağır metal giderimine etkileri değerlendirilen bir diğer parametre, kompoziti oluşturan alginat ve klinoptilolit adsorbentlerinin farklı oranlarda birleştirilerek oluşturulan boncukların giderime etkileridir. Tek başlarına ağır metal gideriminde etkinliği bilinen bu adsorbentlerin, belli oranlarda birleştirildiklerinde giderim etkinlikleri değerlendirilmesi çalışma kapsamında önem kazanmaktadır. Türe vd. (2017) yaptıkları çalışmada, perlit oranının artırılmasının adsorpsiyon verimliliğini azalttığını belirlemiştir.

pH, bileşiklerin gideriminde önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü pH, adsorbanın yüzey yüklerini ve aynı zamanda giderim sağlanan metalin karakterini etkilemektedir. Asidik ortamlar hem zeolitler hem de alginat için adsorpsiyon açısından uygun olmayan ortamlardır. Çünkü düşük pH değerlerinde ortamda fazlaca bulunan H^+ iyonları alginatın yapısındaki fonksiyonel gruplar (karboksil grupları gibi) ve zeolit yapısındaki alüminol ve silanol protonlanmasına neden olur ve metal iyonları ile protonların rekabeti sonucu adsorpsiyon verimi düşmektedir. Artan pH değerleri ile birlikte alginat yapısındaki fonksiyonel gruplar ve adsorpsiyon verimi artış gösterir. Diğer taraftan pH değeri arttıkça, zeolit yüzeyleri de negatif yüklenmekte, böylece metal katyonlarının adsorpsiyonu zeolit yüzeylerine doğru gerçekleşmektedir. Aynı zamanda yüzey fonksiyonel gruplar yüksek pH değerlerinde, ayrışabilir ve anyonik yüzey alanlarını terk edebilir, bu alanlar metaller için yerleşebilir alanlar olması dolayısıyla, bu da metal giderimine önemli katkı sağlayabilir (Gedik 2006, Ngomsik vd. 2009). Chen vd. (2011) sodyum alginat içeren adsorban ile yaptıkları çalışmada, çözelti pH'sının Cu^{+2} iyonları giderim kapasitesini etkilediğini ve asidik pH değerlerinde düşük giderimlerin gerçekleştiğini, alım kapasitesinin pH 6'da en yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Gedik 2006'da klinoptilolit ile yaptığı çalışmada pH 3-4-5 değerleri için en iyi Cd^{+2} alımının pH 5 değerinde gerçekleştiğini belirtmektedir. Yine Sprynskyy vd. (2006) klinoptilolit ile sudan Pb^{+2} ,

Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderim çalışmalarında, pH değerinin 7,5'ten 3,4'e düşürülmesiyle birlikte hidrojen iyonlarının rekabetinin artması dolayısıyla, metal adsorpsiyonunun azaldığını bildirmişlerdir.

Başlangıç konsantrasyonu değişimi ağır metal giderim verimini etkilemektedir. Bilindiği üzere çözeltideki artan ağır metal konsantrasyonu ile birlikte, adsorbentin adsorplama kapasitesi artmaktadır. Inglezakis vd. (2002) doğal klinoptilolit ile Cu ve Pb gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasitelerini 1 meq/L başlangıç konsantrasyonu için sırasıyla 102 ve 57 mg/g olarak belirlemişlerdir. Sprynskyy vd. (2006) klinoptilolit ile sudan Cu, Cd, Pb ve Ni giderimi ile ilgili yaptıkları çalışmada 80 mg/L başlangıç konsantrasyonunda kadmiyum için adsorpsiyon kapasitesini 4,22 mg/g ve 800 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında Pb, Cu ve Ni için sırasıyla 27,7, 25,76 ve 13,03 mg/g olarak belirlemişlerdir. Burada kullanılan adsorbentin mineralojik farklılığı ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon kapasitelerindeki tutarsızlığı açıklayabilmektedir. Chen vd. (2011) ise Cu-PVA-SA adsorbenti ile bakır gideriminde başlangıç iyon konsantrasyonunu 5'ten 50 mg/L'ye yükselterek adsorpsiyon veriminin 11,6'dan 79,3 mg/g'ye artışını gözlemlemiştir. Fakat alım kapasitesi başlangıç konsantrasyonunun artışı ile birlikte %84,2'den %53,2'ye doğru azalma göstermiştir.

Sıcaklığın adsorpsiyon için önemli bir kriter olduğu bilinmektedir. Sıcaklığın artması adsorpsiyonda giderim verimini bir miktar da olsa artırmaktadır. Gedik (2006)'e göre zeolitler adsorpsiyonda endotermik özellikler gösterdiği için, sıcaklığın artışı katyonların aktif bölgelere hızla hareketini sağlar. Böylece özellikle değişebilir katyonlar ile beraber ağır metaller de giderim sürecine katılır. Bu da artan sıcaklıkta değiştirilebilir katyonların daha büyük bir salınımına yol açar. Fakat her ne olursa olsun giderimdeki bu küçük artışlar, ortam sıcaklığının artırılması olayını doğrulamaz. Çünkü pratik uygulamalarda sıcaklığın arttırılmasının aynı zamanda enerji gereksinimini ortaya çıkardığını unutmamak gerekmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Alginat

Alginat, çalışma kapsamında kompozit boncuk oluşturulurken kullanılmaktadır. Kahverengi alglardan elde edilen, sodyum formunda, yüksek guluronik asit içeriğine sahip, (Sigma 71238) kodlu alginat, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan ticari olarak alındığı şekilde kullanılmıştır.

3.1.2. Klinoptilolit

Kompozit boncuk oluşturulurken kullanılan bir diğer adsorbent olan klinoptilolit, Manisa-Gördes bölgesinden getirilmiş ve ilk olarak havanda ezilerek, elekler yardımıyla farklı boyutlara ayrılmıştır. Kullanılmadan önce klinoptilolitin ağır metal tutma kapasitesinin artırılması için şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Bunun için 10 g klinoptilolit 500 mL'lik 1M NaCl çözeltisine eklenerek 30°C'de 200 devir/dakika'da bir gün süre ile çalkalanmıştır. Bu işlemden sonra ise genel amaçlı filtre yardımıyla süzdürülen klinoptilolit, deiyonize su ile yıkanıp 105°C'de etüvde 24 saat kurutulmuş ve kullanılabileceği kadar desikatörde saklanmıştır.

3.1.3. Sentetik Su

Kompozit alginat boncukları ile sudan ağır metallerin giderim çalışmaları kapsamında $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ağır metal bileşiklerinden oluşan sentetik atıksu kullanılmış ve her bir ağır metal bileşiği için 1000 mg/L stok çözelti oluşturulmuştur. Bu kapsamda bu stok çözeltiden seyreltilerek, üç ağır metalin ayrı ayrı ve beraber bulunduğu 100 mg/L konsantrasyonunda atıksular oluşturulmuş ve deneylerde kullanılmışlardır.

3.2. Metot

3.2.1. Kompozit alginat boncuklarının oluşturulması ve karakterizasyonu

Kompozit alginat boncukları oluşturulurken %2'lik alginat çözeltisi hazırlanmıştır ve ağırlıkça belirlenen oranlarda (1/1, 1/2 ve 2/1 g/g A-K gibi) kompoziti oluşturacak klinoptilolit ile karıştırılmış ve 50 mM CaCl_2 çözeltisine peristaltik pompa yardımıyla 50 devir/dakika hızla karıştırılırken damla damla ilave edilmiştir. Oluşturulan üç farklı çeşitteki boncuklar, 1 gece bekletildikten sonra genel amaçlı filtre yardımıyla önce distile sonra deiyonize su ile üç kez yıkanarak süzme işlemine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra 35°C'de 4 gün süreyle kurumaya bırakılmışlardır.

Elde edilen boncukların nem almalarının engellenmesi amacıyla kullanılabilecek kadar desikatörde saklanmışlardır. Oluşturulan kompozit alginat boncuklarının ağır metal giderim verimlerinin kıyaslanması amacıyla, yalnız başına alginat boncukları ve klinoptilolit de test edilmiştir. Bu kapsamda oluşturulan alginat boncukları da, tıpkı kompozit alginat boncukları prosedürüne uygun olarak oluşturulmuştur.

Oluşturulan boncukların karakterizasyonu için ortalama boncuk çapı ve boyut dağılımı analizi, mikroskop ile çekilen görüntülerin ImageJ programına aktarılması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca boncukların iç ve dış yapılarının gözlenmesi amacı ile Taramalı Elektron Mikroskobu analizi (SEM), Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla da yüzey alanı analizleri Tübitak MAM (Marmara Araştırma Merkezi) tarafından yapılmıştır. SEM analizleri altın, karbon kaplama yönetmi ile yapılmıştır. BET analizleri ise Quantachrome Instruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazı ile yapılmıştır ve analizden önce örnekler ön hazırlık aşamasına tabi tutulmuşlardır. Bu kapsamda klinoptilolit numunesi 150°C'de 1 saat etüvde, 250°C'de 3 saat degas ünitesinde azot gazı altında, yüksek sıcaklıklarda bozunmalar olabileceğinden alginat boncuğu, A-K boncuğu (deney öncesi) ve A-K boncuğu (deney sonrası) numuneleri ise 90°C'de 1 saat etüv, 100°C'de 6 saat degas ünitesinde azot gazı altında kurutulmuştur.

3.2.2. Kompozit alginat boncuklarının kesikli sistemde ağır metal gideriminde kullanımı

Çalışma kapsamında öncelikle, oluşturulan kompozit alginat boncukları Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerini içeren sentetik bir atıksudan, kesikli sistemde ağır metal gideriminde test edilmiştir. A-K boncuklarının yanı sıra oluşturulan alginat boncukları ve klinoptilolit tekil olarak, karşılaştırılmak amacıyla giderimde kullanılmışlardır. Çalışmanın bir diğer amacı olan adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin irdelenmesi ile ilgili olarak devam eden deneylerde, ilk olarak klinoptilolit boyutunun ağır metal giderimine etkisinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda ağırlıkça 1/1 g/g oranında oluşturulan A-K boncukları kullanılmıştır. 100 mg'lık (i) 1/1 g/g A-K (<100µm) boncukları (ii) 1/1 g/g A-K (100–300µm) boncukları (iii) 1/1 g/g A-K (300–500µm) boncukları, içerisinde her metalden 100 mg/L derişiminde tekil ve karışık olarak 50 mL ağır metal çözeltisi olan 250 mL'lik erlenlere eklenerek pH 4'te 30°C'de 24 saat boyunca 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanmıştır.

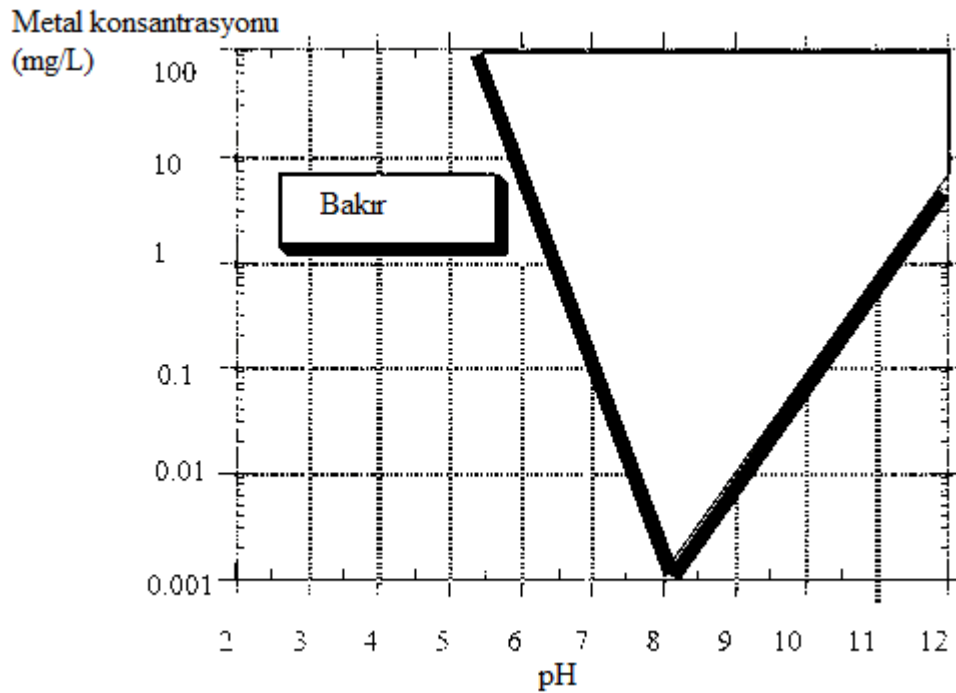
Çalışmanın devamında üstteki deney sonuçlarından elde edilen veriler doğrultusunda 1/1 g/g A-K (<100µm) boncuklarının metal alım denge süresinin belirlenmesi amacıyla 100 mg'lık boncuklar, içerisinde her metalden 100 mg/L derişiminde tekil ve karışık olarak 50 mL ağır metal çözeltisi içeren 250 mL'lik erlenlere eklenerek pH 4'te, 30°C'de 48 saat süre ile 150 devir/dakika karıştırma hızları ile çalkalanmışlardır.

Daha sonra, 100 mg'lık (i) 1/1 g/g A-K boncukları (ii) 1/2 g/g A-K boncukları ve (iii) 2/1 g/g A-K boncukları, içerisinde her metalden 100 mg/L derişiminde tekil ve karışık olarak 50 mL ağır metal çözeltisi olan 250 mL'lik erlenlere eklenerek pH 4'te 30°C'de bir önceki deney sonuçlarından elde edilen veriler doğrultusunda belirlenen 24 saat dengeye gelme süresi boyunca 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanmışlardır.

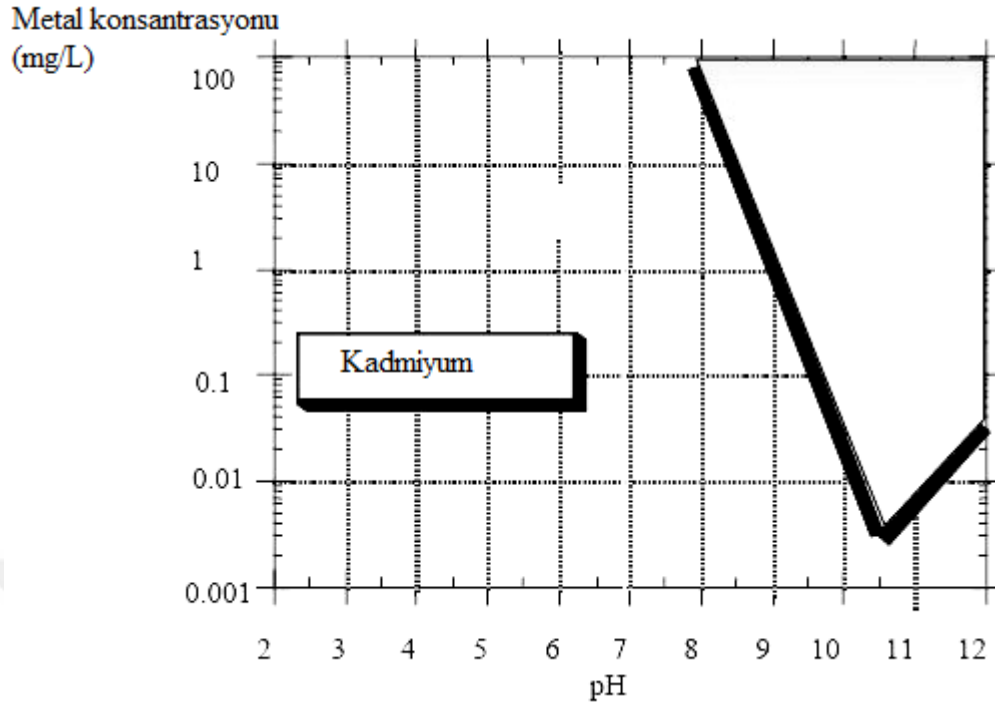
Devam eden deneylerde kompozit alginat boncukları ile ağır metal gideriminde başlangıç pH değerinin olası etkilerinin incelenmesi amacıyla pH 3, 4 ve 5 değerlerinde çalışılmıştır. Bir önceki deney sonuçlarından belirlenen 1/1g/g A-K bileşimi kullanılarak 100 mg'lık A-K boncukları, içerisinde her metalden 100 mg/L derişiminde tekil ve karışık olarak 50 mL ağır metal çözeltisi olan 250 mL'lik erlenlere eklenerek 30°C'de 24 saat dengeye gelme süresi boyunca 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkalanmışlardır.

Bilindiği üzere her metal iyonunun pH değerine bağlı olarak çökme eğilimleri farklılık göstermektedir. Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te sırasıyla bakır, kadmiyum ve kurşun hidroksitlerinin pH'ya bağlı olarak çözünürlükleri gösterilmektedir. Şekillerden hareketle çalışmada kullanılan ağır metallere Cu'nun, pH'nın 5'ten büyük olduğu ortamlarda çökme eğiliminde olduğu net bir şekilde görülmekte olup aynı değerlendirme yapılan deneylerde de görsel olarak gözlenmiştir. Cu'nun karışık çözeltide de bulunması nedeniyle pH'nın maksimum değeri 5 olarak belirlenmiştir (Anonim 3).

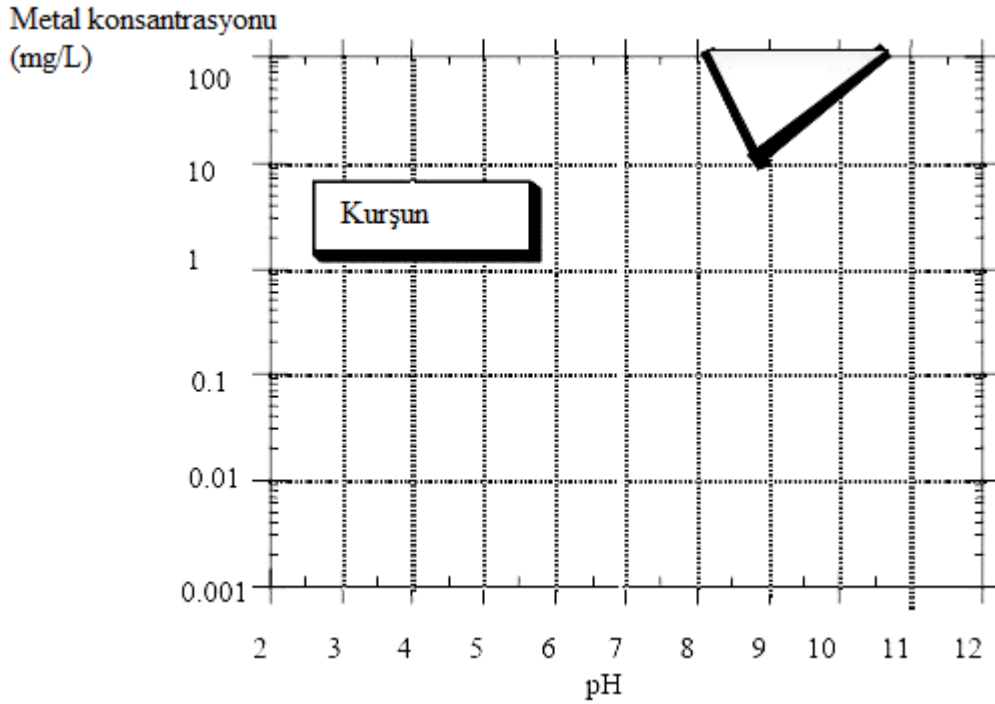
Bunun yanı sıra adsorbanlardan biri olan alginatın monomerlerinden manuronik asitin pKa değeri 3,38, guluronik asidin pKa değeri 3,65'tir. Bu pH değerlerinin altında karboksil asit grupları, çözünmeyen bir yapıya neden olan iyonize edilmemiş formda (COOH) bulunurlar (Fourest ve Volesky 1996; Park vd. 2007). Buradan hareketle de pH'nın 3'ten düşük değerleri adsorpsiyon için uygun olmayacaktır. Böylece çalışmada pH 3-4-5 değerleri için ağır metal giderimleri denenmiştir



Şekil 3.1. Bakır hidroksit çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri



Şekil 3.2. Kadmiyum hidroksitin çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri



Şekil 3.3. Kurşun hidroksitin çözelti pH'sına bağlı olarak çözünürlükleri

Son olarak da farklı ağır metal derişimlerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla bir önceki deney sonucundan hareketle pH 5'te, kompozit alginat boncukları (100 mg'lık), içerisinde Cu⁺² ve Cd⁺² metallere 25, 50, 100, 150 ve 200 mg/L, Pb⁺² metalinden 100, 250, 500, 750, 1000 mg/L derişimlerinde tekil 50 mL ağır metal çözeltisi içeren 250 mL'lik erlenlere eklenerek 30°C'de 24 saat dengeye gelme süresince 150 devir/dakika karıştırma hızı ile çalkanmışlardır. Yukarıda bahsi geçen tüm deneylerden başlangıçta hazırlanan metal çözeltisinden ve 24 saat sonunda erlenlerden (kinetik deneylerinde 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48. saatlerde) alınan numuneler %2 oranında HNO₃ ile asitlendirilmiş ve ICP-MS analizi ile metal ölçümü yapılarak kadar buzdolabında saklanmışlardır. ICP-MS analizleri Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi tarafından yapılmıştır. Analizde kullanılan cihaz, PerkinElmer marka ELAN DRC-e model ICP-MS cihazıdır.

3.2.3. Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanması

3.2.3.1. Psödo birinci derece kinetik model

Psödo birinci derece kinetik modele ait eşitlik bölüm 2.2.2.'de eşitlik (2.4)'te gösterilmektedir:

Eşitlik lineer formda yazılırsa, eşitlik (3.1) elde edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} * t \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

k₁: adsorpsiyonun birinci derece hız sabit (dk⁻¹)

q_e: dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t: t süre sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

log (q_e - q_t)'nin t ye karşı çizilen grafikteki eğimden denge adsorpsiyon yoğunluğu q_e ve birinci derece hız sabiti k₁ belirlenmektedir (Ho 2002).

3.2.3.2. Psödo ikinci derece kinetik model

Psödo ikinci derece kinetik modele ait eşitlik bölüm 2.2.2.'de eşitlik (2.5)'te gösterilmektedir:

Eşitliğin integralinin alınması sonucunda eşitlik (3.2) elde edilmektedir.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 * t \quad (3.2)$$

İntegrali alınan eşitliğin linerize edilmesi ile de eşitlik (3.3) elde edilmektedir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * qe^2} + \frac{1}{qe} * t \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

k_2 : Pseudo ikinci dereceden hız sabitidir (g/mg.dk)

qe : dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

qt : t süre sonunda adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

(t/qt) 'nin t ye karşı çizilen grafikteki eğimden denge adsorpsiyon yoğunluğu qe ve ikinci derece hız sabiti k_2 belirlenmektedir (Duman 2012).

3.2.4. Adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanması

3.2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitlik, eşitlik (2.6)'da gösterilmektedir:

Bu eşitlik lineer formda yazılacak olursa, eşitlik (3.4) elde edilir:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} Ce \quad (3.4)$$

Tüm bu eşitliklerde;

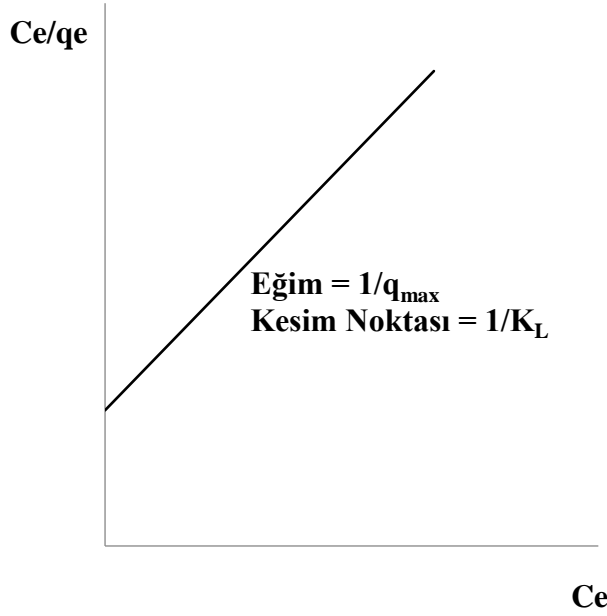
qe : Birim adsorbat üzerinde adsorplanan metal iyonları miktarı (mg/g)

q_{max} : Adsorbatın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/g)

Ce : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan metal iyonlarının konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Şekil 3.4'te langmuir izoterm grafiği gösterilmekte olup, ilgili grafik $1/qe$ 'ye karşılık gelen Ce grafiğidir. Grafiğin eğimi $1/q_{max}$ 'ı ve y ekseninin kesim noktası $1/K_L$ 'yi vermektedir.



Şekil 3.4. Langmuir izoterm grafiği (Karakuş 2011)

3.2.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermine ait eşitlik, eşitlik (2.8)'de gösterilmektedir:

Bu eşitlik doğrusal hale getirilirse, eşitlik (3.5) elde edilir:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) * \log C_e \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde;

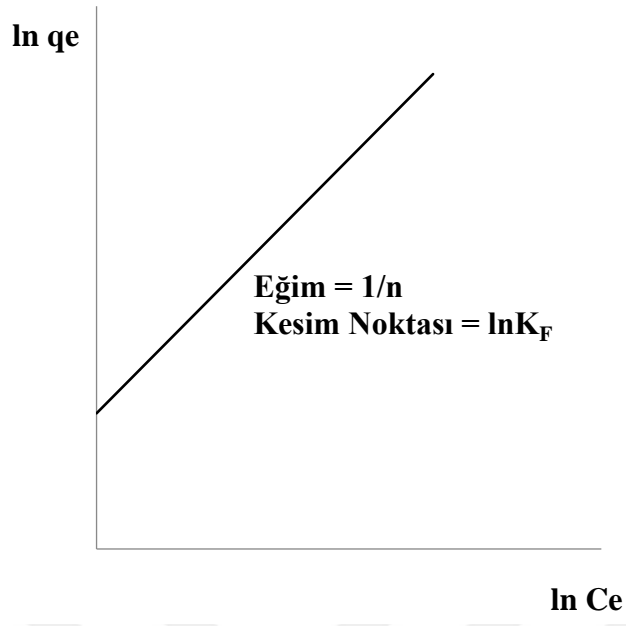
q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g).

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan metal iyonlarının konsantrasyonu (mg/L).

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir.

Şekil 3.5'te Freundlich izoterm grafiği gösterilmekte olup, ilgili grafik $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimidir. Bu grafikte elde edilen doğrunun eksenini kestiği noktadan K_f , eğiminden ise n sabitleri bulunur. K_f değerinin yüksek oluşu, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermekle birlikte, adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade etmektedir (Akgül 2009; Özer 2014).



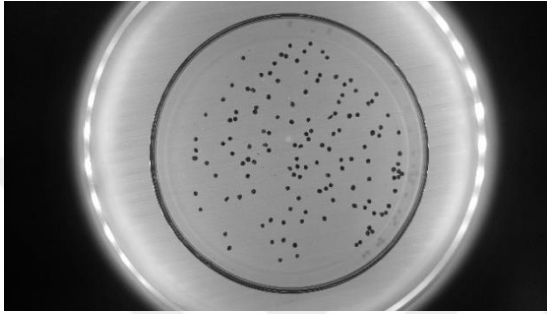
Şekil 3.5. Freundlich izoterm grafiği

4. BULGULAR

4.1. Boncukların Karakterizasyonu

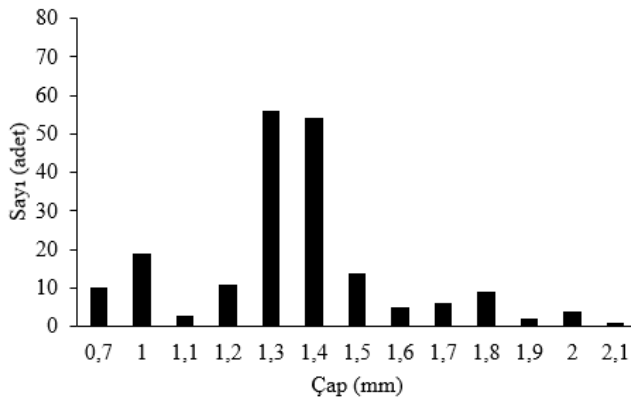
4.1.1. A-K (<100µm) boncuklarının boyut dağılımı analizi

Boncukların karakterizasyonu çalışmaları kapsamında boncukların en boy oranlarının belirlenmesi için ImageJ programı kullanılmıştır. Şekil 4.1’de ışık altında elde edilen fotoğraf ImageJ programında boyut dağılımı analizi için kullanılmıştır.



Şekil 4.1. ImageJ programına aktarılan A-K (<100µm) boncukları

Şekil 4.2’de, ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi çizilmiştir. Hesaplanan ortalama boncuk çapı 1,48 mm ve ortalama sayı 194 olarak belirlenmiştir. Santagapita vd. (2012) yaptıkları çalışmada, ıslak haldeki alginat boncuğunun çapını yaklaşık 1,4 mm, hava ile kurutulmuş alginat boncuğunun çapını yaklaşık 0,6 mm olarak belirlemişlerdir. Buradan hareketle çalışmamız kapsamındaki boncukların çapı daha yüksek seyretmiştir. Burada boncukların kuru olmasının etkisi olabileceği düşünülmektedir.

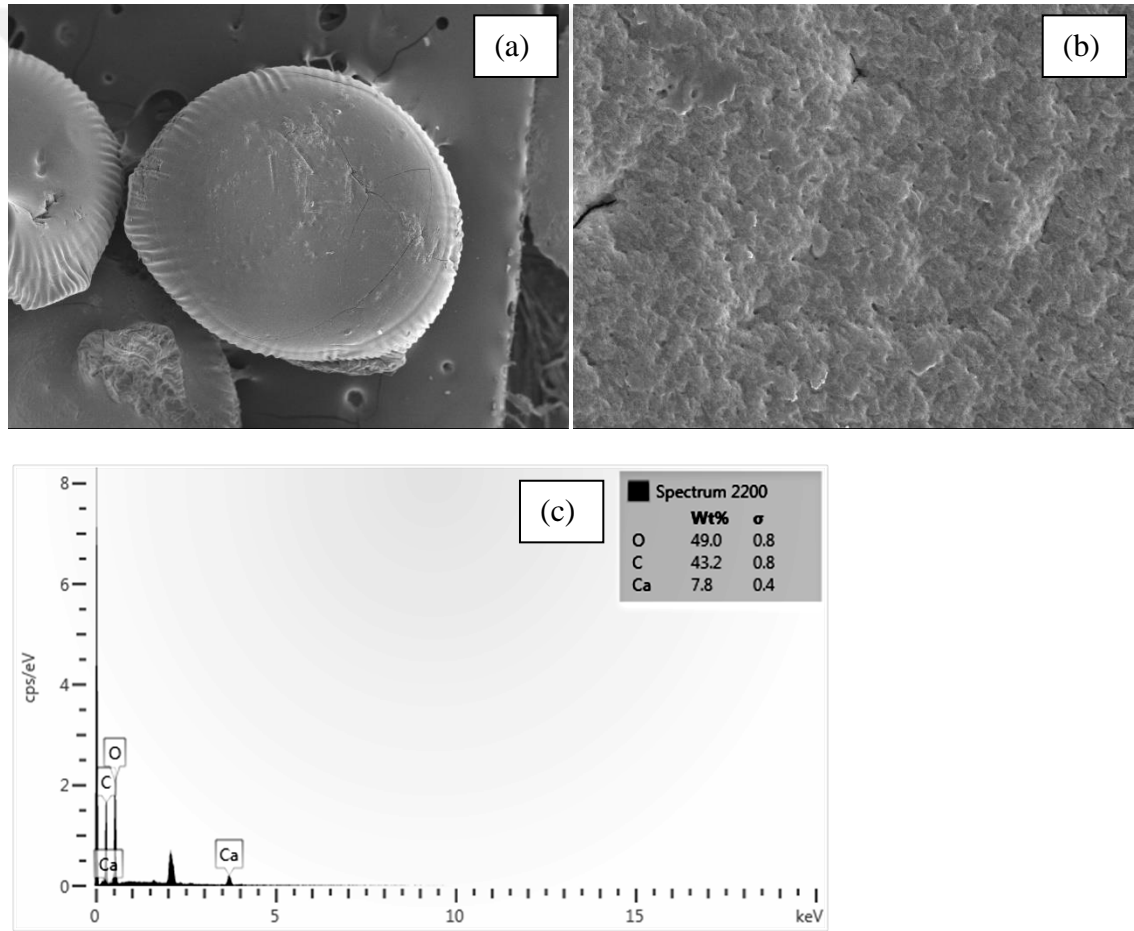


Şekil 4.2. A-K (<100µm) boncuklarının ImageJ programından elde edilen verilerle boyut dağılım analizi

4.1.2. SEM analizleri

Boncukların karakterizasyonu çalışmaları kapsamında SEM-BET analizleri talebimiz üzerine Tübitak MAM tarafından yapılmıştır. Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sırasıyla alginat boncuğu, A-K (<100µm) adsorpsiyon öncesi boncuk ve A-K (<100µm) adsorpsiyon sonrası boncuklara ait SEM görüntüleri ve EDX sonuçları gösterilmektedir.

Şekil 4.3 (a)'da görüldüğü gibi yalnız başına alginat boncuğu, üzerinde nispeten çizikler barındırmasına rağmen düzgün bir yüzeye sahiptir. Büyütülmüş resim Şekil 4.3 (b)'de de boncuğun sık sık tabakalardan oluştuğu ve bu tabakaların sebebinin boncuğun kurutma işleminden kaynaklanan büzülme ve çöküntüler olabileceği düşünülmektedir. Yapılan EDX sonuçlarında ise (Şekil 4.3 (c)), alginat boncuğunun O (oksijen) (%49), C (karbon) (%43,2) ve Ca (kalsiyum) (%7,8)'dan oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.3. Alginat boncuğunun SEM görüntüleri a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Alginat boncuğunun EDX sonuçları)

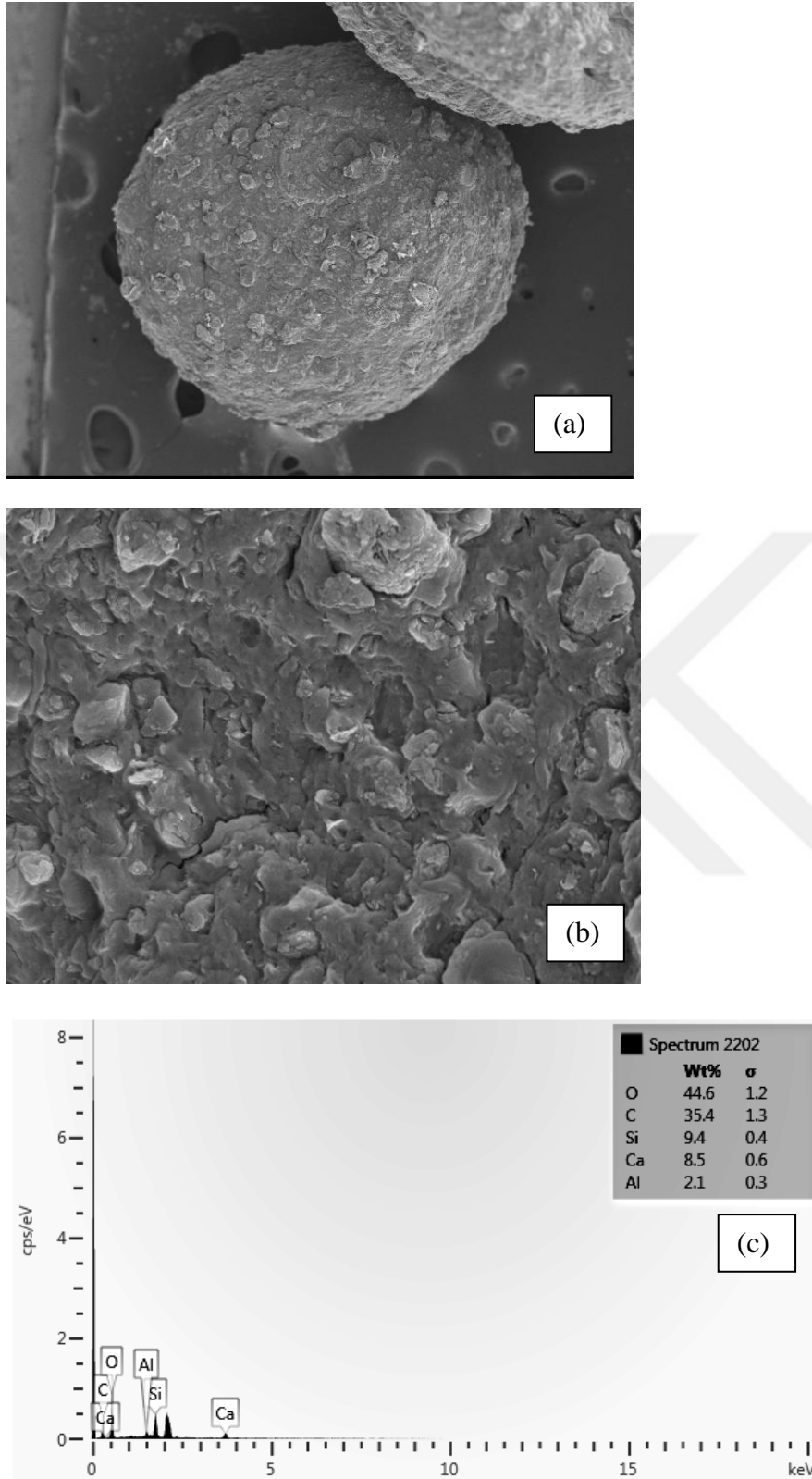
Şekil 4.4 (a)'da görüldüğü gibi klinoptilolitin alginat ile birleştirilmesi, boncuk yapısında önemli değişikliklere neden olmuş ve parçacık üzerindeki pürüzlülük artmıştır. Alginatın pürüzsüz yüzeyi, düzensiz gözeneklerle kaplanmış ve polimer matrisi ile zeolit

parçacıkları arasında ara yüzey boşluklarının oluştuğu görülmüştür. Bu bağlanmadan dolayı “oyuk” ve “gözenek” türü fiziksel oluşumlar meydana gelmiş ve bu oluşumlar Şekil 4.4 (b)’de rahatlıkla gözlenmiştir. Pürüzlülüğün artması klinoptilolitin, alginat polimerine tutunduğunu göstermektedir. Bu da birleşimin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini belirtmektedir.

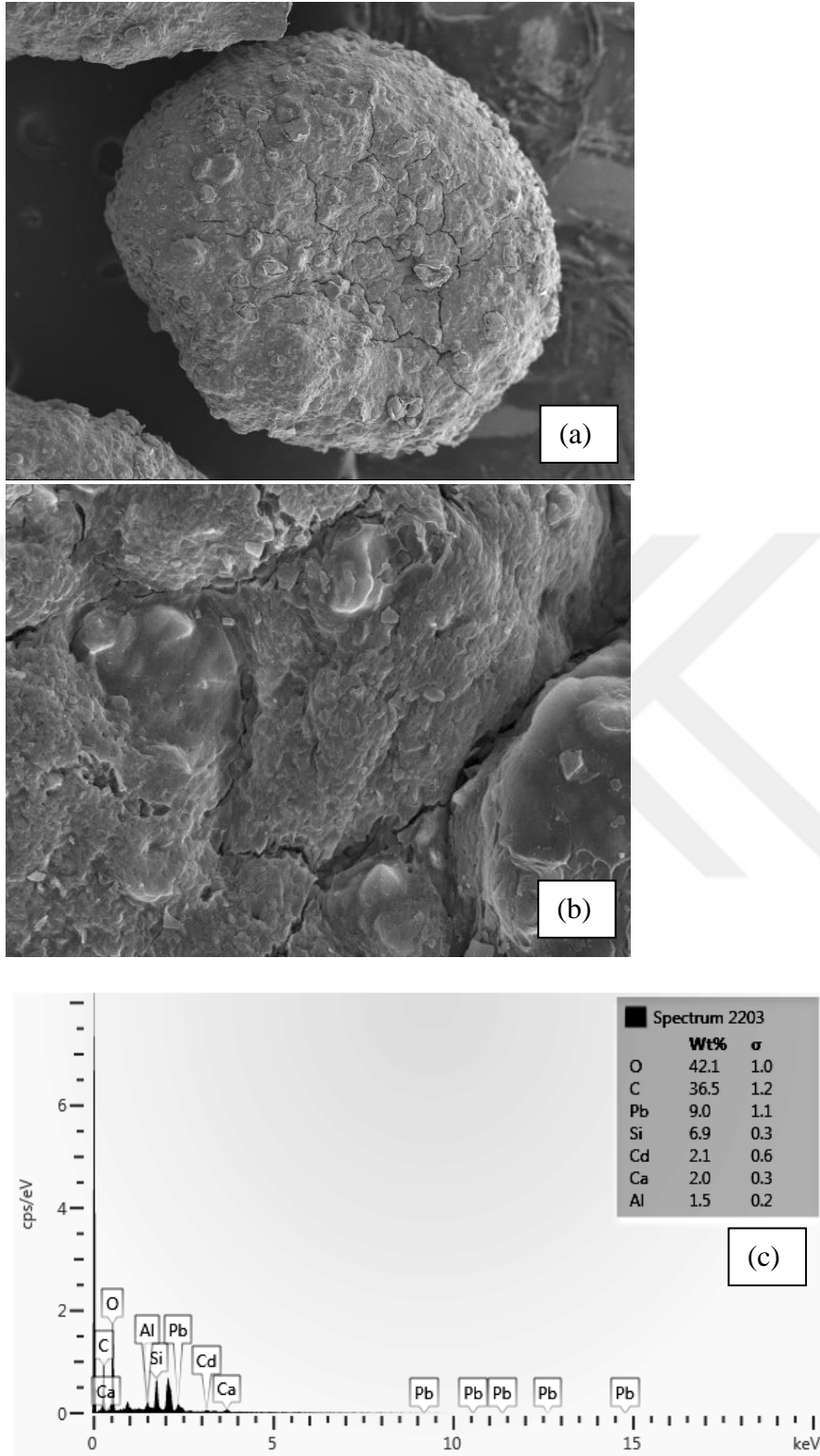
Sargin vd. (2016) kitosan-algal biyomas kompozit mikroboncuklar ile yaptıkları ağır metal gideriminde tıpkı alginat boncuklarındaki gibi yalnız başına kitosanda pürüzsüz bir yüzey elde etmişken, kitosan-algal biyomas kompozitinde A-K(<100µm) boncuklarına benzer homojen olmayan fakat neredeyse mikrokürenin yüzeyini kaplayacak derecede boncuk yapısı elde etmişlerdir.

EDX sonuçları bakımından A-K (<100µm) adsorpsiyon öncesi boncuk yapısında, alginat boncuğuna kıyasla O, C ve Ca’nın yanı sıra Si(silisyum) ve Al(alüminyum) de tespit edilmiştir. Burada Si ve Al’nin klinoptilolitten kaynaklandığı düşünülmektedir. O ve C miktarları hemen hemen benzer yüzdelerde seyretmiştir. Türe vd. (2017) alginat-perlit kompoziti ile ağır metal giderimi çalışmalarında, EDX sonuçları C(%41.93), O (%43.64), Na (%10.20), Al (% 0.74), Si (%2.72) ve K (%0.77) olarak belirlemişlerdir. Buradan hareketle A-K (<100µm) boncuğuna ait Al ve Si miktarlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.5’te A-K (<100µm) boncuklarının adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri gösterilmektedir. Adsorpsiyon öncesi boncuklara kıyasla metal iyonlarının varlığı boncuk üzerindeki gözeneklerin daha da büyümesine sebep olmuştur (Şekil 4.5 (a)). Ayrıca boncuk yapısında ara yüzeylerin daha net bir şekilde ayrıldığı yakınlaştırılmış görüntü Şekil 4.5 (b)’de açıkça görülmektedir. Bu farklılıklar daha yüksek metal konsantrasyonlarında boncukların daha fazla büzülmesine atfedilebilir (Cataldo 2014). Adsorpsiyon öncesi A-K (<100µm) boncuklarına kıyasla yapısında Cd ve Pb ağır metalleri de tespit edilmiştir. Ayrıca Ca (%2,0), Si (%6,9) ve Al (%1,5) miktarları da ciddi oranlarda azalmıştır. Bu durum alginatın ağır metal giderim mekanizmasında, söz konusu Ca^{+2} iyonunun ağır metallerle yer değiştirmesi sonucu yüzdesinin azalması ve buna bağlı olarak ağır metallerin ortaya çıkması ile açıklanabilmektedir. Diğer taraftan klinoptilolitin yapısındaki Si için de aynı mekanizmanın söz konusu olduğu düşünülmektedir. Fakat Ca’daki artışın daha fazla olması giderim mekanizmasında alginatın daha etkin olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.4. A-K (<100 μ m) boncuğuna ait adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri a=x50, 100 μ m; b=x5000, 1 μ m; (c=Adsorpsiyon öncesi A-K(<100 μ m) boncuğunun EDX sonuçları)



Şekil 4.5. A-K (<100µm) boncuğuna ait adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri (a=x50, 100µm; b=x5000, 1µm; (c=Adsorpsiyon sonrası A-K(<100µm) boncuğunun EDX görüntüleri)

4.1.3. BET analizleri

Çizelge 4.1’de sırasıyla alginat boncuğu, A-K (<100µm) adsorpsiyon öncesi, A-K (<100µm) adsorpsiyon sonrası ve klinoptilolite ait BET (yüzey alan) sonuçları listelenmiştir.

Çizelge 4.1. BET analizi sonuçları

Kullanılan Adsorbent	Yüzey Alan Değeri(m ² /g)
Alginat boncuğu	1,688 ± %5
Klinoptilolit	32,721 ± %5
A-K (<100µm) adsorpsiyon öncesi	4,921 ± %5
A-K (<100µm) adsorpsiyon sonrası	4,307 ± %5

Yapılan çalışmanın sonuçlarından hareketle, klinoptilolitin yalnız başına alginat boncuğundan çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu iki adsorbentin birleştirilmesi ile elde edilen A-K (<100µm) boncuklarının da yüzey alanları alginat boncuğuna kıyasla çok daha yüksektir. Burada klinoptilolitin etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyon sonrası A-K (<100µm) boncukları yüzey alanında adsorpsiyon öncesine göre nispeten azalma gözlenmiştir. Bu durumun tutulan metal iyonlarının yüzey alanını azaltabilmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.2’de de literatürde farklı adsorbentler için elde edilmiş yüzey alanı sonuçlarına yer verilmiştir. Garcia-Mendieta vd. (2009) klinoptilolit ile yaptıkları çalışmada klinoptilolitin NaCl ile karıştırılmasının yüzey alanını arttırdığını belirlemişlerdir ve ham klinoptilolite dair belirlenen yüzey alanı çalışmamızdakine benzer seyretmiştir. Sidgel vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada yalnız başına toz haldeki aktif karbonun, kompozit toz haldeki aktif karbon-alginat boncuğundan çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Bunun sebebi olarak kompozit adsorbanda büyüyen gözenekler nedeniyle partiküllerin gözenekleri tıkaması gösterilmiştir. Park vd. (2007)’nin aktif karbon içeren alginat boncuğu ile yaptıkları çalışmada ise yüzey alanını 281,4 m²/g olarak belirlemişlerdir.

Çizelge 4.2. Literatürde farklı adsorbentler için BET sonuçları

Kullanılan Adsorbent	Giderilen Materyal	Yüzey Alan Değeri(m ² /g)
Ham klinoptilolit ⁷	Fe	40,2
Sodyum formunda klinoptilolit	Mn	70,4
PAC ⁸	Cd	1023,11
ABPAC	Benzen	488,79
AB		2,37
AC-AB ⁹	Mn Cd Cu Zn ve toksik organikler	281,4

4.2. A-K (<100µM) Boncukları ile Ağır Metal Giderimine ait Bulgular

Tez kapsamında A-K boncukları kullanılarak ağır metal giderimi hedeflenmektedir. Öncelikle kullanılan adsorbentlerin tekil giderim verimlerinin tespit edilmesi amacıyla sırasıyla alginat boncukları ve klinoptilolit pH 4'te, 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile Cu⁺², Cd⁺² ve Pb⁺² ağır metallerinin giderimleri test edilmiştir.

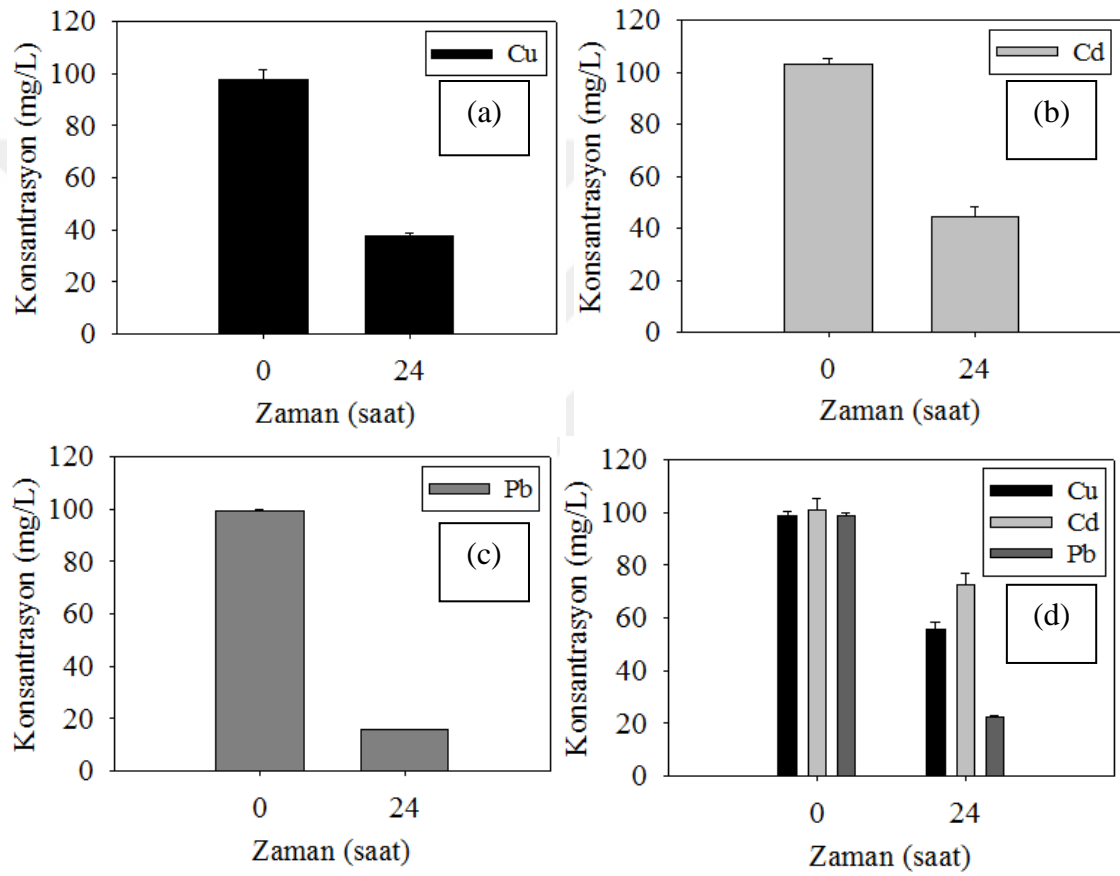
Şekil 4.6'da, yalnız alginat boncukları kullanılarak sırasıyla Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺² ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmanın sonuçlarında Cu⁺² ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi 97,9±3,52 mg/L ve deney sonrası derişimi 37,53±1,54 mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd⁺² ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 102,87±2,47 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 44,61±3,87 mg/L, Pb⁺² ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 99,3±0,59 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 15,70±0,41 mg/L olarak ölçülmüştür.

⁷ (Garcia-Mendieta vd. 2009)

⁸ (Sidgel vd. 2017)

⁹ (Park vd. 2007)

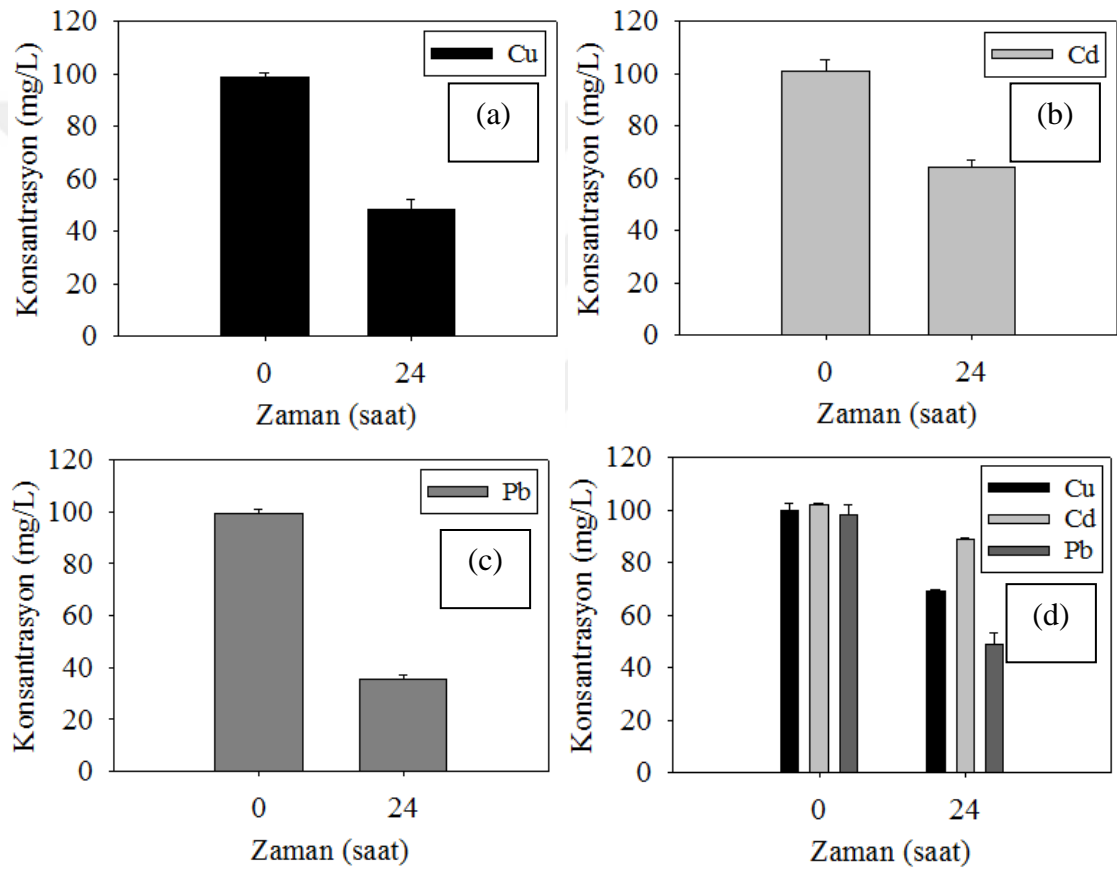
Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, ağır metal giderimi fazladan aza doğru Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltilerde ise Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $98,6\pm 1,63$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $55,49\pm 2,99$ mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $101,2\pm 4,27$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $72,65\pm 4,33$ mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $98,7\pm 1,46$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $22,58\pm 0,14$ mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltilerde de en fazla giderim yine Pb^{+2} ağır metali için gerçekleşirken, yüzdeler olarak bakıldığında her üç metal için de giderimlerde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.6. Alginat boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

Şekil 4.7’de, yalnız başına klinoptilolit kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmanın sonuçlarında Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi $98,6\pm 1,65$ mg/L ve deney sonrası derişimi $48,27\pm 3,89$ mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $101,1\pm 4,35$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $64,33\pm 2,65$ mg/L, Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu

99,4±1,78 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 35,77±1,47 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, ağır metal giderimi fazladan aza doğru Pb²⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltilerde ise Cu²⁺ ağır metalinin başlangıç derişimi 99,7±2,58 mg/L ve giderim sonrası derişimi 69,10±0,33 mg/L olarak, Cd²⁺ ağır metalinin başlangıç derişimi 101,73±0,56 mg/L ve giderim sonrası derişimi 88,67±0,49 mg/L, Pb²⁺ ağır metalinin başlangıç derişimi 98,2±3,97 mg/L ve giderim sonrası derişimi 48,95±4,09 mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltilerde de en fazla giderim yine Pb ağır metali için gerçekleşmiş fakat her üç metal giderimi de çok düşük yüzdelerde gerçekleşmiştir.



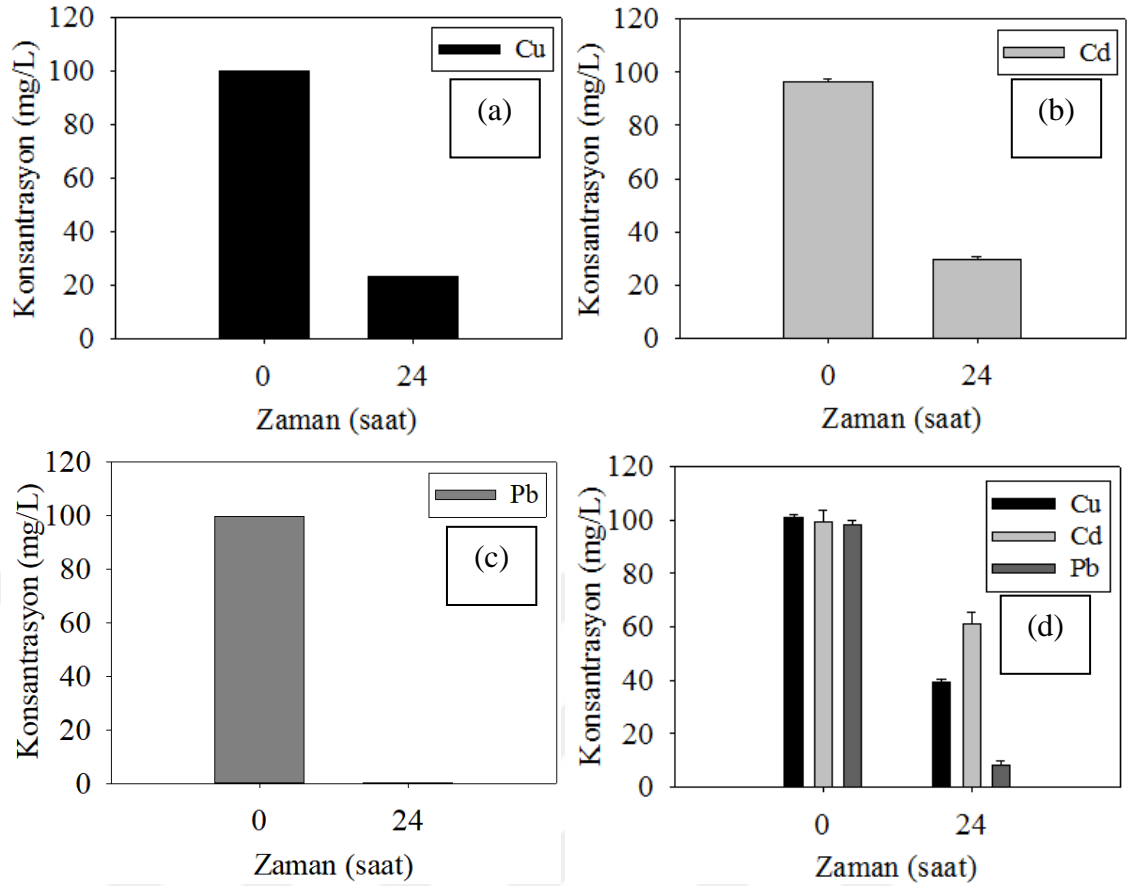
Şekil 4.7. Klinoptilolit ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu²⁺ metalinin giderimi; (b) Cd²⁺ metalinin giderimi; (c) Pb²⁺ metalinin giderimi; (d) Cu²⁺-Cd²⁺-Pb²⁺ metallerinin birlikte giderimi

4.2.1. A-K boncukları ile ağır metal gideriminde klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin incelenmesi

Çalışmada ağır metal gideriminde kullanılan, kompoziti oluşturan adsorbentlerden klinoptilolitin boyutunun değiştirilerek ağır metal giderimine etkilerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda üç farklı boyuttaki (<100µm -

100 μm <x<300 μm - 300 μm <x<500 μm) klinoptilolit ile oluşturulan boncukların pH 4'te, 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile Cu⁺², Cd⁺² ve Pb⁺² ağır metallerini giderimleri test edilmiştir.

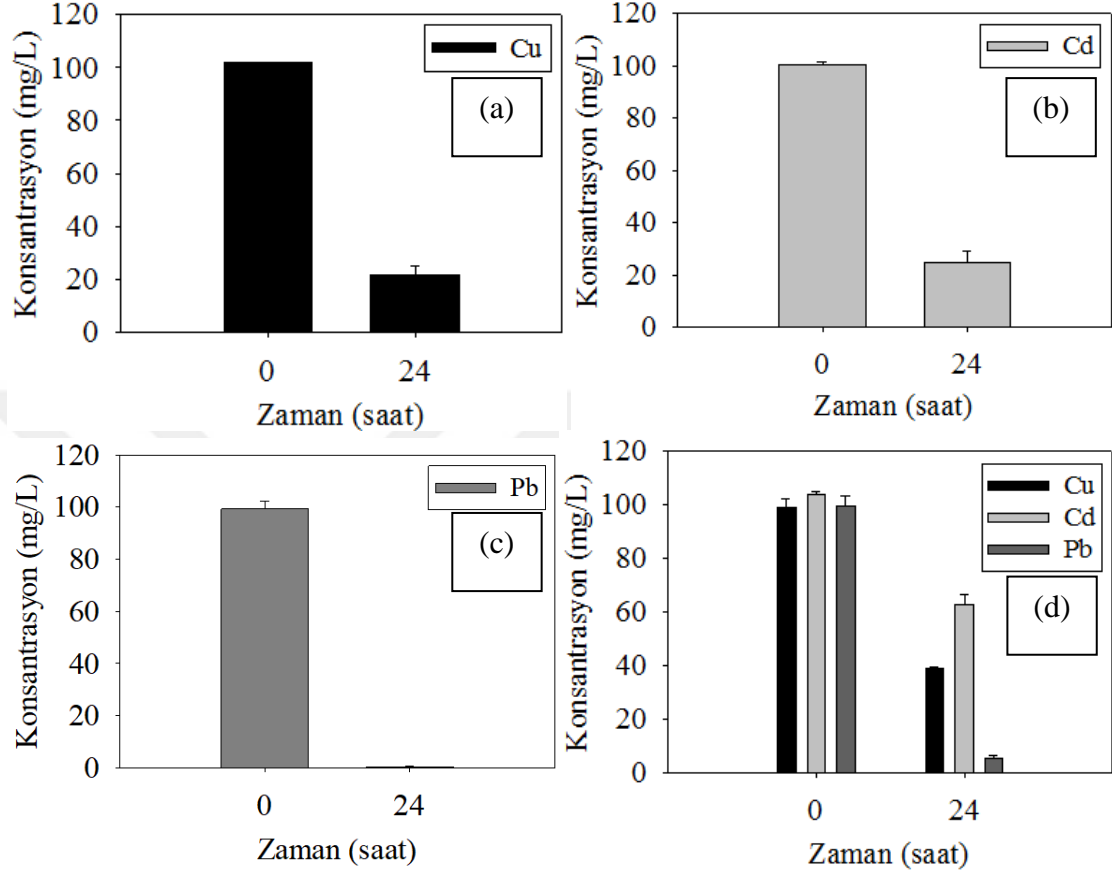
Şekil 4.8'de A-K (<100 μm) boncukları kullanılarak sırasıyla Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺² ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Bu sonuçlar incelenecek olursa, Cu⁺² içeren atıksuyun başlangıç derişimi 99,8 \pm 0,23 mg/L ve giderim sonrası derişimi ise 23,30 \pm 0,28 mg/L olarak ölçülmüştür. Cd⁺² içeren atıksuyun başlangıç derişimi 96,6 \pm 1,02 mg/L iken, giderim sonrası derişimi 29,60 \pm 1,33 mg/L ölçülmüş ve Pb⁺² içeren atıksuyun başlangıç derişimi 99,7 \pm 0,18 mg/L, giderim sonrası derişimi 0,16 \pm 0,08 mg/L olarak ölçülmüştür. Tekil giderimlerde Pb⁺² ağır metalinin giderimi diğer ağır metallere göre daha fazla olmuştur. Pb'yi devamında Cu⁺² takip etmekte ve Cu⁺² ile Cd⁺² giderim verimlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlenmektedir. Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺² ağır metallerinin birlikte bulunduğu atıksudan yapılan giderim incelenecek olursa, Cu⁺² için başlangıç derişimi 101 \pm 0,93 mg/L olarak ölçülmüş ve giderim sonrası derişim 39,40 \pm 0,85 mg/L olarak belirlenmiş, Cd başlangıç derişimi ise 99,5 \pm 4,17 mg/L iken giderim sonrası derişim 61,30 \pm 3,99 mg/L ve yine Pb⁺² başlangıç derişimi 98,2 \pm 1,73 mg/L, giderim sonrası derişim ise 8,14 \pm 1,78 mg/L olarak belirlenmiştir. Tekil giderimlerde olduğu gibi yine Pb⁺² ağır metali, karışık çözeltide de en yüksek giderime sahiptir ve onu Cu⁺² ve Cd⁺² takip etmektedir. Fakat Cd⁺² ağır metalinin karışık çözeltideki giderimi, yalnız başına yapılan giderimden çok daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.8. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

Şekil 4.9’da, A-K ($100\mu\text{m}<x<300\mu\text{m}$) boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Deneyde kullanılan klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin incelenmesi amacıyla çalışmada, klinoptilolit boyutu $100\mu\text{m}<x<300\mu\text{m}$ olarak kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçlarında Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi $101,6\pm 0,32$ mg/L ve deney sonrası derişimi $21,54\pm 3,45$ mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $100,1\pm 1,23$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $24,74\pm 4,11$ mg/L, Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $99,34\pm 3,08$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $0,38\pm 0,15$ mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, Pb^{+2} ağır metalinin giderimi diğer ağır metallere göre fazla olmakla birlikte, Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimi birbirinden çok da farklı olmamıştır. Yine aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $99,16\pm 2,98$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $38,90\pm 0,55$ mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $104,1\pm 0,73$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $62,76\pm 3,79$ mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $99,5\pm 4,01$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $5,62\pm 1,03$ mg/L olarak

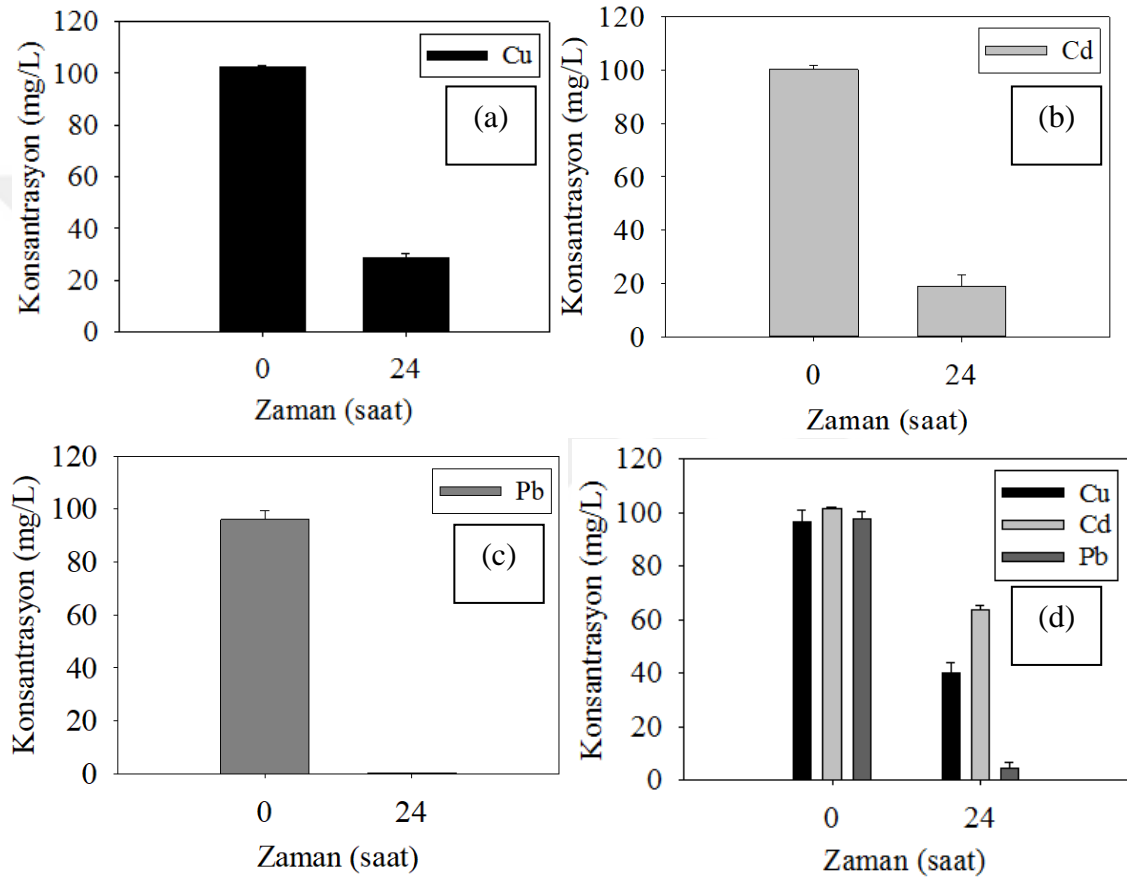
ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltilerde de yine en fazla giderim Pb ağır metali için gerçekleşmiş ve bu Cu^{+2} ağır metali ve Cd^{+2} ağır metali olarak devam etmiştir.



Şekil 4.9. A-K ($100\mu\text{m} < x < 300\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

Şekil 4.10'da, kullanılan klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin incelenmesi kapsamında A-K ($300\mu\text{m} < x < 500\mu\text{m}$) boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Deneyde kullanılan klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin incelenmesi amacıyla çalışmada bu sefer, klinoptilolit boyutu ($300\mu\text{m} < x < 500\mu\text{m}$) olarak kullanılmıştır. Çalışmanın sonuçlarında Cu ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi $102,7 \pm 0,49$ mg/L ve deney sonrası derişimi $28,70 \pm 1,75$ mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $100,3 \pm 1,32$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $18,74 \pm 4,42$ mg/L, Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $96,08 \pm 3,48$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $0,32 \pm 0,11$ mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, yine Pb ağır metalinin giderimi diğer ağır metallere göre fazla olmakla birlikte, bir önceki boyuttan farklı olarak

Cd^{+2} ağır metalinin giderimi ve Cu^{+2} ağır metal gideriminden bir miktar fazla gerçekleştiği görülmüştür. Yine aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu ağır metalinin başlangıç derişimi $96,64 \pm 4,21$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $39,94 \pm 4,23$ mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $101,2 \pm 0,89$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $63,56 \pm 1,61$ mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $97,8 \pm 2,33$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $4,31 \pm 2,57$ mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltide de yine en fazla giderim Pb^{+2} ağır metali için gerçekleşmiştir. Pb^{+2} ağır metalini, sırasıyla Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalleri takip etmektedir.



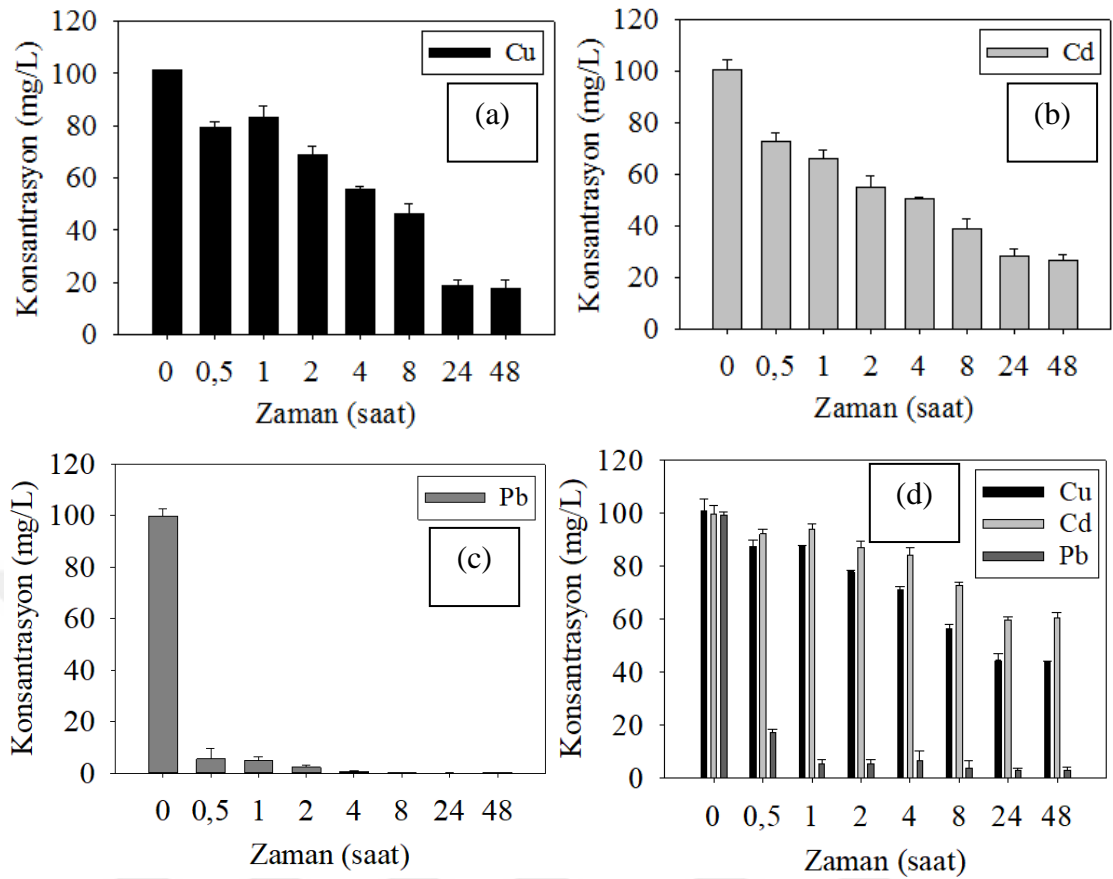
Şekil 4.10. A-K ($300\mu m < x < 500\mu m$) boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

Klinoptilolitin boyutunun ağır metal giderimine etkisi çalışmalarından belirlenene göre A-K ($< 100\mu m$), A-K ($100\mu m < x < 300\mu m$), A-K ($300\mu m < x < 500\mu m$) boncuklarının hepsi için ağır metallerin tekil giderimlerinde de beraber giderimlerde de ciddi giderim farklılıkları gözlenmemiş ve bu kapsamda çalışmaya A-K ($< 100\mu m$) kompozit boncukları ile devam edilmiştir.

4.2.2. A-K boncukları ile ağır metal gideriminde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

A-K boncukları kullanılarak Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin ayrı ayrı ve beraber bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi kapsamında yapılan çalışmada, adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Bu kapsamda A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile pH 4'te, 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 48 saat süre ile Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderimleri 0, 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48. saatler sonunda alınan örnekler ile test edilmiştir.

Şekil 4.11'de, A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin zamana bağlı olarak tekil (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmada zamana bağlı olarak ağır metallerin giderimleri incelenmiştir. Bu kapsamda tekil giderimlerde, tüm metaller için ilk 30 dakikalık sürede adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve yine bu süreçte Cu^{+2} metalinin adsorpsiyonu en yavaş şekilde gerçekleşmektedir. Fakat genel sonuçlarda Cu^{+2} metalinin denge konsantrasyonu Cd^{+2} metalinden daha iyi seyretmiştir. Pb^{+2} ağır metali ise diğer ağır metallere kıyasla ilk 30 dakikalık sürede, çok hızlı bir şekilde giderilmiş ve yine 48 saatlik giderim sonunda da en fazla giderim sağlanan metal olmuştur. Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metallerinin giderimleri kıyaslanacak olursa, Cd^{+2} ağır metalinin zamana bağlı giderimi daha iyiyken, denge konsantrasyonları karşılaştırıldığında Cu^{+2} ağır metalinin daha yüksektir. Bu iki metal için 24 saatlik süre adsorpsiyonun dengeye gelme süresi iken, Pb^{+2} için dengeye gelme süresi 8 saat olarak gözlenmiştir. Başlangıçta $101,1\pm 0,28$ mg/L ölçülen Cu^{+2} konsantrasyonu 24 saat süre sonunda $18,75\pm 2,48$ mg/L, $100,6\pm 3,95$ mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip Cd^{+2} ağır metali ise 24 saatlik süre sonunda $28,25\pm 2,76$ mg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Pb^{+2} ağır metalinin ise başlangıç konsantrasyonu $99,8\pm 2,68$ mg/L ve 8 saatlik dengeye gelme süresi sonunda $0,21\pm 0,11$ mg/L ölçülmüştür. Karışık sentetik atıksudan yapılan giderimlerde, tekil giderimlerdeki gibi yine ilk 30 dakikalık süreçte tüm metaller için adsorpsiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir ve tekil giderimden farklı olarak burada Cd^{+2} ağır metalinin adsorpsiyonu Cu^{+2} ağır metaline göre daha yavaş seyretmiştir. Pb^{+2} ise ilk 30 dakikalık süreçte yine en fazla giderim sağlanan metal olmuş ve bu 48 saatlik giderim sonunda da aynı şekilde gerçekleşmiştir. Yine dengeye gelme süreleri Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metalleri için 24 saatken, Pb^{+2} ağır metali için 8 saat olarak belirlenmiştir.



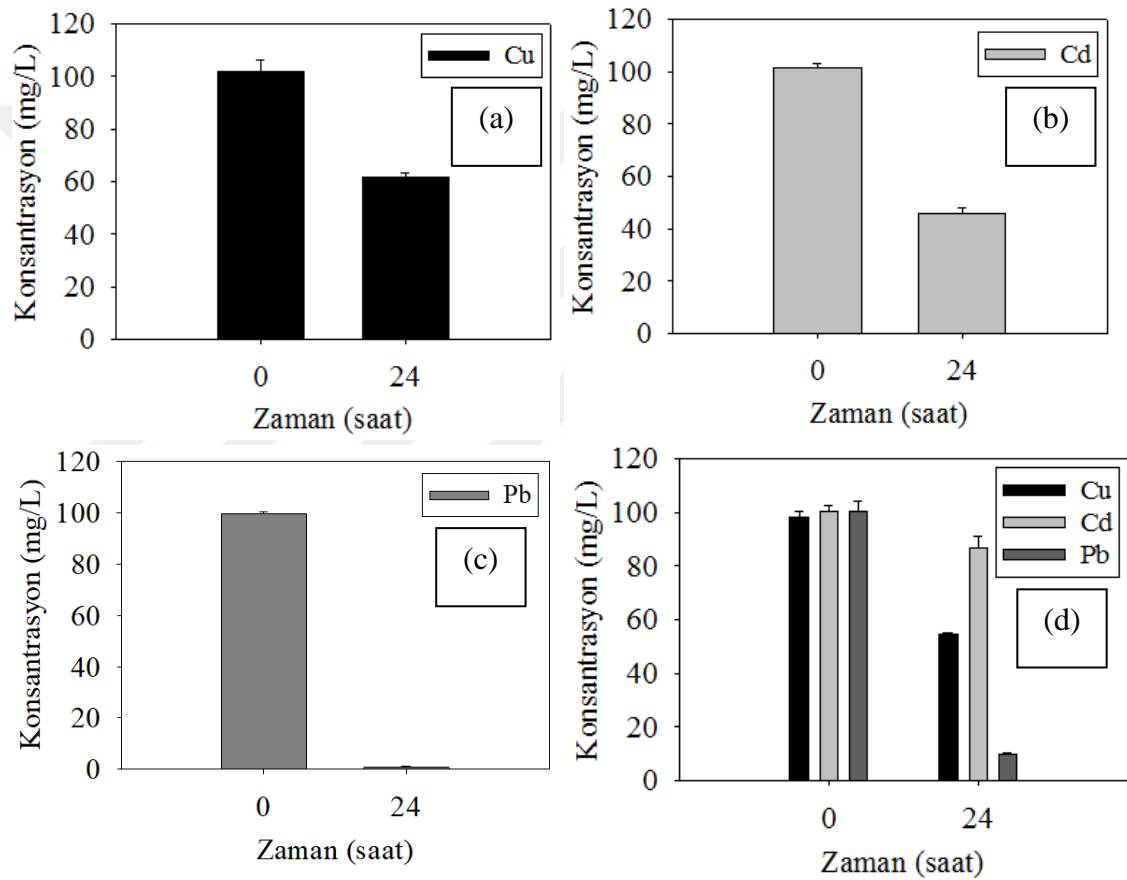
Şekil 4.11. A-K (<100µm) boncukları ile sentetik sudan zamana bağlı ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

4.2.3. A-K boncukları ile ağır metal gideriminde A-K oranının giderime etkisinin incelenmesi

Çalışma kapsamında, kompoziti oluşturan adsorbentlerden alginat ve klinoptilolitin birleştirilme oranları değiştirilerek elde edilen boncukların ağır metal giderimine etkilerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Başlangıçtaki deneylerde 1/1 A-K oranı ile çalışmalar yapılmış ve bu kısımdaki deneyler kapsamında 1/2 ve 2/1 A-K oranında boncukların giderimleri test edilmiştir. Oluşturulan boncuklar pH 4'te, 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metalleri için test edilmiştir.

Şekil 4.12'de, A-K (<100µm) kompozit boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmada giderimde klinoptilolit oranının etkisini belirlemek adına boncuk oluştururken A-K oranı 1/2 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarında Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi $102,1 \pm 4,32$ mg/L ve deney sonrası derişimi $61,1 \pm 1,56$ mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $101,6 \pm 1,45$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $45,84 \pm 2,49$ mg/L,

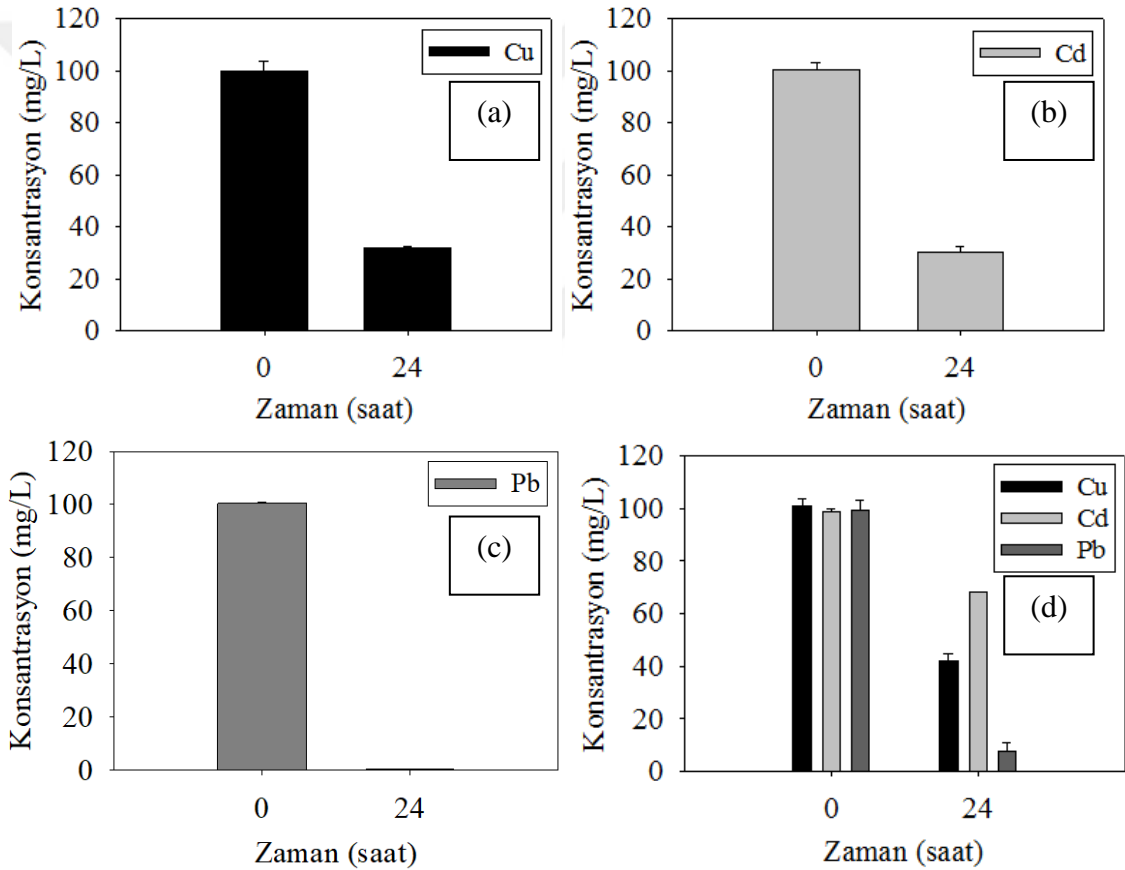
Pb⁺² ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 99,6±0,78 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 0,80±0,41 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, ağır metal giderimi fazladan aza doğru Pb⁺², Cd⁺² ve Cu⁺² şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu⁺² ağır metalinin başlangıç derişimi 98,1±2,45 mg/L ve giderim sonrası derişimi 54,38±1,02 mg/L olarak, Cd⁺² ağır metalinin başlangıç derişimi 100,5±1,89 mg/L ve giderim sonrası derişimi 86,93±4,12 mg/L, Pb⁺² ağır metalinin başlangıç derişimi 100,4±3,68 mg/L ve giderim sonrası derişimi 10,05±0,39 mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltide de en fazla giderim yine Pb⁺² ağır metali için gerçekleşirken, Cd⁺² ağır metali için giderim çok düşük yüzdelerde gerçekleşmektedir.



Şekil 4.12. A-K (<100µm) (1/2) oranında boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu⁺² metalinin giderimi; (b) Cd⁺² metalinin giderimi; (c) Pb⁺² metalinin giderimi; (d) Cu⁺²-Cd⁺²-Pb⁺² metallerinin birlikte giderimi

Şekil 4.13'te, A-K (<100µm) kompozit boncukları kullanılarak sırasıyla Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺² ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmada giderimde alginat oranının etkisini belirlemek adına boncuk oluştururken A-K oranı 2/1 olarak belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarında Cu⁺² ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi 99,9±3,79 mg/L ve deney sonrası derişimi 31,72±0,56 mg/L olarak

ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $100,6\pm 2,46$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $30,39\pm 1,89$ mg/L, Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu $100,5\pm 0,59$ mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu $0,29\pm 0,18$ mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, Pb^{+2} ağır metal giderimi diğerlerine kıyasla büyük oranda gerçekleşirken, Cu^{+2} ve Cd^{+2} ağır metal giderimi yakın verimlerde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $101,2\pm 2,41$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $42,23\pm 2,38$ mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $98,7\pm 1,35$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $68,01\pm 0,14$ mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $99,2\pm 4,09$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $7,65\pm 3,47$ mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltide de yine en fazla giderim yine Pb^{+2} ağır metali için gerçekleşirken, bunu sırasıyla Cu^{+2} ve Cd^{+2} takip etmektedir.



Şekil 4.13. A-K (<100µm) (2/1) oranında boncukları ile sentetik sudan ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

Boncuk oluşumunda alginat ve klinoptilolit oranının etkisi değerlendirilirken görülmektedir ki, klinoptilolit oranının artırılması giderim veriminde pozitif bir etki oluşturmamaktadır. Diğer taraftan alginat oranının artırılması, 1/1 orandaki A-K (<100µm) boncukları ile hemen hemen aynı verimde gerçekleşmiştir. Ayrıca deneysel

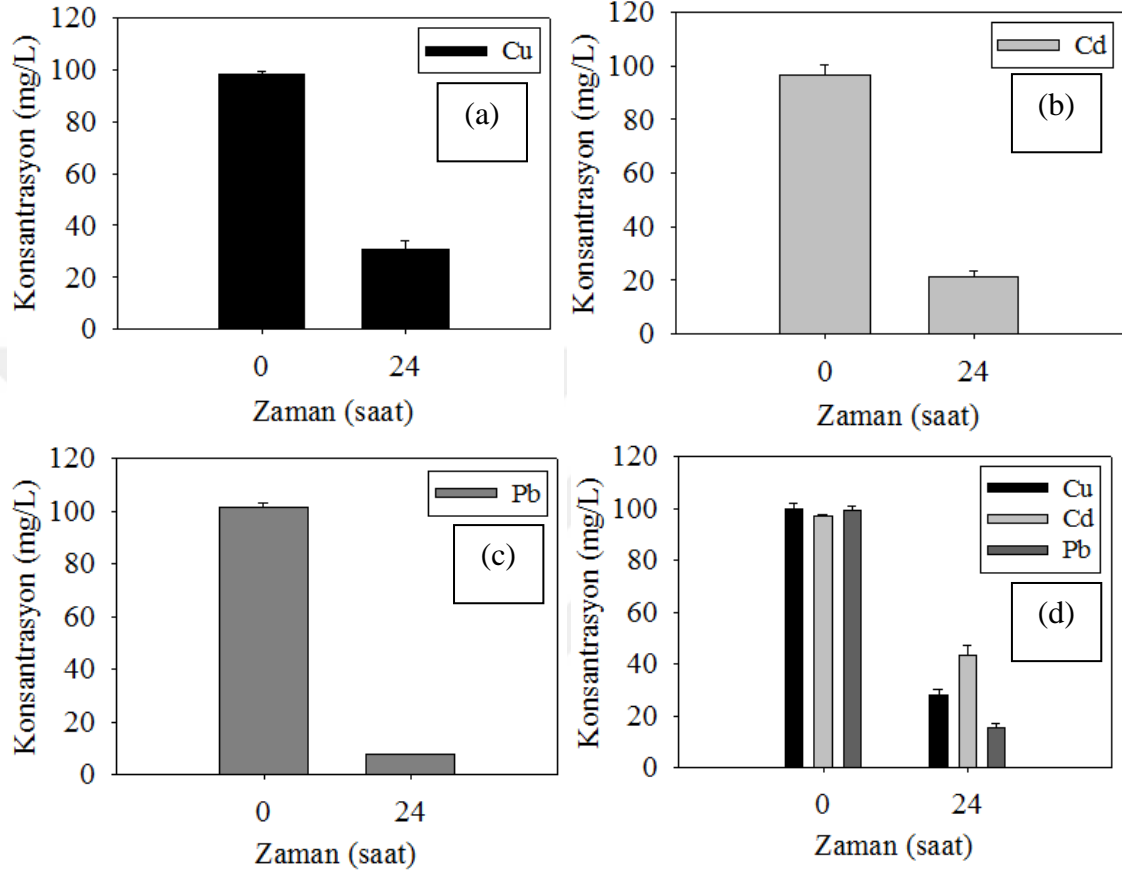
çalışmada 2/1 A-K (<100µm) boncukları oluşturulurken, beklenen boncuk yapısından farklı olarak şekilsel bozukluklara sahip boncuklar oluştuğu gözlenmiştir. Boncuk oluştururken alginat oranının iki katına çıkarılması, çözeltinin viskozitesini arttırdığından beklenen boncuk yapısının oluşmasının zorlaştığı düşünülmektedir. Giderim verimlerine bakıldığında da 2/1 A-K (<100µm) boncukları ile 1/1 A-K (<100µm) boncuklarının yakın giderim verimlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca hemen hemen aynı giderim verimlerinde alginat miktarının iki katı kullanılması çevresel sürdürülebilirlik açısından da uygun olmamaktadır. Bu sebeplerledir ki çalışmaya 1/1 A-K (<100µm) kompozit boncukları ile devam edilmiştir.

4.2.4. A-K boncukları ile ağır metal gideriminde pH'nın giderime etkisinin incelenmesi

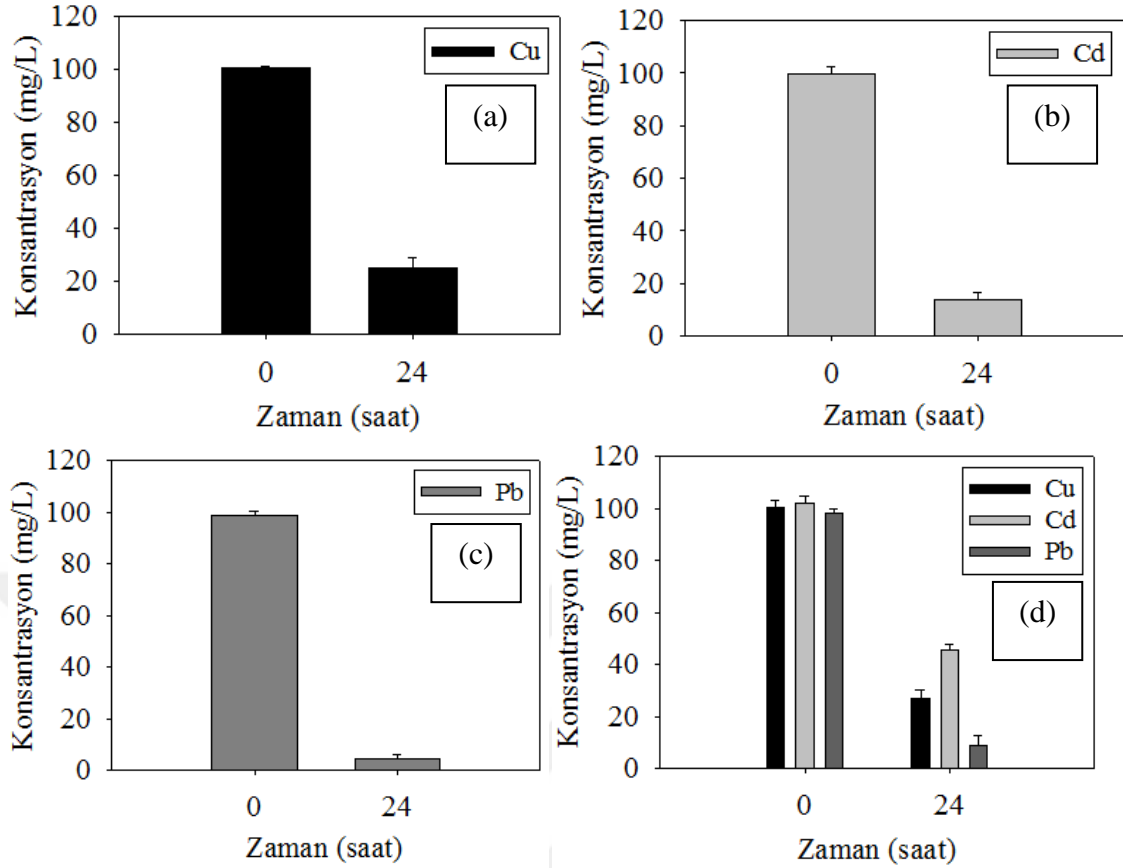
Çalışma kapsamında, A-K boncukları kullanılarak farklı pH'larda Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin ayrı ayrı ve beraber bulunduğu sentetik atıksudan giderim çalışmaları yapılmıştır. Boncukların pH 3-4-5'te, 30°C sıcaklıkta, 150 devir/dakika'da 24 saat süre ile test edilmiştir.

Şekil 4.14'te, A-K (<100µm) kompozit boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmada ilk olarak giderimde pH'nın etkisini belirlemek adına pH 3'te çalışılmıştır. Çalışmanın sonuçlarında Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi 98,5±0,9 mg/L ve deney sonrası derişimi 30,90±3,19 mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 96,72±3,45 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 21,18±2,58 mg/L, Pb ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 101,2±1,79 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 7,77±0,06 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, ağır metal giderimi fazladan aza doğru Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi 99,7±2,36 mg/L ve giderim sonrası derişimi 28,20±1,78 mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi 97,3±0,49 mg/L ve giderim sonrası derişimi 43,06±4,23 mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi 99,5±1,59 mg/L ve giderim sonrası derişimi 15,22±1,61 mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltide de en fazla giderim yine Pb^{+2} ağır metali Şekil 4.15'te, A-K (<100µm) kompozit boncukları kullanılarak sırasıyla Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin tekil olarak (a,b,c) ve beraber (d) bulunduğu sentetik atıksudan giderilmesi çalışmalarının ICP-MS ile ölçülen sonuçları gösterilmiştir. Çalışmada giderimde pH'nın etkisini belirlemek adına pH 5'te çalışılmıştır. Çalışmanın sonuçlarında Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç derişimi 100,5±0,59 mg/L ve deney sonrası derişimi 25,07±4,17 mg/L olarak ölçülmüştür. Yine çalışmadan hareketle Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 99,8±2,48 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 13,72±2,96 mg/L, Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu 98,7±1,59 mg/L ve giderim sonrası konsantrasyonu 4,26±1,89 mg/L olarak ölçülmüştür. Çalışma kapsamında tekil giderimler değerlendirilecek olursa, ağır metal giderimi fazladan aza doğru Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı ağır metallerin beraber bulunduğu çözeltide ise Cu^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi 100,2±3,08 mg/L ve giderim sonrası derişimi 27,16±3,25 mg/L olarak, Cd^{+2} ağır metalinin başlangıç

derişimi $101,8 \pm 2,74$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $45,46 \pm 2,47$ mg/L, Pb^{+2} ağır metalinin başlangıç derişimi $98,3 \pm 1,69$ mg/L ve giderim sonrası derişimi $8,58 \pm 4,18$ mg/L olarak ölçülmüştür. Ağır metallerin birlikte bulunduğu çözeltilerde de en fazla giderim yine Pb^{+2} ağır metalini için gerçekleşirken, bunu sırasıyla Cu^{+2} ve Cd^{+2} takip etmektedir.



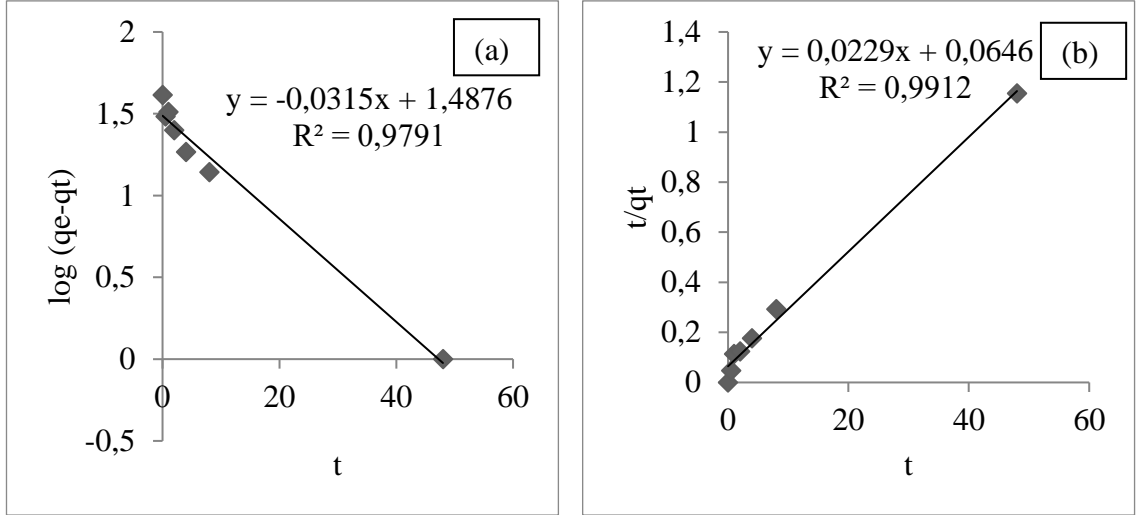
Şekil 4.14. A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile sentetik sudan pH 3'te ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi



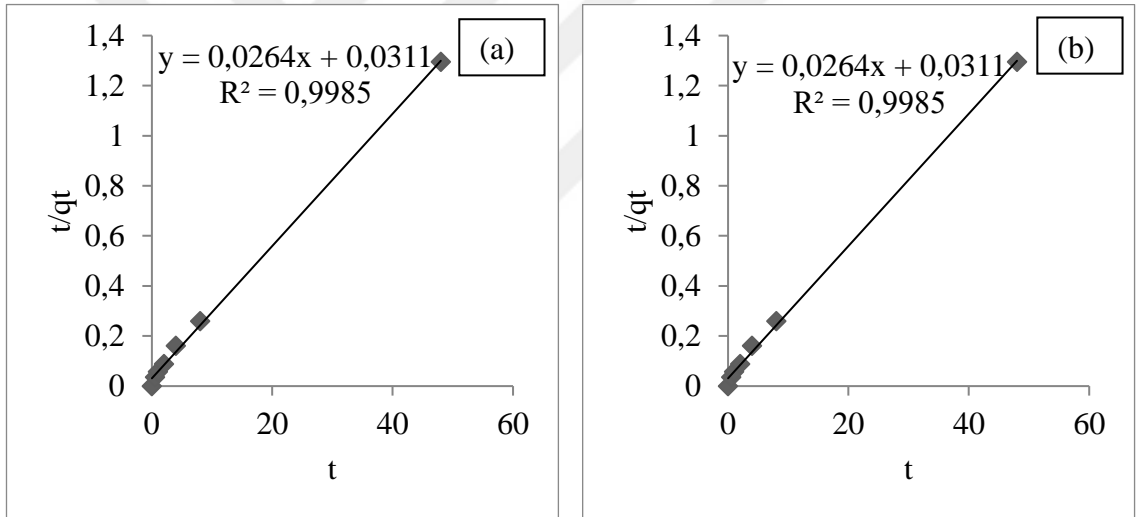
Şekil 4.15. A-K (<100µm) boncukları ile sentetik sudan pH 5'te ağır metal giderimi (a) Cu^{+2} metalinin giderimi; (b) Cd^{+2} metalinin giderimi; (c) Pb^{+2} metalinin giderimi; (d) Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} metallerinin birlikte giderimi

4.3. A-K (<100µm) Boncukları ile Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetikleri

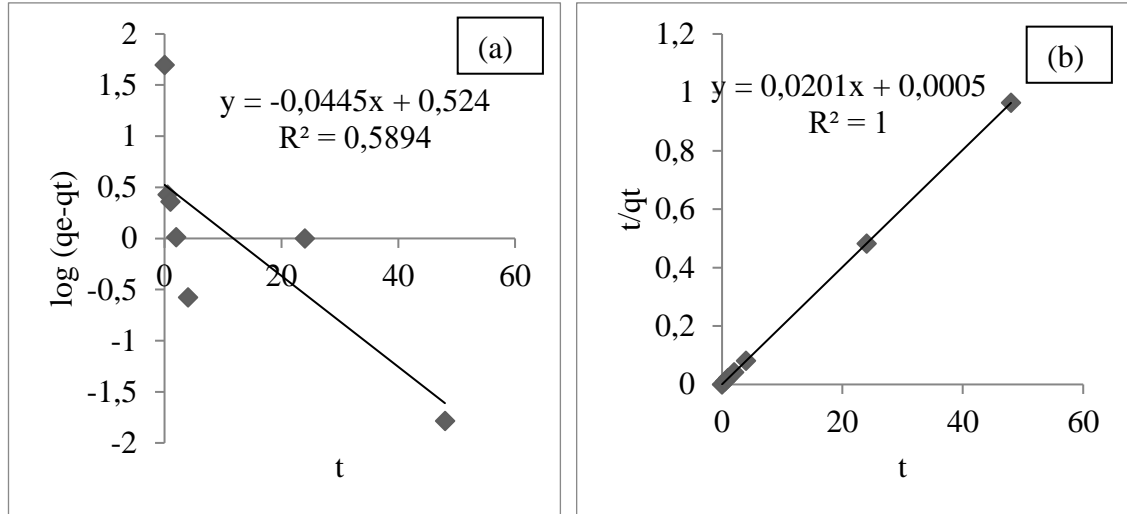
A-K (<100µm) boncukları kullanılarak yapılan sentetik atıksudan Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} giderimlerine psödo birinci derece ve psödo ikinci derece adsorpsiyon kinetikleri uygulanmıştır. İlgili kinetiklere ait grafikler sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Daha önceki bölümlerde belirtilen kinetik eşitliklerinden hareketle, deneysel veriler ile model eşitlikleri arasındaki uygunluk korelasyon katsayısı (R^2) ile belirlenmiştir. R^2 değerinin büyük olduğu model, Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu kinetik modelini daha iyi ifade etmektedir. Ağır metallerin ayrı ayrı ve beraber bulunduğu sentetik atıksu için tüm psödo birinci derece kinetik modellerinde R^2 değerleri, psödo ikinci derece kinetik modellerindeki R^2 değerlerinden düşük olduğu gözlenmiştir. Örneğin yalnız başına kadmiyum giderimi için psödo birinci derece kinetik modelde R^2 değeri 0,8614 iken, psödo ikinci derece kinetik modelde R^2 değeri 0,9985 olarak hesaplanmıştır. Yine karışık metal çözeltisinden bakır giderimi için psödo birinci derece kinetik modelde R^2 değeri 0,9198 iken, psödo ikinci derece kinetik modelde R^2 değeri 0,9939 olarak hesaplanmıştır. Buradan hareketle, A-K (<100µm) boncukları ile yapılan adsorpsiyonun, psödo ikinci derece adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğu belirlenmiştir.



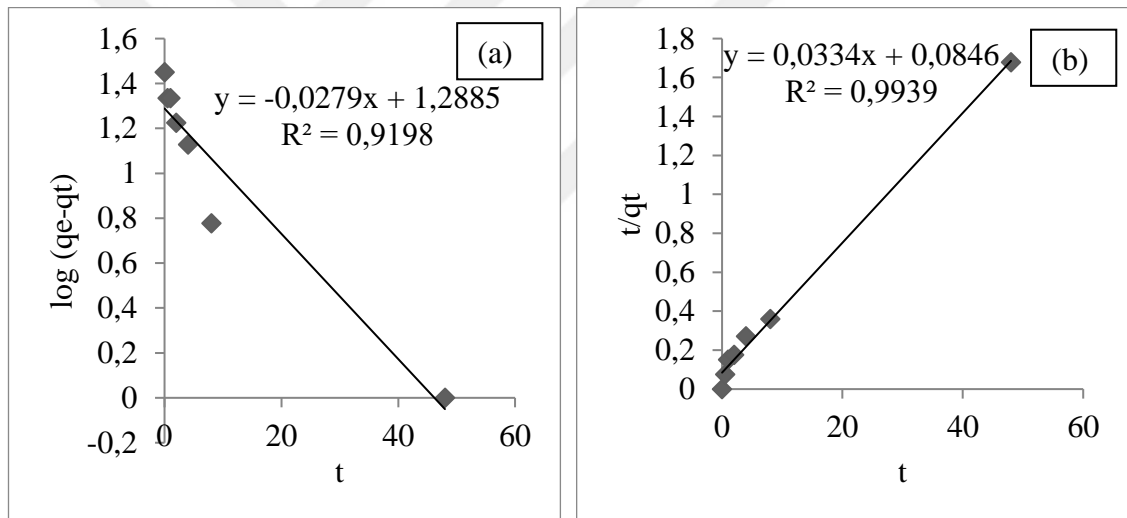
Şekil 4.16. Cu^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μm) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri



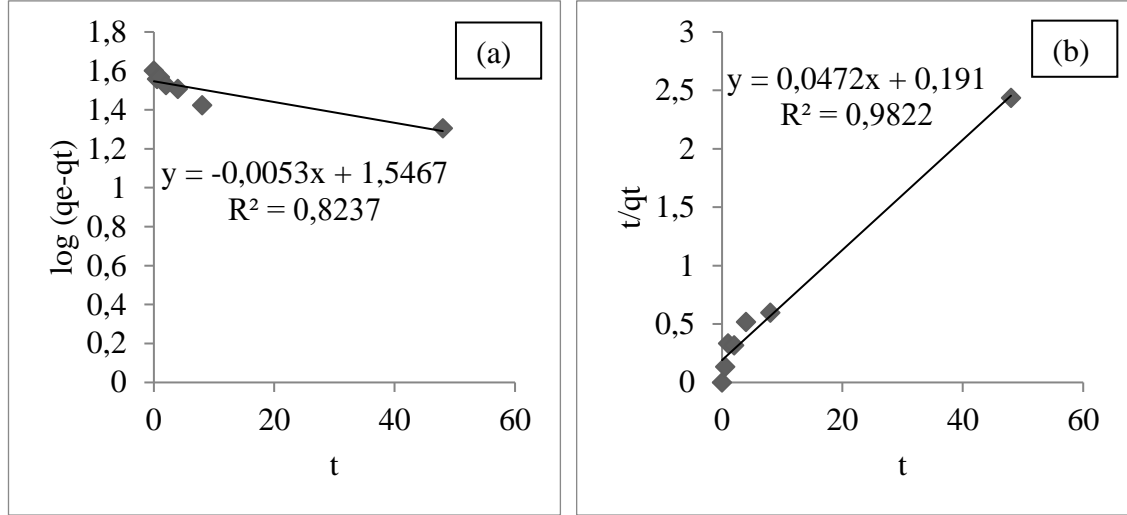
Şekil 4.17. Cd^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μm) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri



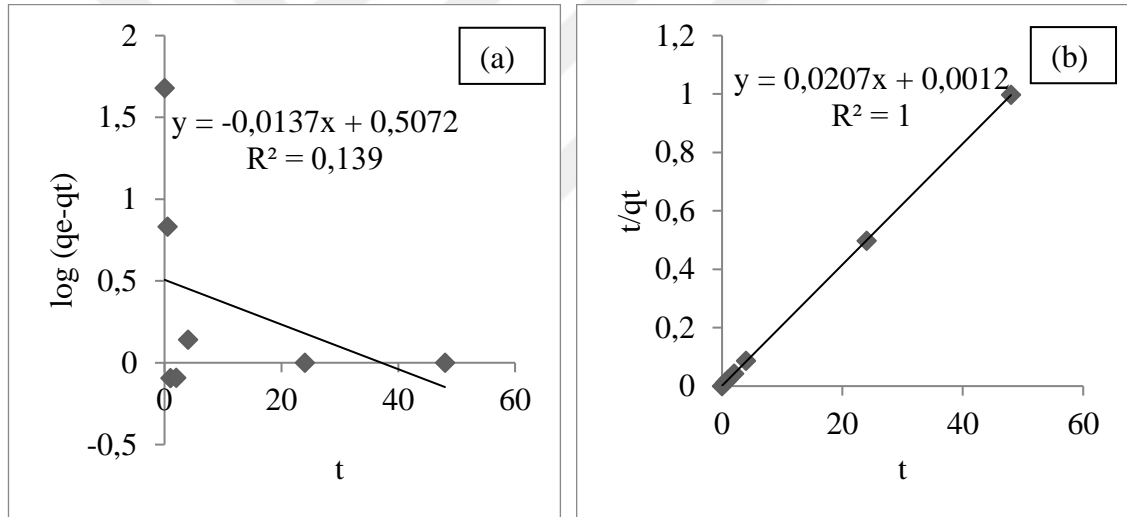
Şekil 4.18. Pb^{2+} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μm) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri



Şekil 4.19. Karışık ağır metal çözeltisinde (Cu^{2+} - Cd^{2+} - Pb^{2+}) A-K (<100 μm) boncukları ile Cu^{2+} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri



Şekil 4.20. Karışık ağır metal çözeltisinde ($Cu^{+2}-Cd^{+2}-Pb^{+2}$) A-K (<100 μm) boncukları ile Cd^{+2} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri



Şekil 4.21. Karışık ağır metal çözeltisinde ($Cu^{+2}-Cd^{+2}-Pb^{+2}$) A-K (<100 μm) boncukları ile Pb^{+2} adsorpsiyonunun (a) psödo birinci derece; (b) psödo ikinci derece kinetikleri

4.4. A-K (<100 μm) Boncukları ile Ağır Metallerin Giderimine Metal Konsantrasyonları Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

A-K (<100 μm) boncukları kullanılarak yapılan Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} gideriminin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğu korelasyon katsayı sonuçlarına göre değerlendirilmektedir. Korelasyon katsayısının 1'e yakın olması uygunluğun artmakta olduğunu göstermektedir (Balcı 2007).

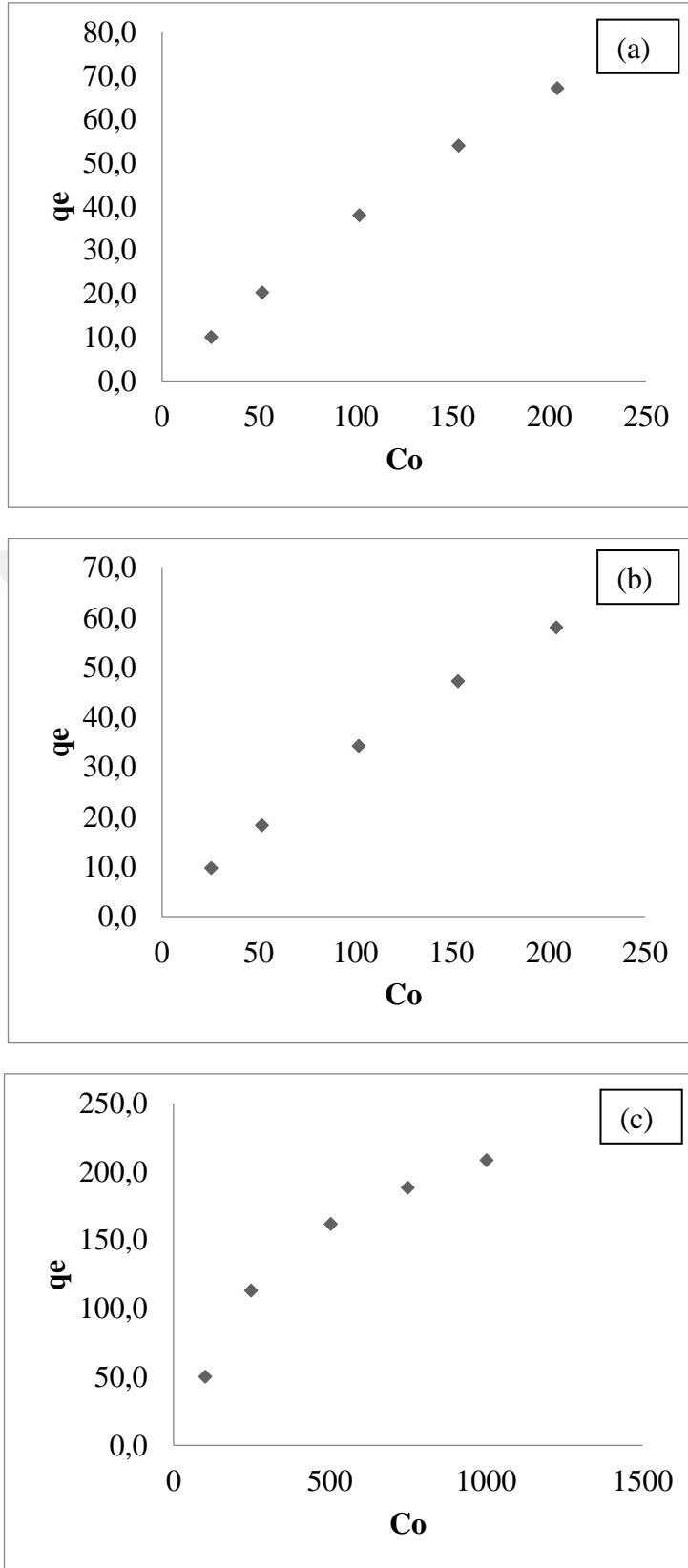
Çalışmanın daha öncelerinde de belirtildiği gibi adsorpsiyonun elverişliliği R_L (dağılıma) sabiti ile belirlenmekte ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişliliğin sağlandığını göstermektedir. Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin

giderimlerine ilişkin ayrı ayrı R_L sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Buradan hareketle tüm değerlerin 0 ile 1 arasında olması nedeniyle A-K (<100 μ m) boncukları ile Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin adsorpsiyonu elverişli bir adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. R_L (dağılma sabiti) değerlerinin bulunması

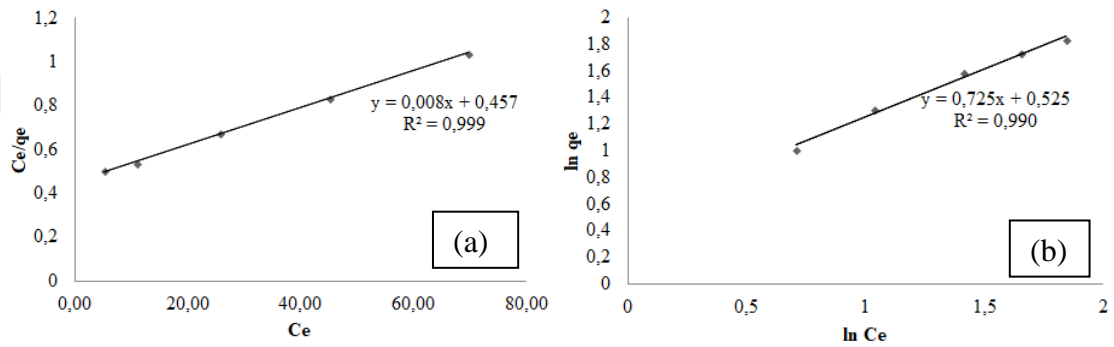
Ağır Metaller	Başlangıç Kons. (mg/L)	R_L Dağılma Sabiti
Cu^{+2}	25	0,49
	50	0,33
	100	0,20
	150	0,14
	200	0,11
Cd^{+2}	25	0,49
	50	0,33
	100	0,20
	150	0,14
	200	0,11
Pb^{+2}	100	0,20
	250	0,09
	500	0,05
	750	0,03
	1000	0,02

Şekil 4.22'de başlangıç konsantrasyonuna karşılık (C_0), birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e) gösterilmektedir. Buradan hareketle tüm ağır metaller için artan başlangıç konsantrasyona bağlı olarak adsorplanan madde miktarı da artış göstermiştir. En yüksek q_e değeri, 1000 mg/L kurşun ağır metali için 208,5 mg/g olarak belirlenmiştir. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında q_e değerleri bakır için 38,1 mg/g, kadmiyum için 34,2 mg/g ve kurşun için 50,2 mg/g olarak tespit edilmiştir. Buradan hareketle aynı konsantrasyonda en iyi q_e değeri kurşun ağır metali için elde edilmiştir.

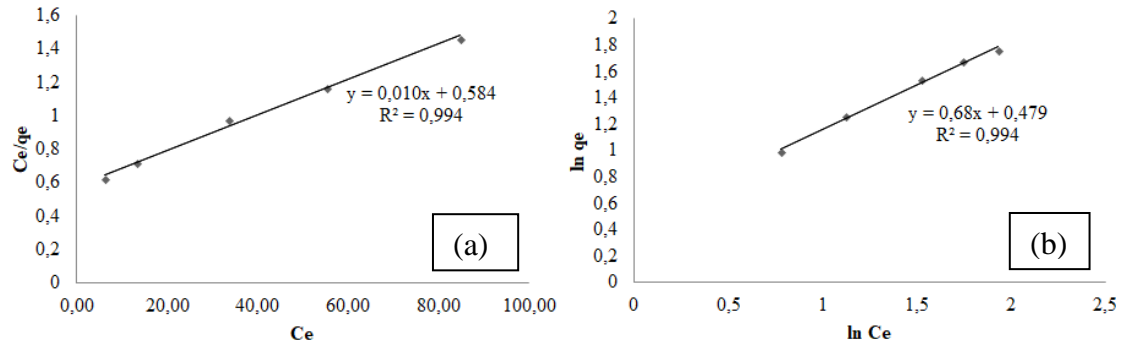


Şekil 4.22. (a) Cu^{2+} ; (b) Cd^{2+} ; (c) Pb^{2+} ağır metallerinin başlangıç konsantrasyonu değişimine bağlı birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı değişimi

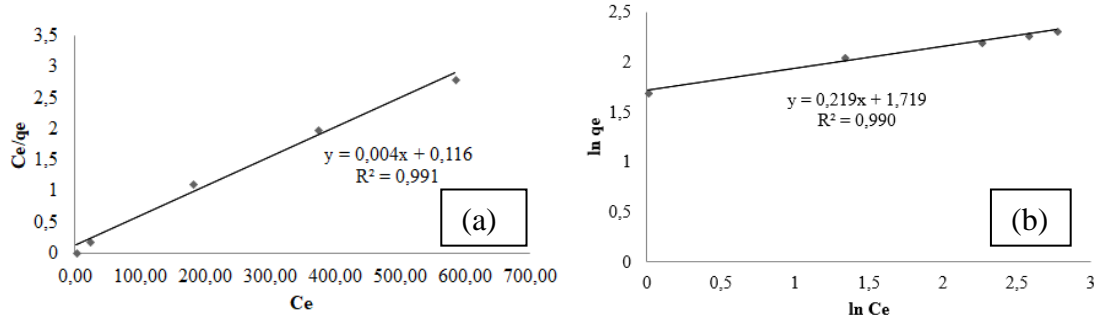
A-K (<100 μ m) boncukları ile ağır metallerin adsorpsiyonundan elde edilen verilere Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve elde edilen grafikler Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kesim noktalarından izoterm parametreleri ve ayrıca korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Langmuir izotermine uygunluğu gösteren korelasyon katsayıları üç ağır metal için de birbirine yakın değerlerdedir. Korelasyon katsayıları bakır için $R=0,999$, kadmiyum için $R=0,994$ ve kurşun için $R=0,991$ olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonların Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. A-K (<100 μ m) boncuğunun Freundlich izotermine göre bakır üzerine uygunluğu $R=0,990$, kadmiyum üzerine $R=0,994$ ve kurşun üzerine $R=0,990$ olarak hesaplanmıştır. Kadmiyum için uygunluk değeri nispeten daha iyiyken, bakır ve kurşun için de iyi değerlerdedir.



Şekil 4.23. Cu^{2+} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μ m) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi



Şekil 4.24. Cd^{2+} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μ m) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi



Şekil 4.25. Pb^{+2} ağır metal çözeltisinin A-K (<100 μm) boncukları üzerindeki adsorpsiyonunun (a) Langmuir; (b) Freundlich izotermi

5. TARTIŞMA

Ağır metal gideriminde yalnız başlarına etkinlikleri çalışmalarla belirlenmiş olan alginat ve klinoptilolit adsorbentlerinin, sentetik sudan Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ağır metallerinin giderim çalışmaları sonucunda elde edilen verimler ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) Çizelge 5.1’de verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü gibi yalnız başına alginat boncuğunun klinoptilolitten tüm metaller için değerlendirilecek olursa, %15 ile %20 arasında daha iyi giderim verimlerine sahip olduğu belirlenmiştir. A-K (<100 μm) boncuğu ile yapılan giderim ise yalnız başına alginat boncuğu ile yapılan giderimden tüm metaller için %10 ile %16 arasında, yalnız başına klinoptilolit ile yapılan giderimde %25 ile %36 daha iyi giderim verimlerine sahiptir. Çalışmada her iki adsorbent için de en iyi giderim verimi kurşun ağır metali için elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde ise, A-K (<100 μm) boncuğu ile yalnız başına kurşun gideriminde 50 mg/g değeri ile en yüksektir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi ise klinoptilolit ile karışık sentetik atıksudan Pb^{+2} giderimi için 7 mg/g olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, Günay vd. (2007) yaptıkları çalışmada klinoptilolit ile Pb^{+2} gideriminde 50 ve 400 mg/L başlangıç konsantrasyonu için alım kapasitelerini sırasıyla 19,602 mg/g 122,400 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Akgül (2009) yaptığı çalışmada zeolit ile Pb^{+2} giderimi için 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 7,42 mg/g adsorplama kapasitesini belirlemiştir. Giderim verimlerinde ise Pala (2006)’nın çalışmasında klinoptilolit ile Pb^{+2} gideriminde çalışmadakine benzer olarak %67’lik giderim verimi elde edildiği gözlenmektedir. Bu kapsamda ülkemizde özellikle Ege Bölgesi’nde bulunan klinoptilolit ekonomik bir adsorbent olması dolayısıyla kullanılması önem kazanmaktadır. Diğer taraftan Deans ve Dixon (1992) da yaptıkları çalışmada alginatın, Cu^{+2} ve Pb^{+2} için iyi bir adsorbent olduğunu belirlemişlerdir. Bu kapsamda iki adsorbentin birleştirilmesi ile elde edilen boncukların ağır metal giderimleri iyi bir değerlendirme olabilmektedir.

Çizelge 5.1. Alginat boncuğu, klinoptilolit ve A-K (<100 μm) boncuğu ile sentetik sudan ağır metal giderim yüzdeleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır metaller	Alginat boncuğu		Klinoptilolit		A-K (<100 μm) boncuğu		
	Giderim (%)	$q_e(\text{mg/g})$	Giderim (%)	$q_e(\text{mg/g})$	Giderim (%)	$q_e(\text{mg/g})$	
Cu^{+2}	62	30	51	25	77	38	
Cd^{+2}	57	29	36	18	69	34	
Pb^{+2}	84	42	64	32	99	50	
Karışık	Cu^{+2}	44	22	31	15	61	31
	Cd^{+2}	28	14	13	7	38	19
	Pb^{+2}	77	38	50	25	92	45

Parçacık boyutunu değiştirerek ağır metal giderim etkinliğinin değerlendirilmesi kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, Çizelge 5.2’de adsorbanlardan klinoptilolit boyutu değiştirilerek oluşturulan A-K (<100µm) boncukları ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verimler ve adsorbentın adsorpsiyon kapasiteleri (qe) gösterilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi üç farklı boyut için de giderim verimleri hemen hemen benzerdir. Literatürde parçacık boyutunun azaltılmasının metal alımında olumlu etkileri olduğu bilinmektedir. Fakat yine de bu durum materyalin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Çalışmamızın bulguları eşsiz değildir, Panayotova (2001) ve Leyva-Ramos vd. (2004) zeolit boyutunun azaltılmasının giderimde elzem değişiklikler sağlamadığını belirlemişlerdir. Zeolitin toplam yüzey alanı hem partikülün dış yüzey alanını hem de iç yüzey alanını kapsamaktadır. Parçacık boyutunu düşürdüğünde, dış yüzey alanı önemli miktarda artar ancak iç yüzey alanı artmaz. Gözenekli materyallerde, dış yüzey alanının toplam yüzey alanına katkısı çok azdır ve bu nedenle boyut azalması toplam yüzey alanını çok az artırır. Böylece boyutun azaltılmasının giderimde değişikliğe yol açmaması açıklanabilmektedir. Adsorbentın adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında, üç boyut için de hemen hemen benzerdir. En yüksek adsorplama A-K (<100µm) boncukları ile yapılan giderimde yalnız başına Pb⁺² giderimi için gerçekleşmiş ve bu değer 50 mg/g olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı klinoptilolit boyutları ile oluşturulan A-K boncuklarının giderim verimlilikleri ve adsorbentın adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır metaller		Klinoptilolit boyutu					
		<100µm)		(100µm<x<300µm)		(300µm<x<500µm)	
		Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)
Cu ⁺²		77	38	79	40	72	37
Cd ⁺²		69	34	75	38	81	41
Pb ⁺²		99	50	99	49	99	48
Karışık	Cu ⁺²	61	31	61	30	59	28
	Cd ⁺²	38	19	40	21	37	19
	Pb ⁺²	92	45	94	47	96	47

Çizelge 5.3’te ağır metallerin maksimum alım denge sürelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde elde edilen giderim verimleri ve adsorbentın adsorpsiyon kapasiteleri (qe) gösterilmektedir. Giderim çalışmanın ilk başlarında hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve sonlara doğru daha yavaş seyretmektedir. Tekil giderimlerde 48 saat sonunda giderim verimleri iyi yüzdelerde gerçekleşmiştir. Karışık çözeltide ise tekil giderimlere kıyasla, kurşun hariç giderim verimlerinde düşüşler gözlenmiştir. Türe vd.

(2017) yaptıkları çalışmada Pb^{+2} adsorpsiyonunun ilk 60 dakikada çok hızlı gerçekleştiğini, dengeye gelme süresinin de 180 dakika olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmamızda da Pb^{+2} ağır metalinin 120 dakikada tamamına yakını giderilmiştir. Sprynskyy vd. (2006)'da belirtilene göre kurşun, bakır, kadmiyum ve nikelin klinoptilolit ile adsorpsiyonu iyon değiştirme özelliğine sahiptir ve metallerin iyon değişim adsorpsiyonunda üç farklı aşama gözlemlenmektedir. Çalışmalarında bakır ve kadmiyumun neredeyse % 40'ı ve nikelin yaklaşık % 90'ı, mikro kristalin üst yüzeyinde ilk aşamada absorbe edildiğini belirlemişlerdir. İlk 30 dakika boyunca zeolit mikrokristal yüzeylerinde hızlı adsorpsiyon başlar. Daha sonra inversiyon evresi, klinoptilolit mikrokristal içinden gelen difüzyon akımı ile bağlantılı olarak, kısa sürede desorpsiyon prosesi egemen olur. Üçüncü aşama mikrokristalin iç kısmında orta düzeyde adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Diğer taraftan çalışmamızda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi yine yalnız başına kurşun giderimi için gerçekleşmiş ve 50 mg/g olarak belirlenmiştir. Yalnız giderimlerde kurşunu bakır takip etmekte ve bu değer 42 mg/g olarak hesaplanmaktadır.

Çizelge 5.3. A-K (<100 μ m) boncukları ile sentetik sudan zamana bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri

Kinetik		
Ağır metaller	Giderim (%)	qe(mg/g)
Cu^{+2}	82	42
Cd^{+2}	74	37
Pb^{+2}	99	50
Karışık	Cu^{+2}	57
	Cd^{+2}	40
	Pb^{+2}	97
		29
		20
		48

Çizelge 5.4'te, A-K (<100 μ m) boncukları ile Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} ağır metallerini içeren sentetik atıksudan yapılan giderimde hesaplanan kinetik dereceleri ve parametreleri verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kinetik modele uyumu gösteren R^2 değeri psödo ikinci derece kinetik modelde, 1'e yakın değerlerde seyretmiştir. Buradan hareketle tüm metal iyonları için adsorpsiyonun en iyi uyum sağladığı kinetik model, psödo ikinci derece kinetik model olarak belirlenmiştir. Yine çizelgede her iki kinetik modele ait adsorpsiyon hız sabitleri k_1 ve k_2 de verilmiştir. Çalışmamız literatürdeki diğer çalışmalarla da uyumludur. Örneğin; Sprynskyy vd. (2006) klinoptilolit ile atıksulardan Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderimi çalışmalarında en iyi uyum sağlanan kinetik modeli psödo ikinci derece kinetik model olarak belirlemişlerdir ve Cu^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} ağır metalleri R^2 değerlerini sırasıyla 0,8220, 0,4369, 0,9784 olarak hesaplanmıştır. Yine Sidgel vd. (2017)'nin Sidgel boncukları ile

Cd^{+2} gideriminin psödo ikinci derece kinetik modele uyduğunu ve R^2 değerinin 0,9999 olduğunu belirlemişlerdir. Yine aynı çalışmada aktif karbon ile güçlendirilmiş alginat boncukları ile yapılan Cd^{+2} gideriminde psödo ikinci derece kinetik modeline uyduğunu ve R^2 değerinin 0,9986 olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 5.4. A-K (<100 μ m) boncukları ile Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} gideriminde değerlendirilen kinetik model sonuçları

Kinetik modeller	Ağır metaller	Kinetik parametreleri	Değer	
Psödo birinci derece kinetik model	Cu^{+2}	k_1 (1/dk)	0,031	
		R^2	0,9791	
	Cd^{+2}	k_1 (1/dk)	0,027	
		R^2	0,8614	
	Pb^{+2}	k_1 (1/dk)	0,044	
		R^2	0,5894	
	Karışık	Cu^{+2}	k_1 (1/dk)	0,027
			R^2	0,9198
		Cd^{+2}	k_1 (1/dk)	0,005
			R^2	0,8237
		Pb^{+2}	k_1 (1/dk)	0,013
			R^2	0,139
	Psödo ikinci derece kinetik model	Cu^{+2}	k_2 (g/mg.dk)	0,022
			R^2	0,9912
Cd^{+2}		k_2 (g/mg.dk)	0,02	
		R^2	0,9985	
Pb^{+2}		k_2 (g/mg.dk)	0,044	
		R^2	1	
Karışık		Cu^{+2}	k_2 (g/mg.dk)	0,033
			R^2	0,9939 ¹⁰

¹⁰ (Devamı Arkada)

Çizelge 5.4.'ün devamı.

	Cd⁺²	k ₂ (g/mg.dk)	0,047
		R ²	0,9822
	Pb⁺²	k ₂ (g/mg.dk)	0,02
		R ²	1

A-K (<100µm)'nın birleşme oranlarını değiştirerek elde edilen boncuklar ile sentetik sudan ağır metal giderim çalışmalarında elde edilen verimler ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri (qe) Çizelge 5.5'te verilmektedir. Çizelgede de görüldüğü gibi hem alginat oranı hem de klinoptilolit oranı artırıldığında, giderimde pozitif yönde değişiklikler gözlenmemektedir. Alginat oranının artırıldığı 2/1 A-K (<100µm) boncuklarının, artan viskozite nedeniyle beklenen boncuk yapısından farklı olduğu görülmüştür. Klinoptilolit oranının artırıldığı 1/2 A-K (<100µm) boncuklarının giderim verimlerinde 1/1 A-K (<100µm) boncuklarına kıyasla nispeten düşüş gözlenmiştir. Ayrıca en düşük adsorplama kapasitesi 1/2 A-K (<100µm) boncukları ile karışık çözeltilerden kadmiyum giderimi için gerçekleşmiş ve bu değer 7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Türe vd. (2017) sudan kurşun ve nikel giderimi için kullandıkları alginat-perlit adsorbentini oluştururken artırılan perlit oranının adsorpsiyon verimliliğini azalttığını belirlemişlerdir. Bu durumu artan perlit miktarının alginat gözeneklerinin adsorpsiyonunu etkilediği yönünde yorumlamışlardır. Çalışmamız kapsamında da 1/2 A-K boncuklarında, artan klinoptilolit oranının benzer şekilde alginat gözeneklerini tıkadığı ve buna bağlı olarak da giderim veriminin azaldığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.5. A-K (<100µm) boncukları ile sentetik sudan A-K oranına bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır metaller	1/1 A-K (<100µm)		1/2 A-K (<100µm)		2/1 A-K (<100µm)		
	Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)	
Cu ⁺²	77	38	40	20	68	34	
Cd ⁺²	69	34	55	28	70	35	
Pb ⁺²	99	50	99	49	99	50	
Karışık	Cu ⁺²	61	31	45	22	58	29
	Cd ⁺²	38	19	14	7	31	15
	Pb ⁺²	92	45	90	45	92	46

pH değişiminin ağır metal giderimi üzerine etkilerinin değerlendirilmesi kapsamında yapılan deneylere ait, pH'ya bağlı giderim verimleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri (qe) Çizelge 5.6'da verilmektedir. pH'nın bileşiklerin gideriminde önemli bir etken olduğu bilinmektedir. Çalışma kapsamında yalnız başına giderimler değerlendirildiğinde üç pH değeri için de bakır, kadmiyum ve kurşunun giderimi benzer verimlerde sağlanmıştır. Karışık sentetik sudan giderimlerde ise hemen hemen benzer verimler elde edilirken, kadmiyum için pH 4'ün nispeten verimli olmadığı söylenebilir. Zaten asidik pH değerleri zeolitler ve alginat için uygun olmayan ortamlardır. Gedik (2006) klinoptilolit ile kadmiyum gideriminin en iyi pH 5'te, Chen vd. (2011) sodyum alginat içeren adsorban ile yaptıkları çalışmada en iyi bakır alımının pH 6'da gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Kocaoba vd. (2007) da yaptıkları çalışmada en iyi giderim verimlerinin pH 6'da olduğunu saptamışlardır. Daha asidik ortamlarda adsorpsiyon veriminin daha düşük olmasının nedeni, asidik ortamda H_3O^+ iyonu derişimi çok fazla olduğundan pozitif yüklü metal iyonları ile adsorban arasında bir itme kuvveti oluşmaktadır. Fakat pH değeri arttıkça adsorban yüzeyinin pozitif yükü azalacağı için, etkileşim artmaktadır. Ancak çok yüksek pH değerlerinde ağır metaller, çözünmeyen hidroksitler halinde çökmektedirler. Bu sebeple pH 5'in ağır metal gideriminde en uygun pH olduğu tespit edilmiştir (Özcan 2010). Yalnız başına kadmiyum gideriminde adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında ise pH 5, 43 mg/g ile en yüksektir.

Çizelge 5.6. A-K (<100 μ m) boncukları ile sentetik sudan pH'ya bağlı ağır metal giderim verimleri ve adsorbent adsorpsiyon kapasiteleri

Ağır metaller		pH 3		pH 4		pH 5	
		Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)	Giderim (%)	qe(mg/g)
Cu ⁺²		69	34	77	38	75	38
Cd ⁺²		78	38	69	34	86	43
Pb ⁺²		92	47	99	50	96	47
Karışık	Cu ⁺²	72	36	61	31	73	37
	Cd ⁺²	56	27	38	19	55	28
	Pb ⁺²	85	42	92	45	91	45

Başlangıç metal konsantrasyonu değişiminin giderime etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışma sonuçlarından belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinin eğim ve kesim noktalarından izoterm parametreleri belirlenmiş, bu değerler ve başka çalışmalarda elde edilen değerler Çizelge 5.7'de gösterilmiştir. Çizelgeden hareketle mevcut çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 208,3 mg/g kurşun giderimi için elde edilmekte ve bunu sırasıyla 119 mg/g, 95,2 mg/g bakır ve kadmiyum ağır metalleri takip etmektedir. Kurşuna göre düşük olarak nitelendirilebilen kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi, Gedik (2006)'nın çalışmasında klinoptilolit adsorbenti ile 14,95

mg/g olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan çalışmada izotermlere uygunluğu gösteren korelasyon katsayıları ise hemen hemen aynı değerlerdedir ve bu değerler açısından adsorpsiyonun iki izoterme de uygun olduğu belirlenmiştir. Diğer çalışmalarda da korelasyon katsayıları çalışmadakine benzer seyretmiştir. Langmuir izotermindeki K_L (L/g) sabiti ise adsorbant yüzeyinde bulunan aktif alanların birbirlerine yakınlıklarını ifade eden bir sabit olup, yüksek K_L değeri adsorpsiyon enerjisinin daha iyi olduğunu gösterir (Han vd. 2005). Freundlich izotermindeki K_F ve n sabitleri de adsorban/adsorbat sisteminin uygunluğunu ve adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. n değerinin 1'den küçük olması adsorpsiyonun heterojen olduğunu ve adsorpsiyonun yüksek konsantrasyonlarda daha verimli olduğunu gösterir. n değerinin 1'e eşit olması adsorpsiyonun lineerliğini ifade etmektedir. n değerinin 1'den büyük olduğu durumlarda ise düşük konsantrasyonlarda sistemin daha verimli olduğunu gösterir. K_F değerinin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir (Sezgin 2012). A-K (<100 μ m) ile yapılan izoterm çalışmalarında elde edilen deneysel verilerin Freundlich izotermine uygunluğu ve n değerinin 1'den büyük olması düşük konsantrasyonlarda sistemin daha verimli olduğunu gösterir. Farklı çalışmalar incelenecek olursa yine yalnız başına klinoptilolit için ya da Cu-PVA-SA adsorbenti için de n sabitleri 1'den büyük değerler almıştır.

Çizelge 5.7. Farklı çalışmalar ile Langmuir ve Freundlich izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorplanan Madde	Langmuir			Freundlich		
		q _{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	n	K_F (L/g)	R^2
Klinoptilolit ¹¹	Pb ⁺²	122,4	17,35	0,993	3,28	33,14	0,934
Klinoptilolit (Manisa Gördes) ¹²	Cd ⁺²	14,95	0,054	0,920	7,19	0,221	0,880
Cu-PVA-SA ¹³	Cu ⁺²	94,34		0,960	1,69	13,10	0,993
MCA-Li (SA%2-MMT%3) ¹⁴	Cs ⁺ (Sezyum)	83,15	0,0153	0,994			
NCS/SA/MC boncukları ¹⁵	Cu ⁺²	43,32	0,5211	0,926	2,38	2,83	0,937 ¹⁶

¹¹ (Günay vd. 2007)

¹² (Gedik 2006)

¹³ (Chen vd. 2011)

¹⁴ (Xia vd. 2018)

¹⁵ (Vijayalakshmi vd. 2016)

¹⁶ (Devamı arkada)

Çizelge 5.7.'nin devamı

A-K (<100µm) boncuğu¹⁷	Cu⁺²	119	0,018	0,999	1,38	3,35	0,990
	Cd⁺²	95,2	0,018	0,994	1,47	3,02	0,994
	Pb⁺²	208,3	0,041	0,991	4,56	52,44	0,990



¹⁷

(Mevcut çalışma)

6. SONUÇLAR

İlgili tez kapsamında A-K boncukları kullanılarak sentetik atıksudan Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} ağır metallerinin kesikli sistemde giderilmesi hedeflenmiştir. Çalışma boyunca elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Boncukların karakterizasyonu için ImageJ programı kullanılarak yapılan boyut dağılımı analizinde, ortalama boncuk çapı 1,48 ve ortalama sayı 194 olarak belirlenmiştir.
- Yine karakterizasyon kapsamında yapılan SEM analizlerinde adsorpsiyon işlemi öncesi A-K boncuklarında, alginatın pürüzsüz yüzeyi klinoptilolit ile birleştirilmesi sonucunda pürüzlü bir yüzey halini almıştır. Bu klinoptilolitin alginata tutunduğunu ve birleşmenin başarılı olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi sonrası SEM görüntülerinde ise, bu pürüzlülüğün daha da arttığı gözlenmiştir.
- EDX analizlerinde adsorpsiyon sonrası boncuklarda Cd^{+2} ve Pb^{+2} tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra Ca^{+2} , Si^{+2} ve Al^{+2} oranlarında da ciddi azalmalar gözlenmiş, bu da mekanizmanın iyi işlediğini göstermektedir.
- BET analizi sonuçlarında, klinoptilolitin yalnız başına alginattan çok daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan A-K boncuklarının yüzey alanının, alginat boncuklarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Karakterizasyon işlemlerini takiben çalışmada ilk olarak değerlendirilen yalnız başına alginat boncuğu ve klinoptilolit ve A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile ağır metallerin beraber ve ayrı ayrı bulunduğu sentetik atıksudan gideriminde, en iyi giderim A-K ($<100\mu\text{m}$) boncukları ile elde edilmiştir.
- Klinoptilolit boyutunun giderime etkisinin belirlenmesi kapsamında, üç farklı boyuttaki ($<100\mu\text{m}$, $100-300\mu\text{m}$, $300-500\mu\text{m}$) klinoptilolit ile elde edilen A-K boncukları ile ağır metallerin beraber ve ayrı ayrı bulunduğu atıksulardan giderim yapılmış ve giderimlerde de ciddi giderim farklılıkları gözlenmemiştir.
- Ardından yapılan kinetik çalışmalarında giderim başlarda hızlı bir şekilde gerçekleşmiş, tekil ve birlikte giderimlerde kurşun için 8 saat dengeye gelme süresi olarak belirlenirken, yine tekil ve birlikte giderimlerde bakır ve kadmiyum için bu süreler 24 saat olarak belirlenmiştir. Tüm metaller için kinetik dereceleri psödo ikinci dereceye uygun olarak hesaplanmıştır.
- A-K oranının ağır metal giderimine etkisinin belirlenmesi kapsamında yapılan giderim çalışmalarında ise üç farklı A-K boncuğu (1/1, 2/1, 1/2), ağır metallerin tekil ve beraber bulunduğu atıksulardan gideriminde denenmiş ve klinoptilolit oranının artırılmasının giderimde pozitif bir etkisi görülmemiştir. Artırılan alginat oranında ise, beklenen boncuk yapısından farklı boncuklar elde edilmiştir ve 1/1 A-K boncuklarına kıyasla hemen hemen benzer verimler elde edilmiştir.

- pH'nın değişiminin giderime etkisinin değerlendirilmesi çalışmaları kapsamında yapılan deneylerde ise u farklı pH (3,4,5) değeri için de, benzer verimler elde edilmiştir. Fakat zellikle Cd^{+2} için pH 5 değerinin daha verimli olduğu net bir şekilde söylenebilmektedir.
- Son olarak adsorpsiyonun elverişliliğinin belirlenmesi kapsamında hesaplanan R_L sabiti 0-1 arasında bulunmuş ve böylece A-K boncukları ile ağır metal adsorpsiyonunun elverişli olduğu belirlenmiştir. Yapılan izoterm hesaplarında da Langmuir ve Freundlich için korelasyon katsayıları u ağır metal için de 1'e yakın olarak hesaplanmıştır. Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} metalleri için sırasıyla 119, 95,2, 208,3 mg ağır metal/ g A-K boncuğu olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın sonuçlarından A-K (<100 μ m) boncuklarının, atıksulardan ayrı ayrı ve birlikte Cu^{+2} - Cd^{+2} - Pb^{+2} giderimi için etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir. Böylece doğal bir materyal olan alginat ve ülkemizde bolca bulunabilen klinoptilolit zeoliti ile elde edilen A-K (<100 μ m) boncukları günümüzde kullanılan adsorbanlara alternatif olabilecek ucuz materyal olarak değerlendirilebilmektedirler.

7. KAYNAKLAR

- Agüero, L., Zalvidar-Silva, D., Peña, L., Dias, M.L. 2017. Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: A review. *Carbohydrate Polymers*, 168: 32-43.
- Akgül, E. 2009. Demir çelik endüstrisi yüksek fırın cürufu ve zeolit kullanılarak atıksulardan kurşun giderimi. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 59 s.
- Alacabey, İ. 2006. Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş çaldıran diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları. Yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 112 s.
- Allan, R. 1997. Introduction: Mining and metals in the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 95-100.
- Alpay, Ş. 2013. Hümik asit esaslı adsorban maddelerde ağır metal giderimi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 66 s.
- Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., Nguyen, V.D. 2017. Synthesis and Modification of Clinoptilolite. *Molecules*, 22 (1107): 1-13.
- Araç, E. 2014. Sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 85 s.
- Balcı, B. 2007. Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 74s.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 361-377.
- Barsanti L. and Gualtieri P. 2006. Algae: Anatomy, Biochemistry and Biotechnology. *CRC Pres Taylor & Froseis Group*, 290–293.
- Cataldo, S., Gianguzza, A., Merli, M., Muratore, N., Piazzese, D., Liveri, M.L.T. Experimental and robust modeling approach for lead (II) uptake by alginate gel beads: Influence of the ionic strength and medium composition. *Journal of colloid and interface science*, 434: 77-88.
- Ceylan, Z. 2016. Konya ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin izlenmesi. Yüksek lisans tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, 164 s.
- Chen, J. H., Lin, H., Luo, Z. H., He, Y. S., Li, P. G. 2011. Cu(II)-imprinted porous film adsorbent Cu-PVA-SA has high uptake capacity for removal of Cu(II) ions from aqueous solution. *Desalination*, 277: 265–273.
- Ching, S.H., Bansal, N., Bhandari, B. 2017. Alginate gel particles—a review of production techniques and physical properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57 (6): 1133-1152.
- Clementi, F. 1997. Alginate Production by *Azotobacter vinelandii*. *Critical Reviews in Biotechnology*, 17 (4): 327–361.
- Çepel, N. 1997. Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar. Tema Vakfı Yayınları, İstanbul, 111 s.

- Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae. *Water Research*, 37: 4311–4330.
- Deans, J.R. and Dixon, B.G. 1992. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. *Water Research*, 26 (4): 469-472.
- Demirci, R. 2012. Manyetik kompozit malzeme hazırlanması ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 47 s.
- Doğan, N. 2005. Ağır metal gideriminde tarımsal atık kullanımı. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 42 s.
- Duman, O. 2012. Doğal nano killer ile atıksulardan Zn^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerinin giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 62 s.
- Dündar, M.Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., Acar, A. 2012. Çeşitli endüstriyel atıksularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16 (1): 6-12.
- Eccles, H. 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Biotopic*.
- Ersoy, B., Demir, C., Çelik, M.S. 2001. Klinoptilolit HTAB Adsorpsiyonuna Farklı Katyon Formlarının ve Farklı Değerlikli Tuzların Etkisi. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, ss 292-298, 18-19 Ekim, İzmir.
- Filiz, E. 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sudan ağır metal giderimi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 123 s.
- Fourest, E., Volesky, B. 1996. Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science and Technology*, 30: 277–282.
- Garcia-Mendieta, A., Solache-Rios, M., Olguin, M.T. 2009. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and mesoporous Materials*, 118: 489-495.
- Gedik, K. 2006. Cadmium removal using clinoptilolite: influence of conditioning and regeneration. Graduate thesis, Middle East Technical University, Ankara, 102 p.
- Göze, B. 2013. Sulu ortamdan ağır metal iyonlarının ve boyar maddelerin mikropolimerik malzemeler, kitin ve kitosan kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 158 s.
- Guo, L., Liu, J., Xing, G. Wen, Q. 2009. Adsorption and desorption of Zn (II) on water insoluble starch phosphates. *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (2):gu 1110–1114.
- Gübbük, İ.H. 2006. Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 151 s.
- Güçlü, G. 2012. N-vinil 2-pirolidon esaslı kopolimerik hidrojel ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 97 s.

- Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. 2012. Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (1): 63-68.
- Günay A., Arslankaya, E., Tosun, İ. 2007. Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 362 – 371.
- Güneren, E. 2010. Sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 121 s.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D., Aras, S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69 (4): 235-53.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J., Liu, H. 2005. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff. *Journal of Hazardous Materials*, B (125): 266-271.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKAY, G. 2002. Equilibrium Isotherms Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 141: 1-33.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P. *Water Research*, 36 (2002): 2784–2792.
- Kahvecioglu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-I. *Metalurji Dergisi*, 136: 47-53.
- Karakuş, S. 2011. Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 181 s.
- Kılıç, M. 2004. Kurşun (II) ve cıva (II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi. Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 140 s.
- Klimiuk, E. and Kuczajowska-Zadrozna, M. 2002. The Effect of Poly(Vinyl) Alcohol on Cd Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(4), 375–384.
- Kocaobaa, S., Orhan, Y., Akyüz, T. 2007. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214: 1–10.
- Koçoğlu, Z.G. 2010. Çanakkale Boğazı'ndaki (Çanakkale, Türkiye) bazı kahverengi alglerde alginat miktarının yıllık değişimi. Yüksek lisans tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 53 s.
- Kodalak, N. 2008. Sinop kıyılarındaki “*Cystoseira barbata*” deniz yosunundan alginat üretimi üzerine bir araştırma. Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 74 s.
- Kölemen, Ş. 2012. Farklı bölgelerden alınan uçucu küllerin ağır metal iyonlarının adsorbansında kullanımının geliştirilmesi. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 165 s.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H., Babel, S. 2006. Physico- chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118: 83-98.

- Leblebici, Z. 2010. Türkiye’de yayılış gösteren *Lemnaceae* (Sumercimeğigiller) üyelerinde bazı ağır metallerin alınımı üzerine nitrat, sülfat ve fosfatın etkisi. Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 334 s.
- Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J. 2004. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *Journal of Chemical Technology and Biotechnolog*, 79: 651–657.
- Li, X., Li, Y., Ye, Z. 2011. Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 178: 60– 68.
- Li, J., He, J., Huang, Y. 2017. Role of alginate in antibacterial finishing of textiles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94: 466-473.
- McHugh, D.J. 2003. A guide to the seaweed industry. <http://www.fao.org/3/a-y4765e.pdf> [Son erişim tarihi: 10.05.2018].
- Mishra, P.C. and Patel, R.K. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 319-325.
- Ngomsik, A., Bee, A., Siaugue, J., Talbot, D., Cabuil, V., Cote, G. 2009. Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2): 1043-1049.
- Orbak, İ. 2009. Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 208 s.
- Okçu, M., Tozlu, E., Kumlay, A.M., Pehlivan, M. 2009. Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri. *Alinteri Dergisi*, 17 B): 14-26.
- Ouki, S.K., Cheeseman, C., Perry, R. 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environmental Science and Technology*, 27: 1108-1116.
- Ouki, S.K., Kavannagh, M. 1999. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Water Science and Technology*, 39(10-11): 115-122.
- Özcan, A.S. 2010. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun(II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2): 85-97.
- Özer, Ç. 2014. Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd (II), Cu (II), Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 124 s.
- Özkoç, Ö. B. 2011. Su mercimeği (*Lemna Minor*) bitkisi ile ağır metal içeren Gala Gölü sularının ileri arıtımının değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 88 s.
- Pala, A. 2006. Doğal zeolitlerin atıksuda kurşun gideriminde kullanılması. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 74 s.
- Panayotova, M.I. 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*, 21: 671676.

- Park, H. G., Kim, T. W., Chae, M. Y., Yoo, I. K. 2007. Activated Carbon-Containing Alginate Adsorbent for the simultaneous Removal of Heavy Metals and Toxic Organics. *Process Biochemistry*, 42: 1371–1377.
- Rehm, B.H.A. and Valla, S. 1997. Bacterial alginates: biosynthesis and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48 (3): 281–288.
- Santagapita, P.R., Mazzobre, M.F. and Buera, M.P. 2012. Invertase stability in alginate beads effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods. *Food Research International*, 47: 321-330.
- Sargin, İ., Arslan, G., Kaya, M. 2016. Efficiency of chitosan-algal biomass composite microbeads at heavy metal removal. *Reactive and Functional Polymers*, 98: 38-47.
- Sezgin, N. 2012. Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 140 s.
- Sigdel, A., Jing, W., Min, B., Lee, M., Choi, U., Timmes, T., Kim, A., Kang, C., Kumar, R., Jeon, B. 2017. Corruent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powdered activated carbon impregnated alginate beads. *Catena*, 14: 101-107.
- Spadari, C.C., Lopes, L.B., Ishida, K. 2017. Potential use of alginate-based carriers as antifungal delivery system. *Frontiers in Microbiology*, 8 (97).
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A., Namiesnik, J. 2006. Study of the selection - mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304: 21-28.
- Szekalska, M., PuciBowska, A., Szymańska, E., Ciosek, P., Winnicka, K. 2016. Alginate: Current use and future perspectives in pharmaceutical and biomedical applications. *International Journal of Polymer Science*, 7697031: 17.
- Şahin, A. 2006. Farklı adsorbanların ağır metal iyonlarını tutma kapasitelerinin karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 112 s.
- Şengil, İ.A., Özacar, M. 2007. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 277-285.
- Tarım, E. 2011. Kitosan ile sulu çözeltilerden krom uzaklaştırılması. Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 69 s.
- Tok, S. 2009. Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 62 s.
- Tuna, A.L., Girgin, A.R. 2005. Mısır'da (*Zea mays* L.) gelişme, mineral beslenme ve ağır metal içeriği üzerine Yatağan Termik Santral uçucu küllerinin etkisi. *Ekoloji*, 15 (57): 29-37.
- Turp, S.M. 2012. Perlit ve zeolit kullanılarak atıksulardan Ni, Zn, Pb giderim verimlerinin belirlenmesi. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 92 s.
- Türe, H., Terzioğlu, K., Tunca, E. 2017. Characterization of alginate/perlite particles. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3): 756-766.

- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ. 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2): 13-19.
- Uçar, D. 2009. Tekstil endüstrisi atıksularındaki reaktif boyaların giderilmesinde alternatif düşük maliyetli adsorbantların kullanılması. Yüksek lisans tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 81 s.
- Uçar, S. 2009. Sulu ortamda bulunan fenol ve klorofenollerin aktive edilmiş klinoptilolit kullanılarak uzaklaştırılması. Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 97 s.
- Um, W., Papelis, C. 2004. Metal ion sorption and desorption on zeolitized tuffs from the Nevada test site. *Environmental Science and Technology*, 38: 496-502.
- Usta Dikmen, A. 2008. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde doğal zeolitlerin kullanılması: Klinoptilolitin çinko, kurşun ve kadmiyum için iyon değişim kapasitesi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 92 s.
- Vieira, R. H. S. F., Volesky, B. 2000. Biosorption: a Solution to Pollution?. *International Microbiology*, 3: 17-24.
- Vijayalakshmi, K., Gomathi, T., Latha, S., Hajeeth, T., Sudha, P.N. 2016. Removal of copper (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodyum alginate/microcrystalline cellulose beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82: 440-452.
- Yıldız, N. 2001. Toprak kirletici bazı ağır metallerin (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Co ve Ni) belirlenmesinde kullanılan yöntemler. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2): 207-213.
- Yıldız, N. 2004. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara, 94 s.
- Yu, L.J., Shukla, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., Margrave, J.L. 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, B100: 53-63.
- Wang, J., Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27: 195-226.
- Xia, M., Zheng, X., Du, M., Wang, Y., Ding, A., Dou, J. 2018. The adsorption of Cs⁺ from wastewater using lithium-modified montmorillonite caged in calcium alginate beads. *Chemosphere*, 203: 271,280.
- Anonim 1: <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatIliski=0&MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch> [Son erişim tarihi: 08.05.2018].
- Anonim 2: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm> [Son erişim tarihi: 23.05.2018].
- Anonim 3: Content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/68769/49849/kimyasal_çöktürme.doc [Son erişim tarihi: 07.06.2018].

ÖZGEÇMİŞ

MERVE YILDIZ

yldzmr23@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2015-2018	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2011-2015	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Kıvılcımdan Moral, Ç., Yıldız, M. (2016). Alginate production from alternative carbon sources and use of polymer based adsorbent in heavy metal removal. International Journal of Polymer Science, 4: 1-8. Doi: [10.1155/2016/7109825](https://doi.org/10.1155/2016/7109825)

2- Yıldız, M. and Kıvılcımdan Moral, Ç. 2017. Application of alginate-clinoptilolite beads for the removal of heavy metals. SETAC Avrupa 27. Yıllık Toplantısı (Poster).