



**SPOROPOLLEN YÜZEYİNE 1,8-BİS (3-KLOROPROPOKSİ)ANTRASEN -9,10-
DİON BİLEŞİĞİNİN İMMOBİLİZASYONU VE SANAYİ
ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI**

Bülent KARADEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Kasım-2018

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPOROPOLLEN YÜZEYİNE 1,8-BİS (3-KLOROPROPOKSİ) ANTRASEN -9,10-DİON
BİLEŞİĞİNİN İMMOBİLİZASYONU VE SANAYİ ATIK SULARDAN AĞIR
METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Bülent KARADEMİR

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Tez Danıőmanı: Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

KARAMAN-2018

TEZ ONAYI

Bülent KARADEMİR'in hazırlamış olduğu“ Sporopolen Yüzeyine 1,8-Bis (3-kloropropoksi) antrasen -9,10-dion Bileşğinin İmmobilizasyonu ve Sanayi Atık Sulardan Ağır Metallerin Uzaklaştırılması” ile ilgili tez aşığıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliğı ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Dr.Öğretim Üyesi Hacer AZAK

Dr.Öğretim Üyesi H.Nevin GENÇ

Tez Savunma Tarihi: 22/11/2018

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Kamil ARI

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezin yazılmasında yazım kurallarına ve bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başka eserlerin içeriklerinden yararlanılması halinde bilimsel normlara uygun şekilde atıfta bulunulduğunu, tez konusunun içerdiği yenilik ve sonuçların başka kaynaklardan alınmadığını, kullanılmış olan verilerin üzerinde herhangi bir tahrifat yapılmadığını tezin bir parçasının ya da tamamının başka bir kurumda tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bülent KARADEMİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SPOROPOLEN YÜZEYİNE 1,8-BİS (3-KLOROPROPOKSİ) ANTRASEN -9,10-DİON BİLEŞİĞİNİN İMMOBİLİZASYONU VE SANAYİ ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Bülent KARADEMİR

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

Kasım, 2018, 49 Sayfa

Bu çalışmada kullanılan sporopolen'in yüzeyi etilendiamin bileşiği ile modifiye edildi. Bu yolla hazırlanan modifiye sporopolen'in uç fonksiyonel grubuna 1,8-bis(3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA) maddesinin uygun olan fonksiyonel uçları kovalent bağlarla bağlanmıştır. İmmobilizasyon reaksiyonu sonunda sentezlenen bileşik, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) yöntemleri ile karakterize edildi. Krom(VI) iyonları için Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri oluşturuldu. Elde edilen Sp-EN-CPA adsorbentinin krom(VI) iyonu adsorpsiyonu, langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel verilerden, Entalpi (ΔH^0) Serbest enerji (ΔG^0) ve Entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar metal iyonlarının sentezlenen adsorbant üzerindeki reaksiyonunun ısı alan reaksiyon olduğunu göstermektedir. Entropi (ΔS^0) değerinin pozitif ΔG^0 değerinin ise negatif olduğu görülmektedir. ΔG^0 değerinin negatif olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

Anahtar Kelimeler: Sporopolen, Adsorpsiyon, İmmobilizasyon, Adsorpsiyon İzotermi, Cr(VI) iyon uzaklaştırma.

ABSTRACT

Ms. Thesis

IMMOBILIZATION OF 1,8-BIS (3- CHLOROPROPOXY) ANTHRACENE 9,10-DIONE COMPOSITION OF SPOROPOLLENİN SURFACE AND FROM INDUSTRY WASTE WATER REMOVAL OF HEAVY METALS

Bülent KARADEMİR

Karamanoglu Mehmetbey University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

November, 2018, 49 Pages

In this research, initially the surface of sporopollenin was modified with ethylenediamine compound and a single layer was formed. The corresponding functional group of the 1,8-bis (3-chloropropoxy) anthracene-9,10-dion (CPA) compound was immobilized covalently to the extreme active group of the available modified sporopollenin. The compound synthesized at the end of the immobilization reaction were characterized by SEM (Scanning Electron Microscope) and FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) method. Obtained Sp-EN-CPA adsorbent has shown to exhibit adsorption behavior in accordance with langmuir isotherms for krom(VI) ion. Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms were removed and the average adsorption energy calculated to examine the mechanism of the adsorption. According to adsorption isotherms, Cr (VI) metal ions have been kept as chemical interactions to adsorption surface. Thermodynamic parameters for adsorbent were obtained and ΔH^0 , ΔG^0 and ΔS^0 values of adsorption were calculated. From the obtained conclusions, it was determined that the adsorption reactions of metal cation on the adsorbent were endothermic and the ΔS^0 values were found to be positive. The ΔG^0 value was found to be negative, indicating that the reaction was spontaneous.

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

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr. Ayse ÇİMEN yönetiminde hazırlanarak, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, her zaman destek olan saygıdeğer danışman hocam Doç.Dr. Aysel ÇİMEN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Yine çalışmalarım sırasında konu seçimi, işlemlerin yürütülmesi, her türlü laboratuvar çalışma imkânlarının verilmesi ve sonuçlandırılmasında katkılarını esirgemeyen ve tecrübesi ile bana rehberlik eden saygıdeğer Öğretim Görevlisi Ali BİLGİÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca her konuda birlikte çalıştığımız yüksek lisans öğrencisi Melike ARSLAN'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında gösterdikleri sabırdan dolayı aileme ve özellikle eşim Zehra KARADEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bülent KARADEMİR

KARAMAN-2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Ağır Metaller	2
2.2. Ağır Metal Kirlilik Sebepleri.....	2
2.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri	3
2.3.1. Krom İyonunun İnsan Sağlığına Zararlı Etkileri	4
2.3.2. Vücuda Alınan Krom Kaynakları	4
2.4. Krom ve Özellikleri.....	4
2.5. Kromun Sularda Bulunma Şekilleri	6
2.5.1. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar	7
2.6. SPOROPOLEN.....	7
2.6.1. Sporopolen'in Yapısı.....	7
2.6.2. Sporopolen'in Özellikleri	9
2.6.3. Sporopolen'in Eldesi	9
2.7. Modifikasyon.....	10
2.7.1. Fiziksel Modifikasyon.....	11
2.7.2. Kimyasal Modifikasyon	11
2.7.3. Sporopolen'in Yüzey Modifikasyonu	11
2.8. Adsorpsiyon.....	11
2.8.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	13
2.8.2. Kimyasal Adsorpsiyon	13
2.8.3. İyonik Adsorpsiyon	13
2.8.4. Çözülmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu.....	14
2.8.5. Adsorpsiyon Ternomodinamiği	14
2.8.6. Adasorpsiyon Uygulamaları	16
2.9. Adsorpsiyon İzotermeleri.....	16

2.9.1. Freundlich İzotermi.....	16
2.9.2. Langmuir İzotermi	17
2.9.3. D-R İzotermi.....	19
2.10. Kaynak Araştırması.....	20
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Sporopolen yüzeyine immobilizasyon işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler:	22
3.2. Metot	24
3.2.1. Sporopolen'in Adsorban Madde Olarak Hazırlanması	24
3.2.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Stok Çözeltilerinin ve Diğer Çözeltilerin Hazırlanması.....	26
3.2.3. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	27
3.2.4. Adsorpsiyon İşleminde Temas Süresinin Etkisi	27
3.2.5. pH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	28
3.2.6. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	28
3.2.7. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
4.1. Sporopolen'in Etkileşim Yüzeyinin Etilendiamin (EN) ile Modifikasyonu ve 1,8 bis (3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA) ile İmmobilizasyonu	30
4.1.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) İşlemi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	30
4.1.2. SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	31
4.2. Sentezlenen Sp-EN-CPA Bişeyine Ait Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	32
4.2.1. Değişen Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	32
4.2.2. Etkileşim Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Araştırılması	33
4.2.3. pH Değeri İle Adsorpsiyon İlişkisinin İncelenmesi	34
4.2.4. Çözelti Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	35
4.2.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	36
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	37
4.3.1. Krom(VI) Ağır Metal İyonları İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	37
4.3.2. Krom(VI) Metal İyonları için Freundlich İzotermi	38
4.3.3. Krom (VI) İçin D-R izotermi	39
4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri	40
5. SONUÇ.....	42
6. KAYNAKLAR	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Krom elementinin temel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 Krom elementinin fiziksel özellikleri	5
Çizelge 3.1 Kullanılan aletler	23
Çizelge 3.2 Adsorban miktarına ait parametreler	27
Çizelge 3.3 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	27
Çizelge 3.4 pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi.	28
Çizelge 3.5 Konsantrasyon-adsorpsiyon ilişkisi parametreleri.	28
Çizelge 3.6 Sıcaklık değerinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi parametreleri	29
Çizelge 4.1 Krom (VI) için izoterm parametreleri	40
Çizelge 4.2 Termodinamik parametreler.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Krom elementi	6
Şekil 2.2. Sporopolen'in yapısı	8
Şekil 2.3. Sporopolen'in görünümü	8
Şekil 2.4. Lycopodium Clavatum (20 µm)'un SEM fotoğrafı.....	10
Şekil 2.5. Adsorpsiyon-desorpsiyon	12
Şekil 2.6 Adsorpsiyon-adsorplanan madde.....	13
Şekil 2.7 Freundlich izotermi	17
Şekil 2.8. Langmuir izoterm grafiği.....	19
Şekil 2.9. D-R izotermi	20
Şekil 3.1 Sp-EN-CPA bileşiğinin oluşumu mekanizması.....	25
Şekil 3.2 Sp-EN-CPA-Cr iyonlarının kombinasyonunun olası reaksiyonu	26
Şekil 4.1 Sporopolen(Sp); Sp-EN ve Sp-EN-CPA bileşiğinin FT-IR spektrumu	30
Şekil 4.2 a) (Sp) b) (Sp-EN) c) (Sp-EN-CPA).....	31
Şekil 4.3 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.4 Temas süresinin Cr(VI) ve krom(atık) metallere adsorpsiyonu üzerine etkisi	34
Şekil 4.5 pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi	34
Şekil 4.6 Derişimin adsorpsiyon üzerine etkisi	36
Şekil 4.7 Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	36
Şekil 4.8. Krom (VI) iyonları için langmuir izotermi	38
Şekil 4.9 Freundlich izoterm grafiği.....	39
Şekil 4.10 D-R izotermi	39
Şekil 4.11 Krom(VI)'ya ait logKD – 1/T grafiği.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

HCl	Hidrojen Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
KCl	Potasyum Klorür
C	Konsantrasyon
q	1 g katının tuttuğu iyon miktarı
k	Freundlich sabiti
n	Freundlich sabiti
b	Langmuir sabiti
Q ₀	Doygunluk sabiti
q _m	Maksimum kapasite
M	Molarite
g	Gram
L	Litre
m	Adsorban miktarı
C _e	Metal iyonunun denge konsantrasyonu
C ₀	Başlangıç çözelti konsantrasyonu
C _s	Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu
R	Evrensel gaz sabiti
k	D-R izotermi sabiti
T	Sıcaklık (K)
ε	Polanyi potansiyeli
E	Ortalama adsorpsiyon enerji
ΔS°	Entropi
ΔH°	Entalpi
ΔG°	Serbest enerji
KD	Dağılma sabiti

Kısaltmalar Açıklama

CPA	1,8-bis (kloropropoksi)antresen-9,10-dion
EN	Etilendiamin
Sp	Sporopolen
Sp-EN	Modifiye edilmiş sporopolen
Sp-EN-CPA	Sporopolen-1,8-bis(kloropropoksi)antresen-9,10-dion
FT-IR	Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu



1. GİRİŞ

20.yüzyılın başından itibaren gelişen ve artan sanayileşme ve dünya nüfusu, yeryüzünün kirlenmesi olgusunu da beraberinde getirmektedir. Günümüzde tarımın modern teknoloji ile yapılması doğal kaynaklarımızı önemli ölçüde kirlenmektedir. Ayrıca tarım sektörünün dışında fabrika atıkları, toprağın ve suların ağır metallere kirlenmesine ve verimliliğin azalmasına neden olmaktadır. Ağır metal kirliliğinin en önemli sebebi endüstriyel faaliyetlerdir. İşletmelerin atıklarını uygun bir şekilde arıtmadan çevreye bırakmaları sonucu ağır metal kirliliği oluşmaktadır. Ayrıca gemilerin su ile temas eden kısmına sürülen zehirli boyalardan ayrılan ağır metallere dipteki tortulara ulaşması ve burada birikmesi ciddi tehlikeler arz etmektedir. Doğaya bilinçsizce bırakılan metaller doğal hayatı büyük bir sorunla yüz yüze getirmektedir. Bu şekilde bırakılan metaller ani ölümlere neden olabildiği gibi bünyesinde ağır metal biriktiren canlılardan besin yolu ile insanlara ve diğer canlılara geçebilmektedir. Bir diğer sebep ise tarımda kullanılan gübrelerdir. Toprakta ağır metal birikimi bitkilerde toksik etkiye sebep olmaktadır. Bunun dışında yağmur suyu ile serbest hale geçen ve yer altı sularına karışan ağır metaller bir dizi tehlikeye sebep olabilmektedir (Sakarya Edu. 2018). Elementler tablosundaki 118 elementin % 80 ni metaller oluşturur (Ayar, 1997; Bilgiç, 2013). Özetle, ağır metaller toprakta, suda ve atmosferde çok olumsuz sonuçlar doğuracak özelliktedirler. Doğal dengelerin korunması için bu kirliliğin önüne geçilmesi büyük önem arz etmektedir. Ağır metaller bioakümülatiftir, vücudumuzda çok fazla bir olumlu fonksiyonu yoktur ve fazlası toksik etkiye sebebiyet verir. Solunum, besin zinciri ve deri teması yoluyla canlıların vücuduna girerek organlar ve dokularda birikmeye başlar. Bu metallere vücuttan uzaklaştırılması çok zordur hatta doğal yollarla uzaklaştırılmaz ve zaman içinde istenmeyen toksik değerlere ulaşır. Araştırma konusu olan krom elementinin maruziyet sınır değeri kadar vücutta bulunması; kan şekeri seviyesinin sabitlenmesini sağlar. Yağ yakımında, protein ve kolesterol sentezinde görev alır. Kas oluşumunu destekler. Osteoporoz yani kemik erimesine karşı destekleyicidir ve yaşlanmayı geciktirir. Eksikliğinde ise, glikozun vücutta kullanımında aksaklıklar, buna paralel olarak anksiyete, sinir bozuklukları, halsizlik gibi belirtiler görülebilir. Krom seviyesinin düşük olması, ayrıca damar sertliği gibi sorunlara yol açabilmektedir. Günümüzde krom elementinin kullanım alanlarının inanılmaz boyutlara ulaşması diğer ağır metaller gibi krom elementinin de fazlasının ortamdaki alınması büyük önem arz

etmekte ve bununla ilgili çalışmalara her geçen gün yenileri eklenmektedir. Metal kirliliği için atık suyun analizi, insan ve çevre sağlığının sağlanmasında önemli bir adımdır ancak amaç, doğal su yollarına getirilen kirliliği en aza indirmektir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, yer kabuğundan vücudumuza kadar etrafımızı saran her şeyin az ya da çok bir parçası olan kimyasal elementlerdir. Sorun şu ki ağır metallerin vücuttaki miktarları artmaya ve birikmeye başladığında yavaş yavaş vücudu etkilemeye ve zehirlenmeye başlar. Benzer şekilde, bu metaller farklı formlarda karşımıza çıkabilir ve yüz yıllar boyunca çevrede kalabilir. Kadmiyum, demir, kurşun, krom, kobalt, nikel (Sakarya.edu, 2018), bakır, civa ve çinko içeren 60'dan fazla metal ağır metal olarak bilinir. Bunların yoğunluğu 5 g / cm^3 den daha büyüktür. Suyun yoğunluğu 1 g / cm^3 tür. Buna göre bu metaller sudan 5 kez daha ağırdır denilebilir. Bu elementler, yer yüzünde genellikle stabilize edici bileşikler olarak karbonatlar, oksitler, silikatlar ve sülfürler şeklinde veya silikatlar içinde hapsolmuş şekilde bulunur (Kahvecioğlu ve ark, 2018).

2.2. Ağır Metal Kirlilik Sebepleri

Ağır metallerin kullanım alanları geçtiğimiz yüzyıllarda bu kadar yüksek oranlarda değildi. Ancak insanların litosferde daha derinlere inip madencilik faaliyetlerine yoğunlaşmaları ve yaygın kullanım sahası oluşturmalarından bu yana tehlike arz eden düzeylere ulaşmıştır.

Antik çağlardan bu yana ağır metal bileşenleri işlenmeye başlandığı için metaller gezegenimizin doğal çevrimleri dışında hidrosfere, pedosfere ve atmosfere yayılmıştır. Yüzyıllarca insanlar ağır metallerin etkilerini bilmeden takı (süs eşyası), silah, su tesisatı gibi birçok farklı yerlerde kullanmışlardır. Sanayileşmenin gelişmesiyle endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği normalin çok üstünde değerlere ulaşmıştır. Ağır metal kirliliği kaynaklı ilk tanımlanan zehirlenme vakaları, Japonya'da tespit edilmiştir (Kahvecioğlu, 2013). Asit yağmurlarının ağır metal bileşenlerini çözmesi, sanayi atıklarının su kaynaklarına karışması yağmur sularının toprakta bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin nehirlere, göllere ve yeraltı sularına ulaşması gibi

sebepler ağır metal kirliliğine sebep olmaktadır. Sulara karışmış ağır metaller aşırı seyreltik çözeltiler oluşturur ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşikler halinde su tabanına çöker ve bu bölgede birikir (Kahvecioğlu, 2013).

Ağır metallerin çevreye yayılmasında insan faktörü ve davranışları oldukça etkilidir. Aşırı tüketim, denetimsiz üretim süreçleri ve maliyetlerden kaçınarak yapılmayan arıtma işlemleri, devamlı kullanımdan kaynaklanan kirlenmenin yanında olası kazalar sebebiyle de ağır metallerin çevreye yayılması ciddi boyutlara ulaşmaktadır.

Ağır metal kirliliğinin önlenmesi yolunda yeterli tedbirlerin alınmaması, sanayi atık sularının içme sularına karışması ihtimali ve ağır metallerin bulunduğu partiküllerin tozlaşması vesilesi ile canlılar üzerindeki olumsuz etkileri yeterince ağır olacaktır (Kahvecioğlu ve ark, 2018).

Endüstriyel üretim içerisinde çimento üretimi, termik santraller, ağır metal sanayi, çamur yakma işletmeleri ve cam üretimi ağır metallerin çevreye dağılmasında en etkili faaliyetlerdir.

2.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metal vücuttaki tüm hücreleri tehdit eder. Ağır metallerin solunum ve cilt yoluyla alınması sonrası, kronik olduğu kadar akut zehirlenmeler de söz konusudur. Henüz gelişme dönemindeki fetüs ve çocuğun, başta sinir sistemi olmak üzere tüm sistemler üzerinde zarar verici etkileri olacaktır (Sivrihisar, 2018). Ne yazık ki modern yaşamın her alanında ağır metallere maruz kalıyoruz. Bazı önlemlerle vücuttaki tüm hücreleri tehdit eden ağır metal birikimini azaltmak mümkün olsa da tamamen kaçınmak maalesef mümkün değil. Çünkü şehirlerde aldığımız her nefesle ciğerlerimiz ağır metaller çekiyor, yediğimiz midye, büyük balıklar, yemek pişirdiğimiz tava, tencere, hatta içtiğimiz su ile ağır metallere maruz kalıyoruz (Aktaş, 2018). Ağır metal zehirlenmesine sebep olan etkenleri: İçme suları, deniz ürünleri, çevre kirliliği, ekzos dumanı, amalgam diş dolguları, saç boya, aşılar, tarım ilaçları, boya sanayi, mutfak malzemeleri, tekstil ürünleri ve pestisitler olarak gösterebiliriz.

2.3.1. Krom İyonunun İnsan Sağlığına Zararlı Etkileri

Ağır metal iyonları içerisinde krom, biyolojik sistemlerde bilinen en toksik ve en mutajenik olanıdır (Hussein vd, 2004). Kromun sebep olduğu hastalıklar: Alerjiler, yaralar, solunum yolu hastalıkları ve egzema başlıca olanlarıdır. Bu toksik etkinin nedeni sülfat iyonu kanalları yardımı ile membranı kolayca geçebilen krom(VI) iyonlarıdır. Membranı geçen krom (VI) iyonları redüksiyon tepkimelerine girerek farklı reaktif ara ürünlerin oluşumunu sağlar. Oluşan bu ara ürünler denükleik asitlere, hücre organellerine ve proteinlere ciddi oranda zarar verir (Yüce, 2007). Krom(VI), krom(III)' e göre 1000 kat daha toksiktir (Morales, L. ve Urbina, E. , 2005).

2.3.2. Vücuda Alınan Krom Kaynakları

İnsanlar için besin yoluyla krom kaynağı, krom içeren gıdalar ve su içilmesi yoluyla gerçekleşir. Şehrin havası, kalça veya diş protezi, sebzeler, et ve sigara da krom kaynağı olabilir. Cr (III) tuzları mikro besin maddeleri ve beslenme takviyeleri olarak kullanılır. Hayvanlarda ve insanlarda önemli miktarda yararları tespit edilmiştir. Fizyolojik olarak, vücutta iyon olarak bulunur. Teneffüs edilen tüm Cr (VI) kan dolaşımına girmeden önce Cr (III) 'e indirgenir. Krom atılımının ana yolları böbrek / idrar ve safra / dışkılarından geçmektedir. Cr (III) hücrelere giremez, ancak Cr (VI) membran anyonik taşıyıcılardan girer. Yüksek miktarda krom ve buna uzun süre maruz kalınması, vücudun bağışıklık sistemini olumsuz etkileyen çeşitli sitotoksik ve genotoksik reaksiyonlara neden olabilir (TMIC The metabolomics Innovation Center, 2018).

2.4. Krom ve Özellikleri

Özellikle krom kaplama işleminde kullanılan krom elementinin endüstriyel alanda kullanımı 20. yüzyılı bulmuştur. Atom ağırlığı 52, atom sayısı 24 tür. Endüstriyel sektörde en önemli olan özelliği ise erime noktasının 1907 °C ye kadar ulaşırken, kaynama noktası ise 2671°C derecelere kadar ulaşmasıdır. Krom elementinin elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir ve +1 ve +7 arası değerlikler alabilir. Her bileşiğinin rengi farklı olduğu için çelik ya da metal üzerine sert krom kaplamada kullanıldığı gibi boya sektöründe de geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Krom(II) bileşiği mavi renkte iken, Cr(III) yeşil, Cr(VI) ve Cr(VII) sarı kırmızı ve turuncu renkte olabilirler. Gerekli çözeltiler ile boyaya renk katmada kullanılırlar. Krom elementinin

temel özellikleri Çizelge 2.1’de, fiziksel özellikleri ise Çizelge 2.2’de verilmiştir. Krom elementinin doğal görünümü ise Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Krom elementinin temel özellikleri

İsim, Sembol ve Atom Numarası	Krom, Cr, 24
Kimyasal Grup	Geçiş Metalleri
Grup, Periyot, Blok	6, 4, d
Atom Ağırlığı	51,9961 g/mol
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵ (1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ⁵)

Çizelge 2.2 Krom elementinin fiziksel özellikleri

Faz Katı	Katı
Yoğunluk(25 °C)	7,19 g/cm ³
Sıvının Yoğunluğu	6,3 g/cm ³
Erime Noktası	1907 °C (2180 K)

Kaynama Noktası	2671 °C (2944 K)
Ergime Isısı	21,0 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	339,5 kJ/mol
Molar Isı Kapasitesi (25 °C)	23.35 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹



Şekil 2.1. Krom elementi

2.5. Kromun Sularda Bulunma Şekilleri

Ağır metaller içinde 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 kullanımı 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.

2.5.1. Kromun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar

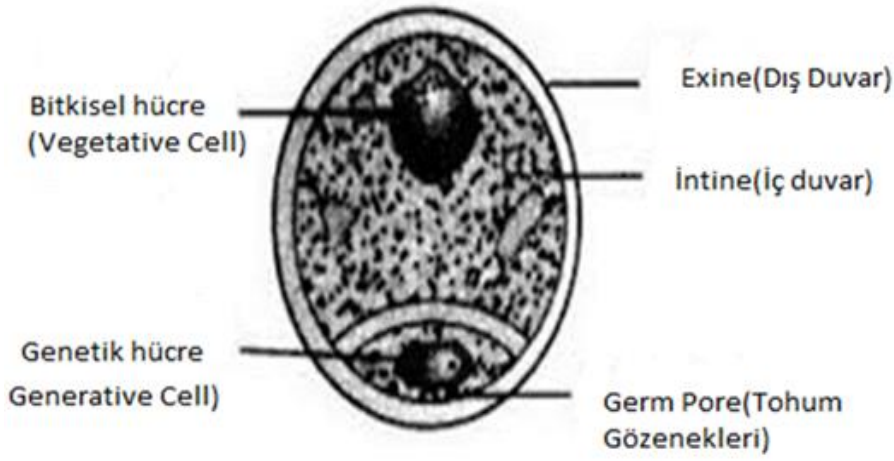
Cr(VI) ve/veya Cr(III) iyonlarının belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden en yaygın kullanılanı alevli veya fırınlı atomik spektrometre uygulamalarıdır ve diğer teknikler içinde kullanım oranı yaklaşık % 23'tür. UV-VIS spektrometresi % 33 oranında kullanılırken, kromatografi uygulamaları % 11 oranında kullanılmaktadır. Ayrıca seçiciliği yüksek ve daha hızlı numune analizi gibi avantajları olan ICP-OES (İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi) tekniği de ihtiyaç olduğu durumlarda kullanılmaktadır.

Son yıllarda biyolojik arıtma yöntemleri kullanılarak da krom elementi veya diğer ağır metaller tutulabilmektedir. Mikroorganizmaların, metal gideriminde biosorbent olarak kullanımı yüksek performans ve düşük adsorban maliyeti nedeni ile cazip bir alternatif oluşturmaktadır (Yüce, 2007).

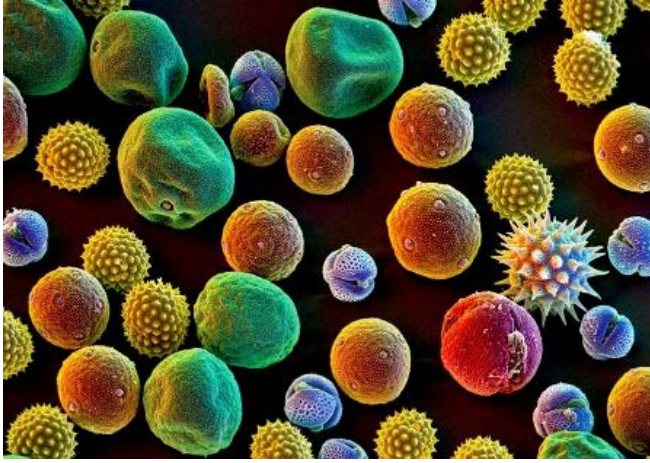
2.6. SPOROPOLEN

2.6.1. Sporopolen'in Yapısı

Sporopolen, sporların ve polenlerin birincil bileşenidir. Organik dünyada bilinen en olağanüstü dirençli maddedir. Oksidasyonsuz kimyasallara, enzimlere ve güçlü kimyasal reaktiflere karşı aşırı dirençlidir. Kimyasal olarak kararlıdır ve 500 milyon yıllık polen tanelerinde değişmeden kalır (Ayar, 1997; Bilgiç, 2013). Çökeltelerde iyi korunmuştur. Var olan polen taneleri 300 °C'ye ısıtıldığında veya yoğunlaştırılmış asit ve bazlarla muamele edildiğinde sporopolen değişmeden kalır. Bu direnç nedeniyle sporopolen'in kesin kimyasal yapısı ile ilgili bilgiler yetersizdir. Sporopolen'in hücresel yapısı basit görünümü Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sporopolen'in yapısı



Şekil 2.3. Sporopolen'in görünümü

Sporopolen doğal bir maddedir ve dışardan gelecek etkilere karşı son derece dirençlidir. Sporopolen 500 milyon yıldan fazladır kendini korumakta olup inanılmaz fiziksel ve kimyasal dayanıklılığa sahiptir. Sporopolen doğal olarak bitki çeperlerinde bulunmaktadır. Hücrenin iç kısımlarını çevreleyen iki ana duvardan oluşur. Hücrenin iç duvarları intine adı verilen selülozdan ibaret olup protein polisakritlerden meydana gelmiştir. Dıştaki duvarlara exine adı verilir. Sporopolen'in belirgin özelliklerinden birisi de sporların tanecik büyüklüklerinin aynı olmasıdır. *Lycopodium clavatum* sporlarının 20 mikronluk bir çapı vardır ve düzgün yapıdadırlar (Bilgiç, 2013). Jhon ve Bracoonat exine üzerine çalışmalar yapmışlar ve bu maddenin kimyasal dirençlerini incelemişlerdir. Brooks sporopolen'in kimyasal olarak yüksek dirence sahip olduğunu ve spor duvarlarını oluşturan exosproim içinde yer aldığını belirtmiştir. Sporopolen

lycopodium clavatumdan elde edilen karbon, oksijen ve hidrojen içeren $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde stokiyometriye sahip kimyasal bir maddedir (Ayar, 1997). Sporopolen'in doğal görünümü Şekil 2.3' te gösterilmiştir.

Sporopolen bitkilerden doğal olarak kolaylıkla elde edilebilir. Bitkilerdeki intine kısmını organik çözücülerle, kuvvetli asit ve alkalilerle etkileştirilerek sporopoleni oluşturulabiliriz. Bu etkileşim sonucu sentezlenen sporopolen yapısı bozulmadan kalır. Sporopolen büyük bir kimyasal kararlılığa sahiptir ve çeşitli çözücülerle etkileştirilse de sporopolende çözünme gözükmemektedir. Sadece hidrojen peroksit gibi güçlü oksidanlar onu yok edebilir.

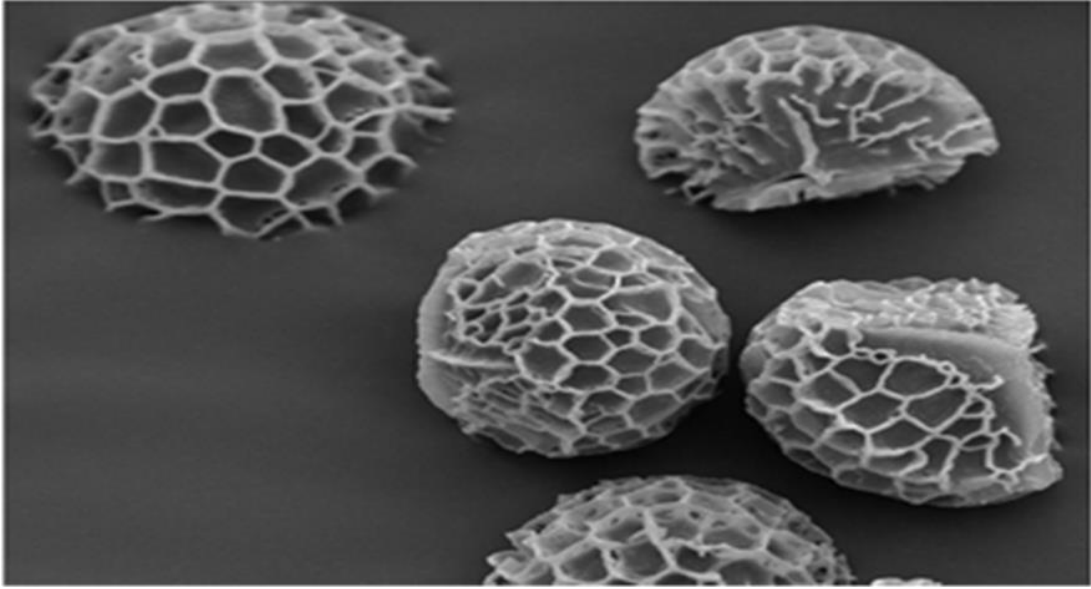
2.6.2. Sporopolen'in Özellikleri

- Sporopolen bitkilerde mevcut olduğundan doğal olarak kolay şekilde elde edilebilir.
- Fiziksel ve kimyasal kararlılığı yüksektir. Asitlerle ve farklı çözücülerle tepkimeye girdiğinde, yapısında değişme ve çözünme gözlenmez.
- Tanecik boyutu birbirinin aynıdır ve yapılacak modifiye işlemi için uygundur. Lycopodium clavatum sporlarından elde edilen sporopolen; tanecik çapı 20 mikron olup, çok ince tanecikli, homojen bir yapıya sahiptir. Bu homojen tanecik çapı sporopolen değerini ve ona olan ihtiyacı artırır.
- Yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir.
- Fiziksel ve ısı yönünden kararlı olup, büyük molekül ağırlığına sahiptir.
- Düzgün bir molekül geometrisine sahiptir.

2.6.3. Sporopolen'in Eldesi

250 g lycopodium clavatum(kipriotu) 750 mL asetonda 4 saat kaynatıldı. Sporlar süzülerek toplandı ve 500 ml % 6 lık sulu potasyum hidroksit ile yıkandı. Daha sonra sporlar sıcak su ve sıcak etanol (2 x 750 mL) ile yıkandı ve açık havada kurutuldu. Elde edilen kuru madde sürekli karıştırılarak % 85 lik fosforik asit ile geri soğutucuda 7 gün kaynatıldı. Meydana gelen süspansiyon su ile inceltildi ve süzülerek toplandı. Daha sonra, 750 ml suyla beş defa ve son olarak 750 ml eterle yıkandı. Elde edilen ürün

diklorometan, etanol, su, tekrar etanol ve diklorometan ile yıkandı. Madde diklorometan içinde iken % 55'lik bir trifloroasetik asit çözeltisi ile 24 saat çalkalandı. Çözeltide kalan amin gruplarını kaldırmak için, sporopolen 16 saat süre ile ninhidrin çözeltisi ve potasyum siyanür ile % 80 lik sulu fenol solüsyonu ve etanol piridin çözeltisi ile kaynatılarak ısıtıldı. Ortaya çıkan sporopolen; fenol, etanol, asetik asit, etanol, diklorometan sıralaması ile yıkandı. Yıkama işlemi pH 7'ye kadar sürdürüldü. Elde edilen süzöntü renksizdir. Fosforik asit ile buhar banyosunda etkileştirilen nihai ürün; sarımtırak kahverengi toz halinde, sporopolendir (Ayar, 1997;Pehlivan, 1991). Sporopolen (*Lycopodium Clavatum*) SEM görüntüleri şekil 2.4' te verilmiştir.



Şekil 2.4. *Lycopodium Clavatum* (20 µm)'un SEM fotoğrafı

2.7. Modifikasyon

Modifikasyon, herhangi bir maddede sınırlı oranda meydana gelen değişiklik olarak tanımlanabilir. Maddelerin temel özelliklerini kaybetmeden, molekül yüzeylerinde fiziksel ve kimyasal değişimler oluşmasını sağlamak yüzey modifikasyonu olarak bilinir. İstedığımız özellikte adsorplayıcı madde elde edebilmek için modifikasyon iyi bir yöntemdir. Bizim çalışmamızda suda çözünmeyen ancak atık sulardaki metal iyonlarını tutabilen bir yapının olması için sporopolen seçilmiştir. Sporopolenin bu özelliklere cevap verebilecek bir yapısı mevcuttur.

2.7.1. Fiziksel Modifikasyon

Tutulması istenen tanecikler ya destek maddesinin gözenekli yapılarına girer ya da yüzeye tutunur. Bu işlem esnasında adhezyon veya elektrostatik etkileşim gibi fiziksel etkileşimler meydana gelir. Fiziksel etkileşimin kullanıldığı yöntemler fiziksel modifikasyon olarak adlandırılır (Kasahara ve ark, 1993 ; Pyell ve ark, 1992).

2.7.2. Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal maddelerin başka bir molekülün yüzeyine kovalent bağ ile bağlanması şeklinde gerçekleşen modifikasyondur. Bileşiklerin oluşumuna benzer (Öktem ve Ark,, 2018).

2.7.3. Sporopolen'in Yüzey Modifikasyonu

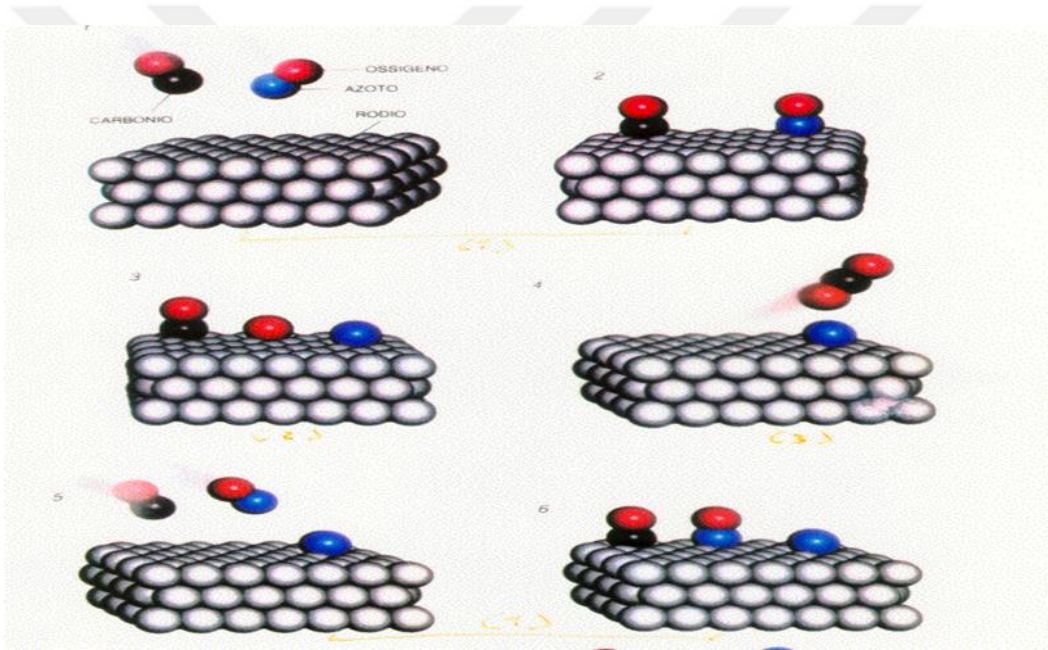
Sporopolen yüzeyi fiziksel yolla ya da kimyasal etkileşimle modifiye edilebilir. Uygun kimyasal reaksiyonlar kullanılarak amacına uygun sabit fazlar oluşturulabilir. Modifikasyon işlemi adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda değiştirir.

Uygun materyallerin modifiye edilmesiyle birlikte birçok kimyasal ve analitik özellikler değişir. Bu değişimler pek çok yarar sağlar. Ligand özelliği olan molekülün sporopolen yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması mekanik kararlılık, hareketsizlik ve beraberinde suda çözünmezliği getirir. Bu yolla analitik uygulamaların seçiciliği, duyarlılığı ve verimliliği artırılmış olur. Sporopolen 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 adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı veya değişik yollarla etkileşim ile yüzeyde bulunan gruplara immobilizasyon işlemidir (Çimen ve ark. 2014; Bilgiç, 2013).

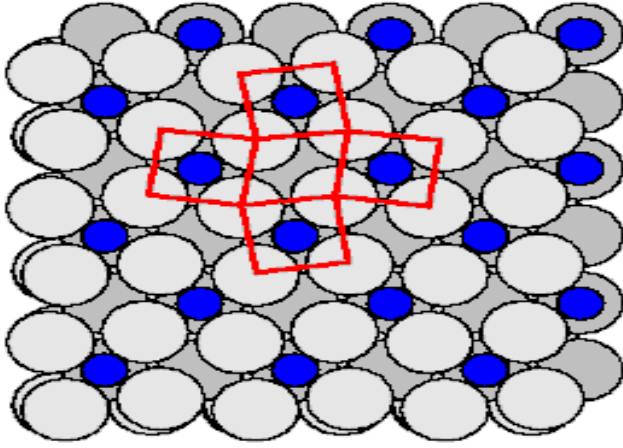
2.8. Adsorpsiyon

1973 yılında Scheele ile başlayan adsorpsiyon çalışmaları 1977 yılında Fontana tarafından biraz daha geliştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarına dair ilk bilimsel sistematik araştırma 1814'te Sausture tarafından yapılmıştır (Yörükoğulları, 1997). Adsorpsiyon, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Birçok doğal, fiziksel,

kimyasal ve biyolojik işlemlerde oldukça önemlidir. Bir maddenin yüzey veya kesit üzerindeki birikimi ve konsantrasyonu olarak da tanımlanır. Söz konusu yüzey, bir sıvı ve bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında bir temas yüzeyi olabilir. Bir başka ifade ile adsorpsiyon; sıvının veya katının yüzeyinde bir konsantrasyon değişikliği olarak tarif edilebilir (Ayar, 1997). Katı yüzeyine tutunan taneciklerin bu yüzeyden ayrılmasına **Desorpsiyon**, Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye **Adsorplayan, Adsorbent veya Adsorban**, katı yüzeyinde tutunan maddeye **Adsorplanan madde veya Adsorbat** denir. Şekil 2.5 te adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.6' da ise adsorpsiyon-adsorbat ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Adsorpsiyon-desorpsiyon



Şekil 2.6 Adsorpsiyon-adsorplanan madde

2.8.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyindeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri ve zayıf bağlarla gerçekleşen olaya fiziksel adsorpsiyon denir. Yüzeğe tutunan parçacık katı yüzeyinde hareketli olup sabit bir yere bağlanmamıştır. Adsorbat, adsorbe edenin yüzeyinde birikir ve zayıf tutunan bir tabaka oluşturur. Adsorplanan moleküller çoklu tabaka da oluşturabilir. Genellikle tersinir bir olaydır.

2.8.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kemisorpsiyon olarak da adlandırılan bu işlem kimyasal etkileşimle oluşmaktadır. Adsorplanan madde adsorban üzerinde kimyasal bir reaksiyonla tutunur. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarını oluşturan yapılara bağlı olarak oluşur.

2.8.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon; adsorban yüzeyindeki yüklü alanlara, çözültide bulunan iyonik taneciklerin elektrostatik kuvvetler yoluyla tutulması sonucunda oluşur. Çözültideki iyonlarla eş yüklü iyonlar yer değiştirebilirler. Yüzeğe tutulmuş iyonlara eşit yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeydeki iyonlarla yer değiştirmesi olayına iyon değişimi adı verilir. Özellikleri farklı olmasına rağmen çoğu kez fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon işlemi arasında kesin bir çizgi görülmez, arka arkaya oluşabileceği gibi bazen de birlikte gerçekleşir.

2.8.4. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

İki faz arasında kalan bölgeye arayüz denir. Dengelenmemiş kuvvetler sebebi ile arayüz bölgesindeki iyon, atom ve moleküller yoğun fazlarda bulunanlara oranla daha etkindirler. İyon ve molekül gibi taneciklerin katı bir yüzeye tutunmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon olayı bu yüzden ortaya çıkmaktadır. Aynı sebeple, bazı katılar kimyasal olayların hızını değiştirmekte, başka deyişle katalitik etki göstermektedir. Yüzeydeki moleküllerin içe doğru daha çok çekilmesi ile oluşan yüzey gerilimi, sabun köpüğü gibi kabarcıkların en küçük yüzeye sahip geometrik şekil olan küre haline geçmelerine sebep olmaktadır (Ayar, 1997 ; Sarıkaya, 1993).

Bir çözeltide, yüzeyde bulunan çözücü moleküllerinin içe doğru çekilmesini engelleyen en önemli etken çözünen taneciklerdir. Çözünen maddeler içte ve yüzeyde bulunan çözücü moleküller arasındaki çekimi engeller. Çözeltilerin yüzey gerilimi saf çözücüye göre daha azdır. Çözünen taneciklerin yüzeydeki derişiminin artması yüzey geriliminin düşmesine aksi ise yüzey geriliminin artışına neden olmaktadır. Birinci duruma pozitif adsorpsiyon, ikinci duruma ise negatif adsorpsiyon denir.

Çözeltilerde çözünmüş bulunan maddenin yüzeydeki konsantrasyonu ile iç kısımlardaki konsantrasyonu farklıdır. Bu sebeple çözeltilerin yüzey gerilimlerinde farklılıklar görülür. Çözücü ile çözünen dengeye ulaşınca kadar çözeltilerin yüzey geriliminde değişimler olacaktır. Dengeye ulaşınca çözünen tanecikler çözeltilerin iç kısmı ile yüzey arasında dağılacaktır. Çözünen bazı maddeler çözeltilerin yüzey geriliminde azalma meydana getirir. Bu tür maddelere kapiler aktif madde denir. Bu şekildeki çözeltilerin yüzey gerilimi, çözücünün yüzey geriliminden daha düşüktür. Uçucu organik maddelerin sulu çözeltilerinin birçoğu kapiler olarak aktiftirler (Ayar, 1997).Yüzey gerilimini az oranda arttıran maddeler kapiler olarak inaktif maddelerdir.

2.8.5. Adsorpsiyon Ternomodinamiği

Adsorpsiyon sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden oluşur. Bu sebeple ΔG daima negatiftir. Adsorpsiyon esnasında adsorplanan tanecikler daha düzenli hale geçtiğinden ΔS de negatiftir. Entalpi değişimi (ΔH^0), (Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi değişkenler eşitlik 2.1 ve 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır (Ünlü, 2004).

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_D \quad (2.1)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.2)$$

Burada;

ΔG° Serbest enerji değişimi, kJ/mol

ΔH° Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° Entropi değişimi, J/K.mol

T Mutlak sıcaklık (K)

R Gaz sabiti = $8.314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol. K

K_D Dağılma sabitidir (L/mmol).

Dağılma sabiti

$K_D[(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$

şeklinde ifade edilebilir (Kilislioğlu,2003).

Burada;

C_0 : Başlangıç çözeltili konsantrasyonu (mol/l).

C_s : Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu (mol/l).

M: Adsorban miktarı (g).

V: Çözelti hacmi (cm^3).

M: Adsorban miktarı (g).

Eşitlik (2.1) ve (2.2)'den ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3) elde edildi.

Bu eşitlikten yola çıkarak $\log K_D - 1/T$ grafiği çizilirse $\Delta H^\circ/2.303R$ değeri eğimi (m) $\Delta S^\circ/2.303R$ değeri de kesim noktası değerlerine karşılık gelir ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerlerini Van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden bulmak mümkündür.

2.8.6. Adсорpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun değişik alanlarda çok önemli uygulamaları vardır. Bu uygulamalar: Gaz maskeleri yapımı, vakum yapımı, kötü kokuların giderilmesi, çözelti renklerinin açılması veya değiştirilmesi, suların arıtılması, tıbbi uygulamalar biyolojik sensör yapımı ve çözelti içindeki ağır metallerin giderilmesi şeklindedir.

2.9. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından tutulan madde miktarı ile denge yoğunlaşması arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denir (Berkem, 1986). Adsorpsiyon denge reaksiyonuna çözelti ile adsorplayıcı arasındaki temasta, adsorplanan maddenin derişimi, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye ulaşıncaya kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi sağlanması sonrası, adsorplanan maddenin çözelti içindeki derişimi sabit kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin derişiminin ve sıcaklığının bir fonksiyonudur. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge halinde çözümlerde kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve D-R izotermidir (Erciyes, Edu,2016; Çimen ve ark., 2015).

2.9.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyonlara uygulanmaktadır. Freundlich izoterm, ampirik bir modeldir. Yüzeylerin oluşmasını temel alarak

adsorpsiyonu tanımlar. Değişen afinitelerin adsorpsiyon alanlarının (heterojen) incelenmesidir. Bu izoterm Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5 ile ifade edilir.

$$q = kC^{1/n} \quad (2.4)$$

$$\log q = \log k + 1/n \log c \quad (2.5)$$

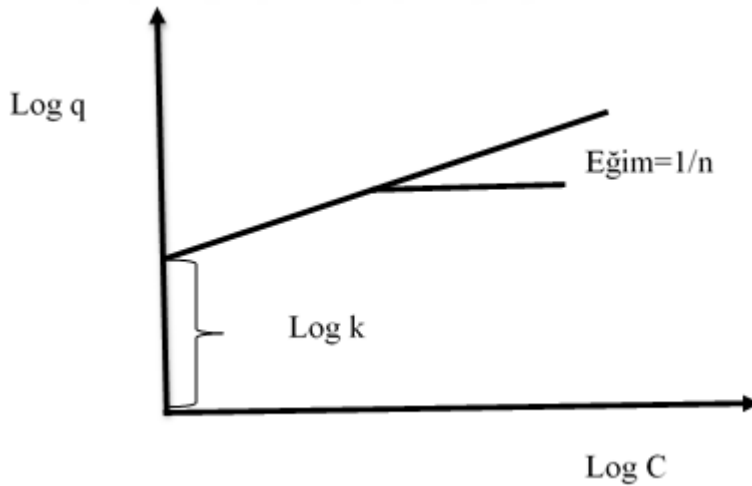
Şekil 2.7' de gösterilen freundlich izoterminin eğimi $1/n$ ve izotermin eksenini kestiği nokta k sabitini verir. $\log q$ ve $\log c$ arasındaki grafik Şekil 2.7'de gösterilmiştir. İzoterminden hareketle doğrunun eksenini kestiği noktadan k sabiti ve doğrunun eğiminden n sabiti bulunmuştur.

Freundlich izoterminde geçen ifadeler aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

q : 1g katının adsorbe ettiği adsorplanan madde miktarı

c : Adsorban ile denge halinde bulunan çözelti derişimi

k ve n : sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir. Freundlich modelinde k adsorpsiyon kapasitesini, n adsorpsiyon şiddetini gösterir. (Çakır,2013).



Şekil 2.7 Freundlich izoterminin grafiği

2.9.2. Langmuir İzoterminin

Adsorban yüzeyinde aynı enerjilere sahip sınırlı sayıda aktif bölgeler bulunduğu varsayımına ve adsorpsiyonun tersinir olduğu yani küçük bir değişikliğin etkisiyle yön değiştirebilme varsayımına dayanmaktadır. Langmuir izoterminde yüzeyde adsorblama işlemi sırasında yüzeyin her tarafının örtülmediği, yer yer örtülmelerin olduğu,

adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, yüzeyin her noktasında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadığı gibi öngörüler üzerine kuruludur. Langmuir izotermi Eşitlik 2.6' da verilmiştir.

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad (2.6)$$

q_e = Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g)

Q_0 = Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti./doygunluk sabiti (mmol/g)

b = Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (L/mmol)

C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki adsorplanmadan kalan derişimi (mg/L, mol/L)

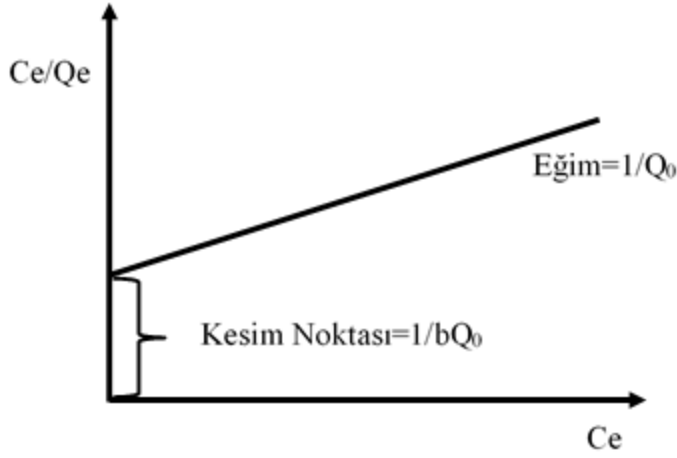
C_e/q_e ye karşı C_e grafiği çizildiğinde kesim noktası $1/ Q_0 b$ olacaktır. $1/ Q_0$ ise b sabitinin değerini verir. Eğer b değeri büyükse adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda gerçekleşir ve adsorpsiyon izotermi keskin köşeli olur, b değerinin büyüklüğü yine adsorplayıcının adsorplama yeteneği, düşük konsantrasyon aralığında daha iyi anlamına gelir. Langmuir izoterm grafiği Şekil 2.8' de gösterilmiştir.

Q_0 değerinin büyüklüğü, adsorbanın adsorplama kapasitesinin büyüklüğünü ifade eder.

Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

1. Adsorpsiyon tek tabaka ile kaplamanın ötesine geçmez.
2. Adsorpsiyon yüzey bölgeleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskobik düzeyde çok düzgündür.
3. Adsorban yüzeyine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- 4-Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek bir tabakada olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul etmektedir

Adsorpsiyonda birbirine zıt iki olay öngörülmektedir: Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı. Bu iki olayın hızı eşit ise adsorpsiyon dengesi kurulmuş olur.



Şekil 2.8. Langmuir izoterm grafiği

2.9.3. D-R İzotermi

Dubinin-Radushkevish (D-R) izotermi adsorpsiyon enerjisini tahmin etmek için seçildi. D-R izoterm model analizinde, adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisinin (E) değeri, yüzey ile adsorbat arasındaki etkileşimin doğası hakkında bilgi verebilir.

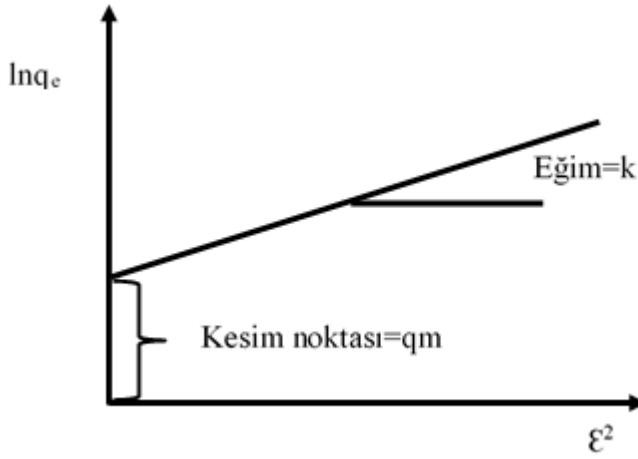
D-R izotermi

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Burada $\ln q_e$ nin ε^2 (polanyi potansiyeli) ye karşı grafiği çizilirse kesişme noktasından q_m eğimden k değerini bulmak mümkün olacaktır. D-R izotermi adsorbanın poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbatın molekül başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri 16 kJ mol^{-1} ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği ifade edilir. (Koçer, 2013).

Ortalama serbest enerji (E) Dabinin Radushkevich izotermi ile Eşitlik 2.8 kullanılarak hesaplanır:

$$E = (2k)^{1/2} \quad 2.8$$



Şekil 2.9. D-R izotermi

2.10. Kaynak Araştırması

2013 yılından bu yana modifiye edilmiş sporopolen ile ağır metal tutma çalışmaları literatür taraması yapılmış ve genellikle sporopolenin modifikasyonu ve immobilizasyon çalışmaları üzerinde yoğunlaşmış, bu yolla ağır metalleri tutabilen adsorbanlar hazırlama hedefi görülmüştür. Sporopolen dışında farklı çalışmalarda ağır metalleri tutma amacı taşıyan araştırmalar yapılmıştır. Son beş yıl içinde yapılan bazı çalışmalarda:

- Bilgiç A. (2013) çalışmasında: sporopolen yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilanın bileşiği modifiye edilerek tekli tabaka oluşturmuş ve hazırlanan modifiye sporopolenin uç fonksiyonel grubuna 4-[(2-hidroksibenzilidin)amino]benzoik asit bileşiğinin uygun fonksiyonel grubu kovalent yolla immobilize etmiştir. Hazırlanan adsorban ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorplanması araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermine göre Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının kimyasal etkileşmelerle tutulduğu sonucuna varılmıştır.
- Keleş M. (2013) çalışmasında: Sporopolene immobilize edilmiş Schiff bazı ligandları ve onların paladyum (II) kompleksleri, çeşitli analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve bir katalizör olarak Heck reaksiyonunda incelenmiştir. Sporopolenin kimyasal bileşimi tam olarak bilinmemekle birlikte, sıra dışı kimyasal koruyucu ve dirençli biyomedikal ışığa duyarlı kimyasal reaktiflere sahiptir. Analizler, sporopolenin bir biyopolimer olduğunu ve uzun karbon zincirlerini (fenolik ve karboksilik gruplar) içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Etilen diamin ile modifiye

edilmiş sporopolen ve schiff bazları FT-IR analizi ile karakterize edilmiş, etilendiamin, sporopolene kovalent olarak bağlanmıştır. Ayrıca, etilendiaminin sporopolen ile reaksiyonundan sonra, modifiye sporopolenin rengi, schiff bazları için karakteristik renk olan koyu sarıya döndüğü görülmüştür. Aldehitler (salisilaldehit, sinnamaldehid ve asetaldehit) modifiye sporopolen ile reaksiyona girdiğinde, FT-IR spektrumunda -NH₂ bandı kaybolur...

➤ Çimen A ve ark. (2014) çalışmasında, adsorpsiyon deneyleri için Lycopodium klavatum sporlarını (sporopolen) kullanmıştır. (E) -4 - ((2-hidroksifenilimino) metil) benzoik asit (HPBA) ile immobilize sporopolenin (Sp), sulu çözeltiler içinde seçilmiş ağır metal iyonlarının emilmesinde bir sorbent olarak kullanıldı. Sonuçlar, bu sorbentin sulu çözeltilerden eser miktarda Cu (II), Ni (II) ve Co (II) 'nin ayrılmasında başarıyla kullanıldığını göstermiştir.

➤ Karakuş E. (2014) çalışmasında: silika jel yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilan bileşiğinin modifiye edilmesi ile başlamış ve 4-fenilasetonaftanon-4-aminobenzoilhidrazon'un uygun fonksiyonel grubu, kovalent bağlanma yoluyla hazırlanmış-değiştirilmiş silika jelin fonksiyonel grubuna immobilize edilmiş. Immobilize silika jelleri üzerinde Cr (VI) ve Cr (atık su) metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmış. Cr (VI) ve Cr (atık su) metal iyonları sadece Langmuir izotermine uygunluğu görülmüş. Adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek için, Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermine göre Cr (VI) ve Cr (atık su) metal iyonlarının kimyasal etkileşimlerle emildiği sonucuna varılmıştır

➤ Abalı Y. ve ark (2014) “Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu” adlı çalışmasında klinoptilolit, asit ile aktive edilmiş klinoptilolit gibi doğal adsorbanlar kullanılarak Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu ve deri atık suyundaki diğer kirlenici parametrelerin giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyona etki eden temel faktörler çalışılmış krom (VI) çözeltileri için optimum şartlar belirlenmiştir. Daha sonra, kullanılan adsorban maddeler için önceden belirlenmiş optimum koşullarda atık su ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda bir deri endüstrisi atık sularından kompozit olarak alınan numunede, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), AKM (Askıda Katı Madde), BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve Krom (VI)

parametrelerinin giderimi üzerine çalışılmıştır. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit kullanımıyla sırasıyla KOİ, AKM, BOİ ve krom(VI) değerleri için; %50, %55, %33 ve % 80 civarında adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

➤ Özkan V.D (2015) çalışmasında: Konjüge bağlı TiO_2-SiO_2 yüzeyi emdirme metodu ile hazırlandı. XRD, FTIR ve SEM ölçümlerine dayanarak, silika substrat üzerinde titanyum büyümesinin, çapraz bağlı Ti-O-Si nin arasına TiO_2 fazının sabitlenmesiyle oluştuğu görüldü. Hazırlanan TiO_2-SiO_2 katalizör Cr(III) ağır metalinin bozulmak suretiyle giderilmesi bakımından kayda değer bir fotokatalitik etki gösterdi. Işıkla bozulma (fotodegradasyon) yöntemi kullanılarak atık sulardan Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması gerçekleştirildiğini ifade etmiştir.

➤ Naqhiyah F. ve ark (2017) çalışmasında: (2-hidroksietil) piperazin ile Lycopodiumclavatum (sporopolen) biyo-polimerik sporlarının başarılı bir şekilde işlevselleştirilmesini / manyetizasyonunu anlatmaktadır. (2-hidroksietil) piperazin-fonksiyonelleştirilmiş mknatis polipropilen (MNPs-Sp-HEP). Önerilen adsorban (MNPs-Sp-HEP), zararlı ortamdaki zararlı bir ağır metal olan Pb (II) ve As (III) metal iyonlarının parçacık yöntemiyle uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yeni adsorbanın zararlı bitkilerden kurşun(II) ve Arsenik(III) 'ün uzaklaştırılması için başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sporopolen yüzeyine immobilizasyon işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler:

- 1,8-bis(3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion(CPA)
- Sporopolen (Lycopodium Clavatum) (Fluka)
- Metanol (Merck)
- %99 Etanol (Merck)

Adsorpsiyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler:

- Saf su
- Sodyum Hidroksit (NaOH) (Merck)
- Hidrojen Klorür (HCl), %37 (Merck)
- $K_2Cr_2O_7$ (Merck)

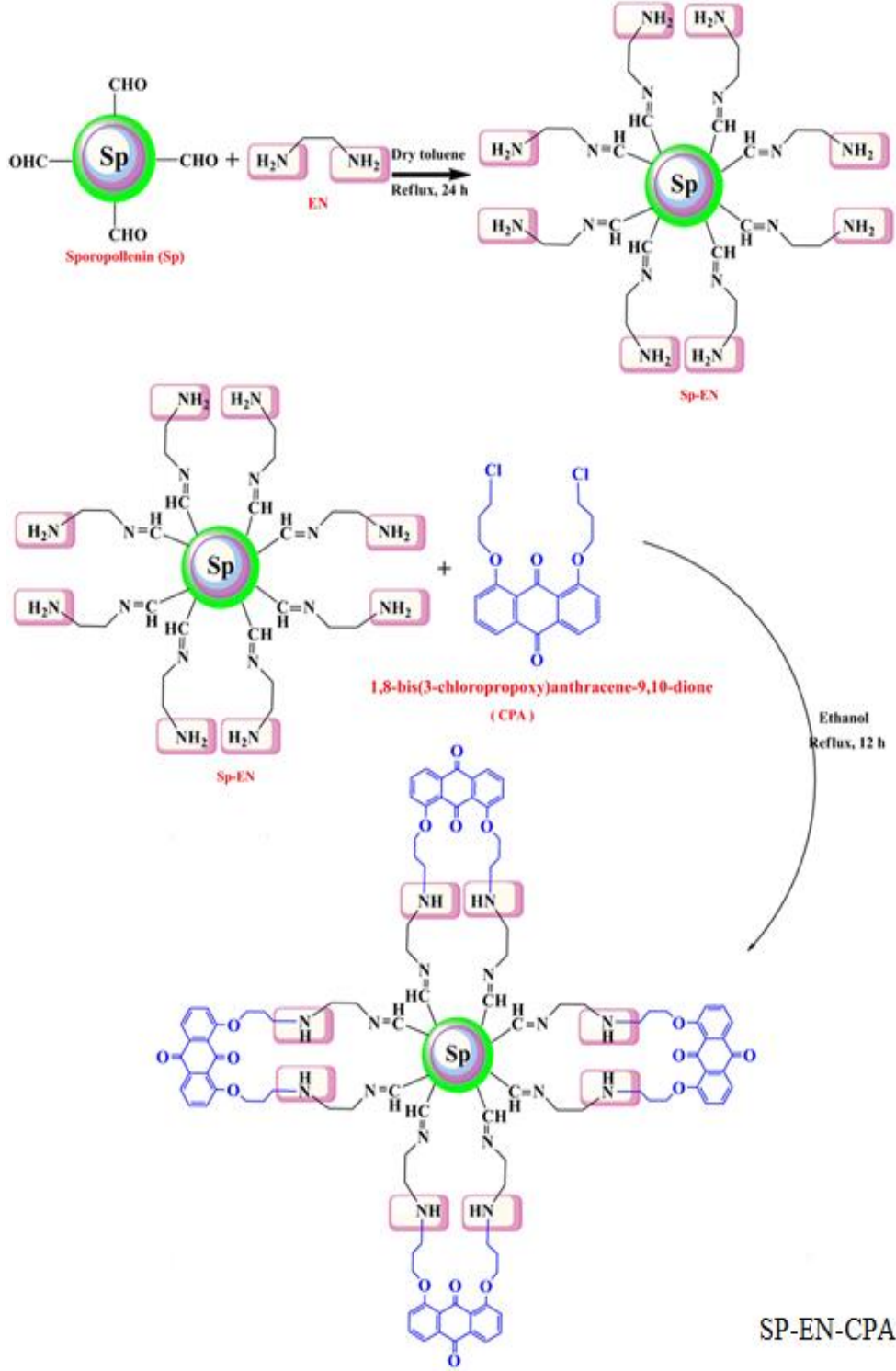
Çizelge 3.1 Kullanılan aletler

Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)	Sentezlenen bileşiklerin FT-IR Spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 cihazı ile alındı.
Analitik terazi	Analitik Terazi 0,0000 hassasiyette sahip Metler Toledo JB1603-C/FACT marka hassas terazidir
pH metre	Hazırlanan metal iyonu çözeltileri pHM 210 Meter Lab. pH metre cihazı ile ayarlanmıştır.
Saf su cihazı	Ultra Saf Su Cihazı (Millipore) kullanıldı
Etüv	Vakumlu Etüv (Nüve) kullanıldı.
Manyetik karıştırıcı	Deneylede kullanılan manyetik ısıtıcılı karıştırıcı IKA RCT classic marka cihazdır.
Karıştırıcı	Shaker (Karıştırıcı) (Heidolph Unimax 2010) ile karıştırma işlemi yapıldı
Su banyosu	Sıcaklık çalışmalarında Polyscience marka su banyosu kullanıldı.
UV	Metal İyonlarının miktarı için Thermo UV-Vis marka UV Spektrometresi kullanılmıştır
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany)

3.2. Metot

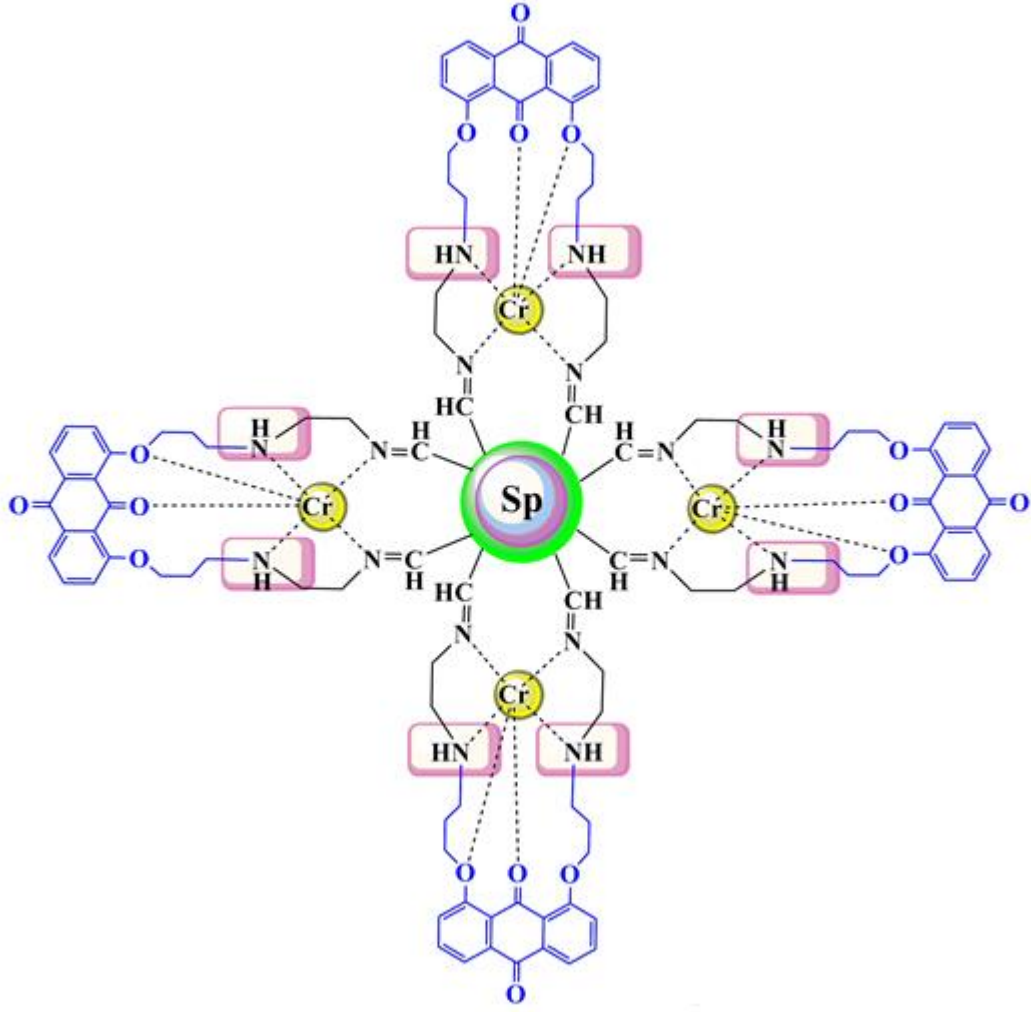
3.2.1. Sporopolen'in Adsorban Madde Olarak Hazırlanması

Ticari olarak satın alınan sporopolen (*Lycopodium clavatum*) den 10 g alınarak 100 mL kuru (susuz) toluen içerisine ilave edildi. Oluşan süspansiyona 50 mL etilendiamin (1,2-diaminoetan) ilave edildi. Süspansiyon 24 saat geri soğutucu altında karıştırıldı (Ünlü ve ark. 2007). Karıştırma işleminden sonra elde edilen ürün vakum altında süzüldü ve elde edilen Sp-EN bileşiği etanol ile yıkandı ve 4 saat 40 °C'de bir sıcaklıkta kurutuldu (Keleş, 2013). Etilendiamin ile modifiye edilen sporopolenin (Sp-EN) bileşiği, 50 mL etanolde çözülen 1.5 g 1,8-bis(3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA) bileşiğine ilave edildi. Elde edilen süspansiyon 12 saat süreyle karıştırılarak (Sp-EN-CPA) bileşiği oluşturuldu (Keleş, 2013). Etanol ile yıkanan Sp-EN-CPA bileşiği kurutularak kullanıma hazır hale getirildi. Reaksiyon mekanizması ve bağlanma şekli Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmiştir (Garg ve ark, 1999).



Şekil 3.1 Sp-EN-CPA bileşiminin oluşumu mekanizması

Kurutularak kullanıma hazır hale getirilen Sp-EN-CPA bileşiği 60 °C ye getirilmiş vakumlu etüvde bir gün beklendi. Krom elementinin hazırlanan modifiye sporopolene olası bağlanma modeli Şekil 3.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Sp-EN-CPA-Cr iyonlarının kombinasyonunun olası reaksiyonu

3.2.2. Adsorpsiyonda Kullanılan Stok Çözeltilerinin ve Diğer Çözeltilerin Hazırlanması

Krom(VI) metal stok çözeltisi 0,0294 g $K_2Cr_2O_7$ alınıp üzerindeki su 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır. Elde edilen stok çözeltimiz 1.10^{-4} Molar dır. Ortamın pH değerlerini ayarlamak için 10^{-1} M HCl ve 10^{-1} M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Stok çözelti ile yapılan deneyler aynı şartlarda atık krom çözeltisi için de yapılmış ve incelenmiştir.

3.2.3. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çizelge 3.2 Adsorban miktarına ait parametreler

Metal İyonu	Ana Çözelti Konsantrasyonu (M)	Ana Çözelti pH	Adsorban Miktarı (g)	Etkileşme Süresi(Saat)
Cr(VI)	1.10^{-4}	2,0	0,01;0,015;0,025; 0,05;0,075	24 Saat

Adsorban miktarının etkisini incelemek için, farklı adsorban miktarları kullanarak adsorbe edilen iyon miktarı arasındaki ilişkisi incelenmiştir. Deneylerde 1.10^{-4} M derişimindeki Cr^{+6} metal iyonu, çözeltilisinden 10'ar mL alınarak, adsorban miktarı farklı çözeltilerle muamele edilmiştir. Çözelti derişimi, etkileşim süresi ve pH sabit tutularak adsorpsiyon miktarı üzerine yoğunlaşmıştır. Adsorban miktarına ait parametreler Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

3.2.4. Adsorpsiyon İşleminde Temas Süresinin Etkisi

Çizelge 3.3 Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Metal İyonu	Ana Çözelti Konsantrasyonu (M)	Ana Çözelti pH	Adsorban Miktarı(g)	Etkileşim süresi(dakika.)
Cr(VI)	1.10^{-4}	2,0	0,01g	30;60;90;120; 150;180

Bu araştırmada, çözelti derişimi, pH değeri ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak, 0.01g adsorbana karşı 1.10^{-4} M, 10'ar ml Cr(VI) metal çözeltileri farklı temas sürelerinde ilave edilmiştir. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği parametreler Çizelge 3.3' te gösterilmiştir.

3.2.5. pH'in Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çizelge 3.4 pH'in adsorpsiyon üzerine etkisi.

Metal İyonu	Ana çöz. Konstanrasyonu (M)	Ana Çözelti pH	Adsorban Madde Miktarı(g)	Etkileşim Süresi(dakika)
Cr(VI)	1.10 ⁻⁴	2,0;3,0;4,0;5,0 6,0;7,0	0,01	120

pH değerinin adsorpsiyon olayına etkisi incelenirken çözelti konsantrasyonu, adsorbe eden madde miktarı ve temas süresi değerleri sabit tutulmuştur. Metal Çözeltisinin pH sabitlemek için 0.1 M HCl çözeltisi ve 0.1 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. pH çalışılırken dikkat edilmesi gereken iki durum söz konusudur. İlk olarak Krom(VI) metal iyonlarının Kçç değerlerine bakmak gerekir. Krom(VI)'nın hidroksiti halinde çöktüğü pH değeri ile çözeltinin pH değeri kıyaslandığında çözeltinin pH değeri daha düşük tutulmalıdır. Bir diğer sorun ise adsorban nitelikli maddenin çözünmesidir ki adsorban özellikli maddenin çözündüğü pH seviyesinin altında çalışılması gerekmektedir. pH değerinin adsorpsiyon olayına etkisinin incelendiği parametreler Çizelge 3.4' te verilmiştir.

3.2.6. Konsantrasyonun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çizelge 3.5 Konsantrasyon-adsorpsiyon ilişkisi parametreleri.

Metal İyonu	Ana Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)	Ana Çözelti pH	Adsorban Miktarı(g)	Etkileşim Süre.(dakika)
Cr(VI)	8;12;20;40	2,0	0,01	120

Konsantrasyonu değiştirmek suretiyle çözeltideki metal iyonu adsorpsiyon denge çalışması yapılmıştır. Adsorban miktarı, pH değeri ve etkileşim süresi sabit tutulmuş bu denemelerde Cr(VI) metal katyonlarına adsorpsiyon izotermi çizilmiş, atık metal

katyonları tutma olayı hakkında bilgi edinilmiştir. Değişen metal iyonu konsantrasyonu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait parametreler Çizelge 3.5’ te verilmiştir.

3.2.7. Sıcaklık Değişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çizelge 3.6 Sıcaklık değerinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi parametreleri

Metal İyo.	Ana Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)	Ana Çöz. pH	Adsorpsiyon. Miktarı(g)	Sıcaklık (°C)
Cr(VI)	1.10-4	2,0	0,05	20;30;40;50

Adsorpsiyon sırasında sıcaklık değişimlerinin etkisinin incelenmesi için 10^{-4} M, 10 mL Cr(VI) çözeltisine, 0.05 g adsorban eklemesi yapıldı. Manyetik balıkla karıştırılarak değişik sıcaklık değerlerinde (20, 30, 40, 50 °C) denemeler yapıldı. Sıcaklık değerinin adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi parametreleri Çizelge 3.6’ da verilmiştir.

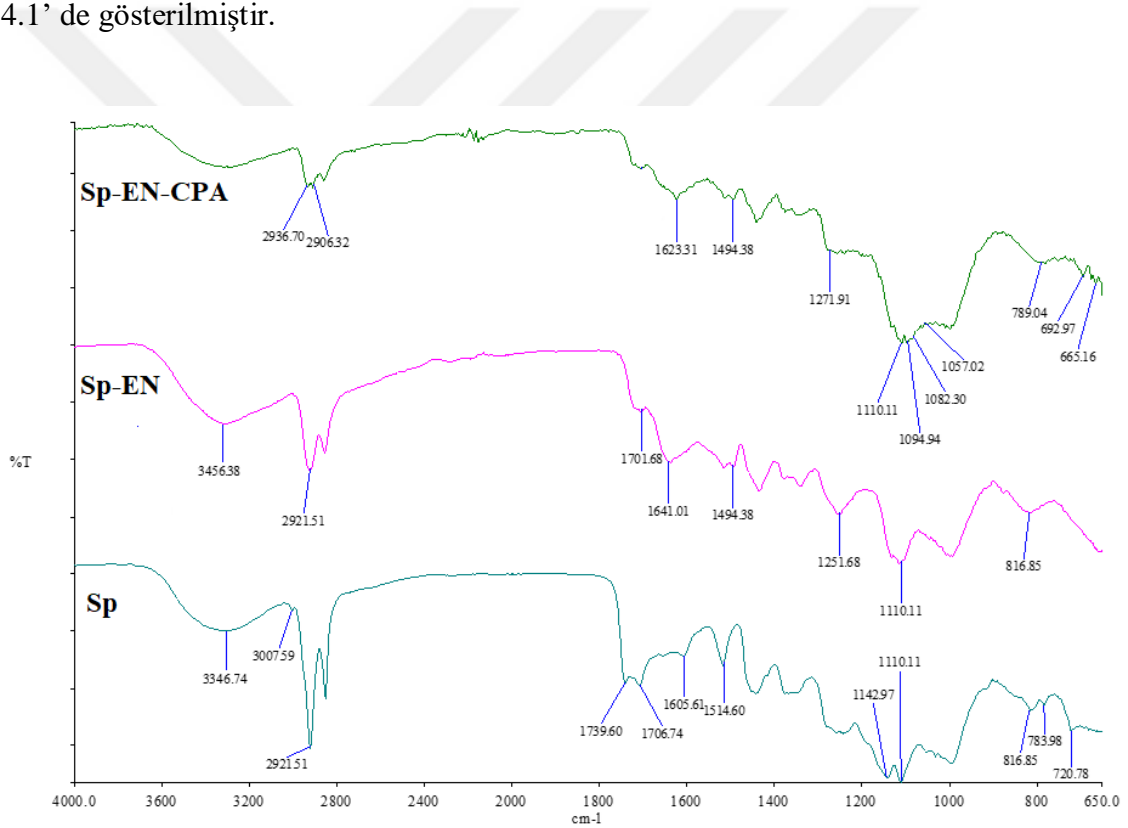
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sporopolenin yüzeyine etilendiamin’nin modifiye edilmesi ve sonrasında bu yüzeye kimyasal etkileşim ile 1,8-bis (3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA)’nın bağlanması fourier dönüşüm spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen adsorban maddenin krom(VI) metal iyonunun adsorpsiyonuna ilişkin değişkenler araştırılmış, adsorpsiyon şartları belirlenmiştir. Bunun için adsorpsiyon süresi, adsorban miktarı, pH, konsantrasyon ve adsorpsiyon sırasında sıcaklık değişimi etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi için Krom(VI) iyonları için adsorpsiyon izotermi çizilmiş, termodinamik açıdan adsorpsiyon incelenmiş, sentezlenen adsorbana ait adsorpsiyon özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır.

4.1. Sporopolen'in Etkileşim Yüzeyinin Etilendiamin (EN) ile Modifikasyonu ve 1,8 bis (3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA) ile İmmobilizasyonu

4.1.1. Fourier Dönüştürülmü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) İşlemi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kızılötesi (FT-IR) absorpsiyon spektroskopisi bir çeşit titreşimsel spektroskopi olup, IR radyasyonu moleküllerin titreşim hareketi tarafından absorbe edilir. Hücreler, makro moleküllerin yapısal analizi, organik materyallerin yapısal kimlikleri, stereokimya yapılarının belirlenmesi ve saflık kontrolünde kullanılır. Fourier Dönüştürülmü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) ile görüntülenen (Sp), Sp-EN ve Sp-EN-CPA spektrumları Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



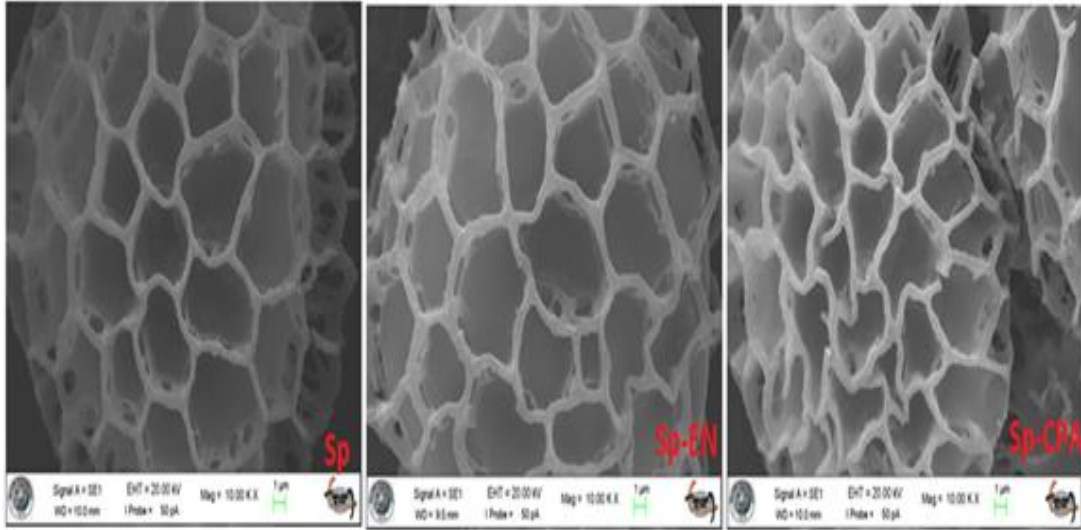
Şekil 4.1 Sporopolen(Sp); Sp-EN ve Sp-EN-CPA bileşiminin FT-IR spektrumu

Şekil 4.1'de ham sporopolen (Sp) spektrumu, 3346 cm⁻¹ da değişen geniş bantta hidroksil (-OH) grubunu ve 1739 cm⁻¹ keto-enol tautomerizm (C=O) grubuna ait karakteristik bantlarını göstermektedir (Gürten ve Serindağ, 2009) . Sp spektrumudaki 3346 cm⁻¹ daki geniş bantlı hidroksil (-OH) grubunun 3456 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlenmiştir. 1623-1701 cm⁻¹, 1701-1641 cm⁻¹ ve 1739-1706 cm⁻¹ deki keskin pikler karbonil grubuna işaret eder. 2906-2936 cm⁻¹ arasında gözlenen pikler ise

aromatik sahaya ait piklerdir. Sporopolende $1739,60\text{ cm}^{-1}$ deki karbonil piki Sp-EN ve Sp-EN-CPA da kaybolmuştur. 1641 cm^{-1} de ortaya çıkan yeni pik $\text{C}=\text{N}$ (1641cm^{-1}) yapısını ifade eder. $2936,70$ de ortaya çıkan yeni pik CPA'nın bağlandığını göstermektedir. Sp de 1514 cm^{-1} deki keskin pik Sp-EN ve Sp-EN-CPA da 1494 'e kaymıştır. Sonuçlar 1,8-bis (3-kloropropoksi) antrasen-9,10-dion (CPA) bileşiği modifiye sporopolen'in yüzeyine immobilize olduğunu doğrular.

4.1.2. SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskop), bir bileşiğin morfolojisini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir yüzey tanı aracıdır. Sporopolen (Sp), sporopolen-etilendiamin (Sp-EN) ve sporopolen-etilendiamin-1,8-bis (3-kloropropoksi) antresen -9,10-dion (Sp-EN-CPA)'nın SEM görüntüleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir



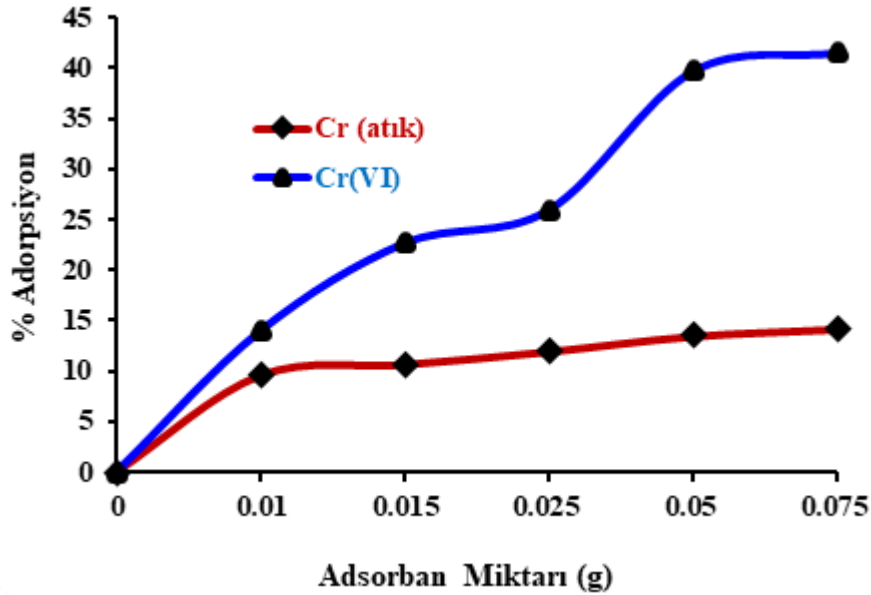
Şekil 4.2 a) (Sp) b) (Sp-EN) c) (Sp-EN-CPA)

Taramalı elektron mikroskop görüntülerine bakıldığında başlangıçta sporopolen düzgün, pürüzsüz, gözenekli yapıları net görünmektedir Şekil 4.2 (a). Gözenekler oldukça düzgün, geometrik yapılar belirgin şekildedir. Ancak sporopolen'in yüzeyinin etilendiamin ile modifiye edilmesi sonrasında gözenekli yapının şiştiği, deforme olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.2.(b)). Ancak sporopolen'in yapısının bir miktar deforme olmasına rağmen yine de ana yapının korunduğu görülmektedir. Modifiye edilmiş sporopolene klorlu fonksiyonel uçlara sahip 1,8-bis (3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA)'nın kimyasal yolla bağlanması sonucunda (Şekil 4.2.(c)) yapının Sp-EN 'e göre daha çok deforme olduğu gözenek şekillerinin geometrik yapılarının bozulduğu görülmektedir.

4.2. Sentezlenen Sp-EN-CPA Bişegine Ait Adsorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Değişen Adsorban Miktarlarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çalışmalar krom(VI) çözeltisi ve krom(VI) içeren atık su ile gerçekleştirilmiştir. Tutunan iyon miktarının belirlenebilmesi için farklı adsorban miktarları kullanarak yapılan çalışmalarda adsorban miktarındaki artışa karşılık adsorban yüzeyine tutunmuş iyon miktarı üzerine etkisi çalışılmıştır. Bu sebeple hazırlanmış 10^{-4} M krom(VI) metal iyonu çözeltisinden her seferde 10 ml alınmış ve farklı miktarlarda adsorban içeren çözeltiler ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Aynı işlem atık su ile tekrarlanmıştır. Şekil 4,3'deki grafik krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban miktarındaki artışa karşılık adsorpsiyon değişimini göstermektedir.



Şekil 4.3 Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi

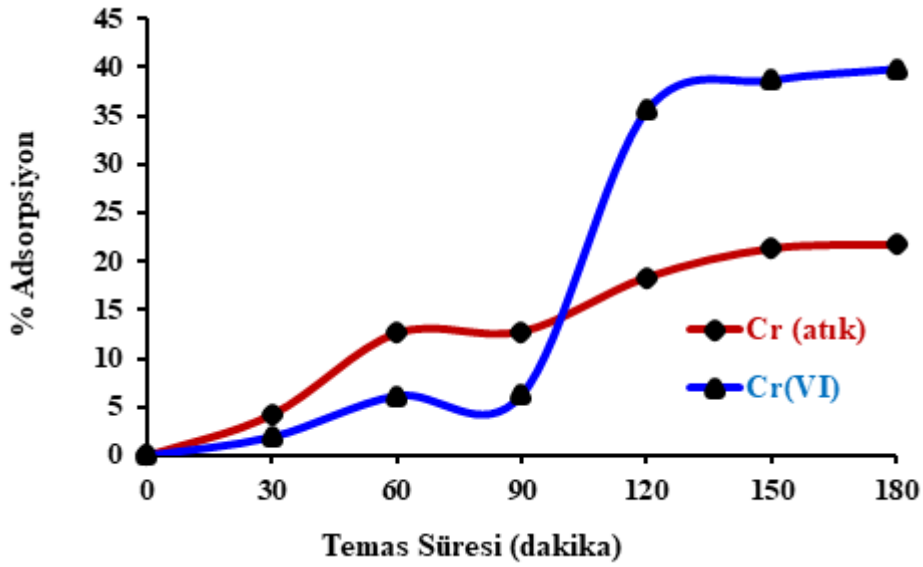
Grafiğe göre adsorban miktarındaki artış ile birlikte adsorpsiyon miktarıda artmakta ve belli bir değerde sabitlenmektedir. Bu değerden sonra adsorpsiyon etkilenmemektedir. 0,05 gram adsorban 1.10^{-4} M krom(VI) metal iyonu çözeltileri için en yüksek adsorpsiyonu sağlamıştır. Buradan hareketle uygun değer Sp-EN-CPA adsorban miktarı krom(VI) metal atık çözeltileri için 0,05 g kabul edilebilir. Adsorban miktarı artışı ile adsorban yüzeyinde tutulan krom(VI) metal iyonu birikiminin artması, birim zaman

içinde etki edebileceği aktif alanın geniş olmasıyla izah etmek uygun görünmektedir. Adsorban temas yüzeyinin artması daha fazla krom(VI) iyonunun adsorban yüzeyinde tutulmasını sağlayacaktır. Ancak şekilde görülen atık krom çözeltisi ve stok krom(VI) çözeltileri arasındaki aynı miktar adsorbana karşı farklı miktarlarda adsorpsiyon olduğu aşikârdır. Bunun nedeni atık krom çözeltisinde başka metal iyonların da olması ihtimalidir. Her iki çözeltide 0,05 g adsorban miktarına karşı maksimum adsorpsiyon sağlanmıştır.

4.2.2. Etkileşim Süresinin Adsorpsiyona Etkisinin Araştırılması

Krom(VI) metal iyonları için en uygun tutunma süresinin belirlenmesi amacıyla 1.10^{-4} M krom(VI) iyonu çözeltilerinden 10mL alınarak 0,01 g adsorban madde üzerine eklenmiştir. 180 dakika süreyle ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Şekil 4,4'te gösterilen grafikte krom(VI) ağır metal çözeltisinin davranışları incelendiğinde Sp-EN-CPA ile krom(VI) iyonlarının temas süresinin artması ile adsorpsiyon miktarında artış gözlenmektedir. 150.dakikadan sonra temas süresinin artışı ile adsorpsiyon miktarında önemli bir değişim görülmemektedir.

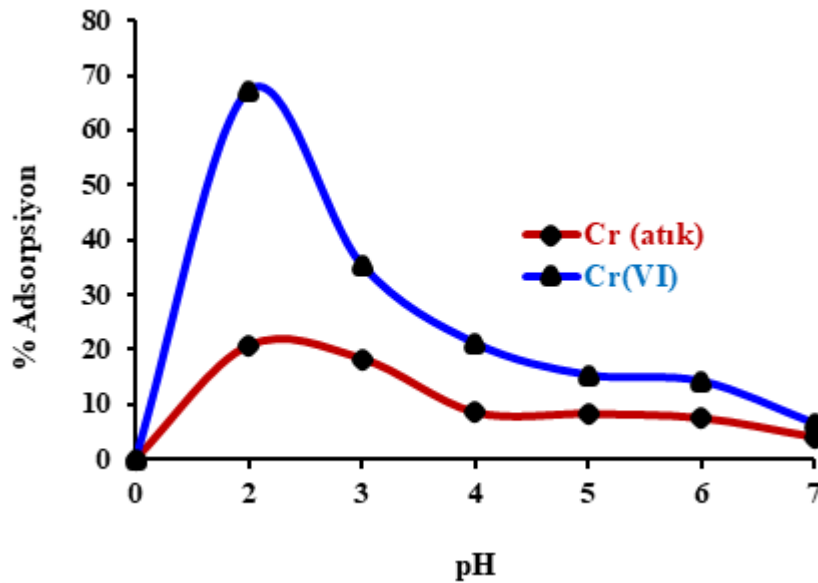
Sulu çözelti ve atık su krom(VI) çözeltileri için krom(VI) iyonlarının adsorpsiyon miktarı 150. dakikaya kadar artmıştır. 150. dakikadan itibaren stok çözeltide önemli bir adsorpsiyon artışı görülmemektedir. Temas süresi aynı olmasına karşın stok çözeltide iki katı fazla adsorpsiyon olması yine atık krom çözeltisinde farklı metal iyonlarının olması ihtimali ile açıklanabilir. 150. dakikadan sonra denge sağlanmakta, stok ve atık krom çözeltilerinde maksimum adsorpsiyona ulaşılmaktadır. 150. dakikadan sonra sürenin arttırılması adsorpsiyon miktarını çok fazla etkilemeyecektir.



Şekil 4.4 Temas süresinin Cr(VI) ve krom(atık) metallerinin adsorpsiyonu üzerine etkisi

4.2.3. pH Değeri İle Adsorpsiyon İlişkisinin İncelenmesi

Farklı pH değerleri kullanarak, 1,8-bis (3-kloropropoksi)antresen-9,10-dion (CPA) ile immobilize edilmiş modifiye sporopolen krom(VI) ve krom(atık) iyon adsorpsiyonları incelenmiştir. pH çalışma aralığı 2–7 arası olacak şekilde seçilmiştir. Adsorban (Sp-EN-CPA) maddesinin metali bağlama kapasitesinin çözeltinin pH değeri değişimi ile önemli oranda değiştiği Şekil 4.5’ te gösterilmektedir.

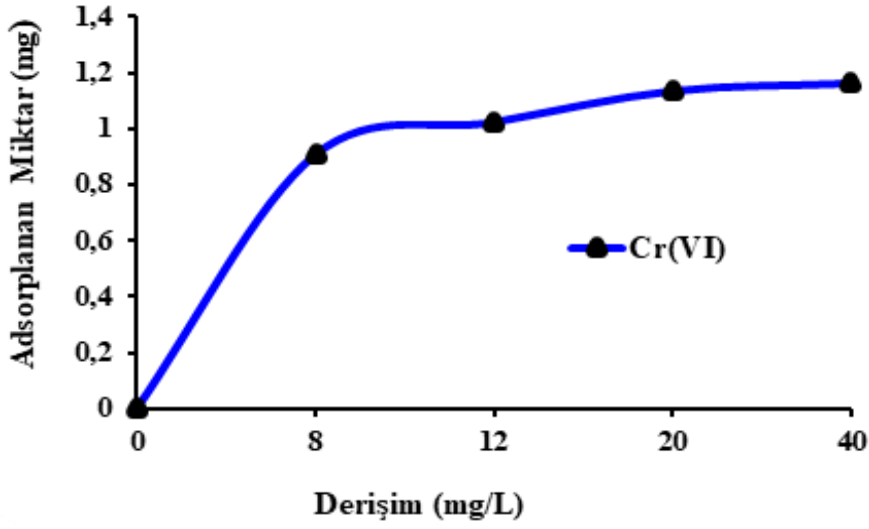


Şekil 4.5 pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisi

Grafiğe bakıldığında Cr(VI) iyonlarının daha küçük pH değerlerinde adsorban maddemizin katyon tutma kapasitesi de düşüktür. Bununla ilgili olarak pH değeri düştükçe ortamda bulunan H_3O^+ derişimi artar ve bunun sonucunda metal iyonları ile yarışmaya girer. Bu olayın yanında düşük pH değerlerinde H^+ taneciklerinin Sp-EN-CPA ya bağlanmalarına bağlı olarak adsorban yüzeyinin daha da pozitif hale gelmesini sağlar ve pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engeller. pH değeri 2,0 iken krom(VI) ve krom(atık) katyonları için adsorpsiyon en yüksek noktaya varmıştır. Aynı zamanda bu pH değeri en uygun değer olarak görülmektedir.

4.2.4. Çözelti Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

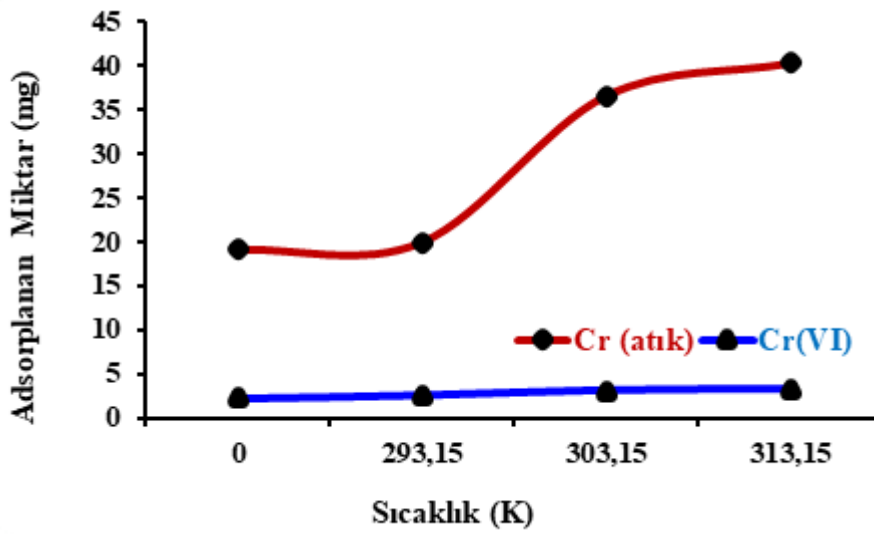
Adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi krom(VI) ve krom(atık) iyonlarının tutunması işleminin mekanizması hakkında bilgi sahibi olabilmek için adsorpsiyon izotermlerinden faydalanılmış ve $K_2Cr_2O_7$ ile hazırlanan ana çözülden değişik konsantrasyonlarda alınarak deneyler yapılmıştır. Şekil 4.6'daki grafikte krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna karşı derişimin etkisi gösterilmiştir. Derişimin artması ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı artmıştır. Çalışma sırasında adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Belirli bir noktadan itibaren konsantrasyondaki artış adsorpsiyona etki etmemektedir. Bunun sebebi adsorban maddenin kapasitesinin dolmasıyla ilgilidir. Başka bir ifade ile çözelti konsantrasyonunun belirli bir derişiminden sonra adsorban yüzeyinde iyon adsorplama ve iyon tutma alanları azalmaktadır. Bu yüzden adsorban maddenin kapasitesi dolduktan sonra derişim artışının adsorpsiyonu etkilemediği gözlenmektedir.



Şekil 4.6 Derişimin adsorpsiyon üzerine etkisi

4.2.5. Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Değişik sıcaklık değerleri seçilerek (20-30-40-50°C) Cr(VI) iyonu için sıcaklık-adsorpsiyon ilişkisi çalışılmış ve değerlendirilmiştir. Şekil 4.7' de gösterildiği üzere sabit adsorban miktarı için krom iyonlarının adsorpsiyon (tutunma) miktarı sıcaklıkla artmıştır. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin ısı alarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Yani reaksiyon endotermiktir. Elde edilen verilerden termodinamik parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının nicelik olarak değerlendirilmesini yapmak için adsorpsiyon izoterm modeli analizi yapıldı. Adsorpsiyon kinetiğini incelemek ve verileri değerlendirmek için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Raduskevich) izotermine bakılmıştır. Bağlanma sabiti, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) değerleri hesaplanmıştır. D-R izoterminden elde edilen verilerden E değeri esas alınarak mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır. D-R izotermi adsorpsiyonun kimyasal ya da fiziksel olup olmadığını daha iyi açıklamaktadır (Çakır, 2013).

4.3.1. Krom(VI) Ağır Metal İyonları İçin Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

$$C_e / q_e = C_e / Q_0 + 1 / Q_0 b \quad (4.1)$$

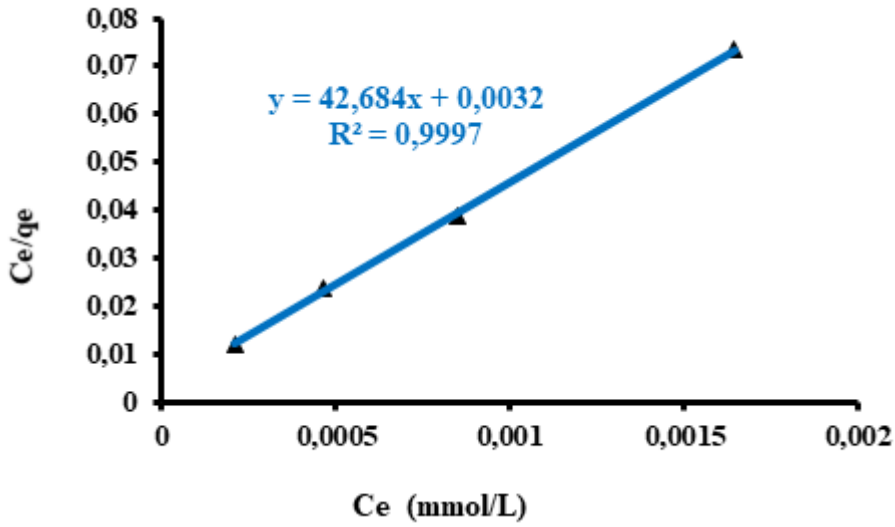
Eşitlik 4.1 de:

Q_e : Denge halinde bir miktar adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mmol/adsorplanan madde / g adsorban).

C_e : Denge halinde, adsorpsiyona katılmayan çözelti içinde kalan bileşen konsantrasyonu (mmol çözeltide kalan madde / L çözelti)

Q_0 : Langmuir en yüksek adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir (L/mmol)

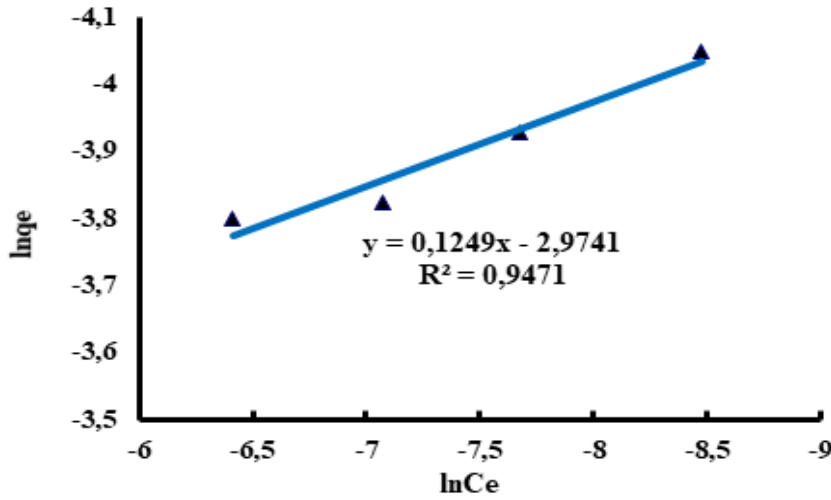


Şekil 4.8. Krom (VI) iyonları için langmuir izoterminin

Krom(VI) iyonları için langmuir izoterminin 1'e yakın olması adsorpsiyonun langmuir izoterminine uyduğunu ifade etmektedir. Çizelge 4.1 de izoterm parametreleri verilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuire uyması reaksiyonun (adsorpsiyon) tek tabakalı olduğunu ifade etmektedir.

4.3.2. Krom(VI) Metal İyonları için Freundlich İzotermi

Freundlich İzoterminin öngörüsüne göre, adsorbanın yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon alanları heterojen alanlardan oluşmaktadır. Freundlich modelinde 'k' adsorpsiyon kapasitesini 'n' ise adsorpsiyon şiddetini ifade eden sabitlerdir. k ve n; sıcaklığa, adsorbanın cinsine ve adsorplanan maddenin cinsine bağlıdır. Grafikten R² değeri 1'e yakın olduğundan adsorpsiyon freundlich izoterminine uymaktadır. Çizelge 4.1' de izoterm parametreleri verilmiştir. Fakat langmuir izotermindeki R² değeri freundlich izoterminden büyük olduğu için adsorpsiyon reaksiyonunun freundlich izoterminden ziyade langmuir izoterminine uyduğu söylenebilir. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu ifade etmektedir. Freundlich izoterminine ait grafik Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

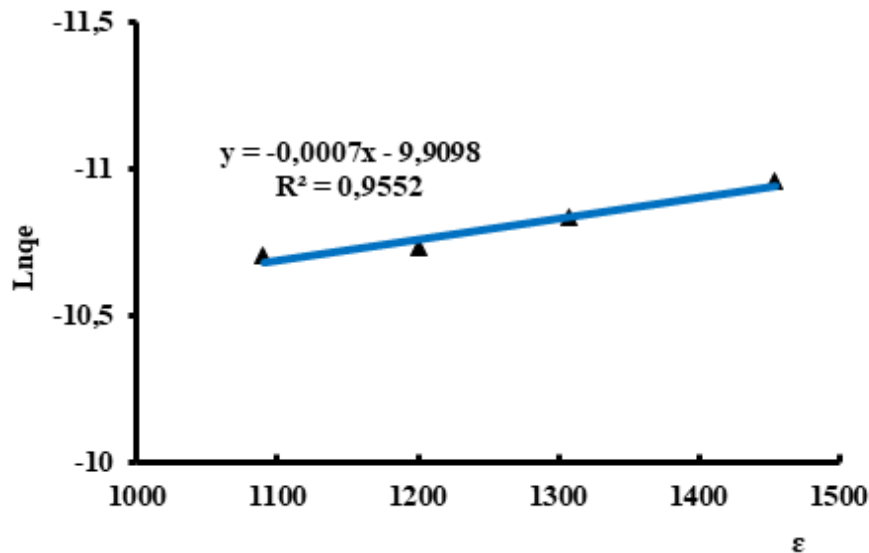


Şekil 4.9 Freundlich izoterm grafiği

4.3.3. Krom (VI) İçin D-R izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Daha önce Bölüm 2.9.3 te izah edildiği üzere:

$\ln q_e = \ln q_m - k\epsilon^2$ eşitliğinden $\ln q_e - \epsilon^2$ grafiği çizilmiş ve Şekil 4.10'daki D-R izotermi grafiği elde edilmiştir. Ortalama serbest enerji D-R izoterminden hesaplanarak Çizelge 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.10 D-R izotermi

Çizelge 4.1 Krom (VI) için izoterm parametreleri

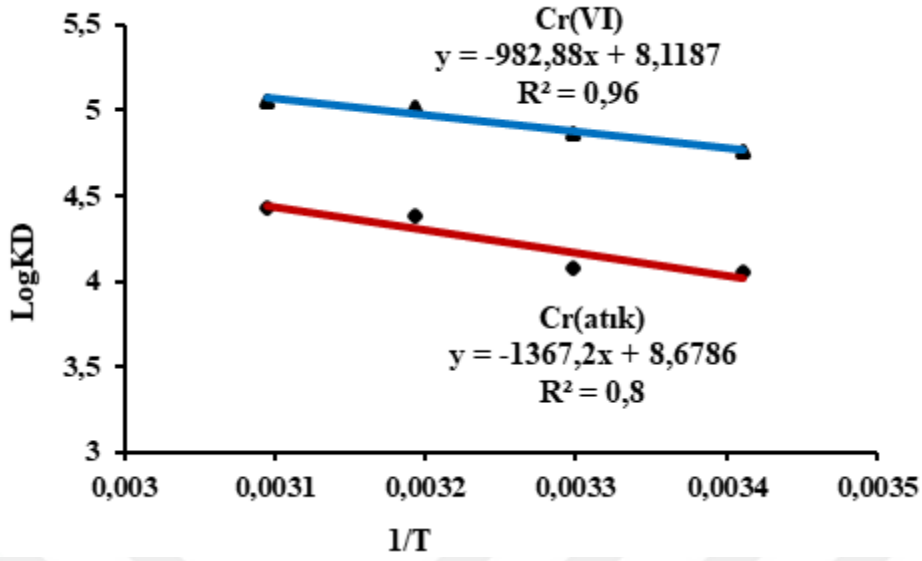
Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi	
Metal	1/n	KF	Q _o (L/mol)	b(mol ² (KJ ²) ⁻¹)
Cr(VI)	0.1249	0.050	0.023	14067.96

D-R İzotermi		
k(mol ² K ⁻¹ J ⁻¹)	q _m (mol/g)	E (kJmol ⁻¹)
0.0007	0.048	26.73

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi E değeri 26,73 kJ/mol olarak D-R izoterminden hesaplandı. E değerinin 16 kJ/mol den büyük olması krom(VI) iyonlarının Sp-EN-CPA üzerine adsorpsiyonunun kimyasal yolla gerçekleştiğini gösterir.

4.4. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

Sp-EN-CPA üzerine krom(VI) iyonlarının adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış, yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara bakarak ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı log KD - 1/T grafiği çizilmiştir. Şekil 4.11' de elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra Çizelge 4.2' deki veriler alınmış ve $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.11' de görüldüğü gibi adsorpsiyonda krom(VI) için dağılma katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır.



Şekil 4.11 Krom(VI)'ya ait logKD – 1/T grafiği

Çizelge 4.2 Termodinamik parametreler

Metal	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJmol ⁻¹)			
			297	303	313	323
Cr(VI)	18.82	103.79	11.61	12.26	13.06	13.58
Cr(atık)	26.18	123.01	9.88	10.27	11.41	11.91

Çizelge 4,2'de görüldüğü gibi ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif , ΔG^0 değerleri negatiftir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkmasının anlamı, adsorpsiyonla entropinin arttığı yönündedir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması krom (VI) adsorpsiyonun endotermik olduğunu doğrulamaktadır. ΔH^0 değerlerine baktığımızda adsorpsiyon ısısı değeri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. D-R izoterm verileri ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon sürecinin kemisorpsiyon olduğu, klorlu fonksiyonel uç gurupların şelatlaştırıcı etkisinin yüksek olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

5. SONUÇ

Bu çalışmada sporopolen yüzeyine ilk olarak etilendiamin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir ve daha sonra 1,8-bis (3-kloropropoksi) antrasen-9,10-dion (CPA) bileşiği ile immobilizasyon işlemi gerçekleştirilerek Sp-EN-CPA adsorbanı elde edilmiştir. Elde edilen Sp-EN-CPA adsorbanının FT-IR ve SEM spektrumları ile karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorban ile yapılan adsorpsiyon işlemleri, izoterm ve termodinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

1. Adsorban miktarının krom (VI) ve krom atık metal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş ve en iyi adsorplanma miktarı Cr(VI) ve Cr(atık) metal iyonları için adsorbanın 0.05 g olduğu tespit edilmiştir. Sp-EN-CPA adsorbanı miktarı arttırıldıkça yüzeye tutunan krom(VI) iyonlarının miktarı artmaktadır ve bu durum krom(VI) iyonlarının birim zamanda etkileşebileceği Sp-EN-CPA adsorbanının yüzeyindeki aktif bölge sayısının fazla olmasıyla açıklanabilir.
2. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş; etkileşme süresi artışı ile adsorpsiyon miktarında da artış gözlemlenmiştir. 150. dakikadan sonra temas süresinin artışı ile adsorpsiyon miktarında önemli bir değişim görülmemektedir.
3. pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş; adsorban (Sp-EN-CPA) maddesinin krom(VI) iyonlarını bağlama kapasitesinin çözeltinin pH değeri değişimi ile önemli oranda değiştiği görülmüştür. pH değeri 2 iken krom(VI) ve krom(atık) katyonları için adsorpsiyon en iyi seviyeye ulaşmıştır. Aynı zamanda bu pH değeri en uygun değer olarak görülmektedir.
4. Çözelti konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş; derişim artışı ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı artmıştır. Çalışma sırasında adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Belirli bir noktadan itibaren konsantrasyondaki artış adsorpsiyona etki etmemektedir. Bunun sebebi adsorban maddenin kapasitesinin dolmasıyla açıklanabilir.
5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş; sıcaklık artışı ile adsorpsiyon değişimine bakıldığında adsorpsiyonun sıcaklık artışıyla beraber arttığı görülmüştür. Bunun sebebi ise adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olarak gerçekleşmesindedir.

6. Adsorpsiyon izotermi incelenmiş olup; adsorpsiyonun izoterm parametrelerinden Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği görülmektedir. D-R izotermi verileri ve adsorpsiyon ısı değerlerine bakıldığında adsorpsiyon işlemi endotermik ve kimyasal yolla gerçekleşmiştir.
7. Termodinamik parametrelere bakıldığında; ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri ise negatiftir. ΔH^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğuna, ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması reaksiyon entropisinin artışına kanıttır. ΔG^0 değerinin negatif olması ise adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.



6. KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., Şirin, K. Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 45140 Manisa .Celal Bayar Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, 45900 Demirci, Manisa, C.B.U. Journal of Science 10.1 (2014)
- Aktaş, Ü., 2018, www.ümitaktas.com, <https://www.ümitaktas.com/saglik-yazilari/agir-metal-tehdidi>, 17.04.2018
- Ayar, A., 1997. Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopolen Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S. 1986. Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı 3217, Mühendislik Fakültesi, No: 62, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Çakır, E., Ü., 2013, Tosunoğlu, V, Bayhan, Y, K, Ceviz Ağacı Talaşı (Juglans Regia L.) 'nın Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri, Cilt, 24, Sayı, 1 <http://e-dergi.atauni.edu.tr/atauniazb/issue/view/1025000583>
- 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, A., Torun, M., & Bilgiç, A., 2015. Immobilization of 4-amino-2-hydroxyacetophenone onto silica gel surface and sorption studies of Cu (II), Ni (II), and Co (II) ions. *Desalination and Water Treatment*,
- Çimen, A., Karakus, E. ve Bilgiç, A., 2016. Chemical Modification of Silica gel with 4,4'-((1Z,8Z)-2,5,8-triazanona-1,8diene-1,9-diyl)diphenol and Applications to Chromium Cr(VI) Ions in Industrial Wastewaters” *Desalin Water Treat*,
- Fernando, L., Petrilli ve Silvio De Flora, 1977, Toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium on *Salmonella thpHimuruim*, 1977 Nis; 33 (4): 805–809./ PMID: 326184
- Garg, B. S., Sharma, R. K., Bhojak, N., Mittal, S., 1999. Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions. *Microchemical Journal*, 61:94-114.

- Gürten, T., ve Serindag, O. (2009). Synthesis of Immobilized Schiff Base Complexes as Ligand Exchange Matrix. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 25(11)2218-2224.
- Hussein, H., Ibrahim, S.F., Kandeel, K., Moawad, H. 2004. Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas Sp.* *Electron J. Biotechn*, 7: 38-46
- Kahvecioğlu ve Kartal, G, Güven, Atimur, S ve ark. Metallerin Çevresel Etkileri -I [Dergi] // *Metallurji Dergisi.* - 2013.
- Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G, Güven, A, Timur, S, Gökhan, O, 2018, Metallerin Çevresel Etkileri https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, *Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul*
- Karakuş E. 2014. Silika jel yüzeyinin aktifleştirilmesi schiff bazının immobilizasyonu ve sanayide kullanılan kromun absorblanması. Yüksek lisans tezi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı / Fizikokimya Bilim Dalı.
- Kasahara, I., Willie, S. N., Sturgeon, R. E., Berman, S. S., Taguchi, S. and Goto, K., *Bunseki Kagaku.*, 1993.
- Kayseri, Erciyes, E, 2016, Adsorpsiyon izotermleri. (<https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsIyon-IzotermlerI.pdf>)
- Keleş, M., 2013. Preparation of Heterogeneous Palladium Catalysts Supported on Sporopolen for Heck Coupling Reactions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.* 43:575-579. DOI: 10.1080/15533174.2012.749895 To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15533174.2012.749895>
- Kilislioğlu, A. ve Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin. *Applied Radiation and Isotopes* 50,155.
- Koçer, O., 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi
- Morales, L. ve Urbina, E., 2005, Removal of hexavalent chromium biyobirikim *Trichoderma viride* in an airlift bioreactor. *Enzyme and Microbial Technology*

Naqhiyah, F.A., Kamboh, M.A., Nodeh, H.R., Siti Nadiah B.A.H., Mohamad S. 2016
Synthesis of piperazine functionalized magnetic sporopolen: a new organic-
inorganic hybrid material for the removal of lead(II) and arsenic(III) from
aqueous solution. Received: 4 December 2016/Accepted: 24 July
2017/Published online: 3 August 2017

Öktem, T., Karahan, A. Demir, A, Özdoğan, E, Seventekin N,2018,Tekstil
Malzemelerinin Yüzey Modifikasyonlarında Kullanılan Bazı Yöntemler,
<http://dergipark.gov.tr/download/article-file/218039>

Özkan, V.D 2015, Sanayi atık sularından Cr(III) iyonlarının titanyum oksit - silika
nanopartiküler fotokatalistle uzaklaştırılması Yüksek lisans tezi. Karamanoğlu
Mehmetbey Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı /
Fizikokimya Bilim Dalı

Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopolen
Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi.
Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Ünlü, N. ve Ersöz, M. 2007. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-
Sporopolen. Separation and Purification Technology. 52 :461–469

Pehlivan, E., 1991. Lycopodium Clavatum'dan Elde Edilen Ligand Değiştirici
Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak
Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin
İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Pyell, U. Stork, G. Fresenius, J., 1992. Anal. Chem. 342,

Sakarya, E,2018, Metal Kirliliği
http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/40074/32914/a%C4%9F%C4%B1_r_metal_kirlili%C4%9Fi_genel_bilgiler.pdf,16.04.2018

Sarıkaya, Y.,1993, Fizikokimya, Gazi Btiro Kitabevi, Ankara

Sivrihisar,2018, <http://sivrihisar.web.tr/agir-metal-zehirlenmeleri.html>,17.04.2018

TMIC The metabolomics İnnovation Center,2018, İnsan Metabolom Veritabanı
(HMDB),<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000599>,17.04.2018

Yörükoğulları, E. 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları.
Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s

Yüce, M.,2007., Arıtımı Yapılmamış Atıksulardan İzole Edilen Mikroorganizmalarla
Reactive Black B Ve Krom(V₁) Giderimyüksek Lisans Tezi // Ankara : Ankara
Üniversitesi,



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Bülent KARADEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.06.1968 / KONYA
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 544 446 31 13
e-mail : bulentkarademir@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mzeuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Karamanoğlu Mehmetbey Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı.	2018
Lisans	19 Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü	1990
Lise	Göktepe Lisesi	1986

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1991	İstanbul	Crr.İ.Ö Gaziosmanpaşa
1992	Hakkari	Yedek Subay
1993	İstanbul	Crr.İ.Ö Gaziosmanpaşa
1995	Erzincan	Ekecik Ortaokulu Refahiye
1997	Erzincan	Ekecik Ortaokulu Müdürü
1997	Karaman	Taşkale Lisesi Kimya Öğretmen
1998	Karaman	Yunus Emre Lisesi Kimya Öğretmeni.
2002	Karaman	Göktepe Lisesi Müdürü
2004	Karaman	Sarıveliler İlçe Milli Eğitim Müdür V.
2006	Karaman	İl Milli Eğitim Şube Müdürü
2008	Türkmenistan	Yurt Dışı Görev
2014	Karaman	İl Milli Eğitim Şube Müdürü
2014-	Karaman	Temizel Ünlü MTAL Müdürü