

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ
QUERCUSCOCCIFERA KABUĞU (QCS)
İLE SULUÇÖZELTİLERDEN Hg(II)
İYONLARININ GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİĞDEM ŞAVUR

KASIM 2014

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ
QUERCUSCOCCİFERA KABUĞU (QCS)
İLE SULUÇÖZELTİLERDEN Hg(II)
İYONLARININ GİDERİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇİĞDEM ŞAVUR

KASIM 2014

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

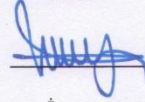
ÇİĞDEM ŞAVUR tarafından hazırlanan KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ QUERCUS COCCİFERA KABUĞU (QCS) İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Hg (II) İYONLARININ GİDERİLMESİ başlıklı tezi, 14/11/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı, oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Prof. Dr. Asım OLGUN (Jüri Başkanı)

Kimya Anabilim Dalı,
Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

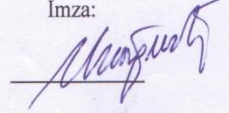
İmza:



Prof. Dr. Mehmet UĞURLU (Üye)

Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU (Danışman)

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

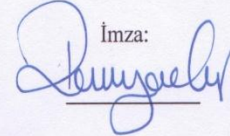


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Ramazan GÜP

Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Doç. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU

Danışman, Kimya Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

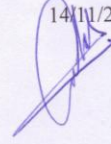


Savunma Tarihi:14/11/2014

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yaptığımı da beyan ederim.

Çiğdem ŞAVUR

14/11/2014



ÖZET

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ QUERCUS COCCIFERA KABUĞU (QCS) İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN Hg(II) İYONLARININ GİDERİLMESİ

Çiğdem ŞAVUR

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU

Kasım 2014, 70 sayfa

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden Hg(II) iyonlarının modifiye edilmiş quercus coccifera kabuğu (QCS) ile giderimi çalışılmıştır. Çalışmada ucuz ve etkili bir adsorbent olan QCS, glutamik asit ile esterleştirilerek modifiye edilmiştir. Hazırlanan bu modifiye adsorbent ile Hg(II) iyonları giderilmiştir. Sunulan çalışmada; Hg(II) iyonu başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve adsorbent dozajı gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon ile kinetik modellerin uyumluluğu, termodinamik parametreler olan entalpi, entropi, ve serbest enerji belirlenmiştir. İkinci derece kinetik model için uygulanabilirliği tespit edilmiştir. Gibbs aktiflenme enerjisi, entalpi, ve entropi değerleri 87,58 kJ/mol, 34,31 kJ/mol ve -178,74 J/mol.K olarak bulunmuştur. Ham ve modifiye edilmiş QCS'ler için FTIR, TEM, SEM, BET yüzey alanları ile por boyutu ve dağılımı belirlenerek biosorbentin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hg (II) iyonları, glutamik asit/QCS, adsorpsiyon izotermi.

ABSTRACT
**MODIFIED QUERCUS COCCIFERA SHELL (QCS) FROM AQUEOUS
SOLUTION USING Hg (II) IONS REMOVAL**

Çiğdem ŞAVUR

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Hamdi KARAOĞLU

November 2014, 70 pages

In this study, a modified QCS from aqueous solutions of Hg (II) ions removal is required. Cheap and effective adsorbent study the QCS, glutamic acid through esterification method has been modified. This modified adsorbent prepared with Hg (II) ions removal was studied. In the present study; various Hg (II) ion, the initial concentration, pH, temperature and parameters such as the adsorbent dosage is examined. Adsorption and kinetic models compatibility, which the thermodynamic parameters, enthalpy, entropy, and free energy were determined. Applicability for second order kinetic model was determined. Activated Gibbs energy, enthalpy, and entropy values of 87.58 kJ / mol, 34.31 kJ / mol and -178.74 J / mol.k respectively. QCS studies modified in further steps, and the crude QCS FTIR, TEM, SEM, with BET surface areas and pore size distribution of the characterization studies were performed with the biosorbent.

Keywords: Hg (II) ions, glutamate/QCS, adsorption isotherms.

Sevgili Babanneme

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını hazırlamam sırasında sonsuz anlayışıyla bana her zaman yol gösterici olan danışman hocam Doç. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU'na şükranlarımı sunarım. Ayrıca Prof. Dr. Mehmet UĞURLU, Prof. Dr. Ramazan GÜP, Doç. Dr. İbrahim KULA'ya ve tez yazımında sayesinde sona geldiğim, sağduyusuyla her zaman destekçim olan Uzm. Ferhat DİNCER ve eşi Yrd. Doç. Dr. Nevin GÜLER DİNCER'e çok teşekkürler ederim.

2007 yılından bu yana Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Kimya bölümündeki bizden emeğini esirgemeyen bütün saygıdeğer hocalarıma teşekkürler ederim. Sevgili arkadaşlarıma, ölçümlerimde her zaman yanımda olan Muhammet KARABAŞ ve eşi Hazal KARABAŞ'a, çalışmalar sırasında göstermiş oldukları özveriden dolayı sevgili İlteriş YILMAZ, Aylın AYYILDIZ ve Raziye TEK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Beni yalnız bırakmayan, daima yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması, BAP 12/112 nolu Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
FORMÜLLER VE DENKLEMLER DİZİNİ	xiv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorbsiyon.....	2
1.1.1. Adsorbentlerde istenen özellikler	4
1.1.2. Adsorbent çeşitleri	5
1.1.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	5
1.1.4. Adsorpsiyon proseslerinin kullanım alanlar	7
1.1.5. Adsorpsiyon çeşitleri	10
1.1.5.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	10
1.1.5.2. Kimyasal adsorpsiyon	11
1.1.5.3. Değişim (exchange) adsorpsiyon	12
1.1.6. Adsorpsiyon izotermi	12
1.1.6.1. Freundlichizotermi.....	14
1.1.6.2. Langmuir izotermi.....	15
1.1.6.3. BET izotermi	15
1.1.6.4. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi	16
1.2. Atık Sular	18
1.2.1. Atık suların özellikleri	18
1.2.1.1. Fiziksel özellikleri	18
1.2.1.2. Kimyasal özellikleri.....	19
1.2.1.3. Biyolojik özellikleri	19
1.2.2. Atık su kriter ve standartları	19
1.2.3. Atık suların arıtım yöntemleri	20

1.2.1.1. Fiziksel arıtım yöntemleri	16
1.2.1.2. Kimyasal arıtım yöntemleri.....	16
1.2.1.3. Biyolojik arıtım yöntemleri	16
1.3. Ağır Metaller	22
1.3.1. Ağır metaller ve toksik karakterleri	22
1.4. Hg (civa) Kullanılan Sektörler ve Oluşan Atık Sular.....	25
1.4.1. Civa ve bileşiklerinin vücuda etkileri	27
1.5. Quercus Coccifera Kabuğu (QCS)	29
1.6. Çalışmanın Amacı	31
1.7. Kaynak Özeti	31
2. MATERYAL VE METOT	34
2.1. Adsorbentin Hazırlanması	34
2.2. Deneysel Adsorpsiyon Çalışmaları	34
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
3.1. Modifiye Adsorbentin Yüzey Karakterizasyon ve Morfolojisine ait Bulgular .	36
3.1.1. SEM Analizleri	36
3.1.2. FTIR Analizleri.....	38
3.1.3. BET Analizleri.....	39
3.2. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiğine ait Bulgular	40
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
4.1. Adsorpsiyona Farklı Parametrelerin Etkisi	42
4.1.1. Adsorbent dozunun etkisi	42
4.1.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	44
4.1.3. Adsorpsiyon prosesinde pH'ın etkisi	45
4.1.4. Sıcaklık etkisi.....	47
4.2. Adsorpsiyon Kinetiği	47
4.2.1. Adsorpsiyon izotermi	49
4.2.1. Termodinamik parametreler	51
4.3. Sonuçlar.....	54
4.4. Öneriler.....	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Endüstri alanında kullanılan ağır metaller	28
Çizelge 3.1. Hg(II) giderimi üzerine adsorbent dozajı etkisi	42
Çizelge 3.2. Hg(II) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu etkisi	42
Çizelge 3.3. Hg(II) giderimi üzerine pH etkisi	43
Çizelge 3.4. Hg(II) giderimi üzerine sıcaklık etkisi	43
Çizelge 4.1. GQCS yüzeyinde Hg (II)'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler	51
Çizelge 4.2. Hg(II) iyonlarının QCS üzerinde adsorpsiyonun karakteristik parametreleri	50
Çizelge 4.3. Hg(II) için QCS'nin diğer adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı yüzey üzerine,gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 1.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)	13
Şekil 1.3. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (Güçlü kısa sıralı bağlanma – Kimyasal .bağlar)	14
Şekil 1.4. BET izoterminin temsili gösterimi	20
Şekil 1.5. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerinin karakteristik tipi .	29
Şekil 1.6. Atmosferik civa dağılımı [$\text{kg}/\text{km}^2/\text{m}^3$] (Güven v.d., 2009)	29
Şekil 1.7. Civa taşınması ve biobirikimi	30
Şekil 1.8. Civa türlerinin vücut içinde etki ve etkileşimleri.....	32
Şekil 1.9. Quercus coccifera yeşil dallı gösterimi.....	34
Şekil 1.10. Quercus coccifera meşe gösterimi	34
Şekil 2.1. Çalkalayıcı inkübatör	38
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi	38
Şekil 4.1.(a) Adsorbent dozajının Hg (II) giderimi üzerine etkisi.	44
Şekil 4.1.(b) Şekil 4.1.(a).’daki verilere ait t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrisi	44
Şekil 4.2.(a) GQCS yüzeyinde Hg(II)’nin adsorpsiyona başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	45
Şekil 4.2.(b) Şekil 4.2.(a)’daki verilere ait t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrisi	46
Şekil 4.3.(a) GQCS yüzeyinde Hg(II)’nin adsorpsiyonun pH’ın etkisi	47
Şekil 4.3.(b) Şekil 4.3.(a)’daki verilere ait t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrisi	47
Şekil 4.4.(a) GQCS yüzeyinde Hg (II)’nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	48
Şekil 4.4.(b) Şekil 4.4.(a)’daki verilere ait t/q_t ’nin t ’ye karşı eğrisi	49
Şekil 4.5. QGS yüzeyinde Hg(II)’nin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi	52
Şekil 4.6.QGS yüzeyinde Hg(II)’nin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ ’nin $1/T$ ’ye karşı eğrisi	53

FORMÜLLER VE DENKLEMLER DİZİNİ

Denklem 1.1 Adsorpsiyon entalpi değişimi	4
Denklem 1.2 Adsorban yüzeyinin kaplanma kesri	4
Denklem 1.3 Adsorban yüzeyinin kaplanma kesrinin madde hacmi cinsinden ifadesi	4
Denklem 1.4 Langmuir izeoterm denklemi	15
Denklem 1.5 Freundlich izeoterm denklemi	16
Denklem 1.6 Doğrusallaştırılmış Freundlich izeoterm denklemi	16
Denklem 1.7 BET izeoterm denklemi.....	42
Denklem 4.1 Lagergen birinci dereceden hız bağıntısı.....	49
Denklem 4.2 Lagergen yalancı ikinci dereceden hız bağıntısı	49
Denklem 4.3. Boyutsuz ayırma faktörü	50
Denklem 4.4 Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon hız sabiti	52
Denklem 4.5 Eyring eşitliği	54

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
QCS	Quercus Coccifera Shell
GQCS	Glutamik Asit/Quercus Coccifera Shell
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
ΔH	Tepkimenin entalpi değişimi
ΔG	Tepkimenin Gibbs aktiflenme enerjisi
ΔS	Tepkimenin entropi değişimi
kJ	kilojoule
T	Sıcaklık
$^{\circ}\text{C}$	Celcius sıcaklık derecesi
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin sıcaklık derecesi
%	Yüzde
g	Gram
mg	Miligram
dk	Dakika
L	Litre
nm	Nanometre (1nm = 10^{-9} metre)
mM	milimolar
ppm	mgL^{-1}
mL	Mililitre
t	Zaman
k	Hız sabiti
R^2	Lineer regresyon katsayısı
C_o	Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
C_t	Adsorbatın herhangi bir t anındaki konsantrasyonu
C_B	Adsorbanın birim miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı
C_e	Denge durumunda çözeltide kalan adsorplanmamış madde konsantrasyonu
C_s	Adsorbatın doyumluk derişimi

q_e	Birim adsorbat üzerine adsorplanan madde miktarı
q_{max}	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
\ln	e tabanındaki logaritma
k_1	Lagergren 1. derece adsorpsiyon hız sabiti
k_2	Lagergren yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti

1. GİRİŞ

Çevre; canlılarının yaşadığı ve ilişkilerini sürdürdüğü dış ortam; bir başka deyişle ekosistemdir. Çevrenin fiziksel unsurları hava, su ve toprak; biyolojik unsurları ise bitkiler, hayvanlar, mikroorganizmalardır. Canlı öğelerin hayati faaliyetlerini olumsuz yönde etkileyen; cansız öğeler üzerinde yapısal zararlar meydana getirerek niteliklerini bozan yabancı maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışmasına "çevre kirliliği" adı verilmektedir. Gelişen teknolojinin insan hayatına getirdiği konfor yanında, doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu da artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Hızlı endüstrileşme ile birlikte su kirliliği büyük çevresel tehditlerden bir tanesi haline gelmiştir. Üretim proseslerinden çıkan atıksular, ağır metal iyonları, toksik organik kirlilikler veya onların türevleri genellikle toplam kirliliği oluşturur (Han, 2015). Su kaynakları, akarsular, göller ve deniz suyundaki kirlenmelerin; canlıların yaşamsal faaliyetleri üzerinde olumsuz etkilemektedir (Karaoğlu,2007; Uğurlu 2002). Kirlenen bu sahalarda bünyesinde barındırdığı faydalı canlı organizmalar için büyük tehlikeler oluşturmaktadır. Bu sebeple endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının getirdiği çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm gerekmektedir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önemli hale gelmektedir. (Kabaş 2007)

Ağır metal kirliliği doğada karakteristik bir birikime sahiptir ve biodegradasyona uğramaz. Bu çevre sorunu, insan sağlığını ciddi olarak tehdit eder (Gao,2010). Madencilik ile akımla kaplamanın yer aldığı pek çok endüstride, ağır metaller yüksek seviyede dışarıya verilmektedir. Bu üretim prosesleri sonucu oluşan işlenmemiş atıkların çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Ağır metal içeren sanayi atıklarının deşarj edildiği sulu ortamlarda meydana gelen birikim hem sucul yaşamı

hem de insan sağlığını etkilemektedir. Toprak ve hava kirliliği oluşturan materyaller de yağış yolu ile suya geçmektedir. Ayrıca; zararlı maddeler, canlı organizmalar tarafından su ile kolay ve yaygın olarak alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilir. Böylece insanlar yiyecek ve içecekler ile birlikte belirli miktarlarda metalleri de alırlar. Özellikle toksik organik atıkların organometalik veya başka tür bileşiklere dönüşerek daha toksik hale gelmeleri önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme sularında bulunan ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen limitlere indirmek gerekmektedir. Suyun arıtımı için suyun türü, orijini, kullanım amacı ve yöre kaynakları dikkate alınarak çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerinden biri de adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon işlemi için kullanılan başlıca doğal veya yapay adsorbanlar aktif karbon, çeşitli polimerler, reçineler, uçucu kül, jeller, alüminyum oksitler, silikatlar, killer, çeşitli bitki türleri, saman, talaş, zeolitler vb. rnek olarak gösterilebilir(Karaoğlu ve diğerleri, 2009; Kahvecioğlu vd. 2004)

Sanayileşme insan hayatını kolaylaştırırken, çevrenin de bundan etkilenmesini önlemek için her türlü endüstriyel ve evsel atıkların doğada degradasyona uğrayabilir forma olması arzu edilir. Atıkların geri dönüşümü ve çevreye zararsız hale getirilmesinin uygulanabilirliği ve sürdürülebilirliği; endüstrideki maliyetler dikkate alındığında önemli bir gerekliliktir.

1.1. Adsorpsiyon

Katı ve sıvıların iç kısımlarında bulunan atom, iyon veya moleküller; çevrelerindeki atom, iyon veya moleküller tarafından her yöne doğru çekildiği için, bunlara etki eden çekim kuvvetleri dengedeedir; ancak, bunlardan yüzeyde bulunanlar dışarı doğru ekilmediğinden dolayı dengelenmemiş olan çekim kuvvetleri yüzeyde serbest kalmaktadır (Atalay, 2010). Bu dengelenmemiş kuvvetlerden dolayı; ara yüzey tarafından çekilen atom, iyon veya moleküllerin, yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon adı verilir (Atalay, 2010; Sarıkaya, 2000). Yüzeye tutunan maddeye "adsorplanan" veya "adsorbat" denir(Atalay, 2010; Sarıkaya, 2000). Yüzeye çeken maddeye ise

"adsorplayıcı", "adsorplayan" veya "adsorban" adı verilir (Atalay, 2010; Sarıkaya, 2000).

Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonlarının sıvı içinekinden daha fazla olduğu Gibbs tarafından gösterilmiştir. Yüzey gerilimini artırıcı maddeler için ise tersi durum söz konusudur. Dolayısıyla, çözülmüş maddenin adsorban ile ara yüzey gerilimini azaltarak adsorban yüzeyinde toplanması sonucu meydana gelen adsorpsiyonda, bu maddenin, yüzey gerilimi daha yüksek olan sıvı içerisinde adsorpsiyonu, düşük olan sıvı içerisinde adsorpsiyonuna göre daha şiddetli olacaktır. Bu mekanizma, adsorbanın daha düşük yüzey gerilimli bir sıvı ile yıkanarak, adsorban yüzeyinden adsorbatın ayrılmasına imkan sağlar; bu şekilde adsorbatın adsorbandan ayrılması işlemine "elüsyon" adı verilir. (Berkem v.d., 1993; Yılmaz, 2011)

Spontane olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayında sabit sıcaklıkta Gibbs serbest enerjisi (ΔG) ve entropi (ΔS) değişimleri negatif olmaktadır ve dolayısıyla, aşağıda Denklem 1.1'den anlaşılacağı üzere; adsorpsiyon entalpisi (ΔH) de negatif olup; bu da, adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.1)$$

Adsorpsiyon entalpisi, adsorban yüzeylerindeki denkleşmemiş kuvvetlerle adsorbat arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Sarıkaya, 2000). Adsorpsiyonun endotermik olduğu durumlar da söz konusudur. Örneğin; cam yüzeyine H_2 adsorpsiyonunda moleküllerin parçalanarak atomlar halinde cama tutunmasından dolayı yüksek bir entropi artışı olduğundan, bu adsorpsiyon olayı endotermik olarak gerçekleşir (Atkins, 1998; Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon; adsorban ile adsorbatın tabiatı, sıcaklık ve basınca bağlıdır (Atalay, 2010). Adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbat ile çözücünün özellikleri ve sistemin özellikleri adsorpsiyonda önemli etkenlerdir. Adsorbanın yüzey alanı, adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametredir (Weber, 1972). Yüzey alanı değerinin artışı ile adsorpsiyon da artış gösterir (Weber, 1972; Atalay, 2010).

Adsorban yüzeyinin kaplanma kesri, θ ile ifade edilir. (Atkins, 1998).

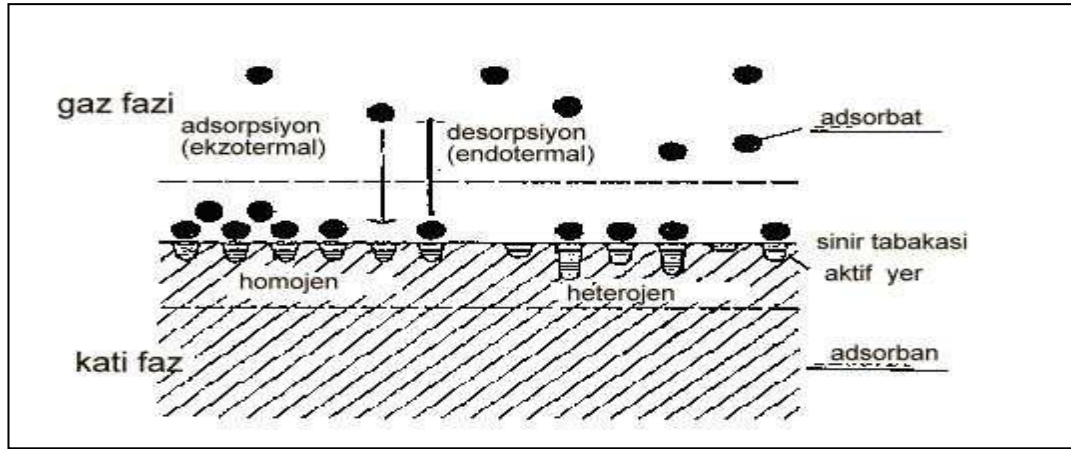
$$\theta = \frac{\text{İşgal edilen adsorpsiyon yeri sayısı}}{\text{Toplam adsorpsiyon yeri sayısı}} \quad (1.2)$$

θ , genellikle adsorplanan madde hacmi cinsinden ifade edilir. Bu durumda,

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (1.3)$$

olup; burada V adsorbat hacmi, V_{∞} ise adsorban yüzeyini tek tabaka ile kaplamak için gerekli olan adsorbat hacmini ifade eder (Atkins, 1998).

Esasen tüm katılar adsorplama gücüne sahip olmakla beraber, adsorplama gücü yüksek olan katılar, gözenekli bir yapıdadır. Genişliği 2nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2nm ile 50nm arası olan gözeneklere mezogözenek, 50nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmektedir (Sarıkaya, 2000). Aktif karbon, killer, zeolitler, kitosan, bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar; sık kullanılan adsorbentler arasında yer almaktadır (Weber, 1972).



Şekil 1.1. Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu şematik olarak gösterimi (www.kimyaevi.org)

1.1.1. Adsorbentlerde istenen özellikler

Adsorbentlerde aranması gereken özellikler aşağıda belirtilmiştir. İyi bir adsorbent;

- Zehirsiz olmalı,
- Çevre için zararsız olmalı,
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı,
- Adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmalı,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

1.1.2. Adsorbent çeşitleri

Adsorbentler doğal adsorbentler ve yapay adsorbentler olmak üzere iki çeşide ayrılır.

Doğal Adsorbentler: Kitosan, zeolit, kil, selüloz vb. maddeler doğal adsorbentlere örnek olarak sayılabilir. Doğal adsorbentler, elde edilme ve uygulama açısından birçok avantaja sahiptir. Başlıca avantajları:

- Kolay elde edilebilen maddelerdir.
- Önişlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorbent türüdür.
- Düşük maliyetlidir.
- Çok fazla atık çıkarmamaları nedeniyle çevreye zararları azdır.

Her materyale uygulanamayışı ise bu adsorbent türünün başlıca dezavantajıdır.

Yapay Adsorbentler: Aktif karbon, silika jel gibi maddeler yapay adsorbentlere örnek olarak sayılabilir. Yapay adsorbentler, fabrikalarda üretilen maddelerdir. İstenilen özelliklerde üretilebilmeleri bu adsorbentlere avantaj sağlamaktadır. Ancak, yapay adsorbentlerin üretimi zor olup, maliyeti yüksektir. Toksik veya sağlığa zararlı etkileri olabilmektedir.

1.1.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı, adsorbanın yüzey alanının adsorpsiyon kapasitesi üzerine doğrudan etkili olduğu söylenebilir. Ayrıca 1. derece ve üzeri tepkimelerde heterojen sistemler için yüzey alanı, tepkime hızını etkilemektedir. Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği verilerinin pseudo 2. derece Langmuir denklemine uyduğu gözlenmiş olup, yüzey alanının, adsorpsiyon hızına etkisi açıktır.

Adsorbanın gözenek büyüklüğü; adsorpsiyondaki temel mantığın adsorbatı üzerine almak olduğu belirtilmiştir. Burada da adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir. (Kayacan, 2007)

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Bir molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve adsorbat yüzeyine tutunması gerekir. İyi çözünebilir bileşikler, çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilir bileşikler zor adsorplanabilirken, kimi iyi çözünen bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalar vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda pek bir ilerleme kaydedilememiştir. (Özdemir, 2005; Zor, 2011)

Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilerden ayırmak zorlaşacaktır. Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir. (Kayacan, 2007)

Adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa, adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçüldükçe reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması, adsorpsiyonun artması anlamına gelir. (Zor, 2011; Kayacan, 2007)

Eğer adsorban yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözüldüğü ortamdan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

Parçacık yüzeyi üzerinde, adsorbatın tutunduğu fonksiyonel gruplar, ortamın pH değerine göre farklılık gösterir. H^+ ve OH^- iyonlarının adsorplanma özelliği, bu iyonların, adsorban yüzeyine tutunmakta adsorbat ile yarışmasına neden olmaktadır. Ortamda fazla bulunan H^+ ve OH^- iyonlarının adsorban yüzeyine kaplanması, adsorbat moleküllerine daha az yer kalması anlamına gelir. Bu nedenle pH değerinin nötrden uzaklaşması, adsorpsiyon hızını, azalma yönünde etkileyecektir. (Kayacan, 2007) Hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'nın kısmen iyonizasyonu sonucu organik asitlerin adsorpsiyonu için düşük pH değerleri daha uygun iken; organik bazların adsorpsiyonu için ise yüksek pH daha uygundur (Zor, 2011).

Adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir; bu durumda, sıcaklığın azaltılmasıyla beraber adsorpsiyon derecesi artar. Adsorpsiyon endotermik ise, aynı durum, sıcaklığın artması halinde söz konusudur. (Sarıkaya, 2000)

Çözelti içinde başka çözünenlerin bulunması durumunda, bir adsorbat, çözeltide saf halde bulunduğundan daha az adsorbe olacaktır. Bunun nedeni, diğer maddelerin adsorpsiyonu ile rekabet halinde olmasıdır.

Yüzey reaksiyonları ve bunlarla ilgili kuvvetlerin etkileri, yüzey geriliminin azaltılması ile beraber azalacaktır. Yüzey geriliminin azaltılması, yüzeyin

genişlemesine benzer bir etki yapacaktır. Bu durum, adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesine imkan tanır.

Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik olması da adsorpsiyonu etkiler. Hidrofilik bir madde, Hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler. (Kayacan, 2007)

1.1.4. Adsorpsiyon prosesinin kullanım alanları

Adsorpsiyon prosesi, sulardan istenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Arıtma tesislerinde girişim meydana getiren, arıtılmadan çıkabilen insektisid, bakterisid gibi pestisidlerin uzaklaştırılmasında, fenol ve benzeri toksik maddelerin, deterjan kalıntılarının, endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddeler ile nitro, kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin sudan uzaklaştırılmasında, renk gideriminde, toplam organik karbon (TOC) ile klor ihtiyacının azaltılmasında kullanılır. (Karaoğlu ve diğerleri, 2013)

Adsorpsiyon prosesi esnasında, çözeltideki kirletici madde büyük ölçüde adsorbentın gözeneklerinin yüzeylerinin oluşturduğu alana, kısmen de parçacığın dış yüzeyine adsorbe olarak çözeltiden uzaklaştırılır. Kirleticinin adsorbente geçişi, adsorplanan kirleticinin konsantrasyonu, çözelti konsantrasyonu ile dengeye gelen kadar sürer.

Adsorbentın gözeneklerine kirleticinin transfer hızı, adsorpsiyon kinetiği ile açıklanır. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonunun üç aşamadan meydana geldiği gösterilmiştir:

- Film difüzyonu: Çözünen moleküllerin, adsorban parçacıklarının içine girerek yüzey filmi oluşturması
- Gözenek difüzyonu: Çözünen moleküllerin, adsorbanın gözeneklerinden merkeze doğru göçü.
- Çözünen Moleküllerin Adsorban Yüzeyine Yapışması: Çözünen molekülün, adsorbanın gözenek yüzeyine bağlandığında tutunmasıdır. (Zor, 2011)

Adsorpsiyon hızı ile adsorplanan madde miktarı birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Bu parametrelerden başlıcaları; adsorbent ile adsorbatın karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü ile molekül boyutu, sıcaklık, pH ve karıştırma hızıdır. (Hamutoğlu v.d., 2012; Volesky, 2003)

Adsorpsiyon hızı hem film difüzyonu hem de gözenek difüzyonun ile, karıştırma hızına bağlı olarak, kontrol edilir. Karıştırma hızı yeterince yüksek olduğunda artan film difüzyon hızı nedeniyle, gözenek difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Tersine durumda; adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacağından, film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Tanecik boyutu, adsorpsiyon hızı üzerine doğrudan etkilidir. Tanecik boyutu düştükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır. (Hamutoğlu v.d., 2012; Benefield, 1982) Tanecik boyutu ve yüzey alanı, aktif karbonun adsorbent olarak önemli özellikleridir ve bu nedenle adsorban olarak toz aktif karbonun kullanıldığı sistemlerde adsorpsiyon hızı daha yüksektir. (Uğurlu ve diğerleri, 2008)

Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için, adsorbat moleküllerinin adsorbentin porlarına girmesi gerekmektedir. Moleküllerin adsorban porlarına girebilecek kadar büyük olması durumunda adsorpsiyon güçlü olur. Öte yandan, çoğu atık sular, oldukça geniş bir aralıkta değişen molekül boyutlarına sahip bileşikler içermekte olup; geniş moleküllerin porların girişini tıkanmasıyla küçük moleküllerin geçişi engellenebilmektedir. Buna karşın, küçük moleküllerin mobilitelerinin daha yüksek olması nedeniyle büyük moleküllerden daha hızlı difüze olması ile beraber, porların ve moleküllerin düzensiz olan şekilleri böyle bir gözenek tıkanmasını önleyici etkenlerdir. (Zor, 2011)

pH, hidrojen iyonlarının güçlü adsorpsiyonu nedeniyle adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Bu nedenle organik asitler için düşük, organik bazlar için ise yüksek pH değerleri adsorpsiyon için daha uygundur. (Zor, 2011; Hamutoğlu v.d., 2012; Weber, 1972)

Sıcaklık hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorplanan madde miktarını etkilemektedir. Sıcaklıktaki artış adsorpsiyon hızını artırır. Sıcaklıktaki düşüş ise adsorpsiyon hızını düşürür. Buna karşın adsorpsiyon miktarı ise, adsorpsiyonun

egzotermik olmasından dolayı, sıcaklıkla ters orantılıdır; adsorpsiyon miktarı artan sıcaklıkla azalırken, azalan sıcaklıkta artar. (Zor, 2011) Ancak; adsorpsiyonun endotermik olduğu durumlar da söz konusudur (Atkins, 1998; Sarıkaya, 2000).

Bunlardan başka, adsorpsiyonu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bu etkenler, adsorpsiyonun mekanizmasını ve verimini etkilemektedir. Bu nedenle prosesin yürütüleceği tesisin optimizasyonu açısından, adsorpsiyon oldukça karmaşık bir prosestir (Zor, 2011).

Sulu çözeltilerde, çeşitli adsorbentlerin birçok adsorpsiyon mekanizmaları bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları aşağıda sıralanmıştır:

- İyon Değişimi: Adsorbant ile zıt yüke sahip adsorbat iyonlarının, benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesidir.
- İyon Çiftleşmesi: Adsorbent yüzeyinde, zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş olan zıt yüklü merkezlere, diğer çözünmüş iyonların adsorbe olmasıdır.
- Hidrojen Bağı: Adsorbent ile adsorbatın, aralarında hidrojen oluşması ile meydana gelen adsorpsiyon.
- π bağı elektronlarının polarizasyonu: Elektronca zengin bir aromatik çekirdeği olan adsorban ile kuvvetli pozitif merkezler içeren bir adsorbat arasında, π elektronlarının polarize olması ile bu mekanizmaya dayalı adsorpsiyon mümkün olmaktadır.
- Dispersiyon kuvvetleri ile adsorpsiyon: Bu adsorpsiyon mekanizması, diğer adsorpsiyon mekanizmalarına yardımcı bir mekanizma olarak da çalışmakta olup, adsorbent ile adsorbat arasında London-Van der Waals dispersiyon kuvvetlerinin etkisiyle oluşmaktadır. Bu adsorpsiyon tipi, genellikle, artan adsorban molar kütlesi ile beraber artış göstermektedir.
- Hidrofobik bağlanma: Sulu ortamdan kaçma eğiliminde olan adsorbat moleküllerinin hidrofobik grupları katı adsorban yüzeyine bağlanmak için yeterli boyutta olduğunda bu mekanizma etkili olabilmektedir. (Uğurlu, 2002; Hazırbulan, 2006)

1.1.5. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerine göre üç çeşit adsorpsiyon tanımlanabilir:

- Fiziksel adsorpsiyon,
- Kimyasal adsorpsiyon,
- Değişim (exchange) adsorpsiyonu.

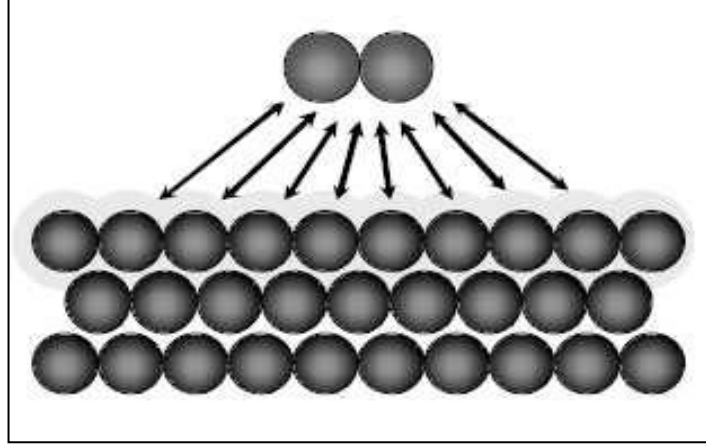
Adsorpsiyon prosesinde, genellikle birden fazla adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Bu nedenle, üç çeşit adsorpsiyon tanımlamakla beraber, adsorpsiyon işlemini bunlardan yalnızca biri ile açıklamak zordur.

1.1.5.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşir. Bu durumda adsorbat, adsorban yüzeyi üzerine bağlı olmayıp, hareketli durumdadır. Adsorban yüzeyine bağlanmadan gevşek bir tabaka halinde biriken adsorbatın, yüzeyden ayrılması (desorpsiyon) mümkün olup; bu tip adsorpsiyon termodinamik olarak tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon derecesi ise sıcaklık yükseldikçe azalmaktadır.

Adsorbat iyonlarının adsorban yüzeyi üzerinde bağlı olmayıp hareketli olması; fiziksel adsorpsiyonun bu özelliğinden faydalanılarak katı adsorbanların yüzey alanının ölçülmesine imkan sağlamaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon; tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir, aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu tip adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı düşüktür. Endüstride, özellikle düşük derişim aralıklarında gerekli olan ayırma işlemlerinde, işlemlerin temelini oluşturur. Fiziksel adsorpsiyonun temsili gösterimi Şekil 1.2'de görülmektedir.

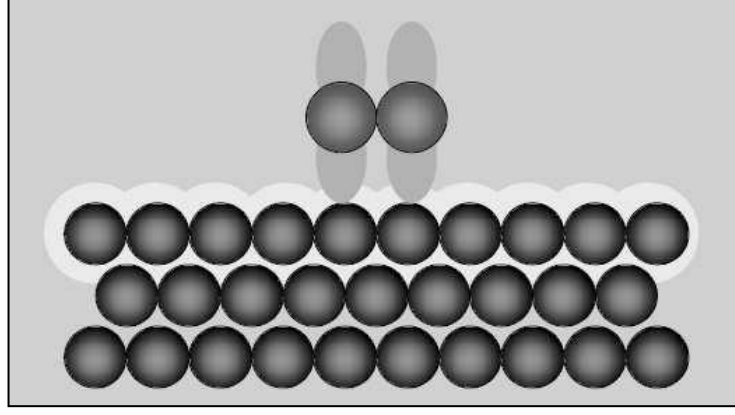


Şekil 1.2. Moleküllerin katı yüzey üzerine fiziksel adsorpsiyonunun temsili gösterimi (zayıf, uzun sıralı bağlanma – Van der Waals etkileşimleri)

1.1.5.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında kimyasal bağa yakın bir bağ ile tutunma söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak, kimyasal adsorpsiyon sadece bir tabakalı olabilir (Atalay, 2010; Atkins, 1998). Kimyasal bağların dayanıklılıkları farklı olmakla birlikte, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlardan kuvvetlidir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon, tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon; aktivasyon enerjisi gerektirir, endotermik veya egzotermik olabilir ve bu özelliklerine bağlı olarak, sıcaklık artışı ile beraber artış veya azalma göetebilir. (Kayacan, 2007) Çok yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyonun da kimyasal adsorpsiyona dönüşmesi söz konusu olabilmektedir (Berkem, 1993).

Genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim sonucu meydana gelen kimyasal adsorpsiyon, "aktif adsorpsiyon" olarak da tanımlanır. Kimyasal adsorpsiyonun temsili gösterimi Şekil 1.3'te görülmektedir. (Kayacan, 2007)



Şekil 1.3. Moleküllerin katı yüzey üzerine kimyasal adsorpsiyonunun temsili gösterimi (güçlü, kısa sıralı bağlanma – Kimyasal bağlar)

1.1.5.3. Değişim (exchange) adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerine dayanmaktadır. İyon değişimi, bu tip adsorpsiyon dahilindedir. Biribiri ile zıt yüklü olan adsorban yüzeyi ile adsorbat arasındaki çekim kuvveti söz konusu olduğundan elektrik yükünün yüksek olması ve iyon çapının düşük olması, adsorpsiyonu olumlu etkilemektedir. Aynı zamanda, elektriksel çekim kuvvetleri difüzyon sırasında meydana gelen engelleri azaltarak verimliliği artırır. (Kayacan, 2007)

1.1.6. Adsorpsiyon izotermi

Adsorban yüzeyinde biriken ve çözücüde kalan madde konsantrasyonları arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon olayı devam etmektedir. Adsorpsiyon dengesi; çözücüde kalan madde miktarı ile adsorban tarafından tutulan madde miktarı arasındaki ilişkiyi ifade eden adsorpsiyon izotermi ile incelenir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorban ile adsorbatın etkileşimini açıklar. Adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı açısından oldukça önemli olan adsorpsiyon izotermi, adsorbanın optimizasyonu için de gereklidir.

Gazların adsorpsiyonunda konsantrasyon, genellikle mol oranı veya kısmi basınç olarak ifade edilirken, çözeltiler için kütle birimleri (mgL^{-1} , molL^{-1} , ppm, v.s.) tercih edilir. Adsorpsiyon izotermi, yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorplanan madde miktarı, genellikle adsorban konsantrasyonunun fonksiyonudur. Sabit sıcaklıkta, belirli miktarlardaki adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilisinin denge durumu izlenerek adsorpsiyon izotermi elde edilir. Bununla beraber, sabit konsantrasyon ve değişken sıcaklıkta elde edilen veriler kullanılarak yapılan izoterm hesapları da mevcuttur. (Kayacan, 2007)

Atıksular için adsorpsiyon verilerinin incelenmesinde Langmuir, Freundlich ve BET izotermilerinin tamamı kullanılmakta ise de, karışık veya seyreltik çözeltilerde genelde Freundlich denkleminin uygulanabilirliği Langmuir ve BET denklemlerine göre daha fazladır. Dolayısıyla, Çevre Mühendisliği uygulamalarında Freundlich denkleminin daha geniş bir uygulama alanına sahiptir. (Benefield v.d., 1982).

1.1.6.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi; üç temel kabule dayanmaktadır. Bunlar:

- Adsorban yüzeyi ancak tek tabakalı olarak kaplanabilir.
- Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşit boyutta olup, en fazla bir adsorbat molekülünün yerleşimi için uygundur.
- Bir molekülün bir gözeneğe bağlanması, diğer moleküller tarafından etkilenmez; adsorbe olan bir molekül diğerlerini etkilemez. Tüm adsorpsiyon alanlarından, adsorbat iyonlarına karşı uygulanan çekim kuvvetleri eşittir. (Kayacan, 2007)

Bu kabuller, gazların adsorpsiyonu konusunda, bir başka şekilde de şöyle ifade edilir:

- Adsorbat, monomolekülerdir.
- Adsorpsiyon olayında denge, dinamik bir dengedir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorbatın basıncı ve adsorbanın açık yüzeyi ile orantılıdır.
- Adsorplanmış olan moleküller, ayrışmamıştır. (Berkem v.d., 1993)

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonu ile beraber lineer olarak artış göstermektedir. Doyma noktasında adsorplanmış madde miktarı sabit olup, yüzey tek tabaka ile kaplanmıştır. Langmuir izotermi matematiksel olarak,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, b ve q_{max} ise Langmuir sabitleridir. b , adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin birbirine yakınlığıyla ilgilidir. Artan adsorpsiyon kuvveti ve azalan sıcaklık, b 'nin değeri artırır. Gazların adsorpsiyonunda basınç artırıldığında b 'nin değeri artar. q_{max} adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini ifade eder. Denklemdaki C_e/q_e değerlerine karşılık C_e grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi $1/q_{max}$ ve kayma miktarı $1/(b \cdot q_{max})$ bulunur. Bulunan bu izoterm sabitleri, adsorpsiyonun doğasının daha iyi anlaşılabilmesi için yardımcı olur. (Kayacan, 2007; Berkem v.d., 1993)

1.1.6.2. Freundlich izotermi

Freundlich eşitliği gazlar için de kullanılmakla beraber, genellikle sıvı çözeltiler için kullanılır. Antibiyotik, steroid ve hormonların adsorpsiyonları, ters faz ve hidrofobik etkileşim türü adsorpsiyonlarda bu izoterm uygundur. (Kayacan, 2007)

Temel olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak oluşturulmuş olan Freundlich izotermi; düşük konsantrasyonlar için Henry kanunu uygulanmaması ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbent değeri elde edilememesi ile Langmuir izoterminden ayrılır. (Şahan, 2007)

Freundlich izotermi ile daha kuvvetli bağlanma bölgelerinin daha önce dolduğu ve bağlanmaların artması ile bağlanma kuvvetinin düştüğü varsayılarak heterojen yüzeydeki adsorpsiyon tanımlanır (Özercan, 2010):

$$C_B = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

Burada C_B adsorbanın birim miktarı üzerine adsorplanan madde miktarını (gL^{-1}), C_e denge durumunda çözeltide kalan adsorplanmamış madde konsantrasyonunu (gL^{-1})

ifade eder. K_F ve n Freundlich sabitleridir. K_F sıcaklık, adsorban ve adsorbata bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösterir; n ise adsorpsiyonun şiddetini ifade eder. Bu izotermde yüzeyin tamamaen doyurulması düşünülmez. (Özercan, 2010; Kayacan, 2007)

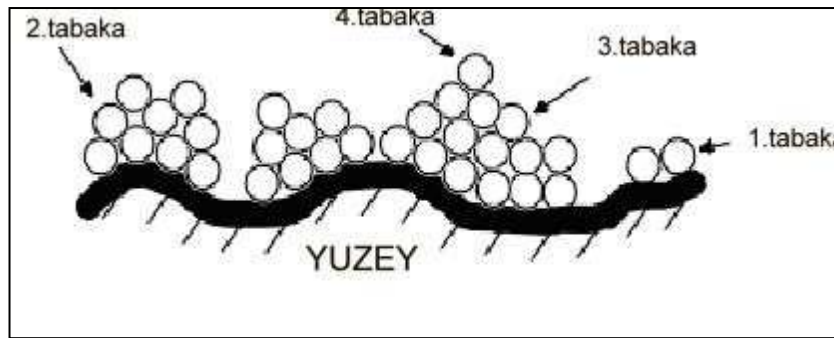
Her iki tarafın logaritmasını alarak eşitliği lineerleştirirsek;

$$\log C_B = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

elde ederiz. Böylece deneysel olarak elde edilen C_B ve C_U verilerinden yola çıkılarak oluşturulan $\log C_B$ 'ye karşı $\log C_U$ grafiğinden, n ve K_F değerleri elde edilir. (Özercan, 2010; Kayacan, 2007, Şahan, 2007)

1.1.6.3. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi

Bu izotermde, moleküllerin üniform olan adsorban yüzeyine birden fazla tabaka halinde tutunması model alınmıştır. Bu modele göre, bir alandaki adsorpsiyonun komşu alana etki etmediği varsayılmıştır; adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu ve diğer tabakaların, adsorbatın yoğunlaşma enerjisi ile oluştuğu kabul edilmiştir. BET izotermi, Şekil 1.4' te temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. BET izotermi'nin temsili gösterimi

BET izotermi'nin matematiksel ifadesi Denklem 1.8. 'de gösterilmiştir:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot B \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left(1 + \frac{(B-1)C_e}{C_s} \right)} \quad (1.7)$$

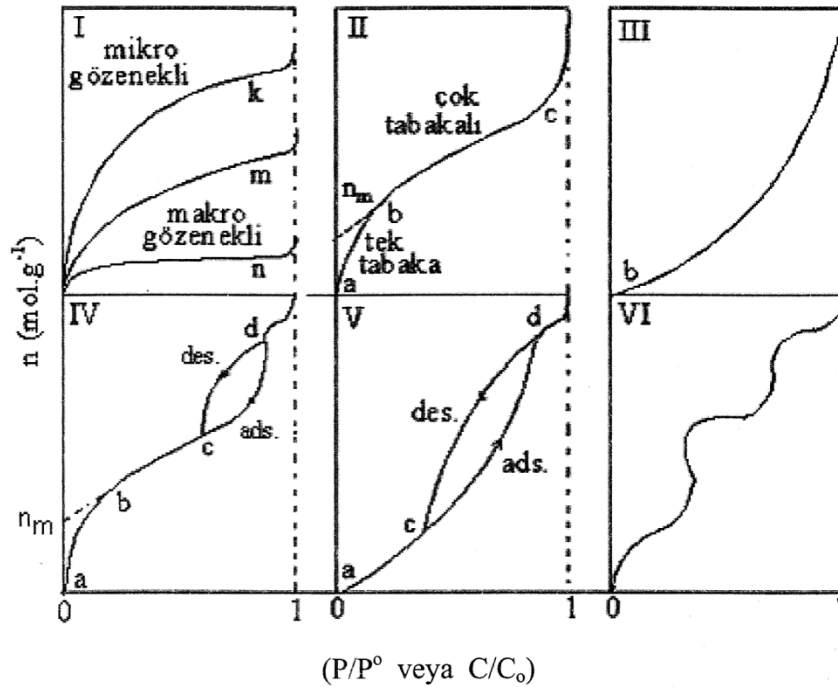
Burada Q_0 birim adsorban yüzeyinde tam bir tabaka oluşturmak için gereken adsorbat miktarını, C_e , çözeltilde kalan adsorplanmamış madde derişimini, C_s adsorbatın doygunluk derişimini göstermektedir. B ise çözelti ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşimini gösteren bir sabittir. (Kayacan, 2007)

1.1.6.5. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermler

- Temkin: Adsorpsiyon ısısının, logaritmik değil, lineer olarak düşüş gösterdiği sistemler için uygun bir izotermdir.
- Dubinin-Radushkevich: Adsorpsiyonun karakteristik eğrisi, adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğunda uygun olan bir izotermdir.
- Toth: Heterojen sistemler için uygun olan bir izotermdir.
- Sips: Bir molekülün iki aktif yeri kapladığı durumda uygun olan bir izotermdir.

1.1.6.6. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermleri

Deneysel olarak belirlenen 6 tip adsorpsiyon izotermini Şekil 1.5. 'te gösterilmiştir (Atalay, 2010, S.114).



Şekil 1.5. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermlerinin karakteristik tipleri

- 1. Tip izoterm, monomoleküler kimyasal adsorpsiyon için gözlenmektedir. Mikrogözenekli katı adsorbentlerde izoterm k eğrisine, makrogözenekli katılarda ise n eğriline yakındır (Sarıkaya, 2000).
- 2. Tip izoterm; adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olup, kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izoterm tipini ifade eder (Sarıkaya, s.639). Bu tip izotermelerde b noktasına kadar monomoleküler adsorpsiyon, b ile c arasında ise çok tabakalı adsorpsiyon söz konusu olup; b noktasındaki eğimden tek tabaka kapasitesi (n_m) yaklaşık olarak belirlenebilir (Sarıkaya, 2000; Atalay, 2010).
- 3. Tip izoterm; adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olan katılarda gözlenmekte olup (Atalay), adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından küçük ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu izoterm tipini ifade eder (Sarıkaya). Bu tip izotermelerden tek tabaka kapasitesi bulunamaz (Sarıkaya, 2000; Atalay, 2010).
- 4. Tip izoterm, genellikle mikrogözenekli katılar üzerindeki adsorpsiyonlarda gözlenmektedir (Atalay). 1. tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olup, kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye uymaktadır (Sarıkaya). a ile b noktaları arasında tek tabakalı adsorpsiyon, b ile c noktaları arasında çok tabakalı adsorpsiyon ve cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır (Atalay, Sarıkaya). b - c noktaları arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesi olayına "adsorpsiyon histerezisi" denmektedir ve bu durum, dar ağızlılardan dolan gözeneklerin geniş ağızlılardan boşalmasıyla açıklanabilir (Sarıkaya, 2000; Atalay, 2010).
- 5. Tip izoterm; 1. tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermine uymaktadır (Sarıkaya) ve adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılarda gözlenmektedir (Atalay, Sarıkaya). Bu tip izotermde ac parçası boyunca adsorban yüzeyi tek veya çok tabakalı olarak kaplanıp, cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır (Sarıkaya, 2000; Atalay, 2010).
- 6. Tip izoterm, çok nadir olarak gözlenmektedir (Atalay, Sarıkaya). Mikrogözeneklerin yanısıra farklı boyutlarda mezogözenek içeren katılar üzerindeki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (Sarıkaya, 2000).

1.2. Atık Sular

Atık sular; kirlenmiş veya özellikleri tamamen ya da kısmen değişmiş olan sulardır. Maden ocakları, cevher hazırlama işletmeleri, yapılaşmış şehirlerde yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi ile atık su oluşur. Atık sular, genel olarak; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucu oluşur.

Evsel atık sularda bulunan organik nitelikte kirleticilerin, aşırı miktarda deşarj edilmediği takdirde, alıcı sularda mikroorganizmalar tarafından zararsız inorganik bileşiklere dönüştürülme imkanı bulunmaktadır. Ancak, endüstriyel atıklarda bulunan bazı kirleticilerin; alıcı su ortamlarında birikmesi, canlı dokularında yoğunlaşması ve toksik etkiler göstererek ekolojik dengenin bozulmasına daha çok rastlanmaktadır. Ekolojik dengelerde endüstriyel atık suların sebep olduğu bozulma, çoğu zaman geri dönüşü olmayan niteliktedir (Akın, 2006).

1.2.1. Atık suların özellikleri

Atık suların özellikleri; fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler olarak üç ana başlıkta gruplandırılabilir (Zor, 2011).

1.2.1.1. Fiziksel özellikler

Renk ve bulanıklık; aynı amanda diğer kirleticilerin varlığının göstergelerinden biri olup, suya ışık geçişini ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler (Zor, 2011). Renkli atık suların alıcı ortama doğrudan deşarj edilmesi ile ışık geçirgenliği azalmakta ve fotosentetik aktiviteler olumsuz etkilenmekte; böylece ortamdaki çözülmüş oksijen miktarının zamanla azalmasına sebep olunmaktadır (Dinçer, 2014).

Koku ve tat; diğer kirletici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının bir göstergesi olup, aynı zamanda suyun estetik değerini etkiler.

Sıcaklık; suyun viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi özelliklerini, gazların sudaki çözünürlüğünü ve biyolojik faaliyetleri etkiler.

Toplam katılar, çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin bir göstergesidir. (Zor, 2011)

1.2.1.2. Kimyasal özellikler

Yağ ve gres; suyun havalanmasını ve buna bağlı olarak oksijen miktarını etkiler. Kuşlar ve balıklar üzerinde etkilidir. Aynı zamanda tadı ve estetik değeri etkiler.

Deterjan ve pestisitler; Köpük oluşturur, havalanmayı etkiler, oksijen ihtiyacına neden olur. Bunlar aynı zamanda toksik etkilidir.

pH; karbonat dengesini değiştirir, su yaşamını etkiler.

İletkenlik; çözünmüş maddelerin bir göstergesidir.

Tuzluluk; yoğunluk, osmatik basınç ve oksijen miktarına etki eder. Balık türleri ve yumurtlama üzerinde etkilidir. Suyun iletkenliğini ve tadını değiştirir.

Azot, fosfor, ağır metaller, radyoaktif maddeler; su yaşamı üzerinde etkilidir. Serbest amonyak ve nitrit toksik etkilidir; nitrat, insan sağlığına etki eder.

1.2.1.3. Biyolojik özellikler

Patojenik bakteri ve virüsler; insan sağlığına zararlı olabilirler. Atık suda, atık su arıtımında etken bakteri ve protozoalar da yer alabilir. (Weber, 1972; Metcallf ve Eddy, 1991; Özbelge, 1992; Haktanır ve Arcak, 1998; Zor, 2011).

1.2.2. Atık su kalite kriterleri ve standartları

Kalite kriterleri ve standartlar farklı kavramlardır. Suyun kalitesi, suyun kullanım amacına uygun olup olmadığını; standartları ise, kullanılıp çevreye bırakıldıktan sonra, suyun özelliklerini belirler. Büyük nüfuslu yerleşim bölgeleri ve endüstriyel bölgelerden deşarj edilecek suların, çevreye bırakılmadan önce arıtım tesislerinden geçmesi gerekmektedir. Atık suyun karışacağı temiz suyun kullanım amacı da standartlar açısından önemlidir. Suyun kullanım amacına göre, gerekli parametreler ile bu parametrelerin alt ve üst limitleri belirlenerek ilgili kalite kriterleri oluşturulur. (Akın, 2006, Zor, 2011)

1.2.3. Atık suların arıtım yöntemleri

Arıtmadan kasıt, suyun temizlenmesidir. Suların kullanım sonrasında bazı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini kaybederek atık su haline dönüşmesi sözkonusudur. Atık su arıtımı; atıksuyun bu sayılan özelliklerini tamamen veya kısmen geri kazandırmaya yönelik olarak, alıcı ortamın ise fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik dengelerinin değişmemesi için uygulanan işlemlerdir. Atık su arıtımı; fiziksel arıtım, kimyasal arıtım ve biyolojik arıtım olmak üzere genel olarak üç gruba incelenebilir. (Hazırbulan, 2006)

1.2.3.1. Fiziksel Arıtım Yöntemleri

Atık suyun içerdiği askıda koloidal parçacıklar ve diğer katım maddeleri sudan ayırarak sonraki işlemlere hazırlamak için fiziksel arıtım yöntemleri kullanılır. Bu yöntemlerin başlıcaları, aşağıda açıklanmıştır.

- **Izgara ve Elekler:** Atık su yüzeyindeki katı maddelerden cihazların etkilenmesini engellemek için, arıtma tesisine girişte yer alan başlangıç işlemidir. Eleklerde tutulan parçalar öğütülerek atık suya tekrar karıştırılabileceği gibi, gömülebilir veya yakılabilir.
- **Dengeleme Havuzları:** Atık suyun bileşiminin ve kirliliğinin dengelenmesi ile atık su debisinin düzenli olması için dengeleme havuzları kullanılır. Suyun bileşiminin homojen tutulması ve askıda bulunan katı maddelerin çökmesinin engellenmesi için, dengeleme havuzlarında, karıştırma işlemi uygulanır. Ayrıca, karıştırma ve havalandırma işlemleri sayesinde indirgenmiş bileşiklerin oksidasyonu yolu ile, biyolojik oksijen ihtiyacının azaltılması sağlanır.
- **Çöktürme Havuzları:** Katı partiküllerin, gravitasyon etkisi ile, havuzun altında toplanarak ayrılmasına dayanır. Tesise giren sulardaki organik ve inorganik katıların birincil çökeltme tanklarında ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesinde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan topaklanmış maddelerin

ayrılmasında, biyolojik işlemler sonucu oluşan biyokütlenin ikincil tanklarda ayrılmasında çöktürme havuzları kullanılır.

- Fotasyon (yüzdürme): Sıvı ortama verilen gaz kabarcıklarının yüzdürülecek taneciklere tutunup bu tanecikleri yukarı taşıması esasına dayanarak, suda bulunan katı maddelerin su yüzeyine taşınması işlemidir. Genellikle hava kabarcıkları kullanılır. Sudan daha hafif olan yağ damlacıklarının yüzeye taşınmasıyla, su yüzeyinde köpükler halinde toplanmış olan katılar ve yağ damlacıkları yüzeyden uzaklaştırılarak da bu yöntem uygulanabilir.
- Yağ ayırma: Madencilik, metalürji, rafineri gibi endüstriyel kaynaklardan gelen atık suların içerdiği yağlar gibi değişik nedenlerle çevreye sızan yağların kanalizasyona sızması da söz konusu olabilmektedir. Yağların ayrılması için, suyun özelliklerine bağlı olarak, değişik kimyasal ve fiziksel ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. (Özbelge, 1992; Çalık, 1998)

1.2.3.2. Kimyasal Arıtım Yöntemleri

Kimyasal arıtma; atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısının değiştirilerek zararsız veya daha az zararlı maddeler oluşturulmasına dayanır. Kimyasal arıtım yöntemlerinin başlıcaları, aşağıda açıklanmıştır:

- pH ve Nötralizasyon: Endüstriyel atık suların, kullanıldığı prosese göre, asidik veya bazik karakter göstermesi söz konusudur; dolayısıyla bu atık sulara nötralizasyon işlemi uygulanması gerekmektedir. Biyolojik arıtım ünitelerinde optimum pH değeri 6.5 ila 8.5 arasındadır.
- Pıhtılaştırma ve Topaklaştırma: Bu işlem, parçacık boyutu 10^{-7} ile 10^{-9} cm olup, alıılmış çökeltme teknikleri ile çökelmeyen ve bulanıklığa neden olan koloidal veya askıda katı maddelerin uzaklaştırılması amacına yöneliktir. Bu işlemde en yaygın olarak kullanılan En yaygın olarak kullanılan pıhtılaştırma ajanları, alüminyum sülfat ve demir tuzlarıdır.
- Yumaklaştırma: Bu yöntem; parçacıkların, hızlı karıştırma ile yüzey yükleri ve dolayısıyla aralarındaki itici güç düşürülerek bir araya getirilmesi, bunun

sonucunda büyük tanecikler oluşturmasına dayanır. İşlem, yumaklaştırma tanklarında gerçekleştirilir ve maddenin çökeltme tanklarında çökmeye hazır hale getirilmesi sağlanır.

- Kimyasal öktürme: Bu yöntem, atık suyun kimyasal dengelerinin bozularak yeni bir denge oluşturulmasına dayanmaktadır. Kimyasal çöktürmenin en yaygın endüstriyel uygulaması, ağır metallerin giderilmesine yöneliktir. Bu yöntemle, kimyasal dengeler değiştirilerek, çözünmüş bileşikler halinde atık suda bulunan ağır metaller en az çözünür hale getirilir. Kimyasal öktürmede sönmüş kireç (Ca(OH)_2 , CaO , $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$), soda (Na_2CO_3) ve kostik soda (NaOH) yaygın olarak kullanılan kimyasallardır.
- Dezenfeksiyon: Suda bulunan patojen mikroorganizmaların öldürülmesi işlemdir. Bunun için; oksidanlar, ağır metal katyonları, organik bileşikler ile pH, ısı, UV gibi etkenler kullanılmaktadır. (Zor, 2011; Atımtay ve Yetiş, 1992)
- Diğer yöntemler: Adsorpsiyon, iyon değişimi, ekstraksiyon, diyaliz, ters ozmoz, yükseltgeme, indirgeme gibi fizikokimyasal yöntemler; sulara uygulan diğer ileri arıtma yöntemleri olarak sayılabilir (Akın, 2006; Zor, 2011).

1.3.3.3. Biyolojik Arıtım Yöntemleri

Biyolojik arıtım; atıksu bünyesindeki organik ve inorganik kirleticilerin, bunları besin ve enerji kaynağı olarak kullanılan mikroorganizmalar tarafından giderilmesine dayanır. Sistemde oksijen bulunup bulunmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere iki çeşit biyolojik arıtım yönteminden söz edilebilir. (Akın, 2006; Zor, 2011)

1.3. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'den yüksek olan metaller olarak tanımlanır. Ağır metaller, kendi içlerinde; toksik metaller, değerli metaller ve radyonüklit metaller olarak 3'e ayrılır. Şehir şebekeleri ile çeşitli endüstrilerden gelen atık suların içinde bulunan bu metaller, su ve toprak kirliliğinin başlıca nedenlerini oluşturmaktadır. Toksik özelliklerine karşın ağır metaller, teknoloji açısından önemli olduklarından dolayı endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır. Madencilik, metal endüstrisi ve sanayi kuruluşları, ağır metal kirliliği içeren atık suların başlıca kaynaklarıdır (Volesky 1990, Ting ve Lawson 1991).

Metaller, canlıların yaşamlarında önemli rollere sahiptir ve gıda, içme suyu ve hava yolu ile insan vücuduna alınmaktadır. İnsan vücudu, bunların bir kısmına, metabolizmanın sürdürülebilmesi için, ihtiyaç duymaktadır. Bazı ağır metaller (örneğin sodyum, potasyum, kalsiyum, demir, bakır, selenyum ve çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Redoks tepkimelerinde kullanılır, elektrostatik etkileşimlerde moleküllerin stabilize edilmesinde, enzimlerin yapısında ve osmotik basıncın düzenlenmesinde etkilidir. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda, kurşun borular nedeniyle kontamine olmuş içme suyunun, emisyon kaynaklarına yakın ortamın hava konsantrasyonunun yüksek olması toksik etkileri nedeniyle, ağır metal zehirlenmesi riski bulunmaktadır. (Muter vd, 2000).

Son 50 yılda, endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun kullanımından dolayı, insanların ağır metallere maruz kalma oranı çok önemli ölçüde artmıştır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve şehir suyundaki kurşun, gıda, kozmetik, saç ve diş bakım ürünlerindeki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar sürekli olarak ağır metallere maruz kalmaktadır. Günümüzdeki sanayileşme, bu durumu kaçınılmaz haller getirmektedir. Ağır metaller bizleri sadece evimizde ve yaşadığımız çevrede tehdit etmekle kalmayıp, bazı iş kollarında çalışan insanlar, ağır metallere maruz kalma konusunda ciddi bir tehdit altındadır. Tıp, ilaç sanayi ve laboratuvar çalışanları ile kuaförlük, boya, metal sanayi, kozmetik, pil üretimi ve fotoğrafçılık sektörlerinde çalışanlar, ağır metal tehdidi altında kalmaktadır (Preetha ve

Viruthagari 2006). Endüstri alanlarında kullanılan ağır metaller Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Endüstri alanında kullanılan ağır metaller (Kahvecioğlu vd., 2004)

Endüstri Alanı	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	-	+	+
Klor-alkoli üretimi	+	+	-	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	-	+
Demir-çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+

Havaya salınan ağır metaller, karaya ulaşarak bitkilere ulaşır, besin zinciri yoluyla da insanlara ulaşır; aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunur. Ağır metaller; endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküller yoluyla hayvan ve insanlar üzerinde etkin olmaktadır. Bitkilerde ağır metaller, kloroplastların yapısını bozarak klorofil pigmentinin sentezini inhibe eder. Ağır metaller bitkilerin hücre duvarları veya hayvanların hücre zarlarından geçerek biyolojik sistemlere girmekte, bitki hücrelerinde vakuollerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir (Volesky 1990).

1932'den itibaren Japonya'da Chisso's kimyasalları tarafından; Civa içeren lağım Minimata sahiline boşaltılmıştır. Civa deniz ürünlerinde birikmiş ve 1952 yılında insanlar üzerinde etkisini göstermiştir. 1950'li yıllarda yaklaşık 500 insan deniz mahsullerinde biriken civa yüzünden hayatını kaybetmiştir (Volesky 1990).

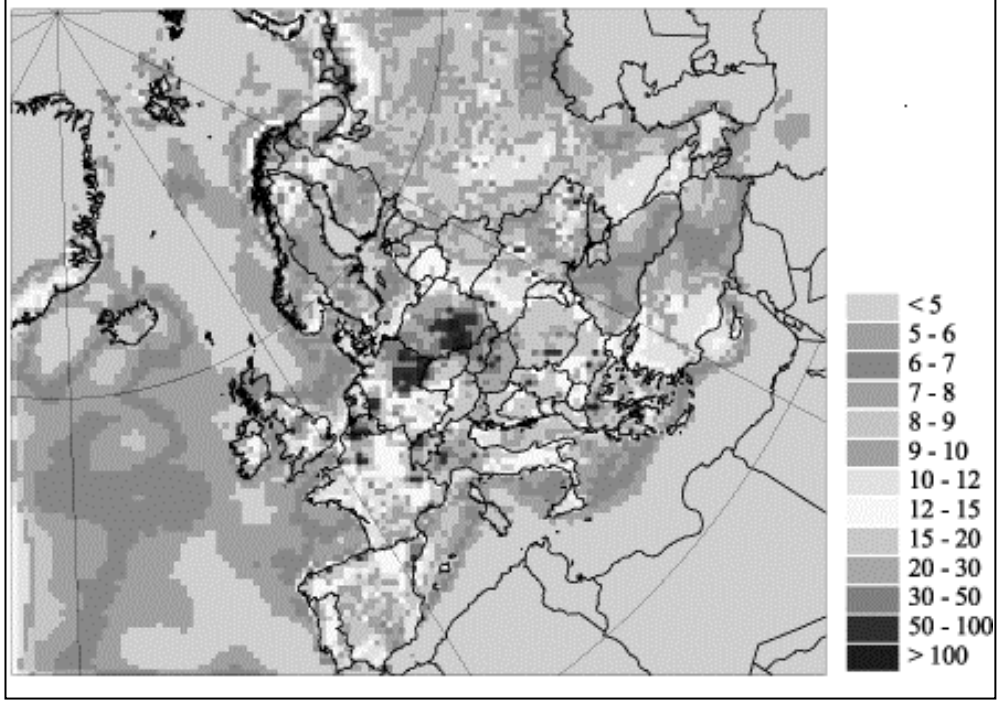
1.3.1 Ağır metaller ve toksik karakterleri

Toksisite, uzun süreler boyunca doğada kalmaktadır. Besin zincirine katılan ağır metaller insanları etkilemektedir. Metaller sadece değerlik ve tür olarak değişebilirler ancak herhangi bir şekilde herhangi bir metotla degrade edilememektedir. Ağır metaller, 1-10 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda düşük toksisite göstermektedir. Civa ve kadmiyum gibi bazı güçlü metal iyonları ise 0.001-0.1 ppm gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilmektedir. (Jianlong ve Can 2006).

1.4. Hg (civa) Kullanılan Sektörler ve Oluşan Atık Sular

Civa, periyodik tablodaki sembolü “Hg” ve atom numarası 80 olan, kimyasal bir elementtir. “Hg” sembolü Latince *hydrargyrum* (sulu/sıvı gümüş) sözcüğünden gelir. İngilizce’de ise “mercury” ve “quicksilver” (akıcı gümüş) olmak üzere 2 farklı karşılığı bulunmaktadır. (www.wikipedia.org/civa)

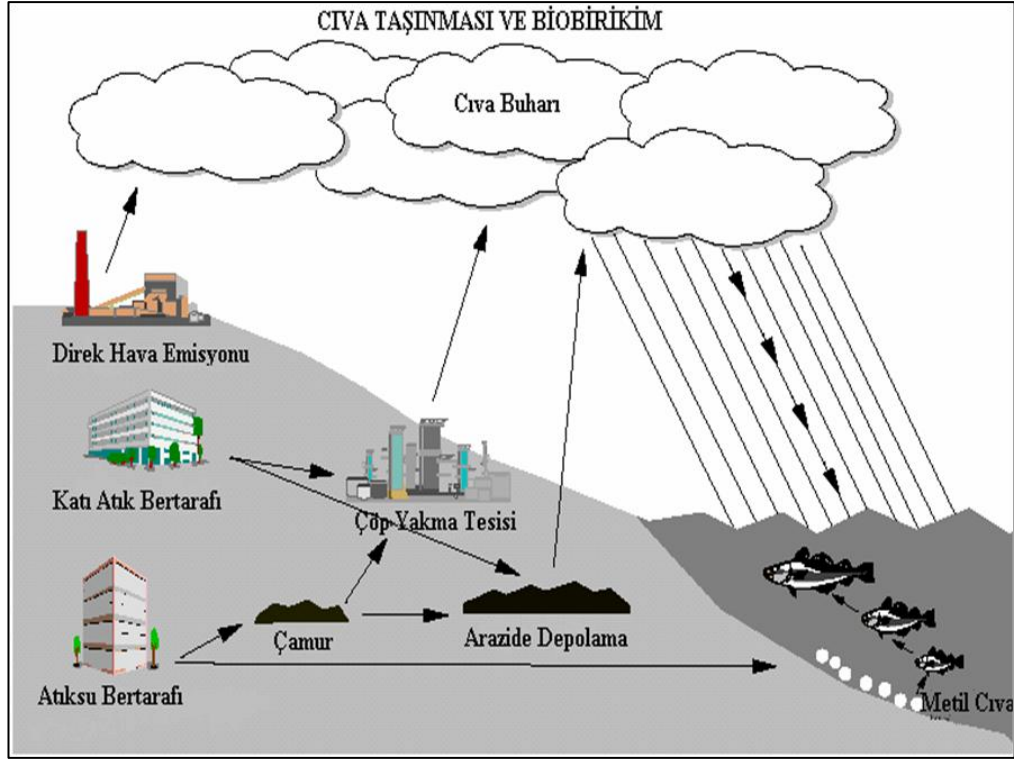
Çok eski çağlardan beri insanlığın bildiği bir metal olan civanın erime noktası -38,89 °C olup, oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. 14.06 g·cm⁻³ yoğunluğu ile bir ağır metal olan civa, bir geçiş elementi olup, periyodik cetvelin 2B grubunda yer almaktadır. Yer kabuğunda ortalama 0.08 ppm oranında bulunan civa, deniz suyunda 3·10⁻⁵ ppm civarında bulunmaktadır. Doğal civa içeriği havada 0.005 – 0.06 ng/m³; bitkilerde ise 0.001 – 0.3 µg/g (genelde < 0.01 µg/g) seviyelerindedir. Şekil 1.6’da atmosferik civa dağılımı gösterilmiştir (Güven v.d., 2009; Habashi v.d., 1997; www.webelements.com/mercury).



Şekil 1.6. Atmosferik Civa Dağılımı[$\text{kg}/\text{km}^2/\text{m}^3$] (Güven v.d., 2009)

Civa, endüstride gerek metalik olarak gerekse organik ve inorganik civa bileşikleri halinde; termometrelerde, bazı metallerin üretim proseslerinde, ilaç sanayiinde, dolgu malzemesi olarak diş tedavilerinde, laboratuvar uygulamalarında, boya ve kağıt sanayilerinde kullanılmaktadır (Güven v.d., 2009).

Gerek elementer, gerekse bileşik formda olarak flora ve fauna için çok zehirli olmasından dolayı günümüzde civa kullanımı azaltılmakta olup, bazı endüstri kollarında kullanımı yasaklanmıştır. Civa, yüksek buhar basıncı nedeni ile oda sıcaklığında bile kısmen buharlaşabilen bir metaldir. Fosil yakıtlar, madencilik sektöründe kırılan civa içerikli kayaçlar, civa üretimi esnasında ve katı atık depo sahalarında meydana gelen sızıntılar, atık pillerin rastgele atılması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular ve evde kullanılan civa içeren aletlerin kırılması sonucunda içerdikleri civanın ortalığa yayılması; havada ve suda civa oranlarının insan kaynaklı olarak yükselmesine neden olmaktadır. (Güven v.d., 2009)



Şekil 1.7. Cıva taşınması ve biobirikimi.

Bir diğer önemli kirlenici kaynak ise metilcivadır. Doğal olarak yerkürede bulunan bir madde olan cıva, volkanik faaliyetler ile buhar halinde dışarıya salınır. Suyu karışan cıvadan, bakteriler ve diğer organizmalar tarafından metilcivaya çevirilmesi ile meydana gelir. Planktonlar, midyeler balıklar ve deniz memelileri ile besin zincirine karışır. Cıva ile ilgili endüstri kollarında, cıva içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile cıva konsantrasyonu yüksek sularda yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen kişilerin bünyelerindeki cıva miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. Deniz canlıların vücudundaki cıva konsantrasyonu 1 ppm'den yüksek ise yenmesi sakıncalıdır. Cıvanın bir canlıdan başka bir canlıya aktarılmasının incelendiği diğer bir çalışmada, 8 ppm cıva püskürtülen tohumlarla beslenen civcivlerin kaslarında yaklaşık 2 kat cıva birikimi saptanırken, cıva ile kontamine olmuş civcivlerle beslenen kır sansarlarında 6 kat cıva birikimi saptanmıştır (Vural, 1993). Cıva ve cıva bileşiklerini içeren endüstriyel atıkların yeterince arıtılmadan akarsu ve denizlere verilmesi sonucunda, bu atıklar; su ürünlerinin, özellikle balıkların, vücutlarında depolanmaktadır. Bunları besin olarak tüketen kişilerde ağır metal

zehirlenmesinden kaynaklanan çeşitli hastalıklar ve ölümcül vakalar ortaya çıkmaktadır. (Pehlivan v.d., 1993) Bunların dışında; kırılan termometre, barometre gibi aletlerden yayılan civanın gerek soluma yolu ve gerekse vücutta bulunan açık yaralar ya da oral yollarla alınması ve diş tedavisi için yaptırılan amalgam dolgular (hastalar hassasiyet sınırlarına gelmemişler ise amalgam dolguların kullanılmasında sağlık açısından bir tehlike bulunmamaktadır) gibi bireysel olaylar, vücuda civa alınmasına neden olabilmektedir. (Güven v.d., 2009)

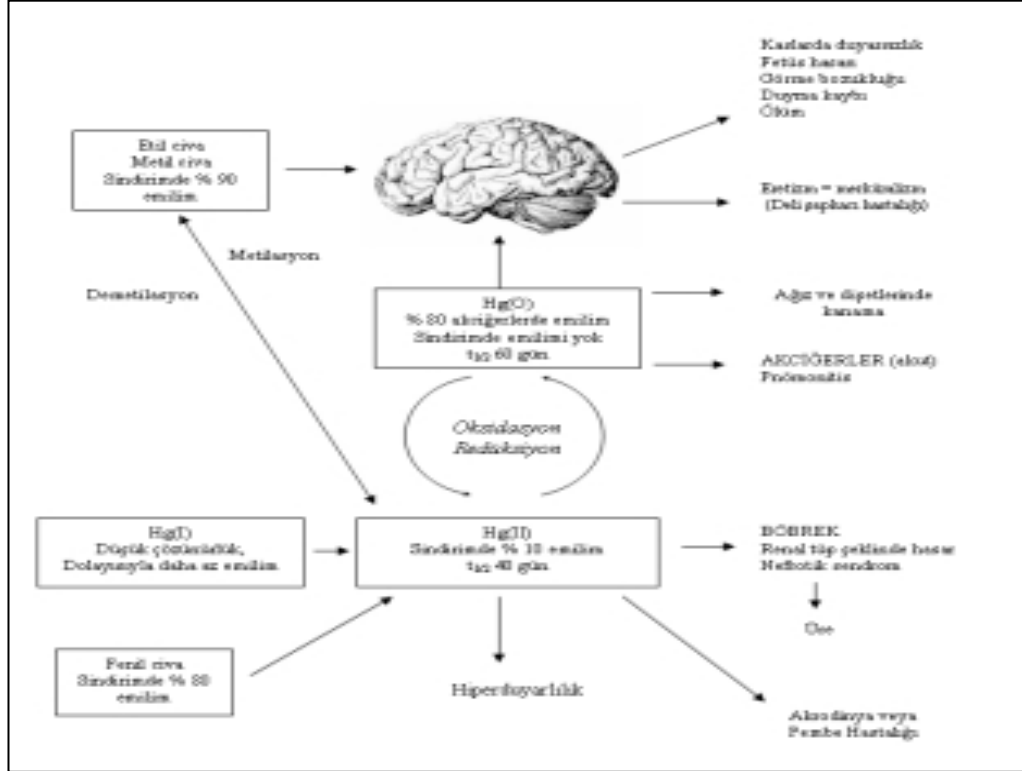
1.4.1. Civa ve bileşiklerinin vücuda etkileri

Sinir sisteminin civa bileşiklerine karşı çok yüksek hassasiyeti vardır. Bunun yanında, yapılan çalışmalar sonucu, vücuda alınan civanın beyin ve böbrekler üzerinde ağır tahribatlar yarattığı tespit edilmiştir. Civanın vücut içerisinde izleyeceği yol, vücuda alınan civanın metalik olarak veya organik ya da inorganik bileşikler olarak alınmasına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bundan dolayı, farklı civa bileşiklerinin sinir sistemi, ve böbrekler üzerinde farklı etkileri olmaktadır. Metalik ve metil civa vücuda alındığında kana karışarak beyine kadar gider ve beyinde akümüle olur. Buna karşın inorganik civa bileşiklerinin alınması durumunda bu bileşikler beyine gidemez ancak böbreklerde akümüle olarak böbreklerin çalışmasını engeller. (Güven v.d., 2009)

Proteinlere bağlanma eğilimi oldukça yüksek olan civa, özellikle boşaltım ve sinir sistemlerini etkilemektedir. İnsanlarda; bacaklar ve dudaklarda uyuşma, başlangıç semptomları arasındadır. Hastalığın ilerleyişiyle beraber, merkezî sinir sisteminde kalıcı hasar ile görsel daralma, motor koordinasyon kaybı oluşur; ölümden önce son aşama olarak da hafıza, konuşma işitme ve tat alma kaybı olur. (Yavuz v.d., 2006)

Kısa süreli olarak yüksek dozlarda civaya maruz kalınması durumunda civanın ciğerler, ağız ve boğaz ile solunum yollarında hasar yarattığı tespit edilmiştir. Bunun yanında civa konsantrasyonunun vücutta yükselmesi, tansiyon yükselmesine, kalp krizine, derilerde kızarıklık ve yaraların oluşması ile gözlerin zarar görmesine neden olabilir. Civanın vücut içindeki etki ve etkileşimleri Şekil 1.8'de gösteriştir. (Güven v.d., 2009)

1950'lerde Japonya'daki Minamata Körfezinin, endüstriyel civa atıklarıyla zehirlenmesiyle, bu sulara 5 ila 15 ppm arasında (olması gereken değerlerin 20 katı civarında) civa konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bölgedeki kirlenme tespit edilene kadar bu civarda yaşayan pek çok kişide ciddi sinir sistemi rahatsızlıkları, koma ve hatta ölümler dahi gözlenmiştir. Irak'ta, tarım alanlarında yapılan metilciva içerikli ilaçlamaya bağlı olarak, besin maddesi olarak tüketilen tohumlardan kaynaklı pek çok ölüm vakası olmuştur. (Güven v.d., 2009)



Şekil 1.8. Civa türlerinin vücut içindeki etki ve etkileşimleri.

Civa ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri amaçla yapılan çalışmalarda civa ve bileşiklerinin solunma, oral yollarla ve deri teması ile vücuda alınması durumunda insanlar üzerinde meydana gelen tahribatlar tespit edilmiştir. Solunum yoluyla vücuda alınan civanın ilk etkileri yukarıda da belirtildiği gib sinir sisteminde görülür. Metalik ve organik civa bileşiklerinin buharının 1-1.5 mg/kg miktarında 3-4 ay solunması durumunda etkinin ani kalp durması, kalp krizi ve kan basıncının ani yükselmesinebağlı ölümlerle sonuçlandığı tespit edilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerdegenellikle kısa sürelerde hayvanların ölümü ile sonuçlanmıştır.

Kaza sonucu ortama yayılan 30-40 mg/m³ gibi yüksek konsantrasyonların yarım günlük çalışma süresinde solunması durumunda göğüs ağrısı, nefes almada güçlük, solunum yollarında kasılma gibi etkiler ortaya çıkar. Keza civa buharının solunması insanların kas yapılarında, sindirim sisteminde, böbreklerde, deride ağrıların ve hastalıkların ortaya çıkmasını tetikler. Oral yolla civa alınması durumunda (civa, civaklorür ve metilciva) 10-60 mg/kg oranlar insanlar için ölümcül olmaktadır. Civa kontaminasyonu yüksek yiyeceklerin aşırı tüketimi durumunda tansiyon problemleri, kalp krizi ve taşikardi gibi kalp ile ilgili rahatsızlıklara rastlanmaktadır. Civa içeren ilaçların ya da insanlar üzerinde olumlu etkisi olduğu düşünülen civa içeren kimyasalların deriye sürekli sürülmesi durumunda birkaç ay içerisinde ölümlerle sonuçlanacak etkiler ortaya çıkabilir. Elbetteki deriden civa alınması durumunda ağır deri ve cilt hastalıkları meydana gelmektedir. (Güven v.d., 2009)

1.5.Quercus Coccifera Kabuğu (QCS)

Quercus coccifera (kermes meşesi) meşesi Türkiye'nin batı ve güney kesimlerindeki makiliklerin en hakim elemanıdır. Çoğunlukla sık dallı, herdem yeşil 2-3 m. boyunda bir çalı veya korumaya alındığında veya yetiştirildiğinde 6-7 metreye kadar boyolanabilen büyük bir ağaçtır.



Şekil 1.9. Quercus coccifera yeşil dallı gösterimi

Yaşlı gövdelerde kabuk boyuna çatlaklı ve pulludur. Genç sürgünler grimsi kahverengindedir. Kahverengi tomurcukları 3-4 mm. boyunda ve pulları yumurta biçimindedir. Değişik boyut ve formdaki deri gibi sert yaprakları eliptik veya yumurta biçiminde olup 1.2-2.3 cm. genişliğinde, 1.5-4 cm. boyundadır. Kenarları ondülelidir (dalgalı). Herdem yeşil yaprakların üst yüzü koyu yeşil ve parlak, alt yüzü solgun yeşildir.(Wikipedia.org)



Şekil 1.10. Quercus coccifera meşe gösterimi

Meyve sapı kısadır. Yarı küre şeklindeki kadeh dikenlidir. Kadehin pulları dört köşelidir. Bu pulların uçları biz gibi batıcıdır. Kadehin orta kısmındaki pullar geriye

doğru kıvrılmıştır. Kadeh meyvenin yarısını veya 2/3' ünü içine almıştır. Palamut sivri uçludur. Kısa saplar üzerinde tek olarak gelişir ve genellikle boldur. Kermes adı, bu meşenin kabuğunda, dallarında yaşayan Kermes Böceği'nden (*Chermes ilicis*) gelir. Eskiden kermes bitkilerine konaklık yaptığı ve bu bitkilerin de dişilerinden elde edilen bir tür boya ipekleri kırmızıya boyamakta kullanılmaktaydı. Büyümesi gayet yavaş olan Kermes Meşesi yakacak odunu olarak tüketilir.

Çalışmada QCS öğütülerek, gözenekli yapısından adsorban olarak faydalanılmıştır.

1.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, *quercus coccifera* kabuğu (QCS) bol ve ucuz bir malzeme olduğundan civa gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri öncesinde QCS maksimum yüzey alanı sağlamak için esterleşme metodu ile modifiye edildi. Daha sonra modifiye bu adsorban üzerinde değişik Hg (II) başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorbent dozajı ve iyonik şiddet etkisi araştırıldı. Elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve kinetik modeller uygulandı.

1.7. Kaynak zeti

Ağır metaller 1-10 ppm gibi düşük konsantrasyonlarda bile toksik özellik gösterir. Civa ve kadmiyum gibi bazı güçlü metal iyonları ise, 0.001-0.1 ppm gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilmektedir (Jianlong ve Can, 2006). Civa bileşikleri yaygın olarak elektrokaplama, deri, boya ve pigmentler, metal gibi birçok sanayi tarafından kullanılmaktadır. Yüksek miktarda civa içeren sular ciddi evre sorunlarına neden olmasının yanında insanlar üzerinde toksik ve kanser yapıcı sağlık etkilerine neden olabilir. ABD'de, evre Koruma Vakfı (EPA) tarafından, inorganik civanın böbrek hasarına sebep olduğu bildirilmiş ve içme sularında bulunabilecek en yüksek civa seviyesi hedefi 0.002 mgL^{-1} olarak belirlenmiştir (<http://water.epa.gov/drink/contaminants/>). İnorganik civanın yanı sıra alkil civa

bileşikleri de son derece toksik etkilere neden olmaktadır. Bu bileşiklerde bulunan civa atomları protein yapılarına bağlanarak enzim aktivitelerini engeller; böylece hücre zarından madde geçişini bloke ederek ölümcül boyutlarda sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Pehlivan vd., 1993). Tüm bu nedenlerden dolayı, ağır metallerin atık sularından uzaklaştırılması su üzerinde yapılan araştırmalar için önemli bir konudur ve bu amaç için kullanılan birkaç yöntem vardır (kimyasal çöktürme, elektrokimyasal azaltma, buharlaşma, ters osmoz, membran filtrasyon, co-yağış, elektrodializ, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, vb) (Gupta vd., 2005; Kula vd., 2008; Gupta and Rastogi, 2009). Çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu ve oksitlerde adsorpsiyon sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesi için geleneksel yöntemlerdir, ancak yüksek bakım maliyeti nedeniyle bu yöntemler gelişmekte olan ülkelerin ihtiyaçlarını karşılayamıyor (Gupta vd., 2002). Son birkaç yılda, adsorpsiyon, atık su ve su kaynaklarından düşük seviyedeki eser metallerin ayırımı için ekonomik ve uygulanabilir alternatif bir yöntem olarak kanıtlanmıştır (Onyanha vd., 2008). Adsorpsiyon prosesi özellikle atıksu arıtma alanında kullanıldı ve araştırmalar kaliteli, ucuz adsorban belirlemek amacıyla yapılmıştır (Alkan ve Doğan, 2001), (Gupta v.d., 2004, 2007, 2008), (Gupta, 1998, 1999). Daha az maliyetli doğal malzeme veya atık/sanayi ürünleri veya sentetik olarak hazırlanmış malzemeler kullanılabilir veya adsorbentler bazı küçük işlemde sonra genellikle düşük maliyetli adsorban olarak adlandırılır (Gupta, Suhas, 2009). Bu düşük maliyetli sorbentler atık çamur, yosun, su bitkileri ve algler, şeker pancarı posası, lignin, saman ve fındık kabuğu, talaş ve ağaç kabuğu gibi endüstriyel veya tarımsal atık ürünler içerir (Babel, Kurniawan, 2003), (Gupta vd., 2001, 2006), (Copello vd., 2008).

Yavuz ve diğerleri (2006), modifiye edilmiş bira mayası (*saccharomyces cerevisiae*) üzerinde yaptıkları çalışmada; eşit konsantrasyonlarda (50mM) Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} ve Al^{3+} içeren yapay atık sudan en yüksek adsorpsiyon kapasitelerini Hg^{2+} için 76.2 mg/g, Cu^{2+} için 29.8 mg/g ve Ni^{2+} için 14.1 mg/g olarak gözlemişlerdir. Shyamala Devi ve diğerleri (2010), modifiye edilmiş *sphaeroplea* algae üzerinde civa adsorpsiyonu çalışmalarında, pH=7'ye kadar adsorpsiyonda düzgün bir artış ve sonrasında azalma gözlemişlerdir. Bu çalışmaların her ikisinde

de, düşük pH değerlerinin adsorpsiyonu olumsuz etkilediği (optimum pH değerleri sırasıyla 6 ve 7) gözlenmiştir.

Sulaymon ve diğerleri (2010), bira mayası üzerinde Pb^{2+} , Cd^{2+} , ve Hg^{2+} iyonlarının tekli, ikili, üçlü sistemlerinin adsorpsiyon çalışmalarında, birim adsorban kütlesi üzerine adsorplanan miktarı $Pb>Hg>Cd$ olarak bulmuşlar; bu durumun çözeltilerin hazırlandığı $Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $HgCl_2$ ile $Cd(NO_3)_2$ tuzlarının sudaki çözünürlükleri ve molekül büyüklükleri ile açıklamışlardır.

Abuein ve Belazi (2009), malta eriği (*eriobotrya japonica*) üzerinde Cr^{6+} ve Hg^{2+} adsorpsiyonları karşılaştırıldığında, bu bitkinin Hg^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda daha kullanışlı olduğunu rapor etmişlerdir. Sulaymon ve Swadi (2014), granül halinde ölü anaerobik bakteri yığınının Hg^{2+} adsorpsiyonunda granül aktif karbona karşı avantajlarını ortaya koymuşlardır.

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Adsorbentin Hazırlanması

Glutamik asit, toluen ve piridin içinde QCS ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edildi. Modifiye adsorbent hazırlamak için, 60 °C de 10 gram QCS ve 200 ml toluen içine 30 ml piridin ve 3 gram glutamik asit anhidrat bir kez eklendi. Elde edilen karışım bir gece 90°C de karıştırıldı. Sonra bu karışım 60°C' ye soğutularak süzöldü. Reaksiyona girmeyen glutamik asit anhidrat aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra 0.5 mm size elekten elendi. Elde edilen adsorbent, sodyum bikarbonat yavaş yavaş ilave edilerek 2 saat karıştırılarak nötralleştirildi ve süzöldü. Adsorbent distile su ile nötral pH gelinceye kadar yıkandı ve daha sonra aseton ile yıkanıp kurutuldu.

2.2. Deneysel Adsorpsiyon Çalışmaları



Şekil 2.1. Çalkalayıcı inkübatör

Tüm adsorpsiyon deneyleri çalkalayıcı inkübatörde gerçekleştirildi. Adsorpsiyon kapasitesi deneyleri 50 mL Hg(II) çözeltisinin 0,05 gram GQCS örneği ile 150 dakika çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler Hg(II)'in 250 mg/L'lık ara stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. GQCS örnekleri için Hg(II) çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 5-200 mg/L aralığında değiştirildi. 150 dakika inkübatörde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra, çözelti 5000 rpm'de 15 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan Hg(II)'in adsorplanmış miktarları yarıklı quarts tüp ile alevli ortamda AAS de analiz edildi.



Şekil 2.2. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Hg(II) çözeltileri ultrapure saf su ile hazırlanmış olup, deneylerde konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneyler dışında, Hg(II) konsantrasyonları 50 mgL^{-1} olarak alındı. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri, adsorbent dozajı, Hg(II) konsantrasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Hg(II) çözeltilerinin 50 mL'ne 0,05 gram GQCS biosorbenti ilave edilerek gerçekleştirildi. Hg(II) çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir WTW 330I pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. Her ölçümden önce pH-metre NBS tamponu ile kalibre edildi. Deneyler 150 dakikalık bir sürede adsorpsiyonun denge konsantrasyonuna ulaşmış

olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışında, 25 °C ve 175 rpm’de belli zaman aralıklarında Hg(II)

konsantrasyonları inkübatörde çalkalandı. Alınan özeltieler 15 dakika boyunca 5000 rpm’de santrifüj edildi. Herhangi bir t anında GQCS yüzeyinde Hg(II)’in adsorplanmış miktarları yarıklı quartz tüp ile alevli ortamda AAS de ölçümleri alındı. Her ölçümden önce AAS standartları ile çizilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak, Hg(II) konsantrasyonları hesaplandı. Deneyler 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır. Deneyler sonucunda elde edilen bulgular 3.1., izelge 3.2., izelge 3.3.,ve izelge 3.4.’ te sunulmuştur.

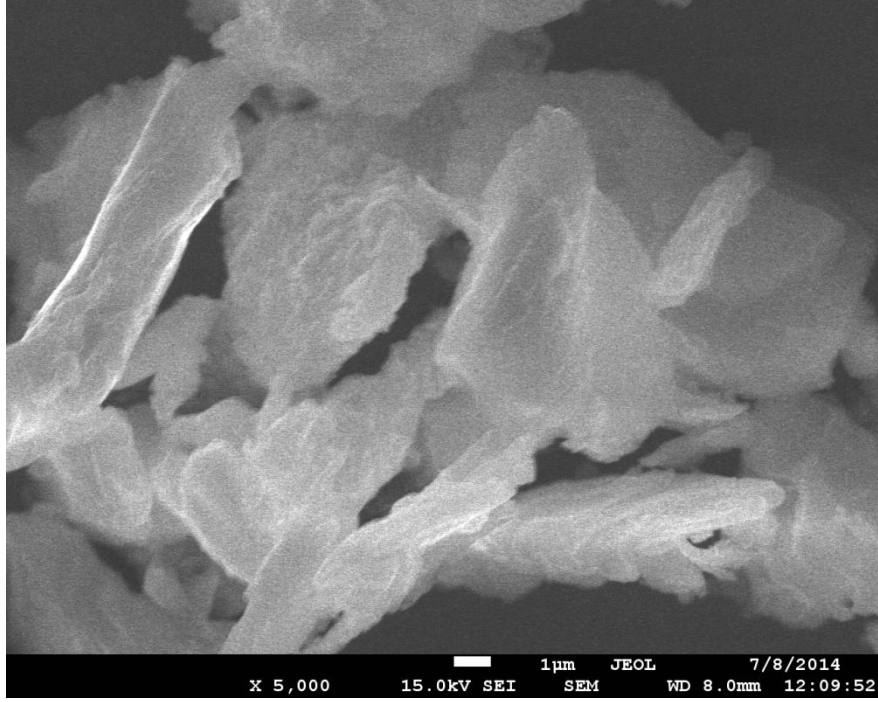
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Modifiye Adsorbentin Yüzey Karakterizasyon ve Morfolojisne ait Bulgular

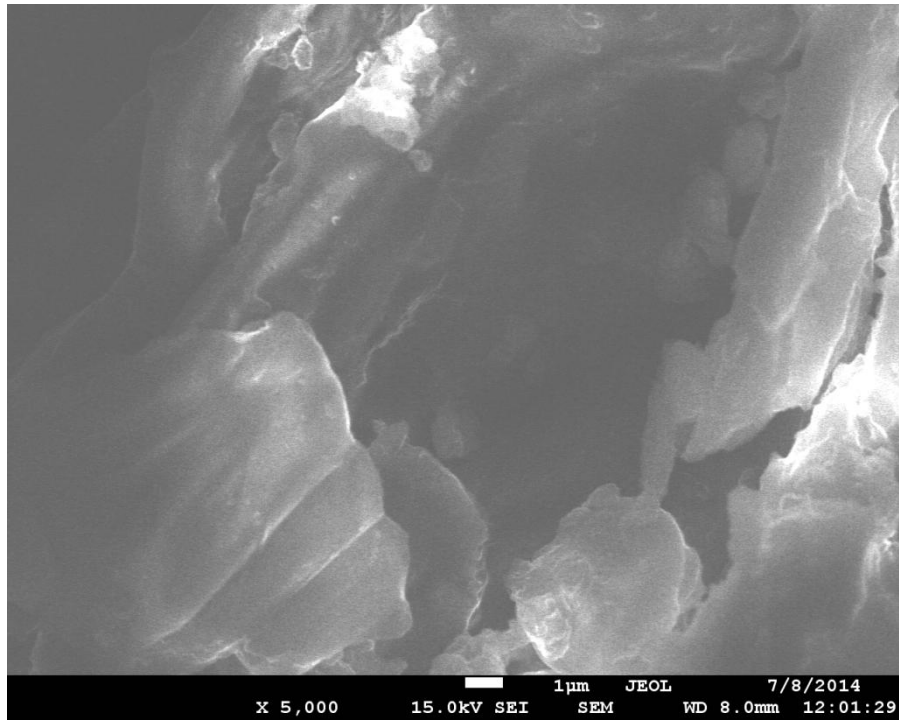
Biosorbentin yüzey ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FTIR, SEM ve BET cihazlarından elde edilen görüntü ve spektrumlarından yararlanıldı. FTIR analizleri Perkin Elmer, SEM görüntüleri JEOL marka JSM-7600F model SEM (Scanning Electron Microscope) ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.SEM analizleri

Ham QCS ve GQCS' ye ait SEM görüntüleri Şekil 3.1. ve Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Her iki örneğe ait SEM görüntüleri incelendiğinde, ham QCS örneklerinde lifsi yapının belirgin bir şekilde mevcut olduğu görülmektedir. Buna karşılık, GQCS' ye ait SEM görüntüleri incelendiğinde gözeneklerin belirginleştiği ve por yüzey alanının büyüdüğü görülmüştür. Bu sonuçlar daha önceki benzer çalışmalara uygunluk göstermektedir (Uğurlu ve Karaoğlu, 2011).

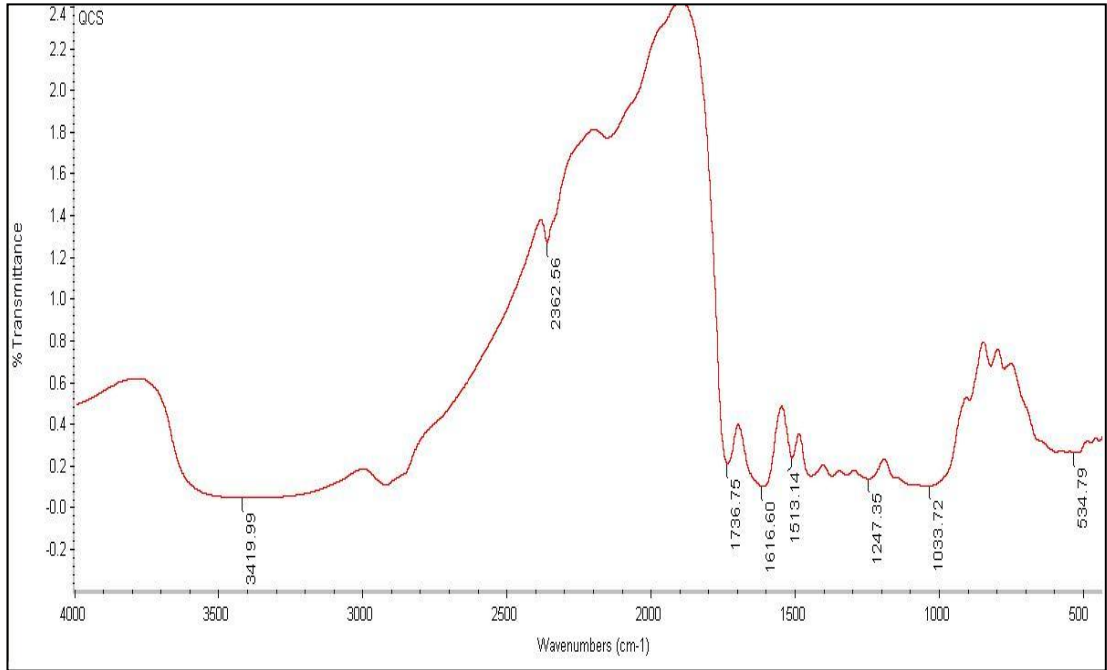


Şekil 3.1. Ham QCS' ye ait SEM görüntüsü

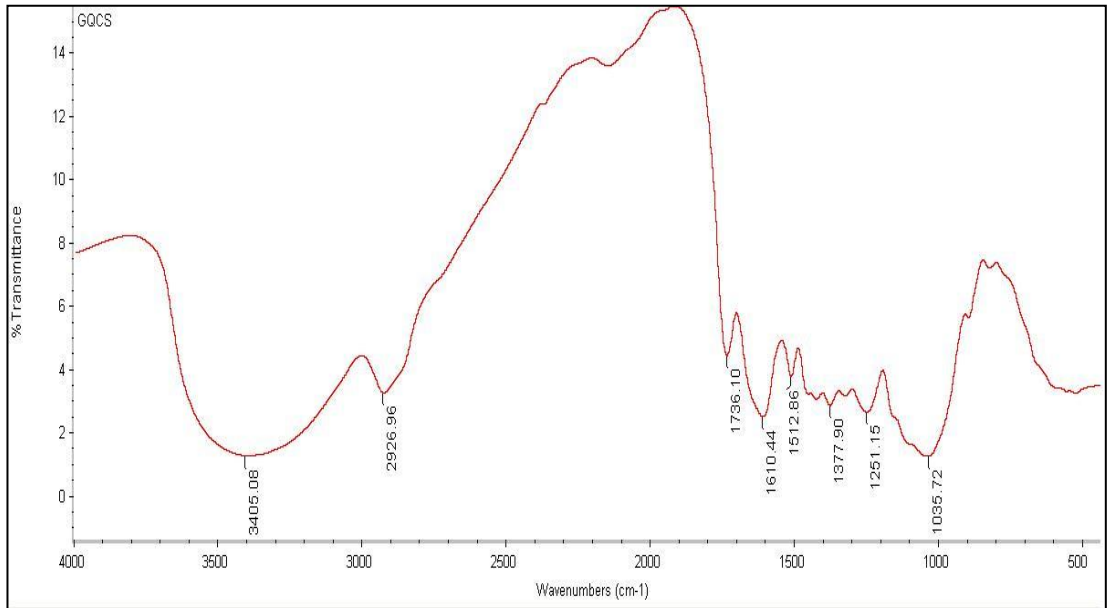


Şekil 3.2. GQCS' ye ait SEM görüntü

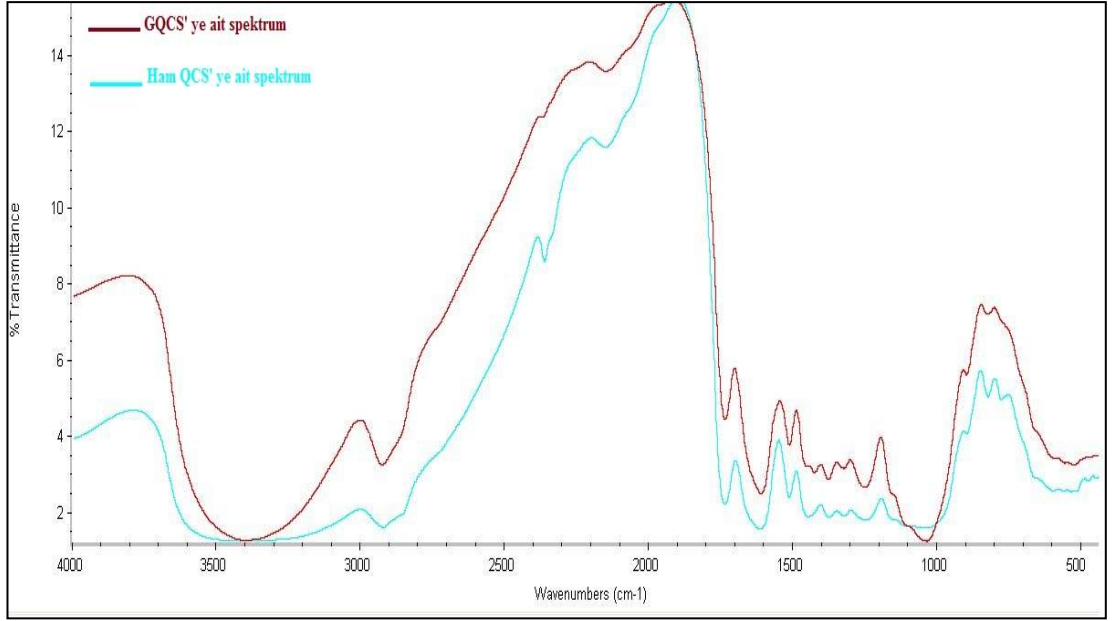
3.1.2. FTIR analizleri



Şekil 3.3. Ham QCS' ye ait FTIR spektrumu



Şekil 3.4. GQCS' ye ait FTIR spektrumu



Şekil 3.5. Ham QCS ve GQCS' ye ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu

Şekil 3,3 ve 3.4'de görüldüğü gibi, Ham QCS ve GQCS'ye ait 3405 cm^{-1} 'deki geniş pik biosorbentin yapısında bulunan selüloz ve ligninin fenolik bileşiklerinin $-\text{OH}$ geriliminden kaynaklanabileceğini göstermektedir (Karaoğlu, 2011). 2926 cm^{-1} 'deki pik selülüz ve hemiselülozun $-\text{CH}_2$ gruplarının geriliminden kaynaklanmaktadır. 1736 cm^{-1} 'daki keskin pik hemiselülozdaki karboksil piklerine ait olduğu grafikden görülmektedir.[Karaoğlu, 2011 ve Weng et al, 2009]. 1516 ve 1513 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halkaya ait $\text{C}=\text{C}$ gerilme piklerini işaret etmektedir. 1233 cm^{-1} 'deki pikler $\text{O}-\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ve $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ eğilme modlarından kaynaklanmaktadır. 1035 cm^{-1} 'deki $\text{C}-\text{O}$ gerimesine ait band biosorbentin ligninin varlığını doğrulamaktadır (Pavan vd.).

3.1.3. BET analizleri

QCS ve GQCS biosorbentlerinin yüzey alan ölçümleri Quantachrome Surface Area and pore Analyzer NOVA 2200e cihazı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar QCS'nin yüzey alanının $108,533\text{ m}^2/\text{g}$ ve GQCS'nin $129,640\text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu göstermiştir. Glutamik asit ile modifikasyonla yüzey alanının arttığı sonuçlardan görülmektedir. Benzer sonuçlar, Yue ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, modifiye

peanut shell'in yüzey alanının 7,262 m²/g ve peanut shell'in yüzey alanının 1,645 m²/g olarak bulmuştur.

3.2. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiğine ait Bulgular

Çalışmanın bu kısmında GQCS yüzeyine Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Hg(II) giderimi üzerine adsorbent dozajı etkisi

Adsorbent dozajı	0,5g/L	1,0g/L	2,0 g/L
t (dak)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)
0	0	0	0
5	53,351	23,956	19,419
10	68,435	25,957	22,000
15	69,870	27,696	22,109
30	72,348	28,783	22,326
45	74,522	30,739	24,065
60	74,800	30,522	24,717
75	74,850	32,696	24,500
120	74,990	34,217	25,043
150	75,000	35,000	24,174

Çizelge 3.2. Hg(II) giderimi üzerine başlangıç konsantrasyonu etkisi

Konsantrasyon	25mg/L	50mg/L	100mg/L
t (dak)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)
0	0	0	0
15	31,538	25,957	21,538
30	36,923	27,696	21,731
45	40,192	28,783	23,846
60	40,538	30,739	24,423
75	41,538	30,522	24,615
90	41,615	32,696	24,615
120	41,923	34,217	24,808
150	42,308	35,000	24,808

Çizelge 3.3. Hg(II) giderimi üzerine pH etkisi

pH	3,0	5,6	7,0	9,0
t (dak)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
0	0	0	0	0
15	18,510	25,957	46,061	46,673
30	20,755	27,696	47,082	48,102
45	22,184	28,783	48,102	47,694
60	25,857	30,739	48,918	48,102
75	25,653	30,522	48,918	48,918
90	28,102	32,696	48,918	48,918
120	32,184	34,217	48,918	48,918
150	32,388	35,000	48,918	48,918

Çizelge 3.4. Hg(II) giderimi üzerine sıcaklık etkisi

Sıcaklık	298 K	308 K	318 K
t (dak)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
0	0	0	0
15	25,957	29,322	34,136
30	27,696	33,559	37,390
45	28,783	34,153	37,390
60	30,739	34,712	37,559
75	30,522	35,746	37,729
90	32,696	36,102	39,254
120	34,217	37,102	39,254
150	35,000	38,305	40,441

4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

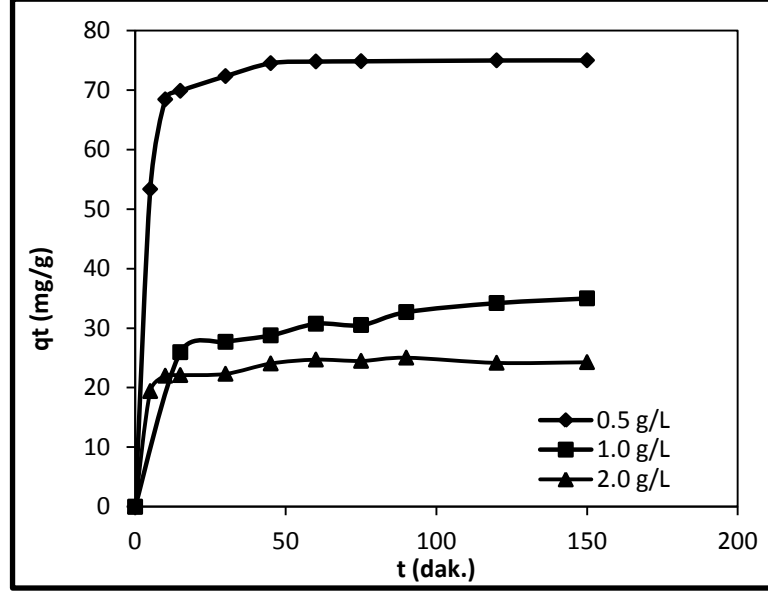
Farklı başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozajı, sıcaklık ve pH'ın Hg(II) iyonlarının giderimi üzerine etkileri literatür desteği ile tartışılarak kinetik ve termodinamik parametrelerle birlikte açıklanmıştır.

4.1. Adsorpsiyona Farklı Parametrelerin Etkisi

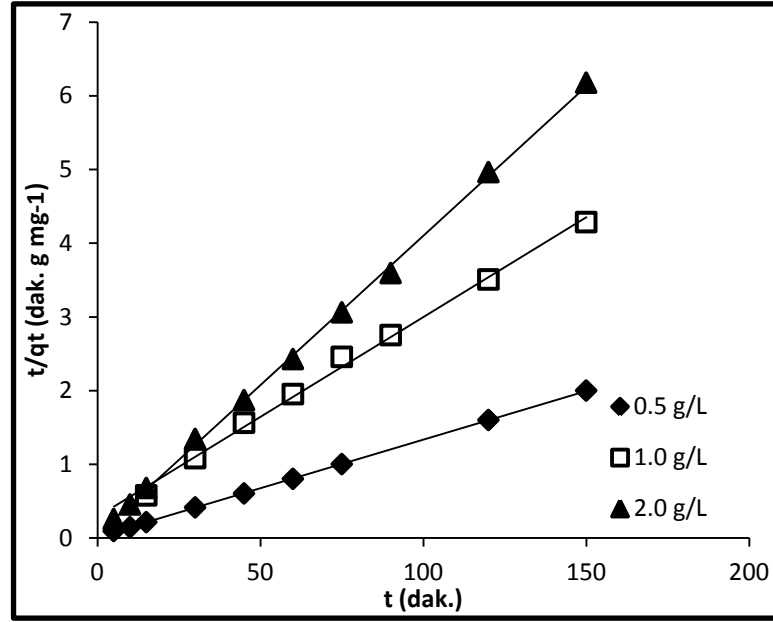
Adsorpsiyonu etkileyen parametreler ham QCS ve GQCS için incelenerek karşılaştırmalar yapılarak araştırılmıştır.

4.1.1. Adsorbent dozajının etkisi

GQCS yüzeyine Hg (II)'nin adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi 50 mg/L'lik başlangıç Hg (II) konsantrasyonunda, doğal pH'da ve 25 °C'de incelendi. Adsorbent dozajı sırasıyla 0,025, 0.05, 1.0, g/L çözeltilerde çalışıldı. Adsorpsiyon hızı üzerine adsorbent dozajının etkisi Şekil 4.1.a'da gösterilmiştir. Şekil 4.1.a'dan görüldüğü gibi adsorbent gramı başına adsorplanan Hg (II) miktarları düşük adsorbent dozajında (0.05 g/L) daha yüksek, yüksek adsorpsiyon dozajında daha düşük adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Adsorbent dozajındaki artış ile biosorbent aktif merkezlerinin sayısı artar ve daha fazla Hg(II) iyonu adsorplanır. Fakat, gram başına adsorplanmış miktarı ise azalır (Vijayaraghaven vd. 2006; Karaoğlu vd. 2011).



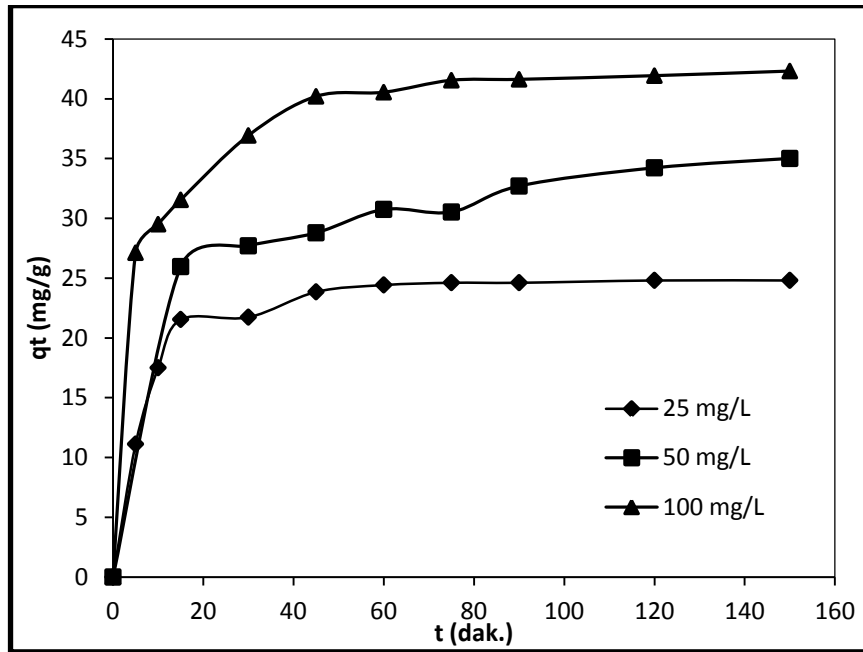
Şekil 4.1.(a) Adsorbent dozajının Hg (II) giderimi üzerine etkisi.



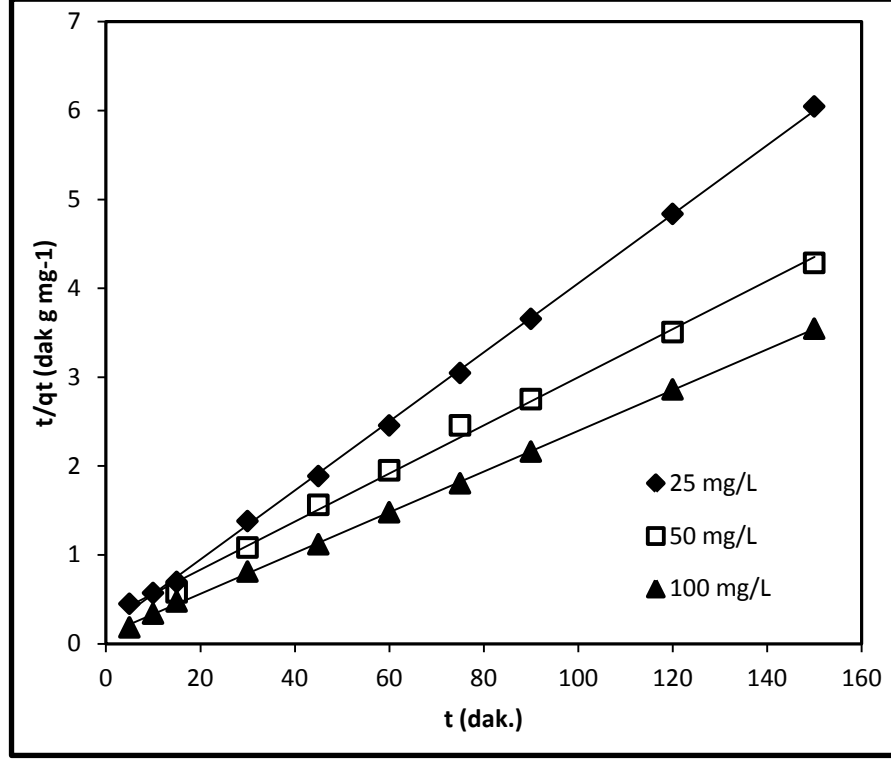
Şekil 4.1.(b) Şekil 4.1.(a)'daki verilere ait t/qt 'nin t 'ye karşı eğrisi

4.1.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

Metal adsorpsiyonu mekanizması, özellikle ağır metal başlangıç konsantrasyonuna (C_0) ve özel bölgelere adsorplanmış düşük konsantrasyondaki metallere bağlıdır (Karaoğlu vd., 2011; Saeed vd., 2005). Bu çalışmada, Hg (II) iyonlarının GQCS yüzeyindeki adsorpsiyon hızına başlangıç konsantrasyonunun etkisi, farklı başlangıç Hg (II) konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Şekil 4.2.(a) zamanın bir fonksiyonu olarak doğal pH ve 25 °C’de belirtilen konsantrasyonlarda sulu çözeltilerinden GQCS yüzeyine Hg (II)’nin adsorpsiyon hızı eğrilerini göstermektedir. Sonuçlar, GQCS yüzeyinde Hg (II)’nin 150 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaştığını göstermektedir. Bu nedenle, 150 dakika adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarında denge süresi olarak alındı. GQCS ile sulu çözeltilerden Hg (II) iyonlarının gideriminin adsorpsiyon dengesine erişinceye kadar arttığı bulundu. 25 °C ve doğal (pH:5,6) ve Hg (II)’nin başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L’den 100 mg/L’ye artması ile gram başına adsorplanmış miktarın 24,80 mg’den 42,30 mg’a arttığı bulunmuştur. Adsorplanmış miktarın zamanla değişimine ait eğrilerden, GQCS yüzeyinde Hg (II)’nin farklı konsantrasyonlarında doyumluğa ulaştığı görülmektedir.



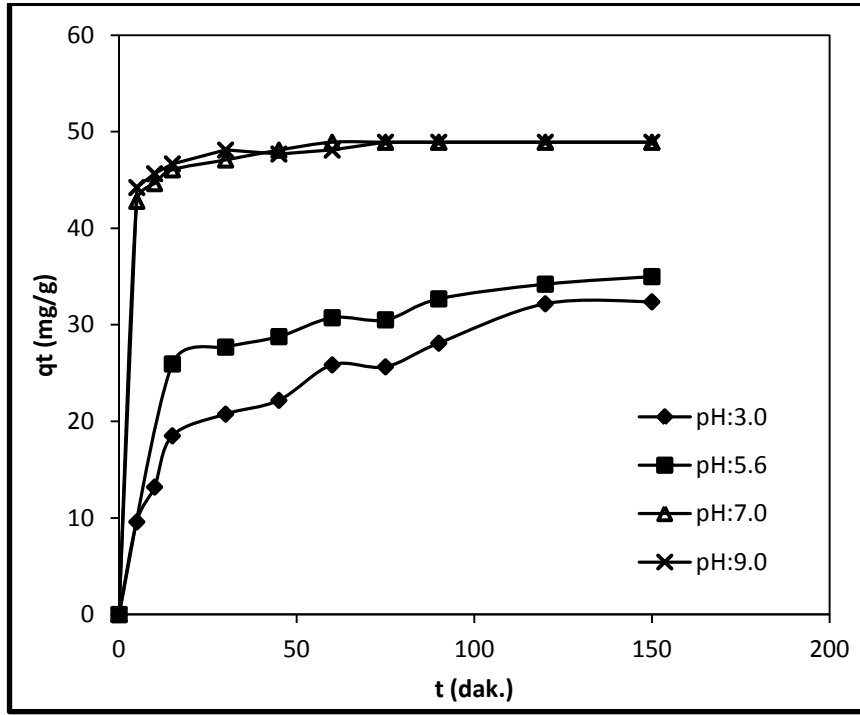
Şekil 4.2.(a) GQCS yüzeyinde Hg(II)'nin adsorpsiyona başlangıç konsantrasyonu etkisi



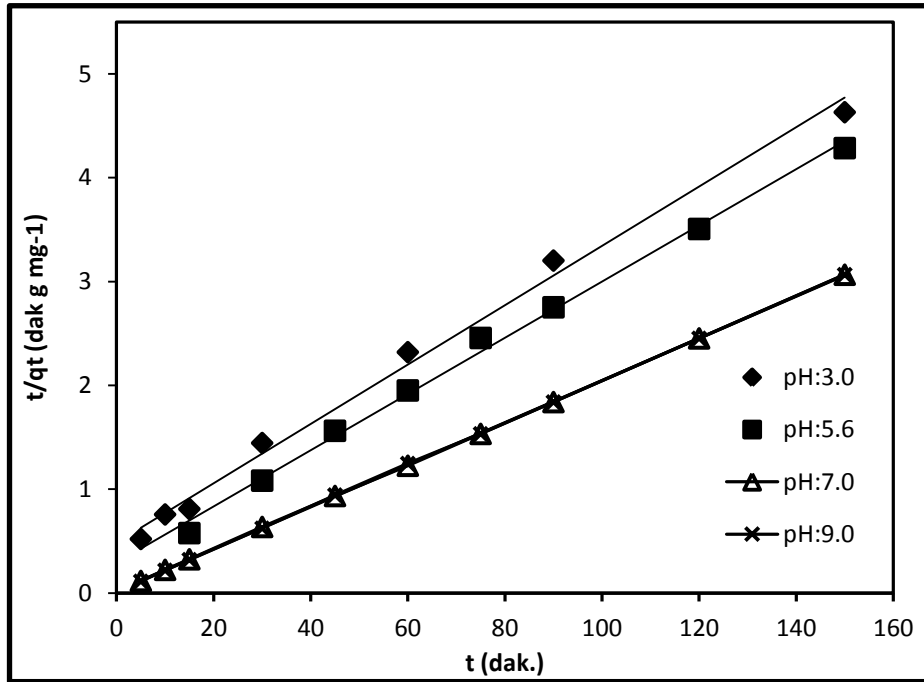
Şekil 4.2.(b) Şekil 4.2.(a)'daki verilere ait t/qt 'nin t 'ye karşı eğrisi

4.1.3. Adsorpsiyon prosesinde pH'nin etkisi

Hg (II)'nin GQCS yüzeyinde adsorpsiyon hızı 3.0, 5.6, 7.0 ve 9.0 başlangıç çözelti pH'larında 25 °C'de ve 175 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.3.(a)'da grafik edilmiştir. Çözelti pH'sının 3.0'dan 5.6'ya artmasıyla adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir. Şekil 1.4.(a)'da'dan görüldüğü gibi Hg^{2+} iyonlarının adsorplanmış miktarı artan çözelti pH'sı ile artmaktadır. pH'nın artması ile GQCS yüzeyindeki $-NH_3^+$ ve $-COOH$ grupları $-NH_2$ ve $-COO^-$ gruplarına dönüşürken, pH'nın azalmasıyla ile yüzeydeki $-NH_2$ ve $-COO^-$ grupları $-NH_3^+$ ve $-COOH$ gruplarına dönüşür. pH'nın artması ile GQCS yüzeyindeki $-NH_2$ ve $-COO^-$ grupları ile Hg^{2+} birleşmesi kolaylaşır. Daha yüksek pH'larda Hg (II) iyonlarının çökmesiyle adsorpsiyon azalmıştır. Karaoğlu ve diğerleri (2011) tarafından yapılan QCS üzerinde Co(II) adsorpsiyonu çalışmasında benzer sonuçlar elde etmişlerdir.



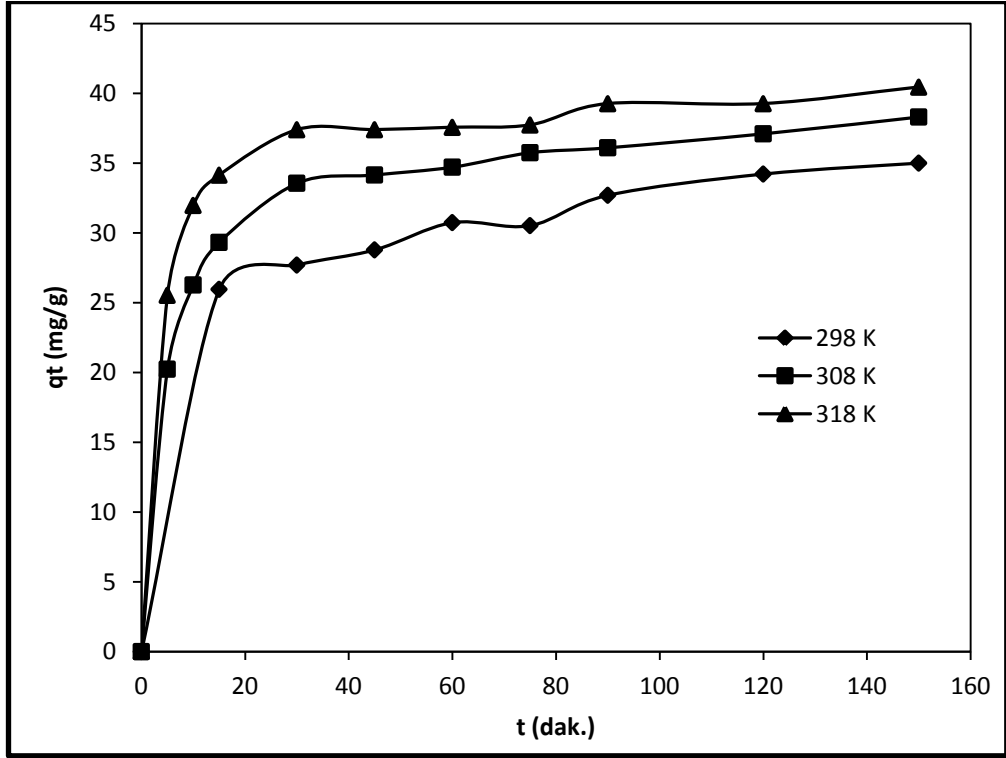
Şekil 4.3.(a) GQCS yüzeyinde Hg(II)'nin adsorpsiyonunun pH'ın etkisi



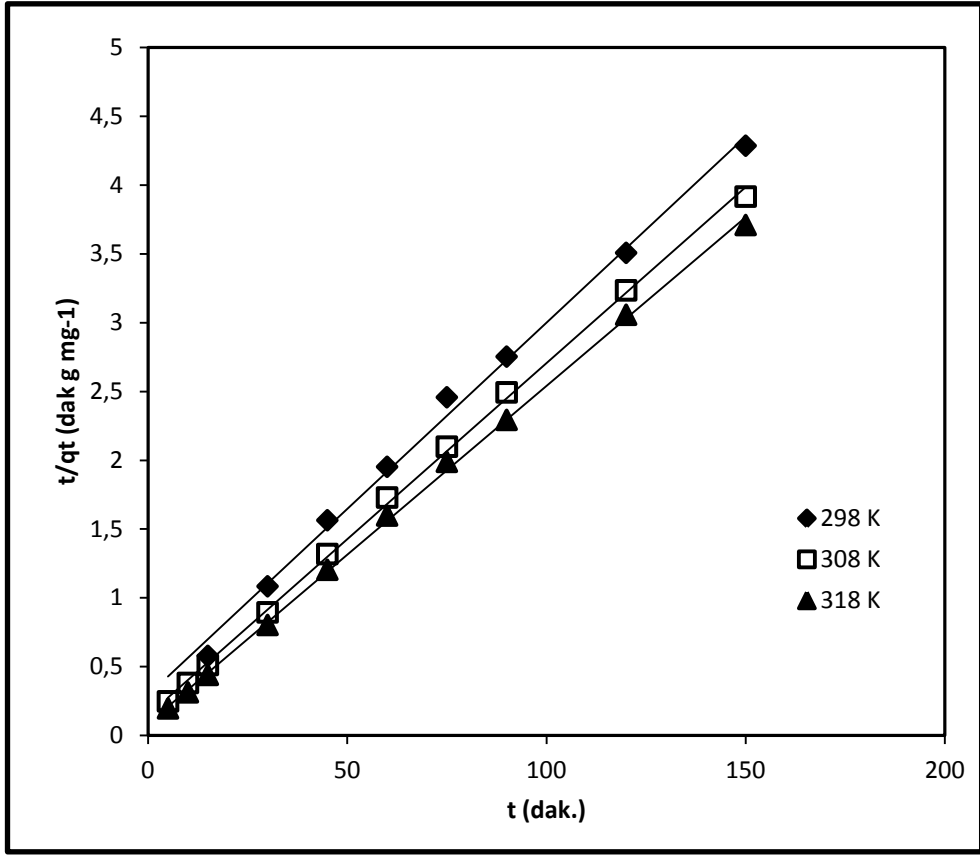
Şekil 4.3.(b) Şekil 4.3.(a)'daki verilere ait t/qt'nin t'ye karşı eğrisi

4.1.4. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon prosesi üzerinde sıcaklık iki önemli etkiye neden olmaktadır. Bu etkilerden birincisi, sıcaklığın artmasıyla çözeltinin vizkozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerinde adsorbat moleküllerinin difüzyon hızının artmasına neden olması; ikincisi ise sıcaklıktaki değişimin, belli bir adsorbat için adsorbentin denge kapasitesini de değiştirebilmesidir (Aksu ve Tezer, 2000). GQCS yüzeyinde Hg (II)'nin farklı sıcaklıklarda adsorplanmış miktarlarının zamanla değişimini Şekil 4.4.(a) göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü gibi artan sıcaklıkla Hg (II)'nin GQCS yüzeyindeki adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur. Bu, Hg (II)'nin GQCS yüzeyindeki adsorpsiyon prosesinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4.(a) GQCS yüzeyinde Hg (II)'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.



Şekil 4.4.(b) Şekil 4.4.(a)'daki verilere ait t/q_t 'nin t 'ye karşı eğrisi

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Lagergren ve Svenska tarafından önerilen birinci derece ve ikinci derece hız ifadesi aşağıdaki eşitlikleri kullanılarak Hg (II)'nin adsorpsiyonunun kinetik analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği (Karaoğlu, 2007):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g); ve t zamandır (dakika).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği (Karaoğlu, 2007):

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dak). Yukarıdaki denklemlerde $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, korelasyon katsayılarının 0,723-0,978 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması GQCS yüzeyinde Hg'nin adsorpsiyonunun birinci derece kinetik eşitliğe uymadığını göstermektedir. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayılarının 0,999'dan daha büyük olması, GQCS'te yüzeyinde Hg (II)'nin adsorpsiyon için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. GQCS yüzeyinde Hg (II)'nin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik değerler.

Kinetik modeller								
T (°C)	[C ₀] (mg/L)	pH	Adsorbent dozajı (g/L)	Birinci derece R ²	İkinci derece			
					q _e (hesap) (mg/g)	q _e (exp) (mg/g)	k ₂ x 10 ⁻³ (g/mg.dak)	R ²
25	50	5,6	1,0	0,916	35,00	35,30	2,734	0,999
35	50	5,6	1,0	0,929	38,30	38,90	4,535	0,999
45	50	5,6	1,0	0,841	40,44	40,45	6,968	0,999
25	50	3,0	1,0	0,792	32,38	32,96	1,893	0,993
25	50	7,0	1,0	0,978	48,91	49,26	21,352	0,999
25	50	9,0	1,0	0,723	48,91	49,26	21,352	0,999
25	25	5,6	1,0	0,950	24,80	25,08	9,275	0,999
25	100	5,6	1,0	0,957	42,30	42,66	5,360	0,999
25	50	5,6	0,5	0,971	75,00	75,05	10,505	0,999
25	50	5,6	2,0	0,798	24,28	24,69	32,808	0,999

4.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Yapılan adsorpsiyon kapasite deneylerinin sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandı. Langmuir izotermi için elde edilen veriler, en küçük kareler metodu ile hesaplandı ve ilgili korelasyon sabitleri (R² değerleri) Çizelge 4.1.ö'de sunuldu. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmasıyla elde edilen doğruların korelasyon katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Langmuir adsorpsiyon izotermine deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Fakat, Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,74 olduğundan deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyuşmadığı görülmektedir.

Langmuir izotermine deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, QCS yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından kaynaklanabilir. Çünkü Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağıldığını kabul eder (Fenol, 1968; Gonzàlez-Pradas 1988). Ce'nin Ce/qe'ye karşı grafiğinin eğim ve kayımlarından

izoterm parametreleri olan K ve q_m değerleri hesaplandı ve izelge 4.1.'de bu değerler sunuldu.

İzotermin Őekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlenebilir. McKay ve arkadaşları tarafından ifade edilen boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkün olmaktadır (McKay).

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.3)$$

Burada R_L , Langmuir sabiti K'nın bir fonksiyonudur. R_L değerlerine göre, izotermin uygunluğu açıklanabilir.

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

Elde edilen R_L değeri $0 < R_L < 1,0$ şartını sağladığından Hg(II)'in adsorpsiyonu için QGS uygun bir adsorbent olduğu kanaatine varıldı.

Çizelge 4.2. Hg(II) iyonlarının QGS üzerinde adsorpsiyonunun karakteristik parametreleri

	Langmuir izotermi	Freundlich izotermi			
	q_m (mgg ⁻¹)	K (Lmg ⁻¹)x10 ²	R^2	R_L	R^2
QGS	74,42	6,79	0,99	0,137	0,74

QGS ile literatürde kullanılan bazı modifiye adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki bir karşılaştırma Çizelge 4.2.'de verilmektedir. Diğer adsorbentlerle bu çalışmada elde etmiş olduğumuz sonuçlarımızı karşılaştırdığımızda ucuz ve bol miktarda bulunması dolayısıyla QGS'nin atık sulardan civa gideriminde alternatif bir adsorbent olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Hg(II) için QGS'nin diğer adsorbentlerle adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

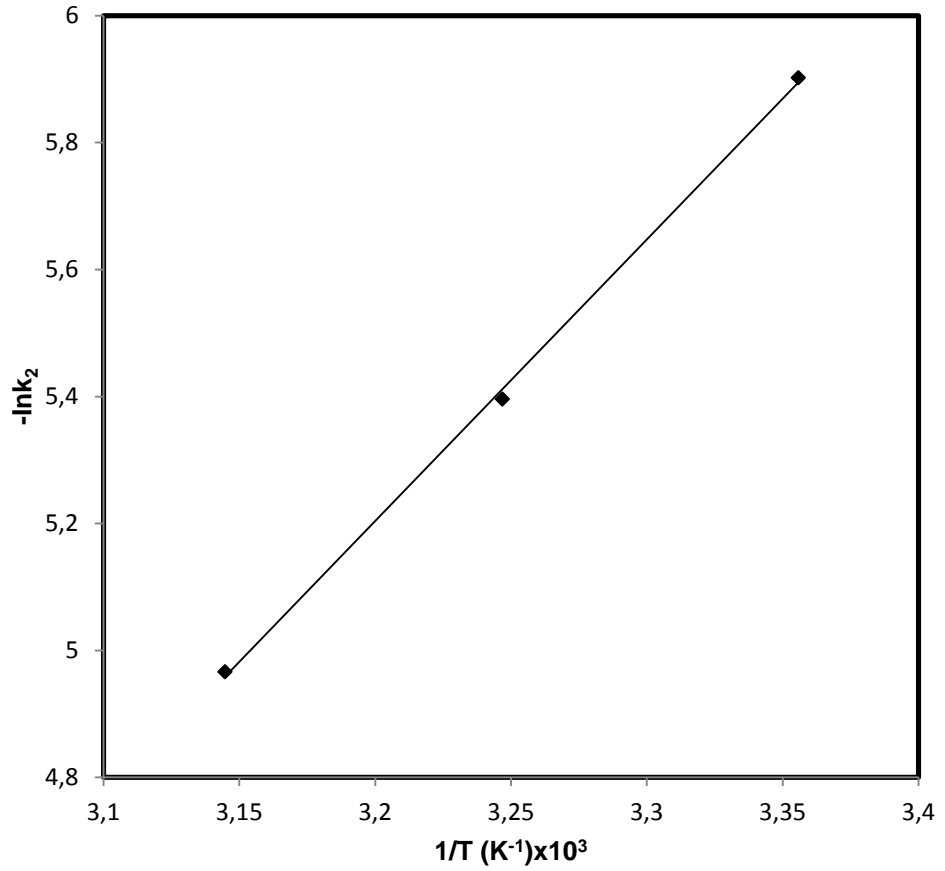
Adsorbentler	$q_{\max.}$ (mgg^{-1})	Referans
SDS modified BLP	31,05	Mondal ve arkadaşları, 2013
Charcoal-immobilized papain (CIP)	4,70	Dutta ve arkadaşları, 2009
Kimyasal olarak modifiye edilmiş zeolitic Tuff	25,38	Salem ve arkadaşları, 2010
Weathered coal	45,75	Meena ve arkadaşları, 2004
Bicarbonate treated tamarindnut carbon	60,24	Ramadevi ve arkadaşları, 2005
Chitosan-Coated Magnetite Nanoparticles	9,34	Rahbar ve arkadaşları, 2014
QGS	74,42	Bu çalışmada

4.2.2. Termodinamik parametreler

Adsorpsiyon hız sabiti, sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki gibi verilebilir (Karoğlu, 2007; Doğan, 2006).

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (4.4)$$

Burada E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol), k_0 , Arrhenius faktörüdür. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden k_0 ve E_a değerlerini hesaplayabilmek için $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi çizilir ve elde edilen doğrunun eğim ve ekstrapolasyonundan k_0 ve E_a değerleri hesaplanabilir. Sulu çözeltilerden GQCS yüzeyine Hg(II)'nin adsorpsiyonu için belirlenmiş aktivasyon enerjisi 36,87 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisinin düşük olması adsorpsiyon prosesinde adsorbat ile adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimlerin fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir (Karaoğlu, 2007; Adamson, 1997).



Şekil 4.5. QGS yüzeyinde Hg(II)'nin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi

Termodinamik aktivasyon parametreleri olan Gibbs aktiflenme enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropi (ΔS^*) değişimleri aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanabilir (Karaoğlu, 2007; Laidler, 1999) :

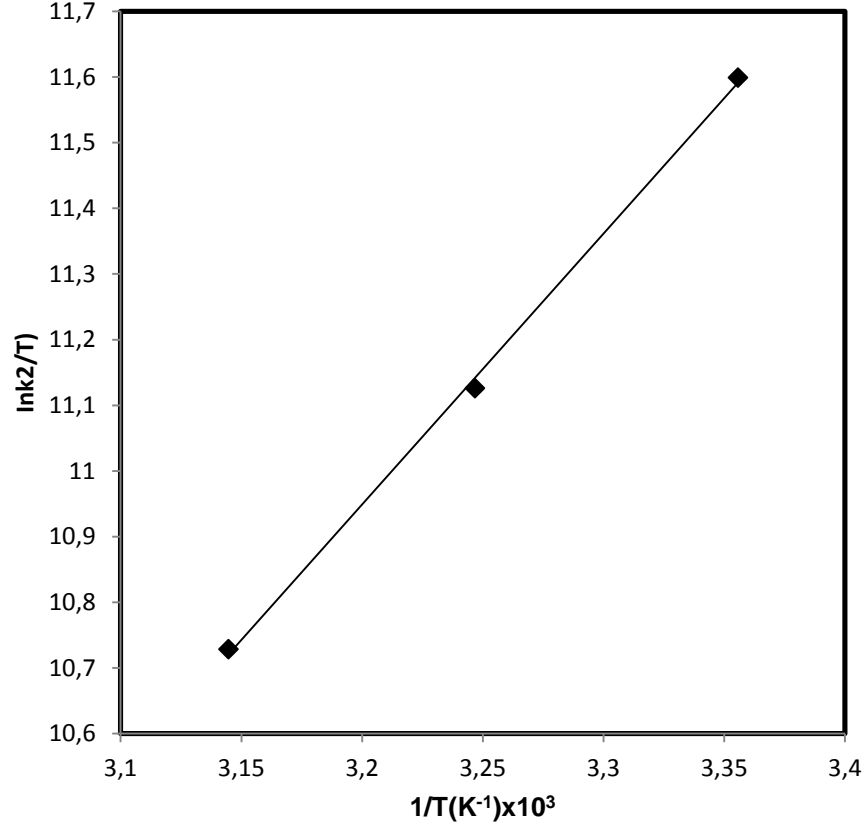
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (4.5)$$

Burada k_b ve h , sırasıyla Boltzmann ve Planck sabitleridir. (4.2) eşitliğine göre $\ln(k/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-(\Delta H^*/R_g)$ ve kayımı $[\ln(k_b/h)+(\Delta S^*/R_g)]$ olan düz bir doğru verecektir .

(1.1) ve (4.4) eşitliğinden Hg(II) için ΔG^* değeri 298 K'de hesaplandı. Termodinamik aktivasyon parametreleri olan Gibbs aktiflenme enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropi (ΔS^*) değişimleri aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplandı. Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropinin (ΔS^*) değerleri sırasıyla 87,58 kJ/mol, 34,31 kJ/mol ve -178,74 J/mol.K olarak bulundu.

Aktivasyon entropisinin negatif olması Hg(II) iyonları ile GQCS arasındaki etkileşimin bir sonucudur (Karaoğlu, 2007; Doğan, 2004).

,



Şekil 4.6. QGS yüzeyinde Hg(II)'nin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

4.3. Sonuçlar

Şekil 4.1.(a)'.dan görüleceği gibi adsorbentin gramı başına adsorplanan Hg (II) miktarları düşük adsorpsiyon dozajında (0,5 g/L) daha yüksek, yüksek adsorpsiyon dozajında daraha düşük adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Şekil 4.2.(a)'dan GQCS yüzeyinde Hg (II) iyonlarının 150 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaştığını göstermektedir. Bu nedenle, 150 dakika adsorpsiyon kinetiği hesaplamalarında denge süresi olarak alındı. GQCS ile sulu çözeltilerden Hg (II) iyonlarının gideriminin adsorpsiyon dengesine erişinceye kadar arttığı bulundu. 25oc ve doğal (pH:5,6) ve Hg (II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun 25 mg/L'den 100mg/L'ye artması ile gram başına adsorplanmış miktarın 24,80 mg'den 42,30

mg'a arttığı bulunmuştur. Adsorplanmış miktarın zamanla değişimine eğrilerden, QCS yüzeyinde Hg (II) iyonlarının farklı konsantrasyonlarda doygunluğa ulaştığı görülmektedir.

Şekil 4.3.(a)'dan görüldüğü gibi pH'nın artması ile QCS yüzeyindeki $-NH_3^+$ ve $-COOH$ grupları $-NH_2$ ve $-COO^-$ gruplarına dönüşürken, pH'nın azalmasıyla ile yüzeydeki $-NH_2$ ve $-COO^-$ grupları $-NH_3^+$ ve $-COOH$ gruplarına dönüşür. pH'nın artması ile QCS yüzeyindeki $-NH_2$ ve $-COO^-$ grupları ile Hg^{2+} birleşmesi kolaylaşır. Daha yüksek pH'larda Hg(II) iyonlarının çökmesiyle adsorpsiyon azalmıştır.

Şekil 4.4.(a)'dan görüldüğü gibi artan sıcaklıkla Hg(II) iyonlarını QCS yüzeyindeki adsorpsiyon hızının arttığı bulunmuştur. Bu HG(II) iyonlarının QCS yüzeyindeki adsorpsiyon prosesinin endotermik proses olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi, korelasyon katsayılarının 0,723-0,978 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması QCS yüzeyinde Hg (II) iyonlarının adsorpsiyonunun birinci derece kinetik eşitliğe uymadığını göstermektedir.

4.4. Öneriler

Sunulan çalışmanın, özellikle civa oranı yüksek atık suların arıtımına önemli katkılar sağlayacağı beklenilmektedir. Burada, Akdeniz Bölgesinde makilik alanlarda bol miktarda bulunan bitkisel bir atık olan QCS atık su arıtımı için çok ekonomik bir materyaldir. Literatür taramalarında, Glutamik asit/QCS materyali ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılmamaktadır. Bu açıdan söz konusu tez çalışması gerek atık su arıtımına ve gerekse diğer endüstriyel atık suların arıtımına önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak, yüzey alanı geniş ve etkili olan QCS adsorpsiyon sonunda süzülerek ortamdan geri alınması ve rejenasyon ile tekrar kullanılabilirliği; çalışmaya endüstriyel atıksuların arıtımında ümit vaat etmektedir. Glutamik asit/QCS'in tekrar kullanılabilirliği söz konusu olacağından çevreye salınması engellenmiş olacaktır ve çevre için ikincil bir kirliliğe yol açmayacaktır.

KAYNAKLAR

- Adamson A.W. and Gast, (1997) *Physcal Chemistry of Surfaces*,. A.P. John Bill and Sons Inc,Canada, Toronto, 6th edition, 617-620 .
- Abbas H. Sulaymon, Shahlaa E. Ebrahim, Tariq J. Al – Musawi , Sama M. Abdullah (2010); Removal of Lead, Cadmium, and Mercury Ions Using Biosorption, Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering 11 (2), 1-13
- Abuein, M.M., Belazi, M. (2009), Biosorption of Chromium(VI) and Mercury(II) from Aqueous Solutions by Eriobotrya japonica (Rosaceae). *Asian Journal of Chemistry* Vol. 21, (3), 1707-1712
- Abbas H. Sulaymon, Hayfa'a L. Swadi (2014); Adsorption/biosorption of furfural and mercury onto granular activated carbon/granular dead of anaerobic sludge. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(2):570-579
- A Ramadevi ve K Srinivasan, Agricultural solid waste fort he removal of inorganics: Adsorption of mercury(II) from aqueous solution by Tamarind nut carbon, *Indian Journal of Chemical Technology*, 12 (2005) 407-412.
- Aksu, Z., and Tezer,S., (2000) *Process Biochem.* 36, 431-439
- Akın, A.B., (2006)Farklı Yöntemlerle Hazırlanmış Aktif Çamur Biyosorbentleriyle Reaktif Boyar Maddelerin Gideriminde Adsorpsiyon Hız ve Verimliliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi,
- Alkan, M., Doğan, M. (2001). Adsorption of Copper(II) onto perlite. *J. Colloid Interf. Sci.* 243 : 280–291.

Atalay, T. (2010) *Kolloid Kimyası*, 2, Dizgi Ofset, Konya, 2003

Atkins , P.W. (1998) *Fizikokimya*, Bilim Yayıncılık, İstanbul 1016s

Baojiao Gao, Yuechao Gao, Yanbin Li, Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 542–549

Benfield, L. D., J. F. Judkins, and B. L. Weand (1982), Process chemistry for water and wastewater treatment. *Prentice-Hall*,

Berkem, A.R., Baykurt, S., Berkem, M.L., 1993, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-204-7.

Dilip Kumar Mondal, Barun Kumar Nandi, M.K. Purkait, Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering I* (2013) 891–898.

Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. and Özdemir, Y. (2004) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*. B 109: 141-148.

Doğan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C. (2006) Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal*, 124: 89-101.

Fenol, P., and Martin Vivaldi, *J.L. Anales de Quimica*. (1968) **64**,7782.

González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A. and Socas-Viciano, M. J. Chem. Tech. Biotechnol. (1988) **42**, 105.

Gupta, V.K. 1998. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development,

- Gupta, V.K. 1998. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 : 192–202
- Gupta, V.K., Park, K.T., Sharma, S., Mohan, D. 1999. Removal of Chromium (VI) From Electroplating Industry Wastewater Using Bagasse Flyash—a Sugar Industry Waste Material. *Environmentalist*, 19 : 129–136
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud an Aluminium Industry Waste. *Water Res.*, 35 (5) : 1125–1134
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Jain, N. 2001. Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous Solutions by Green Algae Spirogyra Species. *Water Res.* 35 (17) : 4079–4085
- Gupta, V.K., Ali, I. 2001. Removal of DDD and DDE from Wastewater Using Bagasse Fly Ash, a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 35 (1) : 33–40
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solutions Using Red Mud an Aluminium Industry Waste. *Water Res.*, 35 (5) : 1125–1134
- Gupta, V.K., Shrivastava, A.K., Jain, N. 2001. Biosorption of Chromium(VI) From Aqueous Solutions by Green Algae Spirogyra Species. *Water Res.* 5 (17) : 4079–4085
- Gupta, V.K., Ali, I. 2001. Removal of DDD and DDE from Wastewater Using Bagasse Fly Ash, a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 35 (1) : 33–40
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Chandra, S., Agarwal, S. 2002. Removal of Lindane and Malathion From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 36 : 2483–2490

- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. 2002. Removal of Cadmium and Zinc From Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environ. Sci. Technol.*, 36 : 3612–3617
- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Sharma, M., Saini, V.K. 2003. Removal of Cadmium and Nickel From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *Water Res.*, 37 : 4038–4044
- Gupta, V.K., Ali, I. 2004. Removal of Lead and Chromium From Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste. *J. Colloid Interf. Sci.*, 271 : 321–328
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K. 2004. Removal of Chlorophenols From Wastewater Using Red Mud: an Aluminum Industry Waste. *Environ. Sci. Technol.*, 38 : 4012–4018
- Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, N. 2005. Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand. *J. Colloid Interf. Sci.*, 288 : 55–60
- Gupta, V.K., Rastogi, Arshi, Saini, V.K., Jain, N. 2006. Biosorption of Copper(II) From Aqueous Solutions by Spirogyra Species. *J. Colloid Interf. Sci.*, 296 : 59–63
- Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K. 2007. Defluoridation of Wastewaters Using Waste Carbon Slurry. *Water Res.*, 41 : 3307–3316
- Gupta, V.K., Ali, I. 2007. Advances in Water Treatment by Adsorption Technology. *Nat. Protocols*, 1 : 2661–2667
- Gupta, V.K., Ali, I. 2008. Removal of Endosulfan and Methoxychlor From Water on Carbon Slurry. *Environ. Sci. Technol.*, 42 : 766–770
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2008. Biosorption of Lead(II) From Aqueous Solutions by Nonliving Algal Biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.—a Comparative Study. *Colloids Surf. B*, 64 : 170–178

- Gupta, V.K., Suhas. 2009. Application of Low-cost Adsorbents for Dye Removal a Review. *J. Environ. Manage.*, 90 : 2313–2342
- Gupta, V.K., Rastogi, A. 2009. Biosorption of Hexavalent Chromium by Raw and Acidtreated Green Alga *Oedogonium Hatei* From Aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 163 : 396–402
- Güven A., Kahvecioğlu Ö., Kartal G. ve Timur S, (2009). Metallerin Çevresel Etkileri- III, *Metalurji Dergisi*, sayı 138
- Dinçer, F, (2014) Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddesinin Fotokatalitik Yöntemlerle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Muğla, 87s
- Habashi, f. (1997) *Handbook of Extractive Metallurgy*, Volume II, WILEY-VCH, Germany,
- Haktanır, K. ve Arcak, S., (1998). *Çevre Kirliliği*, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 204-206.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, AB., Cansaran-Duman, D. ve Aras S. (2012) Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, *Türk Hij Den Biyol Derg*, 69(4): 235-53
- Hazırbulan, S. (2006) *Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon Ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 62s
- Jianlong, W. and Can, C. 2006 Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24; 427–451.
- Jiaxi Han, Zhongjie Du, Wei Zou, Hangquan Li, Chen Zhang, *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 571–578.

- Kabaş, N.G., Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metal Uzaklaştırılması, YüksekLisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2007.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A, ve Timur S., (2004) Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalurji Dergisi*, s136
- Karaoğlu, M.H. (2007). *Sulu çözeltilerden Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 241s
- Karaoğlu, M.H., Doğan, M., Alkan, M. (2009). Removal of Cationic Dyes by Kaolinite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 122 : 20–27
- Karaoğlu, M.H., Kula İ., Uğurlu M. (2013). Adsorption Kinetic and Equilibrium Studies on Removal of Lead(II) onto Glutamic Acid/Sepiolite Clean , *Soil, Air, Water*, 41 (6), 548–556
- Kayacan, S. (2007) *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 74s
- Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Celik, A. 2008. Adsorption of Cd(II) İons From Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared From Olive Stone by ZnCl₂ Activation. *Bioresour. Technol.*, 99 : 492–501
- Laidler, K.J., and Meiser, J.H., (1999) *Physical Chemistry*, p.852, Houghton Mifflin, New York,
- McKay, G. and Poots, V.J.P. "Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent". *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1980) 30, 279-292.
- Metcalf, L., Eddy, H. P. 1991. *Wastewater Engineering*, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill, N.Y., 48-126.
- Muter, O., Lubinya, I., Miller, D., Grigorjeva, L., Ventiya, E., Rapoport, A. (2001.) Cr(VI) sorption by inact and dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of the other metals. *Process Biochemistry*, 38; 123-131.

- Nadereh Rahbar, Alireza Jahangiri, Shahin Boumi, Mohammad Javad Khodayar, Mercury Removal From Aqueous Solutions With Chitosan-Coated Magnetite Nanoparticles Optimized Using the Box-Behnken Design, *Jundishapur J Nat Pharm* 9(2) (2014) 1-7.
- Nida M. Salem, Rafat A. Ahmad ve Akl M. Awwad, Chemical Modification of Zeolitic Tuff for Removal of Hg(II) from Water, *Environmental Research Journal*, 4(4) (2010) 286-290.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J.C., Ongomab, P., Chacha, J. 2008. Studies of Chromium Removal From Tannery Wastewaters by Algae Biosorbents, *Spirogyra Condensata* and *Hizoclonium Hieroglyphicum*. *J. Hazard. Mater.*, 158 : 605–614
- Özbelge, T. 1992. Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Artımı. *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayınları*, 1-28.
- Özdemir, Y. (2005) *Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 96s
- Özmert S., *Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2005.
- Preetha, B. and Viruthagari, H. (2006) Bioaccumulation of Cr(VI), copper(II), Nickel(II) ions growing *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 703; 361-365.
- Sarıkaya, Y. (1993) *Fizikokimya*, Gazi Kitap Evi, Ankara, 1151s.
- Uğurlu, M. (Uçucu Kül Kullanılarak kâğıt fabrikası atık sularında fenol ve lignin giderimi”, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 6/3,84;
- Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a Textile Dye Onto Activated Sepiolite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 119 : 276–283

- Uğurlu, M., Kula, I., Karaoğlu, M.H., Arslan, Y. 2009. Adsorption Removal of Ni(II) Ions From Aqueous Solutions Using Activated-carbon Prepared From Olive Stone by ZnCl₂ Activation. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 28, (4) : 547–557
- Uğurlu, M. ve Karaoğlu, M.H. (2011) TiO₂ supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater, *Chem Eng J*, 166: 859-867.
- Pehlivan M., Pehlivan E. ve Özler M.A. (1993) İnsan Sağlığı Üzerine Civa ve Bileşiklerinin Etkisi, *Çevre Dergisi*, 8:33-35
- Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P., and Mazzocato, A.C. (2008) Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste, *J. Hazard. Mater.* 150, 703-712.
- Saeed, A., Akhter, M. W., and Iqbal, M. (2005), Removal and recovery of heavymetals from aqueous solutions using papaya wood as a new biosorbent, *Sep. Purif. Technol.* 45, 25-31
- Shyamala Devi B., John Mary S., Rajendran S., Manimaran N., Pengan P., Jayasundari J., Mannivannan M. (2010); Removal of mercury by biosorption onto sphaeroplea algae, *Zaštita Materijala* 51 (4), 227-231
- S. Dutta, A. Bhattacharyya, P. De, P. Ray, S. Basu, Removal of mercury from itsaqueous solution using charcoal-immobilized papain (CIP), *J. Hazard. Mater.* 172(2009) 888–896.
- Ting, Y.P., Lawson, F. ve Prince, I.G. (1991). Uptake of Cadmium and Zinc by the alga *Chlorella vulgaris* .2. Multi-ion situation. *Biotechnol Bioeng* 37(5): 445-455.
- Vijayaghavan, K., Palanivelu, K., and Velan, M. (2006) Biosorption of copper(II) andcobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresour. Technol.*97, 1411-1419
- Volesky B. (1990) *Biosorption and Biosorbents In Biosorption of Heavy Metals*, Boston, USA, CRC pres, pp.3-5

Volesky, B.(2003) *Sorption and Biosorption, BV, Sorbex, Inc. Montreal, Canada.*, Section 6.1, pp. 103-116.

Vural, H., (1993). Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. *Çevre Dergisi* 8: 3-8.

Yavuz, H., Denizli, A., Güngüneş, H., Safarikova, M., Safarik, I. (2006); Biosorption of mercury on magnetically modified yeast cells, *Separation and Purification Technology* (52) 253–260

Yılmaz İ.S., (2011) *İyonik Sıvıların Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 72s

Weber, W.J. and Morris, J.C. (1963). Preliminary Appraisal of Advanced Waste Treatment Processes. *Water Pollut. Res.* 2:231–241

Weber, J. R. 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control. Wileyinterscience, USA*

Weng, C.H., Lin, Y.T., and Tzeng, T.W. (2009). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. Hazard. Mater.* 170, 417-424.

Zor, Ş. (2011) *Bağ Budama Atığı Kullanılarak Çözeltilerdeki Kromun Biosorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 47s

<http://water.epa.gov/drink/contaminants/>, 30/10/14 18:25

http://en.wikipedia.org/wiki/Quercus_coccifera , /30/10/14 20:25

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Çiğdem ŞAVUR
Uyruk : T.C.
Medeni Hali : Bekar
Telefon : 0 532 161 49 88
D. Yeri ve Tarihi : Keşan 1988
E-posta : savur_cigdem@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2014
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2011
Lise	Keşan Anadolu lisesi	2006

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2012-2014	Batı Mutfak Yemek San. Ltd. Şti MSKU Öğrenci Sarayı	Sorumlu Müdürlük
2011-2012	Seçsan Gıda Ltd. Şti MSKU Öğrenci Sarayı	Sorumlu Müdürlük

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce, vs)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma		X	
Anlama		X	
Okuma		X	