T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kitozan Modifiyeli Zirai Atığın Cr(VI) Giderimindeki Veriminin İncelenmesi

Betül YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİTOZAN MODİFİYELİ ZİRAİ ATIĞIN Cr(VI) GİDERİMİNDEKİ VERİMİNİN İNCELENMESİ

Betül YAVUZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ
2017, 63 Sayfa
Jüri
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Bu çalışmada, zirai ürün olan Muğla yöresi zeytin çekirdeği, öğütülerek ve elek analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu belirlenmiş ve bu hammadde kitozan ile modifiye edilmiştir. Bu işlem basamağının ardından derişik NaOH ve metanol çözeltisinin içinde mikrokapsül boncuklar oluşturulmuştur. Oluşturulan boncuklar sonrasında gluteraldehit ile çapraz bağlanarak son fonksiyonlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra etanol ile yıkanan boncuklar oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ayrıca işlem görmemiş zeytin çekirdeği derişik NaOH ile yıkanarak modifiye zeytin çekirdeği ile kıyaslama yapılmıştır. Modifiye edilmiş zeytin çekirdekleri, Cr(VI)'nın $K_2Cr_2O_7$ tuzundan hazırlanan sulu çözeltisinden adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları üzerine sırasıyla, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Cr(VI) iyonlarının modifiye zeytin çekirdeği ile adsorpsiyonu için optimum temas süresi 90 dakika olarak bulunmuştur. Adsorban madde miktarı arttırıldıkça adsorplanan Cr(VI) miktarı artmış ve 0.04 gram ile dengeye ulaşmıştır. Ayrıca artan pH ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun azaldığı ve maksimum değerin pH 2 değerinde elde edildiği gözlenmiştir. Değişen Cr(VI) konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve denge verileri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Sonuç olarak yeni adsorban olarak hazırlanan kitozan ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeğinin sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde uygulanabileceği ve alternatif bir biyomalzeme olarak kullanılabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon, biyomalzeme, Cr(VI), Gluteraldehit, Kitozan, Mikrokapsül

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF CHITOSAN-MODIFIED AGRICULTURAL WASTE FOR THE REMOVAL OF Cr(VI)

Betül YAVUZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst.Prof.Dr. Serpil EDEBALİ

2017, 63 Pages

Jury
Asst.Prof.Dr. Serpil EDEBALİ

In this study, olive stone which as known agricultural product at Muğla region, was being milled and was being screen analysed to define average particle size. This raw material was modified with biomaterial as known as chitosan. After this step of process, it is created as beads in concentrated NaOH and methanol solution. Then created bead was cross linked with glutaraldehyde to finalize last process of functionalization. Afterwards the bead which was washed with ethanol, was dried at room temperature. Also uncured olive stone was washed with concentrated NaOH was compared with modified olive stone. Modified olive stones used as biosorbent to remove from prepared aqueous solution of salt $K_2Cr_2O_7$ of Cr(VI) with adsorption technicque. After adsorption studies, effect of adsorbent, initial concentration, contact time and pH parameters was analyzed, respectively. The optimum contact time for adsorption of Cr (VI) ions on modified olive stone was found to be 90 minutes. As the amount of adsorbent increased, the amount of Cr (VI) adsorbed increased and reached to the equilibrium with 0.04 grams. It was also observed that the adsorption of Cr (VI) ions decreased with increasing pH and the maximum value was obtained at pH 2. The effect changing Cr (VI) concentration on adsorption was observed and Langmuir and Freundlich isotherm models were applied with equilibrium data.

As a result, it can be seen that the olive stone modified with chitosan prepared as new adsorbent can be applied for Cr (VI) removal from aqueous solutions and used as an alternative bioadsorbent.

Keywords: Adsorption, biomaterials, Cr(VI), glutaraldehyde, chitosan, microcapsules

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca sağladıkları bilimsel katkı, anlayış, sabır ve ilgilerinden dolayı tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Serpil Edebali'ye;

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca çalışmalarıma destek olması ve engin bilgilerini esirgememesinden dolayı sayın Prof. Dr. Erol Pehlivan'a

Laboratuvar çalışmalarım ve tez yazımı sırasında desteğini hiçbir zaman esirgemediği ve çalışmalarım süresince her zaman özverili ve anlayışlı olduğu için çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Betül YAVUZ
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ ..... **Vİ**
ÖZET ..... **İV**
ABSTRACT ..... **V**
ÖNSÖZ ..... **Vİ**
İÇİNDEKİLER ..... **Vİİ**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **İX**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **İX**
SİMGELER ..... **X**
1. GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**
2.1. AĞIR METALLERİN DOĞADA BULUNUŞU VE YAYILIMI 6
2.2. AĞIR METALLERİN ETKİLERİ 8
2.3. AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ 13
2.3.1. Adsorpsiyon 14
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 16
2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 16
2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler 17
2.3.2.1. pH 17
2.3.2.2. Sıcaklık 18
2.3.2.3. Adsorplanan maddenin iyon yükü 18
2.3.2.4. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü 18
2.3.2.5.Adsorplanan maddenin yüzey alanı 18
2.3.2.6.Adsorban madde yapısı 18
2.4. ADSORBAN MADDELER 19
2.4.1. Düşük maliyetli doğal maddeler ve uygulanabilirlikleri 19
2.4.2. Biyoadsorbanlar 21
2.5. MODİFİKASYON UYGULAMA İŞLEMLERİ 25
2.5.1. Çapraz bağlama işlemi 25
2.6. ADSORPSİYON DENGESİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI 26
2.6.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi 26
2.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi 28
2.6.3. Scatchard adsorpsiyon izotermi 28
2.6.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorbsiyon izotermi 29
2.7. ADSORBSİYON KİNETİĞİ 30
3. MATERYAL VE YÖNTEM **31**
3.1. KULLANILAN MALZEMELERİN TANITIMI 31
3.1.1. Adsorban maddeler 31
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 32
3.1.3. Kullanılan cihazlar 32
3.2. KİTOZAN İLE ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNİN MODİFİYE (ZÇK) EDİLMESİ 32
3.3. NaOH İLE ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNİ YIKAMA İŞLEMİ (ZÇN) 33
3.4. NUMUNELERİN HAZIRLANMASI 35

3.4.1. Krom çözeltisi……35
3.5. GİDERİM ÜZERİNE ADSORBAN MİKTARI ETKİSİ 36
3.6. GİDERİM ÜZERİNE TEMAS SÜRESİ ETKİSİ 36
3.7. GİDERİM ÜZERİNE pH'NIN ETKİSİ....37
3.8. GİDERİM ÜZERİNE ÇÖZELTİ KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ 38
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 39
4.1. ARAŞTIRMA BULGULARI....39
4.1.1. SEM analizi……39
4.1.2. FT-IR analizi……...42
4.2. OPTİMİZASYON ÇALIŞMALARI....43
4.2.1. Ağır metal gideriminde adsorban miktarının etkisi……43
4.2.2. Ağır metal gideriminde temas süresinin etkisi……44
4.2.2.1. Kinetik çalışmalar 46
4.1.3. Ağır metal gideriminde pH'nın etkisi……48
4.1.4. Ağır metal gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi……49
4.1.4.1. İzoterm Çalışmaları 50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 56
ÖZGEÇMİŞ....61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1.	Ağır metallerin doğaya yayılması…….....	8
Şekil 1.2.	Ağır metallere bağlı semptomlar……	9
Şekil 1.3.	Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri……..	15
Şekil 1.4.	Kitin ve kitozanın kimyasal yapıları……..	22
Şekil 1.5.	Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından kitozan üretimi prosesine ait akış şeması..…	24
Şekil 3.1.	Zeytin çekirdeğinin eleme ve öğütme işlemi……	31
Şekil 3.2.	ZÇK'nın mikrokapsül boncuklaştırma işlemi ve ZÇK……..	32
Şekil 3.3.	Zeytin çekirdeğinin kitozan ile modifikasyonu(ZÇK) için işlem sırası…….	33
Şekil 3.4.	Zeytin çekirdeğinin NaOH ile modifiyesi(ZÇN)……...	34
Şekil 3.5.	Zeytin çekirdeğinin NaOH ile modifikasyonu (ZÇN) için işlem sırası……	34
Şekil 3.6.	Deney için hazırlanılan numuneler……	36
Şekil 3.7.	Deney için hazırlanan 50 ppm lik Cr(VI) çözeltisi……	36
Şekil 3.8.	Sulu çözeltide adsorban miktarı etkisi işlem sırası……	37
Şekil 3.9.	Sulu çözeltide sürenin etkisi işlem sırası……...	37
Şekil 3.10.	Sulu çözeltinin pH değişiminin etkisi işlem sırası……	38
Şekil 3.11.	Sulu çözeltinin konsantrasyon etkisi işlem sırası……...	38
Şekil 4.1.	1 µm boyutunda kitozan SEM görüntüsü	
Şekil 4.2.	a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm ve d) 20 µm boyutunda ZÇ SEM görüntüsü..……..	39
Şekil 4.3.	a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm ve d) 20 µm boyutunda ZÇN SEM görüntüsü……..…...	40
Şekil 4.4.	a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm, d) 20, e) 100 ve f) 200 µm boyutunda ZÇK SEM görüntüsü……	41
Şekil 4.5.	Kitozan, ZÇ, ZÇN ve ZÇK adsorbanların FT-IR analizi…….....	42
Şekil 4.6.	Cr(VI) % sorpsiyonunun ZÇK adsorbanına karşı değişimi ..…….....	43
Şekil 4.7.	Cr(VI) % sorpsiyonunun ZÇN adsorbanına karşı değişimi ..……	44
Şekil 4.8.	Cr(VI)'nın ZÇK adsorbanı etkisiyle zamana karşı değişimi…..…….	45
Şekil 4.9.	Cr(VI)'nın ZÇN adsorbanı etkisiyle zamana karşı değişimi…..……	45
Şekil 4.10.	ZÇK adsorbanına ait yalancı 2. Dereceden denklemin ifadesi……..	47
Şekil 4.11.	ZÇN adsorbanına ait yalancı 2. Dereceden denklemin ifadesi……..	47
Şekil 4.12.	Cr(VI)'nın ZÇK adsorbanın farklı pH değerlerine karşı giderimi……..…...	48
Şekil 4.13.	Cr(VI)'nın ZÇN adsorbanın farklı pH değerlerine karşı giderimi……..……....	48
Şekil 4.14.	ZÇK ve ZÇN adsorbanına ait konsantrasyon değişimi…..……	49

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Temel endüstrilerden atılan metal türleri……..	8
Çizelge 1.2.	Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları…….	14
Çizelge 1.3.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri…….	17
Çizelge 1.4.	Özelliklerine göre piyasada kullanılan adsorban maddeler……...	19
Çizelge 1.5.	R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri……..	28
Çizelge 3.1.	Zeytin çekirdeğinin kimyasal ve fiziksel özellikleri…….....	31
Çizelge 4.1.	ZÇK ve ZÇN' ye ait kinetik sabitleri……	46
Çizelge 4.2.	ZÇK ve ZÇN adsorbanlarına ait Langmuir ve Freundlich izotermleri sabitleri……...	50
Çizelge 4.3.	ZÇK ve ZÇN adsorbanlarına ait D-R ve Scatchard izotermleri sabitleri…….....	51
Çizelge 4.4.	Adsorbanlar(ZÇK, ZÇN) üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerleri……..	53

KISALTMALAR

ZÇK : Kitozan modifiyeli zeytin çekirdeği
ZÇ : Zeytin çekirdeği
ZÇN : NaOH modifiyeli zeytin çekirdeği
dk : Dakika
L : Litre
gr : Gram
mg : Miligram
rpm : Dakikadaki karıştırma hızı
M : Molarite

SİMGELER

q_e : Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı (mmol adsorplanan /gr adsorban)
M : Adsorban miktarı (gr)
C_e : Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu (mmol/L)
K : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (adsorplayıcının adsorplama yeteneği)
N : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (adsorplananın adsorplama eğilimi)
C_o : Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
V : Çalışmada kullanılan hacim (mL)
M : Adsorban madde miktarı (gr)
T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R : Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
M : Mikro
Q^o : Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr)
R_L : Dağılma sabiti
K_F : Freundlich sabiti, adsorbent kapasitesi (L/gr)
K_c : Denge sabiti
C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
k_2 : Yalancı ikinci derece adsorbsiyon sabiti
k_1 : Yalancı birinci derece adsorbsiyon sabiti
R_a : Küresel olduğu varsayılan adsorbent partikülünün yarıçapı (m)
D_e : Adsorbent fazındaki efektif difüzyon katsayısı (m^2/s)
F(t) : q/q_e; t anında dengeye ulaşan kesir ifadesi
pH : Potansiyel hidrojen
UV : Ultraviyole
R^2 : Korelasyon sabiti
As : Langmuir izotermindeki adsorpsiyon kapasitesi
K_b : Langmuir izotermindeki adsorpsiyon enerjisi sabiti

1.GİRİŞ

Çevresel kirlilik, insanların sağlığını çeşitli yollarla etkilemesi ve tüm canlıların yaşamını tehdit etmesi ile küresel bir sorun haline gelmektedir. İnsan etkileri sonucu ortaya çıkmıştır ve insanın kendi sağlığını olumsuz etkileyen birçok sorun meydana gelmektedir. Bu sorunlar genetik olmayan, çevresel risk faktörleri olarak belirlenmiş olsa da, kirlilik konusunda olası risk faktörleri açısından nispeten az çalışma yapıldığı bilinmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalar da çevre kirliliği farklı boyutlarda ele alınmakta ve çözüm önerileri sunmaya çalışılmaktadır (Attademo, 2017).

Kirleticilerin içerisinde, canlıların doğal yaşam kaynağı olan ve insan vücudunun olmazsa olmazı olarak bilinen suyun etkileri oldukça kapsamlıdır. Kirliliği büyük bir endişe kaynağı olup, dünya çapında önemli bir çevre sorunu olarak kabul edilmektedir. Su kirliliğine neden olan başlıca kirleticilerin endsütriyel atıklar olduğu bilinmekte ve çeşitli alanda faaliyet gösteren sektörlerin içeriğinde, ağır metaller, boyar maddeler, organik kirleticiler, petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılar olduğu söylenebilmektedir. Bu kirleticilerin içinde yer alan ağır metallere alıcı ortamların en ciddi kirleticileri gözüyle bakılması gerekmektedir. Çünkü ağır metal içeren kirleticiler sucul ortamlarda veya sucul canlılarda birikim gösterebilmekte ve biyolojik olarak parçalanabilmektedirler (Al-Qahtani, 2016). Dolayısıyla canlı vücudunda kalıcı özellik göstermektedir (Tuzen, 2009).

Doğayı tehdit eden ağır metallerin tanımı ise fiziksel açıdan yoğunluğu 5 g/cm^3'ten daha yüksek olan metaller olarak yapılabilmektedir. Bu yoğunluğun üzerinde olan krom, kurşun, bakır, kadmiyum, çinko, kobalt, nikel, civa ve demir olmak üzere 60'tan fazla metal sayılabilmektedir. Bu metaller arasında aldığı değerlik ile son derece kansorejen etkiye sahip olan Cr(VI) ağır metali, ihtiyacı karşılayan konsantrasyonlarda canlılar için olmazsa olmaz iken tehlikeli boyutlarda ileri derecede toksik etkiye neden olduğu bilinmektedir.

Ağır metallerin biyolojik toksisitesi sadece toplam miktarına değil, ağır metalin gösterdiği karakteristik özelliğine ve mevcut metal türünün dağılımına göre de belirlenmektedir. Her bir ağır metal türü farklı çevresel etkilere neden olabilmektedir. Dolayısıyla ağır metal türleri, doğadaki metal toksisitesi, bulaşıcılığı ve dolaşımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, kirleticilerin mevcut türlerini ve

dönüşüm özelliklerini ağır metal kanalizasyon atıklarında araştırmak önemli bilgiler edinmekte kaçınılmazdır (Li, 2016).

Ekonominin ve kentleşmenin hızla gelişmesi ile ağır metal deşarjları atıkların kapasitesiyle doğru orantılı olarak çoğalmakta ve atık su arıtımına giden kirletici kapasitesini büyütmektedir. Bu atıklar endüstriyel atıksuyun deşarj edilmesine bağlı olarak çeşitli ağır metaller ihtiva etmekte ve kentsel kanalizasyonlarda ağır metal iyonlarının çökelmesi sonucu zenginleştirilmesine neden olmaktadır. Atık sularındaki ağır metaller, arıtma ve çamurun kullanılması sürecinde de ikincil kirliliğe sebebiyet vermektedir (Pei, 2016).

Bu nedenle, su deşarj edilmeden önce bu metallerin endüstriyel atık sularından uzaklaştırılması, dolayısıyla mevcut tehlikenin doğal döngünün sonucu olan insan sağlığında problemlere sebep olmadan önlenmesi gerekmektedir (Akpomie, 2016). Canlıların yaşamında tehlikeli boyutlarda olduğu bilinen ağır metallerin giderimi için birçok yöntem bulunmakta ve geliştirilmeye devam etmektedir (Vyšvařil, 2016).

Son yıllarda çevre bilincinin artması ile bilim insanlarının düzenleyici alanlarda, endüstriyel atıklardaki ağır metal iyonlarının gideriminin farklı muamelelerde bulunarak araştırılmasını gerekli görmüşlerdir. Bu nedenle, kirleticilerin giderilmesi için yöntemin etkinliği ve maliyetinin uygunluğu açısından ele alınarak farklı giderim yöntemleri bulma konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Günümüzde bilim dünyasında da çalışmaların giderek arttığı bilinen adsorbsiyon yönteminin ağır metal sulu çözeltilerindeki etkileri belirlenmiştir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda, kullanım alanı ve şekli değiştirilebilmektedir. Ağır metallerin sulu çözeltilerinde adsorbsiyon gideriminde doğal ve sentetik adsorbanlar kullanılabilmektedir. Bunlar arasında zirai atık olan doğal maddeler, düşük maliyetli olması ve çevre dostu olması sebebiyle tercih edilmektedir. Tarımsal ve yan ürünlerin bol miktarda atık maddeler olduğu ve uygun şekilde atılmaya ihtiyaç duyması, evren için faydalı, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi için çalışılmaktadır. Bu bağlamda ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışmalarında doğal maddeller kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile olan çalışmalara bilim insanları ilgi göstermeye başlamışlardır (Abdel, 2007).

Bu çalışmada adsorpsiyon yöntemi ile Cr(VI) ağır metalinin sulu çözeltilerinden giderilmesi için doğal maddelerden faydalanılmıştır. Hammadde olarak zirai atık olan zeytin çekirdeği kullanılarak sucul ortamda mekanik özelliklerinin iyileştirilebilmesi

için deniz canlılarından elde edilen kitozan maddesi ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak elde edilen adsorban madde ile Cr(VI) ağır metalinin sulu çözeltisi ortamında farklı parametreleri değerlendirilerek sorpsiyon verimi incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Guar gamdan glutaraldehit çapraz bağlama maddesi kullanılarak kitozan ile yeni hidrojel serilerinin sentezini Rithe ve ark., (2014) çalışmışlardır. Guar gam içerisinde kitozan konsantrasyonu % 0, 12.5, 25, 37.5 ve 50 iken, guar gamın kitozan ile modifikasyonu sonucu glutaraldehit ile çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilen maddenin toplam miktarına oranı % 0, 1.5, 3 ve 6 değiştirilmiştir. Hazırladıkları hidrojelleri, hidrasyon derecesi, denge su emiciliği, şişme yeteneği, pH ve tuzluluğun adsorpsiyon üzerindeki etkilerini anlamak için karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak, kitozan ilavesinin guar gam sakızının hidrofilitesini düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Aktive edilmiş kırmızı çamur kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. Alüminyum endüstrisinin bir yan ürünü olan kırmızı çamur, temelde silika partiküllerinden, alüminyum, demir ve titanyum oksitten oluşur. Alyüz ve Bilge (2005) kırmızı çamur için pH=5,2'de 1,60 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada ise Yakout ve El-deen (2011), ana bileşenleri hemiselüloz, selüloz ve lignin olan zeytin çekirdeğini incelemişlerdir. Zeytin çekirdeği yüzeyindeki karbonların gözenek yapısını aktifleştirmek için kimyasal aktivasyon yöntemi ile, ağırlıkça % 80 fosforik asidi aktive edici ajan olarak kullanmışlardır. Adsorbsiyon işleminde, karbonizasyon ve yıkama işlemlerine ilişkin kütle değişikliklerini sırasıyla 218 m^2/g ve 0.6 cm^3/g olarak elde etmişlerdir.

Ali (2016)'nin çalışmasında, kitozan-1,2-Sikloheksilendinitrilotetraasetik asit – grafen oksit (Cs/CDTA/GO) nanokompoziti çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehid kullanıp yeni bir adsorban hazırlanarak hekzavalent kromun (Cr(VI)) adsorpsiyon ve uzaklaştırma verimi farklı adsorpsiyon koşullarında araştırılmıştır. Sonuçlar optimum adsorplanan maddenin pH 3.5'te ve dengenin 60 dakikalık zamanda 2 g/L olduğunu, adsorban maddenin azami adsorpsiyon kapasitesinin 166.98 mg/g olduğunu göstermektedir.

Monodispers edilmiş kitozan/silika, gözenekli yapıya ve geniş spesifik yüzey alana sahip hibrid mikrosferler ile mikroakışkan teknoloji kullanılarak adsorbsiyonu %25 arttırılmış bir adsorban hazırlanmıştır. Zhao ve ark., (2013), bunları mekanik özellikte Cu (II) gibi ağır metal iyonunun adsorpsiyonunda uygulamışlar ve denge adsorpsiyon miktarını yaklaşık 53.0 mg/g olarak bulmuşlardır.

Rüzgârdan tozlanan bitkilerin polenlerinden üç yeni kitozan mikrokapsülünün hazırlanması gerçekleştirilmiş ve Cd (II), Cr (III), Cu (II), Ni (II) ve Zn (II) ağır metal

iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Sargın ve ark. (2014), sorpsiyon kapasitelerini polen taneleri olmayan çapraz bağlı kitozan boncuklarıyla karşılaştırmışlardır. Sempervirens-kitozan mikrokapsülleri diğer mikrokapsüller ve çapraz bağlanmış boncuklardan daha iyi performans sergilenmiştir (Cd (II): 65.98 ile Cu (II): 67.10 ve Zn (II): 49.55 mg/g). A. negundo-kitozan mikrokapsülleri, Cr (III) (70.40 mg g-1) gideriminde ise daha verimli sonuç göstermiştir.

Metil turuncu (MO) 'nun sulu solüsyonları üzerine protonlanmış, çapraz bağlanmış kitozan incelenmiştir. Huang ve ark., (2013), MO'nun protonlanmış çapraz bağlı kitozanın giderimini başlangıçtaki MO konsantrasyonu, adsorbent miktarı, adsorpsiyon sıcaklığı ve temas süresi parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Langmuir modelinden maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293, 303 ve 313 K'de 89.29, 130.9 ve 180.2 mg/g olarak elde etmişlerdir.

Cu (II) sulu çözeltileri üzerindeki Poli (vinil alkol) ve kitozanın (PVA/CS) hidrojel etkinliği incelenmiştir. PVA/CS'nin glutaraldehit ile çapraz bağlandığını ve 100/0 oranında PVA/CS hidrojelinin, PVA'ya bağlı olarak su şişme oranının yüksek düzeyde hidrofillik özelliğe sahip olduğunu bulmuşlardır. Jamnongkan ve Singcharoen (2016) çeşitli polimer bileşimlerinde (75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100 oranında), araştırma yapmışlardır. Sonunda adsorpsiyonun kinetiği üzerinde durmuşlardır. 1,00'e kadar bir korelasyon katsayısına sahip olan yalancı ikinci dereceden kinetik, bu adsorpsiyon prosesini en iyi tanımlamıştır.

Kitozanın sırasıyla kovalent ve iyonik çapraz bağlanma reaksiyonları ile epiklorohidrin ve trifosfat ile çapraz bağlanması çalışılmıştır. Laus ve De Favere (2016)'nın elde ettikleri adsorban, SEM, CHN, EDS, FT-IR ve TGA analizleri ile karakterize edilerek Langmuir modeli ile elde edilen Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 130,72 ve 83,75 mg/g bulunmuştur. İkili çözümler için adsorpsiyon izotermleri, önemli bir rekabet etkisinden dolayı Cu (II) varlığının Cd (II) adsorpsiyonunu azalttığını, yani adsorbanın Cd (II) yerine Cu (II)'a karşı seçici olduğunu göstermiştir.

Diğer bir çalışmada, sulu çözeltiden Mn (II) iyonunun uzaklaştırılması için bir adsorban olarak polivinil alkol/kitozan (PVA/CS) araştırılmıştır. Abdeen ve ark. (2014), katı hal makaslama bilyalı öğütmenin nasıl kullanıldığını incelemişlerdir. Sıcaklığın, Mn^{2+} iyonlarının PVA/CS nanopartikülleri üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 298, 308, 318 ve 323 K'de çalışılmış, 20 mg/L olan sabit konsantrasyonda, pH 6.0 ve 2 saatlik temas süresinde çalışmışlardır.

Biyobozunan ve toksik özelliği olmayan, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, doğada bol bulunan çevre dostu kitozan biyopolimeri ile organokil haline dönüştürülen sodyum montmorillonit (Na+MMT) tipi killerden, Çankaya ve Sökmen (2016), biyonanokompozit hazırlama teknikleri incelemişlerdir. Farklı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilen bu biyonanokompozitlerin hedeflenen uygulama alanlarına yönelik özellikleri incelemiş, ayrıntılarıyla bilgi verilmiş ve şimdiye kadar yapılmış olan adsorbsiyon çalışmaları derlenmiştir.

Jha ve arkadaşları (1988), kitozan kullanarak kadmiyumun giderimini incelemişlerdir. Kadmiyum gideriminde pH=4,0-8,3 aralığında adsorpsiyon kapasitesini 5,93 mg/g kitozan olarak bulmuşlardır. Çözeltide bulunan etilen diamin tetra asetik asitin (EDTA) çok kuvvetli kelat yapıcı özelliği nedeniyle Cd^{+2} iyonlarını bağlayarak kitozanın giderim verimini azalttığını görmüşlerdir.

Bu çalışmada toksik etkileri bilinen metal iyonu Cr(VI)'nın sulu çözeltileri adsorpsiyon yöntemiyle giderilmeye çalışılmıştır. Hammadde olarak zirai bir atık olan zeytin çekirdeği tercih edilmiştir. Öğütülerek ve elek analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir. Bu işlemin ardından, kitozan ile kompozit bir ürün elde etmek amacıyla modifiye edilmiştir. Zeytin çekirdeğinin kitozan ile modifikasyon basamağının ardından derişik NaOH ve metanol çözeltisinin içinde mikrokapsül boncukların oluşturulması sağlanmıştır. Oluşturulan boncuklar sonrasında gluteraldehit ile çağraz bağlanarak son fonksiyonlandırılması gerçekleştirilmiş, etanol ile yıkanan boncuklar oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Ayrıca zeytin çekirdeği, 0,1 M NaOH ile yıkanma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kitozan ile modifiye edilen zeytin çekirdeği ve NaOH ile yıkanan adsorban arasında yüzde giderim verimleri karşılaştırılmıştır.

Elde edilen adsorbanlar ile sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon çalışmaları üzerine; adsorban miktarı, temas süresi, pH değişimi ve başlangıç çözelti konsantrasyonu parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermleri, kinetik eşitlikler ve parametreleri belirlenmiş ve tartışılmıştır.

2.1. Ağır Metallerin Doğada Bulunuşu ve Yayılımı

Topraklardaki ağır metaller ve metaloidler, ana maddesi olan toprağın çözünmesiyle ve farklı metal içeren çeşitli antropojenik kaynaklardan türetilmektedir. Ağır metaller, antik çağlarda metallerin insan etkileriyle işlenmesi sonucu ekosistem etkileri dışında zamanla atmosfere yayılmaya başlamıştır. Hem tarımsal hem de kentsel

toprakları etkileyen birçok farklı antropojenik ağır metal kaynağı bulunmaktadır. Toprak yüzeyine gelen zehirli metal bileşikler sadece kirletmekle kalmayıp, yeryüzünün suyuna da etki etmektedirler (denizler, göller, göletler ve depolar). Sediment tabakasının adsorbsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı burada su tabanına çökmekte ve zenginleşmeye başlarlamaktadırlar. Aynı zamanda yağmur ve kar sonrası toprakta sızıntı yaparak yer altı sularını az miktarda kirletmektedirler (Ojedokun & Bello, 2016).

Dünya çapında sanayileşme ve şehirleşme sonucu ağır metallerin çevreye aşırı yayılımı büyük bir sorun oluşturmaktadır. Ekosistemdeki inorganik kirleticiler gibi metal iyonlarının varlığı da önemli bir çevre sorununa neden olmaktadır. Organik kirleticilerin aksine ağır metal iyonlarının çoğu biyolojik bozulmaya karşı dirençli olup, zararsız nihai ürünlere dönüştürülememektedirler (Gupta, 2001).

Bununla birlikte, endüstide kullanılan herhangi bir metal ergitme makinesi gibi tek bir kaynaktan gelen sınırlı miktarda ağır metal bile, özellikle de emisyon kontrollerinin yetersiz kaldığı ülkelerde, bitki örtüsü ve insan sağlığı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu tehlikenin bulunduğu bölgeler genel olarak, endüstriyel alanlardaki topraklara, ilgili sanayilere, hammaddelerine ve ürünlerine bağlı olan farklı metal gruplarına sahip olmaktadırlar. Tüm kentsel alanlardaki topraklar genellikle trafik, boya ve diğer birçok özel olmayan kentsel kaynaklardan kurşun (Pb), çinko (Zn), kadmiyum (Cd) ve bakır (Cu) vb. etkisi ile kirlenmektedir (Alloway, 2013).

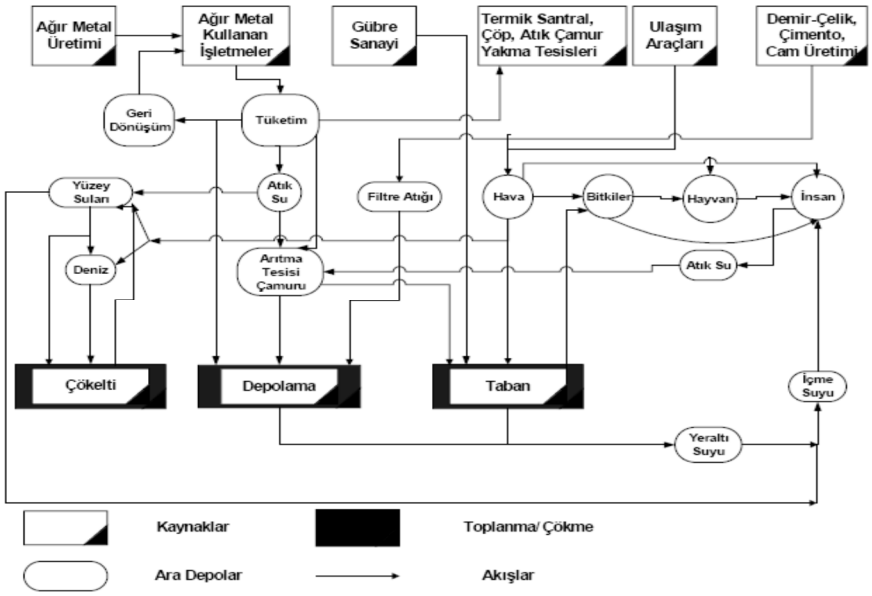
Ülkemizin gerek hızla sanayileşmesi gerek her geçen gün daha da artan bir trafik yoğunluğuna maruz kalması diğer birçok kirleticiyle beraber ağır metallerin de çevredeki konsantrasyonunu arttırmaktadır. Ağır metallerin doğaya yayılımında en önemli etkenlerin başında gelen sanayi kuruluşlarıdır. Çizelge 1.1.'de farklı sektör örneklerinden ağır metal yayılımlarına örnekler görülmektedir.

Çizelge 1.1. Temel endüstrilerden atılan metal türleri.

Endüstri Türü	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Bunların yanında ağır metaller madencilik, metalurji, elektronik, elektrokaplama ve metal kaplama tarafından da çevreye gönderilmektedir (Gonzalez-Munoz, 2006).

Sanayi kuruluşları aracılığıyla doğaya belirlenen sınır değerden çok daha fazla ağır metal üretiminin etkisiyle nihai doğal düzenin bozulması zincirleme olarak birçok alanı, canlıyı, doğal yaşam ortamlarını tehdit etmektedir. Bu sorun tüm canlıları etkilemekte ve etkileri şekil 1.1.'de detaylandırılarak gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Ağır metallerin doğaya yayılması (Kahvecioğlu, 2004).

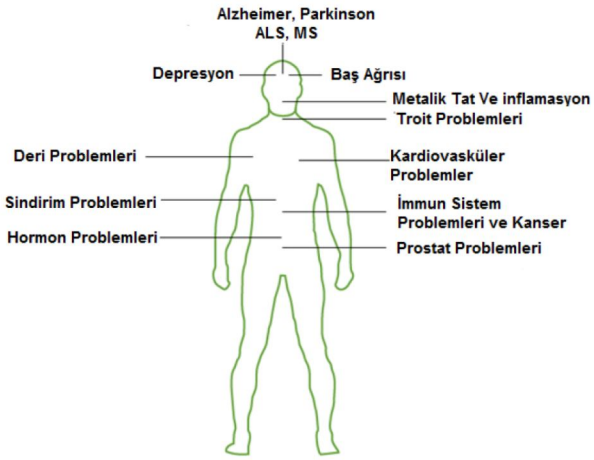
Burada ağır metal kullanılan işletmelerin tüketimi sonucunda, atıksularda bulunan ağır metal kirleticilerinin büyük bir kısmı arıtma tesisi çamurunda bulunmakta ve daha sonra depolanmaktadırlar. Atıksulardan çözünmüş olanlar ise deniz ve yüzey sularına taşınmaktadır. Buradan ağır metal kirleticileri tekrar taşınarak içme sularına daha sonra besin zincirine ulaşabilmektedirler. Buraya ulaşan ağır metaller biyolojik olarak canlı metabolizmasında parçalanırlar ve sürekli olarak birikim yapmaya başlamaktadırlar (Kahvecioğlu, 2004).

2.2. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metallerin ekolojik sisteme ve insan biyolojisine etkileri günümüzde oldukça önemli bir yere sahip olduğu bilinmektedir. Bazı ağır metal iyonları, küçük miktarlarda bile olsa canlı organizmaların dokularında metabolizmanın ihtiyacından daha fazla konsantrasyonlarda biyolojik birikim yapabilmekte ve çeşitli hastalık ve bozukluklarının oluşumundan sorumlu olmaktadır (Sargın, 2015).

Ağır metaller arasında yayınım derecesi en fazla olan kurşun, toksikolojik olarak en fazla zararı veren kadmiyum, canlılar için belirli değerler aralığında vazgeçilmez olsa da almış olduğu değerlikle kansorejen etkiye dönüşebilen, ciddi deri rahatsızlıklarına yol açabilen krom ve bunlar gibi spesifik toksik özellikte zarar verebilen diğer ağır metaller de doğamızın bir parçası olmaktadır. Kalıcı doğaları nedeniyle krom, kadmiyum, bakır ve kurşun gibi daha birçok ağır metal grupları suyun kanserojenik ve temel kirletici etkisi olarak gösterilmektedirler (Kahvecioğlu, 2004).

Ağır metaller biyolojik süreçlerde gösterdiği önem durumuna göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olan ağır metaller belirli bir derişime kadar canlıların olmazsa olmazı olarak bulunurken, bu miktarın çok daha fazla olduğu değerlerde toksik olarak etki gösterebilmektedirler. Buna karşın, yaşamsal olmayan ağır metaller (Hg, Cd ve Pb), başlangıç derişimlerinden itibaren toksik etki göstermekte ve çok düşük derişimlerde bile psikolojik rahatsızlıklara yol açabilmekte olup diğer sağlık problemlerini de beraberinde getirmektedir (Şekil 1.2.). Özellikle Hg ve Cd 0,001 mg/L gibi göz ardı edilebilir derişimlerde bile toksik etki gösterebilmektedirler (Özbolat & Tuli, 2016).



Şekil 1.2. Ağır metallere bağlı semptomlar (Özbolat ve Tuli, 2016)

Ağır metaller insan organizmasına oral, solunum ve deri yoluyla alınabilmektedirler. Organizmaya eser miktarlarda girmeleri bile metabolizmadan dışarı çok yavaş atılmaları anlamına geldiğinden dolayı zamanla organizmada birikerek tehlikeli doza ulaşmaktadırlar. Alındıkları yol, birikim yaptıkları dokunun türünü etkilemekle beraber toksik etkilerinin yarattığı sonuçları da yönlendirmektedir.

Ağır metallerin vücutta oluşturacağı etkiler, ağır metalin derişimine bağlı olmanın yanı sıra metal iyonunun yapısına, çözünürlük değerine, kimyasal yapısına,

redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekline ve çevrede bulunma sıklığına bağlıdır. Vücutta oluşturdukları toksik etkinin temel nedeni, hücre içi metabolik süreçlerde oluşturdukları bozukluklar olmaktadır (Özbolat & Tuli, 2016).

Metaller arasında kurşun, en toksik ağır metallerden biridir ve önemli sağlık bozukluklarının nedeni olarak gösterilmektedir. Bu sebeple, bilim adamları için kurşun içeren sulu sistemlerinin arıtımı çok önemli ve zorlu bir görev haline gelmektedir (Venkateswarlu, 2015). Kurşun içeren atık suların bulunduğu sanayileşme ortamında genellikle piller, televizyon tüpü, baskı, boyalar, pigmentler, fotoğraf malzemeleri, benzin üretimi gibi faaliyetler gözlenmektedir. Dünya Sağlık Örgütü WHO'nün içme suyunda izin verilen maksimum limit değeri 0,05 mg/L'dir. Kurşun maruziyeti seviyeleri zehirli boyutlara ulaştığında diğer sağlık sorunları olarak ensefalopati, nöbetler ve mental retardasyon, anemi ve nefropati başta gelmektedir. Bu nedenle çevresel tehlikeyi önlemek için kurşun, deşarj edilen endüstriyel atıklardan olabildiğince uzak tutulmalıdır (Rajput, 2015).

Kadmiyum ise tüm ağır metallerdeki gibi endüstriyel atıkların deşarjı yoluyla yüzey sularını önemli miktarda kirletebilmektedir. Oldukça toksik olan kadmiyum böbrek ve kemiklerde ciddi hasarlara neden olabilmektedir. Kadmiyumun neden olduğu hastalıklardan bazıları, itai-itai hastalığı, böbrek hasar, amfizem, hipertansiyon ve testiküler atrofidir (Chen, 2011). İnsan vücudunda kadmiyum etkisi ele alındığında böbrek kritik organdır ve 1 ila 2 µg/L konsantrasyonunda 50 yıllık maruz kalma sonucu kritik böbrek korteks seviyesinde birikimine izin verebileceği temelinde, mevcut eşik sınır değeri 0,1 ila 0,2 mg/L olmasına rağmen insan fizyolojisi açısından çok yüksek bir değerdir. WHO'nun içme suyunda izin verilen maksimum kadmiyum elementi limit değeri 0,01 mg/L'dir. Normal insanlarda, kadmiyumun idrar yoluyla atılması çok düşük olup yaklaşık 2 µg/gün veya daha az olduğu bilinmektedir (Friberg, 1974).

Bakır, çeşitli kayalar ve minerallerde bol miktarlarda bulunan eser element olarak bilinmektedir. Bakır, temel mikro besin öğelerinden biridir ve ayrıca hem prokaryotlarda hem de ökaryotlarda geniş bir metabolik süreç yelpazesi için canlılarda olmazsa olmazdır. Bakır, gerekli bir element olmasına rağmen, yüksek seviyelerdeki değerlerde toksik etki gösterir; dolayısıyla, doğal ortamlarda bakır konsantrasyonu ve biyolojik olarak önlenebilirliği önemlidir. WHO'da içme suyunda izin verilen maksimum bakır elementi limit değeri 1,5 mg/L'dir. Bakır elementi hemen hemen tüm gıdalarda ve içme sularında bulunduğundan günlük olarak aldığımız besinlerin içeriğiyle de doğrudan bağlantılıdır. Zararlı düzeylerde alınması sonucu halk dilinde

“bakır çalığı” olarak bilinmektedir. Biyolojik sistemler için bakır kolayca eriyebilir halde bulunmalıdır. Nispeten yerkabuğunda bol miktarlarda bulunur ve ılımlı olarak çözünmektedir. (Flemming, 1989). Bakır, suda en çok karşılaşılan ağır metal kirleticilerinden biridir; ana deşarj kaynaklarında, yoğun sanayide, yol taşıtlarında ve otomobil alanlarında görülmektedir (Farjadian, 2012).

Kobalt 1737 yılında George Brandth tarafından bulunmuştur. Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. WHO’nun içme suyunda izin verilen maksimum kobalt limit değeri ise 1,5 mg/L’dir. (Al-Shahrani, 2013). Kobalt çok zehirli bir elementtir. Son zamanlarda nükleer santrallerin ve diğer birçok sanayinin (madencilik, metalurjik, elektrokaplama, boyalar, pigmentler ve elektronik endüstrileri) atık sularında yüksek miktarda görülmektedir. Yüksek seviyelerde kobalt düşük kan basıncı, akciğer iritasyonu ve kemik defektleri, felç, ishal gibi çeşitli sağlık sorunlarını etkileyebilmektedir (Al-Shahrani, 2013).

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir isveçli minerolojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin işlenmemiş atık suyun üzerinde çevre için olumsuz etkisi olabildiği bilinmektedir. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir (Kahvecioğlu, 2004). Her ne kadar nikel hayvanlar için önemli bir mikro besleyici ve B12 vitamini sentezinde yer alan madde olsa da WHO’ya göre içme suyundaki nikel tolerans limiti 0,01 mg/L ve endüstriyel atık su için 0,2-2,0 mg/L'dir (Venkateswarlu, 2015).

Çinko ağır metali ve çinkonun bileşikleri diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında çok daha az toksisite etkisi göstermektedir. Dolayısıyla WHO’nun içme suyunda izin verilen maksimum çinko element limit değeri 15 mg/L’dir. Çinko, biyolojik olarak parçalanmaz ve besin aracılığıyla yiyecek zincirine yolculuk etmektedir. Biyoakümülasyon oluşur ve zararlı etkiye sahiptir. Uzun süreler için anemi, pankreatik hasar, protein metabolizması bozukluğu, arteryoskleroz ve solunum sistemi bozuklukları oluşturabilmektedir. Çinkoya maruz kalma, doğmamış bebekler için tehlikeli olabilir ve yeni doğan bebeklere kan ya da annenin sütü ile geçebilmektedir (Chaudhry, 2016).

Civa'nın doğaya deşarjını ortadan kaldırmak veya büyük oranda azaltmak, insan sağlığı için oldukça önemlidir. Günümüzde her cıva bileşiğinin tehlikeli olduğu yaygın olarak bilinmesine rağmen endüstiryel alanda cıva türlerinden çok toksik olan monometil civa veya dimetil civaya dönüştürülebilme potansiyeline sahip olduğu gözlenmektedir (Frank, 1972). Düşük konsantrasyonda cıva, mikroorganizmalar için

büyük bir tehlike oluşturmaktadır. WHO'nun içme suyunda izin verilen maksimum cıva element limit değeri 0,001 mg/L'dir. Civa, tarımsal ilaçlar, deterjanlar ve çeşitli sanayi atıklar tarafından suya karışmaktadır. Çevreye atılan civanın çoğu insan faaliyetleri sonucu gerçekleşmektedir. Öncelikli olarak balıklarda ve diğer deniz ürünlerinde bulunan civa, insanların birincil derece maruz kaldıkları besin maddesi olarak, metil civa içeren balık tinde bulunmaktadır (Boening, 2000).

Ağır metallerden krom kullanımı oldukça yaygındır ve endüstri ortamında, soğutma kulelerinde oksitleyici ajanı, krom kaplama, deri tabaklama, pigment, tekstil ve ahşap koruma vb. yerlerde kullanılmaktadır (Karthik, 2016).

Krom, suda en çok iki farklı değerlikte bulunabilir: trivalent (Cr (III)) ve daha çözünür olan altı değerlikli hekzavalent (Cr (VI))'tir. Bu iki değerlik de endüstriyel atık suyun su kaynakları ile temasa geçmeden önce kontrol altına alınması için herhangi bir önlem bulunmadığında, yüzey suyunu ve hatta yer altı sularını kirletebilmektedir (Ali, 2016).

Ulusalarası belirlenen standartlardaki değere kadar canlı vücudundaki ihtiyacı karşılamakta olup, aşırı değerlerdeki Cr(VI) farklı türde kanser oluşumuna sebebiyet verebilmektedir. WHO'ya göre, Cr(VI) için izin verilen konsantrasyon seviyesi yüzey su gövdelerinde 0,05 mg/L ve endüstriyel atıksularında 0,5 ila 270 mg/L arasında değişmektedir. Cr(III), birçok organizma için mikro besin maddesi ve zorunlu olmaktadır. Ayrıca tahrip edici özelliği yoktur ve hücre zarını geçememektedir. Cr(VI), sudaki yüksek çözünürlük ve hücre zarına hızlı geçirgenliği nedeniyle en toksik formdur, mobildir ve az seviyelerde maruz kalındığında ülser ve deri hastalıklarına sebebiyet verebilmekte uzun süreli maruz kalındığında ise kanserojen olma özelliği taşımaktadır. Kanser hastalığındaki aşamaları tam olarak bilinmemekle birlikte Cr(VI)'nın çift iplikli deoksiribonükleik asit ile bağlandığı kabul edilmektedir. Bu nedenle Cr(VI) iyonu DNA onarılmasını değiştirebilmekte, potansiyel olarak plazma zarları vasıtasıyla etkileşime girebilmekte ve gen transkripsiyonu, translasyon, protein ekspresyonu gerçekleştirebilmektedir (Karthik, 2016). Böbrek ve karaciğeri etkilemekte, dermatit ve ishale sebebiyet vermektedir. (Rai, 2016).

Sulu ortamda en muhtemel Cr(VI) türü çözeltileri $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, H_2CrO_4 ve $HCrO_4^-$ olup hızlı bir şekilde topraklarda ve su ortamlarında dağılmaktadır. Bu dağılım çözeltinin pH'ına, Cr(VI) konsantrasyonuna ve redoks potansiyeline bağlıdır. Daha az toksik Cr(III) ise çözeltide kolayca $Cr(OH)_3$ formunda çöktürülebilmektedir (Xu, 2013).

Cr(VI) iyonunun sucul ortamlarda aşırı derecede çözündüğü bilinmekte ve kanserojenik etkilerini giderebilmek için öncelikli olarak yaşam döngüsünde canlılara en muhtemel etki edebileceği düşünülen sulu çözeltilerindeki gideriminin sağlanması gerekmektedir (Zhang, 2016).

2.3. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metaller ekosistemin öncelikli kirleticileridir ve en ciddi çevre sorunlarından biri olması nedeniyle günümüzde giderek daha fazla araştırma yöntemleriyle karşı karşıya kalınmaktadır. Dolayısıyla tüm canlıları ve çevreyi korumak için toksik etki gösteren ağır metaller en uygun yöntemlerle atıksudan uzaklaştırılmalıdır. Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için birçok yöntem geliştirilmiştir; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, hiperfiltrasyon, distilasyon, fitoremeditasyon, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, zar filtreleme, elektrokimyasal tedavi teknolojileri ve daha birçok çalışma yapılmaktadır (Fu, 2011).

Çizelge 1.2.'de ağır metal gideriminde kullanılan bazı yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak verilmektedir (Hamutoğlu 2012).

Bu tekniklerden adsorpsiyon haricindekiler, tam bir metal giderimi sağlayamamaktadır (Padmavathy, 2016). Maliyet ve enerji gereksinimlerinin yüksek olması, toksik çamur üretimi gibi dezavantajları ile ekonomik olmamaktadır. Verimlilik ve düşük maliyet nedeniyle adsorpsiyon tekniği ise en çok tercih edilen yöntemdir (Owalude & Tella, 2016). Ayrıca adsorpsiyon, tasarım ve çalışma esnekliği sunmakta ve çoğu durumda yüksek kaliteli arıtılmış atıklar üretmektedir. Buna ek olarak, çoğu adsorpsiyonun tersinir yapısı nedeniyle proseslerde, çoklu kullanım süreçleri sayesinde adsorbanlar uygun desorpsiyonla yenilenebilmektedirler.

Çizelge 1.2. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları.

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit ve ucuzdur	-Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma olabilir -Etkin değildir -Atık çamur oluşumu olabilir
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde edebilir	-Pahalı olabilir -Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olabilmektedir
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgeme	İnaktivasyon sağlar	-Ortam hassasiyeti olmak zorundadır
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı mümkündür	-Partikülleri hassas ve reçineler pahalı Olabilmektedir
Buharlaştırma	Saf atık elde edilebilir	-Fazla enerji gereksinimine ihtiyaç duyulur -Pahalı olabilmektedir -Atık çamur oluşabilir
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesine ulaşılabilir	-Yüksek basınç gereksinimi olabilir -Membran boyutu olabilir -Pahalı olabilmektedir
Adsorpsiyon	-Ticari açıdan uygundur -Modifiye edilerek özellikleri artırılabilir -Adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon veya molekül çapları optimumluk sağladığı takdirde yüksek verimlilik sağlayabilir	- Uzun bekleme süresi olabilir -Çözücünün iyi seçilememesinden kaynaklanan durum ve çözücü-adsorplanan madde etkileşimi tam sağlanamazsa bu da bir dezavantaj demektir

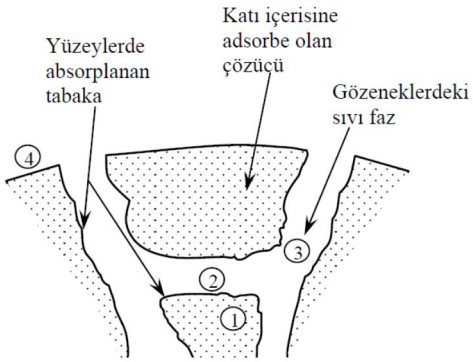
Birçok adsorpsiyon işlemi, düşük bakım maliyeti, yüksek verimlilik ve kullanım kolaylığı sağlar. Ayrıca adsorbsiyon yönteminin, sulu ortamlarda zararlı, kalıcı, küçük partiküller bırakan diğer giderim yöntemlerine göre belirgin avantajı, giderimi sağlanan ağır metallerin bölünmeden, parçalanmadan sulu ortamdan atılabilmesidir. Böylece adsorbsiyon işlemi aşamasında ortamda kanserojenik bir madde oluşması riski ortadan kalkmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi su/atıksu kaynaklarından ağır metallerin uzaklaştırılması için en önemli ve etkin tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir (Mahmoud, 2015).

2.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, istenmeyen maddeleri gaz veya sıvı çözeltilerden uzaklaştırmak için katı maddelerin kullanıldığı bir işlemdir. Molekülleri/iyonları çekebilen belirli bir katı maddenin yüzey özelliği olarak da tanımlanabilmektedir (Teh, 2016). Adsorpsiyon süreci, bir maddenin bir fazdan geçerek diğer fazın yüzeyindeki aktif bölgelere

yerleşmesi ile istenmeyen maddelerin sulu çözeltilerinden ayrılması yoluyla gerçekleşmektedir. Şekil 1.3.'de gaz veya sıvının katı yüzey tarafından adsorpsiyonunun gerçekleşmesi ayrıntılı olarak resmedilmiştir (Choong, 2007).

Adsorpsiyon giderim yönteminde fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemler olarak maddelerin dış yüzeyinde gerçekleşen iyon alışverişi veya değişimi ile oluştuğu bilinmektedir. Bu sistemlerin verimliliğine göre kullanılan adsorban maddeler, doğal maddeler içerisinde zirai atık maddeler, tarımsal atıklar, killer, zeolitler, selülozlar ve kitinler bulunmaktadır. Yapay maddeler içerisinde ise sentetik reçineler, aktif karbon, metal hidridler, yapay zeolitler, silikajeller ve aktif silika gibi katıları kullanan adsorpsiyon işlemleri, endüstriyel uygulamalarda suların ve atıksuların arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.3. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri (Orbak, 2009).

Sıvı ya da gaz moleküllerini yüzeyde tutan madde adsorplayan (adsorban), katı yüzeyinde tutunan madde adsorplanan madde olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyonda adsorplanan madde ile adsorban madde arasındaki etkileşim ne kadar yüksek olursa verim o kadar yüksek alınmaktadır.

Adsorplanan madde ve adsorplayan madde arasındaki çekim kuvvetleri türlerine göre fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyon olarak iki ana başlık altında toplanmıştır.

2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon çoğunlukla adsorban molekülleri ile adsorban yüzeyi oluşturan atomlar arasındaki van der waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Böylece adsorbanlar öncelikle yüzey alanı ve polarite gibi yüzey özellikleri ile karakterize edilmektedir (Choong, 2007).

Van der waals kuvvetleri her zaman uzun menzilli London dağılma kuvvetleri ve kısa menzilli moleküller arası itme içermektedir. Bu kombine kuvvetler, spesifik olmayan moleküler etkileşime neden olmaktadır. Polar moleküller iyonik veya kutup yüzeylerine adsorbe edildiğinde spesifik etkileşimler devreye girmekte, ancak hiçbir kimyasal bağlanma biçimi olmadığı sürece süreç hala fiziksel emilim olarak kabul edilmektedir.

Gözenekli materyaldeki fiziksel adsorpsiyon prosesleri, sıvı-katı ve sıvı-sıvı etkileşimleri arasındaki kuvvet etkileşimi ve sınırlı gözenek alanının duruma etkisi ve dar gözeneklerle sınırlı sıvıların termodinamik dengesi ile yönetilmektedir. Bu adsorpsiyon izoterminin şekline veya türüne yansıtılmaktadır (Thommes, 2010).

2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma sonucu oluşmakta, açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol olmaktadır. Dolayısıyla daha fazla dereceli sıcaklıklar kimyasal adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır (Dinçyürek, 2006).

Bir kimyasal bağ, adsorplanan madde ve adsorban arasında elektronların paylaşımını içerir ve bir yüzey bileşiği oluşumu olarak kabul edilebilmektedir. Bağ kuvveti nedeniyle, kimyasal adsorpsiyonu tersine çevirmek zor olmaktadır. Bununla birlikte, kimyasal absorpsiyon son derece seçicidir ve yalnızca belirli adsorpsiyon ve adsorban türler arasında gerçekleşmektedir. Kimyasal olarak aktif yüzeyi önceden adsorbe edilmiş moleküllerin rejenerasyonu nadir olarak temizlenmesiyle oluşabilmektedir. Tipik durumda, kimyasal emilim, adsorptif yüzey ile doğrudan temas kurabildiği sürece devam etmekte; bu sebeple tek katmanlı bir işlem gerçekleşmektedir (Webb, 2003).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbiriyle karşılaştırılması çizelge 1.3.'te verilmektedir.

Oldukça farklı şartlarda verimliliği artan fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun adsorban ile adsorplayıcı madde arasındaki bağlılığının spesifik bir sıcaklık değerinde gerçekleştiği gözlenmektedir. Kimyasal adsorbsiyonda valans kuvvetleri etkinken, fiziksel asdsorbsiyonda van der waals kuvvetleri etkin olmaktadır. Adsorbsiyon sürecinde adsorbanan maddenin adsorban madde üzerinde tek tabaka veya çok tabakalı olması da yüzeyinde gerçekleşen elektron elışverişine bağlı olmaktadır.

Çizelge 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri.

Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisinde bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cerayan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	van der waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleme enerjisi eşliğinde yürür	Hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kj/mol	40-800 kj/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve desorpsiyon zor değildir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur.

2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler

2.3.2.1. pH

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için en önemli parametredir. Sıvı-katı faz adsorpsiyonunda sıvı fazın pH'ının asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyon değerlerini oldukça etkilemektedir. Adsorbanın pH derecesi de bu mekanizma üzerinde etkili olmaktadır. Çözeltinin pH'ının azalması hidrojen iyonu konsantrasyonunu arttırarak adsorban yüzeyindeki negatif yüklü değişimleri nötralize etmektedir. H^+ iyonlarının aşırı asidik şartlarda katı yüzeye adsorbe olmaya çalışan metal katyonları ile yarıştığı belirtilmektedir (Okumuş, 2007).

2.3.2.2. Sıcaklık

Adsorbsiyon işleminde genellikle ekzotermik çalışılmaktadır. Sıcaklığın azaldığı ortamlarda adsorbsiyonun etkisi artmaktadır. Fiziksel adsorbsiyonda ortaya çıkan ısının miktarında yoğurma veya kristalizasyon ısı mertebesi, kimyasal adsorbsiyonda reaksiyonun kimyasal ısısının mertebesinde olduğu bilinmektedir (Arslan, 2009).

2.3.2.3. Adsorplanan maddenin iyon yükü

Yüklü moleküllerin nötral (yüksüz) moleküllere göre adsorbsiyonu daha az gerçekleşmektedir. Adsorbsiyon işlemi gerçekleşirken, adsorplanan madde ile absorbanın iyon yükü birbiriyle aynı olduğu zaman birbirini itmektedirler. Dolayısıyla adsorban maddeye adsorplanan maddenin bağlanması, adsorbsiyonun gerçekleşmeyeceği bilinmektedir (Kayacan, 2007).

2.3.2.4. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü

Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı gerçekleşir. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorplanacak maddenin gözeneklere adsorpsiyonu zor olmaktadır. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması anlamına gelmektedir (Kayacan, 2007).

2.3.2.5.Adsorplanan maddenin yüzey alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde arttırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorplanan madde ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır (Kayacan, 2007).

2.3.2.6.Adsorban madde yapısı

Çözünebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüzeye tutunma o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken,

zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolaylıkla adsorbe olmamaktadır (Öden, 2015).

2.4. Adsorban Maddeler

Adsorbsiyon işlemlerinde sulu ortamdan istenmeyen maddelerin giderilmesinde birçok madde kullanılmaktadır. Bunlar ortam koşullarına, adsorplanacak maddenin kimyasal yapı ve grubuna, toksisite derecesine ve yüzey özelliklerine göre çeşitli yapıları tercih edilebilmektedir. Bu maddeler sentetikler, zirai atıklar ve doğal maddeler olarak kullanılabilmektedir. Bunların piyasada kullanılan örnekleri çizelge 1.4.'te verilmektedir. Bunlar arasında doğal adsorban maddeler, çevre dostu olması ve düşük maliyet gibi avantajlar sağlamasıyla birçok araştırmada tercih konusu olmaktadır.

Çizelge 1.4. Özelliklerine göre piyasada kullanılan adsorban maddeler

Doğal maddeler	**Zirai atıklar**		**Sentetik maddeler**
	Doğal kabuklar	**Tarımsal atıklar**	
Zeolitler	Ceviz kabuğu	Arpa sapı	Yapay zeolitler
Killer	Fındık kabuğu	Buğday sapı	Silikajeller
Kitin	Badem kabuğu	Çavdar sapı	Metal oksitleri
Kitozan	Kayısı çekirdeği	Yulaf sapı	Aktif silika
Selüloz	Zeytin çekirdeği	Çay atığı	Reçine
	Yer fıstığı kabuğu	Ağaç yaprakları	Aktif karbon
	Antep fıstığı kabuğu	Talaşlar	

2.4.1. Düşük maliyetli doğal maddeler ve uygulanabilirlikleri

Çeşitli tarımsal ürünlerin ve yan ürünlerin kullanılması fikri, çözeltiden ağır metal uzaklaştırmak için birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. (Friedman, 1972), (Randall, 1974) ve (Henderson, 1977) ağır metaller için adsorban madde olarak farklı organik atıkların sayısının etkinliğini araştırmışlardır. Bu yöntemin diğerlerine kıyasla belirgin avantajı, organik atık maddeler kullanıldığında daha düşük maliyet değeri göstermesidir. Bazı zirai atık madddelerin adsorpsiyonu son zamanlarda, iz miktarlarda ağır metallerin giderilmesi için özellikle rekabetçi ve etkili bir yöntem gibi görünmektedir. Bununla birlikte, düşük maliyetinden dolayı doğal maddelerin kullanımı gelişmekte olan ülkeler için de uygun olmaktadır. Dolayısıyla, düşük maliyetli malzemelerin atıksudan metal giderimi için mümkün ortam sağlanması ve mekanik özelliklerinin sucul ortamlarda iyileştirilmesiyle tercih edilebilirliği mümkün olmaktadır. Bu malzemeler, endüstriyel atıklar ve daha önce belirtildiği gibi tarımsal

ürünler ve yan ürünler de dahil olmak üzere bazı doğal malzemelerdir. Bu materyallerin doğal değişim kapasitesi ve genel emilim özellikleri en iyiden azalana doğru sırasıyla: selüloz, hemiselüloz, pektin, lignin ve proteindir. Selülozik yüzey, çözelti içine batırıldığında kısmen negatif yüklü hale gelmektedir. Bu nedenle suda katyonik türlerle kolombik etkileşime sahip olmaktadır. Katyonik türlerin adsorbanlar üzerindeki yüksek bağlanma kapasiteleri esas olarak bu süreç, kolombik etkileşimlerin bir sonucudur.

Tarımsal ürünler ve yan ürünler bol miktarda atık madde olup uygun bir şekilde atılmaya ihtiyaç duymaktadırlar. Yerinde yakarak imha edildiğinde, CO_2 ve diğer kirlilik şekilleri oluşmaktadır. Tarımsal ürünlerin ve yan ürünlerin yararlı, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Olası bir yol da, toksik metal iyonlarını sulu çözeltilerinden uzaklaştırılabilecek ucuz iyon değişimi veya adsorban malzeme olarak kullanılmasıdır.

Ağır metalin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılması için çeşitli tarımsal ürünlerin ve yan ürünlerin kullanılması fikri, bilim insanlarının her geçen gün daha da desteklemesi sonucu araştırmalar devam etmektedir. Bu yöntemin diğerlerine kıyasla belirgin avantajları adsorbsiyon sürecinin organik atık maddeler kullanıldığında daha düşük maliyetli olmasıdır (Kumar, 2006).

Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılardan, yüzey alanlarında ve ara katman bölgelerinde suyu emme eğiliminden kaynaklanan emici özellikleriyle oldukça değerli olan killer, çeşitli reaksiyonlar sonucu alüminyum ve silis içeren zeolitler, selülozdan sonra dünyada en yaygın olarak kullanılan kitin, kitozan ve zeytin çekirdeği biyoadsorbanları açıklamalarıyla verilmektedir.

Sepiyolit, 2:1 oranında kurdele yapısı olarak bilinen kil minerallerinin fillosilikat grubuna aittir. Merkezi kesintili bir magnezyum oksit-hidroksit levhasını sandviçleyen sürekli iki tetrahedral silika levhalarından oluşmaktadır. Sepiyolitin yüzey yapısının süreksizliği iç kısım oluşumuna neden olumakta, kanalları ve reaktif -OH gruplarını içermektedir. Bu nedenle daha yüksek spesifik yüzey alanı olan sepiyolit ve polimer arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmaktadır. Yani sepiyolit ve sepiyolit esaslı malzemelerin oldukça iyi bir adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesi vardır. Ancak şimdiye kadar nem kontrol maddesi olarak kullanılan sepiolit/polimer nanokompozit hakkında bilgi nadiren bulunmaktadır (Wang, 2012).

Perlit, hızlı kontrollü ısıtma üzerine, hafifçe agrega olarak değer verilen düşük yığın yoğunluğundaki köpüklü bir malzemeye genişleyen volkanik bir kayadır. Çoğu perlitin silika içeriği genellikle % 70'den fazladır ve adsorbsiyon verimliliği yüksek

olarak bilinmektedir. Pek çok ortamda kimyasal olarak inerttirler ve bu nedenle çeşitli işlemler ve malzemelerdeki mükemmel filtre yardımcıları ve dolgu maddeleri bulunur. Ege Bölgesi boyunca, dünyaca ünlü perlit rezervlerinin yaklaşık % 70'i bu bölgede bulunmaktadır. Ancak, sınırlı sayıda Perlit'in adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Doğan, 2000).

Bentonitler, yüksek yüzey alanlarından ve ara katman bölgelerindeki suyu emme eğiliminden kaynaklanan emici özellikleri açısından oldukça değerlidirler. Önceki yayınlarda, zirai ilaçları uzaklaştırmak için Almeria bölgesinden gelen bentonitin makul bir şekilde kullanılabileceği bildirilmektedir (Naseem, 2001).

Kaolin kili, Al_2O_3, SiO_2, MgO ve CaO gibi metal oksitlerden ibaret olup dünyada bol ve doğal olarak bulunan bir mineraldir. İyi bağlama kabiliyetinden, yüksek beyazlığından, iyi elektriksel yalıtım özelliğinden ve termal stabilitesinden dolayı kaolin kili son birkaç yıldır birçok endüstriyel proses için gerekli bir malzeme olmuştur. Kaolin kauçuk, plastik, kağıt, seramik ve kozmetik gibi materyalleri üretmek için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ucuz olmasından, bol bulunmasından, toksik olmamasından ve iyon değiştirme potansiyelinden dolayı kil minerallerinin kullanımı popüler olmaktadır (Tunç, 2016).

Zeolit olarak bilinen alüminosilikatlar oksijen atomunun komşu tetrahedra ile paylaşıldığı üç boyutlu bir SiO4 tetrahedra ağ yapısından oluşan kafes biçimindeki kristal yapılardır. Doğal zeolitler; M2/nO.Al2O3.xSiO2.yH2O ampirik formülüyle gösterilirler. Bu formülde, n, M katyonunun değerliğini, x, 2 ile 10 arasında değişen bir rakamı, y ise 2 ile 7 arasında değişen bir rakamı ifade etmektedir (Fakı, 2007).

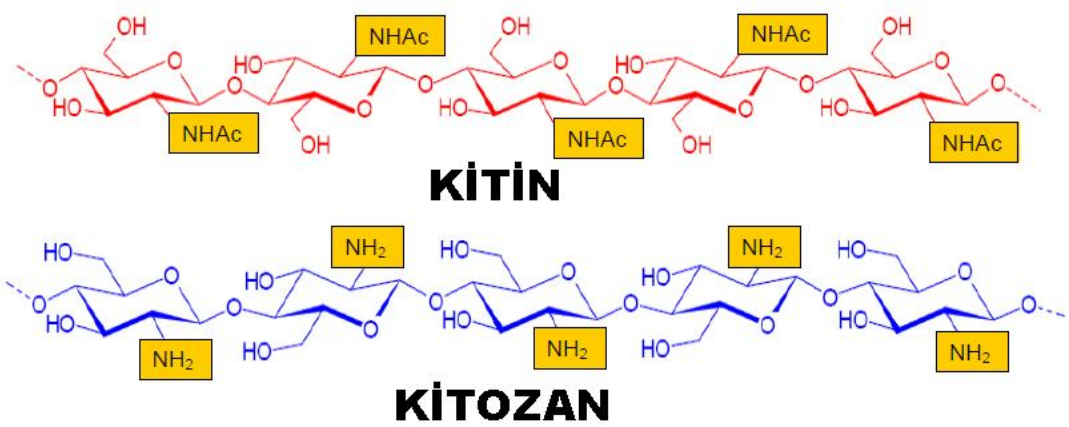
Zeolit malzemeleri yüksek seçicilik ve H2S gibi kutupsal bileşiklere karşı uyumluluk sayesinde adsorpsiyon giderme işlemleri için öncelikli olarak uygundur. Tetrahedral çerçevesinde Al içeriği yüksek olan hidrofilik zeolitler, polar moleküllerin adsorpsiyonu için genel olarak daha uygundur; hidrofobik zeolitlerin ise apolar moleküllerin etkileşiminde etkili olduğu bilinmektedir (Cosoli, 2008).

2.4.2. Biyoadsorbanlar

Kitin, doğada yaygın olarak bulunan bir doğal malzemedir. Bitki liflerinden elde edilen selülozun aksine, kitinin meydana geldiği biyokütle malzemelerin kullanımı için kolay erişilebilir olmamaktadır. Pek çok açıdan selüloza benzemekte, selülozden sonra doğada bilinen en fazla doğal elyaf malzemedir. Kitin, 1811'de ilk olarak mantarlarda

Fransız Profesör tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra kitin, 1820'lerde böceklerden izole edilmiştir. Kitin, bir β(1→4) bağlantısı vasıtasıyla 2-asetamido-2-deoksi-β-D-glükoz içermektedir. Kitinin en bol bulunduğu kaynak, yengeç ve karides kabuğudur (Bhatnagar, 2009). Tüm kabukluların deniz ortamındaki kitin miktarı 1.560 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (Goycoolea, 2000).

Kitin çok çeşitli türevlere sahip bir polimerdir ve bunlardan en önemlisi de kitozandır. Prof. Rouget tarafından 1859'da keşfedilen kitozanın endüstriyel üretimi yaklaşık 1000 ton olarak tahmin edilmektedir. Kitozan, kitinin deasetilasyon yöntemi ile üretilmektedir. Kitozandaki amino grupları oldukça aktiftir. Ayrıca ağır metal katyonlarına bağlanması azot üzerinde bulunan serbest elektronlar aracılığıyla gerçekleşmektedir. Şekil 1.4.'de kitin ve kitozanın molekül yapıları verilmiştir. Şekilde de görüleceği üzere molekül farkları C_2 yerini birinde $-NH_2$ grubuna, diğerinde ise $NHCH_3CO$ grubuna bırakmaktadır (Gökçe, 2008).



Şekil 1.4. Kitin ve kitozanın kimyasal yapıları (Gökçe, 2008)

Kitozan, toksik olmayan, hidrofiliklik, biyouyumluluk, biyolojik bozunabilirlik, adsorpsiyon özellikleri, antibakteriyel özellikler ve geniş uygulama potansiyeli gibi mükemmel özelliklerinden dolayı, bilimsel açıdan umut verici bir polimerik malzeme olarak kabul edilmektedir (Jha, 1988).

Kitin maddesinden üretilen kitozan, selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitinden daha önemlidir. Kitozan, kitinin deasetillenmesiyle elde edilebilen, glukozamin birimine dayanan doğrusal bir polisakarit içeren biyopolimeridir. Kitozan çok yönlü, biyolojik olarak parçalanabilir ve yaygın olarak dağıtılmış bir biyomalzemedir. Ayrıca toksik olmadığı için çevre dostu bir hammaddedir (Huang, 2017).

Kitin, deniz canlılarının kabuğundaki toplam ağırlığın yaklaşık % 40-50'sini oluşturmaktadır (Abdeen, 2015). Kitozan üretimine ait proses akış seması Şekil 1.5.'te gösterilmiştir. Proses akış şemasından da görüleceği gibi, süreç genel olarak dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- Deproteinizasyon
- Demineralizasyon
- Ağartma
- Deasetilasyon basamaklarıdır.



Şekil 1.5. Kabuklu deniz canlılarının kabuklarından kitozan üretimi prosesine ait akış şeması (Gökçe, 2008)

Kitinin ıslak kerevit kabuğundan izolasyonu ilk iki basamak sonunda gerçekleşmektedir. Bu iki basamağın uygulanma sırası yer değiştirebilir, ancak birçok araştırmacı asidik dekalsifikasyon işlemini proteinin uzaklaştırılması işleminden sonra yapmaktadır. Kabuklu deniz canlılarının yapısında olduğu bilinen proteinin uzaklaştırılması özellikle besin zinciri aşamalarında insanlarda alerjiye sebebiyet verdiği için uzaklaştırılması gerekmektedir. İlk basamak olan deproteinizasyon ayrıca kitinin yapısının belirli bir kaliteye ulaşmasını sağlar. Daha sonra kitinin içeriğinde bulunan astaxanthin pigmentinin varlığından dolayı endüstiyel işlemlerde tercih edilmemektedir. Dolayısıyla ağartma işlemi uygulanmakta ve ticari alanda kullanıma hazır hale getirilen kitin elde edilmektedir. Son işlem olarak deasetilasyon yöntemiyle

kitin maddesinin içeriğindeki asetil grupları giderilerek kitozan elde edilmektedir (Gökçe, 2008).

Sulu çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmak için potansiyel olarak düşük maliyetli sorbentlerin kullanılması yoğun bir şekilde incelenmiştir. Dolayısıyla kitozanın, etkin bir tutucu olması nedeniyle araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır (Alyüz, 2005). Örneğin, kabuklulardan ekstrakte edilen kitozan, nispeten yüksek oranda aktif azot siteleri nedeniyle çok çeşitli ağır metalleri tespit etme kapasitesine sahip bir biyopolimerdir.

Bununla birlikte, kitozanın en büyük kısıtlılığı, seyreltik mineral ve organik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüdür. Nanoparçacıkların biyobozunur polimerlerle modifiye edilerek güçlendirilmesiyle tamamen farklı özelliklerde yeni malzemeler geliştirilmekte ve bazı materyallerin olumsuz özellikleri iyileştirilebilmektedir (Çankaya, 2016). Glutaraldehit, epiklorohidrin, etilen glikol diglisidil eter, genipin ve trifosfat gibi çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak kimyasal modifikasyon ile asidik koşullar altında kimyasal stabilitesini arttırma girişimlerinde bulunulmuştur (Laus, 2011).

Dünyada en çok yetiştirilen meyve ürünlerinden biri de zeytin olarak bilinmektedir. Zeytin ekimi özellikle Akdeniz bölgesi genelinde yaygındır ve kırsal ekonomisinde, yerel mirasında ve çevre korumasında önemli bir rol oynamaktadır. Dünyada en fazla üretimi yapılan bölge akdeniz ve orta doğudadır ve toplam ekili alanın % 98'ini, toplam zeytin üretiminin % 99'unu oluşturmaktadır (Niaounakis & Halvadakis, 2006). Dünya zeytin üretimi, 2007 yılı için 17,4 Mton olup, bunun 12,6 Mton'u Avrupa'dan gelmektedir.

Zeytin çekirdeği, hemiselüloz, selüloz ve lignin ana bileşenleri olan lignoselülozik bir malzemedir. Bu nedenle zeytin çekirdekleri, gelecekteki çevre koruma programlarının ilgisini çekebilecek iyi adsorptif özellikleri olan bir malzeme olup, farklı iyileştirmeler sonucu verimli adsorbanlar elde etmek için çok uygun bir besleme stoğu olduğu düşünülmektedir (Yakout, 2011).

Bu araştırmada, deneysel çalışmalarda kitozan ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeği kullanılarak en toksik ağır metallerden biri olan Cr(VI) iyonlarının sulu çözeltilerinden giderilmesi gerçekleştirilmiştir.

2.5. Modifikasyon Uygulama İşlemleri

Adsorbanların tutunma kapasitelerini mevcut durumundan yükseltmek için birtakım fiziksel veya fizikokimyasal metodlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu metodlar çoğunlukla yüksek dereceli fırınlarda kurutulmuş materyalin asitlerle veya daha farklı kimyasallarla ön işleme tabi tutulduktan sonra oldukça yüksek sıcaklıklarda materyalin ısıl yöntemlerle gözeneklendirilmesidir. Birtakım koşullarda ısıl işlem kimyasal bir aktivasyonla beraber de olabilmektedir. Fakat ısıl aktivasyonun olmadığı fiziksel modifikasyon durumları da görülmektedir (Jamnongkan & Singcharoen, 2016)..

Kimyasal modifikasyon malzemelerin çoğunlukla asitler, organik çözücüler veya bazlarla etkileşimini ve bazı zamanlarda da bunlara ek olarak polimerlerle aşılanması ve birtakım yüzey aktif ürünlerle etkileşimi gibi aşamaları içerebilmektedir. Doğada kimyasal modifikasyonun yapılabileceği birçok doğal adsorban örneği yer almaktadır (Köysüren, 2013).

1970'lerden beri bilimsel literatürlerde yeni kimyasallar hakkında polimerik hidrojellerin fiziksel yapıları, özellikleri ve yenilikçi uygulamalarıyla ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Ancak, yakın zamanda birçok araştırmacı, guar zamkı ve kitozan gibi biyopolimerlerden hazırlanan hidrojel üzerinde çalışmaktadırlar (Rithe, 2014) Bu çalışmada ise hammade olan zeytin çekirdeği ile kitozan maddesi kullanılarak adsorban madde elde edilmiştir.

2.5.1. Çapraz bağlama işlemi

Hidrojeller kitozandan kovalent, kovalent olmayan ve iyonik çapraz bağlama gibi yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Hidrojellerin oluşum aşamasında deasetilasyon işem derecesinin, kitozan molekül ağırlığının ve yüzey özelliklerinin etkisi oldukça büyüktür. Ayrıca bu işlemde kullanılan çözücünün tipi de hidrojel oluşumu üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Çapraz bağlama işleminde jelleştirme aşamasında en fazla kullanılan kimyasallar gluteraldehit, dietil squarat, oksalik asit, glioksal ve genipindir. Kitozandaki amin grubuna imin grubuyla bağlanma yeteneğine sahip olduğu bilinen glutaraldehit, hazırlanan hidrojellerin fiziksel ve kimyasal yapısı açısından belirleyici olmaktadır.

2.6. Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımlanması

Madde miktarının sabit sıcaklıkta adsorplanması ile denge konsantrasyonunun ilişkisine adsorpsiyon izotermi denir. Adsorbsiyon sürecindeki çözeltide kalan, çözüneni ile yüzeye tutunmuş çözünen madde arasında bir denge gerçekleşene kadar sürmektedir. Daha sonra çözünen fazlar arasında belirli bir dağılım oranı oluşmaktadır. Bu oran, adsorbsiyonda dengenin ölçüsü olmaktadır. Adsorbsiyon dengesi sabit sıcaklıkta dengedeyken çözeltide kalan çözünene karşı adsorblanan maddenin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen madde miktarının grafiğe geçirilmesiyle ifade edilmektedir (Şahan, 2007).

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağlantılarla ifade edilebilmektedir. Çözeltide kalan derişim C_e ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak bilinmektedir (Dinçyürek, 2006).

$$q_e = \frac{Co-Ce}{M} \times V \qquad (1)$$

C_o = Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e = Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)
V = Çalışmada kullanılan hacim (mL)
M = Adsorban madde miktarı (g)

2.6.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonuyla birlikte lineer artması, langmuir izoterm verimini anlatmaktadır. Eğer maksimum doyma noktasına gelinmişse, adsorban maddenin yüzeyi tek tabaka halinde kaplanmakta ve yüzeyine adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarı sabit kalmaktadır. Adsorblanan madde konsantrasyonu ile yüzey üzerindeki boş adsorbsiyon alanları adsorbsiyon hızıyla doğru orantılıdır. Yüzeydeki adsorblanmış molekül sayısıyla ise desorpsiyon hızı doğru orantılı olmaktadır (Şahan, 2007).

Böylece adsorbe olan adsorplanan madde miktarı sabitlenmiş olur. Adsorpsiyon enerjisi Langmuir izoterminde tek düze dağılım göstermektedir. Langmuir denklemi Eşitlik 2'de verilmektedir (Langmuir, 1918).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{AsKb} + \frac{1}{As} Ce \qquad (2)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
q_e: Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)
K_b: Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)
A_s: Adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe geçirilimesi ile ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla A_s ve K_b sabitlerinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamamaktadır. Eşitlik 3'te verildiği gibi adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma sabiti) hesaplanır. Bu sabitin çizelge 1.4.'te görüldüğü gibi 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret etmektedir (Duman, 2012).

$$R_L = \frac{1}{1+KbCo} \qquad (3)$$

K_b: Langmuir sabiti (L/mg)
C_0: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

Çizelge 1.5. R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.

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

2.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

1926 yılında Freundlich, adsorbsiyon prosesini ifade etmek için bir ampirik denklem geliştirmiştir. Langmuir izoterminden faydalanarak, üzerine farklı varsayım ve gelişmeler ekleyerek matematiksel olarak ifade etmiştir. Freundlich, adsorbsiyon bölgesinde adsorban maddenin partikül yüzeyi heterojen özellikte, farklı türde adsorbsiyon alanları oluşmaktadır (Kayacan, 2007).

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorblanan madde miktarı çözeltideki konsantrasyon ile arttığından, tek tabakada gerçekleşmemektedir. Freundlich denklemi gösterimi (Freundlich, 1907);

$$q_e = kC_e^n \quad (4)$$

Burada k (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorplanan madde kapasitesi ve heterojenlik faktörü olarak bilinmektedir. k ve n sabitlerini bulmak için (4) eşitliğinin logaritması alınmakta ve (5) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilmektedir.

$$\log q_e = \log k + n \log C_e \quad (5)$$

log q_e ile log C_e arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi 1/n'i ve ordinatı kestiği nokta ise logk'yi vermektedir. "n" değerinin 1'den küçük olarak bulunması burada adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Duman, 2012).

2.6.3. Scatchard adsorpsiyon izotermi

Scathard adsorpsiyon izotermi analizi tüm parametre özelliklerini değerlendirebilen ve adsorplanan madde özelliklerini anlatabilen bir yöntemdir. Elde edilen grafiği bazı çalışmalarda langmuir ve freundlich izoterm analizlerine kıyasla daha güvenilir değerler verebilmektedir. Bunun yanına elde edilen grafiklerinde gözlenmekte olan eğrinin doğrusallığının sapmamasıyla, incelenmekte olan adsorbsiyonun langmuir izotermine daha yakın olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla scatchard analizi sonuçlarından, freundlich ve langmuir analizlerine uyumu üzerine değerlendirme

yapılabilmektedir. Ks ve Qs arasındaki denklemi ifade eden eşitlik (6) da gösterilmiştir (Scatchard, 1949).

$$\frac{qe}{Ce} = Qs \times Ks - qe \times Ks \quad (6)$$

Eşitlikteki ifadelerden Ks bağlanma sabitini, Qs ise adsorbsiyon kapasitesinin maksimum değerini ifade etmektedir (Kutluca, 2007).

2.6.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) adsorbsiyon izotermi

D-R adsorbsiyon izotermi Dubinin, Radushkevich ve arkadaşları tarafından adsorban yüzey alanının gözenekli olmasına dayanarak geliştirilmiş bir modeldir (Dubinin, 1947). Langmuir ve freundlich izoterm analizlerinde adsorbsiyon sürecindeki fiziksel veya kimyasal özelliği ile ilgili bilgi vermezken, D-R analizindeki adsorpsiyon enerjisi verisiyle bu gözlem rahatlıkla yapılabilmektedir. Ayrıca D-R izoterm analizinin Langmuir analizi ile kesiştiği nokta, aynı tür gözenekli adsorban yapısını referans almalarıdır. D-R analizini ifade eden denklemi eşitlik (7)'de verilmektedir (Babbs & Griffin, 1989).

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (7)$$

Eşitlikteki ifadelerden q_m, maksimum adsorban madde kapasitesini, k D-R adsorbsiyonu izoterm sabitini, ε polayni potansiyelini; (RTln(1+1/C)) ifade etmektedir. Ayrıca eşitlik (7)'de elde edilen k değerinden ortalama D-R adsorbsiyon izoterm enerjisinin (eşitlik 8) hesaplanması da yapılabilmektedir.

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (8)$$

Burada elde edilen değerin sonucunda adsorbsiyon mekanizmasının yüzeyinde kimyasal veya fiziksel etkileşim olduğu gözlemlenebilmektedir.

2.7. Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon deneyi, sonlu hacimli bir kapta gerçekleştiğinde, adsorpsiyon ilerledikçe kaptaki derişim azalmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği birçok modelle tanımlanabilmektedir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, Lagergren tarafından geliştirilmiş ve aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Lagergren, 1898);

$$\log(q_e\text{-}q_t) = \log(q_e)\text{-}\frac{kad}{2{,}303}\times t \quad (6)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_{ad} hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresi olarak bilinmektedir. Hız sabiti k_{ad}, log (q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanmaktadır. (Koçer, 2013).

Dengedeki adsorpsiyon kapasitesini temel alan bir yalancı ikinci derece eşitliği Ho tarafından geliştirilmiş ve şu şekilde ifade edilmektedir (Ho, 1999);

$$\frac{Dq}{dt} = k_2(q_e\text{-}q)^2 \quad (7)$$

Eşitlikte k_2, yalancı ikinci derece adsorpsiyonun hız sabitidir. İntegral alınarak başlangıç koşulları uygulandığında doğrusal yapı elde edilmektedir:

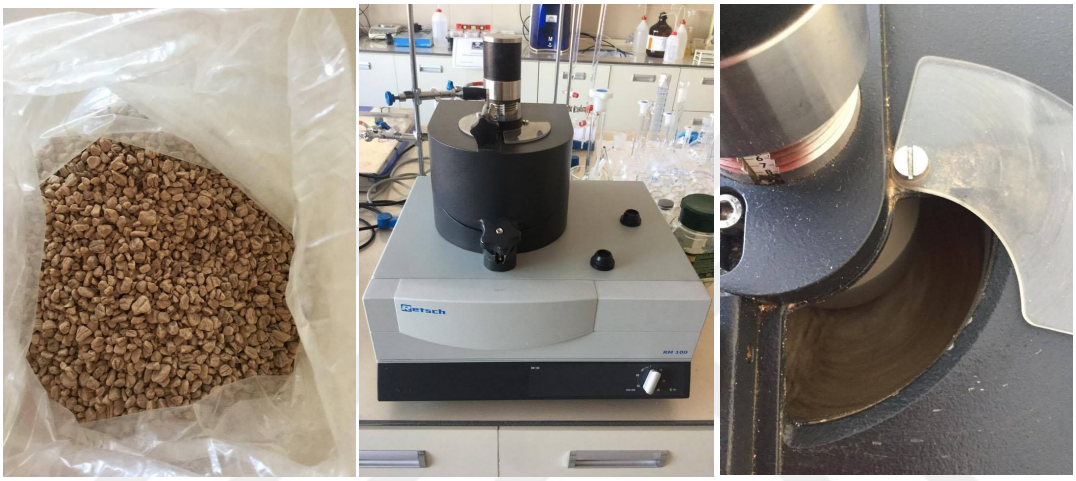
$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k2qe2} + \frac{1}{qet} \quad (8)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemelerin Tanıtımı

3.1.1. Adsorban maddeler

Muğla yöresine ait olan zeytin çekirdekleri eleme ve öğütme işlemine tabi tutularak istenilen boyuta (125mm) getirilmiştir.



Şekil 3.1. Zeytin çekirdeğinin eleme ve öğütme işlemleri

Çalışmada kullanılan ZÇ (zeytin çekirdeği), ZÇN (NaOH ile yıkanan zeytin çekirdeği) ve ZÇK (Kitozan modifiyeli zeytin çekirdeği)'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri SEM-EDX analiz cihazında tespit edilerek Çizelge 3.1.'de % element içeriği verilmektedir.

Çizelge 3.1. ZÇ'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikleri	ZÇ(%)	ZÇN(%)	ZÇK(%)
Karbon	39,19	46,32	40,64
Oksijen	60,44	53,03	50,92
Potasyum	0,20	0,36	0,00
Silikon	0,10	0,14	0,18
Magnezyum	0,08	0,15	0,20
Sodyum	0,19	0,34	0,78
Kalsiyum	0,00	0,14	7,29
Florin	11,86	0,00	0,00

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Cr(VI) çözeltisi hazırlama işlemi	$K_2Cr_2O_7$	Merck
Mikrokapsül boncuklaştırma işlemi	Kitozan	Sigma-Aldrich
Mikrokapsül boncuklaştırma işlemi	Metanol	Sigma-Aldrich
Kitozan ile karıştırılma işlemi	Asetik asit	Sigma-Aldrich
Çapraz bağlama işlemi	Etanol	Sigma-Aldrich
Çapraz bağlama işlemi	Gluteraldehit	Sigma-Aldrich
pH ayarlama ve ZÇ yıkama işlemi	NaOH	Sigma-Aldrich
pH ayarlama	HCl	Merck

3.1.3. Kullanılan cihazlar

UV Spektrofotometre	UV-1700, SHIMADZU
Manyetik karıştırıcı	MS-MP8 model, DAIHAN Scientific Digital Timer Function
Hassas terazi	CP224S model, SARTORİUS
pH metre	GLP22 serisi, CRISON
Öğütme cihazı	RM100 serisi, RETSCH
Ultra saf su cihazı	ULTRAPURE (TYPE 1) WATER serisi, DIRECT-Q 3 UV
SEM-EDX cihazı	BRUKER
FT-IR cihazı	BRUKER

3.2. Kitozan ile Zeytin Çekirdeğinin Modifiye (ZÇK) Edilmesi

Modifikasyon işleminden önce hammadde olarak seçilen ZÇ, öğütülerek ve elek analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu (125mm) elde edilmiştir. Daha sonra 3 gr kitozan 250 mL asetik asit içerisinde manyetik karıştırıcı ortamında 3 saat karıştırılmıştır. Karışım ile 3 gr zeytin çekirdeği, manyetik karıştırıcı ortamında 3 saat karıştırılmıştır. Viskozitesi yüksek karışım, 300 mL 0,1 M metanol ve 300 mL 0,1 M NaOH'tan oluşan karışım içerisinde 24 saat 25^oC'de mikrokapsül boncuklaştırma işlemi yapılmıştır (Şekil 3.2). Oluşturulan boncuklaştırılma işlemi sonrasında 0,3 mL gluteraldehit ve 30 mL etanol ile 70^oC de 6 saat karıştırılarak çapraz bağlanma işlemi sonucu fonksiyonlaştırılma gerçekleştirilmiştir. Son olarak bağlanmayan gluteraldehitin

uzaklaştırılması için önce etanol ile daha sonra saf su ile yıkanan boncuklar 48 saat 40^{o}C'de kurutulmaya bırakılmıştır.

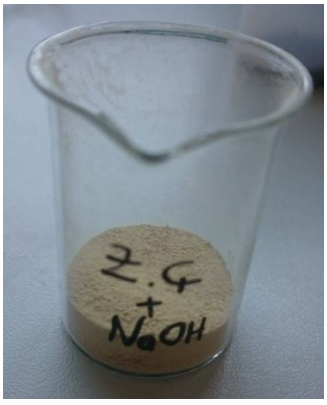


Şekil 3.2. ZÇK'nın mikrokapsül boncuklaştırma işlemi ve ZÇK

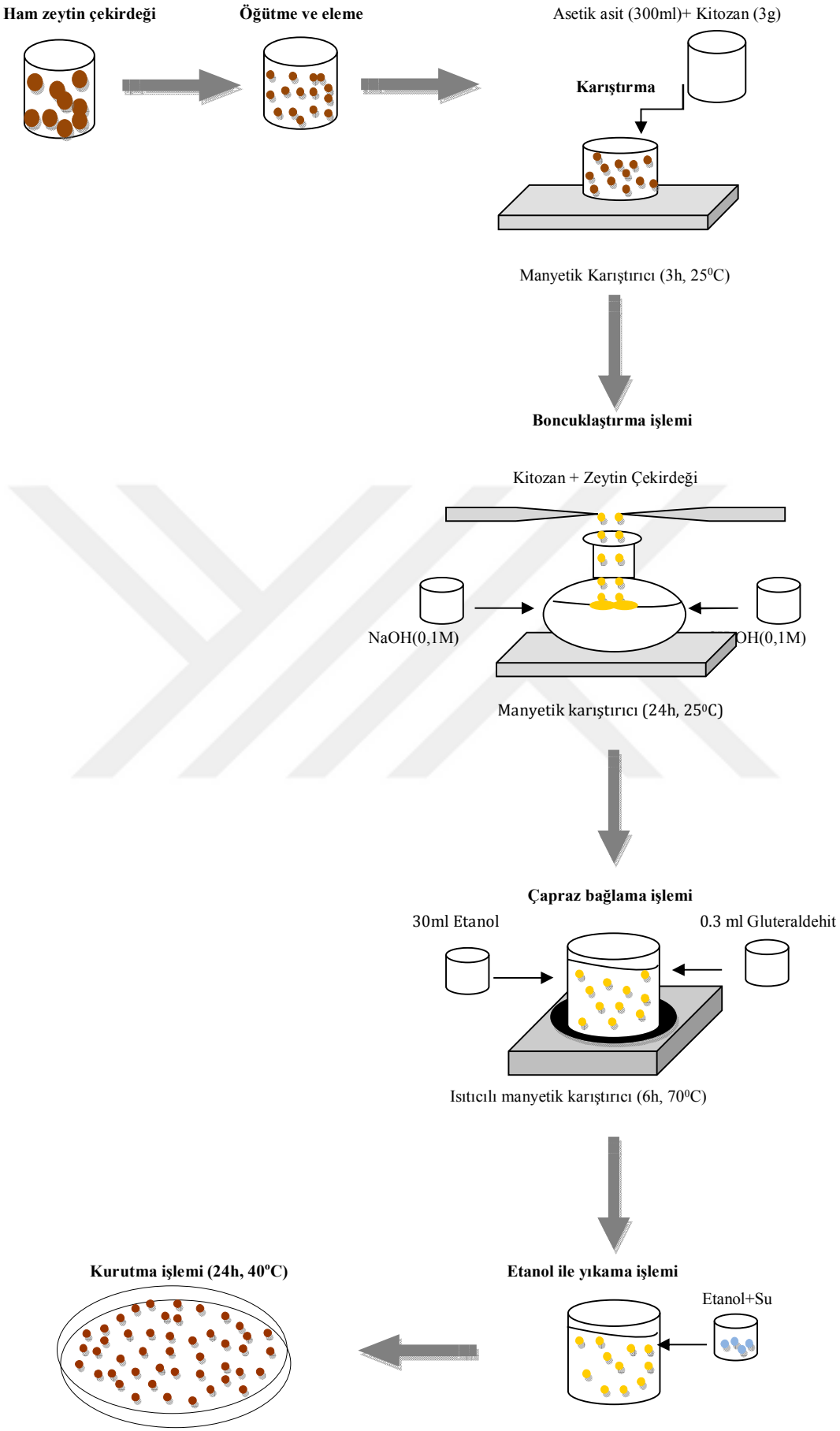
Ayrıca bu işlem basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.3.'de anlatılmaktadır.

3.3. NaOH ile Zeytin Çekirdeğini Yıkama İşlemi (ZÇN)

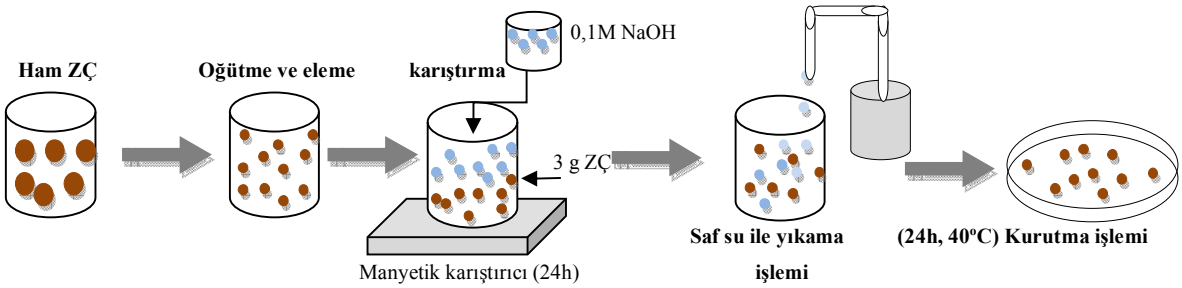
Modifikasyon işleminden önce hammadde olarak seçilen ZÇ öğütülerek ve elek analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu gerçekleştirilmiştir. 3 gr ZÇ ve 0,1 M NaOH karışımı, manyetik karıştırıcı ortamında 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra pH 7 değerine ulaşıncaya kadar saf su ile yıkanmış ve saat camına alınarak 40 ^{o}C'de 24 saat kurutularak şekil 3.4. elde edilmiştir. Ayrıca bu işlem basamaklarının şematik gösterimi şekil 3.5.'de anlatılmaktadır.



Şekil 3.3. Zeytin çekirdeğinin NaOH ile modifiyesi (ZÇN)



Şekil 3.4. Zeytin çekirdeğinin kitozan ile modifikasyonu (ZÇK) için işlem sırası

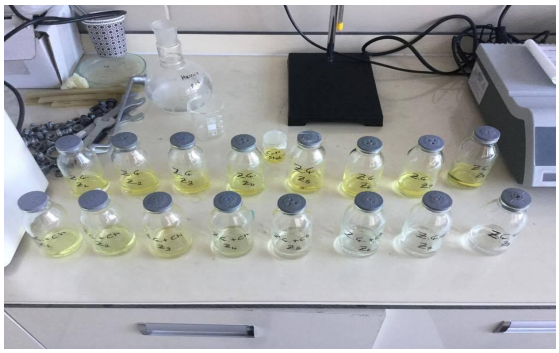


Şekil 3.5. Zeytin çekirdeğinin NaOH ile modifikasyonu (ZÇN) için işlem sırası

Sonuç olarak hammade olarak seçilen ZÇ'nin iki farklı karakteri (ZÇK ve ZÇN) elde edilmiştir. Bundan sonraki hesaplamalar, hazırlanan bu iki adsorban üzerinden yürütülmüştür.

3.4. Numunelerin Hazırlanması

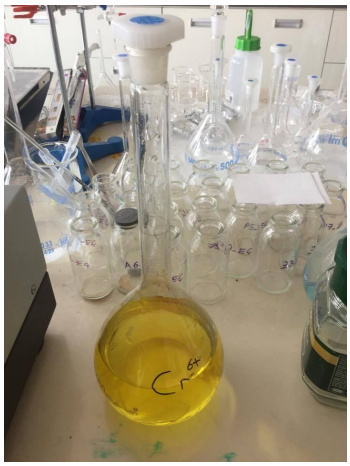
Giderimi gerçekleştirilecek olan numunelere önceden belirlenen literatür taramasından ve deneysel uygunluk denemeleri neticesinde belirlenen gr/mL dozunda sentetik metal çözeltisi hazırlanmıştır. İstenilen konsantrasyonda ayarlanmış ve her bir numune örneği 25 mL olarak çalışılmıştır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Deney için hazırlanılan numuneler

3.4.1. Krom çözeltisi

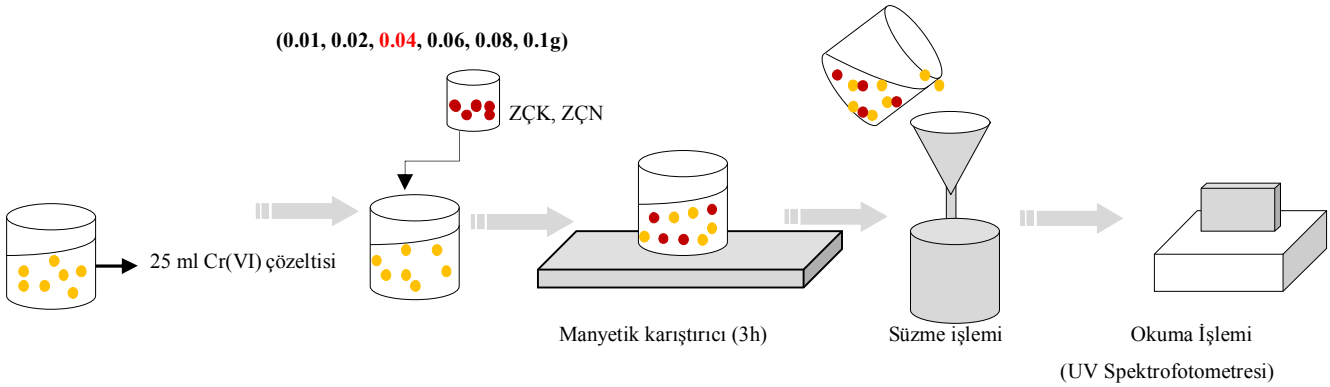
$K_2Cr_2O_7$ 'dan 0,141 gr alınarak 1 L saf suda çözülmüştür ve 50 mg/L lik bir Cr(VI) sulu çözeltisi hazırlanmıştır (Şekil 3.7.). Daha sonra istenilen derişime getirmek için ultra saf suyla ayarlamalar yapılmıştır.



Şekil 3.7. Deney için hazırlanan 50 ppm lik Cr(VI) çözeltisi

3.5. Giderim Üzerine Adsorban Miktarı Etkisi

Daha önce belirlenen ve 25 mL olan numuneler erlenlere eklendi ve üzerine 0,01-0,1 gr aralığında ZÇK ve ZÇN adsorban ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcı ile 3 saat muameleye tabi tutulmuştur. İlgili süre sonunda alınan numuneler filtre kağıdından süzülerek 550 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde okuma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu işlem basamakları şematik olarak şekil 3.8.'de gösterilmektedir.

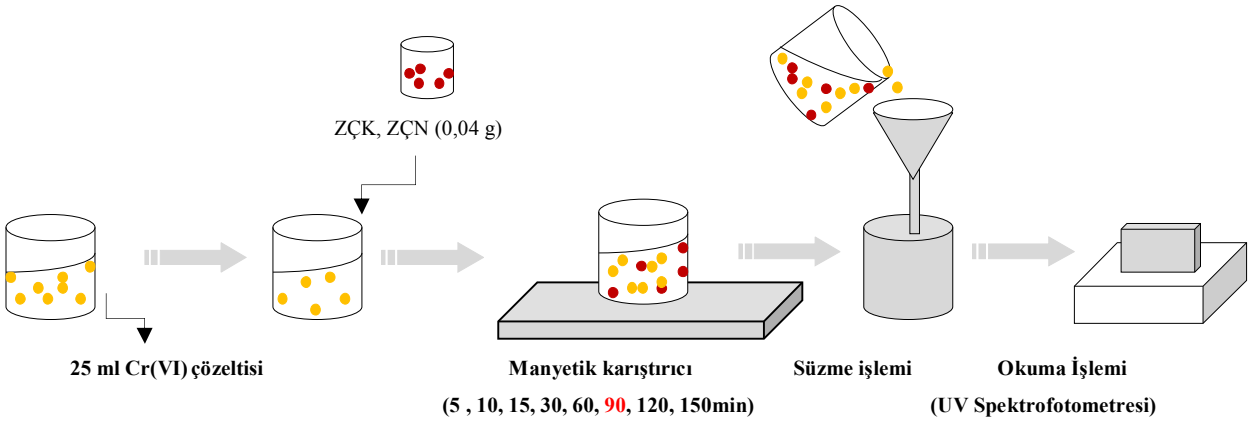


Şekil 3.8. Sulu çözeltide adsorban miktarı etkisi işlem sırası

3.6. Giderim Üzerine Temas Süresi Etkisi

Manyetik karıştırıcıya yerleştirilen 25 mL'lik numuneler ile bir önceki parametrede belirlenen 0,04 gr adsorban miktarı (ZÇK ve ZÇN) 5-150 dakika aralığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve ilgili süre sonunda alınan numuneler filtre kağıdından süzülerek 550 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde okuma

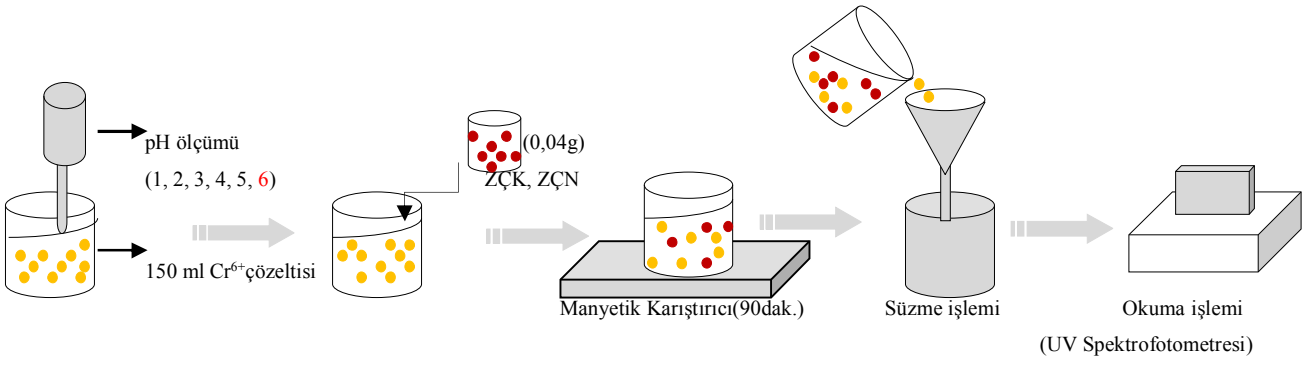
gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu işlem basamakları şematik olarak şekil 3.9.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Sulu çözeltide sürenin etkisi işlem sırası

3.7. Giderim Üzerine pH'nın Etkisi

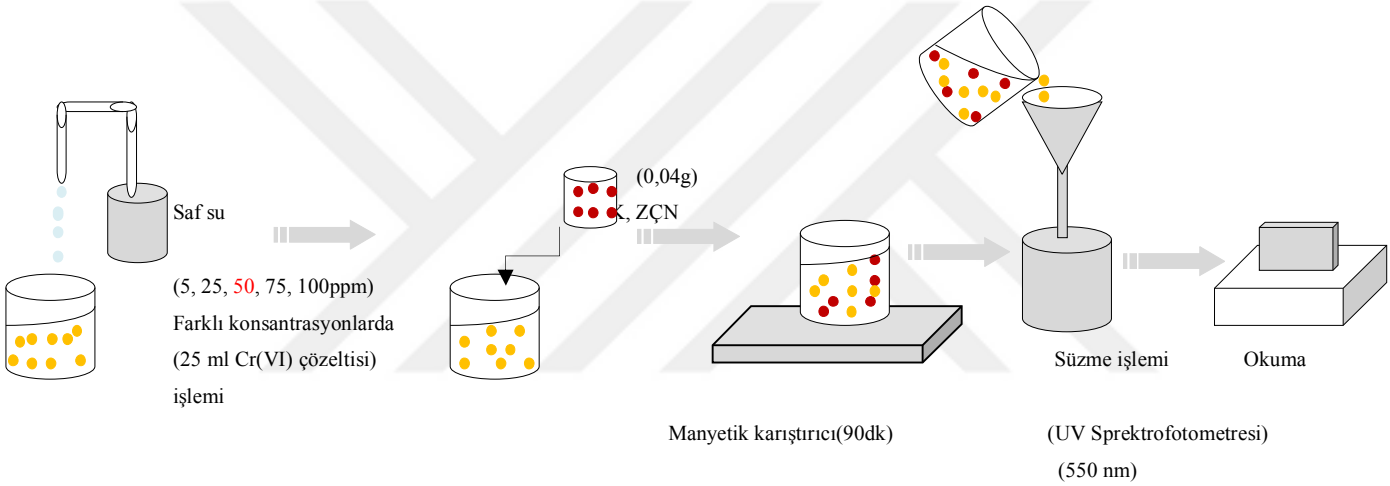
Cr(VI) çözeltisinin 25 mL'lik başlangıç pH değeri 1 ile 6 değer aralığında 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlamalar yapılmıştır. Optimum adsorban miktarı belirlenen 0,04 gr ZÇK ve ZÇN adsorbanları ile manyetik karıştırıcı ortamında bir önceki parametrede belirlenen 90 dak. da karıştırılması sağlanmıştır. İlgili sürenin sonunda numuneler filtre kâğıdından süzülerek 550 nm dalga boyunda UV spektrofotometresinde okumalar yapılmıştır. Ayrıca bu işlem basamakları şematik olarak şekil 3.10.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Sulu çözeltinin pH değişiminin etkisi işlem sırası

3.8. Giderim Üzerine Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada Cr(VI) sulu çözeltilerinin 100, 75, 50, 25 ve 5 mg/L değerleri her bir konsantrasyonun bir sonraki değerin saf su ile seyreltilerek 25 mL olarak hazırlanması sağlanmıştır. Daha sonra belirlenmiş olan parametre basamaklarından, 0,04 gr ZÇN ve ZÇK optimum adsorban miktarı, 90 dakika optimum temas süresi, pH ölçümlerinde ise optimum değerinin 2 alınması sonucu optimum konsantrasyon değerinin 50 mg/L olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu işlem basamakları şematik olarak şekil 3.11.'de gösterilmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlara Langmuir, Freundlich, Scatchard ve D-R izoterm modelleri uygulanmış, eşitliklerinin lineer ilişkilerden yararlanılarak izoterm sabitleri hesaplanmıştır.



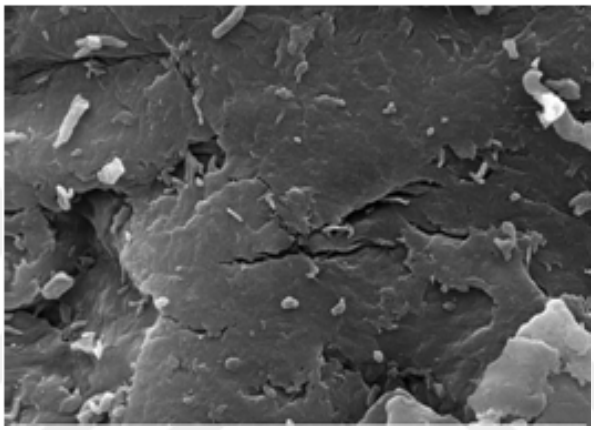
Şekil 3.11. Sulu çözeltinin konsantrasyon etkisi işlem sırası

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Araştırma Bulguları

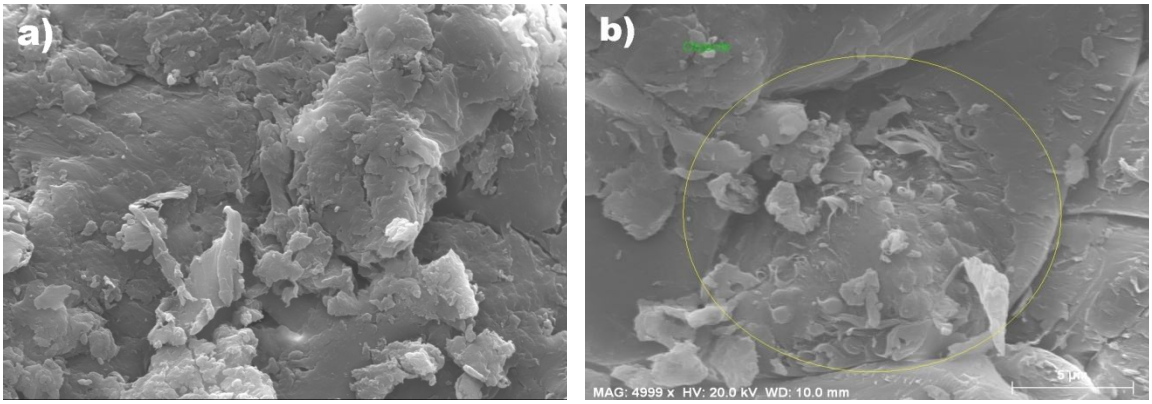
4.1.1. SEM analizi

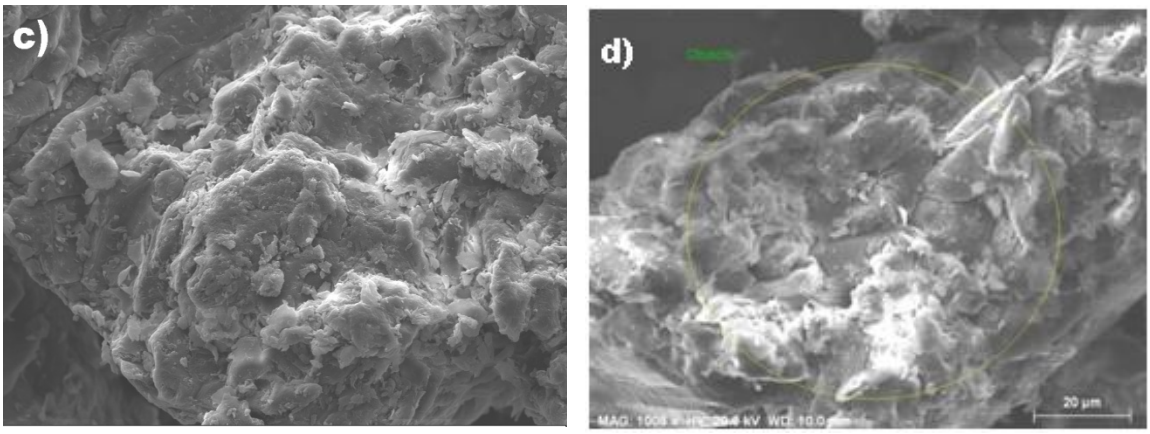
Taramalı elektron mikroskobu analizinde, kitozan, ZÇ ve modifikasyon işlemi sonrasında adsorban madde olan, ZÇN ve ZÇK numunelerinin yüzey görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.1.'de işlem görmemiş kitozanın yüzey görüntüsü 1 µm boyutunda gözlenmiştir. Burada numunenin derin yarıklara sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. 1 µm boyutunda kitozan SEM görüntüsü

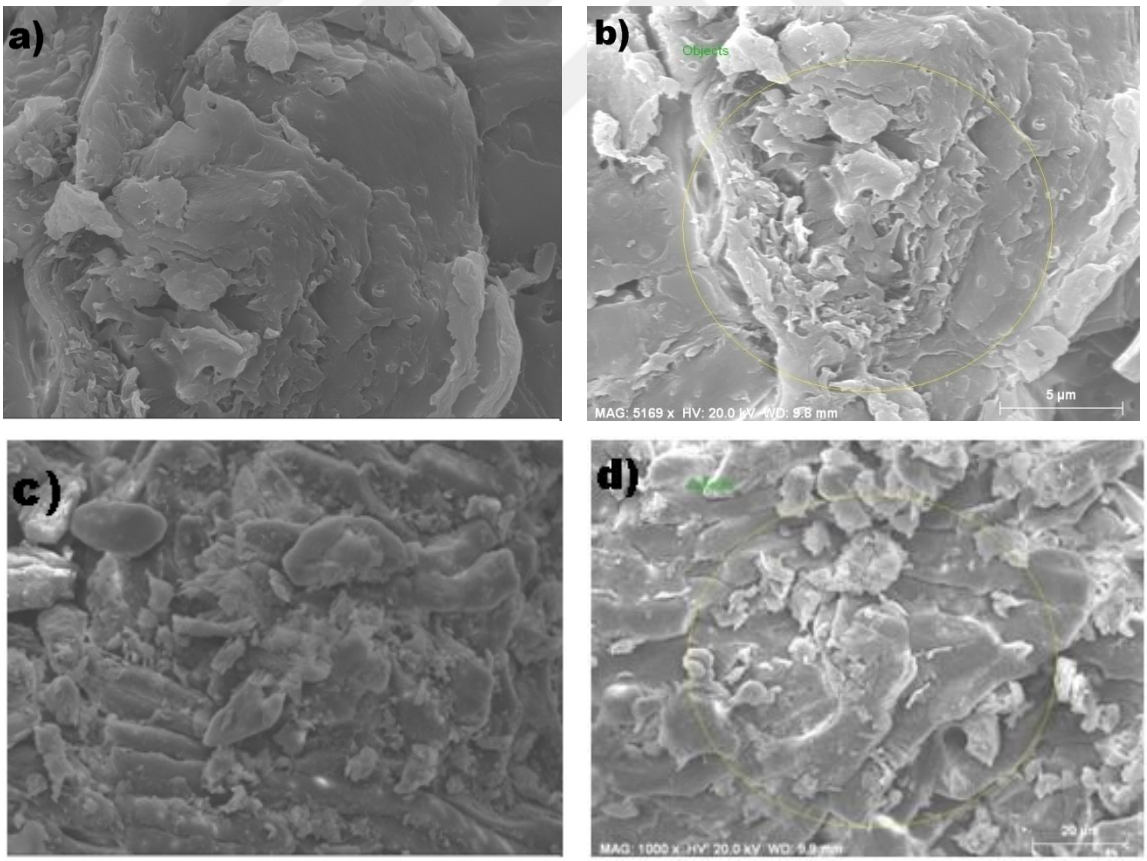
Şekil 4.2.'de ham zeytin çekirdeğinin yüzey yapısı 2 µm, 5 µm, 10µm ve 20µm boyutlarında görülmüştür. Burada numunenin derin gözeneklere sahip olduğu ve dağınık yaprak görüntüsü oluştuğu gözlenmiştir.





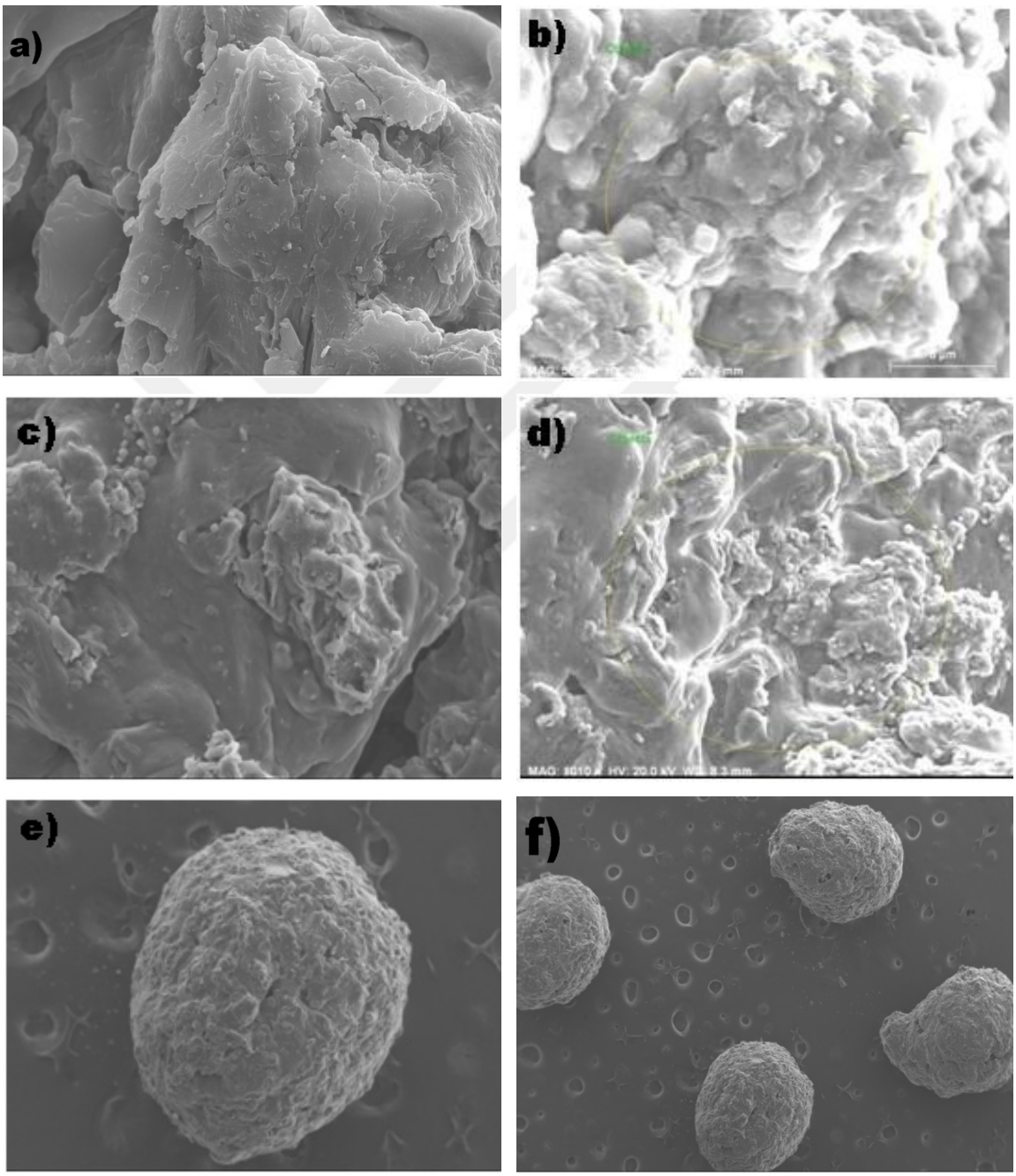
Şekil 4.2. a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm ve d) 20 µm boyutunda ZÇ SEM görüntüsü

Şekil 4.3.'de NaOH ile yıkama işlemi sonrası elde edilen ZÇN adsorban yüzeyi 2, 5, 10 ve 20µm boyutunda görülmektedir. Yüzeyinde ZÇ görüntüsüyle karşılaştırıldığında yaprak görüntüsünün daha da azaldığı ve kısmen daha düzgün bir yüzeye dönüştüğü görülmüştür.



Şekil 4.3. a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm ve d) 20 µm boyutunda ZÇN SEM görüntüsü

Şekil 4.4'te kitozan ile modifikasyon sonrası ZÇK yüzeyi 2, 5, 10, 20, 100 ve 200 µm boyutlarında görülmektedir. Yaprak görüntüsünün tamamen kaybolduğu ve tutunan kitozan maddesinin açıkça ortaya çıkması gözlemlenmektedir. SEM çalışmalarında, zeytin çekirdeğinin kitozan ile modifikasyonunda, zeytin çekirdeğine çapraz bağlanmış kitozanın ZÇ yüzeyinde adsorplandığı sonucu desteklenmektedir.

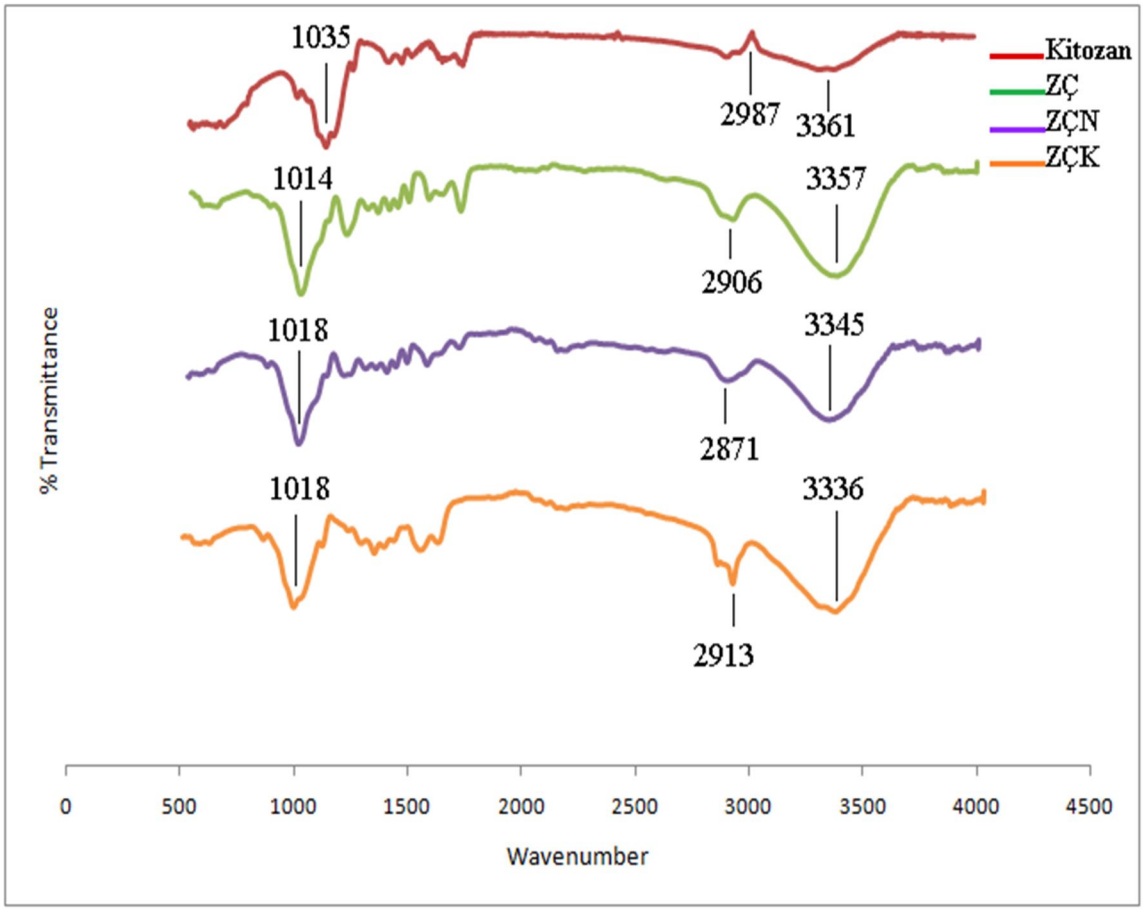


Şekil 4.4. a) 2 µm, b) 5 µm, c) 10 µm, d) 20 µm, e) 100 µm ve f) 200 µm boyutunda ZÇK SEM görüntüsü

4.1.2. FT-IR analizi

Zeytin çekirdeğinin lignoselüloz yapısındaki karbon matrisi tek başına karbon atomlarından oluşmamakta, aynı zamanda oksijen, potasyum, silikon, magnezyum, sodyum, kalsiyum ve florin gibi diğer heteroatomlar tarafından oluşturulmaktadır (Çizelge 3.1.). Bu heteroatomlar, karbonun yüzey kimyasını oluşturan karbon katmanlarının kenarlarına bağlanmaktadır. FT-IR analizleri bu atomlar hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır (Yakout, 2011).

İşlem görmemiş kitozan maddesi, zeytin çekirdeğinin adsorpsiyon öncesi ZÇ, NaOH ile yıkama işlemi sonrası ZÇN ve kitozan modifiye işlemi sonrasında elde edilen ZÇK'nın FT-IR spektrumları 500-4000 cm^{-1} aralığında Şekil 4.5.'de verilmektedir.



Şekil 4.5. Kitozan, ZÇ, ZÇN ve ZÇK adsorbanların FT-IR analizi

Kitozan biyoadsorbanının FT-IR spektrumunda 1035 cm^{-1}'de verilen pikler ile C-O grupları varlığının tespit edilmesi gerçekleşmiştir. 2800-3200 cm^{-1} aralığında verilen pikler tekli bağ yapısına sahip C-H ve O-H grupları varlığının göstergesidir.

Adsorban maddelerin dalga boyu gösterimi 1550-650 cm^{-1} aralığındaki pikler ise "parmak izi bölgesi" olarak tanımlanır ve pek çok tek bağ bu bölgede absorbsiyon bandı vermektedir; bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler oluşmaktadır. Bu bölgedeki spektranın açıklaması, karmaşıklığı nedeniyle çoğu kez tam olarak yapılamamaktadır. Fakat muhtemel karşılık gelen gruplar, gerilmesi 1300-1000 cm^{-1} aralığında olan C-O ve C-H bantlarıdır (Asirdizer, 2016).

2850-2970 cm^{-1} aralığında kuvvetli absorbsiyon piklerinin görülmesi, çoğunlukla hidrojen ve diğer bir atom arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Burada C-H ve O-H gruplarının varlığı bilinmektedir. Hidrojen atomu bağlı bulunduğu atoma göre çok daha hafif olduğundan hareket büyüktür. Dolayısıyla adsorbsiyon moleküllerin hareketsizliğinden etkilenmemektedir.

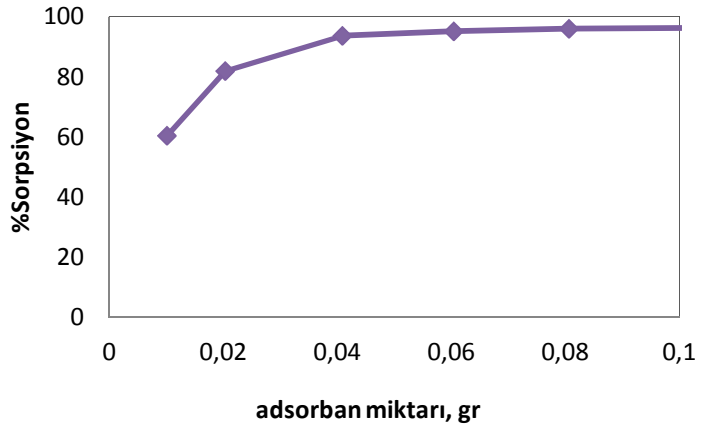
3200-3600 cm^{-1} arasında karboksilik asit –COOH grupları yada alkolik -OH gruplarının spesifik gerilme absorpsiyonları görülebilmektedir (Eren & Gül, 2010).

4.2. Optimizasyon Çalışmaları

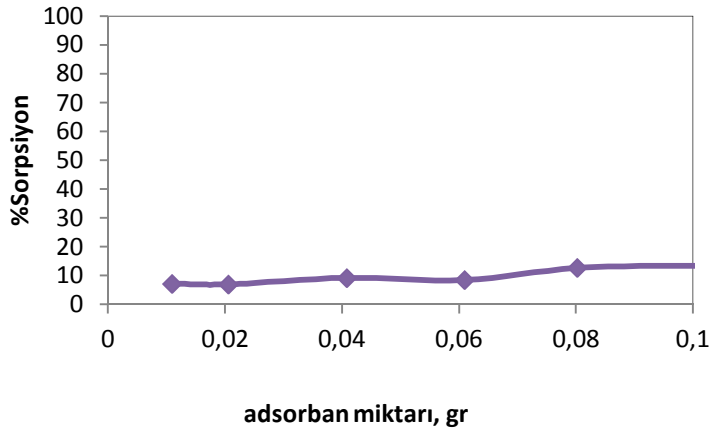
4.2.1. Ağır metal gideriminde adsorban miktarının etkisi

25 mL'lik çözeltilerde Cr(VI) iyonları içeren numunelerin içerisine sırasıyla 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1 gr ZÇK ve ZÇN ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra numuneler alınmış ve mavi bantlı süzgeç kağıdından filtre edildikten sonra UV spektrofotometresinde elde edilen sonuçlara göre, adsorban dozu arttıkça adsorbsiyon veriminin arttığı gözlenmiş fakat 0,04 gr'dan sonra adsorpsiyonun dengeye geldiği ve bu miktardan sonra ciddi bir giderim artışının olmadığı gözlenmiştir. Cr(VI) metal iyonunun adsorbsiyonunda iki adsorban madde için de optimum adsorban dozu 0,04 g olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarına göre giderim verimleri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.' de verilmiştir. Owalude ve Tella(2016) modifiye ettikleri yer fıstığı kabuğu adsorbanı ile Cr(VI) sulu çözeltilerindeki giderimini optimum koşullarda, 2 gr adsorban dozunda maksimum veriminin 90 mg/gr olduğunu bulmuşlardır. Chen ve ark.(2011), Mesafor Ti-MCM-48 kullanarak adsorbsiyon yöntemiyle sulu Cd(II)'un giderimi çalışmalarında optimum koşullar ile ph değeri 8'e ulaştığında maksimum verimin %91,93 olduğunu gözlemişlerdir.

Dinçyürek(2006), termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması çalışmasında optimum koşulların sağlandığı ortamda ve adsorban miktarı 20 g/L iken Afşin-Elbistan uçucu külü için fenol giderimini %65, Seyitömer uçucu külü için % 80, Soma uçucu külü için % 55 ve toz aktif karbon için ise % 85 bulmuştur.



Şekil 4.6. Cr(VI) % sorpsiyonunun ZÇK adsorbanına karşı değişimi (pH 2, 25ºC, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 180 dk)



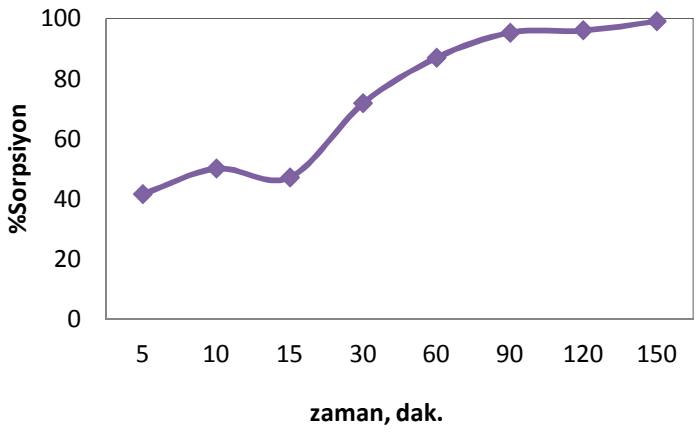
Şekil 4.7. Cr(VI) % sorpsiyonunun ZÇN adsorbanına karşı değişimi (pH 2, 25ºC, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 180 dk)

4.2.2. Ağır metal gideriminde temas süresinin etkisi

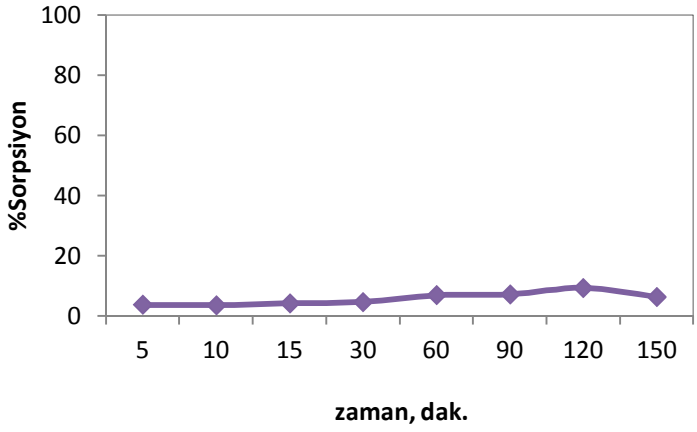
25 ml'lik çözeltilerde Cr(VI) metal iyonu için giriş konsantrasyonunda, 25 ml' lik numunede, 0,04 g adsorban miktarı ilave edildi ve karışmaya bırakılmıştır. Sırayla 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150 dakikalarda numuneler karıştırıcıdan alınmış ve filtreden

geçirildikten sonra UV spektrofotometresinde okumalar yapılmıştır. Zamanla giderim verimleri Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Zamanla adsorbsiyon belli bir süre artarak optimum değere ulaştıktan sonra adsorbsiyon sabit kalmıştır. Cr(VI) iyonunun adsorbsiyonu 90. dakikada dengeye ulaşmış ve daha sonra ciddi bir giderim verimi gözlenememiştir. Zhang ve ark.(2016) grafen oksit ile kitozan karışımı bir adsorban kullanılarak Cr(VI) sulu çözeltilerinin giderimini sağlamak amacıyla optimum koşullarda, 90. dakikada dengeye ulaşarak maksimum veriminin 86,17 mg/gr olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca Arslan(2009), Yerfıstığı kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması çalışmasında optimum değerler ile birlikte 7. Saatte doygunluğa ulaşarak giderim veriminin %50'lere yaklaştığını gözlemiştir.



Şekil 4.8. Cr(VI)'nın ZÇK adsorbanı etkisiyle zamana karşı değişimi (pH 2, 25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 0,04gr adsorban)



Şekil 4.9. Cr(VI)'nın ZÇN adsorbanı etkisiyle zamana karşı değişimi (pH 2, 25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 0,04gr adsorban)

4.2.2.1. Kinetik çalışmalar

ZÇK ve ZÇN' nin Cr(VI) üzerine adsorpsiyonu için yalancı 1. Derece ve yalancı 2. derece kinetik modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır. En uyumlu model en küçük kareler yöntemi, korelasyon sabiti R^2 değerleri hesaplanarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1.'de bu çalışma için hesaplanan kinetik model denklemlerine ait sabitler verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi R^2 değerleri 2. derece için oldukça yüksek çıkmıştır. Cr(VI) çözeltisinin ZÇK ve ZÇN üzerine adsorpsiyonunu yalancı 2.dereceden denklemler ile açıklanabildiği görülmüştür.

Bu grafikler sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de gösterilmiştir.

Cr(VI) çözeltisinin ZÇK ve ZÇN üzerine adsorpsiyonu kinetik olarak aşamalı olmaktadır. Bu aşamalar kısaca şöyledir: Film tabakasına gelen ağır metal iyonları buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözenek boşluklarında hareket eder ve adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemektedir. Bu da Ho yalancı 2. dereceden denklem ile ifade edilen ikinci basamaktır (Ho, 2002). Yani çalışmamızda hız belirleyici olan basamaktır. Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Fakat akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Çalışmamızda karıştırma hızı iyi olduğundan dolayı yüzey tabakası kalınlığı azalmış ve adsorpsiyon kolay olmuştur. Dolayısıyla 1. basamak hız belirleyici olmaktan çıkmış ve 2. basamak hız belirleyici olmuştur.

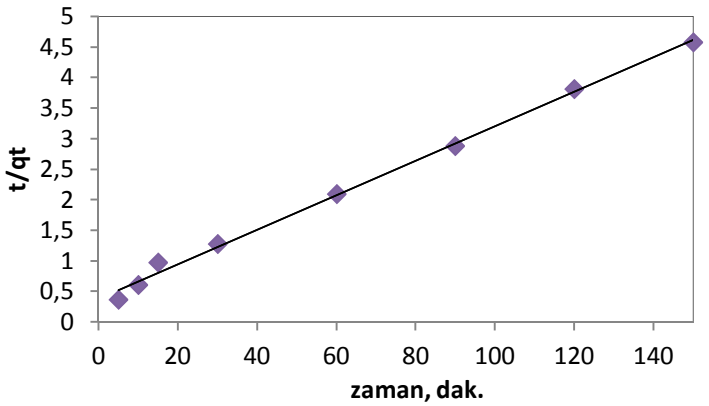
Yalancı ikinci dereceden denklemin hız belirleyici basamak olması, kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak olması demektir. Bu kimyasal adsorpsiyon sürecinde ağır metal ile adsorban arasında elektron paylaşımı veya değişimi olmasını yani valans kuvvetlerinin olmasını öngörmektedir. Çeşitli atık meyve korteksleri kullanarak atık su içerisindeki Cd(II), Cr(III) ve Zn(II) giderimini sağlamaya çalışan Al-Qahtani (2016) ise optimum koşulları ve giderim süresinin 60. dakikada dengeye geldiğini gözlemlemiştir. Kinetik çalışmalarında adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal süreçle ilerlediğini dolayısılıyla yalancı 2. dereceden denklemlere uyum sağladığını gözlemlemiştir.

Çalışmamızda ZÇN için hesaplanan kinetik parametreler bize bu adsorbanlar için adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu söylemektedir. Diğer yandan ZÇK için hesaplanan kinetik parametreler bize bu adsorbanlar için ise adsorpsiyonun kimyasal bir

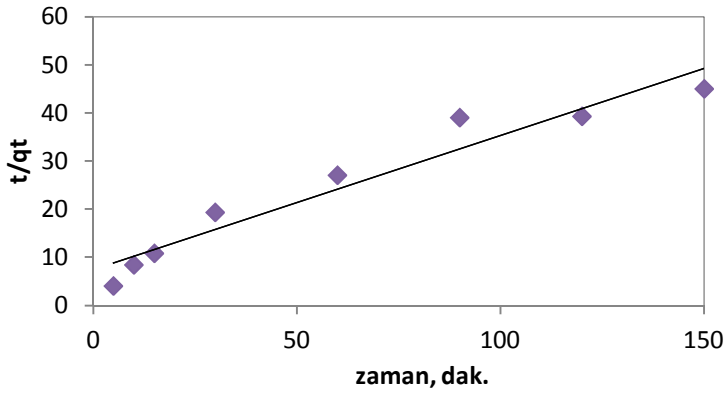
süreç olduğunu söylemektedir. Çalışmamızda hesapladığımız veriler çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ZÇK ve ZÇN' ye ait hesaplanan kinetik sabitleri

	Yalancı birinci dereceden denklem sabitleri			Yalancı ikinci dereceden denklem sabitleri		
Adsorbanlar	**R^2**	**k_{ad}**	**q_e**	**R^2**	**k_2**	**q_e**
ZÇK	0,948	-0,00138	21086,28	0,996	0,002063	35,71429
ZÇN	0,981	-0,00046	34833,73	0,936	0,01036	3,597122



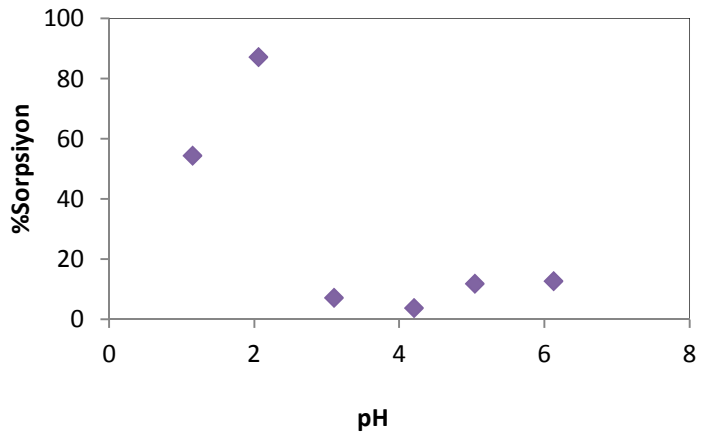
Şekil 4.10. ZÇK adsorbanına ait yalancı 2. Dereceden denklemin ifadesi (25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI))



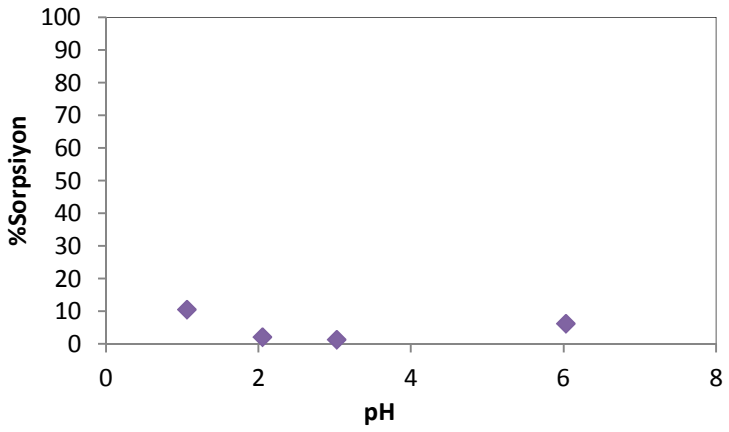
Şekil 4.11. ZÇN adsorbanına ait yalancı 2. Dereceden denklemin ifadesi (25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI))

4.1.3. Ağır metal gideriminde pH'nın etkisi

25 mL'lik çözeltilerde Cr(VI) metal iyonu içeren numunelere 0,04 gr denge adsorbanı ilave edilmiş ve 1, 2, 3, 4, 5, 6 pH değerlerini 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Numunelerde 90 dakikalık denge süresinde optimum değere ulaşılmıştır. pH arttıkça verim azaldı ve maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunun pH 2 değerinde gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.13. ve 4.14.). Rai ve ark.(2016)' nin H_3PO_4 ile aktive edilen mango çekirdeğini kullanılarak Cr(VI) giderimindeki çalışmalarında da optimum koşullarda ve pH değerinin 2 olduğu maksimum verimi 7,8 mg/gr'da olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 4.12. Cr(VI)'nın ZÇK adsorbanın farklı pH değerlerine karşı giderimi (90 dk, 25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 0,04gr adsorban)

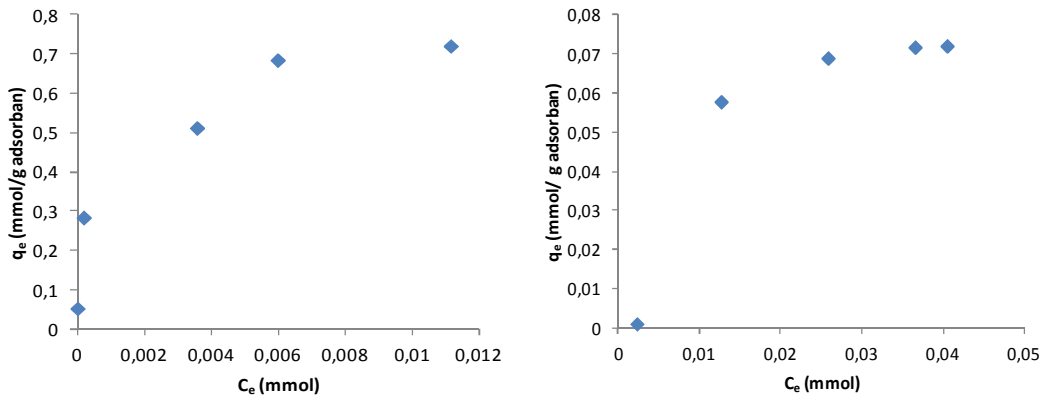


Şekil 4.13. Cr(VI)'nın ZÇN adsorbanın farklı pH değerlerine karşı giderimi (90 dk, 25°C, 300 rpm, 50 mg/L Cr(VI), 0,04gr adsorban)

4.1.4. Ağır metal gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Cr(VI) ağır metal iyonlarını ihtiva eden ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, NaOH ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeklerine (ZÇN) ve kitozan ile modifiye edilmiş zeytin çekirdeklerine (ZÇK) ilave edilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilöiştir. Başlangıç ağır metal konsantrasyonları 100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 5 ppm'lik Cr(VI) çözeltileri seyreltme işlemi uygulanarak bir önceki konsantrasyona ultra saf su ilave edilmesiyle 25 ml'lik şişeler içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri pH metre ile 2'ye ayarlanmıştır. Daha sonra şişelerin her birine 0,04g adsorban madde ilave edilmiştir. Numuneler manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de sabit kalacak şekilde 90 dakika oda sıcaklığında karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra süzme işlemi gerçekleştirildi ve son olarak UV spektrofotometresinde konsantrasyon miktarı okunmuştur. Padmavathy ve ark.(2015) manyetit ile Cr(VI) sulu çözeltilerinden giderimi çalışmalarında optimum koşullarda ve 50 ppm konsantrasyonunda maksimum veriminin 76 mg/gr olduğu sonucuna varmışlardır. Kayacan(2007), kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması çalışmasında optimum koşullar sağlandığında başlangıç konsantrasyonun 12 mg/L'e ulaştığında maksimum adsorbsiyon sağlamıştır.

Adsorpsiyon izotermleri bir gram adsorban tarafından adsorblanan ağır metal miktarına karşı çözeltide kalan ağır metal miktarı grafiklendirilerek elde edilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14. ZÇK ve ZÇN adsorbanına ait konsantrasyon değişimi (90 dk, 25°C, 300 rpm, 0,04gr adsorban)

4.1.4.1. İzoterm Çalışmaları

ZÇK ve ZÇN adsorbanı ile Cr(VI) adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi incelendikten sonra elde edilen deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Scatchard ve D-R izoterm modelleri uygulanmıştır.

İzotermler en küçük kareler metoduna göre hesaplanıp, korelasyon sabitlerinin (R^2 değerleri) büyüklüklerine göre uygun olan izoterm belirlenmiştir. Çizelge 4.2'de deneylerden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan Langmuir ve Freundlich izotermleri sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.2.'de Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin hesaplanan sabitleri verilmiştir. Langmuir İzotermleri için bu eşitlik kullanılarak As, K_b sabitleri hesaplanmıştır:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{AsKb} + \frac{1}{As} Ce$$

Langmuir İzotermleri için bu eşitlik kullanılarak R_L sabiti hesaplanmıştır:

$$R_L = \frac{1}{1+KbCo}$$

Freundlich İzotermleri için, bu eşitlik kullanılarak k ve n parametreleri hesaplanmıştır:

$$\log q_e = \log k + n \log C_e$$

Freundlich izotermindeki k adsorpsiyon kapasitesini gösterirken n sabit bir değer olduğu bilinmektedir. Langmuir izotermindeki A_s adsorpsiyon kapasitesi, K_b sabiti adsorpsiyon enerjisi ve R_L dağılma sabiti olarak tanımlanmaktadır.

Çizelge 4.2.'de ZÇK adsorbanının R^2 değerlerine bakılacak olursa bu adsorbanın Langmuir izotermine nispeten daha uygun olduğu söylenebilmektedir. ZÇN adsorbanının R^2 değerine bakılacak olursa da bu adsorbanın nispeten Freundlich izotermine uyduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 4.2. ZÇK ve ZÇN adsorbanlarına ait Langmuir ve Freundlich izotermleri sabitleri

Adsorban	Langmuir izotermi R^2	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzotermi R^2	Freundlich İzoterm Sabitleri	
		K_b	A_s	R_L		k	n
ZÇK	0,922	3805,7	34,156	0,00108	0,427	0,027	0,298
ZÇN	0,31	-682,3	2,592	-0,05558	0,853	0,1517	0,6366

Çizelge 4.1. ve 4.2.'de görüldüğü gibi hazırlanan adsorbanlar arasında ZÇN diğer ZÇK'ya göre verilen Feundlich adsorpsiyon izotermlerine daha yüksek oranda uyum sağlamıştır ve bu değer fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.
Buna karşılık Langmuir izotermine yüksek oranda uyum sağlayan ZÇK, partikül yüzeyinin homojen olduğu ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu kabul edilmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum göstermekte olan adsorbsiyon çalışmamızın bu durumu, izoterme uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değer alması adsorbsiyon elverişliliğini kanıtlayan başka bir değerdir (Tasmakıran, 2010). Rai ve ark. (2016), H_3PO_4 ile aktive edilen mango çekirdeğinin Cr(VI) giderimi çalışmalarında optimum koşulları belirlenen pH 2, karıştırma hızı 150 rpm, sıcaklığı 35 °C, karıştırma süresi 150 dakika ve 20 mg/L konsantrasyon değerleri sonucunda da R_L sabitinin 0 ile 1 arasında bulunmuş ve Langmuir izotermine uygunluk sağlamıştır.

Langmuir eşitliği adsorbsiyonu çok güçlü homojen yüzeylerde tarif etse de, doğal adsorbanlar için bu pek geçerli değildir. Çünkü; doğal adsorbanlar, farklı fonksiyonel gruplarla gösterilen, kimyasal heterojenlik gösterebilmektedirler (Kayacan, 2007).

Hesaplamalar sonucunda, D-R ve Scatchard izterm sabitleri çizelge 4.3.'de verilmiştir. Burada D-R tekniğinde adsorbsiyon tipinin belirlenmesindeki sonuçlar tartışılmakta, Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon mekanizmaları ile ilgili bir sonuca varılmamaktadır. D-R analizini ifade eden sabitlerin, bu denklem ile ifade edildiği gözlemlenmektedir:

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

Ayrıca adsorpsiyon enerjisinin ifadesinde bu denklem kullanılmaktadır:

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

Çizelgede verilen E değerinin 8'den düşük olması demek, van der waals bağlarının etkili olması demektir. 8 ila 16 arasında ise burada iyon değiştirme sürecinin gerçekleştiği bilinmekte ve 16'dan büyük olması ise kimyasal adsorbsiyonun gerçekleştiği bir süreç olarak bilinmektedir. Dolayısıyla ZÇK adsorbanında 15,811 değerine bakıldığında, kuvvetli iyon değişim sürecinin gerçekleştiğini söyleyebilmekteyiz. ZÇN adsorbanında ise 4,472 değerinin van der waals kuvvetlerine sahip olduğu bir adsorbsiyon serbest enerjisiyle sürecin devam ettiğini söyleyebilmekteyiz.

Çizelge 4.3. ZÇK ve ZÇN adsorbanlarına ait D-R ve Scatchard izotermleri sabitleri

Adsorban	D-R izotermi	D-R izoterm sabitleri			Scatchard izotermi	Scatchard izoterm sabitleri	
	R^2	E	q_m	k	R^2	K_s	Qs
ZÇK	0,9806	11,6	1,202	0,0037	0,850	3693	0,656
ZÇN	0,9303	4,343	0,580	0,0265	0,835	188,43	0,022

Scatchard izoterm değerlerinin hesaplanması sonucunda ise R^2 değerine bakılarak çizilen grafiğin ne kadar doğrusal olduğunu, aynı zamanda Langmuir tekniğinin ne kadar desteklendiğini gözlemlememizi sağlamaktadır. Çizelgede hesaplanmış olan Scatchard izterm sabitlerinin K_s ve Q_s arasındaki bağlantının bu denklemle ifade edildiği bilinmektedir:

$$\frac{qe}{Ce} = Qs \times Ks - qe \times Ks$$

Bu bağlantı sonucunda, Q_s değerinin yüksek olması adsorbsiyon sürecinde maksimum adsorblanma kapasitesinin yüksek olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla adsorbanın adsorbsiyon sürecinde iyi verim sağlandığı anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- ZÇK adsorbanının belirlenen optimum değerlerde Cr(VI) ağır metalini giderme sorpsiyonu %95 iken ZÇN adsorbanı için bu değer %7 dir (Çizelge 4.4.).
- Her iki adsorban için de adsorpsiyon 0,04g adsorban miktarı, pH değeri 2, 50 ppm çözelti ve 90 dakikada optimum dengeye ulaşmıştır (Çizelge 4.4.).
- Adsorpsiyon büyük oranda Cr(VI) ağır metalinin başlangıç konsantrasyonuna, kullanılan adsorban miktarına, pH değerine ve zamanına bağlıdır.
- Adsorpsiyon, adsorban miktarı ve zamanı arttıkça artar fakat başlangıç konsantrasyonu ve pH degeri arttıkça azalır.

Çizelge 4.4. Adsorbanlar (ZÇK, ZÇN) üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunda verilen deney şartlarında % sorpsiyon değerleri

Adsorban	Parametreler	Cr(VI) Ağır Metali
ZÇK	Adsorban miktarı	0.04 g
	Zaman	90 dk
	Ph	2
	Başlangıç Konsantrasyonu	50 ppm
	% Sorpsiyon	95.39
ZÇN	Adsorban miktarı	0.04 g
	Zaman	90 dk
	Ph	2
	Başlangıç Konsantrasyonu	50 ppm
	% Sorpsiyon	7.33

- Çözeltilerin pH değerleri ayarlanırken, adsorban yüzeyinin iyon yüküne dikkat edilmelidir. Çözeltideki ağır metal iyonlarının tersi yükteki adsorbanlar, ağır metal iyonlarını daha iyi adsorplamaktadır.
- Yapılan hesaplamalar neticesinde ZÇK'nın kinetik olarak hız belirleyici basamağın yalancı 2. mertebeden denkleme ait basamak olduğu gözlemlenmiştir (R^2 değeri=0,996). Bu da kimyasal adsorpsiyonun hız belirleyici basamak

olması demektir. Bu kimyasal adsorpsiyon sürecinde ağır metal ile adsorban arasında elektron paylaşımı veya değişimi olmasını yani valans kuvvetlerinin olmasını öngörmektedir.

- ZÇN için hesaplanan kinetik çalışmaları ise bize bu adsorbanlar için hız belirleyici basamağın yalancı 1. mertebeden denkleme ait basamak olduğu göstermektedir (R^2 değeri=0,981). Bu da adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu söylemektedir. Bu fiziksel adsorpsiyon sürecinde ağır metal ile adsorban arasında etkin kuvvetler Van der waals kuvvetleridir, bağlar zayıf ve tersinirdir.
- Her iki adsorban için de hem Freundlich hem de Langmuir izotermlerine uygunluk gözlemlenmiştir. Bununla birlikte ZÇK nispeten Langmuir ve ZÇN adsorbsiyonu da Freundlich izotermine uyumu ağırlıktadır. Bu da ZÇK adsorbanlarının nispeten homojen bir yüzeye, ZÇN adsorbanının ise nispeten heterojen bir yüzeye sahip oldukları sonucunu doğurmaktadır.
- ZÇK adsorbanlarına ait Langmuir izotermi A_s (Adsorbsiyon Kapasitesi) değerleri yüksek çıkmıştır ki bu da kullandığımız adsorbanın iyi bir verim sağladığının kanıtıdır. Diğer yandan ZÇN adsorbanına ait değerler nispeten daha düşüktür ve bu da adsorbanın Langmuir izotermine göre iyi bir adsorban olmadığının göstergesidir.
- ZÇN adsorbanı için Freundlich izotermi k değeri yüksektir çıkmıştır ki bu da adsorbanın gözenek boyutunun büyüklüğüne işaret eder. Bu sonuç Freundlich izotermine göre iyi bir adsorban olmanın bir göstergesidir.
- Hesaplamalar sonucunda ZÇK ve ZÇN adsorbanları kısmen D-R izotermine uyum sağlamaktadır. Dolayısıyla hesaplanan E değerlerinin sorpsiyon sürecinde ZÇK'nın kimyasal adsorbsiyonu tanımladığını, ZÇN'nin fiziksel adsorbsiyonu desteklediği gözlemlenmektedir.
- Scatchard izoterm hesaplamaları sonucunda ZÇK adsorbanının ZÇN adsorbanına göre daha uyumlu olduğu, Scatchard sabitlerinden Qs değerinin ZÇK adsorbanında yüksek çıkması maksimum kapasitesinin yüksek olduğunu gözlemlememizi sağlamıştır.
- Tüm hesaplamalar neticesinde ZÇK adsorbanı Cr(VI) sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için kullanılabilecek oldukça iyi bir adsorbandır. ZÇN ise aynı amaca hizmet etmekte zayıf kalmaktadır.

- Cr(VI) iyonlarının ZÇK adsorbanı tarafından yüksek adsorplanma neticesinin bir nedeni de adsorban yüzeyinin kitozan modifiyesi neticesinde negatif yükle yüklenmesidir. Fakat ZÇN adsrobanının da NaOH ile modifiyesinde negatif yükle yüklendikten sonra bu durumun aksine düşük bir sorpsiyon yüzdesi vermesi, seçilen hammaddenin kitozan ile daha yüksek bir sorpsiyon özelliğinin kazanmasını gözlemlememize sebep olmuştur.
- ZÇK adsorbanı farklı bir ağır metal için de iyi bir adsorban olabileceği düşünülmektedir. Bu adsorbanın Cr(VI) iyonlarını adsorplama yeteneğinin yüksek olmasının bir sebebi; Adsorban yüzeyinin kitozan ile modifiyesi sonucunda negatif yükle yüklenmiş olabileceği varsayımıdır. Bu haldeyken valans bağ yaparak elektrostatik çekim gücü sağlayacak ve pozitif yüklü Cr(VI) iyonlarını çekecek ve onların yüzeyde birikmelerine sebebiyet verecektir. Dolayısıyla adsorpsiyon yüksek olacaktır. Bundan sonra yapılacak bir çalışmada hedef olarak adsorplanan maddenin başka katyonik bir ağır metal iyonu kullanılmasıyla da iyi sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdeen, M.M., (2015), Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 3*, 1-9.

Abdel, N.T., Hefny. A.F., El-Chaghaby, (2007), Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of Environmental Science & Technology, 4*(1), 67-73.

Akpomie, K.G., Folasegun, A., (2016), Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *beni-suef university journal of basic and applied sciences, 5*(1), 1-12.

Al-Qahtani, K.M., (2016), Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science, 10*(5), 700-708.

Al-Shahrani, S.S., (2014), Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite, . *Alexandria Engineering Journal*, 53(1), 205-211.

Ali, M.E., (2016), Synthesis and adsorption properties of chitosan-CDTA-GO nanocomposite for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, King Saud University, Egypt.

Alloway, B.J., (2013), Sources of heavy metals and metalloids in soils *Heavy metals in soils* (pp. 11-50): Springer.

Alyüz, V. (2005). Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment. *Sigma*, 3.

Arslan, H., (2009), *Yerfıstığı Kabuğunun Lindan Ve Metabolitlerinin Sulu Çözeltilerden Giderilmesinde Kullanımının Araştırılması.* (Doktora Tezi), Mersin Üniversitesi

Asirdizer, M., Hekimoglu Y., O. Gümüş, (2016). Usage of Infrared-Based Technologies in Forensic Sciences *Forensic Analysis-From Death to Justice*: InTech.

Attademo, L., Bernardini F., Garinella R., Compton M.T., (2017), Environmental pollution and risk of psychotic disorders: A review of the science to date. *Schizophrenia research, 181*, 55-59.

Babbs, C. F., & Griffin, D.W., (1989), Scatchard analysis of methane sulfinic acid production from dimethyl sulfoxide: a method to quantify hydroxyl radical formation in physiologic systems. *Free Radical Biology and Medicine, 6*(5), 493-503.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., (2009), Applications of chitin-and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. *Advances in colloid and interface science, 152*(1), 26-38.

Boening, D.W., (2000), Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere, 40*(12), 1335-1351.

Chaudhry, K.T.A., Ali, I., (2016), Adsorptive removal of Pb (II) and Zn (II) from water onto manganese oxide-coated sand: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *egyptian journal of basic and applied sciences, 3*(3), 287-300.

Chen, F., Wu, Q.C., (2011), Removal of Cd(II) from Aqueous by Adsorption onto Mesoporous Ti-MCM-48. *Procedia Environmental Sciences, 10*, 2491-2497.

Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., (2007), Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination, 217*(1-3), 139-166.

Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl S., Fermeglia M., (2008), Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations. *Chemical engineering journal, 145*(1), 86-92.

Çankaya, S., (2016), Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri, *Politeknik Dergisi, 19*(3), 283-295.

Dinçyürek, Ö., Bayat B., (2006), *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması.* Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2)

Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., (2000), Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air, & Soil Pollution, 120*(3), 229-248.

Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., (1947), Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr, 1*(1), 875.

Duman, O., (2012), *Doğal nano killer ile atıksulardan Zn+ 2 ve Pb+ 2 ağır metallerinin giderilmesi,*(Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi, Konya.

Eren, O., Gül, Ş., (2010), O Zeytin Karasuyunda Bulunan Bazı Toksik Bileşiklerin Ön Kireç Çöktürme Ve Katalitik Ozonlama İle Parçalanmaları, Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(4).

Fakı, A., (2007), *Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi

Farjadian, S.U., (2012), Novel Modification of Porous Polypropylene Microfiltration Membrane Grafted Aminoethyl Methacrylate Anchored Schiff-base for Removal of Cu (II) from Aqueous Solution. *Procedia Engineering, 44*, 1790-1791.

Flemming, C.A., Trevors, J.T., (1989), Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air, and Soil Pollution, 44*(1-2), 143-158.

Frank, M., (1972), Environmental mercury problem, CRC Press, United States.

Freundlich, H., (1907), Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie, 57*(1), 385-470.

Friberg, L., Piscator, M., Nordberg, G.F., Kjellström, T., (1974), *Cadmium in the Environment*, 2(248).

Friedman, M., Waiss, J., (1972), Mercury uptake by selected agricultural products and by-products. *Environmental Science & Technology, 6*(5), 457-458.

Fu, W., Wang, Q., (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management, 92*(3), 407-418.

Gonzalez-Munoz, M.J., Rodríguez, M.A., Luque, S., Álvarez, R., (2006), Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination, 200*(1-3), 742-744.

Goycoolea, F.M., Argüelles-Monal, W., Peniche, C., (2000), Chitin and chitosan. *Developments in Food Science, 41*, 265-308.

Gökçe, Y., (2008), Kitosan Nanoparçacıklarının Sentezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisli¤i Anabilim Dal› Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye*, 3-16.

Gupta, V.K.G., M.S., Saurabh, (2001), Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. *Water research, 35*(5), 1125-1134.

Hamutoğlu, D., Adnan, D., Demet, A.S., (2012), Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69*.

Henderson, R., (1977), The purple membrane from Halobacterium halobium. *Annual review of biophysics and bioengineering, 6*(1), 87-109.

Ho, Y.S., McKay, G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry, 34*(5), 451-465.

Huang, L., Huo, Y., (2017), Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry, 10*(1), 24-32.

Jamnongkan, T., Singcharoen, K., (2016), Towards novel adsorbents: the ratio of PVA/chitosan blended hydrogels on the copper (II) ion adsorption. *Energy Procedia, 89*, 299-306.

Jha, I., Iyengar, L., Rao, AVS, (1988), Removal of cadmium using chitosan. *Journal of Environmental Engineering, 114*(4), 962-974.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., (2004), Metallerin çevresel etkileri. *Metalurji Dergisi, 136*, 47-53.

Karthik, C., Oves, M., Thangabalu, R., Sharma, R., (2016), Cellulosimicrobium funkei-like enhances the growth of Phaseolus vulgaris by modulating oxidative damage under Chromium(VI) toxicity, . *Journal of Advanced Research, Journal of Advanced Research, 7*, 839-850.

Kayacan, S., (2007), *Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması.* (Yüksek Lisans), Ankara Üniversitesi

Koçer, O., (2013), *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu, .* (Yüksek Lisans Tezi), Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Köysüren, H.N.U., (2013), *Sucul Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Modifiye Edilmiş Doğal Materyaller Kullanılarak Giderimi,* (Doktora Tezi)Selçuk Üniversitesi

Kumar, U., (2006), Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific research and essays, 1*(2), 033-037.

Kutluca, M., (2007). *Hümik asitlerin metal tutma ve ligand değiştirme özelliklerinin incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi)Selçuk Üniversitesi.

Lagergren, S., (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar, 24*, 1-39.

Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society, 40*(9), 1361-1403.

Laus, R., De Favere, Valfredo, T., (2011), Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. *Bioresource technology, 102*(19), 8769-8776.

Li, J., Gan, J., Hu, Y., (2016), Characteristics of Heavy Metal Species Transformation of Pb, Cu, Zn from Municipal Sewage Sludge by Thermal Drying. *Procedia Environmental Sciences, 31*, 961-969.

Mahmoud, I., Shaban, Y.N., (2015), Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egyptian Journal of Petroleum, 24*(1), 27-35.

Naseem, R., Tahir, SS., (2001), Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water research, 35*(16), 3982-3986.

Niaounakis, M., Halvadakis, C.P., (2006), *Olive processing waste management: literature review and patent survey* (Vol. 5): Elsevier.

Ojedokun, A. T., & Bello, O.S., (2016), Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resources and Industry, 13*, 7-13.

Okumuş, E., (2007), *Küçükçekmece Gölü sedimentinde ağır metal (Zn2+, Fe2+ Cu2+) adsorpsiyonu.* YTÜ (Yüksek Lisans Tezi)Fen Bilimleri Enstitüsü.

Owalude, S. O., Tella, A.C., (2016), Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. *beni-suef university journal of basic and applied sciences, 5*(4), 377-388.

Öden, M.K., (2015), *Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi.* (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi

Özbolat, G., Tuli, A., (2016), Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri, Arşiv Kaynak Tarama Dergisi, 25(4):502-521.

Padmavathy, K., Madhu, G, Haseena, P.V., (2016), A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. *Procedia Technology, 24*, 585-594.

Pei, D., Xiao, C., Hu, Q., Tang, J., (2016), Electrokinetic gathering and removal of heavy metals from sewage sludge by ethylenediamine chelation. *Procedia Environmental Sciences, 31*, 725-734.

Rai, S.G., Meena V., Meena R., Chakraborty S., Singh R.S., Rai B.N., (2016), Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H3PO4. *Resource-Efficient Technologies, 2*, 63-70.

Rajput, M.S., Sharma, A.K., Sharma, S., Verma S., (2015), Removal of lead (II) from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents: A. *IJCS, 3*(1), 09-14.

Randall, A., Ives, B., Eastman, C., (1974), Bidding games for valuation of aesthetic environmental improvements. *Journal of environmental Economics and Management, 1*(2), 132-149.

Rithe, S.S., Kadam, Pravin G, Mhaske, Shashank T., (2014), Preparation and analysis of novel hydrogels prepared from the blend of guar gum and chitosan: cross-linked with glutarldehyde. *Adv Mater Sci Eng, 1*(2).

Sargın, K., Baran, A., (2015), Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal. *Bioresource technology, 177*, 1-7.

Scatchard, G., (1949), The attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals of the New York Academy of Sciences, 51*(1), 660-672.

Şahan, A., (2007), *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi.* (Yüksek Lisans), Çukurova Üniversitesi

Tasmakıran, A.F., (2010), *Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu.* (Yüksek Lisanst Tezi)Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Teh, B., Shak, Y., Wu, T.Y., (2016), Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 55*(16), 4363-4389.

Thommes, M., Cychosz, K.A., (2010), Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik, 82*(7), 1059-1073.

Tunç, H., (2016), Sulu Çözeltilerden Remazol Brilliant Green 6B Gideriminde Kaolin Kullanımı,. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4*, 1-10.

Tuzen, M., (2009), Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. *Food and Chemical Toxicology, 47*(8), 1785-1790.

Venkateswarlu, K., Himagirish, Jyothi, NVV., (2015), Rapid removal of Ni (II) from aqueous solution using 3-Mercaptopropionic acid functionalized bio magnetite nanoparticles. *Water Resources and Industry, 12*, 1-7.

Vyšvařil, M., Bayer P., (2016), Immobilization of Heavy Metals in Natural Zeolite-blended Cement Pastes. *Procedia Engineering, 151*, 162-169.

Wang, R., Guo, Mengjie, (2012), Preparation and humidity controlling behaviors of sepiolite/polyacrylic acid (sodium) composite. *Procedia Engineering, 27*, 423-430.

Webb, P.A., (2003), Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. [online], http://www.micromeritics.com/Repository/Files/An_Introduction_to_Chemical_Adsorption_Analytical_Techniques_and_Methods.pdf,[Ziyaret Tarihi: 4 Mayıs 2017]

Xu, L., Wu, Z.L., (2013), Reduction of Cr(VI) facilitated by biogenetic jarosite and analysis of its influencing factors with response surface methodology,. *Materials Science and Engineering, 33*, 3723-3729.

Yakout, S.M., El-Deen, G.S., (2011), Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 1155-1162.

Zhang, L., Luo, H., Liu, P., Fang, W., Geng, J., (2016), A novel modified graphene oxide/chitosan composite used as an adsorbent for Cr (VI) in aqueous solutions. *International journal of biological macromolecules, 87*, 586-596.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Betül YAVUZ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : KONAK-1990
Telefon : 05073594585
Faks :
e-mail : btlolgc@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Prof.Dr. Orhan Oğuz Anadolu Lisesi, Eskişehir**	**2008**
Üniversite	:	**Uşak Üniversitesi, Uşak,Kimya Mühendisliği**	**2014**
Yüksek Lisans	:	**Aksaray Üniversitesi, Aksaray, İş Sağlığı ve Güvenliği (Tezsiz)**	**2015**
Yüksek Lisans	:	**Koceli Üniversitesi, Kocaeli, İş Sağlığı ve Güvenliği (Tezli)**	
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi, Konya, Kimya Mühendisliği(Tezli)**	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

UZMANLIK ALANI

B Sınıfı İş Güveliği Uzmanı (ÇSGB)

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

1.Uluslararası Uşak Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kongresi, Küresel Isınmayla İligili Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar, 2013 Poster Sunumu

11.Ulusal Afinite Teknikleri Kongresi, Kitozan Modifiyeli Zirai Atığın Cr(VI) Giderimindeki Veriminin İncelenmesi, 2017 Poster Sunumu