

**SPOROPOLLENİN YÜZEYİNE 2-HİDROKSİ-1-
NAFTALDEHİT'İN İMMOBİLİZASYONU VE
ATIK SULARDAN CR(VI) İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

Melike BAYRAK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Doç. Dr. Aysel ÇİMEN
Ekim-2019

**T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPOROPOLLENİN YÜZEYİNE 2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİT'İN
İMMOBİLİZASYONU VE ATIK SULARDAN CR(VI) İYONLARININ
UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MELİKE BAYRAK**

Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2019

TEZ ONAYI

Melike Bayrak tarafından hazırlanan “Sporopollenin Yüzeyine 2-hidroksi-1-Naftaldehit'in İmmobilizasyonu ve Atık Sulardan Cr(VI) İyonlarının Uzaklaştırılmasında Kullanımı.” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Doç. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

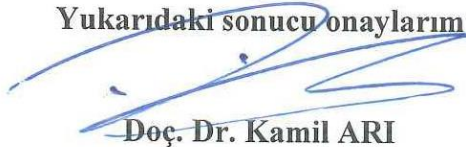
Dr. Öğr. Üyesi Duygu AYDIN

İmza



Tez Savunma Tarihi: 28/10/2019

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Kamil ARI

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Melike BAYRAK



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SPOROPOLLENİN YÜZEYİNE 2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİT'İN İMMOBİLİZASYONU VE ATIK SULARDAN CR(VI) İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA KULLANIMI

Melike BAYRAK

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

EKİM, 2019, 100 sayfa

Yapılan bu çalışmada Sporopollenin (Sp) yüzeyinin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Immobilizasyon işlemi için ilk olarak sporopollenin yüzeyine Etilendiamin (En) bileşiği modifiye edilmiştir. İkinci olarak modifiye sporopollen bileşiği (Sp-En), 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (HNA) bileşiği ile immobilize edilmiştir. Immobilizasyon işlemi sonucu Sp-En-HNA olarak ifade ettiğimiz yeni bir adsorban sentezlenmiştir. Bu adsorban, Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yöntemiyle karakterize edilmiştir. Ayrıca sulu çözeltideki ($K_2Cr_2O_7$) ve sanayiden alınan atık sudaki Cr(VI) iyonlarına uygulanmıştır. Kromun adsorpsiyon miktarı Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS) metoduyla tayin edilmiştir. Cr(VI) iyonunun Sp-En-HNA bileşiği üzerindeki adsorpsiyonuna etki eden konsantrasyon, sıcaklık, adsorban miktarı, etkileşme süresi ve pH gibi parametreler araştırılmıştır. Adsorbanın adsorpsiyon özellikleri, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyonun termodinamik özellikleri çalışmalarla incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi ve izoterm parametrelerinin değeri Langmuir, Freundlich ve Dubbin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemlerinden hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0) ve serbest enerji (ΔG^0) değerleri bulunmuştur. Sentezlenen adsorbanla bulunan en yüksek adsorpsiyon miktarı; 20 mg/L konsantrasyon, 303,15 K sıcaklık 0,05 g adsorban miktarı, 120 dakika temas süresi ve pH=2 parametrelerinde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Sp-En-HNA adsorbanı atık sulardan krom giderimi uygulamaları için önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Immobilizasyon, Sporopollenin, Cr(VI) giderimi.

ABSTRACT

Ms. Thesis

IMMOBILIZATION OF 2-HYDROXY-1-NAPHTHALDEHYDE TO THE SURFACE OF SPOROPOLLENE AND USAGE OF CR(VI) İON REMOVAL FROM WASTE WATER

Melike BAYRAK

Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc Prof. Dr. Aysel ÇİMEN

October, 2019, 100 pages

In this study, the immobilization of Sporopollen (Sp) surface was performed. For the immobilization process, Ethylenediamine (En) compound was first modified on the sporopollenin surface. Secondly, the modified sporopollene compound (Sp-En) was immobilized with the 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde (HNA) compound. As a result of the immobilization process, a new adsorbent was synthesized expressed by taking Sp-En-HNA. This adsorbent is characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis. It was also applied to Cr (VI) ions in aqueous solution ($K_2Cr_2O_7$) and wastewater from industry. The adsorption amount of chromium was determined by Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS) method. Parameters such as concentration, temperature, amount of adsorbent, duration of interaction and pH affecting the adsorption of Cr (VI) ion on Sp-En-HNA compound were investigated. Adsorption properties of adsorbent and adsorption kinetics were investigated by isotherm and thermodynamic studies. Maximum adsorption efficiency and isotherm parameters were calculated from Langmuir, Freundlich and Dubbin-Radushkevich (D-R) izterm equations. Using the experimental data, enthalpy energy (ΔH^0), entropy energy (ΔS^0) and free energy (ΔG^0) values were found. The highest adsorption amount of the synthesized adsorbent was obtained at 20 mg/L concentration, 303,15 K at 0,05 g adsorbent, 120 min contact time and pH=2 parameters. According to the results, Sp-En-HNA adsorbent may be recommended for chromium removal applications from wastewater.

Key Words: Adsorption, Adsorption Isotherm, Immobilization, Sporopollenin and removal of Cr(VI).

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak yapmış olduğum bu çalışma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr. Ayse ÇİMEN yönetiminde hazırlanarak, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım sırasında başarıya ulaşmamda bana her zaman destek olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Aysel ÇİMEN'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, laboratuvar çalışmalarım da her daim yanımda olan bana ettiği rehberlik sayesinde başarıya ulaşmamı sağlayan saygıdeğer Öğt. Gör. Ali BİLGİÇ'e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım süresince birlikte yol aldığımız yüksek lisans arkadaşım Bülent KARADEMİR'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca ve yaptığım bu çalışmalar esnasında yardımlarından ve desteklerinden dolayı aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırma Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 12-YL-18 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Melike BAYRAK
KARAMAN, 2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR.....	3
2.1. Sporopollenin.....	3
2.1.1. Sporopollenin Yapısı	5
2.1.2. Sporopollenin Elde Edilmesi	6
2.1.3. Sporopollenin Özellikleri	7
2.1.4. Sporopollenin İle İlgili Yapılan Çalışmalar	7
2.1.5. Sporopollenin Yüzey Modifikasyonu	9
2.2. Ligand Değişirme.....	10
2.2.1. Ligand Değiştiriciler	11
2.2.2. Sporopollenin Ligand Değiştirici Olarak Uygunluğu.....	12
2.3. Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar	14
2.3.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly).....	14
2.3.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (self assembled monolayer (SAM))	15
2.3.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler	20

2.3.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Kullanım Alanları.....	23
2.4. Schiff Bazları (İminler)	23
2.4.1. Schiff Bazının Reaksiyon Mekanizması.....	24
2.4.2. Schiff Bazı Sentezleri	25
2.5. Adsorpsiyon.....	26
2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	27
2.5.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	27
2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon	27
2.5.2. Adsorpsiyon Isısı	28
2.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği	29
2.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	30
2.5.5. Adsorpsiyon Dengesi	31
2.5.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	32
2.5.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	32
2.5.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	33
2.5.6.3. Dubinin – Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	33
2.5.7. Adsorpsiyonun Özellikleri	34
2.5.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	34
2.5.9. Çözülmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	36
2.5.9.1. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon.....	36
2.5.9.2. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon	36
2.5.10. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	37
2.6. Ağır Metaller	37
2.6.1. Ağır Metal Kaynakları	38
2.6.2. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	39
2.6.3. Ağır Metallerin Atmosfer ve Hidrosferde Bulunuşları	39
2.6.4. Ağır Metal Toksisitesi.....	40
2.6.5. Krom ve Özellikleri	40
2.6.5.1. Genel Özellikleri	40

2.6.5.2. Kromun Kullanım Alanları.....	41
2.6.5.3. Krom Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar	41
2.6.5.4. Kromun Sularda Bulunma Şekilleri	41
2.7. Su Kalitesi ve Kirliliği.....	42
2.7.1. Su Kirlenmesinin Nedenleri ve Çeşitleri	43
2.7.1.1. Fiziksel Kirlenme.....	44
2.7.1.2. Eysel Kirlenme	44
2.7.1.3. Radyoaktif Kirlenme.....	45
2.7.1.4. Kimyasal Kirlenme	45
2.7.1.5 Mikrobiyal Kirlenme	46
2.7.2. Kirleticilerin Su Ortamına Giriş Şekillerine Göre Sınıflandırması.....	47
2.7.2.1. Noktasal kaynak	47
2.7.2.2. Yayılı kaynak	47
2.7.3. Su Kirlenmesini Engelleme İçin Alınması Gereken Önlemler	47
2.8. Atık Su	49
2.8.1. Atık Suların Sağlık Açısından Önemi	49
2.8.2. Atık Sularda Kirletici Etkiye Sebep Olan Etkenler	50
2.8.3. Atık Su Arıtımı Önemi ve Tarihi	50
2.8.4. Atık Su Arıtma Yöntemleri.....	51
2.8.4.1. Biyolojik Arıtma.....	53
2.8.4.2. Kimyasal Arıtma.....	53
2.8.4.3. Fiziksel Arıtma	54
2.8.5. Atık Su Arıtımında İş Gören Organizmalar.....	54
2.8.6. Türkiye’deki Atık Su Arıtma Tesislerinin Durumu	55
3. MATERYAL VE METOD	56
3.1. Materyal	56
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	56
3.1.2. Kullanılan Aletler	56
3.2. Metot.....	57
3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması.....	57

3.2.2. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	58
3.2.2.1. Krom (VI) Çözeltisinin Hazırlanması	58
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	59
3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	59
3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	59
3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	59
3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	60
3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	60
4. BULGULAR	61
4.1. Sporopollenin Yüzeyinin Karakterizasyonu	61
4.1.1. Sporopollenin Yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu	61
4.1.2. Sporopollenin Yüzeyinin FT- IR ile Karakterizasyon	62
4.2. Sp-HNA Adsorbanı ile Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	64
4.2.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	64
4.2.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	65
4.2.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	65
4.2.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	66
4.2.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi	67
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	68
4.3.1. Cr (VI) için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	69
4.3.2. Cr (VI) için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	70
4.3.3. Cr (VI) için Dubinin–Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	71
4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	72
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	74
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2-1 Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler	15
Çizelge 2-2 Kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon farkları	27
Çizelge 2-3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri	28
Çizelge 2-4 Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri	38
Çizelge 2-5 Evsel atık sularda bulunan fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenler	45
Çizelge 3-1 Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi	59
Çizelge 3-2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	59
Çizelge 3-3 pH'nın adsorpsiyona etkisi	60
Çizelge 3-4 Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi	60
Çizelge 3-5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	60
Çizelge 4-1 Cr(VI) için Langmuir izoterm sabitleri	69
Çizelge 4-2 Cr(VI) için Freundlich izoterm sabitleri	70
Çizelge 4-3 Cr(VI) için Dubinin–Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri	71
Çizelge 4-4 Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2-1 Ambrosia Trifida (15 µm)'nin SEM fotoğrafı	4
Şekil 2-2 Lycopodium Clavatum (20 µm)'un SEM fotoğrafı	4
Şekil 2-3 Lycopodium (Apple Scientific) (40 µm)'in SEM fotoğrafı	4
Şekil 2-4 Sporopollenin yapısı	6
Şekil 2-5 Kendiliğinden toplanan tekli tabaka içinde bulunan çekim kuvvetlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 2-6 SAM film oluşumunun gösterilmesi	16
Şekil 2-7 Kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaların (SAM) hazırlanması	17
Şekil 2-8 Oksit yüzeyine organosilan tekli tabakasının oluşumu	18
Şekil 2-9 Alkantiyol'ün altın üzerinde oluşturduğu tekli tabaka.....	19
Şekil 2-10 Fosfonat tekli tabakasının oluşum mekanizması	20
Şekil 2-11 Au yüzeyi üzerinde oluşan tekli tabaka yapısının şematik gösterimi.....	21
Şekil 2-12 Cam yüzeyi üzerinde oluşan tekli tabaka yapısının şematik gösterimi	22
Şekil 2-13 Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanan tekli tabaka yapısı.....	22
Şekil 2-14 Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi.....	24
Şekil 2-15 Schiff bazı reaksiyon mekanizması	25
Şekil 2-16 Adsorplanan ve adsorplayan katı	26
Şekil 2-17 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	28
Şekil 2-18 Adsorpsiyon izotermi	32
Şekil 2-19 Ağır metallerin ekosisteme yayılması	40
Şekil 2-20 Fakültatif havuzlarda gerçekleşen reaksiyonlar	52
Şekil 2-21 Atık su arıtım basamakları	53
Şekil 3-1 Sp-EN-HNA bileşiğinin oluşum mekanizması	58
Şekil 4-1 a) Ham sporopollenin, b) Sp-En, c) Sp-HNA'nın SEM görüntüleri	61
Şekil 4-2 Sp, Sp-En ve Sp-HNA bileşiklerine ait FT-IR Spektrumları	63

Şekil 4-3 pH'ın, Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi	64
Şekil 4-4 Adsorban miktarının Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	65
Şekil 4-5 Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	66
Şekil 4-6 Konsantrasyonun Cr(VI) iyonun adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	67
Şekil 4-7 Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	68
Şekil 4-8 Cr(VI) için Langmuir İzotermi	69
Şekil 4-9 Cr(V) için Freundlich İzotermi	70
Şekil 4-10 Cr (VI) için Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	71
Şekil 4-11 Cr(VI) ve Cr(atık)'a ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri	73

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Sp
HCl
NaOH
KCl
C
q
k
n
b
Q₀
q_m
M
g
L
m
C_e
C₀
C_s
R
k_{D-R}
T
ε
E
ΔS°
ΔH°
ΔG°
K_D

Açıklama

Sporopollenin
Hidrojen Klorür
Sodyum Hidroksit
Potasyum Klorür
Konsantrasyon
1 g katının tuttuğu iyon miktarı
Freundlich sabiti
Freundlich sabiti
Langmuir sabiti
Doğunluk sabiti
Maksimum kapasite
Molarite
Gram
Litre
Adsorban miktarı
Metal iyonunun denge konsantrasyonu
Başlangıç çözelti konsantrasyonu
Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu
Evrensel gaz sabiti
D-R izotermi sabiti
Sıcaklık (K)
Polanyi potansiyeli
Ortalama adsorpsiyon enerji
Entropi değişimi
Entalpi değişimi
Serbest enerji
Dağılma sabiti

Kısaltmalar

HNA
En
Sp
Sp-En-HNA
FT-IR
SEM
AAS
SEC

Açıklama

2-Hidroksi-1-Naftaldehit
Etilendiamin
Sporopollenin
Sporopollenin- Etilendiamin-2-Hidroksi-1-Naftaldehit
Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
Taramalı Elektron Mikroskobu
Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
Sporopollenin Ekzin Kapsül

1. GİRİŞ

Su ve oksijen; canlıların hayatta kalabilmeleri için iki temel unsurdur. İnsan yaşamında gıda tüketimi olmaksızın yalnızca su içerek 5 hafta boyunca yaşamını devam ettirebilmektedir. Buna karşılık hiç su tüketimi yapmadan da insanlar 7-12 gün kadar hayatta kalabilmektedir. İnsanlarda organizmanın % 62-67'si, hayvanlarda ise organizmanın % 60-70'i sudan oluşmaktadır. Su, en büyük organizmadan en küçük canlı birimine kadar tüm yaşamsal olayların devamını sağlayan önemli bir maddedir. Su, sindirim ve dolaşım sistemleri için en önemli unsur olmakla birlikte, vücuttaki zehirli ve artık maddelerin de vücuttan atılmasını sağlayan en temel maddedir.

Dünya nüfusunun ve üretim olanaklarının sürekli olarak artmasıyla suya olan gereksinimiz devamlı olarak artarken, çevreye verilen zararlar ve bunun getirdiği küresel iklim değişikliği kullanılabilir su kaynaklarımızı azaltmaktadır. Fakat suya olan ihtiyacımız gün geçtikçe artmaktadır. Su hayatımız için bu kadar önemliyken teknolojinin ilerlemesiyle kurulan sanayileşmeler en çok su da olumsuz gelişmelere neden olmuştur. Böylelikle günümüzde su problemleri ortaya çıkmaktadır.

Sanayileşme sonucunda ortaya çıkan suya zarar veren ağır metallerin yok edilmesi amacıyla birçok bilim insanı bu alana yönelmiştir. Suyu ağır metallerden arındırmak için pek çok yöntem bulunmuş ve kullanılmıştır. Sulardan ağır metal giderimde;

- Membranlarla ayırma işlemleri
- Adsorpsiyon yöntemleri
- Kimyasal çöktürme teknikleri
- İyon değiştirme yöntemleri
- Ter ozmos
- Koagülasyon

gibi metot ve teknikten faydalanılmaktadır. Bu amaçla son zamanlarda doğal adsorbanların düşük maliyetli kimyasalların kullanımı yaygınlaşmıştır. Çalışmalarda kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini artırmak için modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar beraber uygulanabildiği gibi ayrı ayrı da uygulanabilmektedir (Gök ve Ç. Mesutoğlu, 2017).

Yapılan çalışmada sporopollenine (Sp), Etilendiamin (En) kullanarak modifiye edildi. Hazırlanan bu modifiye sporopollenin (Sp-En) fonksiyonel grubuna, 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (HNA) bileşigi fonksiyonel grubuna kovalent olarak bağlanarak immobilize edildi (Sp-En-HNA). İmmobilize sporopollenin yüzey yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile incelendi ve Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi çizilerek bulunan sonuçlardan adsorpsiyon işleminin oluşumu ve entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0) ve Serbest Enerji (ΔG^0) gibi termodinamik hesaplamalar yapılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

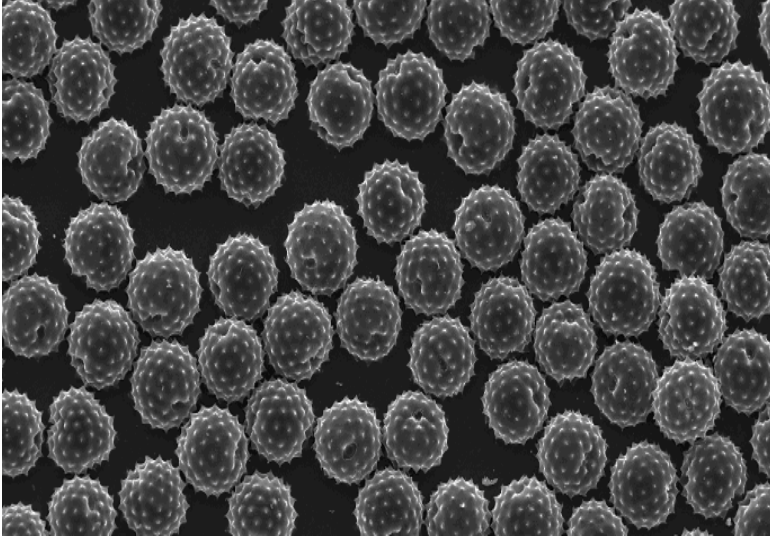
2.1. Sporopollenin

Sporopollenin, çoğunlukla eğreltiotu sporları ve yosun gibi polen tahılının dış zarlarında oluşan tabii bir biopolimerdir (Bilgiç, 2013). Sporopollenin dış etkilere karşı büyük bir dirence sahiptir. Sporopollenin en önemli özelliği, sporların büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmemesidir (Ayar, 1991).

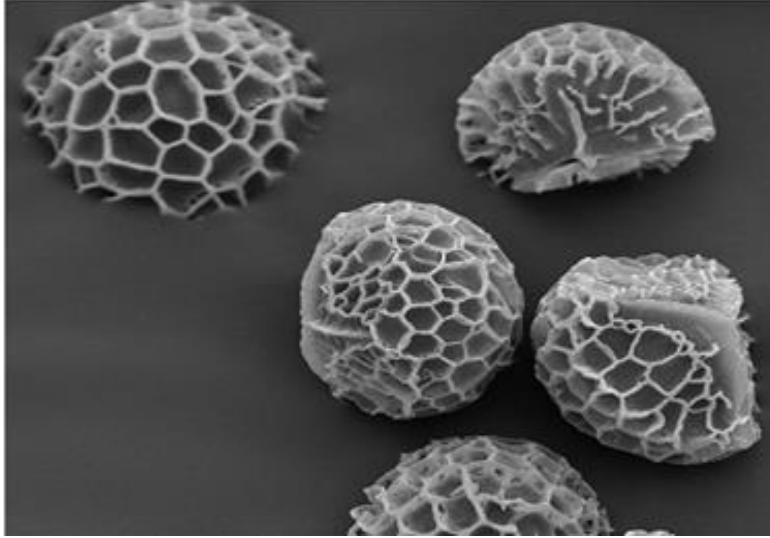
Sporopollenin bazı özellikleri şunlardır:

- i. Asitlerle ve çeşitli çözücülerle reaksiyona girdiğinde, yüksek sıcaklığa, birçok kimyasal maddeye, mantar ve bakteriyel saldırı dahil olmak üzere fiziksel ve biyolojik tedaviye dayanıklıdır.
- ii. Çok dayanıklı bir bileşiktir ve hidrojen peroksit gibi sadece güçlü oksitleyiciler onu yok edebilir.
- iii. Sporopollenin 500 milyon yaşında bile polen içinde meydana gelebilir. Sporopollenin sayesinde polenler fosilleşme sırasında korunur.

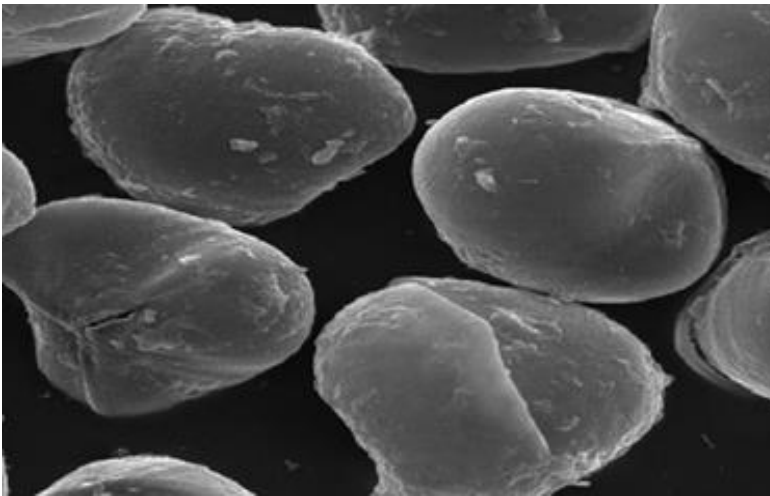
Sporopollenin monodispers partüküllere sahiptir. Doğada nadir bulunan bu partüküllerin boyutları ve morfolojisi birbirine çok benzemektedir. Duvar kalınlığı 1–2 mikron kadar olup geniş iç boşlukları bulunmaktadır. Genellikle yuvarlak şekle sahiptirler. Doğada 1–240 mikron çapına sahip olarak bulunurlar. Sporopollenin sporlarının şekilleri ve boyutları Şekil 2.1, Şekil 2.2 ve Şekil 2.3 gösterilmiştir (Bilgiç, 2013).



Şekil 2-1 Ambrosia Trifida (15 µm) 'nın SEM görüntüsü



Şekil 2-2 Lycopodium Clavatum (20 µm)'un SEM görüntüsü



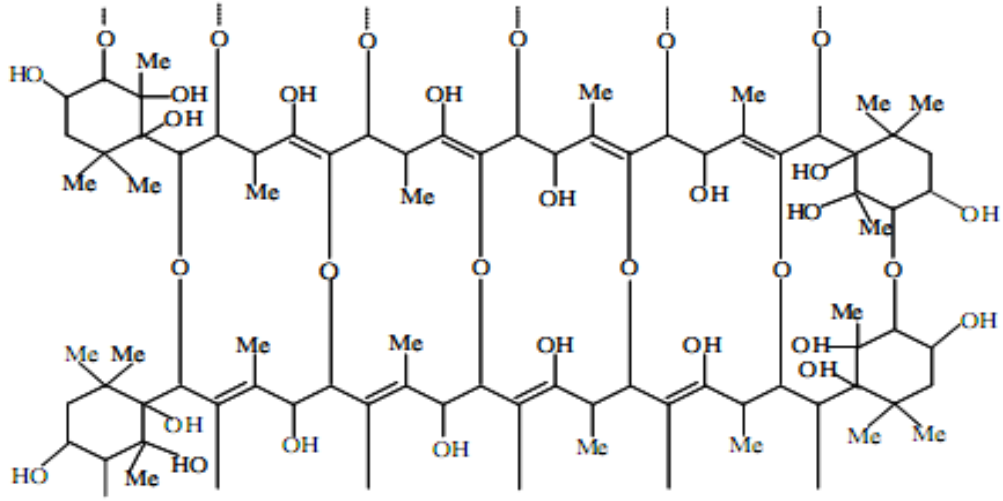
Şekil 2-3 Lycopodium (Apple Scientific) (40µm)'in SEM görüntüsü

2.1.1. Sporopollenin Yapısı

Yosun, eğrelti otu sporları ve birçok polen tanecikleri bir biyopolimer olan sporopollenin de içeren bir tabakaya sahiptir. Bu tabakaya sporoderm, exine denir. Kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik ortamlara karşı yapısı oldukça dayanıklıdır. Sporopollenin tek bir tip makromolekül olarak ifade etmek mümkün değildir (Ünlü, 2004).

Polen ve spordan elde edilen sporopolleninler yüksek pH değerlerine dayanıklı olmaları, nispeten eşboyutlu yapıları ve mekanik dayanıklılıkları dolayısıyla bir adsorban olarak avantajlara sahiptir. Sporopollenin yüksek hidrofilik grup içeriğiyle primer grupların takılmasına ve katıfaz biyopolimerlerin sentezine imkân tanır (Ünlü, 2004).

Sporların büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmediği bilinmektedir. *Lycopodium clavatum* sporları 20 mikron çapında ve pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Spor taneciklerinin sabit büyüklüğünden dolayı sporopollenin önemini daha da artırmaktadır. Tanecik boyutunun düzgün olması; düzgün akış hızı ve net ayırmalar yapılabilmesine olanak sağlamaktadır (Pehlivan, 1991). Sporopollenin yapısı Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2-4 Sporopollenin yapısı

Sporopollenin hidrofobik ve hidrofilik işlevler göstermektedir. Şişme özelliği az olmasına rağmen suda kolayca ıslanabilmektedir. Aminler ve alkoller gibi amfifilik sıvılarda oldukça rahat şişen bir özelliği vardır. Proteinler, alkoller, asit ve alkali aromatik molekülleri amfifilik moleküllere örnek olarak sayabiliriz (Bilgiç, 2013; Woehlecke ve ark. 2002).

2.1.2. Spropollenin Elde Edilmesi

Lycopodium clavatum 250 g alınarak 750 ml aseton ile 4 saat boyunca kaynatılır. Oluşan yağlar filtrasyon aracılığıyla biriktirilir ve % 6'lık 500 ml sulu potasyum hidroksit ile yıkanır. Sporlar sıcak etanol ve sıcak su ile yıkanır ve daha sonra kurutulmaya bırakılır. 7 gün süre ile % 85'lik fosforik asitle sürekli karıştırılarak geri soğutucu yardımıyla kaynatılır. Oluşan süspansiyon su ile seyretilerek filtrede toplanır. Daha sonra, su (5x750 ml) ve eter (750 ml) yardımıyla yıkanır. Elde edilen ürün trifluoroasetik asitin diklor metanda ki % 55'lik çözeltisi ile 24 saat çalkalanarak sırasıyla diklormetan, etanol, su, tekrar etanol ve diklormetan ile yıkanır. Üründe kalan amin gruplarını yok edebilmek için sporopollenin ninhidrin çözeltisi ile % 80'lik sulu fenol çözeltisi ve etanol pridin çözeltisine konulan potasyum siyanür ile 16 saatten daha fazla ısıtılarak karıştırılır. Oluşan ürün sırasıyla fenol, etanol, asetik asit ve diklormetan ile yıkanır. pH=7'ye ulaşınca kadar ve süzüntü renksiz olana dek yıkama işlemine devam edilir. Daha sonra bir buhar banyosunda fosforik asit ile muamele edilir. Nihai ürün sarımsı kahverengi toz halinde olan sporopollenindir (Ayar, 1997).

2.1.3. Sporopollenin Özellikleri

- Sporopollenin bitkilerde doğal olarak var olduğundan dolayı kolayca elde edilebilmektedir.

- Fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olduğundan farklı asitlerle ve çözücülerle tepkimeye girdiğinde yapısında herhangi bir değişiklik ve çözünmeye rastlanılmamaktadır.

- Tek tip tanecik boyutuna sahiptir. *Lycopodium Clavatum*'dan elde edilen sporopollenin; homojen bir yapıda, sabit çok ince tanecikli ve 20 mikron çapına sahiptir. Sabit tanecik büyüklüğüne sahip olması sporopollenin önemini artırmaktadır. Tanecik büyüklüğünün düzgün olması; akış hızının düzgün olmasını ve net ayırmalar yapılabilmesini sağlamaktadır.

- Etkin ve yüksek tutma kapasitesine sahiptir.

- Fiziksel ve ısı açısından kararlılığa sahip büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı doğal bir polimerdir.

2.1.4. Sporopollenin İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Ayar, 1997 yılındaki çalışmasını, ligand değiştirici sporopollenin kullanarak nükleik asit bazlarının ve nükleosidlerin pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak sulu çözeltiden adsorpsiyonu üzerine yapmıştır. Ligand değiştirici reçine üzerine nükleik asit bazları ve nükleosidlerin adsorpsiyonunu kolon metodu kullanarak yapmıştır, deneyleri ise 25 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta gerçekleştirmiştir. Sulu çözeltiden nükleik asit bazları ve nükleosidlerin reçine üzerine adsorplanmalarına ilişkin izotermeleri incelemiştir. Ligand konsantrasyonları 0.0125-0.2 mmol/L olarak seçmiştir. Sürekli sistemde ligand değiştirme işlemi kolon metodu ile çalışmıştır. Adenin, adenozin, urasil ve üridin için reçinenin ligand değiştirme kapasiteleri sırasıyla 0.01175, 0.00155, 0.00220 ve 0.00142 mmol/g reçine olarak tespit etmiştir. Adenin, adenozin, urasil ve üridinin şelat reçine üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin ligand bağlanma sabitleri ve korelasyon katsayıları Freundlich ve Langmuir eğrileri ile hesaplamıştır. Ligand bağlanma sabitlerini şu sıraya göre artırmıştır; urasil < üridin < adenozin < adenin şeklinde sıralamıştır. Her bir

ligandın ligand değiştirici ile adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile açıklamıştır.

Gürten ve ark. (2005)'ının, çalışmalarını, sporopollenine bağlı karboksidi-amino etil reçinesinin sıvı kromatografide dolgu maddesi olarak kobalt kompleksi kullanılmasıyla nitroanilin izomerlerinin ayrılması üzerinedir. En iyi sonuçları kolon sıcaklığının 35 °C de ve etanol-su-NH₄OH karışımını hareketli faz olarak kullanılmasıyla elde etmişlerdir.

Yaşar (2008) yüksek lisans tezi çalışmasında, karboksimetil triaminodietan sporopollenin ve karboksimetil di-aminoetan sporopollenini kolonda kullanarak önderiştirme yaptıktan daha sonra oluşan metal iyonlarını ContrAA ve UV-vis spektrofotometre yöntemiyle tayin etmiş; yapılan çalışmaya uygun olarak sentezlenen karboksimetil triaminodietan-sporopollenin ve karboksimetil di-aminoetan-sporopollenin maddeleri kolonda dolgu maddesi olarak kullanmıştır. 0.5 µg/mL 100 mL Cu ve Co iyonları içeren çözelti optimum pH'da, akış hızı 5 mL/dk olacak şekilde kolondan geçirmiş ve metal iyonları 1 M HNO₃ ile elde etmiştir. Karboksimetil di-aminoetan sporopollenin kullanılarak Cu'nun % 96.6'sını, Co'nun % 98.7'sini geri kazanmıştır. Karboksimetil triaminodietan sporopollenin kullanılarak Co'nun % 99'unu geri kazanmıştır.

Tutar, 2009'da yaptığı çalışmasında *Lycopodium clavatum*dan elde edilen sporopollenin *Candida rugosa* lipaz enzimi adsorpsiyon tekniğiyle immobilize etmiş, bununla birlikte enzim aktivitesi, adsorpsiyon kapasitesi ve immobilize enzimin kararlılık özelliklerini incelemiştir. Adsorbana % 79,2 oranda protein bağlandığını belirlemiştir. Immobilize enziminin optimum sıcaklık ve pH değerlerini 40 °C ve 6,0 olarak bulmuştur. Enzim/adsorban oranı 0,3 (w/w), immobilizasyon sıcaklığı 30 °C, immobilizasyon süresi 180 dk, en yüksek spesifik aktivite 16,30 U/mg protein olarak kaydetmiştir. Immobilize enzimin Michaelis-Menten sabiti (K_m) ve maksimum reaksiyon hızı (V_{mak}) gibi değişkenleri hesaplanmıştır. K_m ve V_{mak} parametreleri, immobilize enzim için 1,52 mM ve 29,0 U/mg-protein olarak, serbest enzim için; 0,44 mM ve 115,0 U/mg-protein olarak hesaplanmıştır.

2.1.5. Sporopollenin Yüzey Modifikasyonu

Sporopollenin yüzeyi kimyasal veya fiziksel etkileşimler ile modifiye edilebilir. Modifikasyon işlemi adsorpsiyon özelliklerini önemli şekilde etkiler.

Uygun materyallerin modifiye edilmesi ile birçok kimyasal ve analitik özellikler değişir. Bu değişimler birçok yarar sağlar. Ligand özelliği bulunan molekülün sporopollenin yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması mekanik kararlılık, hareketsizlik ve bununla birlikte suda çözünmezlik oluşmaktadır. Yapılan bu işlemle analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve verimliliği artırılmış olur. Sporopollenin yüzeyine kimyasal yollarla organik ligandın modifikasyonu iyon değiştirici gibidir. Kazanılan bu özellik genel olarak bir iyon değiştiriciden çok daha verimli bir seçicilik getirir. Kimyasal yöntemle modifiye edilerek değiştirilmiş yüzeyin performansını artırmanın en iyi yolu hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim, adsorpsiyon veya değişik yollarla etkileşim ile yüzeyde bulunan gruplara immobilizasyon işlemidir (Çimen ve ark. 2014; Bilgiç, 2013).

- Fiziksel modifikasyon

Fiziksel modifikasyon ile modifiye olan madde fiziksel etkileşimlerle (elektrostatik, adhezyon gibi) tutunur ya da destek maddesinin gözeneklerine girer.

Silika jel yüzeyinin fiziksel yöntemle modifikasyonuna örneği:

Aktive edilmiş silika jel ile 8-Hidroksikinolin (8-HO) karıştırılarak silika jele fiziksel modifikasyonla immobilize olunmuştur (Pyell ve ark., 1992; Kasahara ve ark.,1993).

- Kimyasal modifikasyon

Moleküllerin madde yüzeyine kovalent bağla bağlanmasıyla gerçekleşen modifikasyon işlemine kimyasal modifikasyon denir. Sporopollenin yüzey modifikasyonunda kimyasal maddeler ile gerçekleşen yöntemleri, organik maddelerin immobilizasyonunda başlatıcı olarak görev yapan ticari silan maddeleriyle yüzey hidroksil grubunun tepkimesini kapsar. Uç fonksiyonel grubu elde edebilmek için silanlama maddeleri yüzeyde yer alan silanol gruplarıyla reaksiyona girer. Böylece elde edilen Si-O-Si-C

ucu modifikasyonu daha ileriye götürmeyi, yüksek kimyasal kararlılığa ve sporopollenin desteğine bağlanmayı sağlar (Bilgiç, 2013).

2.2. Ligand Değişirme

Ligand değişirme ilk defa Walton ve Stokes'un 1954 yılındaki araştırmalarından yararlanılarak 1961 yılında F. G. Helfferich tarafından ortaya çıkmıştır. Helfferich, bakır (II) yüklü karboksilik katyon değiştirici kolonların diaminin sulu çözeltilerde tutulmasını sağlamış ve amonyak çözeltisiyle kolonu rejenere etmiştir. Ligand değiştirici reçinelerin diğer uygulamalarını alifatik aminlerin, hidrazinlerin ve diaminin ayırmalarıyla sürdürmüştür (Kutluca, 2007).

Sulu fazda bulunan amino asitler, aminler ve bu türlere benzeyen ligandlar, ligand değişirme kromatografisinde katı gövdeye tutunarak geçiş metalleriyle kompleksleştirme yapılarak çok iyi ayrımlar gerçekleştirmektedir (Kutluca, 2007).

Son yıllarda ligand değişirme kromatografisi en gözde araştırma konusu olmuş ve organik çözeltilerdeki bileşenlerin saflaştırılması ve ayrıştırılması ile ilgili çalışmalar artarak ivme kazanmıştır. Organik çözeltilerin saflaştırılma konusunda ortaya çıkan pek çok sorun ligand değişirme kromatografisi sayesinde çözümünü kolaylaştırmıştır. Ayrıca karışımların ayrılması konu için de bu uygulama güvenilir ve güçlü bir yöntem haline gelmiştir (Kutluca, 2007).

Ligand değiştiriciler, farklı işlevsel gruplarla kompleks oluşturan metal iyonlarını taşıyan unsurlardır. Standart bir yöntem olarak ligand değişirme günümüzde kullanılmakta olup, aminlerin, amino asitlerin vb. ayırmada yararlanılmaktadır (Kutluca, 2007).

Ligand değişirme, metal iyonunun değişken faz tarafından hareket ettirilmesine ya da metal iyonunun sabit faza yerleştirilmesine bağlı olarak ikiye ayrılır. Metal iyonunun sabit faz tarafından tutulması için metal iyonu kompleks, koordinasyon ya da başka bağlar aracılığıyla sabit faza yerleştirilmesi gerçekleşmiş olur.

Ligand değişirme heterojen bir reaksiyondur. Katı haldeki ligandlar ile sıvı haldeki ligandlar yer değiştirir. Potansiyel ligand olarak; amino asitler, karboksilik anyonlar, polihidrik alkoller, amonyak ve alifatik aminler sayılabilirler. Metal iyonuna bağlı

çözücü molekülleri; önceden komplekse bağlanmış ligandlar ile ya da çözültiden tutulan diğer ligandlarla yer değiştirir (Kutluca, 2007).

Ligand değiştirme, ligand olarak davranabilen çözünür ve kompleks oluşturuca kasyonlar arasındaki kararsız komplekslerin oluşumunu ifade eder (Ayar, 1997). Ag(I), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) gibi kompleksleşmiş kasyonlardan oluşan iyon değiştiriciler, ligand gibi hareket edebilen anyonlar ve moleküller için yüksek seçici sorbentler olarak kullanılabilirler.

Ligand seçiciliğın yüksek olması metal iyon komplekslerinin güçlü olduğunu gösterir. Reçinedeki ligandların metal iyonu tarafından yeterince çekilmesiyle adsorpsiyon için yeteri kadar kuvvet var demektir (Uçan, 2002).

2.2.1. Ligand Değıştiriciler

Ligand değıştiriciler kompleks oluşturan iyon değıştiriciler olarak adlandırılmaktadır. Fonksiyonel grup reçineleri iyon tanecikleri karşısında özel tutum sergilerler. Şelatlı gruplar kararlı kompleksler yaptığından dolayı reçineler önemlidir. Kompleks oluşturan reçineler fonksiyonel gruplara sahip bileşiklerle veya iyonlarla şelat oluştururlar. Şelat maddesi şelat halkası oluşturabilmelidir ayrıca uygun bir kararlılığa da sahip olmalıdır (Uçan, 2002).

Koordinasyon oluşturabilen kopolimerler, metallerle koordinasyon yapan ve dönor atomu içeren fonksiyonel gruplar ile polimere kovalent olarak bağlanırlar (Boef, 1983). Kopolimerler seçici ve özel ligand değıştiriciler olarak kullanılmaktadırlar (Kutluca, 2007).

Elektron verici olarak fonksiyonel gruplarda yer alan elementler; fosfor, kükürt, arsenik, oksijen ve azottur.

Fonksiyonel gruplardan bazıları:

- NHCH₂COOH

-CH₂N(CH₂COOH)₂

- OPO(OH)₂

- PO(OH)₂

- P(OH)₂ dir.

Şelat reçineleri diğer reçinelerden ayırt edilmesini sağlayan nitelikleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Şelat reçinelerde değiştirme işlemi iyon değiştiricilere göre daha yavaş gerçekleşmektedir.
- Şelat reçinelerde bağlanma kuvveti 60-100 kJ/mol iken iyon değiştiricilerde ise bu kuvvet 8-12 kJ/mol' dür.
- Şelat iyonlarına karşı metal iyonlarının ilgisini şelat grubunun yapısı belirlemektedir. İyonun büyüklüğü, yükü ve diğer fiziksel özellikleri ikinci dereceden öneme sahiptir (Benli, 1997).

Ligand gruplarının dış sayısı ligand değiştirici reçinelerin seçiciliğiyle orantılıdır. Seçici ligand değiştiricilerde olması istenen özellikler şöyledir;

- Metalin liganda ilgisinin fazla olması,
- Aktif fonksiyonel gruplarda donör atom sayısının fazla olması,
- Çok sayıda aktif fonksiyonel grupların olması,
- Çapraz bağın olmaması veya az olması.

Günümüzde ligand değiştirme, standart bir kromatografik yöntemi olmuştur. Meydana gelen komplekslerin yüksek kararlılığa sahip olması nedeniyle sorbentler çözelti içindeki tuzlar ve elektrolit olmayan unsurlar bulunmasına karşı hareketli fazda olan ligandları tutabilmektedirler. Böylece, ligand tutma donör grupları olmayan her cins maddeden kompleks meydana getirebilen bileşenlerin ayrılmasında ve sulu ligand çözeltilerinin konsantre edilmesinde kullanılabilir (Uçan, 2002; Kutluca, 2007).

2.2.2. Sporopollenin Ligand Değiştirici Olarak Uygunluğu

Ligand değiştiricilerinin önemli özellikleri;

- Tanecik büyüklüğünün uygun olması,
- Hızlı değiştirme,
- Fiziksel kararlılık,
- Kimyasal kararlılık,
- Düzenli yapıda olmaları,
- Isısal kararlılık,
- Etkin ve kontrollü ligand değiştirici kapasiteye sahip olmaları.

Sporopolleninin önemli avantajları şöyle sıralanabilir:

Ligand Değiştirme Kapasitesi : Kapasite çeşitli organik maddeler ilave edilerek artırılabilir.

Fiziksel ve Isı Yönünden Kararlılığı : Sporopollenin büyük molekül ağırlıklı çapraz bağlarla bağlı fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip olan doğal bir polimerdir.

Elde Edilebilirliği : Sporopollenin bitkilerde bulunduğundan dolayı elde edilmesi kolaydır. Bitkilerde bulunan intine organik çözücüler ile kuvvetli asitler ve alkalilerle tepkime oluşturularak sporopollenin elde edilebilir. Tepkime sonucunda oluşturulan sporopollenin orijinal sporunun yapısı değişmemektedir.

Kimyasal Kararlılığı : Sporopollenin kimyasal kararlılığa sahip olduğundan dolayı sülfirik asit, hidroklorik asit ve ortofosfork asitle reaksiyona girdiğinde herhangi bir çözünmeye rastlanılmamaktadır.

Tanecik Büyüklüğü : Sporopollenin çok ince tanecikli, 20 mikron çapında homojen bir yapıya sahiptir. Sporopolleninin diğer bir özelliği çözücülerle reaksiyona girdiğinde şişmemesidir (Ayar, 1997).

2.3.Kendiliğinden Toplanma ve Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar

2.3.1. Kendiliğinden Toplanma (Self -Assembly)

Kendiliğinden toplanma atomların, moleküllerin, molekül topluluklarının dışarıdan insan müdahalesi olmaksızın kendilerini düzgün bir şekilde yüzeylere düzenlemeleri olarak ifade edilebilir. Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar (SAM) bir katı yüzeyde aktif bir yüzey aktifinin adsorpsiyonu ile oluşan düzenli moleküler toplanmalardır (Can, 2009).

Kendiliğinden toplanmaya kimyasal sistemlerde verilebilecek örnekler:

- Sıvı kristallerin oluşumu,
- Kristallerin büyümesi,
- Metal koordinasyon komplekslerinin sentezlenmesi,
- İki tabakalı sentetik lipitlerin kendiliğinden oluşması,
- Yüzeylerde moleküllerin düzgün bir şekilde hizalanmalarıdır.

SAM araştırmalarındaki fonksiyonelleştirme kimyasal değişimleri göstermekte olup kontrollü olarak heterobifonksiyonel bileşikler ile devam etmektedir. Kimya geleneksel disiplinlerden uzaklaşarak disiplinler arası alanlara girmekte ve kimyacıların araştırmaları fizik, biyoloji ve mühendislik anabirimlerini içine alan bir hale gelmektedir (Can, 2009).

Kendiliğinden toplanma işleminde etkin olan bağlar ve etkileşimlere örnekler çizelge 2-1'de görülebilir.

Bağlar	Örnekler
İnorganik metal-ligand	Metal tuzları
Hidrojen Bağları	Nükleotid baz çiftleri
Elektrostatik etkileşimleri	Proteinlerdeki tuz köprüleri
Hidrofobik etkileşimleri	Miseller
Atomik π -yığımları ve yük transferi	Nükleik asitler; J-toplulukları
Van der Waals etkileşimleri	N-Alkaline kristalleri

Çizelge 2-1 Kendiliğinden toplanmada etkin olan bağlar ve örnekler

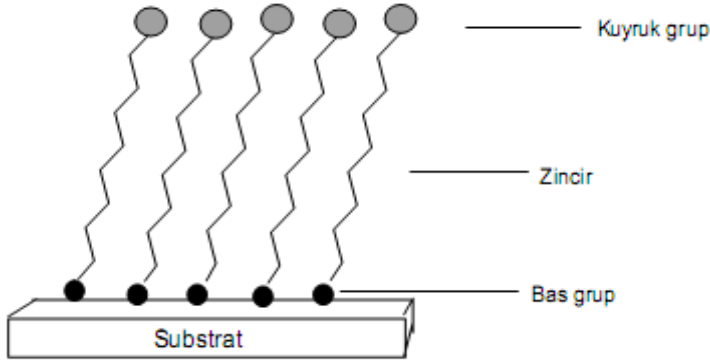
2.3.2. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar (self assembled monolayer (SAM))

Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar, bir çökelme işlemi sırasında fiziksel veya kimyasal kuvvetlerin bir sonucu olarak yüzeye düzenli bir şekilde bağlanarak meydana gelen molekül tabakasıdır (Ghoul ve ark., 2003). Bu yapı üç kısımda incelenebilir. Bunlar;

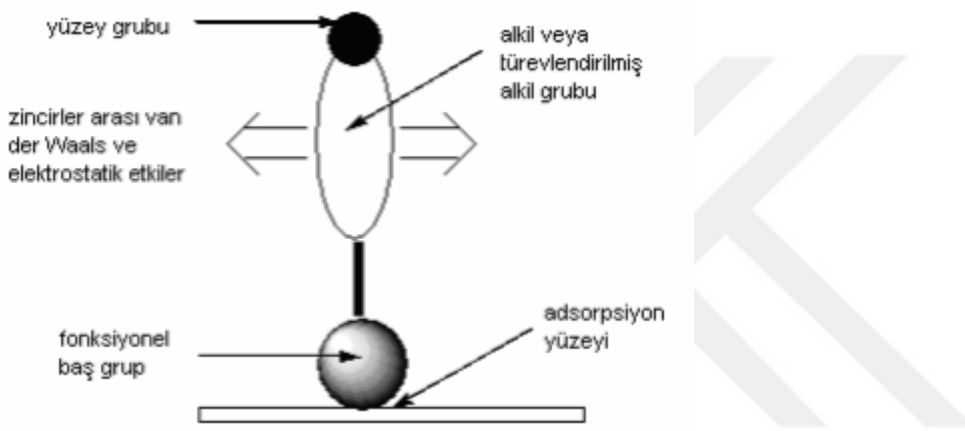
- Fonksiyonel baş grup
- Alkil zincirleri
- Yüzey grubu

olmak üzere sıralanır (Ulman, 1991).

Şekil 2.5’de SAM film oluşumu ve Şekil 2.6’da kendiliğinden toplanan teli tabakadaki çekim kuvvetleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2-5 SAM film oluşumunun gösterilmesi



Şekil 2-6 Kendiliğinden toplanan tekli tabakadaki çekim kuvvetlerinin şematik olarak gösterimi

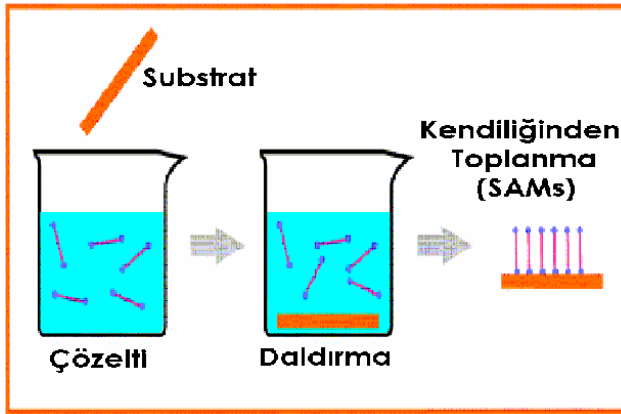
Fonksiyonel baş grubu, yüzey üzerinde yer alan kimyasal adsorpsiyon ile çoğu egzotermik olan tepkimeleri gerçekleştirmektedir. Molekül ile yüzey arasında meydana gelen kuvvetli çekim sonucunda yüzey ile fonksiyonel baş grup arasında kimyasal bağ oluşmaktadır. Adsorban yüzey ile fonksiyonel baş grup arasındaki egzotermik etkileşim neticesiyle, moleküller yüzeyde kendilerine bağlanmak için uygun yer ararlar ve bu moleküller çözeltideki diğer molekülleri de iterek yüzeye adsorbe olmasını sağlar (Gooding J.J ve ark., 1997; Can, 2009).

Son moleküler kısmı olan yüzey grubu, fonksiyonelliği olan uç kısımda yer alan gruptur. Oda sıcaklığında düzenli yapıda değildirler. FT-IR çalışmalar ile hidroksil uçlu yapılarda yüzey karakterizasyonu ve metil uçlu tekli tabaka yapılarda helyum kırınımı çalışmaları ile açığa çıkarılmıştır (Ulman, 1991).

Kendiliğinden düzenlenen tekli tabakalar; substrant yüzeyi ve bağlanan maddenin kimyasal durumuna göre üç türdür;

- a. Oksitler üzerine organosilikon
- b. Metal üzerine organosülfür
- c. Oksitler üzerine organooksiasitler

Kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaların (SAMs) hazırlanması Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

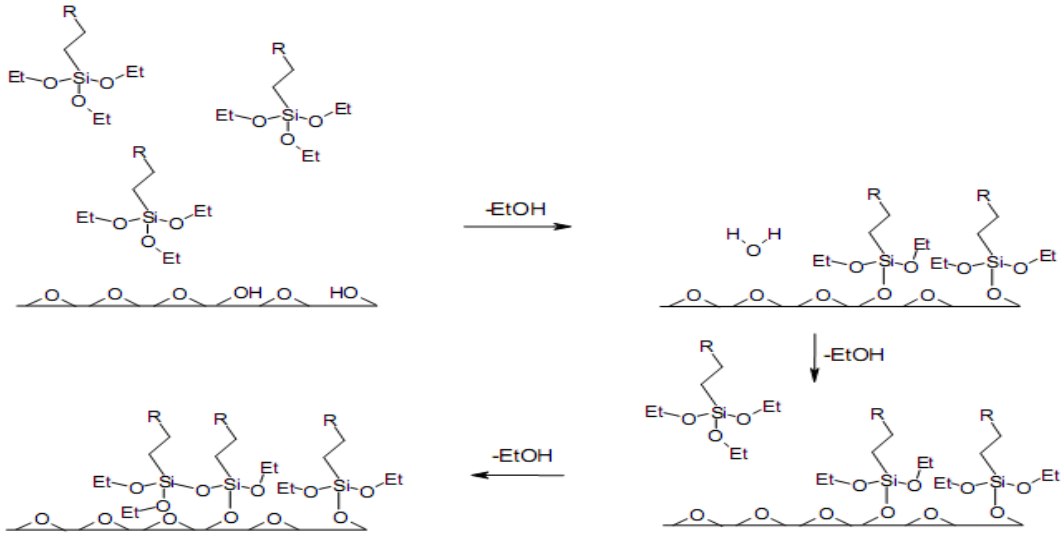


Şekil 2-7 Kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaların (SAMs) hazırlanması

a. Oksit yüzeyleri üzerine organosilikon

Oksit yüzeylerinin üzerine organosilikon moleküllerinin bağlanması kendi kendine toplanan tekli tabakalar sisteminin bir türüdür. Organosilikon bileşenli kimyasal adsorpsiyon için hidroksillenen bir yüzey gerekir. Kendiliğinden düzenlenen tekli tabaka fimlerini oluşturabilmek için hidroksillenen oksit yüzeyleri kullanılır.

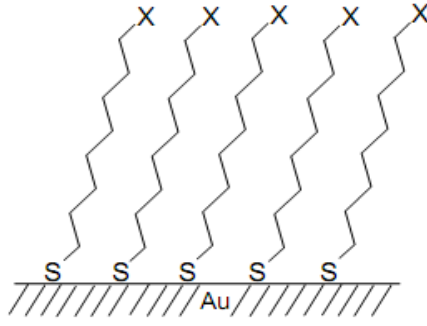
Hidroksil yerine yüzeye organosilan türleri tutunmasıyla film oluşumu başlarken, hidroksil kısımları bitince film oluşması yüzey difüzyonu ve fiziksel adsorpsiyona kadar ilerler. Oluşum bittikten sonra, fiziksel adsorpsiyonu gerçekleşen, kimyasal bağlanması olmayan türler, yüzeyde Si-O-Si elde etmek amacıyla çapraz şekilde bağlanır (Ulman,1991; Bilgiç, 2013). Oksit yüzey üzerine tekli tabakanın oluşumu Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2-8 Oksit yüzey üzerine organosilan tekli tabakanın oluşumu

b. Metal üzerine organosülfür

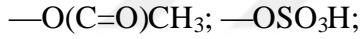
Sülfür bileşenleri ile geçiş metallerinin etkileşimi güçlüdür, bu sebeple organosülfür bileşenlerinin kendiliğinden düzenlenen tekli tabakaları Fe, Au, Hg, Pt, Ag metalleriyle gerçekleştirilmektedir (Bain ve ark.,1989). Au üzerine alkantiyollerin iyi tanımlanmış sırada olması, vakum yardımıyla buharlaştırılması ile Au film hazırlama kolaylığı ve film hazırlamada öncelikle Au yüzeyi hazırlama kolaylığı sebebiyle en çok araştırılan ve ilgi gören konu, Au üzerine alkan tiyol tekli tabakalarıdır. Alkan tiyol tekli tabakaları μM 'dan mM 'a değişiklik gösteren tiyol konsantrasyonları ve etanol çözeltisinden depolanmıştır (Allara ve ark., 1985). Au yüzey üzerine tiyol baş grubu bağlanması Au-S bağının güçlü olmasıyla gerçekleşmektedir. Bağlanma gücünün yüksek olması, kararlılığı yüksek kendiliğinden düzenlenen tekli tabaka filmleri oluştuğunu ve desorpsiyonun çok düşük hızda olduğunu göstergesidir (Flynn ve ark., 2003). Şekil 2.9'da alkantiyolün altın üzerinde oluşturduğu tekli tabaka gözlenmektedir.



Şekil 2-9 Alkantiyolün altın üzerinde oluşturduğu tekli tabaka

Tekli tabakayı yoğun bir şekilde oluşturan tiyol moleküllerinin, çözülden altına kolaylıkla adsorpsiyonu gerçekleşir. Tekli tabakanın yüzeyden dışarıya doğru uzanan bir kuyruk grubu vardır. Tiyol moleküllerinden farklı kuyruk gruplarına sahip olanlardan yararlanılarak sınırlı sayıda kimyasal yüzey fonksiyonelliği sağlanabilir. Bu sebeple çoğunlukla monolayer oluşumu sonrasında belirli kimyasal tepkimelerle kuyruk grupları fonksiyonel hale getirilebilir.

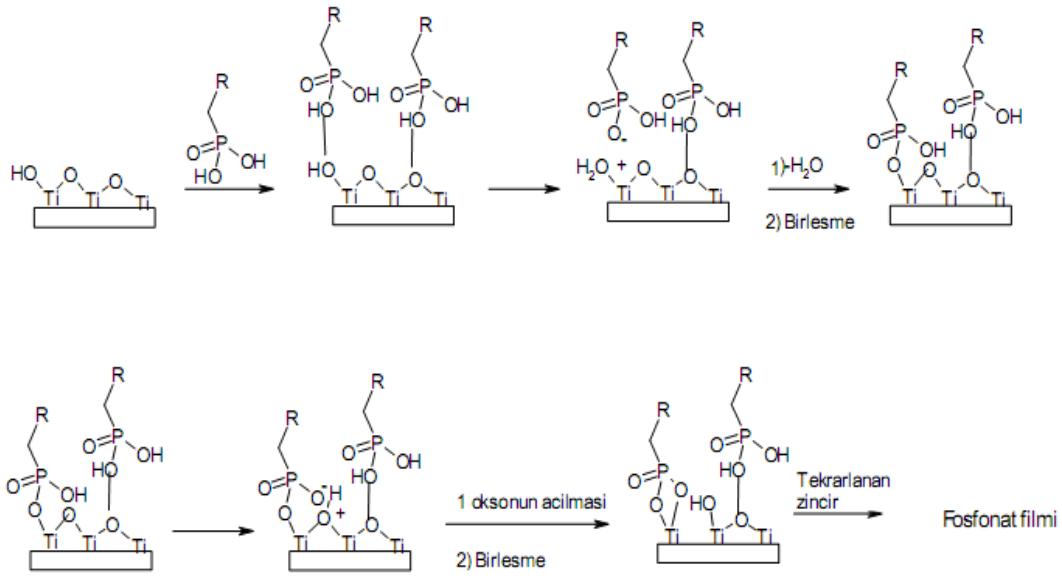
Belirli fonksiyonelleştirici gruplar:



şeklinde belirtilebilir (Bilgiç, 2013).

c. Oksit yüzeyleri üzerine organooksiasit

Oksit yüzeylerde organooksiasit tekli tabaka filmlerinin birçok örneği mevcuttur. Fosfonik asit ve karboksilik asit, organooksiasit olarak yaygın şekilde kullanılır. Fosfonik asitlerin geçiş ve alkali metalleri için güçlü ligand özellikleri göstermesinden dolayı oksiasit türlerinden kendiliğinden toplanan tekli tabaka filmlerinin oluşumu bir yüzey tuzu ile sonuçlanan bir asit-baz tepkimesidir. Fosfonik asit kendiliğinden toplanan tekli tabakaları yüksek yüzey alanı içeren SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ ve ZrO₂ substratlarda meydana gelmektedir. Fosfonat tekli tabaka filminin oluşumunda öngörülen genel mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 2-10 da gösterilmektedir (Gawalt ve ark., 1999).



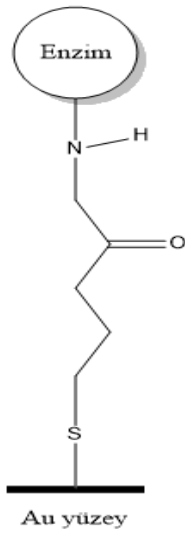
Şekil 2-10 Fosfonat tekli tabakasının oluşumu

2.3.3. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakalar İçin Kullanılan Adsorban Yüzeyler

Farklı yüzeyler için moleküler yapıları tekli tabaka oluşturmak amacıyla araştırmalar devam etmektedir. İnce film oluşturma amacıyla alüminyum, quartz, cam, kalay, krom gibi metallerin oksit yapıları ve (Al₂O₃/Al gibi) hidrofilik yüzeyler destek madde olarak kullanılmıştır. Adsorban yüzeyleri kullanılmaya başlanmadan önce dikkatlice temizlenmelidir. Bu işlem hidrofilik bir yüzey oluşturmaya ve yüzeydeki kirlilikleri uzaklaştırmaya yardımcı olmaktadır. Silika jel ya da cam gibi -Si içeren destek maddelerinin yüzeyi genellikle 120 °C’de 60 dakika 4:1 oranı ile derişik H₂SO₄ ve H₂O₂ karışım (pirana çözeltisi) içerisinde temizlenmektedir (Kim ve ark., 2004; Flink ve ark., 2001; Li ve ark., 2004). Buna ek olarak derişik HCl çözeltisi ya da 4 M NaOH ile bu yüzeylerin muamele edilmesiyle temizlenmiş yüzey oluşabilmektedir (Blount ve ark., 1980). Temizlenen silikon destek maddesi saf su içerisinde bekletilip muhafaza etmek şartıyla, temizlenme işleminden 48 saat sonra dahi hidrofilik özelliğini yüksek oranda korunduğu belirlenmiştir (Bayraktar, 2019).

SiO₂ (silisyum dioksit) yüzeylerin pirana çözeltisi ile muamelesi sonucunda meydana gelen Si-OH gruplarının konsantrasyonu ve alkil zincirlerinin konsantrasyonunun birbirine eşit olduğu ortaya çıkmıştır (Ulman, 1996). Ancak bu işlemin sonucunda yüzeylerin kalınlığı değişeceği için, uniform yapıyı bozabilmesi ihtimaline karşın

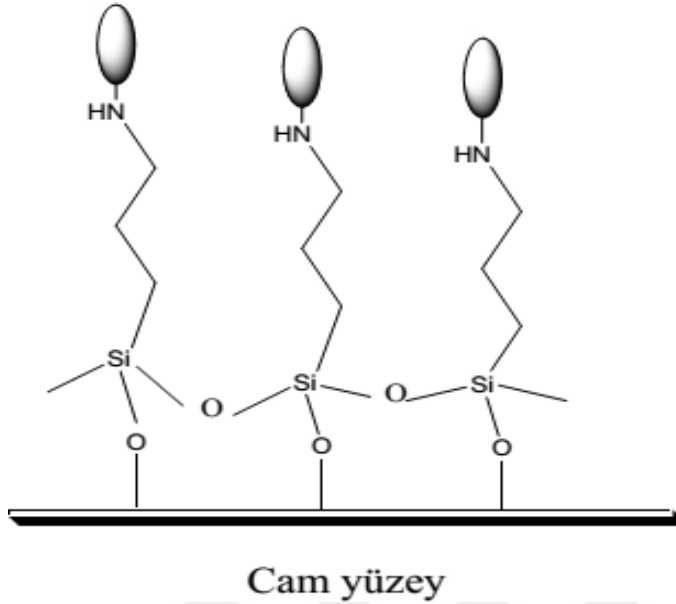
dikkatlice uygulanmalıdır. Au tekli tabaka yapıları bu yöntemle temizlemeye ek olarak CCl_3CH_3 ile 30 dakika işleme sokularak ya da argon plazması ile 3-5 dakika gibi bir sürede temizlenebilir. Ancak bu iki temizleme metodu yüzeydeki organik kirlilikleri temizler fakat hidrofilik yüzey oluşumu elde edilemez. Au yüzeyi üzerinde tekli tabaka oluşturmak için çeşitli çalışmalar uygulanmış ve yapılan çalışmalarda adsorban yüzeyine kovalent bağlanma yardımıyla glikoz oksidaz bileşiği bağlanmasıyla enzim elektrodu meydana getirilmiştir (Bayraktar, 2019). Au yüzeyine kovalent bağ ile enzim bağlayarak oluşturulan tekli tabaka yapısının gösterimi Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2-11 Au yüzeyine kovalent bağ ile enzim bağlayarak oluşturulan tekli tabaka yapısının şematik gösterimi.

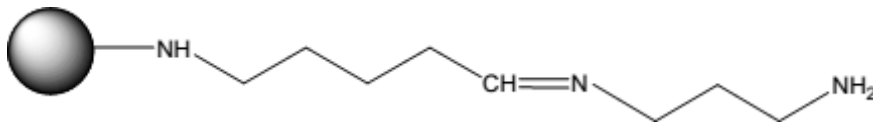
Adsorban madde olarak gümüş ve silikon (Ag/Si) yüzeyler kullanılmak istenirse buharlaştırıcıdan çıkarılır çıkarılmaz kullanılmalıdır. Eğer hemen kullanılmaz ve bekletilirse yüzey argon plazması veya CCl_3CH_3 ile temizlenmesi gerekmektedir (Smith ve ark., 1984). Galyum arsenit (GaAs), % 35-37 lik HCl çözeltisi varlığında ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilip, brom-metanol ya da pirana çözeltisi varlığında temizlenebileceği ve bu şekilde hidrofilik olabileceği belirtilmiştir. Bunun yanında cam yüzeylerin de, derişik H_2SO_4 ve % 30 H_2O_2 (4:1) karışımı içerisinde, 120 °C’de muamelesiyle temizlenerek aktif hale getirildiği belirtilmiştir. Sonrasında yüzeyin öncelikle su ve sonrasında sırası ile etanol ve asetonla yıkanarak, azot atmosferi varlığında kurutulduğu belirtilmiştir. Flink ve ark., 2001 yılında yaptıkları çalışmalarda pirana çözeltisi içerisinde aktif hale getirdikleri cam yüzeye silanlama aracı olarak 3-

aminopropiltrimetoksisilan bileşimini bağlayarak, boyar madde özelliğindeki birtakım organik molekül yardımıyla fonksiyonel hale getirme özelliğini inceledikten sonra bu yapıyı floresans mikroskobu ile karakterize etmişlerdir (Bayraktar, 2019). Şekil 2. 12’de cam yüzeyi üzerinde oluşan tekli tabaka yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2-12 Cam yüzeyi üzerinde oluşan tekli tabaka yapısının şematik gösterimi

Buna ilaveten adsorban madde olarak cam kürecikler de kullanılmıştır. Şekil 2.13’de adsorban yüzey olarak seçilen cam kürecik kullanılmasıyla hazırlanan tekli tabakaya örnek verilmiştir (Liu ve ark., 2002).



Şekil 2-13 Cam kürecik yüzeyi üzerine hazırlanan tekli tabaka yapısı

Atomik olarak düzgün yüzeyli tekli tabakalar oluşturmak amacıyla, aktif hale getirilmiş mikanın da kullanım alanı oldukça geniştir. Al_2O_3 yüzeylerinin de tekli tabaka hazırlama çalışmalarında kullanıldığı gözlenmiştir (Bayraktar, 2019)

2.3.4. Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların Kullanım Alanları

Kendiliğinden toplanan tabakaların farklı alanlarda uygulamaları mevcuttur. Bu uygulama alanları;

- Kararlı yapılarından ve sıkı istiflenmiş özelliklerinden dolayı korozyonu önlemede,
- İnorganik, kimyasal, biyokimyasal ve pH sensörü olarak,
- Elektro optik cihazlarda,
- Yoğun ve kararlı yapılardan dolayı korozyon ve yıpranmayı önlemede,
- İlaç sanayisinde kapsül malzemesi,
- Mikro elektronik alanında,
- Kimyasal buhar depozisyonunda (CVD),
- Yakıt hücreleri,
- İyon pilleri,

olarak sıralanabilir (Can, 2009).

2.4. Schiff Bazları (İminler)

Schiff bazları, 1860'da Alman kimyacı olan Hugo Schiff tarafından ilk defa elde edilmiştir (Schiff, 1869). Sentezleyen kişinin anısına Schiff bazı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Pfeiffer, 1932).

Schiff bazlar, keton ya da aldehitlerin, primer aminle girdiği reaksiyon sonucu oluşan kondensasyon ürünlerdir (Koç, 2006).

Karbonil bileşiklerin organik kimyasında önemli bir yeri vardır. Karbonil bileşiklerinin birincil aminlerle reaksiyonu neticesinde imin veya azometin ürünleri oluşur. Schiff bazı tanımında imin ya da azometin bağı olan $-C=N-$ bağı kullanılır. İşlevsel olan bu grup Schiff bazlarına, bazlık özelliği verir (Atıcı, 2013). Şekil 2.14'de Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi verilmiştir.



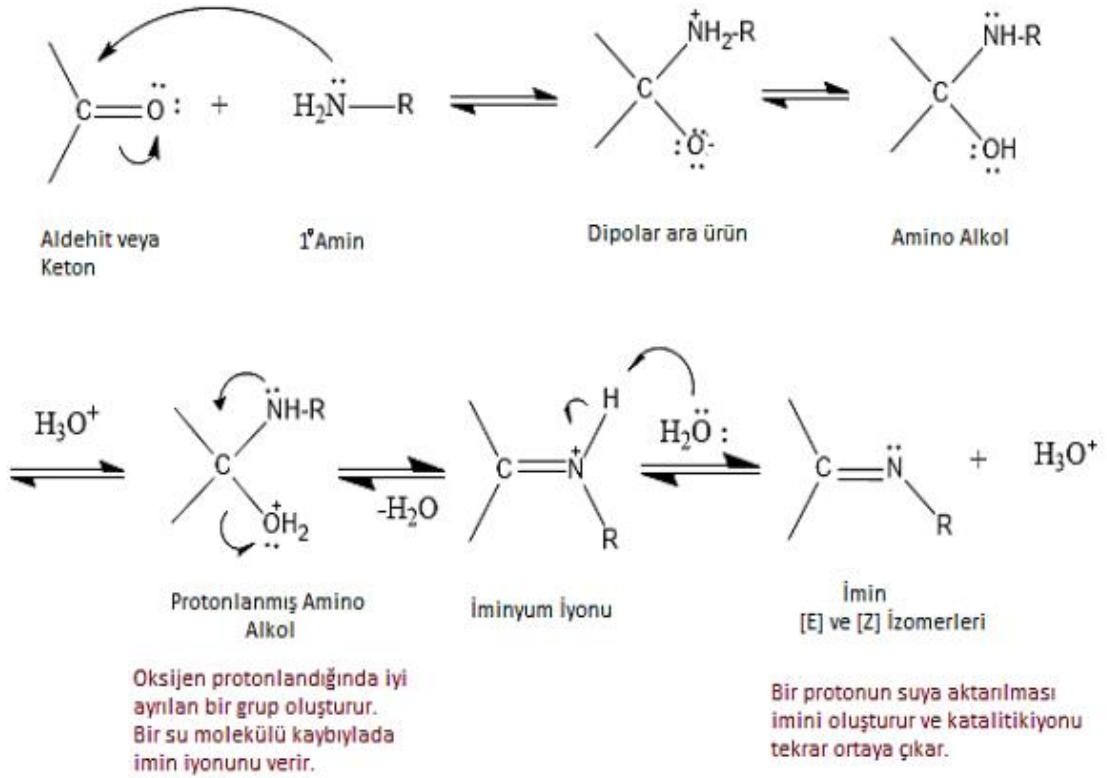
Şekil 2-14 Schiff bazı oluşumunun genel gösterimi

Schiff bazlarında; hem R hem de R¹ gruplarının aril ya da alkil olduğu bileşiklere ketiminler; R grubunun aril ya da alkil, R¹ grubunun ise hidrojen olduğu bileşiklere aldiminler denir. Bununla birlikte iminler anilinden türeyorsa bunlara anilinler denilmektedir. Schiff bazı ifadesi çoğunlukla R grubunun aril, R¹ grubunun hidrojen ve R² grubunun aril veya alkil olduğu iminleri belirtirken kullanılmaktadır (Duman, 2007).

Schiff bazları; radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, metal yapılarının kantitatif ve kalitatif tayinlerinde, plastik sanayisinde, boya endüstrisinde ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır (Koç,2006; Marck, 1980).

2.4.1. Schiff Bazının Reaksiyon Mekanizması

Schiff bazı reaksiyonu genellikle pH 4 ile 5 arasında en hızlı şekilde gerçekleşir. pH'ın çok yüksek ya da çok düşük olduğu durumlarda imin oluşumu daha yavaştır. İmin oluşumunda öngörülen mekanizma Şekil 2.15'deki gibidir. Mekanizmada gösterilen en önemli adım, protonlanmış olan alkolün bir su molekülünü yitirerek iminyum iyonuna dönüşmesidir. Asit-alkol grubu, ayrılması güç olan grubu (OH) iyi ayrılan bir gruba (OH²⁺) dönüştürerek protonlanır. Ancak hidronyumun konsantrasyonu çok yüksekse reaksiyon daha yavaş gerçekleşir. Çünkü aminin kendisi ilk aşamada nükleofil konsantrasyonunu düşürerek önemli ölçüde protonlanır. Hidronyum iyon konsantrasyonu çok düşük olduğunda, reaksiyon yine yavaş yönde ilerleyerek, protonlanmış aminoalkol konsantrasyonu azaltır. Bu nedenle en ideal pH aralığı 4 ile 5 arasındadır (Daş, 2017).



Şekil 2-15 Schiff bazı reaksiyon mekanizması

2.4.2. Schiff Bazı Sentezleri

Alifatik veya aromatik aldehit bileşiklerinin primer aminler ile tepkimesi sonucu bir mol su ayrılır ve böylece Schiff bazı bileşikleri elde edilir. Aminotioller, o-aminofenoller, a-amino asitler ve amino alkollere salisilaldehit, asetilaseton ve türevlerinin ilave edilmesiyle oluşur (Daş, 2017).

Schiff bazları amonyak ile elde edildiğinde kararlı bileşikler oluşturmazlar. Çünkü bekletildikleri zaman farklı polimerik reaksiyonlar verebilirler. Fakat primer, sekonder ve tersiyer aminler kullanılması ile daha kararlı bileşikler elde edilebilmektedir. Schiff bazlarının sentezi iki aşamalı mekanizma ile açıklanabilir. Mekanizmanın birinci basamağında primer amin ile karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin elde edilirken mekanizmanın ikinci basamağında ise elde edilen ara bileşik karbinolaminin dehidratasyonu ile imin meydana gelir (Studzinskii ve ark., 1984; Kursunlu ve ark., 2013).

Mekanizmaya göre, tepkime sonucunda bir mol su açığa çıkmıştır. Tepkime ortamında suyun bulunması halinde tepkime sola ilerler. Bu nedenle, ortamda suyun bulunmaması

gerekmektedir. Tepkime bir katılma-ayırılma reaksiyonu olduğu için ketonlar, aldehit ve iminlerin kondensasyon tepkimelerinden elde edilir. H_2N-Z formundaki karbonil bileşiklerinin türevleri tarafından verilen karbonil-amin bileşikleri yapı olarak genellikle kararlıdır ve kolayca kristallenebilen kesin erime noktaları mevcuttur. p-nitrofenilhidrazin ($p-NO_2-C_6H_4-NH-NH_2$), anilin ($ArNH_2$), fenilhidrazin ($Ar-NH-NH_2$) hidrazin (H_2N-NH_2), hidroksilamin (H_2N-OH) gibi bileşiklerin kullanılmasının sebebi ketonları veya aldehit tanımak için katı olarak elde edilebilmesindedir (Kuşunlu, 2008; Koçyiğit, 2009).

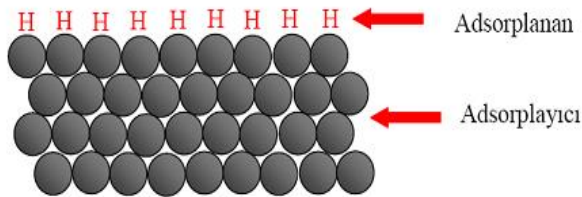
Alifatik aminler aromatik aminlere göre daha güçlü bazlardır, çünkü azotta bulunan elektron çifti aromatik halkaya doğru ilerlemesinden kaynaklanmaktadır. Kuvvetli bazlardan olan alifatik amin bileşiklerinden oluşturulan iminler ve metal kompleksleri azot atomlarının kuvvetli bazik olmalarından dolayı bunlardan elde edilen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamda hidrolitik bozunmaya meyillidir (Celikbilek, 2011; Daş, 2017).

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon maddenin yüzeyinde meydana gelen bir olaydır. Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyindeki moleküllerin arasında oluşan çekim kuvvetine bağlı olarak oluşmaktadır (Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1984).

Adsorplanan madde ile adsorplayan katı arasındaki ilişki Şekil 2.16’da gösterilmektedir. Adsorpsiyonda, konsantrasyon azalış halinde ise negatif adsorpsiyon, artış halinde ise pozitif adsorpsiyon olur. Maddenin yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmaması nedeniyle adsorpsiyon olayı meydana gelir. (Bilgiç, 2013)

Adsorbe edilen yüzeyde adsorplanacak maddeyi tutan kuvvetin türlerine göre adsorpsiyon “kimyasal adsorpsiyon” ve “fiziksel adsorpsiyon” olmak üzere iki çeşittir.



Şekil 2-16 Adsorplanan madde ve adsorplayan katı arasındaki ilişki

2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

2.5.1.1. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorban yüzeyine rastlayan atomların yüzeye kimyasal bağla bağlanmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın kuvvetliliği farklılık gösterebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü tepkimelerde meydana gelmektedir.

2.5.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Zayıf Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla adsorbe edilen taneciklerin yüzeyde tutulması “fiziksel adsorpsiyon”dur. İşlem tersinir bir reaksiyondur. Adsorbe edilen malzemenin yüzeyden uzaklaştırılması için işlem şartlarının değiştirilmesi gerekmektedir. Çizelge 2.2’de kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar gösterilmiştir.

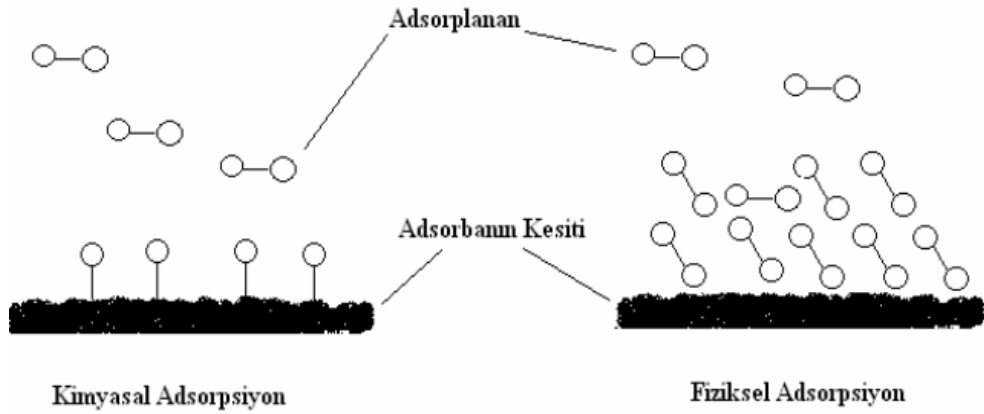
Kimyasal Adsorbsiyon	Fiziksel Adsorbsiyon
<ul style="list-style-type: none">• Yalnızca tek tabakalı,	<ul style="list-style-type: none">• Bir tabakalı veya birden fazla tabakalı olabilmekte,
<ul style="list-style-type: none">• Adsorbsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla azalma ya da artış göstermekte,	<ul style="list-style-type: none">• Genellikle sıcaklığın yükselmesiyle azalmakta,
<ul style="list-style-type: none">• Adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarını oluşturan yapılara bağlı olarak oluşmakta.	<ul style="list-style-type: none">• Adsorbe edenin yüzeyinde birikir ve zayıf tutunan bir tabaka oluşturmakta.

Çizelge 2-2 Kimyasal adsorbsiyon ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki farklar

Çizelge 2.3’de adsorpsiyonun; kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon çeşitlerine göre ayırt edici özellikleri sunulmuştur (Ordak, 2009). Şekil 2.17’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şematik olarak gösterilmiştir.

Özellikler	Kimyasal	Fiziksel
Adsorpsiyon hızı	273 K'de yavaş	273 K'de hızlı
Adsorpsiyon Isısı, kJ/mol	>80	20-40
Spesifik olma	Çok spesifik	Spesifik değil
Desorpsiyon	Zor	Kolay
Kaplanma	Tek tabaka	Çoklu tabaka
Adsorplayan ve adsorplanan arasındaki ilişki	Adsorplayan ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olur	Türüne bağlı olmayıp herhangi bir adsorplayan ve adsorplanan ikilisi arasında gerçekleşebilir
Adsorpsiyonda etkin olan kuvvetler	Kimyasal etkileşimler vardır	Van Der Waals zayıf etkileşimleri vardır
Tersinirlik	Tersinmezdir	Tersinirdir

Çizelge 2-3 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki başlıca ayırt edici özellikler



Şekil 2-17 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

2.5.2. Adsorbsiyon Isısı

Adsorpsiyon olayı, ekzotermik bir olay olup ısı açığa çıkmaktadır. Desorpsiyonu sağlayabilmemiz için alınan bu ısıyı tekrar geri vermemiz gerekmektedir. Yani adsorpsiyon-desorpsiyon olayını, yoğunlaşma ve buharlaşma olayına benzetebiliriz. Böyle tek bileşenli denge sistemlerinde açığa çıkan ısı Clausius-Clapeyron denklemi

yardımıyla hesaplanabilir. Buhar basıncı eğrilerinden buharlaşma ısısı, bu denklem yardımıyla nasıl hesaplanıyorsa adsorpsiyon ısısı da aynı şekilde hesaplanabilir.

$$\frac{d \ln P}{dT} = - \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$

Burada,

ΔH_a : adsorpsiyon ısısını

T : adsorpsiyonun yapıldığı sıcaklığı

P : adsorpsiyon denge basıncını

R : ideal gaz sabitini göstermektedir (Aksoy, 2009).

2.5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Etkin adsorban-adsorplanan maddenin temas süresi adsorpsiyon kinetiğinin elde edilmesiyle bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen adsorpsiyon aşamalarının anlaşılmasında önemlidir. Bir çözeltideki adsorplanacak maddenin adsorban tarafından adsorplanması 4 evreden oluşmaktadır (Abak, 2008):

1. Gaz veya sıvı haldeki adsorplanacak madde molekülleri, adsorbanı kapsayan bir film tabakasına difüze olur. Bu aşama, adsorpsiyon sürecinde belli bir takım hareketlilik söz konusu olduğundan genellikle ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanacak maddenin, adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi.
3. Adsorplanacak maddenin, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi (tanecik içi difüzyon).
4. Son olarak adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Ancak adsorban fazı hareketsizse 1. basamak adsorpsiyon hızını belirleyen ve en yavaş basamak olabilmektedir. Bu sebeple eğer akışkan hareket ederse, yüzey tabakasının

kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. İlk basamakta iyi bir karıştırma yapılamadığından ve son basamak da ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan 2. ve 3. basamaklar adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar olmaktadır. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında 2. basamak gerçekleştiğinden ve 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun sürede gerçekleşeceğinden adsorpsiyon hızını etkileyenin tam olarak 3. basamak olduğu söylenebilir (Abak, 2008).

Adsorpsiyon hızını belirlemede kullanılan eşitlikler; (Özdemir, 2005):

Birinci derece Lagergren eşitliği;

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

Burada;

k_1 : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1});

q_t : herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g);

t : zamanı (dakika) ifade etmektedir.

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği:

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + t / q_e$$

Yukarıda verilen k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dak).

Denklemlerde t değerlerine karşı $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerlerinin grafiği edildiğinde doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Yukarıdaki denklemlerde deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon hız derecesi ve adsorpsiyon izotermi elde edilebilir (Özdemir, 2005).

2.5.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon, sabit basınçta ve sabit sıcaklıkta kendiliğinden meydana geldiği için ΔG^0 (serbest enerji değişimi) daima negatiftir. Sıvı veya gaz ortamında düzensiz olan tanecikler katı yüzeye tutunarak genellikle daha düzenli yapıya geçtiğinden adsorpsiyon esnasındaki entropi değişimi (ΔS^0) de daima negatiftir. Adsorpsiyon entropisinin ve adsorpsiyon serbest enerjinin daima negatif olması;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Bu eşitlikte;

ΔH^0 : entalpi değişimi, kJ/mol

ΔG^0 : serbest enerji değişimi, kJ/mol

T : mutlak sıcaklık (K)

ΔS^0 : entropi değişimi, j/k.mol

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin daima negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ekzotermik reaksiyon olmasından dolayı adsorpsiyon entalpisi negatiftir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetler ile adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimler sonucu oluşmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

bağlantısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi, dolaylı olarak da entropi değişimi hesaplanır ve adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Ayar, 1997).

2.5.5. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorbe edilen miktar, farklı birimlerde verilebilir. Bir adsorplayıcının birim kütesinden adsorbe edilen miktar, sadece derişiminin, sıcaklığın ya da denge basıncının fonksiyonudur. Bu üç değişkenden biri adsorpsiyonda sabit tutularak farklı karakteristik eğriler elde edilebilir (Bulut, 2003).

Adsorbe edilmiş gazın hacmi sabit tutulduğunda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon basıncındaki değişimi veren eğrilere “adsorpsiyon izokoru” adı verilir.

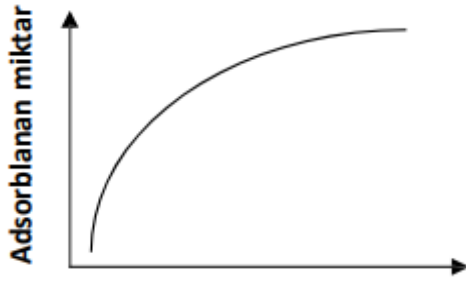
Gaz fazındaki adsorpsiyon sabit sıcaklık altında yalnızca basınca, çözeltildeki adsorpsiyon ise sabit sıcaklık altında yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorbe edilen madde miktarının derişimle veya basınçla değişimini gösteren eğri “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılır.

Sabit basınç altında gaz fazındaki adsorpsiyon yalnız sıcaklığa bağlıdır. Bu durumda, adsorbe edilen madde miktarının sıcaklıkla değişimini gösteren eğrilere “adsorpsiyon izobarı” denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin mono moleküler olarak yani bir molekül tabakasıyla kaplanabilmesi için gereken madde miktarına “tek tabaka kapasitesi” denir (Bulut, 2003).

2.5.6. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm; sabit basınç ve sıcaklıkta adsorbe edilen maddenin denge derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe edilen madde miktarının değişimi izlenerek oluşturulan eğrilidir.



Şekil 2-18 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi; adsorplayıcı üzerinde sabit sıcaklıkta adsorban tarafından tutulan madde miktarını buhar veya gaz fazında denge basıncına, çözeltilerde ise denge konsantrasyonuna bağlayan bağıntılara denir. Başlıca adsorpsiyon tipleri şunlardır (Aksoy, 2009).

2.5.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadan, tek katmanlı bir yüzey kaplamasını oluşturan eşit enerjili sabit homojen adsorpsiyon alanlarında gerçekleştiğini varsaymak suretiyle teorik olarak türetilmiştir. Langmuir modeli denklemlerle açıklanabilir:

$$a = a_m \frac{(k_c e)}{1 + (k_c e)}$$

Burada 1 (mmol g^{-1}) ve c_e (mmol L^{-1}), adsorban yüzeyinde sırasıyla adsorbatın denge konsantrasyonu ve adsorbat konsantrasyonudur. Sabit k , adsorbat ve adsorban arasındaki afiniteyi temsil eden denge sabiti ve yüzeyde adsorbe edilen maksimum miktardır (Güney, 2010).

2.5.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freudlich adsorpsiyon izotermi kesinlikle ampirik modeldir. Adsorban konsantrasyonu, adsorbat konsantrasyonunun aşağıdaki gibi bir güç fonksiyonudur:

$$a = Kc_e^{1/n}$$

Sırasıyla K ve n Freundlich ve güç sabitidir (Güney, 2010).

2.5.6.3. Dubinin – Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi

Dubinin–Radushkevich adsorpsiyon modeli tek tip gözenekli, eş boyutlu yapıda gerçekleştirilen adsorpsiyonu tanımlar (Ho, 2002). Bu model Langmuir adsorpsiyon modelinden daha geneldir. Çünkü Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, sabit bir adsorpsiyon potansiyeli veya homojen bir yüzey varsayımına dayanmaz (Memon ve ark., 2007).

Bu modele göre adsorpsiyon, adsorbant yüzeyindeki sabit bir hacim ya da adsorpsiyon alanında gerçekleşir (Akhtar ve ark., 2007).

Dubinin–Radushkevich izotermi;

$$\ln q_e = \ln Q_s - B\varepsilon^2$$

eşitliği ile verilir.

Burada;

q_e : birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarını (mg/g),

Q_s : teorik tek tabaka doyma kapasitesini (mg/g),

ε : polanyi potansiyelini,

B : denkleme ait sabittir.

Aşağıdaki formülle ε hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/C_e))$$

Burada;

R : gaz sabiti (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹),

T : sıcaklık (K),

C_e : denge konsantrasyonu,

ile ifade edilmektedir (Amin, 2008; Arslan, 2009).

2.5.7. Adsorpsiyonun Özellikleri

- Adsorpsiyon, adsorbe edilenin özelliklerine bağlı bir olaydır.
- Ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişmektedir.
- Bir iyonun adsorplanması için çözeltideki konsantrasyon oranıyla belli bir miktara kadar artış gerçekleşir. Gerçekleşen artıştan sonra adsorplanma doymuşluğa ulaşır.
- Aynı grupta bulunmak şartıyla iyon yarıçapı küçük olan diğerlerine oranla daha hızlı adsorbe edilmektedir. Örnek olarak; alkalilerden olan Cs⁺ e en güç adsorbe edilirken Li⁺ ise en kolay adsorbe edilir.
- Adsorpsiyonun artması adsorbe edenin bağlı yüzeyinin artmasına bağlıdır. Maddenin miktarının değişmemesi koşuluyla yüzeyinin artmasına “bağlı yüzey” denir.
- İyon yükü küçük olan iyon yükü büyük olan iyonlara göre daha zor adsorplanabilmektedir.
- Özel şartlarda moleküller de adsorbe edilirler (Erkut ve Tüzün, 1984; Gündüz, 1999; Kaymaz, 2014).

2.5.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler;

- Adsorbanın özellikleri,
- Ortam koşulları
- Adsorplanan maddedir (Ordak, 2009).
- **Adsorbanın özellikleri**

Adsorbanın özellikleri, adsorpsiyonu etkileyen önde gelen faktörlerdendir. Adsorban özelliklerinden biri olan maddenin gözenekli yapısı ve yüzey alanı etkilidir. Gözeneklilikte yüzey alanını arttırıcı maddeler tercih edilirken, yüzey alanının artmasıyla da adsorpsiyon artmaktadır (Ordak, 2009).

- **Ortam koşulları**

pH: Hidroksil ve hidronyum iyonları kolaylıkla adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'larından etkilenir (Kaymaz, 2014).

Sıcaklık: Sıcaklık, adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre adsorpsiyona olan etkisi farklılık göstermektedir. Ekzotermik olan adsorpsiyon olayları; sıcaklıkla ters orantılıdır. Yani sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon olayında azalma gerçekleşmektedir (Ordak, 2009).

Konsantrasyon: Çözeltiden adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplanacak maddenin çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak belirtilen etkiler adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekilde adsorplanacak madde-çözelti bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse adsorplanacak madde-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık suyun bileşiklerinin çoğu iyonik türde bulunur. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkiler incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir (Demirbaş vd., 2002; Çimen, 2014).

Temas Süresi: Adsorpsiyon sistemlerinde adsorpsiyon miktarını ve hızını etkileyen etmenlerden biri de temas süresidir. Süre arttıkça, adsorplanan madde miktarı

azalacağından dolayı adsorplama oranı da düşecektir. Doyma seviyesine ulaşması ile dış yüzey yerine adsorplanacak maddenin gözeneklerinde bir adsorpsiyon gerçekleşecek ve iç kısımda yüzey alanının azlığı sebebiyle de temas süresinin azalması adsorpsiyon kapasitesini azaltacaktır (Bayraktar, 2019).

- **Adsorplanan Madde Türü**

Adsorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorplama kapasitesi arasında ters orantı vardır. Metal iyonlarının hücre duvarı yüzeyine bağlanmasında, duvar yüzeyinde mevcut bulunan bazı polisakkaritler, proteinler ve lipidler ile bunların içinde mevcut bulunan karboksil, hidroksil, fosfat ve amino gruplarının etkin oldukları bilinmektedir (Bilgiç, 2013).

2.5.9. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

2.5.9.1. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

Farklı kimyasal yapıya sahip iki faz birbirleriyle temas ettiğinde etkileşim sonucu fazlar arasında elektriksel potansiyel farkı ortaya çıkar. Temas sonucunda, ara yüzeyin bir yanının negatif, öbür yanının pozitif yüklenerek yük ayrılması gerçekleşir. Bu fazlardan biri sıvı fazda ve diğeri katı fazda ise, birçok yapıda çift tabaka oluşturulabilir. Katı yüzey ve çözültideki iyonlar arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını belirler. Dolayısıyla birçok katı, suyla temas ettirildiğinde elektrik yükü kazanır. Örnek olarak; silis-su temas halinde iken su (+), silis (-) yüklere sahip olurlar. Böylece sudaki zıt yüklü iyonları yüzeydeki elektrik yükünden dolayı yüzey adsorplar (Berkem, 1986).

2.5.9.2. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon

Çözelti içerisindeki çözünmüş olan madde sıvının içerisinde ve yüzey tabakada çeşitli dağılımlar gösterebilir. W. Gibbs tarafından edinilen bilgilere göre ara yüzeydeki yüzey gerilimini azaltıcı maddelerin konsantrasyonları sıvıdakinden daha fazla; yüzey gerilimini artırıcı maddelerin konsantrasyonları ise sıvıdakinden daha azdır. Bu durumda birinci koşulda adsorpsiyon negatif, ikinci koşuldaysa pozitiftir. Bu özelliklere sahip olan bir adsorpsiyon genel olarak aşağıda ifade edilen özellikleri gösterir (Atkins, 2001);

— Adsorbe edilmiş bir madde, adsorban yüzeyini kendisinden daha güçlü bir şekilde adsorbe edilen bir madde ile yer değişikliği gerçekleştirir.

— Düşük yüzey gerilime sahip çözücüdeki bir madde, yüksek yüzey gerilime sahip çözücüdeki maddeye göre daha az adsorplanır.

— Adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe edilmiş madde miktarı çözülmüş maddenin derişimine bağlıdır. Adsorban doymuş olduğunda adsorpsiyon durur.

— Adsorpsiyon iki yönlü olarak gerçekleşir.

2.5.10. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları bulunmaktadır. Bu uygulamalar:

- Gaz maskeleri yapımı
- Suların arıtılması
- Çözelti renklerinin açılması veya değiştirilmesi
- Tıbbi uygulamalar
- Biyolojik sensör yapımı
- Kötü kokuların giderilmesi
- Vakum yapımı
- Çözelti içindeki ağır metallerin giderilmesi şeklinde sıralamak mümkündür

(Karademir, 2018).

2.6. Ağır Metaller

Ağır metal, 5 g/cm^3 ten daha yüksek yoğunluğa ve 40'tan büyük atom ağırlığına sahip olan metaller için kullanılır. Ağır metal tanımı yerine çoğu kez iz element olarak da adlandırılmaktadır. Ağır metal grubuna kadmiyum, kobalt, cıva, kurşun, demir, krom, nikel, bakır ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal girmektedir (Güngör, 2009; Kahvecioğlu, 2004; Yavuz, 2018).

Ağır metallerin su kaynaklarına ulaşma yolları sanayi kuruluşlarının atıkları ve asit yağmurlarında bulunan ağır metallerin çözünerek toprağa geçmesi ya da çözünmüş ağır metallerin dere, akarsu ve yeraltı sularına erişmesiyle ulaşırlar. Sulara geçen ağır metaller katı bileşik oluşturarak tabana çöker ve çöken alanlarda birikirler. Örneğin; kapalı göllerimizde gerekli önlemler alınmadığında ve su havzalarının yakınlarında yapılaşan uygunsuz sanayileşmeye müsaade edildiğinde ağır metal derişimi devamlı olarak yükselmektedir (Güngör, 2009; Kahvecioğlu, 2004). Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Element	Kaynakları	Etkileri
Krom	Kromat soğutma kulelerinde ve metal kaplamada suya katılır	Cr(VI) formunda krom kanserojen etki eder.
Civa	Kömür, madencilik, endüstriyel atıklar	Şiddetli ve kronik zehirliliğe yol açar.
Kurşun	Tesisat boruları, endüstriyel kaynaklar ve yakıtlar	Kalıcı beyin hasarına, böbrek, anemi ve ve yabani hayatın bozulmasına sebep olur.
Bakır	Evsel atıklar, metal kaplama, madencilik ve endüstriyel kaynaklar	Sudaki organizmalar ve bitkiler için orta seviyelerde zehirlidir.
Nikel	Otomotiv endüstrisi, metal kaplama	Mide bulantısı ve kusmaya neden olur.

Çizelge 2-4 Bazı ağır metallerin kaynakları ve etkileri

2.6.1. Ağır Metal Kaynakları

Ağır metaller iki farklı kaynaktan çevreye yayılmaktadır;

- Doğal kaynaklı
- İnsan kaynaklı (antropojenik)

- **Doğal kaynaklı**

Ağır metallerin doğal kaynaklılarının en önemlileri minerallerin rüzgâr ya da havayla aşınması, volkanik patlamalar ve erozyonlardır.

- **İnsan kaynaklı**

Evsel ısınma sistemleri, gübreler, çimento, madencilik, motorlu taşıtlar, şeker, pestisitler, termik santraller, petrokimya, demir-çelik ve metal endüstrilerini sıralamak mümkündür (Chehregani ve Malayeri, 2007; Sabiha-Javied ve ark., 2009).

Ağır metallerin doğal kaynaklara ulaşması oradan da canlılara geçmesinin en büyük etkeni, doğal nedenlerden ziyade insan kaynaklı etkilerdir (Çay, 2014).

2.6.2. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri

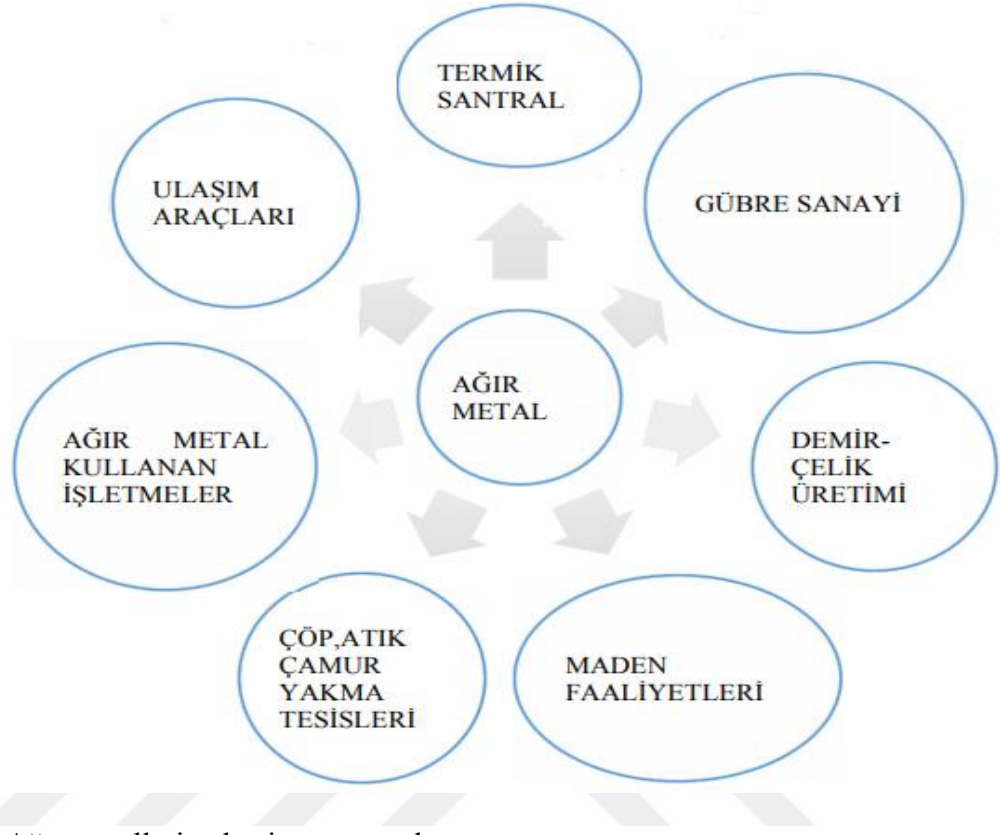
Ağır metaller yaşanılan ortamlarda normal sınırları aştıkça ortamdaki etmenlere bağlı olarak insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde çeşitli rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bilindiği gibi ağır metallerin birçoğu zehirlidir, bu sebepten dolayı ağır metallerin insan vücuduna çok küçük derişimlerde alınması bile istenmeyen kötü sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir (Arora ve ark., 2008; Çay, 2014; Kara, 2005).

Metallerin vücutta bulunma sınırları çok düşüktür. Bu sınır arttığında, vücutta toksik etki yapmaya başlarlar. Ağır metaller, vücutta işlem göremez ve bu sebepten dolayı vücutta birikirler. İnsan kaynaklı oluşan ağır metaller yaşadığımız ortama, suya ve yiyeceklere ulaşarak ciltten emilme, yutma, nefes alma gibi yollarla vücudumuza girerler. Ağır metallerin vücuda giriş hızı, vücuttan atılma hızından düşükse, zaman içinde vücutta birikim yaparlar, bunun sonucunda insanlarda çeşitli hastalıklar meydana gelmektedir (Tofan, 2008; Yavuz, 2018).

2.6.3. Ağır Metallerin Atmosfer ve Hidrosferde Bulunuşları

Ağır metal konsantrasyonu insanların yaşadığı ortam ve faaliyetlerinin az olduğu uzak alanlarda (Güney Kutbu), Avrupa'nın bazı kırsal ve endüstriyel alanlarından çok daha düşüktür. ABD'de bazı elementlerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu yerler teknolojik olarak gelişmiş bölgelerdir (Bulut, 2003).

2.6.4. Ağır Metal Toksisitesi



Şekil 2-19 Ağır metallerin ekosisteme yayılması

Ağır metal toksisitesi birçok sağlık sorunu oluşmasında etkili olan önemli bir tehdit olarak kabul edilmektedir. Biyolojik etkilemese de bu metaller, insan sağlığı ve vücut metabolizmasının düzgün ve düzenli işleyişi için zarar veren bazı formlarda yer alarak toksik etkiye neden olabilmektedirler (Akbaba, 2018).

2.6.5. Krom ve Özellikleri

2.6.5.1. Genel Özellikleri

Krom; parlak, çok sert bir metal olup kokusuz, tatsız ve yumuşaktır. Krom 1907 derecede eritilebilir, 2672 derecede kaynar. Tüm krom bileşikleri renklidir. Krom bileşikleri toksiktir. Doğada saf olarak bulunmaz mutlaka başka elementlerle bileşik halindedir. En yaygın krom türleri Cr^0 , Cr^{+3} ve Cr^{+6} dır (Dinç, 2012).

Paslanmaz özelliği, ısıya ve aşınmaya karşı dayanıklılığı ve sert yapısından dolayı sanayi ve endüstrinin olmazsa olmaz bir parçası haline getirmiştir.

2.6.5.2. Kromun Kullanım Alanları

Çok yönlü element olan krom demir alaşımları, çelik, kimya ve ateşe dayanıklı malzemelerin üretim sanayilerinde çeşitli şekil ve oranlarda kullanılmaktadır. Cam, çimento, metal cilalama, reaktörler, silah, mermi, top ve mühimmat yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Krom, nikel elementi ile paslanmaz çelik yapımında ayrıca metaller ile birlikte sertlik sağladığından dolayı askeri zırhlı araç yapımında kullanılmaktadır.

Krom; kaplama, gemi, tren vagonları, merdiven korkulukları ve parmaklıkları, otobüsler ve otobüs durakları, uçak, uzay sanayisi, motorlar, otomotiv, bisikletler, motosikletler, sokak aydınlatma sistemleri ve ağır sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.6.5.3. Krom Zehirlenmesi ve Yol Açtığı Hastalıklar

Düşük düzeyde krom altında kalındığında, deride tahrişe ve ülsera neden olmaktadır. Uzun süreli krom altında kalındığında kan dolaşım sistemine, karaciğere, böbreklere ve sinir dokularına zarar vermektedir. Laboratuvarlarda yapılan deneylerde kromun kanserojen özelliği saptanmıştır (Küçük ve ark., 2017).

2.6.5.4. Kromun Sularda Bulunma Şekilleri

Ağır metallerden biri olan krom 0' dan 6' ya kadar oksidasyon basamaklarına sahip değişik kimyasal formda bulunabilmektedir. Krom doğada en çok Cr(III) ve Cr(VI) olarak bulunur. Cr(III) insanlar açısından önemli bir elementtir. Ancak yüksek miktarlarda kullanımı veya bilinçsiz alımı toksik etki göstereceği gibi Cr(VI) da tamamen zararlıdır ve vücutta kullanılmaz.

Cr(VI) canlıları olumsuz etkilemesinden dolayı çok tehlikelidir ve sürekli olarak kontrol edilmelidir. Cr(VI) bileşenleri çok çok zehirli (toksik), mutajen ve kanserojen hücrelere zarar veren etkisi, Cr(VI) bileşenlerin yüksek oksidasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Özellikle Cr(VI) içeren atık suların alıcı ortama geçmeden önce derişiminin sıfır seviyesine indirilmesi gerekir. Sanayi kuruluşlarının önemli bir kısmı atık suları ile su kirliliğine, dolayısı ile toprağın yapısında ve bitki örtüsünde önemli oranda kirliliğe neden olmaktadır. Bu sonuç doğayı geri döndürülemez şekilde tahrip etmektedir.

Özellikle metal ve deri işlemede kullanılan Cr(VI)'nın kullanımını devam etmekte ve bu teknolojinin yerini alacak daha iyi başka bir yöntem bulunmamaktadır. Bu çalışmadaki ana hedef sanayi atık sularında ağır metalleri tutmak, özellikle krom elementini bertaraf etmek üzerinedir (Karademir, 2018).

2.7. Su Kalitesi ve Kirliliği

Suyun bir takım fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri su kalitesinin belirlenmesinde yol göstericidir. Su kalite standartları ile suyun çeşitli kullanım alanları (içme, kullanma, tarım vb.) ve sınıfları belirlenir.

Su kaynakları yönetiminde suyun miktarı, kalitesi ve sucul ekosistemlerin tamamen birbirine bağlı olduğu büyük oranda bütünleşmiş bir çevre kapsamaktadır.

Suyun kalitesi ve miktarı ile aquatik ortamların değerlendirmesinin birlikte yapılması faydalı ve sürdürülebilir bir yönetim sağlar. Yönetimsel su kalitesi ise su kaynaklarının var olan kirliliğinin kaynaktan önlenerek kirlenmenin oluşmaması için tedbir alınması ve tedbirlerin sistemsel uygulanması olarak tanımlanabilir. Düşük kaliteli bir su kaynağında sucul ekosistemlerden verimli çalışma almak mümkün değildir (Kasap, 2018).

Su kaynaklarının kirliliği denilince akla akarsular, yeraltı suları, göller ve deniz kirliliği gelmektedir. Akarsular geniş drenaj havzalarında su kütleleri arasında en savunmasız olan kaynaklardır. Çünkü evsel ve endüstriyel atıklar ile tarım topraklarının yüzeysel akışının etkisi altındadırlar. Doğal bileşimi bozulmamış bir akarsuda ekolojik bir denge vardır. Denge bozunuma uğradığında akarsuyun yaşam ortamı bozulmakta ve böylece kirlilik ortaya çıkmaktadır (Kasap, 2018).

İnsan kaynaklı atıklar ve sanayi atıklarının uzaklaştırılmasında karışıma dahil olan suyun canlıların yaşam alanlarından giderilerek zararsız duruma getirilmesi ve kirletici yüklerinin azaltılması gerekir. Bunlar kentsel bölgelerde kanalizasyon sistemleri ile sağlanırken, kırsal bölgelerde fosseptiklerden faydalanılmaktadır. Bu atıkların doğrudan akarsulara, denizlere ve göllere ulaşması durumunda elverişsiz alt yapıya sahip olan bölgelerde su kaynakları hızlıca kirlenmektedir.

Sularda kirliliğin belirlenmesi için değerlendirilen parametreler;

- İz elementler (metaller) ve inorganik kirlilik parametreleri
- Nutrient (besin elementleri) parametreleri
- Oksijenlendirme parametreleri
- Biyolojik parametreler olarak sıralanabilir.

Dünyada en önemli su kirleticileri patojen biyolojik etmenler olarak değerlendirilirken, Türkiye’de en büyük problem tarım ilaçlarıdır. Sanayileşme, tarımda kullanılan pestisitler, tarım ve endüstride kullanılan kimyasallarla su kaynaklarının kirlenme olasılığının oluşması kimyasal kirlenmeyi gündeme getirmiştir (Kasap, 2018).

Zirai kaynaklı sızıntılar, hatalı endüstriyel uygulamalar, yeraltı depolama tanklarından kaynaklanan sızıntı suları, maden faaliyetleri, kimyasal maddelerin atık olarak toprağa verilmesi ve korozif sular en önemli kirleticilerdir. Dezenfeksiyon uygulamaları da ciddi seviyede kimyasal kirlenmeye sebep olmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1994).

2.7.1. Su Kirlenmesinin Nedenleri ve Çeşitleri

Su kirliliği, suyun kalitesinin ve doğal ortam dengesinin bozulması sebebiyle halk sağlığına etkisinin ve ekolojik etkilerinin olumsuz hale gelmesidir. Su kirleticileri insan ve hayvan kaynaklı olabilen, özellikle fekal kaynaklı, bazı patojenik bakteri, parazit ve virüslerin yanı sıra bazı radyoaktif izotopları, fazla miktardaki metalleri, sodyum, fosfor, azot ve diğer faydalı elementleri de kapsar (Akman ve ark, 2000; Kamışlı, 2014).

Su kirliliğine neden olan başlıca etmenler;

- Fiziksel kirlenme,
- Evsel kirlenme,
- Radyoaktif kirlenme,
- Kimyasal kirlenme,

- Mikrobiyal kirlenme.

2.7.1.1. Fiziksel Kirlenme

Kağıt, enerji santralleri, araba, çelik, plastik ve ambalaj fabrikaları gibi büyük endüstriyel kuruluşları doğal ortama zarar verecek olan sıvı ve katı maddeleri bırakmaktadırlar. Bu maddeler çoğunluklu kadmiyum, siyanür, arsenik, fenol, krom gibi toksik içeriklidirler (Özaslan, 2009).

2.7.1.2. Evsel Kirlenme

Evsel kirlenmeye sebep olan atık maddeler, yağım suları ve gri su olarak tanımlanan deterjanlı suların denize, iç suya (göller, akarsular, barajlar) veya toprağa dökülmesiyle gerçekleşir. Evsel atıklardaki sentetik deterjanlarda bulunan fosfatlar yüzey sularında ötrofikasyona neden olmaktadır (Özaslan, 2009). Evsel atık suların özellikleri evlerde sentetik deterjanların kullanılmaya başlanmasıyla değişmiş ve evsel atık sulara endüstriyel atık sularda tespit edilen ağır metal kirliliği gibi benzer nitelikler katmıştır (Akkan, 2009; Kamışlı, 2014). Çizelge 2.5'te evsel atık sularda bulunan fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenler gösterilmiştir (Uluçam, 1997).

FİZİKSEL	KİMYASAL	BİYOLOJİK
Katılar	❖ ORGANİKLER	Bitkiler
Sıcaklıklar	Proteinler	Hayvanlar
Renk	Karbonhidratlar Yağlar	Virüsler
Koku	❖ ANORGANİKLER	
	pH	
	Klor	
	Alkalinite	
	Azot	
	Fosfor	
	Ağır metaller	
	❖ GAZLAR	
	Hidrojen sülfid	
	Metan	

Çizelge 2-5 Evsel atık sularda bulunan fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenler

2.7.1.3. Radyoaktif Kirlenme

Radyoaktif kirlenmeye hastaneler, araştırma kurumları ve bazı endüstri kuruluşları sebep olmaktadır. Nükleer silah denemelerin bir sonucu olarak radyoaktivitenin artması, yağmur sularını kirletmekte ve dolayısıyla yüzey suları radyoaktif olarak kirlenmektedir (Tanyolaç, 1993).

2.7.1.4. Kimyasal Kirlenme

Günümüzdeki suların kimyasal kirlenmeye maruz kalması sonucu önemli derecede sağlık sorunlarına neden olmaya başlamıştır. Su kirliliğindeki en büyük sorunlardan birinin kimyasalların neden olduğu kirlenme varsayılmaktadır. Endüstri dallarında ve tarımda pestisitlerin ve yapay gübrelerinin kullanımının artmasıyla endüstri alanlarında kullanılan onlarca kimyasal maddeler, suların kirlenmesine neden olan etmenlerin oluşmasına sebep olmuştur (Güler ve Çobanoğlu, 1994). Kimyasal kirlenmeye sebep olan başlıca ağır metaller şunlardır:

Kurşun: Yakıt kaynaklı kirliliktir. Okyanuslarda bile yüksek miktarlarda kirlenmelere yol açtığı tespit edilmiştir. Su ortamında bulunduğu canlı metabolizmasında birikim gösterme özelliğinden dolayı, besin zincirinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır.

Bakır: Sularda bulunan bakır varlığı bitkilerde büyümeyi engellemektedir. Çünkü, metabolizmada bakırın demir elementinin yerini almasından kaynaklanır. Balıklar ve küçük canlılar üzerinede de toksik etkilere sebep olmaktadır.

Çinko: Belirli konsantrasyonlarda toksik etki göstermektedir. Boyama, metal kaplama, ve lastik gibi sanayi kollarında yoğun miktarlarda kullanım alanı bulunmaktadır.

Cıva: Pestisit üretiminde, sodyum ve klor elektrokimyasında kullanılmaktadır. Kullanımı sonucunda oluşan atık sular doğal ortamlara bırakılması sonucunda olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Cıva sularda bulunan bakteriler tarafından cıva metil formuna dönüştürülür ve bu dönüşüm canlılar üzerinde öldürücü etkiye neden olmaktadır.

Nitrat: Kimyasal gübrelerden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucunda sularda oluşan nitrat kirlenmeleri günümüzde karşılaşılan önemli sorunlardan bir tanesidir.

Fosfat: Sularda bulunan fosfat kirliliği gelişmiş olan ülkelerde en çok rastlanılan sorunlardan biridir. Deterjanlarda bulunan sodyum polifosfat suyun yüzey gerilimini düşürerek köpük oluşturmaktadır. Bundan dolayı sularda tabakalaşmalar meydana gelmektedir (Akmanve ark., 2000; Kamışlı, 2014).

2.7.1.5 Mikrobiyal Kirlenme

Suları hijyenik olarak kirleten mikroorganizmalar çoğunlukla hastalıkla ya da hastalık taşıyıcı olan insan ve hayvanların idrar veya dışkılarından kaynaklanır (Demirekin, 2001). Bu atıklarla bulaşıcı etki direk temasla ya da atıkların karıştığı sulardan doğrudan veya dolaylı olarak canlılardan canlılara bulaşıcı olarak geçmektedir. Hijyenik kirlilik içme suyu elde etmede önemli bir sorun teşkil etmektedir. İçme sularına ve denizlere lağım sularından ayrı farklı kirleticilerin eklenmesi ya da suda biriken organik maddelerin zamanla çürümesi neticesinde oluşan bakteri popülasyonları bakteriyel kirlenmeye sebep olmaktadır (Tanyolaç, 1993).

Depolanmış sular başlıca *Micrococcus* sp., *Achromobacter* sp., *Streptomyces* sp., *Pseudomonas* sp. ve *Enterobacteriaceae* gibi çok geniş bir bakteri topluluğunu içerir (Özaslan, 2009; Kamışlı, 2014).

2.7.2. Kirleticilerin Su Ortamına Giriş Şekillerine Göre Sınıflandırması

Kirleticiler kaynaklarına göre, noktasal ve yayılı kaynaklar olarak ayrılırlar. Kirliliğin ortama giriş şekli ölçüm, kontrol ve müdahaleye müsait, tek kaynaklı noktasal deşarj şeklinde ise bu tür kaynaklar noktasal kaynak, kirlilik yayılı olarak giriş yapıyorsa yayılı kaynak olarak adlandırılır (Kasap, 2018).

2.7.2.1. Noktasal kaynak

Deşarjın tek noktadan gerçekleştiği kirlilik kaynaklarıdır. Endüstri tesislerinin atıksularının tek noktadan direkt deşarjı noktasal kaynağa örnek gösterilebilir (Kasap, 2018).

2.7.2.2. Yayılı kaynak

Alıcı ortama tek noktadan değil, yayılı kaynak olarak giriş yapan kirliliktir. Yağmur suları ve sulama suları gibi yüzeysel akışlar, atmosfer yoluyla toprak ve suya ulaşan kirleticiler, yerleşim bölgelerinden gelen yağmur suları, maden sahalarından, fosseptiklerden ve katı atık depolama sahalarından sızıntı sularının yer altı sularına ulaşması, kirlenmiş akarsu ve nehirlerin doğal ortama yayılımı olarak tanımlanabilir (Orhon ve ark., 2002; Kasap, 2018).

2.7.3. Su Kirlenmesini Engelleymek İçin Alınması Gereken Önlemler

Tarımsal alanlarda kullanılan ilaçlar rastgele olarak değil, yetkili kuruluşların tavsiyesine uyularak kullanılmalıdır. Hem kullanılan maddenin türü hem de uygulama şekli yer altı sularını etkileme ve kirlenme oranını büyük ölçüde etkiler. Endüstri kuruluşlarında oluşan atıkların arıtılmadan dere, nehir gibi diğer su kaynaklarına dökülmemelidir.

Su kaynaklarının bulunduğu alanlar dışarıdan hayvan ve insanların girmesine izin vermeyecek şekilde çevresine bir yapı oluşturarak kirlenmenin önlenmesi öngörülmektedir. Topraklı bölgelerin özellikleri çatlak ve yarıkların konumu, suyun

debisine uygun olarak beslenme alanlarının korunma altına alınması gerekir. Endüstri ve sanayi kuruluşları, çiftlikler ve mandıralar kaynak suyunun beslenme alanlarında kurulmamalıdır.

Yeraltı sularının kaynakları yeryüzüne bir ya da bir kaç noktadan çıkabilir. Kaynak sularının yeryüzüne çıkış noktalarına göre koruma tüneli veya koruma deposu yapılmalıdır. Yapılacak olan tünel veya deponun üzerinin su geçirmeyerek şekilde betonla örtülmesi veya dışardan su sızıntısı yapmayacak şekilde çimento püskürülmüş bir örtü tabakasıyla kaplanması gerekir. Depo ya da tünelin tabanı fayans veya özel olarak üretilmiş maddeler ile kaplanmalıdır.

Deponun duvarlarının taş ile örülmesi, su sızdırmayacak şekilde bir maddeyle kaplanmalı, suyun depodan çıkışını sağlayan boruların tabandan otuz santimetre kadar yüksekte olmalıdır. Çıkış borusunun çıkışını sağlamak amacıyla bir kapak bulunmalıdır. Yapılan bu çıkış kapağı iyi muhafaza edilmelidir. Depo kapağı sızdırma yapmayacak bir şekilde kapatılabilmesi, çocukların ve yabani hayvanların açmasına izin vermeyecek şekilde olmalıdır. Tek kişinin gücü ile bu kapak açılmamalıdır. Depo havalandırma bacasına sahip olmalı ve havalandırma deliğinin açık olan ucu tel kafesle örtülmelidir.

Kullanılan ve içilen suları toplanma yerlerinde ve çevresinde su kirliliğine sebep olabilecek faaliyetlerde bulunulmamalıdır. Su kaynaklarına inşaat atıklarının (molozların) ve çöplerin atılmasına müsaade edilememelidir. Kanunlar ve yönetmelikler gereğince içme ve kullanma sularının çıkış kaynaklarının etrafına mutlaka kısa veya uzun mesafeli olarak kaynağı koruma alanları oluşturulmalıdır. Mutlak koruma alanı 0-300 metrelik bir alanı kapsamalıdır. Bu alan kesinlikle herhangi bir yapı için kullanılmamalıdır. Gerekiyorsa bu alan çitlerle çevrilerek koruma alanı oluşturulmalıdır. Kısa mesafeli konuma alanı olan 300 m ile 1 km arasındaki bölgeye yerleşime yönelik, turistik veya endüstri tesisi inşa etme gibi yapılara izin verilmemelidir. Bu alanlara çöp atılmamalı. Belirtilen alanlar içerisinde toprak alma veya toprak atma işlemleri yapılmamalı. Katı ve sıvı yakıt depolarına izin verilmemelidir.

2.8. Atık Su

Su iyi bir çözücü ve partikülleri taşıma kapasitesi gibi özellikleri haricinde su kalitesini de karakterize eden çeşitli safsızlıklar içerir. Su kalitesi tanımı insan faaliyetleri ve doğal olayların neticesi sonucu oluşmuştur (Von Sperling, 2007; Poyraz, 2018).

İnsan faaliyetlerinin bir sonucu olarak atıkların oluşumu kaçınılmazdır ve bu atıkların büyük bir kısmı atıksu olarak sonlanmaktadır (Henze ve Comeau, 2008).

Atık sularda bulunan yağlar, karbonhidratlar (şekerler, nişasta, selüloz) ve proteinler (aminoasitler) biyolojik olarak parçalanabilen maddelerdir. Bunların hepsi karbon içerir ve biyolojik olarak karbondioksite dönüştürülebilir. Bu organik maddeler atıksulardan uzaklaştırılmalıdır. Uzaklaştırılmadığında oksijen tüketimine neden olurlar (Templeton ve Butler, 2011).

Atık sulardaki organik madde miktarı Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) veya Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) olarak ölçülür. Atıksuların organik kirliliğini ölçülmede genellikle BOİ kullanılmaktadır. BOİ organik maddelerin biyokimyasal oksidasyonu sırasında mikroorganizmalar tarafından kullanılan çözülmüş oksijen miktarıdır (Poyraz, 2018).

2.8.1. Atık Suların Sağlık Açısından Önemi

Birleşmiş Milletler kayıtlarında, dünyada her yıl sağlıklı olmayan suların kullanılmasından dolayı çoğu çocuk ve yaşlı milyonlarca insan hayatını yitirmektedir.

Su kaynaklı hastalıklardan korunmanın sağlanabilmesiyle, dünyada var olan birçok sorununun yok olması mümkündür.

Suyla bulaşan hastalıkların en başında ishalli hastalıklar gelmektedir (% 39). Ayrıca suya bağlı hastalıklarda, yetersiz beslenme sonucu bağışıklık sisteminin zayıflığına bağlı olarak etkilenme % 21 dir. Sıtma bir başka önemli sağlık sorunudur. (% 14).

Su, sağlıklı ve güvenli olmadığında ve organik (benzen, akrilamid vb) veya inorganik (kursun, arsenik, nitrat vb) maddelerce kirlendiğinde ya da hayvan veya insan dışkılarıyla suyun kullanılamayacak duruma gelmesi sonucu ortaya çıkabilecek olan sağlık problemleri kısa, orta ve uzun vadede görülebilir.

2.8.2. Atık Sularda Kirletici Etkiye Sebep Olan Etkenler

Dünya Sağlık Örgütü' nün kayıtlarında geçen sularda tehlike oluşturabilecek kirlilikler aşağıdaki gibidir:

- Salgın hastalıklara neden olan kirleticiler (mikroorganizmalar)
- Bitkilerin anormal büyümesine neden olan kirleticiler
- Organik ve inorganik kirleticiler
- Atık ısının oluşturduğu kirlenmeler
- Sentetik organik kirleticiler
- Radyoaktif kirleticiler
- Zirai ilaçlar
- Sediment kökenli kirleticiler (Bayraktar, 2019)

2.8.3. Atık Su Arıtımı Önemi ve Tarihi

Su, bilinen tüm yaşam formları için hayati önem arz etmektedir. Fakat ekosistemin bozulması ve çevre kirliliği her geçen gün giderek artmaktadır. Su kirliliği; nüfus artışı, küreselleşme, kentleşme ve savurgan yaşam tarzı nedeniyle küresel problem olarak ortaya çıkmıştır. Su kaynaklarının iyileştirilmesinde biyolojik su arıtımı büyük öneme sahiptir (Poyraz, 2018).

Dünya tarihinde ilk modern atık su arıtım tesisi, 1842 yılında Hamburg'da inşa edilmiş ve 1855 yılında yani 12 yıl sonra da Chicago'da, ilk kanalizasyon sistemi oluşturulmuştur. 20. yüzyılın ortalarında atık su arıtım tesislerine yönelik devlet teşviklerinde artış gerçekleşmiş ve Amerika'da 1948 yılında Federal Su Kirliliği ve Kontrol Yasası çıkarılmıştır (Yıldız ve ark., 2013; Poyraz, 2018).

Avrupa'da 19. yüzyılın ortalarına doğru su kaynaklı tifo ve kolera gibi sağlık problemleri ortaya çıkmıştır. Bu hastalıkların yayılması bazı bölgelerde kanalizasyon sistemlerinin oluşturulmasıyla son bulmuştur. 19. yüzyıl sonlarında ise kentsel alanların

aşırı nüfus artışı göller ve nehirlerde önemli derecede kirlenmeye neden olduğu için atıksu arıtımına talep oluşmuştur. Avrupa'daki ilk atık su arıtma tesisleri basit ön arıtım sisteminden oluşmaktadır. Avrupa'da büyük çapta ikincil arıtma ve biyolojik arıtma sistemleri yaygın olarak 20. yüzyılın ikinci yarısında inşa edilmiştir. Atık su arıtımında 1950'li yıllarında hastalık önlenmesinden ötrifikasyonu önlemeye geçiş yaşanmıştır. 1970'lere kadar besin giderimi, dördüncül arıtım gibi safhalar hala arıtma tesislerine entegre edilmemiştir. Biyolojik arıtma tesislerinin yapımıyla ilgili faaliyetler 20 yıl daha devam ettikten sonra 1980'lerde geliştirilen fosfor giderim işleminin (EBPR) keşfedilmesiyle neticelenmiştir (Anderson, 2009).

Artan atık su miktarı, modernize toplumda kentleşmiş bölgelerde alanlarda yer eksikliği, biyolojik atık su arıtımında alternatif yöntemlerin geliştirilmesini hızlandırmıştır. 80'li yıllarda biyofilm sistemleri konusundaki araştırmaların çoğalması hem hareketli hem de sabit yataklı biyofilm reaktörler gibi çeşitli tasarımlar da dahil olmak üzere esnek ve yenilikçi süreçlerin geliştirilmesine yol açmıştır (Poyraz, 2018).

Gelişmiş analitik araçlar sayesinde son yirmi yılda yeni bir tür mikrokirleticiler keşfedilmiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri ve bu sistemlerin çeşitli versiyonları mikrokirleticilerin giderilmesi için hala yetersizdir. Mikrokirletici arıtımı için biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemler geliştirilip değerlendirilmektedir (Anderson, 2009).

Dünyanın çeşitli bölgelerinde atık su arıtma yöntemleri ve tesisleri bir yandan geliştirilmeye çalışılırken diğer yandan daha kompleks atık sular ortaya çıkması ve alan yetersizliği sorunlarıyla karşılaşmıştır. Su kökenli salgın hastalıklar, mikrokirleticiler ve ötrifikasyon zayıf ekonomi ve gelişmemiş altyapı ile birlikte bu toplumsal sorunu çözmek için engel oluşturmaktadır. Bu nedenle uygun maliyetli, az bakım gerektiren ve verimli sistemler için birlikte çalışmalar sürdürülmelidir (Anderson, 2009; Poyraz, 2018).

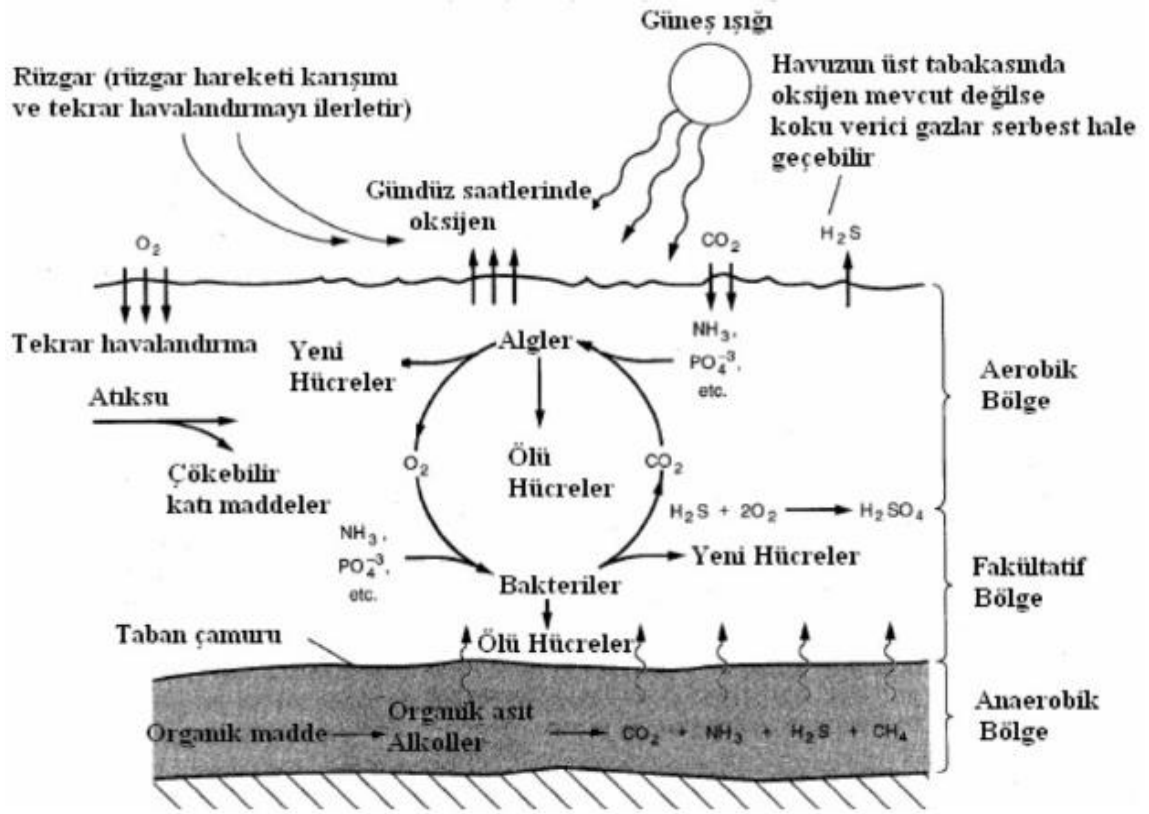
2.8.4. Atık Su Arıtma Yöntemleri

Atık su arıtma yöntemleri genel olarak üçe ayrılır:

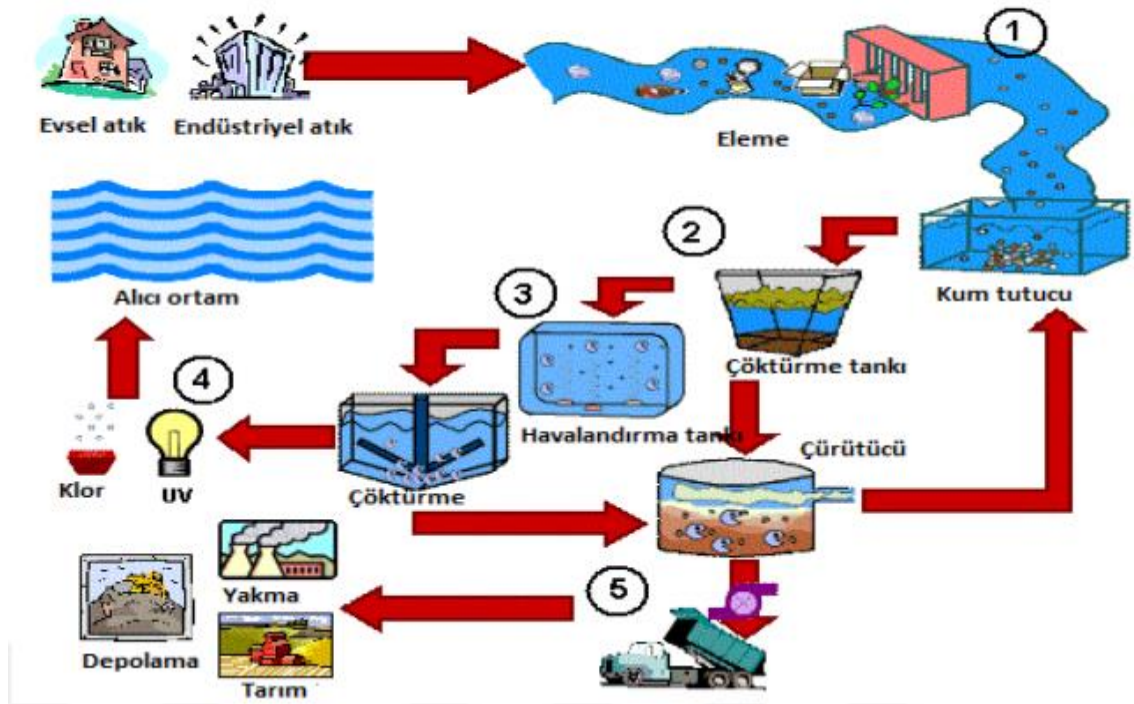
- Biyolojik arıtma yöntemleri,

- Kimyasal arıtma yöntemleri,
- Fiziksel arıtma yöntemleri.

Farklı özelliklere sahip atık sular için farklı arıtma yöntemleri uygulanabilir. Endüstriyel atık suların arıtımı için kimyasal yöntemler tercih edilirken evsel atık sular için biyolojik ve fiziksel arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu üç arıtım yönteminin de birlikte kullanıldığı arıtma sistemleri vardır. Şekil 2.20’de fakültatif havuzlarda gerçekleşen reaksiyonlar ve Şekil 2.21’de atık su arıtım basamakları görülmektedir.



Şekil 2-20 Fakültatif havuzlarda gerçekleşen reaksiyonlar



Şekil 2-21 Atık su arıtım basamakları

2.8.4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma işlemleri aerobik ve anaerobik arıtma yöntemleri olmak üzere ikiye ayrılır. Aerobik arıtma, havanın olduğu yerlerde uygulanan bir atık su arıtma yöntemidir. Aerobik arıtma yöntemleri; Biyofilm, Lagünler, Stabilizasyon Havuzları, Havalandırmalı Havuzları ve Aktif Çamurlardan oluşmaktadır. Anaerobik arıtma yöntemi ise havasız ortamlarda gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtma yöntemleri Akışkan Yataklı, Anaerobik Filtreler ve Sürekli Karışimli Reaktör sistemlerden oluşmaktadır. Aerobik biyolojik arıtmada en yaygın kullanılan aktif çamur işlemleridir. Aktif Çamur işlemleri; Ön Çöktürme Havuzları, Havalandırma Havuzları, Son Çöktürme Havuzları ve Dezenfeksiyon bölümlerinden oluşmaktadır. Dezenfeksiyon işlemi; atıksu arıtma tesislerinden çıkış yapan suyun alıcı ortama gönderilmeden hemen önce içerisindeki virüs ve bakterilerin yok edilmesi olayıdır.

2.8.4.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtma tesislerinde; suyun içinde çözülmüş halde veya askıda kalan katı maddelerin çökmesini ve böylece atıksulardan yok edilmesini sağlamak için

maddelerin, uygun pH aralığında atıksuya kimyasallar eklenmektedir. Kimyasal arıtma yöntemlerinde katı maddelerinin çökmesini gerçekleştiren kimyasallara koagülant madde denir. Kimyasal arıtma yöntemlerindeki uygulamalar; atıksuyun uygun pH aralığına getirildiği nötralizasyon ünitesi, atıksuda çökmeyi gerçekleştirecek kimyasalların (koagülant) eklendiği koagülasyon ünitesidir. Koagülant eklenmiş atıksuyun uygun hızda karıştırılarak flokların oluşmasını ve çökmeyi gerçekleştiren flokülasyon ünitesidir.

2.8.4.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri atıksulardaki kendiliğinden çökebilir katı maddeler ve yüzer maddelerin sudan uzaklaştırılması için uygulanan proseslerdir. Bu yöntemde kullanılan ekipmanlar; elek ve ızgaralar, kum ve yağ tutuculardır. Fiziksel arıtma tesisleri genellikle biyolojik ve kimyasal arıtma tesislerinin başında kurulur. Böylece atıksudaki kirlenmelerin bir bölümünün yok edilmesi gerçekleşmektedir. Biyolojik veya kimyasal arıtma tesislerinin başında kullanılan fiziksel arıtma tesisleri, ana arıtma sistemine ulaşacak olan kirliliği azaltarak, ana arıtmada bulunan vana, boru vb. ekipmanların zarar görmesini engellemekte ayrıca ana arıtma tesisinin işletme maliyetini düşürmektedir.

2.8.5. Atık Su Arıtımında İş Gören Organizmalar

Atık su arıtımının iki temel amacı bulunur: İlki suyun içerisindeki organik atıkları, alıcı sularda önemli olmayan, çözülmüş oksijen talep etmeyen bir düzeye getirme, bir diğeri ise besin maddelerini (fosfor ve azot), alıcı sularda bulunan fotosentetik organizmalarının büyümelerini sınırlandıran seviyeye kadar düşürmektir. Arıtma tesisi uzmanları belirtilen bu amaçları gerçekleştirebilmek için atık su arıtımı içinde bulunan biyolojik prosesleri, organizmaları iyi bilmeli ve her süreçte yeterli, uygun ve aktif bakterilerin varlığını kontrol altına almalıdır. Atıksuda bulunan bakteriler monokültür değildir. Bunun yerine, çeşitli görevlere sahip olan, optimum aktivite ve büyümeleri için çeşitli optimum koşullara sahip olan farklı organizmalar bulunmaktadır. Geniş çeşitliliğe sahip olan bakterilere atık sularda iki biyolojik arıtma ünitesinde (anaerobik çürütücü ve aktif çamur prosesi) rastlanılmaktadır (Poyraz, 2018).

Genel olarak belediye atık su arıtma tesislerinde aerobik biyolojik arıtma ünitesinden olan aktif çamur prosesleri kullanılmaktadır. Bu tesislerdeki organizmalar prokaryot

(bakteri) ve ökaryotlardan (protozoa ve metazoa) oluşmaktadır. Yine belediye atık su arıtma tesislerinde genellikle anaerobik biyolojik arıtma ünitesinden olan anaerobik çürütücü prosesleri de kullanılmaktadır. Ayrıca üniteye yer alan organizmalar yalnızca prokaryotlardan oluşur (Poyraz, 2018).

2.8.6. Türkiye’deki Atık Su Arıtma Tesislerinin Durumu

Türkiye’deki atık su arıtma tesislerinin durumu değerlendirildiğinde; klasik aktif çamur sistemleri yaklaşık 15 yıl önce daha yaygın iken, 2005’ten sonra biyolojik fosfor ve azot giderimi yapan atık su arıtma tesislerinin sayısı çoğalmıştır.

Atık su arıtma tesislerinin sayıları incelendiğinde, 2014 yılının sonunda Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü’nün yaptığı çalışmalar neticesinde bu tesislerin sayısının 597’ye ulaştığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak değerlendirildiğinde; 13 tane fiziksel arıtma, 40 tane paket arıtma, 40 tane derin deniz deşarjı, 77 tane ileri arıtma, 124 tane doğal arıtma ve 303 tanesi ise ikincil arıtma tesislerinden oluşmaktadır. Genellikle bu tesislerde yaygın olarak kullanılan atık su arıtma işlemleri ön arıtma, mekanik (birincil) arıtma, biyolojik (ikincil) arıtma ve ileri arıtmadır (Poyraz, 2018).

Ülkemizde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Stratejik Planı incelendiğinde 2023 yılı hedef alınarak atık su arıtma tesislerinin yapılması gereken yerleşim alanları belirlenmiş ve toplam 1418 adet yeni atık su arıtma tesisi inşa edilmesi ve 83 adet yenilenecek atık su arıtma tesisi hedeflenmiştir. Ayrıca, 10.10.2009 tarihli ve 27372 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metodları Tebliği”nin 4’üncü maddesinin üçüncü fıkrasında yer alan hüküm gereğince, debisi 10000 m³/gün ve üstünde olan atık su arıtma tesislerinin çıkışlarına eş zamanlı uzaktan atık su izleme istasyonlarının kurulması gerekmektedir.

2014 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü’nün verilerine göre 161 adet atık su arıtma tesisi bulunmaktadır. Bu tesisler; Afyonkarahisar, Batman, Bingöl, Bitlis, Bolu, Burdur, Çanakkale, Çorum, Denizli, Düzce, Elazığ, Erzincan, Eskişehir, Giresun, Isparta, Karabük, Karaman, Kilis, Kırıkkale, Kırklareli, Kütahya, Malatya, Nevşehir, Osmaniye, Siirt, Sivas, Şanlıurfa, Tekirdağ, Tokat, Uşak ve Yozgat illerinde bulunmaktadır (Poyraz, 2018).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve aletler:

- Sporopollenin (*Lycopodium Clavatum*) (Fluka)
- % 99 Etanol (Merck)
- Trietilamin (Fluka)
- Metanol (Merck)
- Etilendiamin
- NaOH (Sodyum Hidroksit) (Merck)
- Dietileter % 99 (Yıkama çözültisi) (Merck)
- KCl (potasyum klorür) (Sigma)
- HCl (Hidrojen klorür), % 37 (Merck)
- Deneylerde kullanılan 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (HNA)
- Krom atık çözültisi, Cr (Atık) Konya Organize Sanayisinde oto parçası imalat fabrikasından alınmıştır
- Saf su

3.1.2. Kullanılan Aletler

Analitik Terazî: Metler Toledo ME 203 marka hassas terazî ve 0,0000 hassasiyete sahiptir.

Su Banyosu: Polyscience marka su banyosu kullanıldı.

Saf Su Cihazı: Ultra Saf Su Cihazı (Millipore) kullanıldı.

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 marka FT-IR Spektrofotometresi.

Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS): Perkin Elmer 929 AA spektrofotometresi.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Taramalı Elektron Mikroskobu (JSM-5600).

pH metre: Hazırlanan metal iyonu çözeltileri Metler Toledo Ion S220 marka pH metre cihazı ile ayarlanmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Deneylerde kullanılan Blue Fascination markalı manyetik ısıtıcılı karıştırıcı cihaz kullanıldı.

Karıştırıcı: Shaker (Karıştırıcı) (Heidolph Unimax 2010) ile işlemler yapıldı.

Vakumlu Etüv: Vakumlu Etüv (Nüve) kullanıldı.

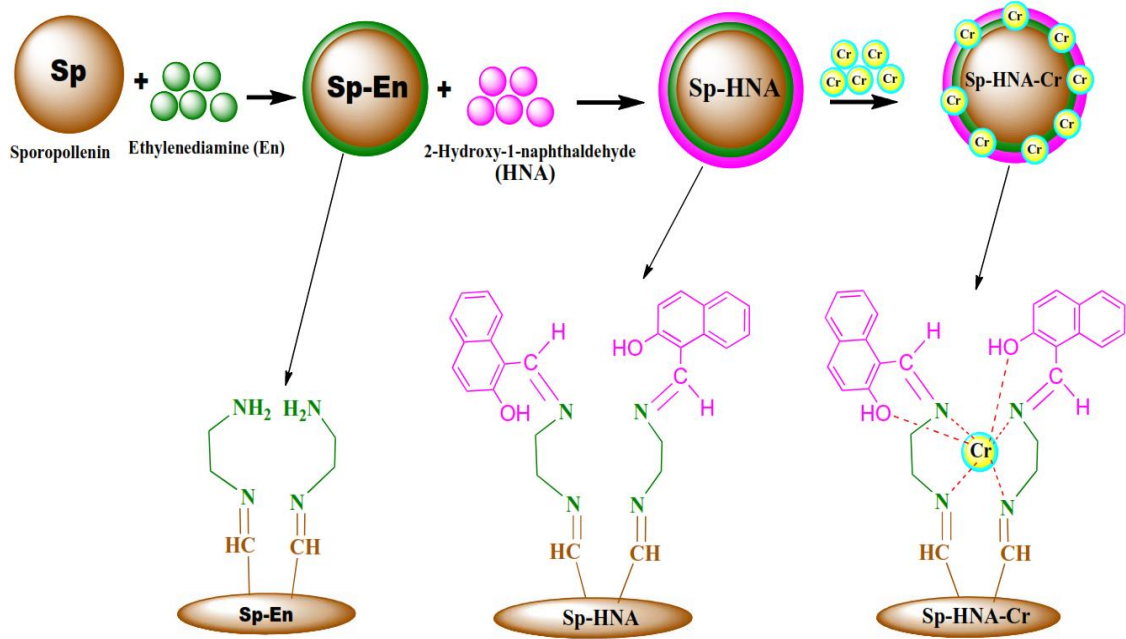
3.2. Metot

3.2.1. Adsorban Maddenin Hazırlanması

Absorban maddenin hazırlanma işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada sporopollenin yüzeyine Etilendiamin (En) modifikasyonu gerçekleştirildi. Bu modifikasyon işlemi için ilk olarak Lycopodium Clavatum sporopolleninden 10.0 g alınarak, içerisinde 100 mL susuz toluen bulunan 250 mL'lik dibi düz balona ilave edilerek bir süspansiyon elde edildi. Daha sonra bu süspansiyon içerisine 12 mL En ilave edilerek bu süspansiyon 72 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşturulan karışım süzme işleminden sonra sırasıyla metil alkol, etil alkol ile yıkandı. Son olarak elde edilen sporopollenin-Etilendiamin (Sp-En) bileşiği 24 saat 60 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu (Garg ve ark. 1999; Bilgiç 2013).

İkinci aşamada modifiye olmuş Sp-En bileşiğine 2-Hidroksi-1-Naftaldehit (HNA) bileşiğinin immobilizasyonu gerçekleştirilerek adsorban madde elde edildi. Bu immobilizasyon işlemi için 15.0 g Sp-En bileşiği ve 1.0 g HNA alınarak, içerisinde 100 mL susuz toluen bulunan 250 mL'lik dibi düz balona ilave edildi ve oluşan karışım 12

saat boyunca 65 °C’de geri soğutucuda karıştırıldı (Bilgiç 2013). Bir sonraki adımda oda sıcaklığına gelen karışıma süzme işlemi yapıldı ve elde edilen katı adsorban (Sp-En-HNA) sırasıyla metanol, etanol ve dietiler ile yıkandı. Daha sonra adsorban (Sp-En-HNA) 60 °C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmaya bırakıldı (Goswami ve ark. 2002). Reaksiyon mekanizması ve bağlanma Şekli 3.1’ de şematik olarak verilmiştir.



Şekil: 3-1 Sp-EN-HNA bileşiğinin oluşum mekanizması

3.2.2. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.2.1. Krom (VI) Çözeltisinin Hazırlanması

Krom (VI) metal stok çözeltileri hazırlamak için 0.1 M derişiminde potasyum klorür (KCl) çözeltisi içerisine 1.0×10^{-3} M’lık potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. 8.0, 12.0, 20.0, 40.0 mg/L Cr(VI) ve Cr(atık) çözeltileri 200 mg/L’lik metal çözeltileri seyreltme işlemi sonucu elde edilmiştir. Ayrıca çözeltilerin pH’ını ayarlamak için 0.1 M’lık hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılmıştır.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Yapılan çalışmada adsorban miktarını incelemek için metal iyonu miktarı üzerine değişen adsorban miktarları kullanılarak etkisi incelenmiştir. Deneylede adsorban miktarı farklı çözeltiler ile 10'ar mL 1.10^{-4} M derişiminde Cr(VI) ve Cr(atık) iyonu çözeltileri ile muamele edilmiştir. Çözelti derişimi, etkileşim süresi ve pH'ları sabit tutularak adsorpsiyon miktarı üzerinde çalışılmıştır. Çizelge 3.1'de adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisinin çalışıldığı parametreler gösterilmiştir.

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Saat)
Cr (VI) Cr (Atık)	1.10^{-4} Krom atık	2.0	0.01; 0.05; 0.015; 0.075 0.025;	24 Saat

Çizelge 3-1 Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

3.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Farklı temas sürelerinde sıcaklık, pH değeri ve çözelti derişimi parametreleri sabit tutularak, 0.01 g adsorbana karşı 10'ar mL 1.10^{-4} M derişiminde Cr(VI) ve Cr(atık) metal çözeltileri ilave edilerek etkisi gözlemlenmiştir. Çizelge 3.2'de temas süresinin adsorpsiyona olan etkisinin çalışıldığı parametreler gösterilmiştir.

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cr (VI) Cr (Atık)	1.10^{-4} Krom atık	2.0	0.01	30; 60; 90; 120; 150; 180

Çizelge 3-2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

3.3.3. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, değişen pH değerlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Çözeltide farklı pH değerleri kullanılarak; çözelti konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık ve temas süresi parametreleri sabit tutulmuştur. Metal çözeltilerinin pH'sını

ayarlamak için pH metre yardımıyla 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Çizelge 3.3'te pH'ın adsorpsiyona olan etkisinin çalışıldığı parametreler gösterilmiştir.

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cr (VI) Cr (Atık)	1.10 ⁻⁴ Krom atık	2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0; 7.0	0.01	120

Çizelge 3-3 pH'ın adsorpsiyona etkisi

3.3.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu değiştirmek koşuluyla etkileşim süresi, pH ve adsorban miktarı sabit tutularak adsorpsiyon denge çalışması yapılmıştır. Çizelge 3.4'te konsantrasyonun adsorpsiyona olan etkisinin çalışıldığı parametreler gösterilmiştir.

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (mg/L)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi (Dakika)
Cr (VI) Cr (Atık)	8; 12; 20; 40	2.0	0.01	120

Çizelge 3-4 Konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi

3.3.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisinin incelenmesi için deneylerde 10 ar mL, 1.10⁻⁴ M konsantrasyonda olan Cr(VI) ve Cr(atık) metal iyon çözeltilerine 0.01 g adsorban ilavesi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40, 50°C) çalışmalar sürdürülmüştür. Çizelge 3.5'te sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin çalışıldığı parametreler gösterilmiştir.

Metal İyonu	Ana çöz. Kon. (M)	Ana Çözelti pH sı	Adsorban Miktarı (g)	Sıcaklık (°C)
Cr (VI) Cr (Atık)	1.10 ⁻⁴ Krom atık	2.0	0.01	20; 30; 40; 50

Çizelge 3-5 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

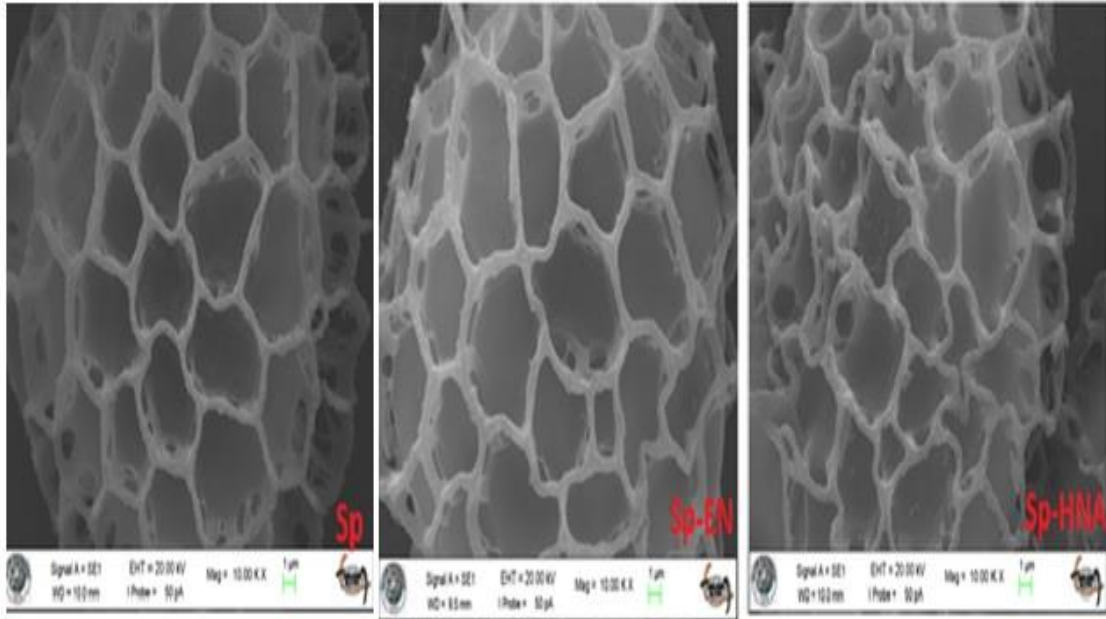
4. BULGULAR

4.1. Sporopollenin Yüzeyinin Karakterizasyonu

4.1.1. Sporopollenin Yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu

Taramalı Elektron Mikroskobu; elektron kullanılarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilmesini sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

Çalışmamızda modifiye olmuş sporopollenin yüzeyinin Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) fotoğraf görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler literatürler ile karşılaştırılmış ve sporopollenin yüzeyindeki değişimler açıklanmıştır. Şekil 4.1’de ham sporopollenin, Sp-En ve Sp-HNA adsorbanının SEM fotoğraf görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4-1 a) Ham sporopollenin, b) Sp-EN, c) Sp-HNA'nın SEM görüntüleri.

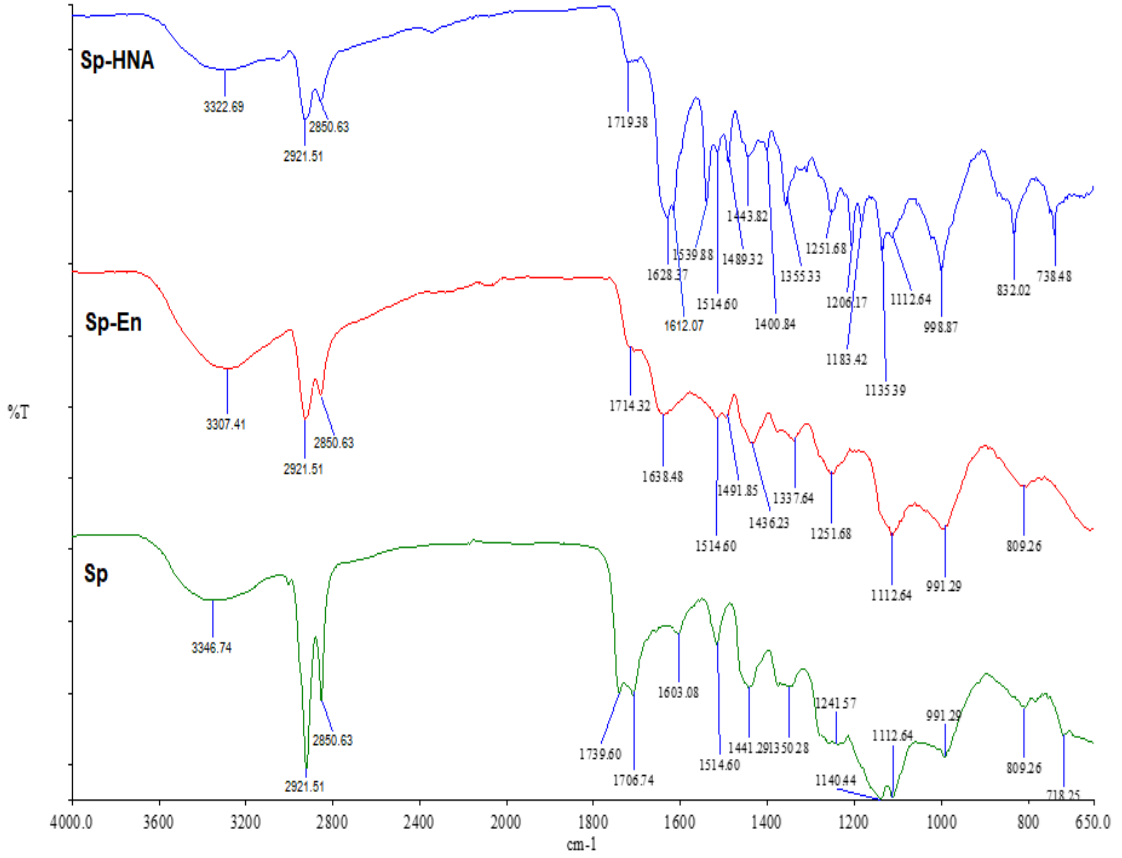
Sporopollenin yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM görüntüleri sonucunda Sp yapısı En ve HNA bileşikleriyle fonksiyonlandırıldıktan sonra sporopollenin yüzeyin görüntülerinde belirli değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.1a'da ham sporopollenin yapısı görülmektedir. Ham sporopollenin yapısında ki gözenekler oldukça düzgün ve geometrik yapılar belirgindir. Sporopollenin, En bileşiği ile modifiye

edildikten sonra gözenekli yapının değiştiği ve deforme olduğu gözlenmiştir (şekil 4.1b). Sporopollenin yapının bir miktar değişmesine rağmen yine de ana yapının korunduğu görölmektedir. Modifiye sporopollenine (Sp-En) HNA bileşiğinin kimyasal olarak bağlanması sonucu oluşan Sp-HNA adsorbanının gözenek yapısının daha çok bozulduğu görölmektedir (şekil 4.1c) Sonuç olarak sporopollenin yüzeydeki bu görünümlü değişimi bize yüzey üzerinde farklı bileşiklerin yerleştiğini yani yüzeyin fonksiyonlandırıldığını göstermektedir.

4.1.2. Sporopollenin Yüzeyinin FT- IR ile Karakterizasyon

FT-IR spektroskopisi (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi); bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekölün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Her dalga boyunun ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spekturumlar elde edilen sistemlerdir (Büyüksirt ve Kuleaşan, 2014).

Sp, Sp-En ve Sp-HNA ait FT-IR spektrumu şekil 4.2'de verilmiştir (Gremlich, 2001; Nakamota, 1997; Puviarasan, 2002; Rockley, 1980).



Şekil 4-2 Sp, Sp-En ve Sp-HNA bileşiklerine ait FT-IR Spektrumları

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi Sp, FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksi (OH) gruplarına ait titreşim gerilme frekansları 3346 cm^{-1} de gerilme gözlenmektedir. Alifatik gruplara ait titreşim gerilmeleri ise (-CH, -CH₂, -CH₃) $2850\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ arasında, 1739 cm^{-1} C=O bağının gerilme titreşimleri keskin bir pik şeklinde olduğu görülmektedir. $1603\text{-}1441\text{ cm}^{-1}$ de C=C ve C-O gruplarına ait titreşim gerilme frekansları 1241 cm^{-1} gerilme görülmektedir.

Sp’deki OH gerilme titreşim frekansı 3346 cm^{-1} iken Sp-En’deki OH gerilme titreşim frekansı 3307 cm^{-1} e kaydı olduğu görülmektedir. Ayrıca 1739 cm^{-1} pik Sp-En’de kaybolduğu ve Sp’deki 1706 cm^{-1} deki pikin Sp-En’de 1714 cm^{-1} e kaydı olduğu görülmektedir. 1638 cm^{-1} deki pikin C=N bağının titreşim gerilme piki görülmektedir.

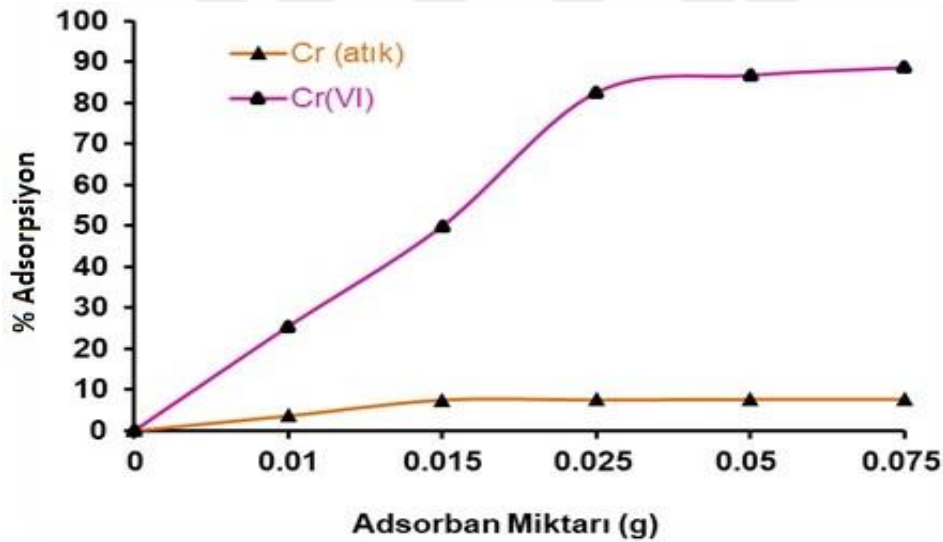
Sp-HNA’daki OH gerilme titreşim frekansı, Sp-En’deki OH gerilme titreşim frekansı kıyaslanacak olunursa; 3307 cm^{-1} den 3322 cm^{-1} kaydı olduğu görülmüştür.

Sonuçlar HNA bileşiğinin modifiye Sp’nin yüzeyine immobilize olduğunu doğrular.

4.2. Sp-HNA Adsorbani ile Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Adsorbani Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Yapılan bu çalışmada, Sp-HNA adsorbani miktarındaki artışın tutulan standart çözeltideki ve atık su çözeltisindeki krom(VI) iyonları miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 10 ar mL Cr(VI) ve Cr(atık) metal iyon çözeltilerinden ayrı ayrı alınarak farklı miktarlardaki Sp-HNA adsorbaniyle işlemler yapıldı. Daha sonra süzme işlemi gerçekleştirildi. Süzme işleminden sonra elde edilen çözeltideki krom miktarı AAS cihazında ölçüldü. Stok çözeltisi ve atık çözeltinin başlangıçtaki krom miktarları da ASS cihazında ölçüldü. Stok çözeltisi ve atık çözeltinin başlangıçtaki krom miktarından adsorbaniyle muamele edilip geri kalan krom çözeltisi miktarı arasındaki fark bize adsorbaniyle tutulan krom miktarını vermektedir. Adsorbaniye tutulan kromun adsorpsiyon yüzdesi Şekil 4.3’de şematik olarak gösterilmektedir.

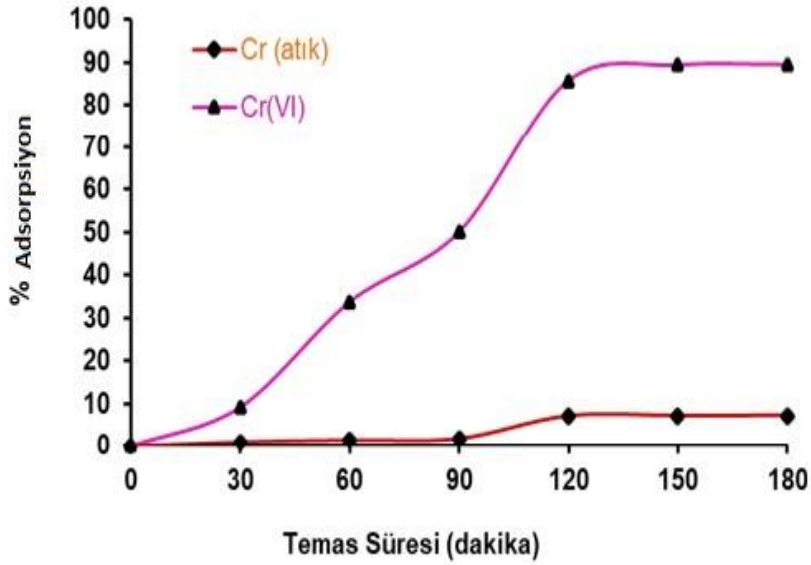


Şekil 4-3 Adsorbani miktarının Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyona olan etkisi

Şekil 4.3’deki gibi Sp-HNA adsorbani miktarı arttıkça adsorpsiyon da artmakta ve belli bir süre sonra sabit bir değer elde edilmektedir. Bu sabit değerden sonra Sp-HNA adsorbani miktarı ne kadar artırılrsa bile krom iyon adsorpsiyonunu etkilememektedir. 0,05 g adsorbani miktarı stok krom metal çözeltisi (1.10⁻⁴ M Cr(VI)) ve krom atık metal çözeltileri (Cr(atık)) için maksimum adsorpsiyonu sağlanmıştır. Sp-HNA adsorbani miktarı arttıkça toplam tutulan krom iyonlarının miktarının artmasını, krom iyonlarının birim zamanda etkileşebileceği en aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklanabilir.

4.2.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada, Cr(VI) ve Cr(atık) çözeltilerinden optimum Sp-HNA adsorbani yüzeyine tutulma sürelerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 10 ar mL Cr(VI) ve Cr(atık) iyon çözeltilerinden ayrı ayrı alınarak farklı temas sürelerinde Sp-HNA adsorbaniyle muamele edilmiştir. Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

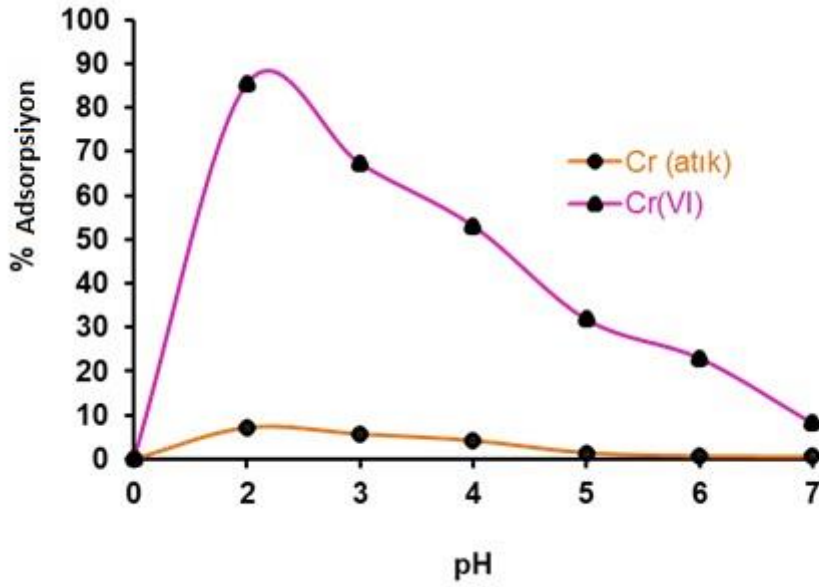


Şekil 4-4 Temas süresinin Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyona olan etkisi

Şekil 4.4'deki gibi Cr(VI) ve Cr(atık) metal çözeltilerinin Sp-HNA adsorbani ile etkileşim süresi arttıkça tutulan krom iyonlarının miktarı da artmakta ve sistem dengeye geldiğinde temas süresi her ne kadar artırılmak istenirse istensin tutulan krom iyon miktarının değişmediği gözlemlenmiştir. Sp-HNA adsorbani Cr(VI) ve Cr(atık) çözeltileri ile muamele edildikten 120 dakika sonra dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

4.2.3. pH'nın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada farklı pH'larda (pH 2-7 arasında) HNA bileşiği ile immobilize edilmiş modifiye sporopollenin stok Cr(VI) çözeltisi ve Cr(atık) çözeltideki iyonları adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Cr(VI) ve Cr(atık) iyon çözeltileri ile pH çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden pH'nın, Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 4.5'de verilmiştir.

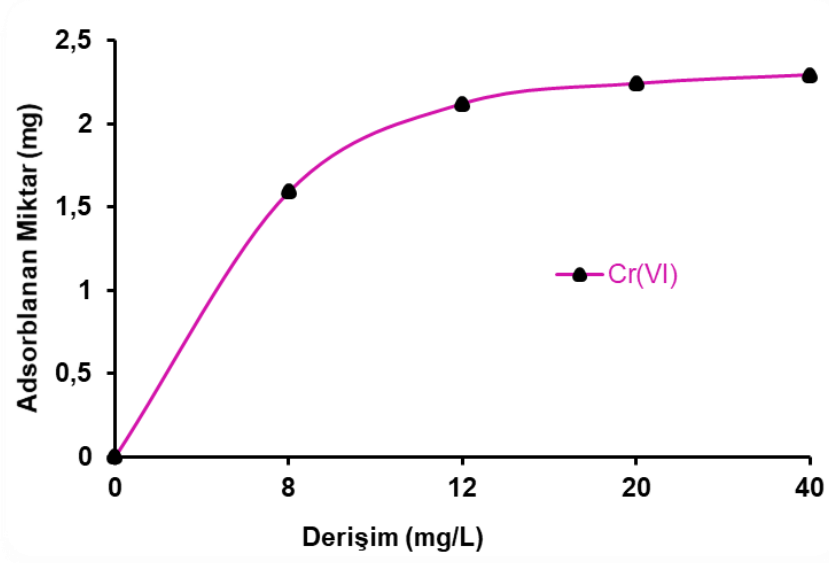


Şekil 4-5 pH'nin, Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi

Şekil 4.5'de görülmek üzere Sp-HNA adsorbanın krom metal tutma miktarı, ortamın pH'ından önemli derecede etkilenmektedir. Yüksek pH'larda Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının Sp-HNA adsorbanın krom iyonlarını adsorpsiyonu şemada da görüldüğü gibi oldukça düşüktür. pH artmasıyla Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. pH=2'de Cr(VI) ve Cr(atık) iyonu adsorpsiyonu maksimuma ulaşmıştır.

4.2.4. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

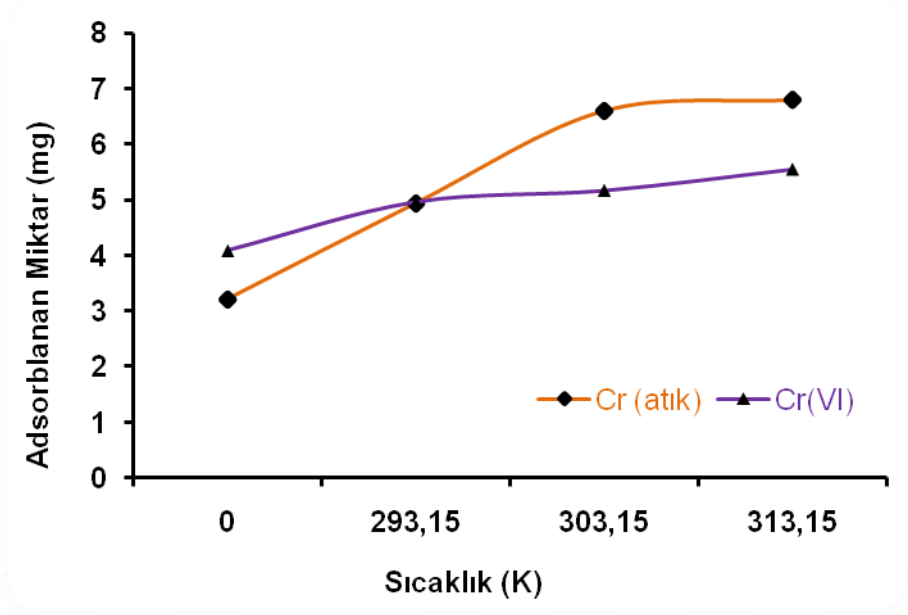
Konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.6'da Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi verilmiştir. Sp-HNA adsorbanından her seferinde sabit miktarda 0.01 g numune alınarak krom iyonu konsantrasyon artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının arttığı ve Sp-HNA adsorbanın krom iyonu tutma kapasitesinin dolmasıyla, adsorpsiyona etki etmediği gözlenmiştir. Yani belirli bir konsantrasyondan sonra Sp-HNA adsorbanı Cr(VI) iyonu tutma kapasitesi dolduğundan, krom konsantrasyonu ne kadar arttırılırsa arttırılsın adsorpsiyonu etkilemediği gözlemlenmiştir. Konsantrason 20 mg/L de dengeye ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4-6 Konsantrasyonun Cr(VI) iyonun adsorpsiyona olan etkisi

4.2.5. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Son adsorpsiyon çalışmamızda ise sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla veriler doğrultusunda çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi sabit Sp-HNA adsorban için Cr(VI) ve Cr(atık) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklık arttıkça artmaktadır. En fazla Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorplandığı sıcaklık 313,15 K olarak bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyon işleminin ısı alarak gerçekleştiği ifade edilebilir. Yani Sp-HNA adsorbanı için adsorpsiyonun bir endotermik reaksiyonla gerçekleşmiştir. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisini incelemek için oluşturulan verilerden adsorpsiyona ait termodinamik parametrelerin hesaplanması sağlanmıştır.

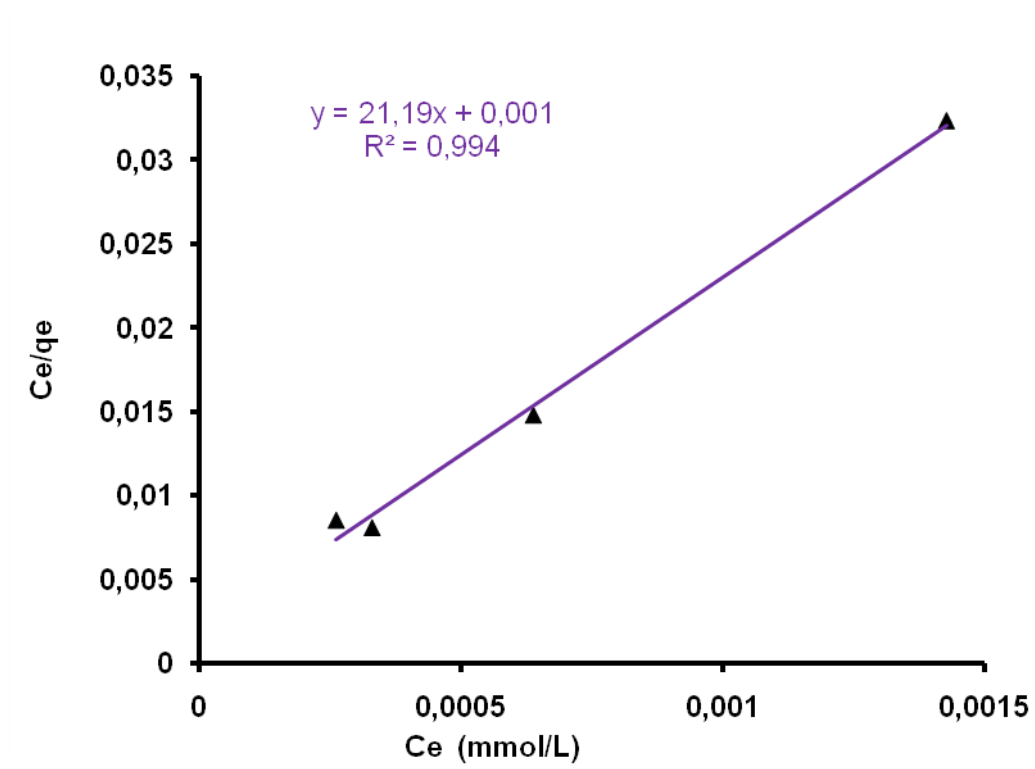


Şekil 4-7 Sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(atık) metallerinin adsorpsiyona olan etkisi

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi incelenmiştir. Bu izotermier yardımıyla adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerji (E) gibi değerler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar göz önünde bulundurularak adsorpsiyon mekanizması değerlendirilmiştir.

4.3.1. Cr (VI) için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4-8 Cr(VI) için Langmuir İzotermi

Langmuir İzotermi	
Q_0 (L/mol)	$(b(\text{mol}^2 \text{KJ}^2)^{-1})$
0.047	7080.07

Çizelge 4-1 Cr(VI) için Langmuir izoterm sabitleri

$$Ce/qe = Ce/Q_0 + 1/Q_0b$$

Ce = denge halinde bir miktar adsorban başına adsorplanan madde miktarı

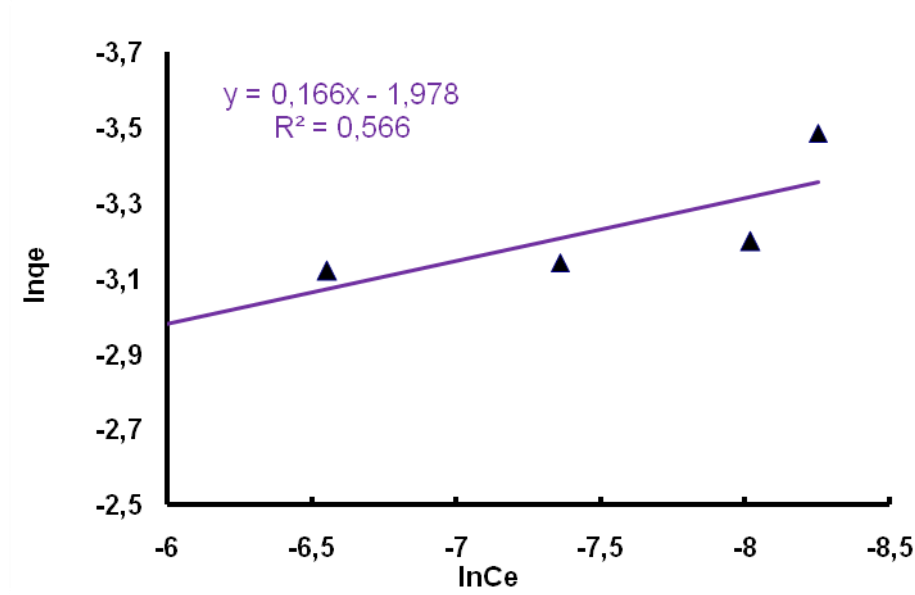
qe = denge halinde adsorpsiyona katılmayan çözelti içinde kalan bileşen konsantrasyonu

Q_0 = Langmuir en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sabiti/doygunluk sabiti

b = adsorpsiyon entalpisine bağlı sabittir (L/mmol)

Cr(VI) iyonları için Langmuir izoterminin doğrusal eğiminin 1'e yakın olması adsorpsiyonun Langmuir izoterminine uyduğunu ifade eder. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, Sp-HNA adsorbantı yüzeyine adsorplanan Cr(VI) iyonlarının Langmuir izoterminine uyduğu görülmektedir. Buradan elde edilen sonuç Cr(VI) iyonlarının Langmuir izoterminine uyması Sp-HNA adsorbantı yüzeyine tek tabakalı olarak adsorplandığını göstermektedir.

4.3.2. Cr (VI) için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4-9 Cr(VI) için Freundlich İzotermi

Freundlich İzotermi		
Metal	1/n	K _F
Cr(VI)	0.1669	0.131

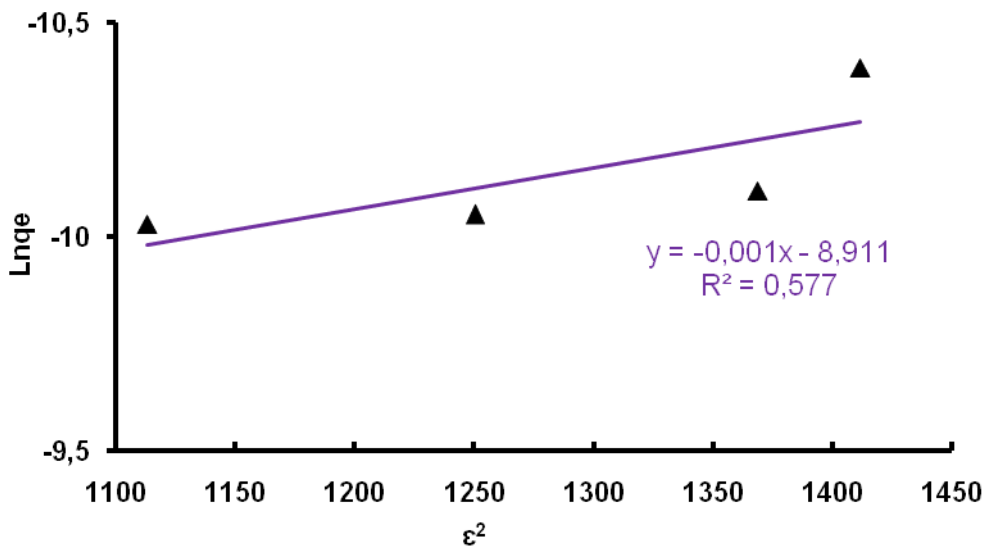
Çizelge 4-2 Cr(VI) için Freundlich izoterm sabitler

$\ln q_e$ $\ln C_e$ arasında bir grafik çizilirse, Şekil 4.9'da görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln k$, doğrunun eğiminden de n sabiti bulunabilir.

Freundlich adsorpsiyon izoterminine göre bir adsorpsiyonda çok tabakalı bir adsorpsiyonun ve adsorbantın yüzey üzerindeki adsorpsiyon alanları ise heterojen alanlardan oluşmaktadır. k adsorpsiyon kapasitesini, n ise adsorpsiyon yoğunluğunu

ifade etmektedir. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi Freundlich adsorbsiyon izoterminin eğrisi doğrusallığa yakındır. Yani Cr(VI) iyonları için Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir. Bununla birlikte eğrinin doğrusallıktan sapması ve korelasyon katsayısının Langmuir izoterminden düşük olması Cr(VI) iyonunun adsorbsiyonunun Freundlich izoterminden ziyade Langmuir izotermine uyumlu olduğu görülmektedir. Yani Cr(VI) iyonları Sp-HNA adsorbanına tek tabakalı olarak tutunduğu söylenebilir.

4.3.3. Cr (VI) için Dubinin –Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4-10 Cr (VI) için Dubinin –Radushkevich (D-R) izotermi

D-R İzotermi		
$k(\text{mol}^2\text{K}^{-1}\text{J}^{-1})$	$q_m(\text{mol/g})$	$E(\text{kJmol}^{-1})$
0.0024	0.126	22.36

Çizelge 4-3 Cr(VI) için Dubinin –Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyona ait mekanizma ile ilgili herhangi bir bilgi içermez. Ancak D-R izotermi adsorpsiyonun tipi hakkında önemli bilgiler verir (Singh ve ark., 2003; Kilislioğlu, 2003). D-R izotermi hakkında bilgiler teorik bölümde detaylı olarak verilmiştir. Adsorban olarak kullanılan Sp-HNA da meydana gelen adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek için Şekil 4.10’da D-R izotermi çizilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2$$

q = denge halinde bir miktar adsorban başına adsorplanan madde miktarı

q_m = adsorbanın maksimum kapasitesi

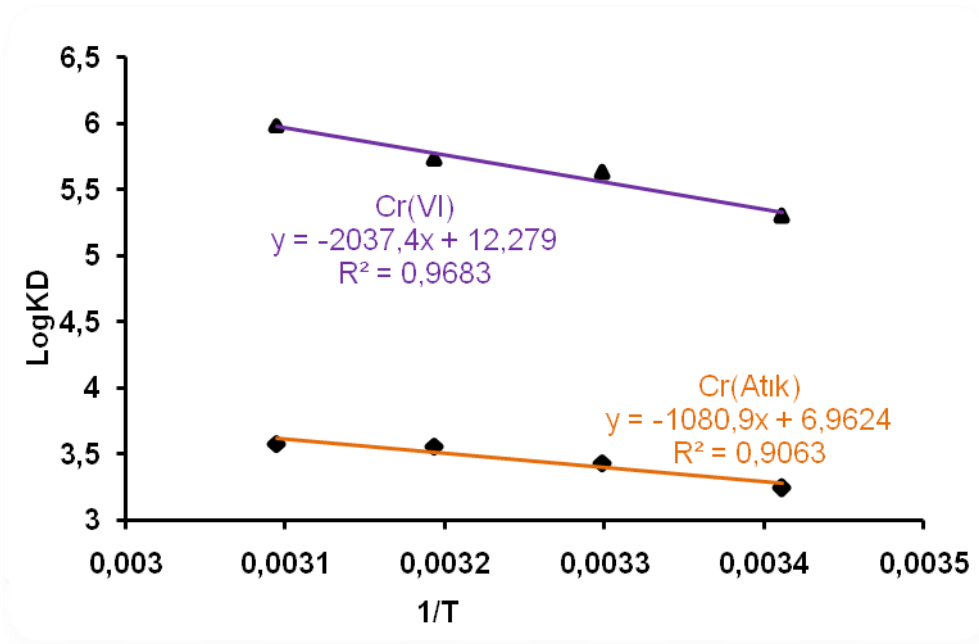
Grafikteki doğrunun y kesim noktasından k; doğrunun eğiminden m değerleri bulunmuştur. Elde edilen k değeri ile ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) bulunmaktadır.

$$E = (2k)^{1/2}$$

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi D-R izoterminden hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; Van Der Waals kuvvetlerinin 8 kJmol⁻¹'den daha düşük seviyelerinde etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E değerinin 8–16 kJmol⁻¹ aralığı iyon değişim mekanizmasına (Mahramanlıoğlu ve ark., 2002). 16 kJmol⁻¹'den büyük olan E değerinin ise kimyasal adsorpsiyon olayının etkili olduğunun göstergesidir. Çalışmalarda hesaplanan E değeri 22,36 kJmol⁻¹ dür. E değerinin 16 kJmol⁻¹'den büyük olması Cr(IV) iyonlarının Sp-HNA üzerine adsorpsiyonunun kimyasal yolla gerçekleştiğini göstermektedir.

4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Termodinamik parametreleri belirlemek için, Sp-HNA yüzeyine adsorplanan Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) adsorplanması ile edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Bu verilerle ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Değişen sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı logK_D değerlerinin 1/T 'ye karşı grafiğe çizilmiştir ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.11'deki grafiklerin eğimlerinden ΔH^0 , kesim noktalarından ΔS^0 değerleri bulunmuştur. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak her farklı sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri bulunmuştur ve bu değerler Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4-11 Cr(VI) ve Cr(atık)'a ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur. ΔG^0 değerleri ise negatiftir. ΔS^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonla entropinin arttığına işaret etmektedir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması ise Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulayan bir faktördür. Entalpi değişim (ΔH^0) değerlerinden elde edilen sonuç, adsorpsiyon ısısı değerinin kemisorpsiyon ısı değerleri arasında olduğunu gösterir (Sağ ve ark.,2000). D-R izoterminden ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerlerinden elde edilen sonuç adsorpsiyon mekanizmasının kemisorpsiyon yolla gerçekleştiğini gösterir.

Metal	ΔH^0 (kJmol ⁻¹)	ΔS^0 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	$-\Delta G^0$ (kJmol ⁻¹)			
			297	303	313	323
Cr(VI)	39.00	177.10	12.91	14.18	14.91	16.07
Cr(atık)	20.68	114.59	7.89	8.64	9.27	9.60

Çizelge 4-4 Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sporopollenin yüzeyi En bileşiği ile modifiye edildikten sonra bu yüzeye HNA bileşiği immobilize edilmiştir. Oluşan Sp-HNA adsorbanı sulu çözeltilerden ve atık çözeltilerden Cr(VI) iyonlarını gidermek için kullanılmıştır.

Elde ettiğimiz Sp-HNA adsorbanının SEM ve FT-IR ile karakterizasyonu yapıldı ve incelenmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinin birinci aşamasında Sp-HNA adsorbanının miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. 0,05 gram adsorban miktarı için maksimum adsorpsiyon sağlanmıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinin ikinci aşamasında Sp-HNA adsorbanı üzerine adsorplanacak olan Cr(VI) iyonlarının temas süresi incelenmiştir. Sp-HNA adsorbanı her iki çözelti için 120 dakika maksimum adsorplama kapasitesine ulaşmıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinin, üçüncü aşamasında Sp-HNA adsorbanının metal tutma miktarı, ortamın pH değişiminden önemli derecede etkilendiği, Cr(VI) iyonu için pH=2’de adsorpsiyonun maksimuma ulaştığı gözlenmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinin dördüncü aşamasında krom konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon 40 mgL^{-1} krom konsantrasyonunda gözlenmiştir.

Son olarak adsorpsiyon işlemlerinin beşinci aşamasında ise sıcaklığın Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sp-HNA adsorbanı için en yüksek adsorpsiyon sıcaklığı $313,15 \text{ }^{\circ}\text{K}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin ise endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği gözlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen verilere göre Cr(VI) iyonlarının Sp-HNA adsorbanına tek tabakalı olarak tutulduğu söylenebilir. Yani sonuçlar Langmuir izotermine uyum göstermektedir. Ayrıca D-R izotermine göre ise Cr(VI) iyonlarının Sp-HNA adsorbanına tutunma reaksiyonu kimyasal adsorpsiyonla gerçekleşmiştir.

Hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerinin; 8 kJmol^{-1} ’den daha düşük seviyelerinde Van Der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona, E

değerinin 8–16 kJmol⁻¹ aralığı iyon değişim mekanizmasına; E değerinin 16 kJ mol⁻¹'den büyük olması kemisorpsiyon olayının etkili olduğunun kanıtıdır. Buna dayanarak, Sp-HNA adsorbanının Cr(VI) ve Cr(atık) iyonlarını tutmasında kemisorpsiyonun etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir.

ΔH^0 ve ΔS^0 değerlerinin pozitif, ΔG^0 değerleri ise negatiftir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması, Cr(VI) ve Cr(atık) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleşen bir olay olduğunu doğrular niteliktedir. Kimyasal adsorpsiyon ısı 20,9-418,4 kJmol⁻¹ (5,0-100 kcalmol⁻¹) arası olarak tanımlansa da, çoğunlukla 80-120 kJmol⁻¹ arasında değişmektedir. ΔH^0 değerlerine bakıldığında (29,84-22,73) adsorpsiyon ısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. ΔS^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonla entropinin arttığının göstergesidir.

Sonuç olarak elde edilen Sp-HNA adsorbanı sanayi atık sularından krom giderimi için önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerde Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği. *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.*
- Akbaba, T. N., 2018. Elektrotermal Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi İle Farklı Gıda Numunelerinde Cd ve Se Tayinleri. *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Akhtar, M., Hasany, S. M., Bhangar, M. I. ve Iqbal, S., 2007. Low Cost Sorbents for the Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 66(10):1829–1838.
- Akkan, T., 2009. İskenderun Körfezi'ndeki Gr (-) Bakterilerin Antibiyotik ve Ağır Metal Dirençlilik Düzeyleri ve Plazmid Profillerinin Saptanması. *Yüksek Lisans Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*
- Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., ve Düzenl , S., 2000. Çevre Kirliliği, Çevre Biyolojisi. Palme Yay nc l k, Ankara. Sf:268.
- Aksoy, M. S., 2009. Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu İle Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.*
- Allara, D. L. ve Nuzzo, R. G., 1985. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 2. Quantitative Infrared Spectroscopic Determination of Equilibrium Structures of Solution-Adsorbed n-Alkanoic Acids on an Oxidized Aluminum Surface. *Langmuir*, 1, 52–66
- Amin, N. K., 2008. Removal of Direct Blue-106 Dye from Aqueous Solution Using New Activated Carbons Developed from Pomegranate Peel: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials.*
- Andersen, S. TH., Bertelsen, F., 1972. Scanning Electron Microscope Studies Of Pollen Of Cereals And Other Grasses. *Grana*, 12: 79-86.
- Andersson, S. 2009. Characterization Of Bacterial Biofilms For Wastewater Treatment. Doctoral Dissertation, Stockholm: Kungliga Tekniska Högskolan.
- Anonim, 2019. Krom Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları. google arama motoru, <https://www.makaleler.com/krom-nedir-ozellikleri-nelerdir-nerelerde-kullanilir-24,04,2019>.
- Anonim, 2019. Adsorpsiyon. Google Arama Motoru, KBM0308 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I, Bursa Teknik Üniversitesi MDBF Kimya Mühendisliği Bölümü-24,04,2019.

- Anonim, 2019. Atık Su Arıtma Yöntemleri. Google Arama Motoru, <http://www.yardimcikaynaklar.com/atik-sularin-aritimi-nasil-yapilir/> 16,07.2019.
- Anonim, 2019. Atık Su Nedir, Nasıl Arıtılır. Google Arama Motoru, <http://www.aagaritma.com/hizmetler/atiksu-nedir-nasil-aritilir> 16,07,2019.
- Anonim, 2019. Atık Suların Sağlık Açısından Önemi. Google Arama Motoru, http://www.gidamo.org.tr/resimler/ekler/c06cd3f383d22ac_ek.pdf 16,07,2019.
- Anonim, 2019. Taramalı Elektron Mikroskobu. Google Arama Motoru, <http://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/949-taramali-elektron-mikroskobu-nedir.html> 12,09,2019.
- Arora M., Kiran B., Rani S., Rani A., Kaur B. ve Mittal N., 2008. Heavy Metal Accumulation In Vegetables Irrigated With Water From Different Sources. *Food Chemistry*, 111, 811-815.
- Arslan, S., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon İle Pestisit Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Atıcı, S., 2013. Bazı Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metalleri İle Kompleks Oluşumlarının Çözelti Ortamında FT-IR İle İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.*
- Atkins, P., W., 2001. *Physical Chemistry, sixth edition, Oxford Univ. Pres, Tokyo*1998; I. Baskı, Editörler: Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., Bilim Yayıncılık.
- Ayar, A., 1991. Co(II) yüklü Sporopollenin Kullanarak Aminoasitlerin Ligand Değişirme Kromatografisi ile Ayrılması ve Bazı Parametrelerin Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Ayar, A., 1997. Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Bain, C.D., Troughton, E.B., Tao, Y.T., Ewall, J., Whitesides, G.M.ve Nuzzo, R.G., 1989. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *J. Am. Chem.Soc.*, 111, 321-335.
- Bayraktar, E., 2019. 1,8 Dihidroksiantresen-9,10-Dion Bileşiği İle Sporopollenin Yüzeyinin İmmobilizasyonu Ve Cr(III) İyonlarının Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.*
- Berkem, A. R., ve Baykut, S., 1984. Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Berkem, A.R., Baykut, S. 1986. "Fizikokimya", İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No:62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

- Bilgiç, A., 2013. Gözenekli Yapıların Modifikasyonu ve Metal Uzaklaştırmasında Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.*
- Bulut, Y., 2003. Çeşitli Bitkisel Atıklar Üzerinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiği ve Dengesinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.*
- Büyüksırt, T., Kuleşan, H; 2014. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Ftir) Spektroskopisi Ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. *Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çorum, Isparta.*
- Can, K., 2009. Katı Yüzeyle Farklı Yapıda Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (SAMS) Oluşturulması ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Chehregani A. ve Malayeri B.E., 2007. Removal Of Heavy Metals By Native Accumulator Plants. *International Journal Of Agriculture And Biology*, 9, 462-465.
- Çay, S., 2014. Ağır Metal İyonlarıyla Kirletilmiş Toprakların Karadeniz Bölgesinde Yetişen Bazı Süs Bitkileri Kullanılarak Temizlenebilirliğinin Araştırılması. *Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.*
- Çimen, A., Bilgiç, A. Kursunlu, A.N. Gübbük, İ.H. Uçan, H.İ., 2014. Adsorptive removal of Co(II), Ni(II), and Cu(II) ions from aqueous media using chemically modified sporopollenin of *Lycopodium clavatum* as novel biosorbent”, *Desalin Water Treat.*
- Çimen, Ö.2014. Pirina Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ağır Metallerin Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.*
- Daş, A., 2017. Serin ve Tirozinden Türeyen Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Dedetaş, N., 2016. Sporopollenin Ekzin Kapsül İle Balık Yağı Enkapsülasyonuna Ultrases Teknolojisinin Etkisinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.*
- Demirbaş, Ö., Alkan, M. and Doğan, M. 2002. *Adsorption*, 8, 341-349
- Demirekin N, H., 2001. Isparta İlinde Çevre Sorunlarına Duyarlılık Analizi. *Doctoral Dissertation, Sosyal Bilimler.*
- Dinç, O., 2012. Gaziantep Sanayi Atık Sularında Arıtma Öncesi ve Sonrası Ağır Metal Düzeyleri. *Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Van.*

- Duman, H., 2007. 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi. *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Erkut, H. ve Tüzün, S. 1984. Kolloid Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları
- Flynn, N. T., Tran, T. N. T., Cima, M. J., ve Langer, R., 2003. Long-Term Stability of Self-Assembled Monolayers in Biological Media. *Langmuir*, 19, 10909–10915.
- Garg, B. S., Sharma, R. K., Bhojak, N. ve Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*, 61:94-114.
- Gawalt, E. S., Lu, G., Bernasek, S. L., and Schwartz, J., 1999. Enhanced Bonding of Alkanephosphonic Acids to Oxidized Titanium Using Surface-Bound Alkoxyzirconium Complex Interfaces. *Langmuir*, 15, 8929–8933.
- Ghoul, H., Backuet, M., Morcellet, M., 2003, Uptake Of Heavy Metals From Synthetic Aqueous Solutions Using Modified PEI-Silica Gels. *Waters Research*, 37, 729-734.
- Gooding, J.J. ve Hibbert, D.B., 1997, The Application Of Self- Assembled Alkanethiol Monolayers To Enzyme Biosensors.
- Gök ve Ç. Mesutoğlu., 2017. Ağır Metallerin Giderimi İçin Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 507-516.
- Gremlich H. U. ve Yan B., Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials. *Marcel Dekker, New York, (2001).*
- Gurten, A., Ucan, M., Abdullah, M. ve Ayar, A., 2005. Effect of the Temperature and Mobile Phase Composition on the Retention Behavior of Nitroanilines on Ligand-exchange Stationary Phase. *Journal of Hazardous Materials.*, 152(2–3), 1532–1537.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1994. “Su Kirliliği”, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:12, Ankara.
- Güney, G., 2010. Removal Of Heavy Metal Ions By Adsorption Method. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.*
- Gündüz, 1999. Kantitatif Analiz Ders Kitabı. Gazi Kitabevi. Ankara
- Güngör, O., 2009. Ağır Metallerle Kirlenmiş Çevrelerden İzole Edilen Askomisetik Mayaların Bakır ve Nikel Ağır Metallerine Karşı Dirençlerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.*
- Henze, M., & Comeau, Y. 2008. Wastewater Characterization. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design. London:IWA Publishing, 33-52

- Ho, Y. S., Porter, J. F. ve McKay, G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1–33.
- Kamışlı, S., 2014. Atık su Arıtma Tesislerinden İzole Edilen Gram-Negatif Bakterilerin Ağır Metal ve Antibiyotik Dirençliliklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Kara, Y., 2005. Bioaccumulation Of Cu, Zn And Ni From The Wastewater By Treated Nasturtium Officinale. *International Journal Of Environmental Science And Technology*, 2, 63-67.
- Karademir, B., 2018. Sporopolen Yüzeyine 1,8-Bis (3-Kloropropoksi) Antrasen -9,10-Dion Bileşiğinin İmmobilizasyonu Ve Sanayi Atık Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman.
- Kasahara, I., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Taguchi, S. and Goto, K., *Bunseki Kagaku.*, 1993. 42, p. 107.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri I-II, TÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (Seminer çalışması 24s)
- Kasap, A. G., 2018. Ayvacık, Suat Uğurlu Baraj gölü'nün su Kirliliği Açısından Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- Kaymaz, Ş., 2014. Silika jel Yüzeyinin Kimyasal Modifikasyonu ve Metal İyonları ile Adsorpsiyon Çalışmaları. *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karaman.
- Kilisliloğlu, A. ve Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin. *Applied Radiation and Isotopes*. 50,155.
- Kim, D. J., Kim, T. K., Choi, E. J., Park, W. C., Kim, T. H., Ahn, D. H., Yuan, Z., Blackall, L. and Keller, J. 2004. Fluorescence In Situ Hybridization Analysis Of Nitrifiers In Piggery Wastewater Treatment Reactors. *Water Science and Technology*, 49(5-6), 333- 340.
- Koç, Z. E., 2006. Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Köhler, E., Lange E., 1979. A Contribution To Distinguishing Cereal From Wild Grass Pollen Grains By LM And SEM. *Grana*, 18:133-140
- Kursunlu, A. N., Guler, E., Sevgi, F. ve Ozkalp, B., 2013, Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromo-salicylaldehyde, *Journal of Molecular Structure*, 1048, 476-481.

- Kurşunlu, A. N., 2008, Bazı Klorlu Schiff Bazlarının Sentezi ve İmmobilizasyon Uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Kutluca, M., 2007. Hümik Asitlerin Metal Tutma ve Ligand Değişirme Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Mahramanhoğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth. *J. Fluorine Chem.*, 115,41.
- Mark, H. F., 1980. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- Memon, G. Z., Bhangar, M. I. ve Akhtar, M., 2007. The Removal Efficiency of Chestnut Shells for Selected Pesticides from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1):33-40.
- Nakamoto K., 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Özaslan, A., 2009. Adana İçme Suyunda Fekal Koliform Düzeyinin Belirlenmesi ve Antibiyotik Dirençlilik Frekansı. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*
- Özdemir, Y., 2005. Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.*
- Ordak, İ., 2009. Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi. *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Orhon, D., Sözen, S., Üstün, B., Görgün, E., Gül, Ö. 2002. Vizyon 2023: Bilim ve Teknoloji Stratejileri Teknoloji Öngörü Projesi Çevre ve Sürdürülebilir Kalkınma Paneli, Su Yönetimi ve Sürdürülebilir Kalkınma Ön Raporu, İstanbul
- Pehlivan, E., 1991. Lycopodium Clavatum'dan Elde Edilen Ligand Değişirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Pehlivan, S., 1994. Scanning Electron Microscope Studies Of The Pollen Grains Of Some Turkish Endemic Centaurea, *J. Fac. Pharm.Gazi.* 11(2), 205-211.
- Pfeifer., 1932. Trecyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe, *Ann. Chem.* (492): 81.
- Poyraz, N., 2018. Atık Su Arıtma Sistemlerinde Mikrobiyal Kommünite Analizi ve Biyodegradasyon Potansiyellerinin Testi. *Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.*
- Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S. ve Turk. J. Chem., 26, (2002), 323.

- Pyell, U., Stork, G., Fresenius, J., 1992. *Anal. Chem.* 342, 342.
- Rockley M. G., Davis D. M., Richardson H. H. ve Science, 210, 21, (1980), 918.
- Sabiha-Javied M.T., Tufai M., Irfan N., 2009. Heavy Metal Pollution From Phosphate Rock Used For The Production Of Fertilizer İn Pakistan. *Microchemical Journal*, 91, 94-99.
- Sağ, Y., Kutsal, T., 2000. Determination of the Biosorption heats of Heavy Metal Ions on Zoogloea Remigera and Rhizopus Arrhizus. *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145.
- Schiff, H. 1869. Untersuchungen Über Salicinderivate, *Ann. Chem.* 150-197.
- Singh, M. S. ve Singh P. K., 2003. Hexacoordinate Organosilicon (IV) Compounds with a Tetradentate Azomethine Ligand. Sythesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33, 2, 271–280.
- Studzinskii, O. P., Polyakov, Y. N. ve Ponomareva, R. P., 1984, Use of Polyazomethines for the Photostabilization of Cellulose Triacetate, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya*, 27 (5), 587-589.
- Uçan, M., 2002. Co (II) Komplekslerinin Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Adsorpsiyon Parametrelerinin Belirlenmesi. *Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.
- Ulman, A., 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films. Boston, MA. *Academic Press*.
- Ulman, A., 1996. Wetting studies of molecularly engineered surfaces., *Thin Solid Films*. (1-2)273 48-53.
- Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Von Sperling, M. 2007. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal (Vol. 1). London: IWA publishing.
- Yavuz, E., 2018. Kızılcahamam Yüzeysel Su Kaynaklarının Ağır Metal Kirliliği Yönünden İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aksaray.
- Yaşar, Y., 2008. Polimerik Şelatlaştırıcıların Sorpsiyon Yöntemiyle Eser Ağır Metallerin Tayininde Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Yıldız, S., Namal, O. Ö., & Çekim, M. 2013. Atık Su Arıtma Teknolojilerindeki Tarihsel Gelişimler. *SÜ Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*.

- Tanyolaç, J., 1993. Limnoloji ve Araştırmalar 3. Baskı, İstanbul Üniversitesi Tıp Fak. Yayını . s. 43.
- Templeton, M. R., & Butler, D. 2011. Introduction To Wastewater Treatment. Bookboon.
- Tofan, S., 2008. Konya Bölgesindeki İçme Sularında Metal Tayini. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Tutar, H., 2009. Candida Rugosa Lâpaz Enzîmîni Sporopollenîni Üzerîne Adsorbsîyonu Ve Karakterîzasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Woehlecke, H., Lerche, D. ve Ehwald, R., 2002. Sporopollenin Microcapsules Application for Chromatography and Encapsulation, Proceedings of the X. International BRG Workshop on Bioencapsulation .Cell Physiology and Interactions of Biomaterials and Matrices, 183-186, 26-28 April, Prague, Czech Republic Poster,19, 183-186.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Melike BAYRAK

Doğum Tarihi ve Yeri : 13.01.1993 / KARAMAN

E-posta : melike.abayrak@outlook.com

Eğitim:

Lise: Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Lisans: Aksaray Üniversitesi/Fen Bilgisi Öğretmenliği

Yüksek Lisans: Karamanoğlu Mehmetbey Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı

Yabancı Dili ve Düzeyi: İngilizce - Orta

