

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**YENİ BİR ADSORBENT OLARAK MERKAPTO İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
BENTONİT ÖRNEKLERİ İLE SULU ORTAMLARDAN Hg(II) İYONLARININ
GİDERİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU İÇİN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ (CYY)' NİN UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Funda EROL
DANIŞMAN: Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

VAN-2017

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**YENİ BİR ADSORBENT OLARAK MERKAPTO İLE MODİFİYE EDİLMİŞ
BENTONİT ÖRNEKLERİ İLE SULU ORTAMLARDAN Hg(II) İYONLARININ
GİDERİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU İÇİN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ (CYY)' NİN UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Funda EROL

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2016-5088
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Tekin ŞAHAN danışmanlığında, Funda EROL tarafından sunulan "Yeni bir adsorbent olarak merkapto ile modifiye edilmiş bentonit örnekleri ile sulu ortamlardan Hg(II) iyonlarının giderilmesi ve proses parametrelerinin optimizasyonu için Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) 'nin uygulanması" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16/11/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Abdulkerim KARABAKAN

İmza:

Üye : Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye :Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24 / 11 /2017 tarih ve 2017/53-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

24 / 11 /2017
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Funda EROL

ÖZET

YENİ BİR ADSORBENT OLARAK MERKAPTO İLE MODİFİYE EDİLMİŞ BENTONİT ÖRNEKLERİ İLE SULU ORTAMLARDAN Hg(II) İYONLARININ GİDERİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU İÇİN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ (CYY)' NİN UYGULANMASI

EROL, Funda

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tekin Şahan

2017, 76 sayfa

Bu çalışmada, sulu ortamlarda bulunan Hg(II) iyonlarının 3-merkaptopropil trimetoksisilan ajanı ile modifiye edilmiş bentonit örnekleri ile uzaklaştırılması ve adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır. İlk olarak; adsorbentin yüzey özelliklerini ve kimyasal yapısını incelemek için BET (Brunauer-Emmett-Teller), Enerji yayımlı X-Işını (EDX), Fourier Transform Infrared (FTIR) ve X-ışını Kırınım Yöntemi (XRD) analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorbentin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) 5.42 olarak tespit edilmiştir. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) içeren Cevap Yüzey Yöntemi (CYY); başlangıç pH, başlangıç Hg(II) konsantrasyonu (C_o), sıcaklık (T, °C) ve adsorbent miktarı (g) gibi adsorpsiyonu etkileyen önemli ortam koşullarını optimize etmek ve modellemek için bir cevap yüzeyi geliştirmek amacıyla başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Numerik optimizasyon ile quadratik modelden elde edilen optimum değerler $C_o=36.95$ mg/L, $pH=6.17$, sıcaklık 37.28 °C ve adsorbent miktarı 0.19 g olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında maksimum %Hg(II) giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi quadratik modelden sırasıyla %99.23 ve 19.30 mg Hg(II)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar deneylerle de doğrulanmıştır.

Optimizasyon aşamasından sonra; sonuçlar en çok bilinen adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca, termodinamik parametreler adsorpsiyonun endotermik karakterli ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Bentonit, Cevap yüzeyi yöntemi (CYY), Cıva Merkapto, Merkezi kompozit tasarım (MKT), Modifikasyon

ABSTRACT

REMOVAL OF Hg(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MERCAPTO-MODIFIED BENTONITE SAMPLES AS A NEW ADSORBENT AND APPLICATION OF THE RESPONSE SURFACE METHOD (RSM) FOR OPTIMIZATION OF PROCESS PARAMETERS

EROL, Funda

M.Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Tekin ŞAHAN

2017, 76 page

In this study, it was aimed to remove Hg(II) ions in the aqueous medium with the bentonite samples modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane agent and to optimize the adsorption conditions. Firstly, BET (Brunauer Emmet Teller), Energy Dispersive X-Ray (EDX), Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-Ray Diffraction Method (XRD) analyzes were conducted to investigate the surface properties and chemical structure of the adsorbent. The point of zero charge of the adsorbent (pH_{pzc}) was determined to be 5.42. Response Surface Methodology (RSM) with Central Composite Design (CCD) has been successfully applied to develop a response surface to optimize and model important environmental conditions affecting adsorption such as initial pH, initial Hg(II) concentration (C_0), temperature (T , °C) and adsorbent amount (g). Optimum values obtained in quadratic model with numerical optimization were determined as $C_0=36.95$ mg/L, $\text{pH}=6.17$, $T=37.28$ °C and adsorbent amount 0.19 g. Under these conditions, the maximum %Hg(II) removal and adsorption capacity were calculated as 99.23% and 19.30 mg Hg(II)/g adsorbent, respectively, in the quadratic model. These results have also been confirmed by experiments.

After the optimization phase; The results have been applied to the most known adsorption isotherm models. Adsorption equilibrium data were observed to be fit to Langmuir isotherm model. In addition, thermodynamic parameters have shown that adsorption is endothermic and spontaneous.

Key words: Adsorption, Bentonite, Response surface methodology (RSM), Mercury, Mercapto, Central composite design (CCD), Modification.

ÖN SÖZ

Çalışmalarım süresince önerileri ile beni yönlendiren ve bana güvenen, hatalarımı hoşgörüle karşılayan, kıymetli zamanımı ayırıp yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini benimle her zaman paylaşan, bu projeyi benim için verimli ve keyifli bir deneyime dönüştüren ve bana çalışmam için gerekli imkanları sağlayarak desteğini ve iyi niyetini esirgemeyen danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Tekin ŞAHAN' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Ayrıca, Mühendislik Fakültesi Dekanımız Sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ hocamıza; EDX ve XRD analizlerini gerçekleştiren Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Abdülkerim KARABAKAN hocamıza; bilgi ve fikirlerine danıştığım, beni daima destekleyen Arş. Gör. Şakir YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmayı FYL-2016-5088 no'lu proje ile destekleyen YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, hiçbir konuda fedakârlıktan kaçınmayan eğitimim için teşvik ve takdirleriyle daima yanımda olan annem EMİNE EROL'a, her türlü sevincimi ve sıkıntımı benimle paylaşarak hayatımı anlamlı kılan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

2017

Funda EROL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
EKLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bentonit	4
1.2. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri	6
1.2.1. Kimyasal çöktürme.....	7
1.2.2. İyon değiştirme.....	8
1.2.3. Ters osmoz (Hiperfiltrasyon)	8
1.2.4. Elektrodializ	9
1.2.5. Adsorpsiyon.....	9
1.3. Cıva (Hg).....	13
1.3.1. Hg kaynakları ve kirliliği	14
1.4. Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY) ve Deney Sistemlerinin Optimizasyonu	17
1.4.1. Cevap yüzey yönteminin deneysel verilerle oluşturulması	18
2. KAYNAK BİLDİRİLİşLERİ	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	30
3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar	31
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Deneysel çalışmalar	31
3.2.2. Uygun adsorbentin belirlenmesi ve hazırlanması	32

	Sayfa
3.2.3. Adsorbentin modifiye edilmesi.....	33
3.3. Metal Çözeltileri	33
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
3.4.1. Metal analizi	34
3.5. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon	35
3.5.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT).....	35
3.5.2. Sonuçların optimizasyonu	38
3.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamiği.....	38
3.6.1. Adsorpsiyon izotermi	38
3.6.2. Adsorpsiyon termodinamiği	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Modifiye Bentonitin Karakterizasyonu	44
4.1.1. BET ve FTIR analizleri	44
4.1.2. XRD ve EDX analizleri	46
4.2. Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu.....	47
4.2.1. MKT deneyleri ve sonuçları	47
4.2.2. MKT quadratik model eşitliği ile numerik optimizasyon.....	59
4.3. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması.....	61
4.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	64
5. SONUÇ.....	67
KAYNAKLAR.....	69
EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	13
Çizelge 1.2. Hg zehirlenmesi riski taşıyan meslek grupları	17
Çizelge 3.1. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri	37
Çizelge 3.2. MKT için önerilen deney programı.....	37
Çizelge 4.1. MKT ile oluşturulan deney programı ve sonuçları	49
Çizelge 4.2. MKT için regresyon analiz sonuçları	50
Çizelge 4.3. %Hg(II) adsorpsiyonunun numerik optimizasyonu için parametre düzeyleri	60
Çizelge 4.4. Literatürden alınan değişik adsorbentler üzerine Hg ⁺² adsorpsiyonu	61
Çizelge 4.5. %Hg(II) adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri (T=37.28 °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak) ..	63
Çizelge 4.6. %Hg(II) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (sabit C _o = 36.95 mg/L, Adsorbent mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.Hızı 800 rpm, zaman 120 dak.).	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bentonitin kristal yapısı	5
Şekil 1.2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu	11
Şekil 3.1. Bentonitin doğal ve toz halindeki görüntüsü.....	32
Şekil 3.2. Bentonitin modifikasyon işlemi düzeneği.....	33
Şekil 3.3. Ham bentonit ve B-SH adsorbentinin FTIR görüntüsü.....	44
Şekil 3.4. (a) Saf haldeki bentonit örneğinin XRD deseni. (b) B-SH örneğinin XRD deseni.	46
Şekil 3.5. B-SH 'ın EDX görüntüsü.	47
Şekil 4.1. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin dağılımı.	51
Şekil 4.2. %Hg(II) adsorpsiyonunu doğrulamak için sistem tarafından elde edilen normal % olasılığa karşılık deneysel residuallar.	52
Şekil 4.3. Tahmin edilen değerlere karşılık deneysel residuallar.	53
Şekil 4.4. Sıcaklık ve C_0 değerlerindeki değişimin %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit pH (5.5) ve adsorbent miktarı (0.1505 g)).	54
Şekil 4.5. Adsorbent dozu ve başlangıç pH'sının %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit sıcaklık (35°C) ve C_0 (22.5 mg/L)).	56
Şekil 4.6. C_0 ve başlangıç pH'sının %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit sıcaklık (35°C) ve adsorbent miktarı (0.1505 g)).	57
Şekil 4.7. Adsorbentın sıfır yük noktası.	58
Şekil 4.8. Langmuir İzoterm Eğrisi (T=37.28 °C, Adsorbent Miktarı.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı = 800 rpm, zaman 120 dak).	62
Şekil 4.9. Freundlich İzoterm Eğrisi (T=37.28 °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak).	62
Şekil 4.10. Dubinin-Raduskevich İzoterm Eğrisi (T=37.28 °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak).	63
Şekil 4.11. B-SH üzerine Hg(II) adsorpsiyon mekanizması	64
Şekil 4.12. 1/T'ye karşılık $\ln K_c$ grafiği.	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
Å	ångström (10^{-10} m)
C_0	Başlangıç derişimi
dak	Dakika
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
k	Hız sabiti
kJ	Kilojoule
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
N	Deney sayısı
nm	Nanometre
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R²	Regresyon kararlılık indeksi
T	Mutlak sıcaklık (K)
X	Kodlu değişken
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
°C	Santigrat derece sıcaklığı
μm	Mikrometre
%	Yüzde
β_i	Regresyon katsayısı
ξ_i	Bağımsız değişken

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CYY	Cevap Yüzeyi Yöntemi
D-R	Dubin-Radushkevich
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
PZC	Point of Zero Charge
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
RSM	Response Surface Methodology
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
WHO	World Health Organization

EKLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek 1. Merkezi kompozit tasarım istatistiksel verileri	75



1. GİRİŞ

Endüstri ve teknoloji alanındaki hızlı büyüme ve dünya nüfusundaki artış ekolojik dengenin bozulmasına etki ederek beraberinde çevresel sorunları getirmektedir. Her gün yüzlerce kirleticinin doğaya salınımı gerçekleşmektedir. İnsanlığı tehdit eden kirleticilerin en önemlileri; ağır metaller, yapay ve doğal tarımsal gübreler, petrol, radyoaktif atıklar, yağ, pestisitler, klorlu hidrokarbonlar, sentetik deterjanlar, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılardır. Bu kirleticilerin en başında gelen ağır metaller, alıcı ortamlarda bulunan en ciddi kirleticilerdir. Bu sebeple ağır metal içeren kirleticiler sucul ortamlarda veya sucul canlılarda birikebilir ve etkileri ekolojik dengeye zarar verebilir (Pehlivan ve ark, 1993; Şener, 2015). Bazı metaller yaşamsal faaliyetler için gerekli olsa da bazılarının vücuda fazla alınması toksik etki yaratmaktadır. Buna bağlı olarak bütün temel elementler için optimum bir doz değeri vardır. Doğada kirliliğe neden olan metaller hava, su ve besinler yolu ile organizmaya alınması sonucu metabolizma üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Toksik metaller, proteinlerle birleşerek intraselüler birikimlere neden olabilmekte ya da proteinlerle etkileşerek yapısal ve enzimatik fonksiyonlarını değiştirip inhibe edebilmekte ve temel elementlerin yerini alarak toksik etki gösterebilmektedir (Asri ve Sönmez, 2008; Okçu ve ark., 2009).

Asit yağmurlarının ve endüstriyel atık suların, toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesiyle birlikte ağır metallerin göl, ırmak ve yer altı su kaynaklarında birikmesine neden olmaktadır. Ağır metal iyonlarının çok düşük konsantrasyonlarda bile sağlık problemlerine neden olduğu bilinmektedir. Örneğin en zehirli ağır metal iyonu olan cıva (Hg), kromozomal bozulma, böbrek toksisitesi, nörolojik hasar ve kükürtlü enzimlerin yapısını bozmak gibi insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Bozkaya, 2010). Bu nedenle Hg(II) iyonları, ağır metaller arasında ortamdaki uzaklaştırılması için yüksek önceliğe sahiptir. Hg evrensel bir çevre tehlikesidir. Hg, organizmalarda biyobirikime ve besin zincirlerindeki oryantasyonu nedeniyle, düşük seviyelerde yüksek toksisiteye sahiptir (Pehlivan ve ark, 1993; Fakhri, 2015). Hg'nin birikmesini önlemek amacı ile kullanılacak olan suyun Hg konsantrasyonunun 0.004 mg/L'den fazla olmaması gerekir (Işık ve ark, 2013). Ancak, madencilik sektöründe Hg

içeren kayaçların kırılması, fosil yakıtların yanması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular ve Hg içeren evrensel aletlerin kırılması, Hg üretimi esnasında ve katı atık depolama sahalarında, atık pillerin rastgele atılmasıyla Hg muhtevasının ortalığa yayılması, Hg kullanan insan faaliyetleri sonucunda sudaki ve havadaki oranın yükselmesine neden olmaktadır. Toprağa karışan Hg, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyona girerek çok zararlı olan metil cıva (CH_3Hg) haline dönüşmekte ve bitkiler tarafından adsorplanmakta; besin zinciri yoluyla da insanlara geçmektedir (Pehlivan ve ark, 1993; Işık ve ark., 2013). Endüstri alanındaki gelişmeler ile birlikte ağır metal kirlilikleri de orantısız olarak artmaktadır (Kartal ve ark, 2004). Özellikle tarımsal ilaç, fosfatlı gübreler, atıkların geri dönüşümlü olarak kullanılması, metalik bileşiklerin ve metallerin çevreye hızla yayılmasını sağlamaktadır. Bunlara bağlı olarak su kaynakları, toprak ve bitki örtüsünün kirlenmesiyle gıda zincirinde biriken kirlenmeler insan ve hayvan sağlığını tehdit etmektedir (Mor ve ark., 2009).

Günümüzde ağır metal kirliliklerini sulu ortamlardan gidermeye yönelik birçok teknik uygulama söz konusudur. Bunlar arasında ekstraksiyon, elektrodializ, membran filtrasyonu, mikroorganizma kullanımı, koagülasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon tekniklerini saymak mümkündür (Ünlü, 2004; Şahan, 2008; Öztürk, 2013). Ancak, bahsedilen ayırma teknikleriyle ilgili uygulamalarda metal iyonlarının seviyesini istenen seviyeye indirmede yetersiz olması, spesifik ekipmanların gereksinimi ve proseslerin oldukça pahalı olması problemleriyle karşılaşmaktadır. Ayrıca, ağır metal uzaklaştırılması işleminde, kullanılan maddelerin geride herhangi bir kirlilik ve atık bırakmaması hem ekonomik açıdan hem de çevre koruma açısından son derece önemlidir (Şahan, 2008; Okçu ve ark., 2009).

Değişik adsorbentler üzerine adsorpsiyon prosesi, ağır metallerin sulu ortamlardan uzaklaştırılması için en uygun ve en ekonomik yöntemdir. Fakat kullanılan adsorbent materyalinin özellikle atıkların çevreye zararlı olmaması, bol miktarda bulunması, ekonomik olması ve kolay elde edilebilir olması son derece önemlidir. Şimdiye kadar birçok adsorbent ağır metal gideriminde sıklıkla kullanılmıştır. Bunlar arasında aktif karbonlar, biyolojik malzemeler, jeo-malzemeler, polimerik malzemeler vs. bulunmaktadır (Bozkaya, 2010; Peltek, 2012). İdeal bir adsorbent, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon hızı yüksek, adsorbata kimyasal ilgisi olan, ekonomik ve

tekrar kullanılabilir olmalıdır. Bu özelliklere bağılı olarak doğada bulunan jeo-malzemeler ekonomik açıdan potansiyel adsorbentlerdir (Türkoğlu, 2010). Bentonit, bu özelliklere sahip olması nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Doğal mineraller, ekonomik maliyeti düşük, işletilmesi diğer madenlere göre daha kolay ve doğada büyük rezervler halinde bulunmaktadır. Bu malzemelerin işletilmesi ve ağır metal gideriminde kullanılması artan bir öneme sahiptir (Şahan, 2008). Ayrıca giderilmesi düşünülen metal iyonuna afinitesi yüksek olan kimyasal ajanlarla bu malzemelerin yüzeyi modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesinin artırılması üzerinde çalışılan konulardan biridir.

Bu kapsamda Türkiye’de yapılan çalışmaların da sınırlı olduğu dikkate alınarak, Hg(II) içeriği yüksek seviyede bulunan sulardan, yüzeyi Hg(II) iyonuna yüksek derecede ilgisinin olduğu bilinen bir merkaptobileşiği ile modifiye edilmiş bentonit ile Hg(II) giderilebilirliğinin deneysel olarak araştırılması ve ortam koşullarının son zamanlarda farklı uygulama alanlarında kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile optimizasyonu bu çalışmada konu alınmıştır. Ayrıca Hg(II) adsorpsiyonunun termodinamik açıdan incelenerek adsorpsiyon doğasının ve mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır. Buna ek olarak adsorpsiyon denge bilgileri en popüler izoterm modellerine uygulanmış ve adsorpsiyon sistemini açıklayan model belirlenmiştir.

1.1. Bentonit

Bentonit, alimünyum ve magnezyumca zengin büyük oranda montmorillonit (smektit grubu) kil minerali içeren, kısmen koloidal silisten ibaret, camsal magmatik kayaların, genellikle volkanik kül ve küflerin kimyasal ayrışmasına bağlı olarak devitrifikasyonu sonucu oluşmuştur (Peltek, 2012; Min ve ark., 2014). Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford- Benton yakınlarında bulunmuştur. Plastisite özelliği yüksek olan koloidal yapıya sahip bir kil çeşididir. Amerika'da bentonit adı ile tanınmıştır. Daha sonra Fransa'da Montmorillon bölgesinde aynı kil çeşidinin bulunmasıyla bu kil mineraline montmorillonit adı verilmiştir. Kil mineralinin bir çeşidi olan bentonitin genel olarak, teorik formülü $(\text{Na}_{0.7})(\text{Al}_{3.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O})$ dur (Kayır, 2007).

Bentonit, başta sanayide olmak üzere tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan kil çeşididir. Ülkemizde bolca bulunması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle bu kile olan talep artışı bentonitin önemini arttırmaktadır (Temelli, 2005). Ayrıca yapısında, volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddelerin yanı sıra %75 veya daha fazla montmorillonit içermekle birlikte içinde safsızlık olarak illit ve kaolin gibi diğer kil mineralleri ve kalsit, dolomit, kuvars, jips bulunmaktadır (Erdem, 2004).

Bentonitin en önemli özelliği şişmesi ve suyu fazlaca emmesidir. Bentonit ince taneli, yumuşak, kolayca şekillenebilen gözenekli bir yapıya sahiptir. Kuru bentonit'in özgül ağırlığı $2.7-2.8 \text{ g/cm}^3$ olup, bentonitin toz haline getirildiğindeki yoğunluğu ise $1.6-1.8 \text{ g/cm}^3$ değerine kadar düşmektedir (Temelli, 2005; Kayır, 2007). Bentonit silisyumdioksit, alüminyum oksit (alümina) ve manyezit gibi bileşenlerden oluşmuş, sıcaklığa dayanıklı, iyon değiştirme özelliğine sahip bir kayaç türüdür. Bentonitin iyon (katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir. Bentonitin kristal yapısı üç katlı ve şerit şeklindedir (Şekil 1.1). Bu katlar, dizilmiş dörtyüzlü ve sekizyüzlüden oluşmuştur. Sekizyüzlünün merkezinde alimünyum (Al), magnezyum (Mg), sodyum (Na), kalsiyum (Ca), demir (Fe), lityum (Li) vb. katyonlar bulunurken, dörtyüzlünün merkezinde ise silisyum (Si) bulunmaktadır. Tek bir smektit (bentonit) kristalinin tane boyutu 2 mikrondan (metrenin milyonda biri) daha küçüktür (Kayır, 2007).

Bölgesi, Malatya-Elazığ Bölgesi ve Eskişehir-Ankara Yörelerinde bulunmaktadır. Türkiye, 280 milyon tonluk bentonit rezervleriyle toplamda dünya rezervlerinin %15'ine sahiptir. Dünya'da 1.870 milyon ton bentonit rezervi bulunmaktadır. Bentonit rezervlerine sahip ülkeler arasında başta ABD olmak üzere, Yunanistan, Rusya, Almanya, Japonya, İngiltere, İtalya, İspanya ve Türkiye yer almaktadır.

1.2. Ağır Metaller ve Giderim Yöntemleri

Gerek doğal olsun gerekse endüstriyel kullanımlarına bağlı olsun yer altı sularında, kayalarda ve toprakta bulunan bazı elementlerin (arsenik (As), alüminyum (Al), kurşun (Pb) ve Hg gibi) belirli sınır değerlerinin üzerinde bulunması canlı yaşamına olumsuz etkiler oluşturabilmektedir. Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm^3 ' ten daha yüksek olan metaller olarak tanımlanmıştır. Bu grupta 60' tan fazla metal yer almaktadır. Bunlar arasında en çok bilinen ağır metaller, krom (Cr), demir (Fe), kurşun (Pb), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), çinko (Zn), nikel (Ni) ve Hg'dir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle oksit, karbonat, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Bakar ve Baba, 2009; Okçu ve ark., 2009).

Ağır metaller, yok edilemez ve bozulmazlar. Bazı metaller yaşamın sürdürülebilmesi için gerekli iken bazıları da ileri derecede toksiktirler (Baş ve Demet, 1992; Şahan, 2008). Fakat yaşam için gerekli gibi görünen metallerin, belirli seviyeye ulaştıktan sonra toksik etki yaptıkları göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin bakır deri, saç, kemik gibi bazı organların temel bileşimi arasında bulunmaktadır. Bakır eksikliği çocuk yaştan itibaren gelişim sırasında önemli sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bununla birlikte kurşunun düşük oranda alınması, insanlar için toksik etki yaratma potansiyeline sahiptir (Bakar ve Baba, 2009). Ağır metaller içinde toksisitesi en şiddetli olanların Hg, As, Cd ve Pb olduğu ifade edilmektedir (Okçu ve ark., 2009).

Metallerin insan sağlığı ile etkileşimi CH_3Hg salgını olarak bilinen, Japonya'nın Minamata körfezinde gözlemlenmiştir. Minamata Körfezinde 1950'li yıllarda kimyasal fabrikalar atıklarını doğrudan denize boşaltmaktaydı. Bu fabrikalardan bazıları katalizör olarak inorganik Hg kullanmaktaydı ve bunun bir kısmı denize dökülmeden metilleniyordu. Mikroorganizmalar inorganik Hg'yi CH_3Hg 'ye dönüştürmekte, daha

sonra da planktonlar tarafından tutulmaktadır. Planktonlar aracılığı ile balıklara geçen CH_3Hg besin zinciri yolu ile insanlara ulaşmaktadır. Besin zinciri yoluyla zehirlenmeler, 1953 yılında 46 ölüm vakası olarak kaydedilmiştir (Bakar ve Baba, 2009). Özellikle sanayileşme ile birlikte dünyanın değişik bölgelerinde Minamata hastalığının yarattığı salgın ve benzeri olaylar, daha sık gözlenir olmuştur. Endüstri bölgelerinde ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler yaygınlaşmaya başlamıştır (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Güven ve ark., 2004).

Eser miktarda da olsa toksik etki yapması nedeni ile ağır metallerin insan sağlığı ve çevresel etkilerini ortadan kaldırmak için birçok giderme yöntemleri bulunmaktadır (Güven ve ark, 2004; Kartal ve ark, 2004). Atık sularda bulunan ağır metallerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kimyasal çöktürme ve benzeri işlemler uygulanmaktadır. Fakat, ağır metallerin çok düşük derişimleri için kimyasal çöktürme tek başına yeterli olmaması ve geride kirlilik bırakması nedeni ile, daha ileri arıtım için membran prosesleri, filtrasyon, iyon değişimi ve karbon adsorpsiyonu vb. yöntemler önerilmektedir.

Adsorpsiyon, endüstri de çok önemli bir prosestir. Atık su arıtım proseslerinde belli türdeki kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon teknikleri kullanılmaktadır. Son zamanlarda adsorpsiyon prosesi, uygun bir adsorbent seçimi ile kirleticileri giderme işleminde çok fazla kullanılmaya başlanmıştır (Öztürk, 2013; Yen ve ark, 2017).

1.2.1. Kimyasal çöktürme

Ağır metallerin ve fosforun atık sulardan uzaklaştırılması için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, çözülmüş veya askıda kalan katı maddelerin kimyasal madde takviyesiyle kimyasal ve fiziksel durumunu değiştirerek, çökelmeyi kolaylaştırma prensibine dayanmaktadır. Kimyasal çöktürmedeki amaç kirliliklerin, çözünürlükleri az olan sülfat ve hidroksit bileşiklerine dönüşmesini sağlamaktır. Bununla birlikte kullanılan işlemde sulu çözeltiye $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve polielektrolit ilave edilerek çökeltme sağlanmaktadır. Genellikle, ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kireç veya kostik ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülmektedir.

Kimyasal çöktürme ekonomik olmasıyla birlikte, yüksek konsantrasyon seviyelerinde çamur oluşturan kompleks bir arıtma prosesidir (Uraz, 2015). Bazen metallerin, çamur komplekslerinden geri kazanılmaları mümkün olabilir. Ancak, geri kazanma işlemlerinin ekonomik olmaması nedeniyle bu yola başvurulmamaktadır (Sürmeli, 2010). Çökeltme işlemini kolaylaştırmak ya da iyileştirmek amacıyla orta derece bir arıtma prosesi gerektiğinde kullanılan bir prosestir. Buna bağlı olarak, atık sudaki kimyasal madde ilavesi, çözülmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilmektedir. Ayrıca ağır metal ve diğer toksik metallerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanır (Temelli, 2005).

1.2.2. İyon değiştirme

Çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki katyon ve anyonun çözeltideki aynı yüke sahip farklı iyonla yerdeğiştirmesi prensibine bağlı gerçekleşen bir prosestir. Bu amaçla zeolitler, alüminyum silikatlar, sentetik reçineler ve sülfotlanmış karbon malzemeler kullanılarak sulu çözeltideki istenmeyen metallerin tutulması gerçekleştirilir. İyon değiştirici reçineler gözenekli, hafif, küçük küreler veya tabaka şeklindeki katılardır. İyon değiştirme yöntemi, suların yumuşatılması ve deiyonizasyonu amacıyla endüstriyel proses sularının hazırlanmasında ve atık su arıtımında kullanılmaktadır.

Eser miktarda metallerin gideriminde iyon değiştirme prosesi ideal bir yöntem olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde gres, yağ, silika, kil, kum, mikroorganizmalardan ve organik maddeler kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir, fakat rejenerasyon işlemi ile var olan kirlilikler giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazandırılabilir (Uraz, 2015). Bu yöntemin dezavantajı belirli iyonları kısmen uzaklaştırabilmesi ve yüksek maliyetli olmasıdır.

1.2.3. Ters osmoz (Hiperfiltrasyon)

Çözeltideki çözülmüş halde bulunan inorganik ve organik maddelerin, tuzların, bakterilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla, yarı geçirgen bir zar kullanılarak yüksek basınçta filtre eden proseslerdir. Bir pompa yardımıyla ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf su

geçişine izin verirken, diğer parçacıklar gözenekten geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur.

Ayrıca, yüksek osmotik basınç farklılığı ve yüksek maliyeti ters osmoz ve nanofiltrasyon uygulamalarını sınırlandırmaktadır (Öztürk, 2013; Uraz, 2015). Nanofiltrasyon membranları yüzeylerinin negatif olmasından dolayı iyon seçicidirler. Buna bağlı olarak, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulmaktadır. Membranların bu özelliği doğrultusunda atıksularda bulunan bir kısım ağır metal ve kimyasallar membrandan geçebilmektedir. Yöntemin başka dezavantajları ise membranın tıkanma olasılığının olması, rejenerasyon gerektirmesi, ayırmadan sonra derişik atık elde etmesi ve maliyetinin yüksek olmasıdır (Erdem, 2004).

1.2.4. Elektrodializ

Çözelti içerisindeki iyonik komponentlerinin ayrılması için, yarı geçirgen iyon-seçici membran kullanılmasına dayanan bir prosestir (Tchobanoglous ve Burton, 1991). Elektrodializ, elektrik alanı etkisiyle iyonik kirleticileri deriştirerek giderilmesini sağlamaktadır. Anyon ve katyonun anahtar görevi gördüğü elektrodializ işlemlerinde, yüksek verim elde edilmesi için anyon ve katyon seçici membranının çok ince olması gerekmektedir. İşlem sırası, öncelikli olarak besleme membranının bir tarafındaki bölgeye alınması ve uygun bir doğru akım voltajı etkisiyle katyonların ve anyonların membran içerisinden, diğer taraftaki bölgeye göç etmesi sağlanmaktadır. Böylece, katyon seçici membran ile anyonların, anyon seçici membran ile de katyonların membran içerisinden geçişleri engellenerek, atıksu istenmeyen anyonlardan ve katyonlardan temizlenir (Erdem, 2004). Fakat bu yöntemin pahalı olması ve proste oluşan metal hidroksitlerin membranı tıkama olasılığı, prosesin dezavantajlarından (Öztürk, 2013; Ecer, 2015).

1.2.5. Adsorpsiyon

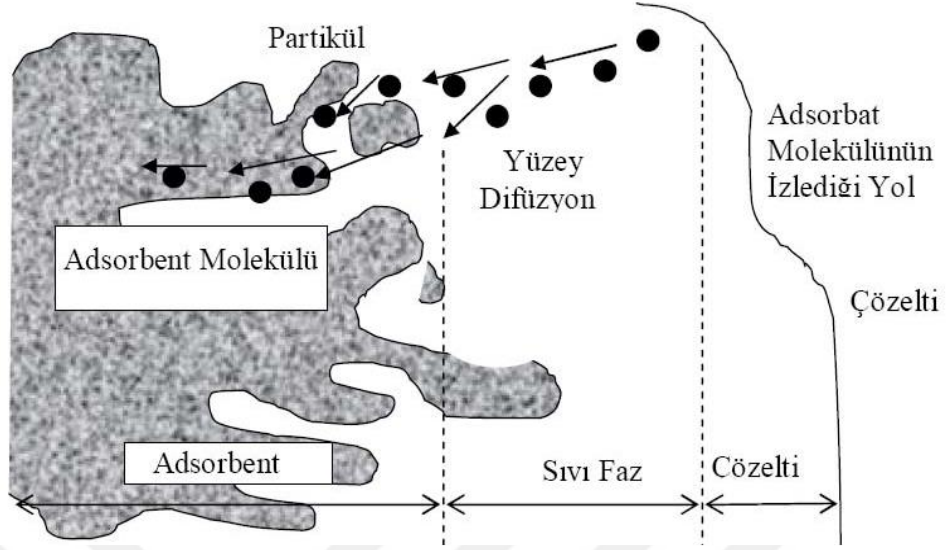
Atık sularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle düşük maliyetli olan adsorbentler kullanılması diğer yöntemlere kıyasla daha etkin ve ekonomik bir yöntemdir. Bu nedenle, atık sulardan bir çok kirliliğin giderimi için adsorpsiyon yöntemleri son yıllarda ilgi görmeye ve tercih edilmeye başlanmıştır (Uraz,

2015). Adsorpsiyon teknikleri, yüksek oranlarda arıtma sağlamanın yanında ekonomik olarak makul yöntemlerdir.

Moleküllerin katı veya akışkanlar içerisindeyken her yönden çekilmesi ile çekim kuvvetinin dengede olması sağlanır. Moleküllere etki eden çekim kuvvetleri fazlar arası yüzeyde farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Bu olaya adsorpsiyon denir. Atom ve moleküllerin, katı yüzeyindeki etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon, katı yüzeyinde gerçekleşmektedir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir (Yiğitarıslan, 2006).

Adsorpsiyon işlemi sırasında, yüzeyde tutunan maddeye adsorbat veya adsorblanan maddde, üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorbent veya adsorban denilmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon işleminin tersine bir işlem gerçekleşiyorsa yani yüzeyde derişim azalması yada adsorplanan maddenin ortama geri verilmesi söz konusu ise bu işleme de desorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyon, malzemelerin derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Bir katının yüzeyinde bulunan mikro çatlaklarda ve gözeneklerde sıvıların yoğunlaşmasına ise kılcal adsorplama denir (Baran, 2012).

Adsorpsiyon prosesi esnasında, sıvı içerisindeki çözünmüş moleküller (adsorbat), adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Büyük moleküller sıvı içerisindeki adsorbentin gözeneklerinde bulunan geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu, çözelti içerisindeki adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı ile dengeleninceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığı anda çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Özel bir sistemin belirlenmesinde katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımının belirlenmesi adsorpsiyon sistemlerinin önemli unsurlarından biridir (Baran, 2012). Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 1.2' de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:



Şekil 1.2. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Baran, 2012).

Şekil 1.2 'de adsorpsiyon esnasında adsorbatın adsorbent üzerine bağlanma şeklinin film ve partikül difüzyonu ile olduğu görülmektedir. Buna göre bu üç durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

1. İlk aşamaya film difüzyonu adı verilmektedir. Çözünmüş maddelerin adsorbent maddenin yüzeyine tutunabilmesi için adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir.

2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, ikinci aşaması ise partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi tamamlamasıyla gözeneklerin iç kısımlarına girmesi sağlanır.

3. Yukarıdaki iki aşamayı tamamlayan çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması sonucu adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanmış olur.

Adsorbe edilenin yüzeyde tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere iki farklı yolla gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon için etkili olan çekim kuvveti Van Der Waals kuvvetleri iken, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim zayıf bağlarla meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise elektron alışverişi olması sonucunda yani adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal reaksiyon oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller içinde gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyonda

moleküller arasında olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona karşı en büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani yüzeyine fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmemiş olan adsorbentin rejenere olabilmesi etkileşimde olduğu adsorbata göre değişmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızı sıcaklığa bağlı olarak değişirken, fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşir. Dolayısıyla fiziksel adsorpsiyon hem tek hem de çok tabakalı olabilirken, enerjisi düşüktür. Kimyasal adsorpsiyon ise, tek tabakalı ve enerjisi yüksek gerçekleşir (Yiğitarlan, 2006).

Özellikle düşük derişim aralıklarında ayırma işlemi gerekliliği söz konusu ise, fiziksel adsorpsiyon endüstriyel ayırma işlemlerini temsil etmektedir. Katıların karışım içerisindeyken bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilmesi ayırma işleminin temel prensibini oluşturmaktadır. Endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit (CO_2), kükürtdioksit (SO_2) gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, endüstriyel uygulamalar arasında yer alan bazı örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ise özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, sulu çözeltilerden toksik kirlilikleri uzaklaştırmada etkili, çok yönlü, ekonomik ve basit uygulanabilirliğinden dolayı son zamanlarda en çok tercih edilen yöntem haline gelmiştir (Tran, 1999; Temelli, 2005; Şahan, 2008; Yen ve ark., 2017). Kullanılan adsorbata geri kazanılabilmesi, çok az miktarda tortu oluşumu, çok düşük derişimlerde uygulanabilir olması ve maliyetinin düşük olması bu yöntemin avantajlarından (Mohanty ve ark., 2006; Karacanlı, 2011). Bu yöntem, havada ve suda kirliliği en az seviyeye indirebilmek için ulusal anlamda önem taşımaktadır (Bhattacharyya ve Susmita, 2008).

Tüm bu yöntemlerin, yüksek enerji tüketimi, iyonların tamamının giderilmemesi yüksek kirlilik düzeylerinde etkin olmamaları ve oluşan toksik çamur veya atık suyun tekrar arıtılması gibi dezavantajları vardır (Sabah ve Çelik, 2006). Bu nedenle adsorpsiyon yönteminin avantajlarından dolayı atık sulardaki ağır metaller genellikle adsorpsiyon yöntemi ile giderilmektedir (Silva ve ark., 2010; Karacanlı, 2011).

Çizelge 1.1' de ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmıştır.

Çizelge 1.1. Metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	Basit ve ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma, Etkin değil, atık çamur oluşumu.
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması, sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
İyon değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması.
Ters osmoz	Geri dönüşüm için saf atık eldesi.	Yüksek basınç, pahalı olması, membran boyutu.

1.3. Cıva (Hg)

Endüstrileşme ve kentleşmenin doğada meydana getirdiği en önemli sorunlardan birisi çevre kirliliği olarak kabul edilmektedir. Endüstriyel anlamdaki gelişmeler ağır metal kirliliğini yaygınlaştırmış ve insan faaliyetleri sonucu çevresel kirliliğin büyümesine neden olmuştur. Hg, ağır metal kirliliklerinin sıralanmasında önemli bir yer tutmakta ve insan sağlığını tehdit eden toksik etkisi bulunmaktadır (Pehlivan ve ark, 1993).

Deniz suyunda 3×10^{-5} ppm civarında bulunan Hg yer kabuğunda ortalama 0.08 ppm civarında bulunmaktadır. Doğal Hg içeriği bitkilerde 0.001–0.3 µg/g; havada 0.005–0.06 ng/m³ seviyelerindedir (Bakar ve Baba, 2009). Hg normal sıcaklıkta sıvı olan tek metaldir ve doğal olarak element formunda, gümüşü renklidir. Teknolojinin gelişmesi ile bu maddenin kullanımı birçok alanda yaygınlaşmıştır. Hg ve bileşenleri; sentetik ve asetaldehit endüstriyel maddelerin üretiminde katalizör olarak, sodyum klorürden sodyum hidroksit ve klor üretiminde elektrot olarak, termometre ve elektrikli aletlerin üretiminde, endüstriyel kontrol aygıtlarında, tarım ilaçlarında, ayrıca boya ve kâğıt sanayinde de kullanılmaktadır. Hg, kömür ve petrol gibi fosil yakıtlarda maden filizi şeklinde doğal olarak bulunur. Hg doğal olarak yağlarda, suda ve havada bulunabilir. Hg formları, organik ve/veya inorganik bileşikler, metalik halde veya element halinde görülür (Sarkar, 2002; Bakar ve Baba, 2009; Bahçebaşı, 2011; Dağhan, 2011;). Hg'nin toksisite özelliğinin belirlenmesinde, kimyasal yapısını bilmek gerekmektedir. CH₃Hg toksikolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Kolaylıkla çevrede, hayvan dokularında ve insan bünyesinde oluşabilmektedir. Bu formlar ekolojik dengede Hg' nin en toksik formunu göstermektedir (Dağhan, 2011).

Kimyasal bir element olan Hg'nin atom numarası 80'dir. Hg elementi, hava, su ve toprakta farklı formda bulunur. Bu farklı formlar, elementel Hg, inorganik ve organik Hg bileşikleri şeklindedir.

Metalik ya da elementel Hg oda sıcaklığında sıvı ve parlak, gümüş beyazı renktedir. Atom ağırlığı 200.61 g/mol, özgül ağırlığı 13.6 g/cm³'dir. Hg'nin en önemli minerali Zinober'dir (HgS). Hg yapısı gereği, ısıtıldığı zamanlarda değil normal oda sıcaklığında da buharlaşmaktadır. Hg buharı insan sağlığını tehdit eden toksik özelliğindedir.

Daha çok Hg tuzları olarak bilinen inorganik Hg bileşikleri genel olarak kristal ya da beyaz toz halde bulunur. Yalnızca, HgS bileşiği kırmızı renklidir. Hg'nin kaynama noktası 356.58 °C, ergime noktası 38.8 °C'dir. Elektrik iletkenliği oldukça iyi olmasına rağmen ısı iletkenliği kötüdür.

Hg, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara amalgam adı verilir (Vikipedi, 2016). Hg içeren aletlerin kullanılması insan faaliyetleri sonucunda yılda 20000 ton Hg'nin çevreye yayılması sağlanmaktadır. Bu nedenle suda ve havada ki Hg oranları yükselmektedir. Hg kirliliğinin söz konusu olduğu sularda ölçülen Hg konsantrasyonu 0.03 mg/L ve daha yüksek iken, kirlenmemiş yüzey sularında ölçülen Hg değeri 0.001 mg/L'den daha düşüktür. Önemli kirlenme kaynaklarından bir diğeri ise CH₃Hg'dir. Bakteriler ve organizmalar tarafından suya karışan Hg, CH₃Hg'ye dönüşmektedir. Planktonlar, onları yiyen küçük balıklar ve küçük balıklarla beslenen büyük balıklar, midyeler ve deniz memelileri aracılığı ile besin zincirine karışırlar. Hg muhtevası bulunan endüstri kollarında, Hg atıklarının bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin etrafındaki yaşayan insanlar önemli bir risk altındadır. Hg konsantrasyonu yüksek olan sulardan, deniz canlılarını (Deniz canlılarının vücudundaki Hg konsantrasyonu 1 ppm' den yüksek olması durumunda) sıklıkla tüketmek kişilerin bünyesindeki Hg konsantrasyonunu tehlikeli sınırlar üzerine çıkarabilir (Kahvecioğlu ve ark., 2003; Şener, 2015).

1.3.1. Hg kaynakları ve kirliliği

Endüstriyel boyutta Hg bileşikleri metalik olarak yada organik ve inorganik olarak, diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak, bazı metallerin üretim proseslerinde,

ilaç sanayinde, laboratuvar uygulamalarında, termometrelerde, kâğıt sanayinde ve boya sanayinde kullanılmaktadır. Ancak çevreye yayılımı ve ortaya çıkarttığı riskler nedeniyle kullanım alanları giderek daralmaktadır.

Hg'nin olumsuz etkileri çoğunlukla mesleki gruplara aittir (Dökmeci ve Dökmeci, 2005). Hg buharı maruziyeti, Hg ile altın çıkarılması sonrasında Hg'yi uzaklaştırmak amacıyla yapılan çalışmalarda solunum yolu ile insan sağlığını etkilemektedir. Hg buharlarının partiküllerinin vücuda yayılması daha çok deri yolu ve solunumla gerçekleşmektedir. İnorganik Hg tuzları beyne ulaşmadan, dokulara kolaylıkla nüfuz edebilmektedir. Elemental Hg, organizmalarda kısmen oksitlenmesi ile oluşan çözünür inorganik tuzların, dokularda protein, tuz ve alkalilerle birleşmesiyle protoplazmaya zehir etkisi yaparlar (Yıldız, 2004; Okçu ve ark, 2009). Kapalı ortamlarda yapılan çalışmalarda yetersiz havalandırma sonucu Hg buharına bağlı kronik maruziyet olabilmektedir. Bu durum özellikle, bilimsel çalışmalarda laboratuvar ortamlarında sıklıkla rastlanılan bir olaydır.

Dünyanın birçok yerinde yerüstü sularında bulunan bu atıklar çevre kirliliğine neden olmakla birlikte bunlara bağlı salgınların ortaya çıkmasına da sebep olmuştur. Endüstride plastik, mikrop öldürücü, mantar ilacı üretimi gibi değişik alanlarda Hg'nin kullanımına devam edilmektedir. Bugün kullanılmaya devam edilen organik Hg bileşikleri bir karbon atomuyla tek bir kovalent bağı olan Hg içermektedir. Bu bileşikler içerisinde en tehlikeli olanı alkil Hg, en sık görüleni ise CH_3Hg 'dir. Mantar ilacı kullanımında alkil Hg ve tuzları kullanılması, insanlarda toksik etkiye neden olmuştur. Hg ile muamele edilmiş tohumların bilinçsiz olarak kullanılmasıyla ilgili zehirlenmeler Pakistan, Irak, Guatemala ve Gana'da gerçekleşmiştir. En büyük felaket 500 ölüm vakası ile 1972'de Irak'ta olmuştur. 1971'de Irak CH_3Hg ile muamele edilmiş tahılları ithal ederek ekimde kullanmak üzere dağıtmıştır. Bu tahılların un ile karıştırılmasıyla yapılan ekmekleri tüketen insanların zehirlenmesine neden olmuştur (Bakar ve Baba, 2009; Okçu ve ark, 2009; Dağhan, 2011).

Hg zehirlenmesi bulguları elementel, organik veya inorganik Hg ya da kronik ya da akut etkileşime bağlı olarak karşımıza çıkmaktadır. Akut etkilenimde saatler içinde ürperme, güçsüzlük, kusma, ishal, metalik tat, bulantı, göğüs sıkışması ve solunum güçlüğü görülebilir. Kronik etkilenimde daha yavaş gelişen bir tablo olmasına rağmen

akciğer toksisitesi kalıcı hasarın oluşmasına neden olabilir. Nörolojik bulguların yanında tiroitte guatr, radyoaktif iyot tutulumu, taşikardi, düzensiz nabız, dermografi ve idrarda yüksek miktarda Hg bulunması en sık görülen durumlardır. Bunun dışında unutkanlık, sabırsızlık, vazomotor rahatsızlıklar, şiddetli tükürük salgılaması ve gingivitis gibi psikolojik semptomlar da görülmektedir (Bakar ve Baba, 2009).

Buharlaştan metalik Hg atmosfere karışmaktadır. Bundan dolayı topraktaki Hg'nin en önemli kaynağı atmosferdeki Hg kirliliğidir. Topraktaki miktarı oldukça azdır. A.B.D.' de yapılan bir araştırmada 900 toprak örneğinde 0.01-4.6 ppm düzeyinde Hg belirlenmiştir. Bitkiler üzerindeki etkisine oranla, insanlar ve hayvanlar üzerindeki etkisi zehirleyicidir (Yıldız, 2004; Işık ve ark, 2013). Hg ile ilgili etkilenimlerin çoğu minimata hastalığından kaynaklı CH₃Hg ile ilgilidir. CH₃Hg zehirlenmesi ağırlıklı olarak nörolojik bulgularla orantılıdır. Zihinsel bozukluklar, görme bozukluğu, kas titremesi, sinir sistemi bozukluğu, hareket düzensizlikleri ve ölümler görülebilir. Tedavi için özellikle solunum sistemine yönelik solunum desteği verilmelidir. Öncelikle maruziyet engellenmeli, vücuttan Hg uzaklaştırılıp sonrasında semptomatik tedavi uygulanmalıdır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda Sağlık Örgütü (FAO) tarafından gıdalarda bulunması gereken en yüksek Hg miktarı 0.05 mg/kg olarak belirlenmiştir. Fakat WHO ve FAO'nun belirlediği bu seviye yerine bazı ülkeler farklı düzenlemelere göre kendi sınır değerlerini belirlemişler ve buna göre düzenlemeler yapmışlardır (Vural, 1993; Dağhan, 2011).

Hg'nin sağlık üzerine etkilerine bakıldığında ağırlıklı olarak insan faaliyetlerine bağlı olduğu görülmektedir (Dökmeci ve Dökmeci, 2005). Çizelge 1.2' de farklı Hg formlarının etkilerine bağlı olan risk altındaki mesleklerin dağılımları gösterilmektedir. Bu nedenle, bu meslek gruplarında çalışan insanların Hg'nin etkilerinden ve olası zehirlenme etkilerine karşı özellikle takip edilmesi gerekmektedir. Hg'nin daha çok solunum yoluyla etkisi göz önünde bulundurularak, kolay buharlaşma özelliğine karşın işyerlerinin havalandırma koşulları oldukça önemlidir. Bu nedenle, Hg'nin burun ve ağız seviyesine yükselmesini engelleyecek bir havalandırma sistemi kurulması gerekmektedir. Ayrıca, kişisel koruyucu donanımları (solunum temasında maske, deri

temasında eldiven) kullanılması gerekmektedir. Bütün bunlara ek olarak, Hg maruziyeti olan işyerlerinde periyodik kontrollerin düzenli olarak yapılması ayrıca önemlidir.

Çizelge 1.2. Hg zehirlenmesi riski taşıyan meslek grupları (Bakar ve Baba, 2009)

Metalik Hg	İnorganik Hg tuzları	Organik Hg bileşikleri
Amalgam üreticileri ve diş hekimleri	Dezenfektan üreticileri	Bakteriyosit üreticileri
Barometre, manometre, termometre üreticileri	Boya sanayi işçileri	İlaç üreticileri
Hg'li pil üreticileri	Mürekkep üreticileri	Mumyacılık yapanlar Fungusit üreticileri
Boiler kazan yapıcıları	Kimya laboratuvar işçileri	Histoloji teknisyenleri
Bronz işinde çalışanlar	Vinil klorid işçileri	Pestisid üreticileri
Kalibrasyon aygıtı yapanlar	Kürkçülükte çalışan işçiler	Tohum ayıran işçi ve çiftçiler

1.4. Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve Deneysel Sistemlerinin Optimizasyonu

Deneysel düzenleme yöntemleri bilimsel araştırmalarda ve endüstrilerde birçok amaçla kullanılmakla beraber, bütün deneme süreçlerindeki temel amaç, üzerinde durulan cevap değişkenine etkisi olabileceği düşünülen faktörlerin dikkate alınarak, deneme hatasının minimuma indirilmesidir (Türkyılmaz, 2011). Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), bağımsız değişkenler ile cevap değişkenleri arasında fonksiyonel bir bağıntı kurularak, istatistiksel araç ve tekniklerin toplamı olarak tanımlanabilir. CYY' de, sonuç parametresine fazla sayıda bağımsız giriş değişkenlerinin gerçek değerler ile tanımlayan karmaşık matematiksel eşitlikler oluşturmak zor veya imkânsız olmaktadır. Bu durum karşısında, bağımsız değişkenlerinin kombinasyonlarından elde edilmiş olan cevap değişkenine bağlı performans ölçümlerini tanımlayan ifade türetilmelidir. (Tanyıldızı ve ark., 2015). CYY' de amaç cevap değişkenini maksimum ya da minimum yapan değeri bulmaktır (Ghorbani ve ark., 2008). CYY giriş parametreleri kombinasyonlarının bağımlı değişkenlerle olan ilişkilerinin yorumunda ve tespitinde kullanılmaktadır (Neşeli ve ark., 2012).

Bu yöntem matematiksel modelleme, problem analizi ve mimari tasarım gibi proseslerde kullanılan istatistiksel tasarım tekniklerinin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş bir optimizasyon metodudur (Aktaş, 2005; Şahan ve ark., 2010). Bu yöntem ile birlikte, tasarımcı ya da deneyci zaman ve materyalden tasarruf sağlayarak az iş gücüyle çok verim elde etme olanağı sağlamaktadır (Myers ve Montgomery, 2002; Ghorbani ve ark, 2008).

1.4.1. Cevap yüzey yönteminin deneysel verilerle oluşturulması

Endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda araştırmacılar tarafından sıkça kullanılan CYY, istatistiksel ve matematiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahiptir (Ghorbani ve ark, 2008). Bu yöntem son zamanlarda, literatür çalışmalarında optimum deney şartlarını belirlemede ve endüstriyel alanda birçok kullanım alanı olması nedeniyle sıkça kullanılmaktadır (Aktaş, 2005; Öztürk, 2013; Şahan ve Öztürk, 2015).

CYY ile yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonel bağıntının matematiksel formu prosesin son aşamasında elde edilmektedir. (Koç, 2009). Bu yüzden, CYY' nin uygulanması için ilk basamak cevap (bağımlı değişken) ile sistem parametreleri arasında bir model tasarlamaktır. Tasarlanan yaklaşım modeli, sistemde bağımsız parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlardan üretilmektedir. MKT, CYY içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan, 2008). Tasarlanan yaklaşım modeli, sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlardan üretilmektedir (Tanyıldızı ve ark., 2015). Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede kullanılan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, deney sonuçlarını temsil eden ve proses değişkenlerini içeren matematiksel bir ifadedir. Seçilen bağımsız değişkenlerin aralığına bağlı olarak, geliştirilen model düşük ya da yüksek dereceli bir polinom şeklinde oluşabilir. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden polinom denklem olarak kullanılabilir. Eğer sistem yanıtı yüzeyinde eğrilik durumu varsa, ikinci dereceden polinom denklemler olarak daha yüksek dereceli polinom

denklemleri kullanılmalıdır (Koç, 2009; Tanyıldızı ve ark., 2015). Aşağıdaki eşitlik doğrusal bir modeli temsil etmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Öztürk, 2013).

$$y = \beta_o + \beta_1\delta_1 + \beta_2\delta_2 + \dots + \beta_k\delta_k \quad (1.1)$$

Burada;

y : Cevap (bağımlı değişken)

β_i : Regresyon katsayısı

δ_i : Bağımsız değişken

Eşitlik 1.1' de bağımsız değişkenler (δ_i) doğal birimleri cinsinden verilmiştir. Birçok CYY' de uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında da kullanılır. Aşağıdaki eşitlikler kodlanmış formlara dönüşümlerini göstermektedir.

$$\text{Kodlanmış form } X_i = \frac{\delta_i - \delta_{io}}{\Delta\delta_i} \quad (1.2)$$

$$\Delta\delta_i = |\delta_{\max,\min} - \delta_{io}| \quad (1.3)$$

$$\delta_{io} = \frac{\delta_{i,\max} + \delta_{i,\min}}{2} \quad (1.4)$$

Burada;

$\delta_{i,\max}$ ve $\delta_{i,\min}$ sırasıyla bağımsız değişkenlerin maksimum ve minimum değerlerini göstermektedir.

Eşitlik 1.1 kodlanmış formda yazılırsa,

$$y = \beta_o + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3, \dots + \beta_kX_k \text{ olur.} \quad (1.5)$$

MKT de her bir parametrenin düzeyi üç kısma ayrılabilir. Bunlar iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi, α) ve merkez noktalarıdır. Yöntemin iki düzey

(faktöriyel) noktaları, bir faktörün +1 veya -1 yani en yüksek veya en düşük düzeylerinden oluşur. Aksiyal noktalar, deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan program tarafından belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir. Program bu yolla deneycinin belirlediği düzeyleri genişleterek hatayı azaltmayı amaçlamaktadır. Merkez noktalar ise; deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalar. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. Sonuç olarak MKT' de her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktöriyel noktalar, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile ifade edilen aksiyal noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır (Şahan ve Öztürk, 2015). Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir kavis durumu içeriyorsa, cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimlerinin de istenen cevap üzerinde etkili olduğu bilinmelidir. Bu durumda matematiksel modeli tanımlarken, iç etkileşim terimlerini (interaksiyon), bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini (lineer) ve yüksek dereceden terimlerini (kuadratik) göz önünde bulundurmak gerekir. Bu model quadratik model olarak ifade edilir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu k sayıdaki bağımsız değişkenli bir quadratik model Eşitlik 1.6' da verilmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.6)$$

Burada,

y = Tahmin edilen yanıt (Bu çalışma için % Hg(II) Adsorpsiyonu)

β_0 = Sabit katsayı

X_i = Çalışılan değişkenler

β_i = Lineer katsayı

β_{ii} = Quadratik katsayı

β_{ij} = İnteraksiyon katsayısı

k = Parametre sayısı olarak ifade edilir.

Deneysel tasarım yapılırken kaç tane deneyin yapılacağı aşağıdaki eşitliklere göre program tarafından belirlenir.

$$N = 2^k + 2k + n^0 \quad k < 5 \quad (1.7)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n^0 \quad k > 5 \quad (1.8)$$

Bu eşitliklerde;

N : Deney sayısını

n^0 : Merkezdeki deney sayısı

k : Bağımsız değişken sayısını göstermektedir.

CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için önemli bir rol oynar. Cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek bir deneyci genellikle yüzeyin şeklini karakterize edebilir ve mantıklı bir tahminle optimum noktayı tayin edebilir (Myers ve Montgomery, 2002). Böylelikle kullanılan yöntem sayesinde geleneksel yöntemlerle harcanan iş gücü, kimyasal madde, zaman, enerji ve materyal gibi önemli parametrelerden kazanç sağlanabilir. CYY endüstriyel işletmelerde, inşaat sektöründe, mimari tasarımlarda kısacası model ve tasarımın kullanıldığı çoğu proseste uygulanabilir.

Deney düzenleme yöntemleri bilimsel araştırmalarda ve endüstrilerde birçok amaçla kullanılmaktadır. Bütün deneme düzenlerinde temel amaç, üzerinde durulan cevap değişkenine etki edebilecek faktörlerin dikkate alınması ve böylelikle deneme hatasının minimuma indirilmesidir. CYY, düzeyleri önceden belirlenmiş birden fazla bağımsız faktör düzeylerinin cevap değişkeni üzerindeki etkisini ortaya koymak veya kombinasyonları arasından cevap değişkenini maksimum ya da minimum yapan değeri bulmak amacıyla yapılır. Bu yöntem matematiksel modelleme, problem analizi ve mimari tasarım gibi proseslerde kullanılan istatistiksel tasarım tekniklerinin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş bir optimizasyon metodudur (Şahan ve ark., 2010). Yöntem tasarımcıya ya da deneyciye zaman ve materyalden tasarruf sağlayarak az iş gücüyle çok verim elde etme olanağı sağlamaktadır (Myers ve Montgomery, 2002; Ghorbani ve ark, 2008; Şahan ve Öztürk, 2015).

Bizim çalışmamızda ki temel amaç merkaptto modifiyeli bentonit ile sulu ortamlardan Hg(II) adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerin optimizasyonunu gerçekleştirmektir. Bu amaç için, verimi artırma ve maliyetini düşürme bakımından büyük avantajlar sağlaması nedeni ile CYY içerisinde önemli bir

optimizasyon metodu olan Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılacaktır. Bu program ile sistemi açıklayan model eşitliği lineer, quadratik ve interaksiyon etkileride göz önünde bulundurularak elde edilerek, çalışılan parametreler için en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum koşullar belirlenerek modelleme yapılacaktır. Ayrıca deneysel bilgiler en çok tanınan ve en kullanışlı izoterm modellerine uygulanarak sistemi tanımlayan model eşitliği belirlenecektir. Buna ek olarak termodinamik parametreler (ΔG^o , ΔH^o ve ΔS^o gibi) hesaplanarak adsorpsiyon doğası irdelenecektir. Adsorbentın fiziksel ve kimyasal özellikleri ise BET, FTIR, EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilecektir.

Bu anlamda bu çalışmanın literatüre önemli ve orijinal bir katkı sunacağı düşünülmektedir. Elde edilecek adsorbent yeni bir modifiye malzemedir. Ve buna ek olarak bu malzeme ile Hg(II) adsorsiyonu ilk defa denenecektir. Bu açıdan düşünülürse literatür için yeni bir adsorbent-adsorbat kombinasyonu sağlanmış olacaktır.

2. KAYNAK BİLDİRİMLERİ

Bozkaya (2010), benzoil peroksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanarak poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine 4-vinil piridin monomeri sulu ortamda aşılmasını çalışmıştır. PET lifler polimerizasyon ortamına alınmadan önce dikloreten (DCE) içerisinde $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile şişirmiştir. Sulu çözülden Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını 4-vp-g-PET lifler kullanarak kesikli (batch) yöntem ile uygulamıştır. 4-vinil piridin aşılmalı PET liflerin ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine aşı yüzdesi, pH, başlangıç iyon derişimi, adsorpsiyon süresi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkilerini araştırmıştır.

Ayrıca adsorbanın iyon seçiciliğini de araştırmış ve Hg(II), Ni(II) ve Zn(II) iyonları için optimum pH değerlerini sırasıyla, 3, 4.5 ve 5 olarak bulmuştur. Adsorplanan iyon miktarlarının Hg(II)>Ni(II)>Zn(II) şeklinde olduğunu saptamıştır. Aşılmalı PET liflerin pH 3' de Hg(II)-Zn(II), Hg(II)-Ni(II) ve Hg(II)-Zn(II)-Ni(II) sulu çözelti karışımlarında Hg(II) iyonlarına karşı seçiciliğinin daha fazla olduğunu görmüştür.

Dağhan (2011), çalışmasında son zamanlarda endüstrileşmenin ve insan faaliyetleri sonucunda dünyayı etkisi altına alan ekosistemi etkileyen doğal kaynakların hızla kirlenmesine neden olan ağır metalleri incelemiştir. Ağır metaller ile kirlenmiş su ve su ürünlerini ve/veya kirlenmiş topraklarda yetişen bitkisel ürünleri tüketen insanlarda ciddi sağlık sorunlarının görüldüğünü tespit etmiştir. Buna bağlı olarak çalışmasında insan sağlığını ciddi anlamda tehdit eden bazı toksik ağır metaller (Cu, As, Hg, Pb, Cd, Cr ve Ni) ve bunların sağlık üzerine etkilerini incelemiştir.

Fakhri (2015), çalışmasında sulu çözümlerden bakır oksit nanopartiküllerin kullanılmasıyla Hg(II) giderimi optimizasyonunda Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanmıştır. Bakır oksit nanopartiküllerin yapısını TEM, SEM, XRD ve BET ile gerçekleştirmiştir. Deneysel reaksiyonlar Box-Behnken Tasarımı (BBT) ile gerçekleştirmiş ve CYY kullanarak değerlendirmiştir. Yığın yöntem testlerinin adsorpsiyon dengeleri tahminde bulunarak yapmıştır. Hg üzerine 3 parametrenin etkisi CYY yaklaşımıyla araştırmıştır. Bu çalışmada, Hg(II) giderimine sıcaklık, pH,

adsorbent dozlarının etkileri bakır oksit nanopartikülleri ile gerçekleştirmiştir. Bağımsız faktörlerin önemini ve etkileşimlerini ANOVA da incelemiştir. Optimum pH, adsorbent dozu ve sıcaklık sırasıyla 9.00, 0.05 ve 278 K olarak elde etmiştir.

Gönen ve Aksu (2015), çalışmalarında endüstrileşme ile metal kaplama, maden ve metal işleme endüstrilerinin atıksularında yüksek derişimlerde bakır(II) iyonlarının bulunduğunu tespit etmişlerdir. Kesikli karıştırmalı kapta, bu kirleticiye karşı biyobirikim kapasitesinin ve direncinin yüksek olduğu bilinen *Candida Utilis* mayasına biyobirikimini incelemiştir. Maya hücrelerinin üremesinde, melas atığının değerlendirilmesini sağlayarak, karbon kaynağı olarak bir şeker endüstrisi atığı olan melas kullanmışlardır. CYY kullanarak bakır(II) iyon derişimlerinin ve başlangıç sakkaroz biyobirikim verimi üzerine etkilerini Design Expert 6.0 paket programı ile incelemiştir.

Program değişkenleri olarak biyobirikim verimi üzerinde etkin olan parametreler ve çalışma aralıkları; bakır(II) iyon derişimi (50-500 mg/L) ve sakkaroz derişimi (5-15 g/L) olarak belirlemiştir. Belirlenen parametre aralıklarının paket programa uygulanmasıyla, program tarafından önerilen deneyleri gerçekleştirmişlerdir. İstatiksel analiz yöntemi ile elde edilen sonuçların çalışma parametreleri arasındaki ilişkisini değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, deneysel verilerle CYY'den elde edilen verilerin uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Kubilay ve ark. (2007) çalışmalarında sulu çözeltilerden doğal bentonit üzerine Cu(II), Zn(II), Co(II) iyonlarının giderimini adsorpsiyon işlemi kullanarak incelemiştir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreleri başlangıç metal konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini bulmak için, deneyleri, 20, 50, 75 ve 90 °C 'de yürütmüş ve tüm metal kation çalışmalarının, maksimum adsorpsiyon sıcaklığını 20 °C'de tespit etmişlerdir. Batch metodu kullanarak çözeltinin başlangıç metal konsantrasyonu 15 ile 70 mg/L arasında pH ise 3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 olarak çalışmışlardır. Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanarak, adsorpsiyon öncesi ve sonrasında ağır metal konsantrasyonunu ölçmüş ve adsorpsiyon sistemi için, dağılım katsayıları (K_d) ve yüzde adsorpsiyon, adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonu gibi belirlemiştir.

Çalışmanın iyon değişim değerlendirmek için bentonit kil-ağır metal katyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) adsorpsiyon izoterm verileri izleyerek, metallerin bütün katyon değişim kapasitesi hesaplanmasını eklemiştir. Bentonitin pH değişikliğine duyarlılığı ispatlamak için ağır metal katyonlarının adsorbe miktarı, adsorbat-adsorbent sisteminde pH artması ile artması ile göstermişlerdir. Adsorpsiyon olayının, adsorbentlerin sulu iyon çapı çözeltilisine ve yük yoğunluğuna bağlı olduğunu açıklamışlardır. Adsorpsiyon denge çalışmalarına göre seçicilik sırası $Zn^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2}$ olarak belirlemişlerdir. Çalışmalarında, bentonit kilinin endüstriyel atık sularından ağır metal katyonları giderimi için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca termodinamik analiz sonuçlarında, adsorpsiyon proseslerinin ΔG° , ΔH° ve ΔS° değerlerini hesaplamışlardır.

Şahan ve Öztürk (2015), çalışmalarında batch sistemi ile pomza adsorbentini kullanarak Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemiştir. Ortam koşulları optimizasyonunu deneysel tasarım yoluyla çalışmış ve ortam koşullarını MKT içeren, CYY ile optimize ederek başarılı olmuşlardır. En etkili ortam parametrelerini pH, sıcaklık, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu ve adsorbent miktarı olarak belirlemiştir. Optimum koşullar pH, sıcaklık, başlangıçtaki Cu(II) konsantrasyonu ve adsorbent miktarını sırasıyla 5.31, 38.30 °C, 47.14 mg/L ve 3.14 g olarak bulmuştur. Bu optimum noktalarda gerçekleşen adsorpsiyon verimini ve adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla %95.10 ve 1.43 mg/g olarak hesaplamışlardır.

Peltek (2012), çalışmasında sulu çözeltilerden Tartrazinin uzaklaştırılması için hegzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) ve setil piridinyum (SP) katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş Ünye bentonitler (SP- ve HDTMA-bentonitler) kullanmış, adsorpsiyon işlemi üzerine pH, sıcaklık, iyonik şiddetin ve kil miktarının etkilerini incelemiştir. Ayrıca modifiye edilmiş kil-boya kompozitlerinin yapısal özelliklerini termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TG/DTA), X-ışınları toz kırınım (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ölçüm teknikleri kullanarak incelemiştir. Ham Ünye bentonitten farklı olarak, HDTMA- ve SP- bentonit kompozitlerinin TG eğrilerinde 160-800 °C sıcaklık aralığında organik katyonun kademeli olarak uzaklaştığını gösteren sırasıyla %43.1 ve %29.9 kütle kayıplarının olduğunu

göstermiştir. HDTMA- ve SP- bentonitlerin IR spektrumlarında ise yüzey aktif kationların varlığını teyit eden 1488 ve 1470 cm^{-1} 'de alkil gruplarının C-H düzlem içi eğilme pikleri, 2918 ve 2850 cm^{-1} 'de alkil gruplarına ait C-H gerilmeleri, gözlemlenmiştir.

Modifiye edilmiş bentonit ile Tartrazin adsorpsiyonunun adsorpsiyon izotermi ve kinetik verileri, HDTMA-bentonit için Freundlich adsorpsiyon izotermi ve yalancı birinci derece kinetik; SP-bentonit için ise Langmuir adsorpsiyon izotermi ve yalancı ikinci derece model olarak tanımlamıştır. Tartrazinin adsorpsiyon işleminde, 25-55 °C sıcaklık aralığında Gibbs enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimlerinin, hem HDTMAB-bentonit ve hem de SP-bentonit tarafından istemli olduğunu açıklamıştır. Ayrıca modifiye edilmiş bentonitler tarafından adsorplanan Tartrazin miktarındaki azalmanın, pH ve iyonik şiddetin artmasıyla ilişkisinin olduğu belirlemiştir.

Sürmeli (2010), çalışmasında doğal bentonite sırasıyla 3-aminobenzhidrazit (M2), 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopyrimidin (MM), (DB) 4-aminobenzhidrazit (M1) ve 2-aminobenzhidrazit (M3) ayrı ayrı immobilize etmiştir. Immobilize işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek için örneklere FTIR ve termal analizler uygulamıştır. Daha sonra immobilize ve doğal formlarının üzerine kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelemiştir. Elde ettiği sonuçlara göre, ağır metal kirlilikleri uzaklaştırmak için 4,5-diamino-6-hidroksi-2-merkaptopyrimidin immobilize bentonitin (MM-B), diğerlerine göre daha etkili bir adsorban olduğu tespit etmiştir. Son olarak, adsorpsiyon yönteminde derişim, sıcaklık ve pH gibi parametreleri incelemiştir.

Kadmiyum(II) ve Kurşun(II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon değerlerinin pH=5.50'de olduğunu gözlemlenmiştir. Yalancı-ikinci-dereceden, Lagergren-birinci-dereceden, Elovich kinetik ve partikül içi difüzyon modellerini deneysel verilere uygulayarak hız sabitlerini belirlemiştir. Deneysel verilerden yararlanarak kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonları adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik model (çok yüksek R^2 değerleri) ile uyumlu olduğunu bulmuştur. Kadmiyum(II) ve Kurşun(II) iyonları için derişim ile adsorpsiyon kapasitesinin doğrusal olarak etkilendiğini gözlemlenmiştir. MM-B üzerine kadmiyum(II) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ait izoterm grafiklerini çizmiş ve MM-B' nin tekrar kullanılabilirliğini de araştırmıştır.

Ayrıca, iyon seçiciliği için ağır metallerin MM-B üzerine yarışmalı adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmiş ve MM-B'nin kurşun(II) iyonlarının giderimi için daha uygun bir adsorban olduğunu bulmuştur.

Şahan (2008), çalışmasında atık sulara bulunan bazı ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması ve CYY yöntemi kullanarak biyosorpsiyon koşullarının optimizasyonunu incelemiştir. Çalışmasında, biyosorbent olarak doğal toz haline getirilmiş *Trametes Versicolor* mantarı kullanmıştır. Biyosorpsiyon prosesi için öncelikle uygun parametreler ve parametre değerleri belirlenmiş, ikinci aşama da kinetik ve termodinamik özelliklerini incelemiştir. Kinetik çalışmalarında, kullanılan (Cu^{+2} , Zn^{+2}) ağır metallerin biyosorpsiyonu için ikinci derece kinetik modelin daha uyumlu olduğu belirlemiştir.

Şahan ve Öztürk (2014) çalışmalarında, atıksularda bulunan kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için doğal pomza adsorbenti kullanmış ve adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu incelemiştir. İlk aşamada; pomzanın yüzey özelliklerini ve kimyasal yapısını incelemek için Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) analizlerini yaparak sonuçları değerlendirmişlerdir. Optimizasyon için üç aşamalı CYY kullanmışlardır. CYY' de İlk adım olarak Fraksiyonel Faktöriyel Dizayn (FFD) kullanarak adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreleri tespit etmişlerdir, daha sonra FFD ile belirlenen en etkili parametrelerin optimumuna yakın olan aralıkların belirlenmesi için Steepest Ascent (En Dik Artış) metodunu kullanmışlardır. CYY' nin son aşaması olan MKT ile de bu parametrelerin optimizasyonunu sağlamışlardır. Sonuç olarak en etkili üç parametrenin optimum değerlerinin $C_0 = 84.30$ mg/L, pH= 5.75 ve sıcaklık = 41°C olarak belirlemiştir.

Bu koşullarda adsorpsiyon verimi %90.04 ve adsorplanan Pb(II) miktarını ise 7.59 mg Pb(II)/g adsorbent olarak tespit etmişlerdir. Optimizasyon aşamasından sonra; sonuçlar en çok bilinen kinetik denklemlerine ve adsorpsiyon izoterm modellerine uygulamışlardır. Adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo ikinci derece hız eşitliğine ve denge bilgilerinin ise Langmuir izoterm modeline uyduğunu gözlemlemiştir. Ayrıca adsorpsiyonun karakterini termodinamik parametrelerini hesaplayarak endotermik karakterli olduğunu belirtmişlerdir. Daha sonra, pomzanın diğer metal iyonlarına olan

afinitesini belirlemek için çok metalik atık sularından yarışmalı adsorpsiyon uygulamasını gerçekleştirmişlerdir.

Tanyıldızı ve ark. (2015) çalışmalarında iki aşamalı deneysel tasarım yöntemini kullanılarak, Reaktif Sarı 145 boyar maddesinin buğday kepeğiyle giderimi incelemişlerdir. İlk aşamada boyar madde gideriminde en etkili parametrelerin seçimi için Placket-Burman tarama deneylerinin istatistiksel analizi sonucunda başlangıç pH' sı, adsorbent dozu, boyar madde konsantrasyonu ve temas süresinin olduğu belirlenmiştir. MKT deneyleri yardımıyla bu parametrelerin etkileşimini ve optimum değerlerini sırasıyla 0.5 başlangıç pH' sı, 1.25 g/L adsorbent dozu, 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve temas süresi 256 dak. olarak belirlemişlerdir. ANOVA sonuçlarına göre, adsorbent dozu ile başlangıç pH' sı ve boyar madde konsantrasyonunun arasındaki etkileşimin istatistiksel olarak önemli olduğu belirtmişlerdir. En çok bilinen adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermelerini kullanarak, adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izoterm modeline uygunluğunu açıklamışlardır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang ve ark. (2014) çalışmalarında sulu çözeltilerden Pb(II) ve Hg(II) giderimine adsorbent olarak manyetik kobalt ferrit (CoFe_2O_4)- azaltılmış grafen oksit (RGO) nanokompozitler (CoFe_2O_4 -rGO) geliştirmişlerdir. CoFe_2O_4 -rGO, BET yüzey alanı, XRD ve zeta potansiyeli ölçümü ile karakterizasyonunu elde etmişlerdir. Çalışmalarında, adsorbent miktarı, temas süresi ve çözelti pH sıcaklıkla optimize etmişlerdir. Yapılan çalışmada denge verilerinin Langmuir izoterm modeline ve pseudo-ikinci dereceden eşitlik modeline uyduğunu bulmuşlardır. En yüksek adsorpsiyon dengesi Pb(II) 25°C, pH 5.3' de 299.4 mg/g iken; Hg(II) 25°C için pH 4.6'da 157.9 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir.

Yukarıda verilen literatür bilgilerine bakıldığında yapılan bu çalışmanın; kullanılan materyalin doğadan kolay elde edilebilmesi ve maliyetinin az olması, kullanılan malzemenin 3-mercaptopropil trimetitoksisilan ajanı ile modifiye edilerek yeni bir adsorbentin elde edilmesi ve Hg(II) gideriminde ilk defa kullanılıyor olması, adsorpsiyon koşullarının popüler bir metot olan CYY ile optimize edilerek modellenmesi yönleriyle diğer çalışmalardan farklı olduğu görülmektedir. Bu açıdan

bakıldığında literatüre önemli bir katkı sunulacaktır. Ayrıca bütün bunlara bağılı olarak endüstriyel kullanım için önemli bir potansiyel kaynak sağlanabileceğı düşünölmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Yapılan çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler ve kullanım amaçları aşağıda verilmiştir.

- ✓ Geri soğutucu düzeneği; bentonitin modifikasyon işlemi için kullanıldı.
- ✓ 6'lı magnetik ısıtıcı karıştırıcı (WiseStir SMHS-6, Güney Kore); hazırlanan adsorpsiyon çözeltilerinin adsorbent eklendikten sonra istenilen sıcaklık ve zaman aralığında istenen karıştırma hızında karıştırılmasında kullanıldı.
- ✓ pH metre (WTW 7110, Almanya); çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için kullanıldı.
- ✓ Hassas terazi (Precisa XB220A, İsviçre); deneysel çalışmalarda istenilen miktarda adsorbent ve kimyasal madde miktarlarını tartmak için kullanıldı.
- ✓ Hem adsorbentin yıkama işleminden sonra hem de numune kaplarının yıkama işleminden sonra kurutulması için etüv (Memmert, Almanya) kullanıldı.
- ✓ Saf su cihazı (Merck Milli-Q, Almanya); deneysel çalışmalarda kullanılan deiyonize su elde etmek için kullanıldı.
- ✓ Whatman filtre kâğıdı (No: 42); adsorbentin filtrasyon yöntemiyle çözeltilerden ayrılması işleminde kullanıldı.
- ✓ Değirmen, elek; adsorbentin deneysel çalışmalarda kullanıma uygun hale getirilmesi için kullanıldı.
- ✓ Desikatör; adsorbentin muhafaza edilmesi için kullanıldı.
- ✓ İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) (The ThermoFisher Scientific iCAP 6300, ABD); adsorpsiyondan sonra filtrat çözeltilerindeki Hg(II) derişimlerini tayin etmek için kullanıldı.
- ✓ Brunauer-Emmett-Teller Cihazı (BET Yüzey analizi) (The Micromeritics TriStar II Analyzer, ABD); merkapto modifiyeli bentonitin yüzey özellikleri bu yöntem ile analiz edildi.

- ✓ Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi (IRAffinity-1S, Japonya); ham ve modifiye edilmiş bentonitin kimyasal yapısını analiz etmek için kullanıldı.
- ✓ Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX) (Oxford-X-Supreme EDX-Analyzer, Birleşik Krallık); modifiye edilmiş bentonitin elemental içeriğini analiz etmek için kullanıldı.
- ✓ X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) (Philips—PW 3710 diffractometer, Hollanda); ham ve modifiye edilmiş bentonitin karakterizasyonu için kullanıldı.

Cam malzeme olarak geri soğutucu, destilasyon balonu, erlen, beher, balon joje, mikro pipet, mezür, cam huni, piset, fırça, petri kabı ayrıca magnet ve spatül kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar

Adsorbent olarak modifiye edilmiş bentonit kullanılmıştır. Kimyasal madde olarak aşağıdaki maddeler kullanılmıştır.

Hg(NO₃)₂×1H₂O (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich, Almanya), 3-merkaptopropil trimetoksisilan (MPTMS) (Sigma-Aldrich, Almanya), tolüen (Merck, Almanya), HNO₃ (Merck, Almanya), NaOH (Merck, Almanya), KNO₃ (Sigma-Aldrich, Almanya), etil alkol (%99 saflıkta, Merck, Almanya) (cam malzemelerin yıkanması için) ve deiyonize su.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmanın ilk amacı, yeni bir adsorbent olarak merkapto modifiyeli bentonit ile suni olarak hazırlanmış tekli atık sulardan Hg(II) iyonlarının adsorpsiyon ile uzaklaştırılması ve ortam koşullarının CYY ile optimizasyonunun gerçekleştirilmesidir. Bu amaca uygun şartlarda, ağır metal iyonunun önce laboratuvar ortamında suni çözeltileri hazırlanmış ve optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmaları 6 temel grup altında toplamak mümkündür.

1. Adsorpsiyon çalışmaları için seçilen adsorbentin hazırlanması ve modifikasyonu
2. Saf ve modifiye adsorbentin karakterizasyonu (BET, XRD, EDX ve FTIR analizleri)

3. Hg(II) adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerin optimizasyonu için MKT deneylerinin dizaynı ve gerçekleştirilmesi
4. Model eşitliğinin belirlenmesi ve optimizasyon
5. Bazı adsorpsiyon izoterm denklemlerinin değerlendirilerek, adsorpsiyon denge bilgilerine en iyi uyumu gösteren modelin belirlenmesi
6. Termodinamik parametrelerin incelenmesi.

3.2.2. Uygun adsorbentin belirlenmesi ve hazırlanması

Yapılan çalışmalarda kullanılacak adsorbentin belirlenmesi için yapılan literatür çalışmalarında, büyük oranda montmorillonit (smektit grubu) kil minerali içeren, kısmen kolloidal silisten ibaret, su ile oldukça fazla şişebilen, yumuşak, şekillenebilen (Kubilay ve ark, 2007; Peltek, 2012), kolloidal özellik göstermesi ve plastisitesi yüksek olması, ayrıca daha önce Hg(II) gideriminde kullanılmamış olmasından dolayı Kütahya bölgesinden bentonit (montmorillonit) kili adsorbent olarak seçilmiştir. Bentonitin, adsorbent olarak hazırlanması için; öncelikle bidistile su ile birkaç kez yıkanarak safsızlıklar ve kirlilikler uzaklaştırıldı (yıkama suyunun rengi berrak olana kadar). Daha sonra bir petri kabı içinde yaklaşık 100 °C’ de 24 saat bir etüvde kurutuldu. Kurutulan bentonit, parçaları steril edilmiş bir değirmenle toz haline getirildi ve 125 µm (120 mesh)’ lik bir elekten geçirildi. Daha sonra modifikasyon işlemi için bir desikatörde muhafaza edildi. Şekil 3.1’ de bentonitin doğal ve toz halindeki görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.1. Bentonitin doğal ve toz halindeki görüntüsü.

3.2.3. Adsorbentin modifiye edilmesi

Hg(II) iyonuna afinitesini arttırmak için saf bentonitin yüzeyi uygun bir merkaptto bileşiği (3-merkaptopropil trimetoksisilan) ile fonksiyonilize edildi. Bunun için 15 g saf bentonit ve 15 mL MPTMS, 30 mL tolüen çözücüsü varlığında 60 °C' de 6 saat boyunca geri soğutucu düzeneğinde etkileştirildi. Elde edilen katı süzülerek ayrıldı ve bentonit yüzeyine bağlanmayan merkaptto-organosilan bileşiklerinin uzaklaştırılması için katı, tolüen ile yıkanarak 100 °C'de etüvde kurutuldu. Daha sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde muhafaza edildi (Merkaptto modifiye bentonit B-SH ile simgelendi. Tezin bundan sonraki kısmında bu kısaltma kullanılacaktır). Bentonitin modifikasyon işlemi için kullanılan düzeneğ aşağıda şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Bentonitin modifikasyon işlemi düzeneği.

3.3. Metal Çözeltileri

Bu çalışmada kullanılan Hg(II) çözeltisinin 500 mg/L (ppm)' lik stok çözeltisi için %99 saflıktaki $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Çalışılmak istenen konsantrasyonlar bu çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Çözeltilerin pH' sı ise 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlandı.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında; sabit hacimde (100 mL) istenilen derişim ve istenilen pH aralığında ayarlanan metal çözeltileri 250 mL' lik erlenlerde hazırlandı. 125 µm ve daha küçük partikül boyutundaki modifiye adsorbentten istenilen miktar eklenerek, istenilen sıcaklıklarda ayarlanmış 6'lı magnetik karıştırma ısıtıcı üzerinde magnet yardımıyla 800 rpm karıştırma hızında ve 2 saat sürede kapalı bir şekilde karıştırıldı (Yapılan ön denemelerde 2 saatlik sürenin adsorpsiyon dengesi için yeterli bir zaman olduğu anlaşılmıştır). Bu sürenin sonunda çözeltiler alınarak Whatman filtre kâğıdıyla filtrasyon işlemi yapıldı (Bütün çalışmalarda karıştırma hızı ve süresi sabit tutulmuştur).

3.4.1. Metal analizi

Filtre işlemi sonrası filtrat çözeltideki (süzüntü) adsorbe edilmeyen ağır metal iyonlarının konsantrasyonu ICP-OES cihazı kullanılarak belirlendi. Adsorbent gramı başına adsorbe edilen metal iyonu miktarı ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$) ve adsorpsiyon verimi aşağıdaki genel eşitlikler kullanılarak hesaplandı (Öztürk, 2013).

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

Q_e : Dengede adsorbent gramı başına adsorpladığı metal iyonu ($\text{mg}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{adsorbent}}$)

C_o : Çözeltinin başlangıç metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltinin son (denge) metal iyonu konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (L)

m : Çözeltiye ilave edilen adsorbent miktarı (g) olarak tanımlanır.

3.5. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

B-SH ile Hg(II) adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerin optimizasyonu CYY içerisinde bulunan MKT ile (Design Expert 7.0.0 deneme versiyonu) dizayn edilerek modellenmiştir.

Hg(II) adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler çözeltinin başlangıç pH' sı, başlangıç Hg(II) konsantrasyonu (C_0), sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve adsorbent miktarı (g) olarak belirlenmiştir. Bu parametreler için en iyi adsorpsiyon veriminin sağlandığı optimum koşullar CYY içerisinde bulunan ve önemli bir optimizasyon yöntemi olan MKT kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

CYY içerisinde bulunan, MKT en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan, 2008). MKT de her bir parametrenin düzeyi üç kısma ayrılabilir. Bunlar aksiyal noktalar (iki düzey ötesi, α), iki düzey noktalar ve merkez noktalarıdır. Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir parametrenin en yüksek veya en düşük düzeyleri yani $+1$ ve -1 olarak kodlanan değerlerdir. Aksiyal noktalar program tarafından belirlenen deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerleridir. Program bu yolla deneycinin belirlediği düzeyleri genişleterek hata payını azaltmayı amaçlamaktadır. Eğer istenirse α değerleri kullanılmayabilir. Bu değerler program tarafından aşağıdaki eşitlik ile belirlenir.

$$\alpha = 2^{k/4} \quad (k = \text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \quad (3.3)$$

Merkez noktalar ise deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalarıdır. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. MKT' de verilen her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar, aksiyal noktalar $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile, faktöriyel noktalar $+1$ ve -1 ile, merkez noktalar ise 0 ile ifade edilmektedir (Şahan ve Öztürk, 2014). Dizayn-Expert 7.0.0 deneme versiyonu kullanılarak, MKT başarılı bir şekilde deneysel sisteme uygulandı. Dört değişkenli deneylerin toplam sayısı 30 olarak tespit edildi ($= 2^k + 2k + 6$ formülüne göre hesaplandı). Buradaki k değeri ise değişkenlerin sayısı olarak ifade edilmektedir. Değişkenlerin merkez noktasında olduğu toplam 6

deney tekrarı yapılarak saf hata tespit edilmektedir. Optimizasyon prosedüründe yanıt quadratik veya lineer olarak seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Bir quadratik model eşitliği 4 parametre için aşağıdaki gibi verilebilir (Aktaş, 2005; Şahan ve ark., 2010).

$$\hat{y}_n = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.4)$$

Burada

\hat{y}_n : Tahmin edilen yanıt (Bu çalışmada için %Hg(II) adsorpsiyonu)

β_0 : sabit katsayı

X_i : çalışılan değişkenler

β_i : lineer katsayı

β_{ii} : quadratik katsayı

β_{ij} : interaksiyon katsayısı olarak verilmektedir.

Yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi içeren Dizayn-Expert 7.0.0 programı kullanılarak eşitlik 3.4 elde edildi. Modelin istatistiksel önemi programda bulunan F testi ile incelendi ve uygunluğu belirlenen R^2 ile ifade edildi. F testi kesinliklerin aynı olduğunu kabul eden null hipotezine dayanır (Şahan, 2008). İki ölçüm takımının kesinliğini karşılaştırmak için kullanılan bir metottür. Numuneler, rastgele hata kaynaklarının aynı olduğunun kabul edilebileceği kadar birbirine benzediği sürece, veri takımlarının aynı numuneden elde edilmesine gerek yoktur. F büyüklüğünü, iki ölçümün varyanslarının oranı olarak tanımlayarak, bu iki ölçüm takımının kesinlikleri arasında bir fark yok ise, hesaplanabilir. Daha sonra, F' nin beklenen maksimum değeri (belirli bir olasılık seviyesinde) ile karşılaştırılır. Deneysel F değerinin olasılık tablolarından bulunan kritik değeri geçmesiyle, iki standart sapmanın aynı olduğu null hipotezinin sorgulanması için istatistiksel bir dayanak vardır. İki sorunun cevabının aranmasında F testi kullanılır. Bunlardan birincisi; iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığının anlaşılması ikincisi ise, metod A' nin metod B' den daha kesin olup olmadığının araştırılmasıdır (Öztürk, 2013).

Dört değişken ile optimizasyon deneylerinde değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri ile MKT için önerilen deney programı çizelge 3.1 ve 3.2'te verilmektedir.

Çizelge 3.1. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri

Değişkenler	Kodlu Değerler (α ; 1 kabul edilmiştir)		
	-1	0	+1
pH (X_1)	2	5.5	9
Baş. Der (C_0 , mg/L, X_2)	5	22.5	40
Sıcaklık ($^{\circ}$ C, X_3)	20	35	50
Adsorbent miktarı (g, X_4)	0.001	0.1505	0.30

Çizelge 3.2. MKT için önerilen deney programı

Deney No	pH X_1	C_0 (mg/L) X_2	Sıcaklık($^{\circ}$ C) X_3	Adsorbent miktarı(g) X_4
1	5.5	22.5	35	0.1505
2	9	40	20	0.3
3	2	40	50	0.001
4	5.5	22.5	35	0.1505
5	5.5	5	35	0.1505
6	2	5	20	0.001
7	2	5	50	0.001
8	9	5	20	0.001
9	5.5	22.5	50	0.1505
10	2	5	50	0.3
11	5.5	40	35	0.1505
12	2	40	20	0.001
13	5.5	22.5	20	0.1505
14	9	5	50	0.001
15	2	40	50	0.3
16	5.5	22.5	35	0.1505
17	9	5	50	0.3
18	5.5	22.5	35	0.001
19	9	5	20	0.3
20	9	22.5	35	0.1505
21	5.5	22.5	35	0.1505
22	2	5	20	0.3
23	5.5	22.5	35	0.1505
24	9	40	50	0.001
25	9	40	50	0.3
26	2	40	20	0.3
27	5.5	22.5	35	0.3
28	2	22.5	35	0.1505
29	9	40	20	0.001
30	5.5	22.5	35	0.1505

3.5.2. Sonuçların optimizasyonu

CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için önemli rol oynamaktadır. Deneyci, cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek mantıklı bir tahminle optimum noktayı tayin edebilir ve yüzeyin şeklini karakterize edebilir (Myers ve Montgomery, 2002; Ghorbani ve ark, 2008). Bizim çalışmamızda, çalışılan her bir parametre için, CYY içinde bulunan Dizayn Expert programı tarafından yapılan nümerik analiz sonucunda deney sistemimizin optimum noktaları belirlenmiştir (Şahan, 2008). Optimum noktalar belirlendikten sonra optimum noktalarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılmıştır.

Bu bölümde cevap yüzeyin yapısını karakterize eden ve çalışılan parametrelerin X_1 (pH), X_2 (C_0 , başlangıç derişimi), X_3 (Sıcaklık) ve X_4 (adsorbent miktarı) deney koşullarının optimum noktalarının nasıl bulunacağına değinilecektir. Bunun için sadece MKT' dan elde edilen quadratik model eşitliği yeterlidir (Eşitlik 3.4).

3.6. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Termodinamiği

3.6.1. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon proseslerinde belli miktardaki adsorbent ile çözelti temas ettirilerek, çözelti içerisinde adsorbat konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindeki derişim ile denge haline gelene kadar azalır. Adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde etmek için, sabit sıcaklıkta çözültide kalan adsorbatın denge derişimine karşı, birim gram adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı grafiğe geçirilmektedir (Sencan, 2001; Peltek, 2012).

Buna bağlı olarak, adsorpsiyon izotermeleri, sabit sıcaklıkta ve dengede metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak metal adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Adsorpsiyon izotermeleri adsorpsiyon doğasını ve mekanizmasını aydınlatılmak için deneyciye önemli bilgiler sağlar. Bu çalışmada aşağıda belirtilen en popüler ve en çok bilinen bazı izoterm eşitlikleri metal adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi izoterm modelinin en çok uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Korelasyon katsayılarının

(R^2) hesaplanması ve izoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi için Microsoft Excel programı kullanılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda çok sayıda adsorpsiyon izotermi olduğu görülmektedir (Pehlivan ve ark., 2007; Peltek, 2012). Çalışmamızda en çok bilinen izoterm eşitliklerinden Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi: Bazı karakteristik kabullere dayanan, adsorpsiyon izotermidir. Bu kabulleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

1. Tek tabaka halinde gerçekleşen bir adsorpsiyondur. Maksimum adsorpsiyon ise adsorplanan katı üzerine bağlanan moleküllerin doymuş hale geldiği andaki adsorpsiyondur.
2. Adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler, adsorpsiyon lokalizedir.
3. Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsız gerçekleşmektedir.
4. Yüzeyin homojen enerjiye sahip olması katı yüzeyindeki bütün noktaların adsorpsiyon aktivitesinin aynı olduğunu göstermektedir.
5. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim söz konusu değildir. Bu nedenle birim yüzeyinde adsorplanan madde miktarının, adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
6. Adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahip olup, adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır.
7. Yüzeydeki adsorplanmış madde miktarı, desorpsiyon hızını etkilemektedir (Baran, 2012).

Langmuir İzoterm Denklemi;

$$Q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;

Q_e (mg/g): Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın miktarı,

C_e (mg/L): Denge halinde çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu,

K_L (L/mg): Langmuir denge sabiti,

q_{max} (mg/g) : Tek tabaka kapasitesi,

olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbantın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbentin tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem (3.6) elde edilir.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3.6)$$

Bunun için $1/C_e$ ye karşılık $1/Q_e$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur (Şahan, 2008; Öztürk, 2013).

Ayrıca, Webber ve Chakkravorti tarafından tanımlanan boyutsuz ayırma faktörü R_L sabiti ile adsorpsiyonun elverişliliği hakkında yorum yapılmaktadır. R_L faktörü deneycinin adsorpsiyon sistemi hakkında uygun olup olmadığı ile ilgili tahminde bulunmasını sağlar (Baran, 2012; Ma ve ark., 2012). R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3.7)$$

Burada;

C_o (mg/L) : Çalışılan metal iyonunun en yüksek başlangıç konsantrasyonu

K_L (L/mg) : Langmuir denge sabiti

olarak tanımlanır.

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi: Freundlich izotermi, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, en çok bilinen ve kullanılan bağıntılardan biridir. Freundlich' e göre, bir adsorbent farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmakta yani bir adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanlarının heterojen olduğu ifade edilmektedir. Bu deneysel bağıntı; çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılan heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının eşit dağılmadığını göstermektedir. Freundlich, çözeltilen adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Freundlich, 1906; Baran, 2012).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Burada;

Q_e (mg/g) : Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın miktarı

C_e (mg/L) : Denge halinde çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu

K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür ($1/n$ değerinin 1'den küçük olması beklenir).

Eşitlik (3.9)'u lineer forma dönüştürecek olursak;

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

eşitliği elde edilir.

$\ln C_e$ ' ye karşı $\ln Q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun ordinatı kestiği nokta $\ln K_F$ ' i ve eğimi ise $1/n$ ' i verir.

Dubinin–Radushkevich adsorpsiyon izotermi: Dubinin ve Radushkevich (1947); karakteristik adsorpsiyon eğrisinin sorbent gözenekli yapısı ile ilgili olduğunu bildirmişlerdir. Bu izoterm hem homojen hem de heterojen yüzeylerde adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır. Ayrıca düşük konsantrasyon aralığında daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik aşağıda verilmiştir (Öztürk, 2013).

$$Q_e = q_m e^{-B_d e^2} \quad (3.10)$$

Bu bağıntının lineer şekli eşitlik (3.11) ile verilir.

$$\ln Q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (3.11)$$

Burada, B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen polanyi potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary, 1996) ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (3.12)$$

Burada; T mutlak sıcaklık (K), R ideal gaz sabiti ($\text{J}/\text{mol K}$) olarak tanımlanır. ε^2 'ye karşı $\ln Q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

B_D sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızı sağlar. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal ya da fiziksel karakterli olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.13)$$

E 'nin değeri $8 \text{ kJ}/\text{mol}$ ' den küçükse adsorpsiyon prosesi fiziksel, bu değer $8\text{--}16 \text{ kJ}/\text{mol}$ arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. (Tunalı ve ark., 2006; Öztürk, 2013).

3.6.2. Adsorpsiyon termodinamiği

B-SH ile sulu çözeltilerden $\text{Hg}(\text{II})$ iyonunun adsorpsiyonunda bazı termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi) aşağıdaki eşitlik 3.17 kullanılarak hesaplandı. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden olup olmadığı, adsorpsiyonun ekzotermik mi endotermik mi olduğu elde edilen sonuçlara bakılarak yorumlandı.

$$K_c = \frac{C_A}{C_s} \quad (3.14)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (3.15)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3.16)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (3.17)$$

Burada;

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_A : Dengede adsorbe edilen metal iyonu derişimi (mg/L)

C_s : Dengede çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) metal iyonu derişimi (mg/L)

olarak tanımlanır.

$1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilirse eğim ve kesmeden ΔH° ve ΔS° değerleri bulundu. Sonraki adımda eşitlikte her sıcaklık değeri için ΔG° değerleri hesaplandı (Tunalı ve ark., 2006; Öztürk, 2013).

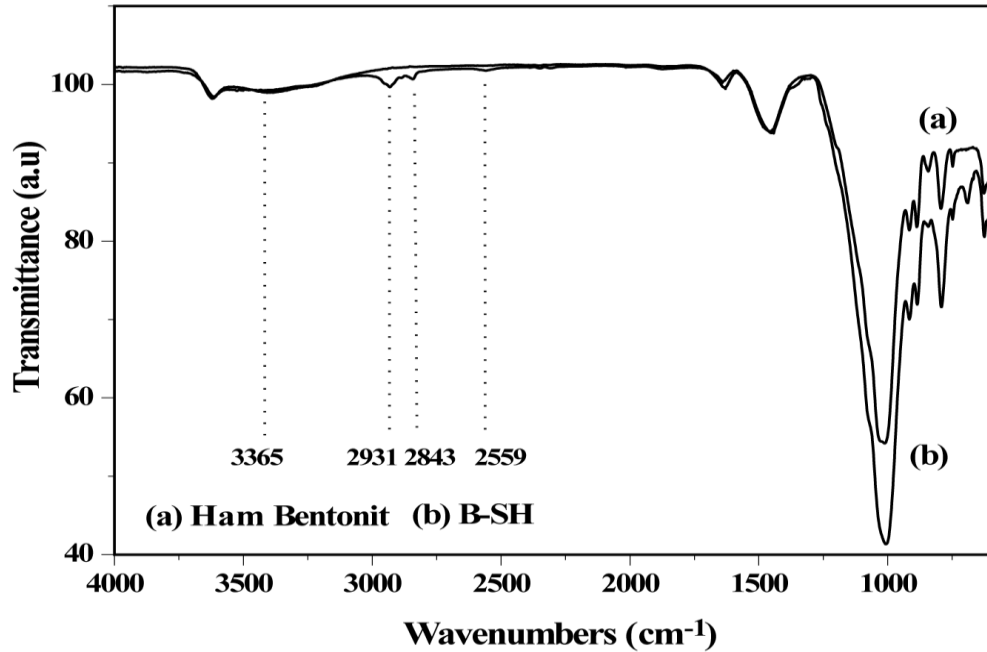
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Modifiye Bentonitin Karakterizasyonu

4.1.1. BET ve FTIR analizleri

Bentonitin yüzey özellikleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında BET cihazı ile analiz edildi. Saf bentonitin por hacmi, por çapı ve BET yüzey alanı sırasıyla $0.231470 \text{ cm}^3/\text{g}$, 131.257 Å , $92.0379 \text{ m}^2/\text{g}$ iken; B-SH in por hacmi, por çapı ve BET yüzey alanı ise sırasıyla $0.053239 \text{ cm}^3/\text{g}$, 253.100 Å ve $8.1722 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edildi.

B-SH'in yüzey alanı değeri, saf bentonitin yüzey alanı değerinden küçüktür. Modifikasyon işleminden sonra yüzey alanındaki düşme organik molekülün (MPTMS) bentonitin mezo gözeneklerine girdiğini göstermektedir (Sürmeli, 2010; Yılmaz, 2010).



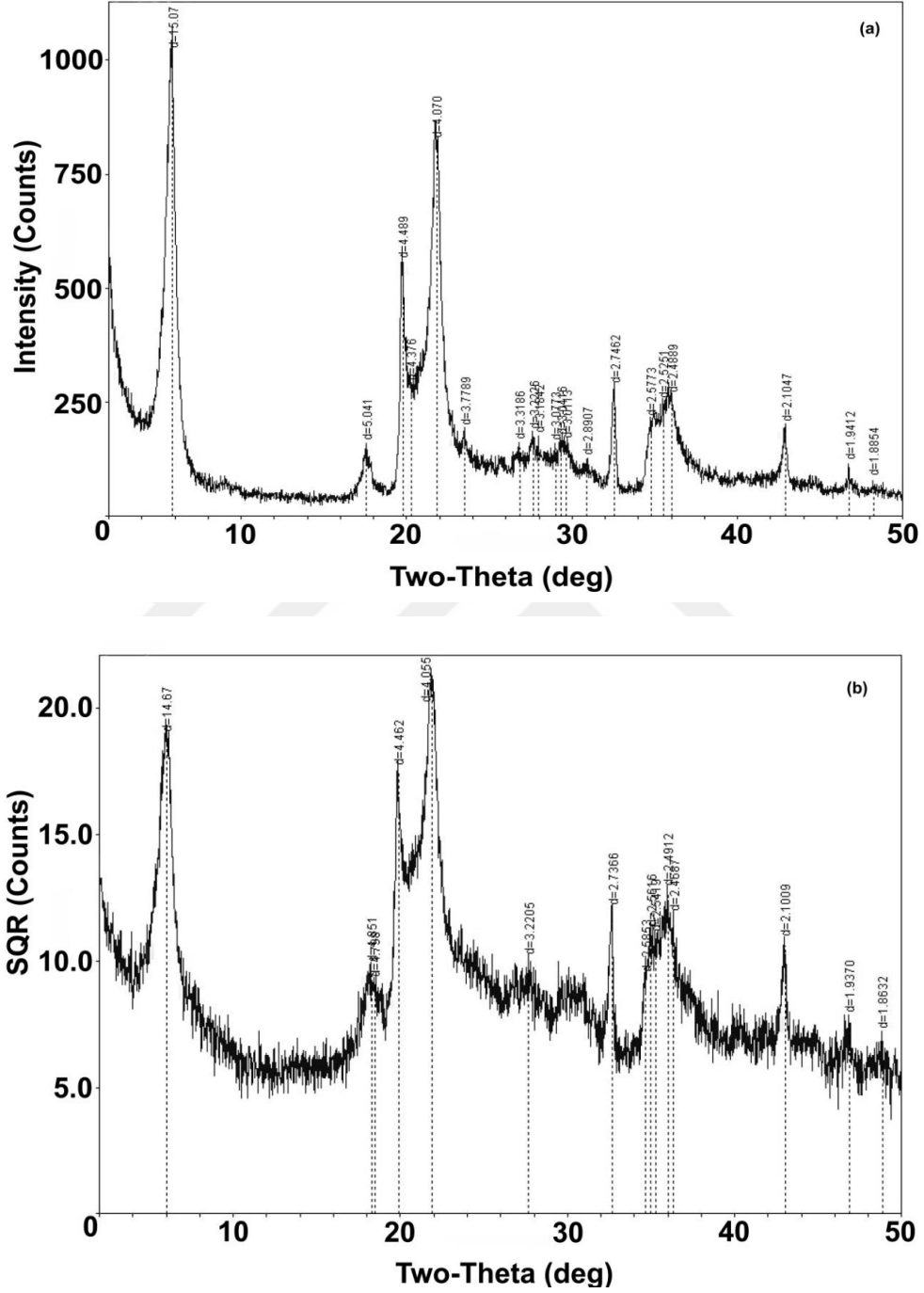
Şekil 3.3. Ham bentonit ve B-SH adsorbentinin FTIR görüntüsü.

Bentonit yüzeyinin MPTMS ile modifiye edildiğini doğrulamak için, hem ham bentonit hem de B-SH için FTIR spektroskopisi yapıldı. Şekil 3.3'de görüldüğü

gibi, 3365 cm^{-1} piki silanol grubundan (Si-OH) gerilen -OH grubuna aittir ve daha fazla -OH grubu içeren ham bentonite göre daha keskin bir tepe noktası görülmektedir. Modifikasyondan sonra, 3365 cm^{-1} de -OH pikinin mevcudiyeti yüzey üzerinde tüm silanol ve aluminol gruplarının tiyol gruplarıyla tamamen modifiye olmadığını gösterir. Bu sonuç, bentonit yüzeyindeki tüm -OH gruplarının modifiye olmadığını bir göstergesidir. -CH₃ ve -CH₂ gruplarının C-H gerilme titreşim frekansı B-SH' nin FTIR görüntüsünde sırasıyla 2931 ve 2843 cm^{-1} de görüldü.

B-SH' nin FTIR spektrumunda görüldüğü gibi, -SH gerilme bandı 2559 cm^{-1} de zayıf olarak gözlemlenmiştir. Ham bentonit için ise bu pik gözlemlenmedi. -SH, -OCH₃ ve -CH₂, -CH₃ asimetrik gerilme titreşimleri bantlarının varlığı bentonit yüzeyinin MPTMS ile modifiye edildiğini gösterir. $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlemlenen pikler ise, Si-OR asimetrik gerilmesini ifade etmektedir. Üstelik Si-O-Si gruplarının oluşumunun bir göstergesi olan bu pikler modifikasyondan sonra daha geniş ve sığ olmuştur.

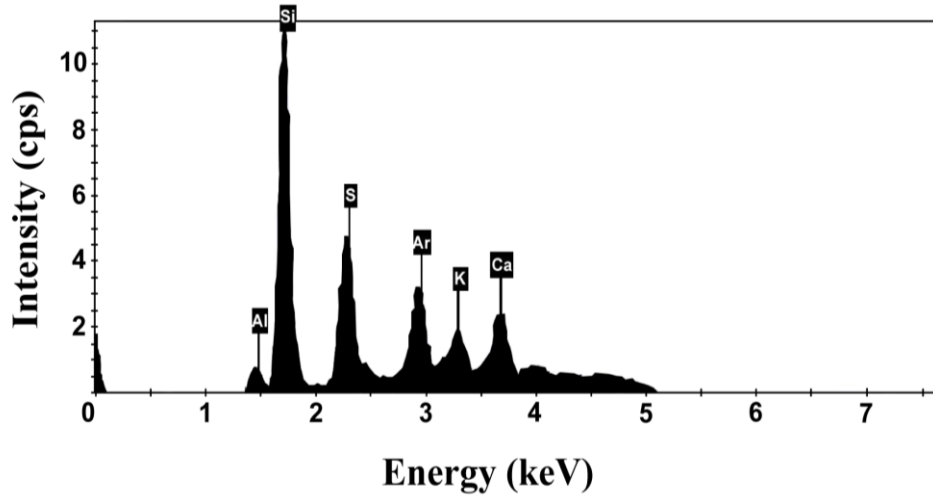
4.1.2. XRD ve EDX analizleri



Şekil 3.4. (a) Saf haldeki bentonit örneğinin XRD deseni. (b) B-SH örneğinin XRD deseni.

Şekil 3.4 (a) ve (b)'de sırasıyla orijinal ve B-SH yapılarına ait X-ışınları kırınım desenleri verilmiştir. Şekillerden de görülebildiği gibi modifikasyondan sonra

karakteristik pik pozisyonları ve d-boşluğu değişmemiştir. Bu durum, modifikasyondan sonra bentonite yapısının ve kristalinitesinin korunduğunu göstermektedir. Ancak kristal örgü yapısının, amorf organik gruplarla kaplanması nedeni ile kırınım sinyalleri şiddetini bir miktar kaybetmiştir. Bu sonuç, bentonite yüzeyindeki silanol gruplarındaki Si-O matriksine bağlanan metoksi gruplarıyla ilişkilendirilebilir. Yüzey modifikasyonu zayıf difraksiyon piklerine neden olabilir. Bu değişimin bentonit yapısını oluşturan tabaka birimleri arasına organik grupların yerleşmesiyle tabakalar arası boşluğun artması ve X-ışını kırınım bölgesindeki tabaka birimlerinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Huff ve ark., 1988).



Şekil 3.5. B-SH 'ın EDX görüntüsü.

B-SH örneğinin EDX görüntüsü şekil 3.5' de verilmiştir. EDX analizine göre, bentonit yüzeyine bağlanan –SH gruplarının varlığı şekil 3.5' de görüldüğü gibi S (kükürt) piki ile doğrulanmıştır.

4.2. Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu

4.2.1. MKT deneyleri ve sonuçları

Hg(II) adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler pH, C_0 , sıcaklık (T °C) ve adsorbent miktarı (g) olarak belirlenerek bu parametrelerin optimizasyonu için dört değişkenli bir MKT uygulandı. Hg(II) adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin

aralıkları bazı ön deneylerle ve kapsamlı literatür taraması belirlendi (pH=2-9, $C_o=5-40$ mg/L, sıcaklık=20-50 °C ve adsorbent miktarı= 0.001-0.30 g). %Hg(II) adsorpsiyon yanıt olarak alındı. Program tarafından 30 deneylik bir set oluşturuldu. MKT için yapılan deneyler ve sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.2’ te gösterilen regresyon analizi (ANOVA) ile değerlendirildi. Sonuçlara göre önerilen modelde p değerinin çok küçük olduğu (< 0.0001) görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99.99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda R^2 değeri 0.96 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %96’sının bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir.

ANOVA testinden sonra %Hg(II) adsorpsiyonunu çalışılan bağımsız parametrelerin (pH(X_1), $C_o(X_2)$, sıcaklık(X_3) ve adsorbent miktarı(X_4)) bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) kodlu ve gerçek değerler için Eşitlik 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MKT ile oluşturulan deney programı ve sonuçları

Deney No	pH (X₁)	C₀(mg/L) (X₂)	Sıcaklık(°C) (X₃)	Adsorbent miktarı (g) (X₄)	%Hg(II) adsorpsiyonu
1	5.5	22.5	35	0.1505	98.9
2	9	40	20	0.30	70.67
3	2	40	50	0.001	0.03
4	5.5	22.5	35	0.1505	99
5	5.5	5	35	0.1505	80
6	2	5	20	0.001	1.09
7	2	5	50	0.001	0.28
8	9	5	20	0.001	2.86
9	5.5	22.5	50	0.1505	71.61
10	2	5	50	0.30	48.24
11	5.5	40	35	0.1505	78.64
12	2	40	20	0.001	0.17
13	5.5	22.5	20	0.1505	70.86
14	9	5	50	0.001	3
15	2	40	50	0.30	71.7
16	5.5	22.5	35	0.1505	99
17	9	5	50	0.30	46.98
18	5.5	22.5	35	0.001	18.48
19	9	5	20	0.30	60
20	9	22.5	35	0.1505	72.22
21	5.5	22.5	35	0.1505	98.9
22	2	5	20	0.30	17.94
23	5.5	22.5	35	0.1505	99
24	9	40	50	0.001	0.16
25	9	40	50	0.30	71.55
26	2	40	20	0.30	66.16
27	5.5	22.5	35	0.30	69.93
28	2	22.5	35	0.1505	71.67
29	9	40	20	0.001	0.22
30	5.5	22.5	35	0.1505	99

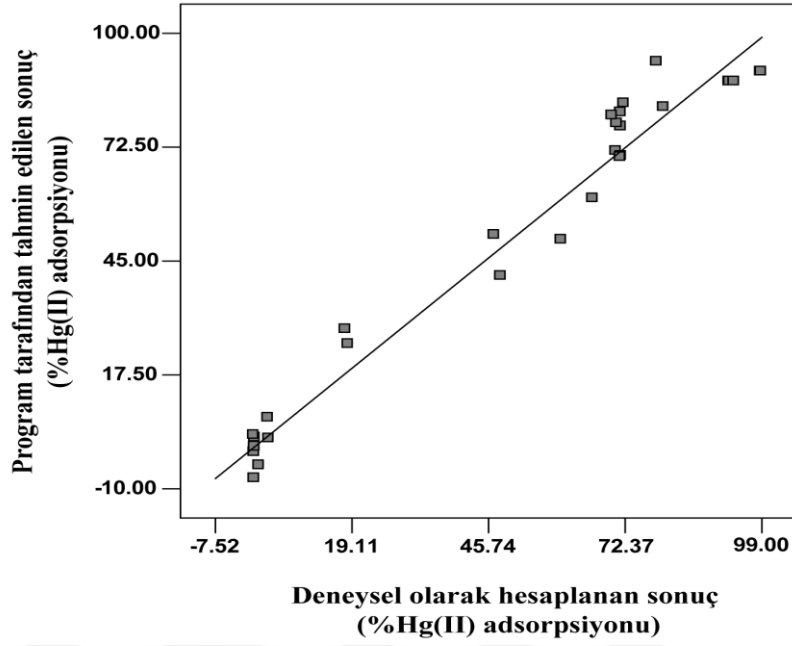
Çizelge 4.2. MKT için regresyon analiz sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	DF	F- değeri	p-değeri	
Model (Kvadratık)	39607.36	14	28.35	< 0.0001	Önemli
X ₁	141.01	1	1.41	0.2531	
X ₂	543.51	1	5.45	0.0339	
X ₃	30.89	1	0.31	0.5862	
X ₄	13716.10	1	137.43	< 0.0001	
X ₁ X ₂	103.79	1	1.04	0.3240	
X ₁ X ₃	137.77	1	1.38	0.2584	
X ₁ X ₄	102.47	1	1.03	0.3270	
X ₂ X ₃	6.75	1	0.068	0.7984	
X ₂ X ₄	806.13	1	8.08	0.0124	
X ₃ X ₄	37.73	1	0.38	0.5479	
X ₁ ²	283.33	1	2.84	0.1127	
X ₂ ²	24.61	1	0.25	0.6267	
X ₃ ²	323.11	1	3.24	0.0921	
X ₄ ²	3780.22	1	37.88	< 0.0001	

R²=0.96

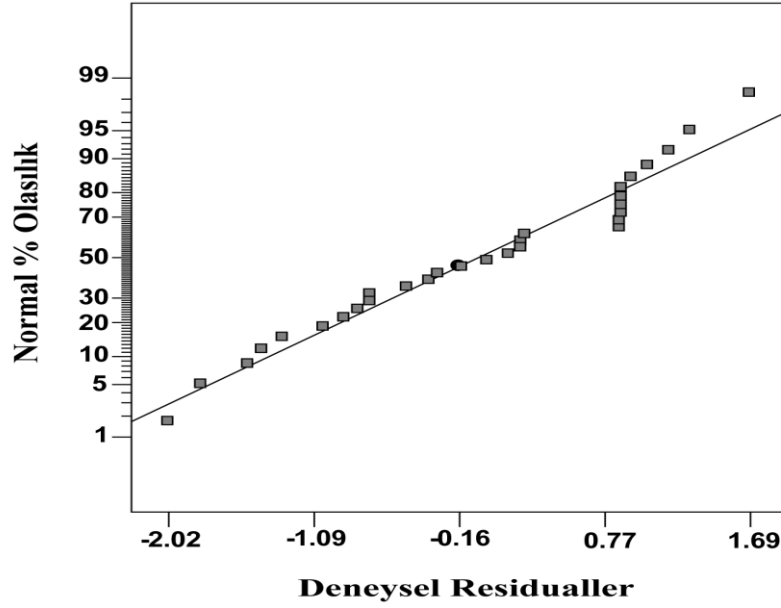
$$\begin{aligned}
\%Hg(II) \text{ adsorpsiyonu (Gerçek değerler)} = & -83.10808 + 12.35386 [\text{pH}] + 0.67387 [\text{Co}] \\
& + 3.82161 [\text{Sıcaklık}] + 587.45167 [\text{Ads.mik.}] - 0.041582 [\text{pH}] [\text{Co}] - \\
& 0.055893 [\text{pH}] [\text{Sıcaklık}] + 4.83636 [\text{pH}] [\text{Ads.mik.}] - 2.47381 \text{E-}003 [\text{Co}] [\text{Sıcaklık}] \\
& + 2.71309 [\text{Co}] [\text{Ads.mik.}] + 0.68478 [\text{Sıcaklık}] [\text{Ads.mik.}] - 0.85366 [\text{pH}]^2 - 0.010065 \\
& [\text{Co}]^2 - 0.049632 [\text{Sıcaklık}]^2 - 1709.03147 [\text{Ads.mik.}]^2 \quad (4.1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\%Hg(II) \text{ adsorpsiyonu (Kodlu değerler)} = & +90.68 + 2.80 [\text{X}_1] + 5.49 [\text{X}_2] \\
& 1.31 [\text{X}_3] + 27.60 [\text{X}_4] - 2.55 [\text{X}_1] [\text{X}_2] - 2.93 [\text{X}_1] [\text{X}_3] + 2.53 [\text{X}_1] [\text{X}_4] - 0.65 [\text{X}_2] [\text{X}_3] \\
& + 7.10 [\text{X}_2] [\text{X}_4] + 1.54 [\text{X}_3] [\text{X}_4] - 10.46 [\text{X}_1]^2 - 3.08 [\text{X}_2]^2 - 11.17 [\text{X}_3]^2 - 38.20 [\text{X}_4]^2 \quad (4.2)
\end{aligned}$$



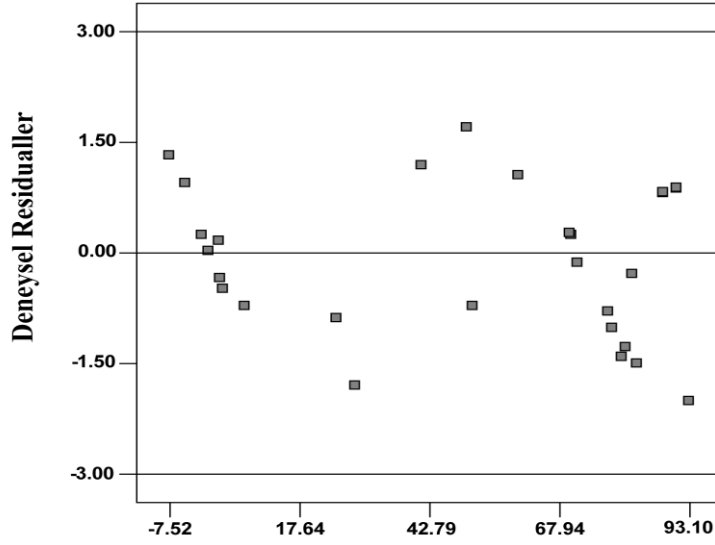
Şekil 4.1. Teorik olarak hesaplanan değerlere karşı gözlenen (deneysel) değerlerin dağılımı.

Şekil 4.1 model tarafından gözlenen (deneysel) değerlerin teorik olarak hesaplanan değerlere karşı ilişkisini göstermektedir. Modelden hesaplanan değerlerle, deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayısı (R^2) 0.96'dır. Bu değer gözlenen (deneysel) ve hesaplanan değerler arasındaki uyumun %96 olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen quadratik model deneysel sistem üzerinde %96 başarıyla uygulanabilir. Dört bağımsız değişkenin etkilerinin incelendiği bir adsorpsiyon sisteminde hesaplanan R^2 değeri oldukça yüksektir (Kıran ve ark., 2007; Ecer, 2015).



Şekil 4.2. %Hg(II) adsorpsiyonunu doğrulamak için sistem tarafından elde edilen normal % olasılığa karşılık deneysel residuallar.

Sistem tarafından elde edilen deneysel residuallara (hatalara) karşılık normal % olasılığın gösterildiği şekil 4.2'e bakıldığında çizgi üzerinde sapmaların çok az miktarda olduğunu görürüz. Şekilde görüldüğü üzere, B-SH üzerine %Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen kuadratik modelden elde edilen deneysel verilerin tahmini beklenen şekilde ve tatmin edicidir. Yani program tarafından tahmin edilen değerler ile gözlenen deneysel değerler arasındaki residualların p değerleri oldukça uyumludur.

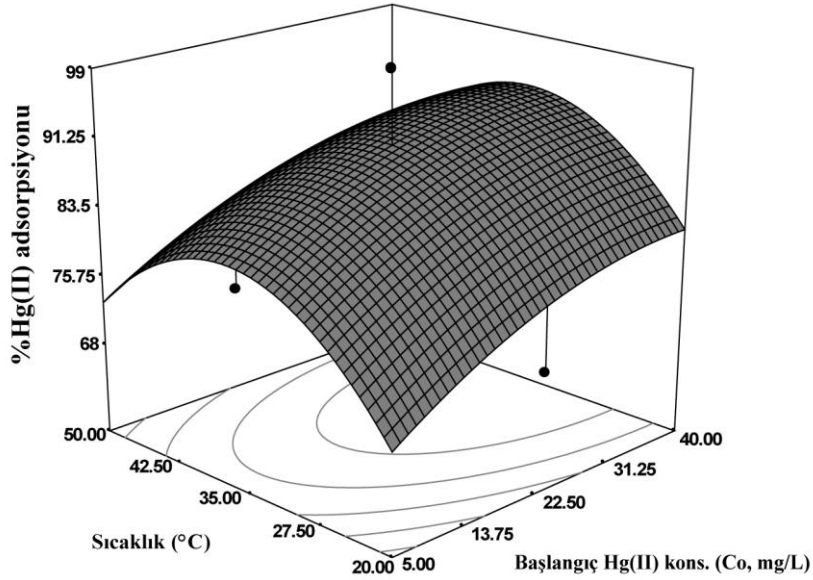


Program tarafından tahmin edilen %Hg(II) adsorpsiyonu

Şekil 4.3. Tahmin edilen değerlere karşılık deneysel residuallar.

Kullanılan modelin, gerçek bir sisteme uygunluğunun yeterli olup olmadığını gözlemlemek önemlidir. Şekil 4.3'e bakıldığında, deneysel hataların ± 1.5 aralığında olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, deneysel hataların yüksek bir aralıkta dağılım göstermemiş olması deneysel verilerden elde edilen sonuçların uygunluğunu ortaya koymaktadır (Myers and Montgomery, 2002; Öztürk, 2013; Ecer, 2015).

%Hg(II) adsorpsiyonu için parametrelerin simultane etkisini gösteren, MKT deneylerinden elde edilen ve program tarafından üretilen üç boyutlu grafikler şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmektedir.

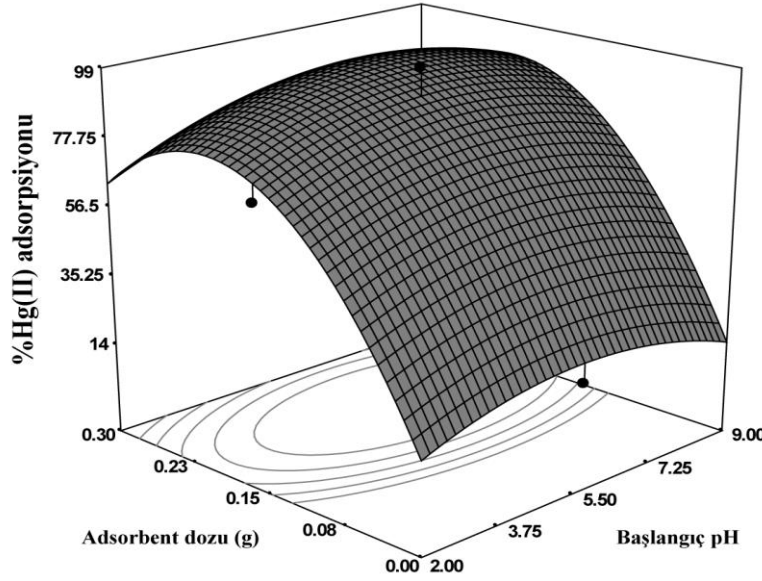


Şekil 4.4. Sıcaklık ve C_0 değerlerindeki değişimin %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit pH (5.5) ve adsorbent miktarı (0.1505 g)).

Şekil 4.4; sıcaklık ve C_0 'ın B-SH'nin %Hg(II) adsorpsiyon verimi üzerine kapasitesindeki simültane etkisini göstermektedir. Şekil 4.4' de görüldüğü gibi sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi yaklaşık 40°C'ye kadar pozitifdir. Adsorpsiyon kapasitesinin 20°C'den 35°C' ye hızla artışı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu değer yaklaşık olarak 37°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık değeri, yüzey merkezlerinin artan sıcaklık değeri ile metal alımına doyduğunu ve dengeye ulaştığını göstermektedir. Literatürde, bununla ilgili yapılan benzer çalışmalarda bulunmaktadır. Özer ve ark. (2004), artan sıcaklıkla adsorbentin içyapısındaki gözeneklerdeki uçucu bileşenler uzaklaşacağı ve gözenekler genişleyeceği için, metal iyonlarının bu açılmış gözeneklere daha fazla nüfuz etmesi üzerine adsorpsiyon kapasitesinde artışa neden olabildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, Öztürk (2013), artan sıcaklık değeri ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış, adsorbent yüzeyindeki porların açılmasıyla birlikte bu porlarda metal adsorpsiyonunun artışı gözlenebileceğini ifade etmiştir. Mittal ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada, endotermik

gerçekleşen adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla metal moleküllerinin hareketliliklerinin arttığını, bu hareketlilikten kaynaklı moleküllerin adsorbent yüzeyine çarparak adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada (Şahan ve Öztürk, 2015) gözlenen sonuçta ise; sıcaklıkla metal iyonlarının alımındaki artışın, gözenek boyutlarının değişmesinden ve emme özelliğindeki çözümlerden kaynaklı olabileceği ifade edilmiştir. Sıcaklığın 40 °C'den daha fazla artması neticesinde, adsorbent yüzeyindeki porlarla temas eden katı-sıvı ara yüzeyindeki Hg(II) iyonlarının kinetik enerjilerinin artması nedeniyle adsorplanmadan sıvı ortamına geçmesi ile adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.

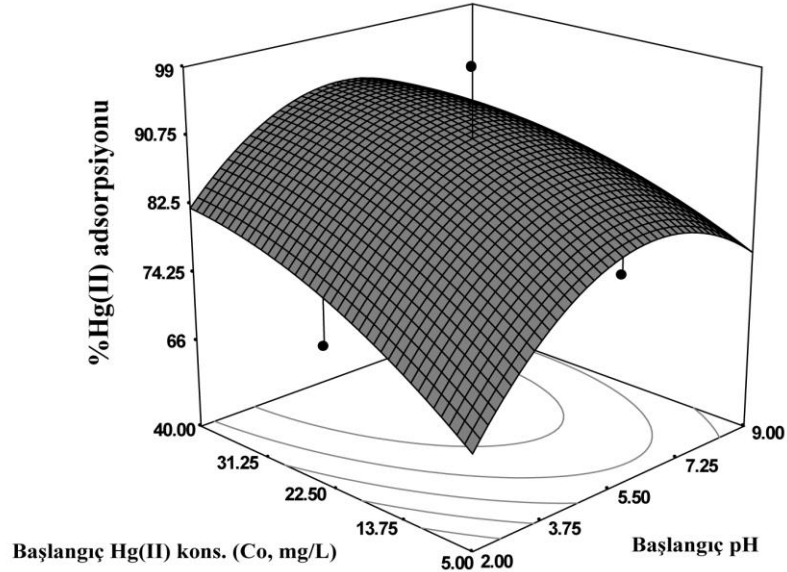
C_0 'ın 5 mg/L'den yaklaşık olarak 35 mg/L' e artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Daha yüksek düzeylerde ise yüzey aktif merkezlerinin metal iyonlarına doydugu ve adsorpsiyonun dengede olduğu söylenebilir. Bu faz dereceli adsorpsiyon aşamasıdır. C_0 arttıkça adsorpsiyon veriminin artış hızı da yavaşça artmaktadır ve daha sonra Hg(II) alımı dengeye ulaşmaktadır. Metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla, metal iyonlarının adsorbent üzerindeki aktif bölgelere doğru artan itici kuvvetinden dolayı adsorbe edilen metal iyonu miktarında bir artış vardır. Çalışmamızda, 35-40 mg/L arasında, (yaklaşık olarak 37 mg/L'de) metal alımı dengeye ulaşmakta ve tüm yüzey merkezlerinin metaller ile doyurulmuş olduğu gözlenmektedir. C_0 36 mg/L'den 40 mg/L' ye yükselirken, mevcut gözenekler daha fazla Hg(II) iyonlarını adsorbe etmek için yetersiz hale gelir ve Hg(II) iyonu süspanse halde çözümlerde bulunur. Benzer sonuçlar literatürde belirtilmiştir (Jiang ve ark., 2009; Şahan ve ark., 2010; Öztürk, 2013; Fakhri, 2015).



Şekil 4.5. Adsorbent dozu ve başlangıç pH'sının %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit sıcaklık (35°C) ve C_0 (22.5 mg/L)).

Şekil 4.5' de, B-SH ile %Hg(II) giderimine adsorbent miktarının ve başlangıç pH'sının simültane etkileri gösterilmektedir. B-SH adsorbentinin adsorpsiyon verimi, adsorbent miktarı 0.001 g'dan 0.2 g'a yükseldiğinde, özellikle de yaklaşık 0.2 g'da maksimuma ulaştığı görülmektedir.

Artan adsorbent miktarı ile Hg(II) iyonlarının uzaklaştırılmasındaki artış, daha yüksek miktarda adsorbentteki aktif bölgelerin artışı ile açıklanabilir. Böylece metal iyonlarının aktif bölgelere daha kolay nüfuz etmesi sağlanır. Benzer gözlemler literatürdeki bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Sarı ve Tuzen, 2009; Karımaian ve ark., 2013). Hg(II) iyonlarının giderimi, adsorbent miktarının 0.2 ila 0.30 g'a artmasıyla düşmüştür. Adsorbent dozunun çözeltildeki metal iyonlarına oranı artmıştır. Bu durum adsorpsiyon yüzey merkezlerinin (alanlarının) doymamış olacağına işaret eder. Benzer sonuçlar literatürde belirtilmiştir (Aktaş, 2005; Li ve ark., 2008; Şahan ve Öztürk, 2014; Mudasir ve ark., 2016).

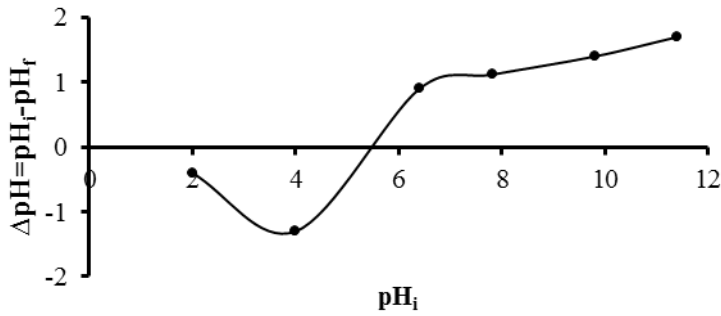


Şekil 4.6. C_o ve başlangıç pH'sının %Hg(II) adsorpsiyonuna simultane etkisi (sabit sıcaklık (35°C) ve adsorbent miktarı (0.1505 g)).

Ağır metal çözeltilerinin başlangıç pH' sı, sulu çözeltilerde metal iyonlarının adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkileyen bir parametredir. Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, pH 2' den yaklaşık olarak 6' ya yükseldiğinde Hg(II) adsorpsiyon verimi hızlı bir şekilde artmıştır. Bu değerin pH 6.0-7.0 arasında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı gözlenmiştir. Başlangıç pH değeri 7'nin üzerine çıktığında, %Hg(II) adsorpsiyonunda azalma açıkça görülmektedir. Yaklaşık olarak pH 6-7 arasında, %Hg(II) adsorpsiyonu %99' a ulaşmaktadır. Metalin tutulmasının pH' ya bağımlılığı, hem adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (bentonit yüzeyine merkaptto ile -SH bağlanması gibi) hemde çözeltinin metal kimyası ile ilişkilidir. Bu fonksiyonel grupların B-SH yüzeyinde artması, Hg(II) iyonu adsorpsiyonunu arttırmaktadır. B-SH'de, Hg(II) adsorpsiyonundaki artışın en önemli nedenlerinden biri, sert ve yumuşak asit-baz (HSAB) teorisi (Mudasir ve ark., 2016) ile açıklanabilir. HSAB teorisine göre, -SH grupları yumuşak baz olarak sınıflandırılmaktadır. Yumuşak bazlar yumuşak asitlerle etkileşime girme eğilimindedir (Mudasir ve ark., 2016). Hg(II) iyonu, iyonik boyutunun büyük olması, düşük elektronegativitesi ve yüksek polarizasyon gibi yumuşak asit özelliklerine sahip olması nedeniyle yumuşak asit grupları arasında sınıflandırılmaktadır. Bu durum, adsorbentin yüzey yükünü ve adsorbatın iyonizasyon derecesini etkiler. Hg(II) çözeltilerinin başlangıç pH'sı yükseldiğinde, B-SH yüzeyi

metal adsorpsiyonu için yüzey üzerindeki aktif grupların deprotonasyonundan dolayı negatif yüklerce daha zengin olur ($B-S^-$). Bu nedenle, pozitif yüklü $Hg(II)$ iyonları ile negatif yüklü $B-S^-$ yüzeyi arasında daha fazla elektrostatik çekim kuvveti meydana gelir. Buda adsorpsiyonu artırır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi 7'den daha büyük pH değerlerinde $\%Hg(II)$ adsorpsiyonu azalmaktadır. Bunun ana nedenlerinden biri, $Hg(II)$ iyonlarının çözünemeyen $Hg(OH)_2$ bileşikleri şeklinde çökelebilmeleridir. $Hg(II)$ çözeltilerinin daha küçük başlangıç pH değerlerinde, $Hg(II)$ ve çözeltideki aşırı miktarda H_3O^+ iyonları nedeniyle $B-SH$ yüzeyine adsorbe olacak şekilde bu iyonlar birbirleriyle rekabet ederler. Sonuç olarak, $\%Hg(II)$ adsorpsiyonu azalır. Literatürde benzer çalışmalar ve yorumlar bildirilmiştir (Anirudhan ve Sreekumari, 2011; Wang ve ark., 2013; Mudasir ve ark., 2016).

Yüzey yük yoğunluğu, ortamın pH'ına bağlıdır. Sıfır yük noktası (pH_{pzc}), pH'nın adsorpsiyon üzerindeki etkilerini açıklamak için önemli bir faktördür. pH_{pzc} 'de kationlardan ve anyonlardan gelen yükler eşittir ve adsorbentin toplam yüzey yükü sıfırdır. Adsorbentin sıfır yük noktası pH'ını (pH_{pzc}) belirleyerek, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi ediniriz. Bulunan pH_{pzc} noktasında, adsorbentin yüzey yükü toplamı nötrdür. pH_{pzc} değerini bulmak için 0.1 M KNO_3 çözeltileri 50 mL'lik erlenlere konuldu. KNO_3 çözeltilerinin pH değerleri 0.1 M $NaOH$ ve 0.1 M HNO_3 kullanarak, 2-12 arasında ayarlandı. Daha sonra her bir erlene 0.1 g adsorbent eklenerek, 48 saat boyunca çalkalanmaya bırakıldı. Süre tamamlandıktan sonra ise her bir çözeltinin süpernatant kısmının pH değeri ölçülerek pH_i 'ye karşı ΔpH ($pH_i - pH_f$) değerleri grafiğe geçirildi (Mall ve ark., 2006) (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Adsorbentin sıfır yük noktası.

Grafikte görüldüğü gibi B-SH' in pH_{pzc} değeri daha önce literatürde kullanılan bir yöntemle 5.42 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada elde ettiğimiz optimum pH değeri pH_{pzc} değerinden daha büyüktür (bkz. 4.1.2. optimizasyon). Çözelti pH'sının pH_{pzc} den daha büyük olduğu durumlarda, B-SH yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin deprotonasyonundan dolayı, yüzey ağırlıklı olarak negatif yüklerce daha zengin olacağından; pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunun artacağı söylenebilir. Fakat çözelti pH değerinin pH_{pzc} ' den daha düşük olduğu durumlarda ise B-SH yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin protonlanması nedeniyle yüzey pozitif yüklerce daha zengin olacaktır ($B-SH_2^+$). Bu nedenle Hg(II) iyonları ile yüzey bağlanma merkezleri arasında elektrostatik itme meydana gelir. Sonuç olarak, pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu azalacaktır (Zhou ve ark., 2014; Öztürk ve Şahan, 2015).

4.2.2. MKT quadratik model eşitliği ile numerik optimizasyon

Optimizasyon prosesinin kullanılmasındaki en büyük sebep sonraki aşamalarda ve endüstriyel uygulamalarda proses maliyetinin düşürülmesinde önemli rol oynamasıdır. Bu sebeple, sonucun maksimum fakat maliyetin düşük olduğu proses araştırılmalıdır. Proses parametrelerinin (pH, C_0 , sıcaklık, adsorbent miktarı vs.) optimum seviyeleri belirlenerek, istenilen kalite ve düzeyde verim gerçekleştirilebilir. Bu durum birçok deney yapılması gereken durumlarda zaman, maliyet ve iş gücünü arttırmaktadır. Laboratuvar şartlarında kullanılan kimyasallar göz ardı edilebilecek seviyede olsa da endüstriyel boyutlarda düşünüldüğünde enerji, zaman, iş gücü ve kimyasal sarfiyatı da oldukça yüksek olacaktır. Bu nedenle, optimizasyon prosedüründe yapılan deneyler ve seçilen aralıklar zaman ve maliyet açısından ekonomik olmalıdır (Myers ve Montgomery, 2002). Optimizasyon prosedüründe, MKT deneyleri sonucunda elde edilen quadratik model eşitliği oldukça önemlidir. Bu çalışma da MKT' deki numerik optimizasyon proses modelinde, yanıtın maksimum istendiği ve bütün parametre değerlerinin aralıkta olduğu optimizasyon prosedürü seçilmiştir.

Çizelge 4.3'de belirtilen şartlar MKT içerisindeki numerik optimizasyon proses modeline uygulandığında program tarafından optimum birkaç deney önerildiği görülmüştür. Bunların içerisinde en uygun olan optimum şartlar pH 6.17, C_0 36.95 mg/L, sıcaklık 37.28 °C ve adsorbent miktarı ise 0.19 g olarak numerik analiz sonucu

ortaya çıkmıştır. Bu optimum koşullar altında ise maksimum adsorbe edilen miktar 19.30 mg/g olarak model eşitliğinden hesaplanmıştır. Optimum noktalarda adsorpsiyon verimi ise %99.23 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar istenilen şartlardaki optimizasyon sonuçlarıdır ve yapılan deneylerle doğrulanmıştır. Bulunan optimum koşullar altında ham bentonit için yapılan adsorpsiyon çalışmasında ise adsorpsiyon verimi %67.52 olarak bulunmuştur. Modifiye edilmiş bentonitin adsorpsiyon verimini önemli ölçüde artırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. %Hg(II) adsorpsiyonunun numerik optimizasyonu için parametre düzeyleri

Parametre	İstenilen hedef	Düşük limit	Yüksek limit
pH	Çalışılan aralıkta	2	9
C _o (mg/L)	Çalışılan aralıkta	5	40
Sıcaklık (°C)	Çalışılan aralıkta	20	50
Adsorbent miktarı (gram)	Çalışılan aralıkta	0.001	0.3
%Hg(II) adsorpsiyonu	Maksimum		

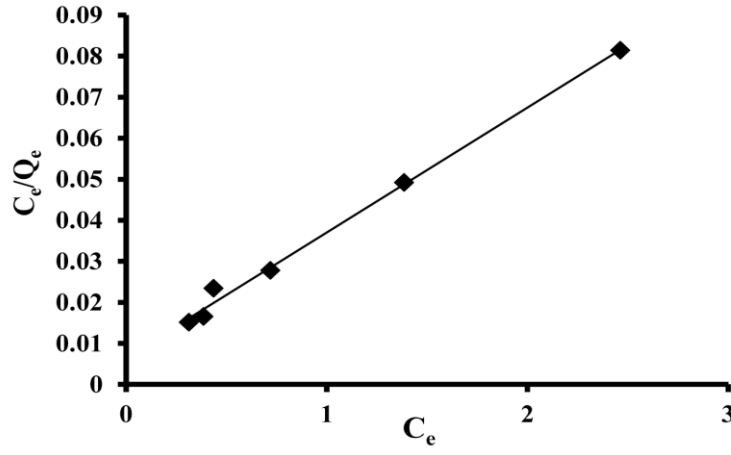
Çizelge 4.4' te daha önce literatürde yapılan bazı Hg(II) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan bazı adsorbentler ile bizim kullandığımız B-SH arasında Hg(II) adsorpsiyonunun karşılaştırılması verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, bu çalışmada kullanılan B-SH'nin sulu ortamlardan Hg(II) adsorpsiyonu için iyi ve kullanılabilir bir adsorbent olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Literatürden alınan değişik adsorbentler üzerine Hg⁺² adsorpsiyonu

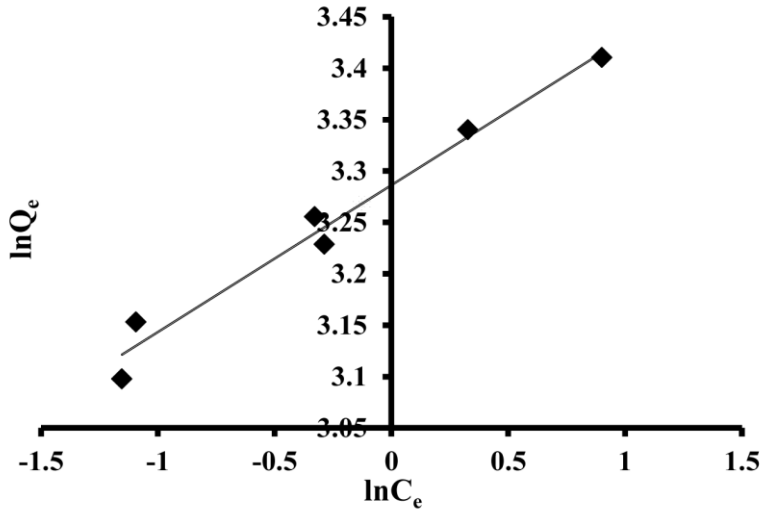
Adsorbent	C ₀ (mg/L)	Adsorbent miktarı (g)	%Hg(II) adsorpsiyonu	Referans
Modified Vermiculite	50	0.2	96	An ve ark, 2015
Modified ostrich bone waste	30	0.1	87.7	Amiri ve ark, 2016
Commercial raw activated carbons	40	0.4	94.1–99.5	Guo ve ark, 2016
Sugarcane Bagasse	76	0.15	97.584	Khoramzadeh ve ark, 2013
Treated sawdust (Acacia arabica)	3	1	99.4	Meena ve ark, 2008
Tridax procumbens	100	2.5	96.5	Singanan,2015
Mercapto-modified bentonite	36.95	0.19	99.23	Bu çalışma

4.3. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

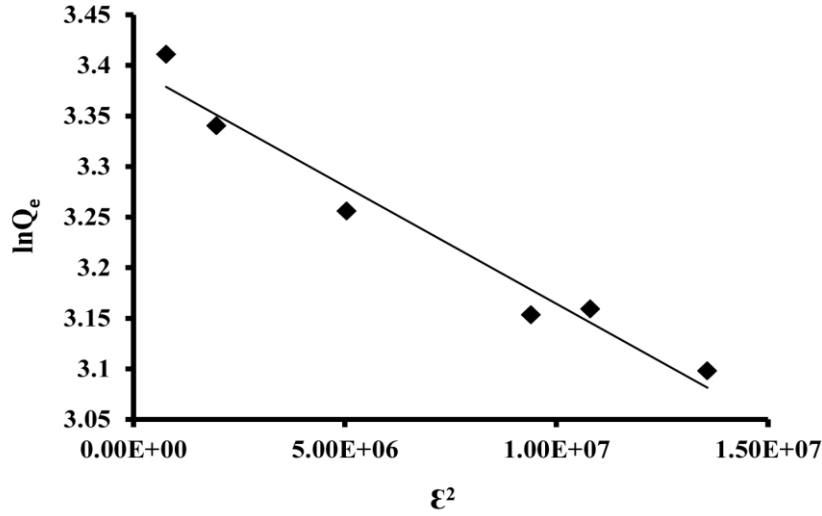
Adsorpsiyon sistemlerinin mekanizmasını anlayabilmek için deneysel bilgileri adsorpsiyon izoterm modellerine uygulamak gerekir. Genel olarak, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl olduğu hakkında bilgiyi adsorpsiyon izotermi ile sağlarız. Adsorpsiyon izotermi bağıntıları ile adsorpsiyon dengesini ifade edebiliriz. Hg(II) adsorpsiyonunun deneysel denge bilgileri üç farklı adsorpsiyon izoterm denkleminde (Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich) uygulanmıştır. Elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.5’ de verilmiş, ayrıca bu dört denklemin lineer eğrileri Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Langmuir İzoterm Eğrisi ($T=37.28$ °C, Adsorbent Miktarı.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı = 800 rpm, zaman 120 dak).



Şekil 4.9. Freundlich İzoterm Eğrisi ($T=37.28$ °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak).



Şekil 4.10. Dubinin-Raduskevich İzoterm Eğrisi (T=37.28 °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak).

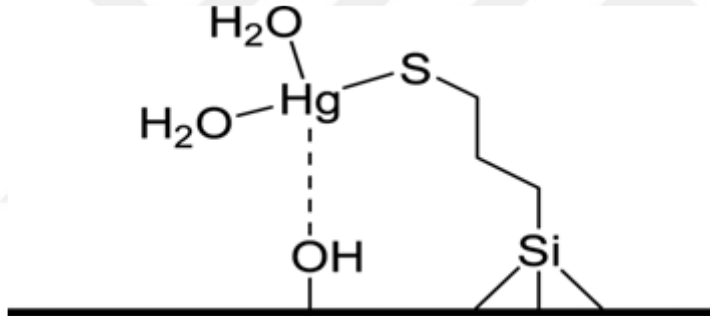
Çizelge 4.5. %Hg(II) adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri (T=37.28 °C, Adsorbent Mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.hızı= 800rpm, zaman 120 dak)

Langmuir	Freundlich	Dubinin-Raduskevich
$q_{\max}(\text{mg/g})=32.89$	$n = 6.99$	$q_m(\text{mg/g}) = 29.87$
$K_L(\text{L/mg}) = 4.61$	$K_f = 26.75$	$B_D(\text{mg}^2/\text{j}^2) = 2 \times 10^{-8}$
$R_L = 0.004$	$R^2 = 0.97$	$E(\text{kJ/mol}) = 5$
$R^2 = 0.99$		$R^2 = 0.96$

Çizelge 4.5'deki korelasyon katsayılarına bakıldığında, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin deney sistemimiz için uygun olduğu görülmektedir. Langmuir denklemindeki K_L parametresi kullanılarak, boyutsuz ayırma faktörü R_L değeri 0.004 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, adsorpsiyon prosesinin uygulanabileceğini (favori olduğunu) gösterir (Yahaya ve ark., 2009). Dubinin-Radushkevich izoterm denkleminde, eşitlik 3.17'ye göre hesaplanan E değeri ise 5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere dayalı olarak, adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının fiziksel olduğu söylenebilir (Tunalı ve ark., 2006).

Hg(II) iyonları yumuşak iyonlardır çünkü bunlar kolayca polarize edilirler ve merkaptodaki yumuşak Lewis bazlı kükürt atomlarıyla güçlü bir şekilde kovalent

etkileşime sahiptirler. Bununla birlikte, bentonit yüzeyi yüksek yoğunluklu -OH gruplarına sahip olduğundan, bazı -OH grupları MPTMS ile modifiye edilmemiş serbest -OH grupları olarak yüzeyde kalırlar. Adsorpsiyon işleminde, Hg(II) iyonları merkaptokükürt atomlarıyla güçlü şekilde kovalent bağlanır, ancak koordinasyonunu bentonit yüzeyindeki serbest -OH grupları ve çözeltideki su molekülleri ile tamamlar (Şekil 4.11). -OH gruplarındaki oksijen sert bir atomdur ve yumuşak Hg(II) iyonlarıyla zayıf bir şekilde etkileşime girer. Hg(II)-O etkileşimleri Hg(II)-S etkileşimlerini zayıflatarak adsorpsiyon enerjisinin azalmasına neden olabilir. Sonuç olarak, Hg(II)-S etkileşimi kimyasal bir etkileşimdir. Dolayısıyla enerjinin yüksek çıkması beklenmektedir. Ancak yukarıda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı D-R izotermine göre düşük çıkmıştır (Yılmaz ve ark., 2017).



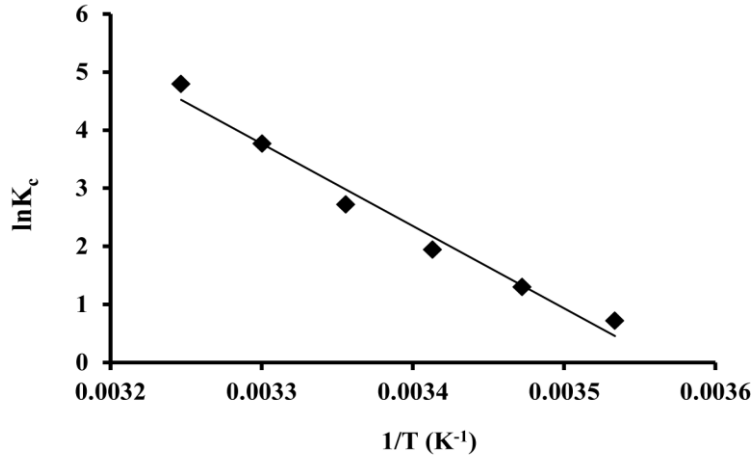
Şekil 4.11. B-SH üzerine Hg(II) adsorpsiyon mekanizması.

4.4. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Sistemin termodinamik parametrelerinden olan entalpi değişimi ve büyüklüğü ile adsorpsiyonun endotermik mi ekzotermik mi olup olmadığını ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyonlar hariç, sabit basınç ve sıcaklıkta adsorpsiyon genellikle kendiliğinden gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak, adsorpsiyon serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif olmaktadır (Erdem, 2004; Bozkaya, 2010; Baran, 2012).

Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların özellikle ΔH° , ΔS° ve ΔG° gibi parametrelerini inceleyerek, denge hakkında bilgi edinebilir ve reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya konulabilir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet

ve ark., 2003). Termodinamik çalışmalarda elde edilen grafik ve sonuçlar, sırasıyla Şekil 4.12 ve Çizelge 4.6' de verilmiştir.



Şekil 4.12. 1/T'ye karşılık lnK_c grafiği.

Çizelge 4.6. %Hg(II) adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (sabit C₀= 36.95 mg/L, Adsorbent mik.= 1.9 g/L, pH= 6.17, K.Hızı 800 rpm, zaman 120 dak.).

T(K)	lnK _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS°(J/mol K)
283	0.714	-1.066		
288	1.295	-3.166		
293	1.936	-5.267	117.84	420.16
298	2.716	-7.368		
303	3.761	-9.469		
308	4.788	-11.570		

Çizelge 4.6' deki sonuçlara göre, ΔH° 'nin pozitif değerde olduğu görülmektedir. Bu da gerçekleşen adsorpsiyonun, verilen sıcaklık aralığında endotermik karakterde olduğunu ifade eder (Bulut ve Baysal, 2006). Negatif ΔG° değeri ise adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ve uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki azalma ise gerçekleşen adsorpsiyonun incelenen aralıkta yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri ise adsorbentin ve metal iyonlarının bazı yapısal değişikliklerinin olabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca, pozitif ΔS° değeri söz

konusu metal iyonları için adsorbentin afinitesini ve katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını gösterir (Ajmal ve ark., 2003).



5. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasını özetleyecek olursak; tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde Kütahya bölgesinden elde edilen bentonit, MPTMS ajanı ile modifiye edilerek adsorbent olarak hazır hale getirilmiştir. Daha sonra literatür çalışmaları sonucunda adsorpsiyonu etkileyen başlıca parametrelerin pH, C_0 , sıcaklık ($^{\circ}C$) ve adsorbent miktarı (g) olduğu tespit edilmiştir. B-SH'nin kimyasal yapısı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR, EDX, XRD ve BET analizleri yapılmıştır. Adsorbentin mezo ve makro gözenekli yapıya sahip olduğu ve adsorbent yapısında bazı fonksiyonel grupların (-SH, -OH, Si-O-Si, Si-O, gibi) varlığı tespit edilmiştir. Buda modifikasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, B-SH'nin sıfır yük noktası (pH_{pzc}) 5.42 olarak bulunmuştur.

Belirlenen aralıklarla, MKT' de 30 deneyli bir optimizasyon programı oluşturulmuş ve deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar sisteme girilip quadratik model oluşturulduktan sonra numerik optimizasyon ile %Hg(II) adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 6.17, C_0 36.95 mg/L, sıcaklık 37.28 $^{\circ}C$ ve adsorbent miktarı 0.19 g olarak tespit edilmiştir. Bu optimum şartlarda adsorbe edilen Hg(II) miktarı 19.30 mg/g ve adsorpsiyon verimi %99.23 olarak tespit edilmiştir. MKT' den elde edilen optimum şartlardaki deneysel veriler üç izoterm modeline (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik parametreler hesaplanarak, adsorpsiyonun endotermik karakterli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca artan sıcaklık değeri ile ΔG° 'deki azalma adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri ise söz konusu adsorbentin ve metal iyonunun katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğinin arttığı anlamına gelmektedir.

Bütün bu sonuçları dikkate alarak; birçok endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi için modifiye edilmiş bentonit adsorbentinin daha uygun ve geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca adsorbentin kolay elde edilebilir ve ucuz maliyetli olması adsorbentin önemini göstermektedir. Uygulanan modifikasyon yöntemi

basit ve etkili bir yöntemdir. Literatürde merkaptto modifiyeli kil örneklerinin ağır metal gideriminde kullanıldığı çalışmalar son derece kısıtlıdır. Ayrıca, yapılan çalışmalarda daha önce bu modifiye adsorbentin Hg(II) giderimi için kullanılmamış olması çalışmanın önemini daha da arttırmıştır. Bu anlamda yeni bir malzeme literatüre eklenmiştir. Bu çalışmanın bütün bu yönleriyle literatür için önemli bir başvuru kaynağı olacağı ve değerli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Anwar, S., Ahmad, J., Ahmad, R., 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technology*, **86**:147-149.
- Aktaş, N., 2005. Optimization of biopolymerization rate by response surface methodology (RSM). *Enzyme and Microbial Technology*, **37**(4):441-447.
- Amiri, M.J., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S.S., Arshadi, M., 2016. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous single metal solutions by using surfactant-modified ostrich bone waste. *Desalination and Water Treatment*, **57**:16522-16539.
- An, X-J., Qi, Y., Li, H-L., Dan J-M., 2015. Kinetics and thermodynamics of Hg(II) adsorption on modified vermiculite. *Asian Journal of Chemistry*, **27**:895-901.
- Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, **23**:1989-1998.
- Asri, F.Ö., Sönmez, S., 2008. *Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine Etkileri*. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Antalya.
- Bahçebaşı, T., 2011. Minamata Hastalığı. <http://www.cevresagligi.org/cevresagligi/kutuphane/ii.-ulusal-cevre-hekimligi-kongresi/minamata-hastal.html>. Erişim tarihi: 15.05.2016.
- Bakar, Ç., Baba, A., 2009. Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu. *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp Belediyesi, Kültür Merkezi, Ürgüp/ Nevşehir.
- Baran, E., 2012. *Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachit Green ve Rhodamine b' nin Adsorpsiyonunun Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi, basılmamış). Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baş, A.L., Demet, Ö., 1992. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller. *Ekoloji*, **5**:42-46.
- Bhattacharyya, K.G., Susmita S.G., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite. *Advances in Colloid and Interface Science*, **140**:114-131.
- Bozkaya, O., 2010. *Cıva İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşıl原因 Poli (Etilen Tereftalat) Lifler İle Seçimli Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Bulut, Y., Baysal, Z., 2006. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management*, **78**:107-113.
- Dağhan, H., 2011. Doğal kaynaklarda ağır metal kirliliğinin insan sağlığı üzerine etkileri. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **16**(2):15-25.
- Dökmeci, İ., Dökmeci A.H., 2005. *Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi*, 4. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri.
- Dubin, M. M., Radushkevich, L. V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemistry Central Journal*, **1**:875.

- Ecer, Ü., 2015. *Sulu Ortamlarda Bulunan Pb(II) İyonlarının Doğal Polyporus Squamosus Biyosorbenti İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) İle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erdem, B., 2004. *Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Esmer, K., Yağcı, L., Saygın, N., Güngör, N., 1998. Ftir spectroscopic investigation of molecules of some gases being adsorbed by bentonites. *Journal Of Scientific&Industrial Research*, **57**:330-334.
- Fakhri, A., 2015. Investigation of mercury(II) adsorption from aqueous solution onto copper oxide nanoparticles: Opimization using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, **93**:1-8.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, **57**: 384-410.
- Ghorbani, F., Younesi, H., Sharifzadeh, M., Zinatizadeh, A.A., Amini, M., Daneshi, A., Bahramifar, N., 2008. Application of RSM for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by aspergillus niger. *Journal of Hazardous Materials*. **154**(1-3):694-702.
- Gönen, A., Aksu, Z., *Melas Sakkarozu İçeren Besin Ortamında C. Utilis Mayasına Bakır(II) Biyobirikiminin RSM İle İstatiksel Analizi*. Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Mersin.
- Guo, Y., Wang, Z., Zhou, X., Bai, R., 2016. Removal of mercury (II) from aqueous solution with three commercial raw activated carbons. *Research on Chemical Intermediates*, doi: 10.1007/s11164-016-2761-y.
- Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S., 2004. Metallerin çevresel etkileri-III. *Metallurji Dergisi, Metallurji, İ. T. Ü.*, **138**:64-71.
- Hasany, S.M, Chaudhary M.H., 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**:467.
- Huff, W.D., Whiteman, J.A., Curtis, C.D., 1988. Investigation of a K-bentonite by X-ray powder diffraction and analytical transmission electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, **36**:83-93.
- İşık, Ö., Çopur, M., Şara, O.N., Kocakerim, M., 2013. *Kurşun ve Civa Gibi Ağır Metallerin Tannik Asit Kullanılarak Kirletmiş Sulardan Giderimi*. Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- Jiang, M., Wang, Q., Jin, X., Chen, Z., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **170**:332-339.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., & Timur, S. 2003. Metallerin çevresel etkileri-I. *Metallurji Dergisi*, **136**:47-53.
- Karacanlı, S., 2011. *Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karımahan, K.A., Amrane, A., Kazemian, H., Panahı, R., Zarrabı, M., 2013. Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Applied Surface Science*, **284**:419-431.

- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., 2004. Metallerin çevresel etkileri-II. Metalurji, İ. T. Ü. *Metalurji Dergisi*, **137**:46-51.
- Kayır, Y.Z., Bentonit Nedir?. KOSGEB Sincan İşletme Geliştirme Merkezi. 4 Mayıs 2007, Ankara.
- Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., and Halladj, R., 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44**:266-269.
- Kıran, B., Kaushik, A., Kaushik, C.P., 2007. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr(VI) from aqueous solution using immobilized cyano bacterium. *Chemical Engineering Journal*. **126**:147-153.
- Koç, B., Kaymak-Ertekin, F., 2009. *Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları*. Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.
- Kosak, A., Lobnik, A., 2015. Adsorption of mercury(II), lead(II), cadmium(II) and zinc (II) from aqueous solutions using mercapto-modified silica particles. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **12(2)**:461-472.
- Kubilay, Ş., Gürkan, R., Savran, A., Şahan, T., 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Springer Science*, **13**:41-51.
- Li, J., Feng, J., Yan, W., 2013. Synthesis of polypyrrole-modified TiO₂ composite adsorbent and its adsorption performance on acid Red G. *Journal of Applied Polymer Science*, **128**:3231-3239.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Gou, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, **28**:294-302.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J., 2012. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **467**:209-210
- Mall, I.D., Shrivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M., 2006. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **278(1-3)**:175-187.
- Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C., ve Nagar, P.N., 2008. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). *Journal of Hazardous Materials*, **150**:604-611.
- Min, L., Li, W., Jiang-yan, C., Yan-ling, J. ve Wen-jun, W., 2014. Adsorption performance and mechanism of bentonite modified by ammonium bromide for gas-phase elemental mercury removal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **42(10)**:1266-1272.
- Mittal, A., Krishan, L., Gupta, V.K., 2005. Removal and recovery of malachite green from wastewater using agricultural waste material, de-oiled soya. *Separation and Purification Technology*, **43**:125-133.
- Mohanty, K., Das, D. ve Biswas, MN. 2006. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal*, **115**:121-131.

- Mor, F. Kurgun, Ö., Erdoğan, N., 2009. Effects of heavy metals residues on human health. *Uludağ Üniv. J. Fac. Vet. Med.* **28(1)**:59-65.
- Mudasir, M., Karelius, K., Aprilita, N. H., Wahyun, E.T., 2016. Adsorption of mercury(II) on dithizone-immobilized natural zeolite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**:1839-1849.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 2002. Response Surface Methodology. *John Wiley & Sons Inc.*, USA.
- Neşeli, S., Asiltürk, İ., Yıldız, S., Sağlam, H., 2012. Tornalama işleminde cevap yüzey metodu ile kesme kuvvetlerinin kesme parametrelerine bağlı olarak modellenmesi. **3. Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu**, Ankara.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, **53**:655-665.
- Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A.M., Pehlivan, M. 2009. *Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri*. Doğu Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Erzurum. **17 (B)**:14-26.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A., 2004. The adsorption of copper(II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, **39**:2183-2191.
- Öztürk, D., Şahan, T., 2015. Design and optimization of Cu(II) adsorption conditions from aqueous solutions by low-cost adsorbent pumice with response surface methodology. *Policy Journal of Environmental Studies*, **24(4)**:1749-1756.
- Öztürk, D., 2013. *Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Ortam Koşullarının CYY (Cevap Yüzeyi Yöntemi) İle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G., Pehlivan, M., 2007. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*, **99**: 3520-3527.
- Pehlivan, M., Pehlivan, E., Özler, M.A., 1993. İnsan sağlığı üzerine cıva ve cıva bileşiklerinin etkisi. *Çevre Dergisi*, **8**: 33-35.
- Peltek, H., 2012. *Yüzey Aktif Katyonlarla Modifiye Edilmiş Ünye Bentonit ve Tartarazin Boyarmaddesi Arasındaki Etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR Analiz Tekniklerinin Kullanılmasıyla ve Adsorpsiyon Verilerinin Değerlendirilmesi İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Sabah, E., Çelik, S., 2006. Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, **1**:55-72.
- Santana, H., Toni, L. R. M., Benetoli, L.O.B., Zaia, C.T.B.V., Jr, M. R., Zaia, D.A.M., 2006. Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. *Science Direct Geoderma*, **136**:738-750.
- Sarı, A., Tuzen, M., 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions by macrofungus (*Amenita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **164**:1004-1011.
- Sarkar B., 2002. Heavy Metals in the Enviroment, *Marcel Dekker, Inc.* New York.
- Sencan S. 2001. *Düşük Maliyetli Adsorbentler İle Nikel İyonu Giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

- Silva, H. S., Ruiz, S. V., Granados, D. L., ve Santangelo, J. M., 2010. Adsorption of mercury(II) from liquid solutions using modified activated carbons. *Materials Research*, **13(2)**:129-134.
- Singanan, M., 2015. Biosorption of Hg(II) ions from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Environmental Engineering Research*, **20**:33-39.
- Sürmeli, G., 2010. *Modifiye Edici Organik Bileşikler İmmobilize-Bentonit Kullanılarak Ağır Metallerin Gideriminin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şahan, T., 2008. *Atıksularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu* (Doktora tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Şahan, T., Ceylan, H., Şahiner, N., Aktaş, N., 2010. Optimization of removal conditions of copper ions from aqueous solutions by *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology*, **101(12)**: 4520-4526.
- Şahan, T., Öztürk, D., 2014. Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16(5)**: 8819-831.
- Şahan, T., Öztürk, D., 2015. Design and optimization of Cu(II) adsorption conditions from aqueous solutions by low-cost adsorbent pumice with response surface. *Policy Journal of Environmental Studies*, **24(4)**:1749-1756.
- Şener, Ş., Şener, E., 2015. Kovada gölü (Isparta) dip sedimanlarında ağır metal dağılımı ve kirliliğinin değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **19(2)**:86-96.
- Tanyıldızı, M. Ş., Elçiçek, S., Demirci, Y., 2015. Buğday kepeğiyle asidik boya gideriminin cevap yüzey yöntemiyle modellenmesi. Adıyaman Üniversitesi, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Araştırma makalesi, 21-30.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L, 1991. *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal and Reuse*. 3rd Ed. McGraw-Hill, Inc. Singapore: 756-759.
- Temelli, Y. T., 2005. *Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tran, H.H., Roddick, F.A., O'Donnell, J.A., 1998. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions-I. Adsorption and kinetics. *Water Research*, **33**:2992-3000.
- Tunalı, S., Akar, T., 2006. Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **131**:137-145.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A.S., Kıran, İ., Özcan, A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, **47**:105-112.
- Tuzen, M., Sari, A., Mendil, D., Soylak, M., 2009. Biosorptive removal of mercury(II) from aqueous solution using lichen (*Xanthoparmelia conspersa*) biomass: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, **169**:263-270.
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. I., 1996. *I. Fiziksel Kimya*, İTÜ Yayınları, 168, İstanbul.
- Türkoğlu, S., 2010. *Sudaki Fenolik Kirleticilerin Farklı Adsorplayıcılara Adsorpsiyonu ve Katının Mikroalga Rejenerasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

- Türkyılmaz, H., 2011. *Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Giderimini Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi, basılmamış). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Uraz, E., 2015. *Çinkonun Bentonit İle Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ünlü, N., 2009. *Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi* (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Wikipedia, 2016. Cıva. <https://tr.wikipedia.org/wiki/C%C4%B1va>. Erişim tarihi: 22.05.2016.
- Vural, H., 1993. Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. *Çevre Dergisi*, **8**:3-8.
- Wang, Z., Yin, P., Qu, R., Chen, H., Wang, C.H., Ren, S.H., 2013. Adsorption kinetics, thermodynamics and isotherm of Hg(II) from aqueous solutions using buckwheat hulls from Jiaodong of China. *Food Chemistry*, **136**: (3-4):1508-1514.
- Yahaya, Y.A., Mat Don, M., Bhatia, S., 2009. Biosorption of Cu(II) onto immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **161**(1):189- 95.
- Yen, C. H., Lien, H. L., Chung, J.S., Yeh, H. D., 2017. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Material*, **322**:215-222.
- Yıldız, N., 2004. *Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller*. Yüksek Lisans Ders Notları, **ZT-531**, Erzurum.
- Yılmaz, N., 2010. *Ünye Bentonitin Naproksen ve Pyronin y İle Etkileşmelerinin XRD, FTIR, UV-GOR, BET, Termik Analiz ve Floresans Teknikleri Yardımıyla Aydınlatılması* (Yüksek Lisans Tezi). Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize.
- Yılmaz, Ş., Şahan, T., Karabakan, A., 2017. Response surface approach for optimization of Hg(II) adsorption by 3-mercaptopropyltrimethoxysilane-modified kaolin minerals from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**(8):2225-2235.
- Yiğitarıslan, S., 2006. *Çözültide Adsorpsiyon*. Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Zhang, X.Y., Wang, Q.C., Zhang, S.Q., Sun, X.J., Zhang, Z.S. 2014. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, **191**:177- 182.
- Zhou, Y., Zhang, J., Luo, X., Lin, X., 2014. Adsorption of Hg(II) in aqueous solutions using mercapto-functionalized alkali lignin. *Journal of Applied Polymer Science*. **40749**:1-9.
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, S., Ghafari-Nazari, A., 2011. Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **192**:1046-1055.

EKLER

Ek 1. Merkezi kompozit tasarım istatistiksel verileri

(Design-Expert 7.0.0 Orijinal çıktısı)

Response: Adsorplanan %Hg(II) miktarı

ANOVA for Response Surface Quadratic Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	39607.36	14	2829.10	28.35	< 0.0001	Significant
A- pH	141.01	1	141.01	1.41	0.2531	
B-İnital Con.	543.51	1	543.51	5.45	0.0339	
C-Temperature	30.89	1	30.89	0.31	0.5862	
D-Adsorbent dos.	13716.10	1	13716.10	137.43	<0.0001	
AB	103.79	1	103.79	1.04	0.3240	
AC	137.77	1	137.77	1.38	0.2584	
AD	102.47	1	102.47	1.03	0.3270	
BC	6.75	1	6.75	0.068	0.7984	
BD	806.13	1	806.13	8.08	0.0124	
CD	37.73	1	37.73	0.38	0.5479	
A ²	283.33	1	283.33	2.84	0.1127	
B ²	24.61	1	24.61	0.25	0.6267	
C ²	323.11	1	323.11	3.24	0.0921	
D ²	3780.22	1	3780.22	37.88	<0.0001	
Residual	1497.12	15	99.81			
Lack of Fit	1497.10	10	149.71	56141.36	< 0.0001	Significant
Pure Error	0.013	5	2.667E-003			
Cor Total	4104.47	29				

The Model F-value of 28.35 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case B, D, BD, D² are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model. The "Lack of Fit F-value" of 56141.36 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Significant lack of fit is bad-we want the model to fit.

ÖZGEÇMİŞ

Funda EROL, 1991 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladıktan sonra 2010 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında mezun oldu ve 2015 yılında Yüzüncü yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansa başladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 04/12/2017

Tez Başlığı / Konusu:

Yeni Bir Adsorbent Olarak Merkaptot ile Modifiye Edilmiş Bentonit Örnekleri ile Sulu Ortamlardan Hg(II) İyonlarının Giderilmesi ve Proses Parametrelerinin Optimizasyonu İçin Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)' nin Uygulanması

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 76 sayfalık kısmına ilişkin, 04/12/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2 (iki) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

04.12.2017

Tarih ve İmza



Adı Soyadı: Funda EROL

Öğrenci No: 149101224

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Kimya Mühendisliği

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)