



**T.C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULARDAN MİKROPLASTİKLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA
MANYETİK SORBENT ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayla FİL
(20209220005)**

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker Aslı GÜLER**

**SIVAS
AĞUSTOS 2024**

Ayla FİL'in hazırladığı ve “Sulardan Mikroplastiklerin Uzaklaştırılmasında Manyetik Sorbent Etkisi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

| | | |
|----------------------|--|-------|
| Tez Danışmanı | Prof. Dr. Ülker Aşlı GÜLER Sivas Cumhuriyet Üniversitesi | |
| Jüri Üyesi | Prof. Dr. Fuat ÖZYONAR Sivas Cumhuriyet Üniversitesi | |
| Jüri Üyesi | Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi | |

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nevcihan GÜR SOY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Ayla FİL, 2024

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

10.07.2024

Ayla FİL

ÖZET

SULARDAN MİKROPLASTİKLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA MANYETİK SORBENT ETKİSİ

Ayla FİL

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Ülker Aslı GÜLER

2024, 52+xii sayfa

Bu tez çalışması ile sulardan mikroplastikleri uzaklaştırmak için yeni ve basit bir uzaklaştırma yaklaşımının sağlanması amaçlanmıştır. Bu sebeple yumurta kabuğu ve atık kâğıt manyetik adsorbent haline getirilmiş ve kirletici olarak seçilen polietilenin giderim verimine etkileri araştırılmıştır. Manyetik yumurta kabuğu için optimum koşullar; pH 9.0, 55°C ve 120 dk temas süresi olarak belirlenmiştir. Manyetik atık kâğıt giderim çalışmalarından elde edilen optimum koşullar ise; pH 4.0, 25°C ve 55 dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca izoterm çalışmaları yürütülmüştür. Langmuir İzoterminden elde edilen q_{max} değerleri manyetik yumurta kabuğu adsorbenti için 200mg/g, manyetik atık kâğıt için ise 1111 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmış ve iki adsorbentin de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanmıştır. İyonik şiddetin etkisi, desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Bunun yanı sıra deneysel çalışmalardan elde edilen optimum koşullarda yapay deniz suyundan mikroplastik giderimi ve kişisel bakım ürünlerinden bulunan mikroplastiklerin sulardan giderimi çalışmaları yürütülmüştür.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Polietilen, Atık Kâğıt, Yumurta Kabuğu, Mikroplastik, Manyetik

ABSTRACT

MAGNETIC SORBENT EFFECT ON THE REMOVAL OF MICROPLASTICS FROM WATERS

Ayla FİL

Master of Science Thesis

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ülker Aşlı GÜLER

2024, 52+xii pages

This thesis study aims to provide a new and simple removal approach to remove micro plastics from water. For this reason, eggshells and waste paper were turned into magnetic adsorbents and their effects on the removal efficiency of polyethylene, selected as a pollutant, were investigated. Optimum conditions for magnetic eggshell; pH 9.0, 55⁰C and 120 min contact time were determined. The optimum conditions obtained from magnetic waste paper removal studies are; pH was determined as 4.0, 25⁰C and 55 min. Also, isotherm studies were conducted. q_{max} values obtained from the Langmuir isotherm were found to be 200 mg/g for magnetic eggshell adsorbent and 1111 mg/g for magnetic waste paper. Pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion kinetic models were used to determine the adsorption kinetics, and it was determined that both adsorbents conformed to the pseudo-second-order kinetic model. Also, thermodynamic parameters were calculated. Effect of ionic strength, desorption and reusability studies were carried out. In addition, studies were carried out to remove micro plastics from artificial seawater under optimum conditions obtained from experimental studies and to remove micro plastics found in personal care products from water.

Key words: Adsorption, Polyethylene, Waste paper, Eggshell, Micro plastic, Magnetic

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim süresince bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ülker Aslı GÜLER' e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen ikizim Berna FİL ve çok kıymetli hocalarımla yer aldığı Çevre Mühendisliği Bölümü'ne, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan kıymetli aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ETİK | v |
| ÖZET | vi |
| ABSTRACT | vii |
| KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER | 2 |
| 2.1 Mikroplastiklerin Özellikleri..... | 2 |
| 2.2 Mikroplastiklerin Sınıflandırılması..... | 3 |
| 2.2.1 Mikroplastik kaynakları ve üretimlerinde kullanılan malzeme türleri | 4 |
| 2.2.2 Mikroplastiklerin boyutları..... | 6 |
| 2.2.3 Mikroplastiklerin şekilleri | 6 |
| 2.2.4 Mikroplastiklerin renkleri..... | 7 |
| 2.2.5 Mikroplastiklerin geri dönüşüm kodları | 8 |
| 2.3 Mikroplastiklerin Canlılara Etkisi..... | 9 |
| 2.3.1 Mikroplastiklerin insan sağlığı üzerine etkisi..... | 9 |
| 2.3.2 Mikroplastiklerin toprak üzerine etkisi | 10 |
| 2.3.3 Mikroplastiklerin hayvanlar üzerinde etkisi | 11 |
| 2.4 Adsorpsiyon Prosesi..... | 11 |
| 2.4.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler | 13 |
| 2.4.2 Adsorpsiyon izotermi | 14 |
| 2.4.3 Adsorpsiyon kinetik modelleri | 15 |
| 2.4.4 Adsorpsiyon termodinamiği | 17 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 19 |
| 3.1 Kullanılan Mikroplastığın (Polietilen) Fiziksel ve Kimyasal Özelliği | 19 |
| 3.2 Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar | 19 |
| 3.3 Atık Yumurta Kabuğundan Manyetik Adsorbent Hazırlanması..... | 19 |
| 3.4 Atık Kâğıttan Manyetik Adsorbent Hazırlanması..... | 19 |
| 3.5 Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları | 20 |
| 3.5.1 pH ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5.2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi | 21 |
| 3.5.3 Adsorbent dozajının adsorpsiyona etkisi | 21 |
| 3.5.4 Başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyona etkisi | 21 |
| 3.5.5 İzoelektrik noktanın bulunması | 21 |
| 3.5.6 Kişisel bakım ürünleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması | 21 |
| 3.5.7 İyonik şiddetin mikroplastik giderimine etkisi | 22 |
| 3.5.8 Yapay deniz suyunun mikroplastik giderimine etkisi | 22 |
| 3.5.9 Desorpsiyon çalışmaları ve adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği | 22 |
| 4. BULGULAR..... | 23 |
| 4.1 Kesikli Sistem Deneyleri..... | 23 |
| 4.1.1 pH ve sıcaklık değerlerinin adsorpsiyona etkisi ve $pH_{(pzc)}$ ile ilişkisi | 23 |
| 4.1.2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi | 26 |
| 4.1.3 Adsorbent dozajının adsorpsiyona etkisi | 28 |
| 4.1.4 Başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyona etkisi | 30 |
| 4.1.5. Kişisel bakım ürünleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması | 31 |
| 4.1.6 İyonik şiddetin mikroplastik giderimine etkisi | 32 |
| 4.1.7 Yapay deniz suyunun mikroplastik giderimine etkisi | 32 |
| 4.1.8 Desorpsiyon çalışmaları ve adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği | 33 |
| 4.1.9 Freundlich ve Langmuir Modellerin İzoterm Çalışması | 33 |
| 4.1.10 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi | 36 |
| 4.1.11 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi | 39 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR..... | 42 |
| KAYNAKLAR..... | 44 |
| ÖZ GEÇMİŞ..... | 52 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 Mikroplastik tipleri ve kaynaklarından örnekler | 3 |
| Şekil 2.2 Farklı mikroplastik renkleri (0.5 mm ölçekte) | 7 |
| Şekil 3.1 Ticari yüz yıkama jelinden elde edilen mikroplastikler | 22 |
| Şekil 4.1 MYK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi | 23 |
| Şekil 4.2 MYK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi | 24 |
| Şekil 4.3 MAK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi | 24 |
| Şekil 4.4 MAK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi | 25 |
| Şekil 4.5 MYK adsorbenti için $pH_{(pzc)}$ noktası grafiği | 26 |
| Şekil 4.6 MAK adsorbenti için $pH_{(pzc)}$ noktası grafiği | 26 |
| Şekil 4.7 MYK adsorbenti ile farklı temas sürelerinde giderim verimi | 27 |
| Şekil 4.8 MYK adsorbentinin farklı temas sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi | 27 |
| Şekil 4.9 MAK adsorbenti ile farklı temas sürelerinde giderim verimi | 27 |
| Şekil 4.10 MAK adsorbentinin farklı temas sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi | 28 |
| Şekil 4.11 MYK dozajının adsorpsiyon verimine etkisi | 28 |
| Şekil 4.12 MYK dozajının adsorbent kapasitesine etkisi | 29 |
| Şekil 4.13 MAK dozajının adsorpsiyon verimine etkisi | 29 |
| Şekil 4.14 MAK dozajının adsorbent kapasitesine etkisi | 29 |
| Şekil 4.15 MYK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi | 30 |
| Şekil 4.16 MYK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi | 30 |
| Şekil 4.17 MAK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi | 31 |
| Şekil 4.18 MAK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi | 31 |
| Şekil 4.19 MYK adsorbentinin Langmuir izoterm modeline uyumu | 34 |
| Şekil 4.20 MAK adsorbentinin Langmuir izoterm modeline uyumu | 34 |
| Şekil 4.21 MYK adsorbentinin Freundlich İzoterm modeline uyumu | 35 |
| Şekil 4.22 MAK adsorbentinin Freundlich izoterm modeline uyumu | 35 |
| Şekil 4.23 MYK adsorpsiyonunda elde edilen yalancı birinci derece kinetik model | 36 |
| Şekil 4.24 MAK adsorpsiyonunda elde edilen yalancı birinci derece kinetik model | 37 |
| Şekil 4.25 MAK adsorpsiyonunda, elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model | 37 |
| Şekil 4.26 MAK adsorpsiyonunda, elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model | 37 |
| Şekil 4.27 MYK adsorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris kinetik model | 38 |
| Şekil 4.28 MAK adsorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris kinetik model | 38 |
| Şekil 4.29 MYK adsorbenti için $\ln K_d$ ile $1/T$ değerleri arasında çizilen grafik | 40 |
| Şekil 4.30 MAK adsorbenti için $\ln K_d$ ile $1/T$ değerleri arasında çizilen grafik | 40 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Çizelge 2.1 Mikroplastiklerin sınıflandırılması..... | 4 |
| Çizelge 2.2 Önemli bazı mikroplastiklerin kaynakları ve yoğunlukları..... | 5 |
| Çizelge 2.3 Plastik Geri Dönüşüm Kodları. | 9 |
| Çizelge 4.1 Ticari yüz yıkama jeli kullanılan çalışmadan elde edilen giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi..... | 32 |
| Çizelge 4.2 İyonik şiddetin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi..... | 32 |
| Çizelge 4.3 MYK ve MAK adsorbentlerinin yapay deniz suyundan mikroplastik giderimine etkisi | 33 |
| Çizelge 4.4 Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği çalışma sonuçları | 33 |
| Çizelge 4.5 Langmuir ve Freundlich izoterminden elde edilen katsayılar..... | 35 |
| Çizelge 4.6 Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait sabit ve katsayılar..... | 38 |
| Çizelge 4.7 Partikül içi difüzyon kinetik model denklemine ait sabitler ve katsayılar..... | 39 |

1. GİRİŞ

Son dönemlerde, mikroplastikler yaygın olarak deniz, tatlı su, kara ortamı ve organizmaların içinde görülmektedir. Mikroplastiklerin neden olduğu kirliliğe ilişkin endişeler hızla artmakta olup çevre ve ekoloji alanında ikinci önemli bilimsel konu olarak yerini almıştır (Horton vd., 2017). Tek bir plastik malzeme parçalanarak milyonlarca mikroplastik parçacıklarına dönüşebilmektedir. Ülkemizde mikroplastiklerin doğaya verdiği zararlara yönelik çok kısıtlı çalışma mevcuttur. Mikroplastik için belirlenmiş bir kısıtlama yoktur ancak 2019 yılında bu konuyla ilgili naylon-poşet kullanımına sınırlama getirilmiştir. Bu sebeple ülkemizde mikroplastiklerle ilgili uygulamalar yetersiz olmakla birlikte, mikroplastiklerin hem insan ve çevre üzerine etkileri ile ilgili daha fazla çalışma yapılması ve bu konuda toplumun bilinçlendirilmesi gerektiği önerilmektedir (Arı vd., 2021).

Mikroplastikler çok farklı şekil, kompozisyon, büyüklük ve tipte olabilirler. En sık karşılaşılan mikroplastikler polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS), polyester (PES), polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA) ve poliüretan (PUR) olarak bilinmektedir. Mikroplastiklerin kompozisyonu kristallikleri, yoğunlukları ve yüzey kimyaları gibi farklı fizikokimyasal özelliklerine göre nitelendirilir. Ayrıca farklı şekillerde de olabilmektedirler. Granül, fiber, mikroboncuk, topak, parça, köpük, partikül, pul gibi birçok nitelendirme söz konusudur. Bu şekiller mikroplastığın kaynağından kaynaklanabileceği gibi atmosferik veya biyolojik bozunmalardan da kaynaklanabilmektedir (Ahmed., 2022).

2. KURAMSAL BİLGİLER

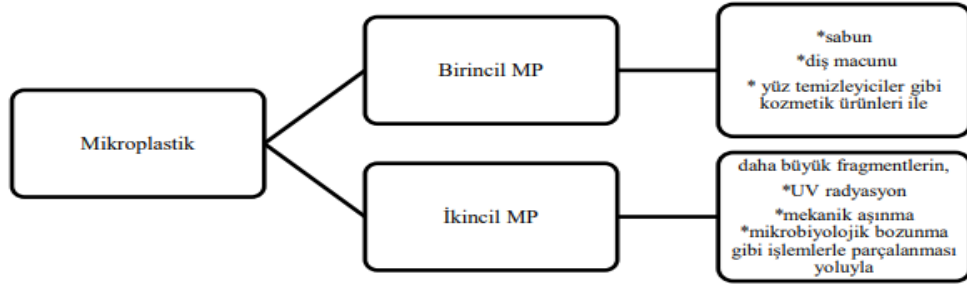
2.1 Mikroplastiklerin Özellikleri

Mikroplastik teriminin tarihsel gelişimi ilk olarak karşımıza 1970'li yıllarda Carpenter ve arkadaşları tarafından okyanuslardaki yüzen küçük küçük parçacıklarıyla yaptıkları çalışmaların bilimsel literatüre bildirilmesiyle başlamıştır (Kershaw., 2015). İlerleyen zaman diliminde de Fowler ve Harper yaptıkları çalışmalarda, kuşlardaki küçük plastik parçalarını açıklamışlardır. Mikroplastik teriminin ilk zamanlarda deniz atığı ile ilgili olarak kullanıldığı düşünülmekte ancak kesin bir ifade bulunmamaktadır. 1990 yılında ise Moloney ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda Güney Afrika plajlarında ve aynı yıl Deniz Eğitim Derneği'nin deniz suyunda yaptığı araştırma sonuçlarında küçük plastik parçalarının dağılımı ve kavramı tanımlanmıştır (Kershaw., 2015).

Mikroplastik (MP) kavramı Thompson vd. (2004) tarafından ortaya atılmış olup büyüklüğü 1 μm ila 5 mm arasında değişen sentetik polimer parçacıklar olarak nitelendirilmişlerdir (Thompson vd., 2004). Yapılan başka bir çalışmada ise mikroplastikler için şu tanım önerilmiştir. MP, suda çözünemeyen, birincil (doğrudan) ya da ikincil (dolaylı) olarak üretim kaynaklı, normal veya düzensiz şekilli ve 1 μm – 5 mm aralığında değişen boyutlara sahip herhangi bir sentetik katı parçacık ya da polimerik matristir. Bu öneri, mikroplastiklerin tanımını yapan çoğu araştırmaya göre MP net bir şekilde açıklayarak özetleyen oldukça iyi bir tanımdır (Frias and Nash., 2019).

Plastikler; fotodegradasyon, biyodegradasyon, ultraviyole ışık, mikrobiyolojik faaliyetler, dalga hareketleri gibi çeşitli mekanik ya da biyolojik işlemler ile daha küçük partiküllere parçalanabilmektedir (Choi vd., 2019). Polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), poliamid (PA) ve polietilen tereftalat (PET) sucul çevrede ve organizmalarda sıklıkla görülen polimer karakterlerindedir (Huang vd., 2020). Bu polimer tiplerine bağlı olarak mikroplastikler; yüzebilir, nötr olarak yüzdürülebilir veya batabilme özelliğinde olabilmekte; bu durum da MP'lerin yüzeyde, su kolonu boyunca veya sedimentte bulunmalarına neden olabilmektedir (Anderson vd., 2016; Choi vd., 2019). Güneş ışığına maruz kalma ve mekanik kuvvetler polimerleri değiştirmekte, çevrede kolayca yayılabilmekte ve sudaki organizmalar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilecek birkaç mikrometrelilik atıklar olarak oluşabilmektedir (Andrady, 2011). MP'ler sucul ortamlara direkt girebildiği gibi daha büyük plastiklerin parçalanması

sonucu indirekt olarak da dahil olabilmektedir. Çevredeki MP kaynakları birincil ve ikincil olarak sınıflandırılmaktadır (Kazour vd., 2019).



Şekil 2.1 Mikroplastik tipleri ve kaynaklarından örnekler (Kazour vd., 2019)

Birincil mikroplastikler: Endüstriyel ve evsel kullanım için mikroskobik boyutta üretilen mikroplastiklerdir. Yüz temizleyiciler, duş jelleri, diş macunları, göz farları, maskara, fondöten, deodorant, gibi benzer makyaj ürünleri, saç boyaları, güneş kremleri, bebek ürünleri, böcek kovucular içerisinde plastik parçacıklar yer almaktadır. Bu tip mikroplastikler atık su ve kanalizasyon ile doğaya karışarak kirlilik meydana getirmektedir (Cole vd., 2011).

İkincil mikroplastikler: Karada ya da denizde bulunan büyük plastik atıkların zamanla çok daha küçük parçalara bölünmesiyle oluşan mikroplastikler sekonder ya da ikincil olarak isimlendirilmektedir. Kimyasal, fiziksel ya da biyolojik süreçler büyük plastik parçaların parçalanmalarına sebep olabilmektedir. Özellikle sahillerde, yüksek UV radyasyon, dalgalar ile fiziksel aşınma ya da oksijen mevcudiyeti gibi faktörler parçalanma ile mikroplastik üretimini daha etkili hale getirmektedir (Cole vd., 2011). Mikroplastiklerin yüzey özellikleri plastik döküntülerin; dalga hareketi, kum sürtünmesi gibi mekanik bozulmaya veya hidrokarbonu parçalayan mikroorganizmaların etkisiyle biyolojik parçalanmaya maruz kalıp kalmadığını gösterebilmektedir (Li vd., 2020; Zettler vd., 2013).

2.2 Mikroplastiklerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan plastıklara bağlı olarak oluşan mikroplastiklerin çeşitli özellikleri esas alınarak yapılmış olan sınıflandırma aşağıda Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Çizelge 2.1’de görüleceği üzere üretilen plastik hangi malzemeden meydana gelmişse kullanım

sonrası oluşacak olan mikroplastik de o özellikleri taşıyan ve kullanım durumuna göre çeşitli deformeye uğramış olan parçacıklar halinde olacaktır (Yurtsever., 2015)

Çizelge 2.1 Mikroplastiklerin sınıflandırılması (Yurtsever., 2015)

| Kategorileri | Mikroplastikler |
|------------------|---|
| Kaynakları | 1. Tüketici ürünlerinden kaynaklı olanlar: Kozmetiklerdeki mikroboncuklar; yüz yıkama ve peeling jelleri, sabunlar, diş macunları, makyaj malzemeleri, deodorant ve güneş kremleri gibi 2. Tekstil ürünlerinden kaynaklı: Kıyafetlerde vb. kullanılan polyester, naylon ve polar tekstil malzemeler 3. Endüstriyel hammaddeler, artıkları kaynaklı: Plastik üretim, işleme ve şekillendirme işlemlerinden açığa çıkmaktadır. 4. Ulaşımdan kaynaklananlar: Araç lastiği döküntüleri örnek gösterilebilir. |
| Şekilleri | Parçalar için: yuvarlak ve köşeli... Genel: pürüzlü, şekilleri yok, bozulmuş, kırık kenarlı... Peletler için: silindirik, oval, düz, kürecikler gibi. |
| Tipleri | Peletler, Plastik parçacıkları, lifler, köpüklü plastikler, granüler plastikler gibi. |
| Renk | Şeffaf, beyaz, beyaz- açık-krem, siyah, gri, kırmızı, turuncu, mavi... |
| Aşınma Durumları | Pürüzlü parçacıklar, doğrusal kırıklar, oyuklu, pürüzsüz yüzey, bozunmuş ve de çok bozunmuş olan plastik parçacıklar... |

2.2.1 Mikroplastik kaynakları ve üretimlerinde kullanılan malzeme türleri

Plastik endüstrisinde hammadde olarak kullanılan mikroplastikler (<5mm) doğadaki en çok bulunan plastik döküntülerindendir (Liu P. vd., 2020). Aşağıda Çizelge 2.2’de sık kullanılan bazı mikroplastiklerin kaynakları ve yoğunlukları hakkında bilgiler verilmiştir (Ngo vd., 2019).

Çizelge 2.2 Önemli bazı mikroplastiklerin kaynakları ve yoğunlukları (Ngo vd., 2019).

| Polimer Tipi | Kaynak | Yoğunluk(g/cm ³) |
|------------------|---|------------------------------|
| Polietilen | Kişisel bakım ürünleri, su şişeleri, streç film | 0.89-0.98 |
| Polipropilen | Yoğurt kapları, taşıma çantaları, tek kullanımlık sıcak içecek bardakları | 1.04-1.1 |
| Polisteren | Besin ambalajları, CD kapları, yapı izolasyon malzemeleri, tekstil | 0.83-0.92 |
| Polivinil Klorid | Elektrik kabloları, su boruları, medikal tüpler | 1.16-1.58 |

Polietilen: Polietilen çoğunlukla mikro tanecikli yüz temizleyicilerinde kullanılmaktadır. Pürüzsüzlükleri nedeniyle cilde daha az zarar vermesinden dolayı ürünlerde tercih edilmektedir (Hu vd., 2019). Bir çalışmada ABD de yaşayan nüfusun kişisel bakım ürünleri kaynaklı, yılda nerdeyse 263 ton mikroplastik yaydığı belirtilmiştir (Auta vd., 2017).

Polistiren: Kararlı kimyasal özellikleri, düşük maliyetleri ve yüksek mukavemetleri gibi nedenlerden ötürü birçok çeşitli ürünler yapmak için yaygın olarak kullanılır. Var olan deniz ekosisteminde, polistiren parçacıkları mikroplastik kirleticilerden en yaygın olan mikroplastik haline gelmektedir (Dong Y. vd., 2020). Uzun süreli çevresel hava koşullarına maruz kalan polistiren mikroplastiklerin; gözeneklilik, yüksek özgül yüzey alanı ve çevredeki doğal olmayan kirleticilerin adsorpsiyonunu kolaylaştırabilen amorf yapı gibi özel yüzey özellikleri olduğu gözlenmiştir (Brennecke vd., 2016; Dong vd., 2020).

Polipropilen: Polietilen ve polipropilen, yüksek endüstriyel üretim hacimlerine sahip, sentetik plastiklerdendir. Çevresel numunelerde en sık polipropilen tespit edilmektedir. Bu polimerler, biyolojik olarak çözülmemekte ve abiyotik bir sürece ihtiyaç duymaktadır. (Tunca, 2020).

Polivinil klorid: Günlük yaşam da yoğun kullanılan plastikler; polimer tiplerine ve çevre-insan sağlığı üzerindeki etkilerine göre derlenmiş; sonuç olarak polivinil kloridin günlük kullanılan polimer biçimlerin en toksik olanı olduğu belirtilmiştir (Editorial, 2020).

2.2.2 Mikroplastiklerin boyutları

Evrendeki plastik atıklar kimyasal, fiziksel ve diğer işlemlerle küçük boyutlu plastiklere dönüşmektedir.

Mikroplastik literatüründe farklı alt ve üst boyut sınırları kullanıldığından, dünya genelinde mikroplastik oluşumları ve dağılımları hakkında çok miktarda veri yitirilmektedir. Yine de, "mikroplastik" teriminin bu devamsız kullanımı, küçük mikroplastikler (< 1 mm) ve büyük mikroplastikler (1-5 mm) arasında ayırım yapmak için daha geniş bir sınıflandırma getirilerek kolayca ele alınabilmektedir (Van L. vd., 2015).

Kanada'da plastik parçacık terimi ayrı fonksiyonlara sahip, oyuk, şekilsiz gibi tanımlamalar olarak ifade edilmiştir. Deniz Stratejisi Çerçeve Direktifi, deniz atıklarının boyutlarına göre (5mm'nin üstünde veya altında bir değer) makro ve mikro tanımı ile bir sınıflandırma yapmaktadır (Tutoğlu N., 2019). Mikroplastik teriminin sadece plastik parçacıkları 1 mm'den küçük olarak içerdiği son yıllarda öne sürülmektedir. Bu sınıflandırmaya göre 1 mm'nin üzerindeki plastik parçacıklar "mezoplastik" olarak adlandırılmaktadır (>1 ila ≤5 mm). Makroplastikler ise mezoplastik boyutunun üzerindeki boyutları belirtmektedir. (Lambert vd., 2014).

2.2.3 Mikroplastiklerin şekilleri

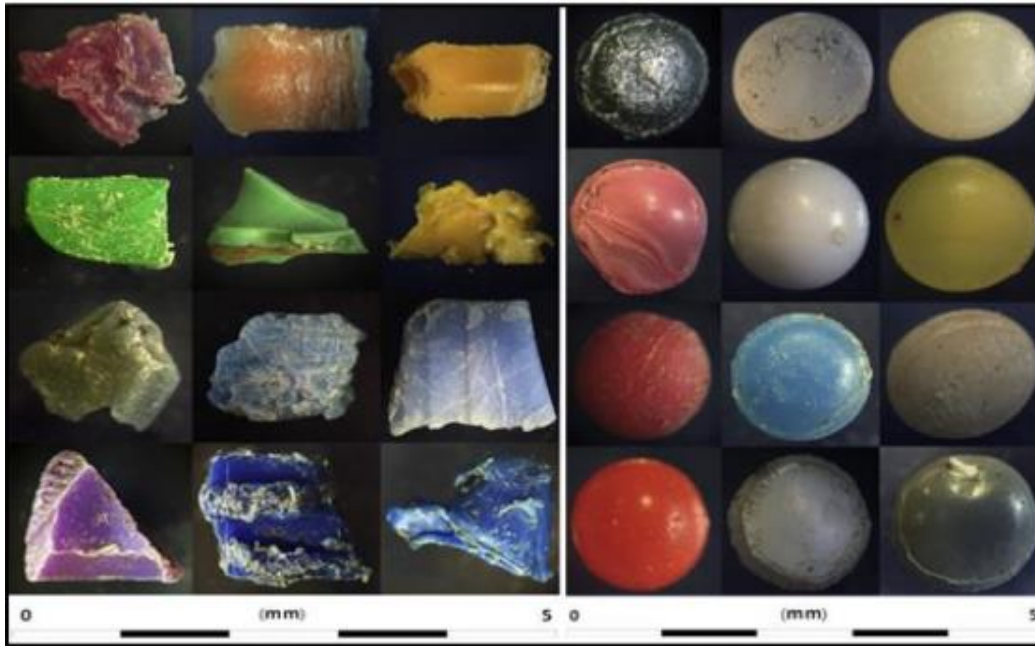
Mikroplastik parçacıklar, anlaşıldığı üzere makro boyuttaki plastik parçacıkların bozulması sonucu oluşmaktadır ve bu sebeple belirli bir şekilleri ve renkleri yoktur denilebilmektedir. Ancak mikroplastikler uzun ince lifler veya amorf küresel kadar birçok çeşitli şekillerde bulunabilirler. Plastik peletler; küresel, silindirik, dikdörtgen ve disk şeklindedir. En çokta uçları yuvarlanmış küresel ve oval biçimlidir (Abu-Hilal vd., 2009). Kanalizasyondan alınan sedimentlerdeki mikroplastikler araştırıldığında, sentetik tekstil ürünü giysilerde kullanılan akrilik liflerin ve polyesterlerin oranlarıyla benzerlik gösterdiği görülmüştür. Mikroplastiklerin şekilleri doğada kalma zamanına bağlı olduğu kadar maruz kaldığı parçalanma işlemlerine de bağlı olarak değişim göstermektedir. (Schmid vd., 2018); Amazon Nehri ağzındaki balıklarda yapmış oldukları çalışmada 22 familyadan 46 türü temsil eden toplam 189 balık örneği ile karides balıkçılığında hedef

dışı avlardan örnekler almışlardır. En çok rastlanan mikroplastik partiküller, 0.38 ila 4.16 mm arasında değişen peletler (%97,4), levhalar (%1.3), parçalar (%0,4) ve iplikler (%0,9) olarak tespit edilmiştir (Schmid vd., 2018).

2.2.4 Mikroplastiklerin renkleri

MP'ler genellikle renklerini üretildikleri plastik malzemelerden alırlar. Lakin doğa koşullarına ve çevreninde etkisiyle mikroplastik rengi değişebilmektedir. Genel olarak bakıldığında ise renksizdirler. Buna bağlı olarak plastik üretiminde istenilen renge ulaşmak için renk verici katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu katkı maddeleri plastik maddelerin yaklaşık %1 ila %10'luk kısmından oluşmaktadır. Son 10 yılda yapılan bazı araştırmalar renk değişkeninin aynı zamanda mikroplastiklerin kimyasal içeriği ve türü hakkında bilgi verdiğini ortaya koymaktadır. Örneğin, sarı ve siyah mikroplastiklerin en yüksek kirletici düzeyine sahip olduğu tespit edilmiştir (Crawford vd., 2017).

Şekil 2.2'de sunulduğu gibi mikroplastikler çok çeşitli renklerle gösterdiğinden bu farklı renkler, doğadan geri dönüştürülebilir MP sınıflandırmak için kalıplaştırılmış sistemin bir parçası olarak kullanılmaktadır (Crawford vd., 2017).



Şekil 2.2 Farklı mikroplastik renkleri (0.5 mm ölçekte) (Crawford, vd., 2017)








Neredeyse her renkte varlığından söz edilebilmekte olan mikroplastikler, deniz organizmaları için çok çekicidirler, sebebi ise özel renkteki avlarının rengine benzeyebilmeleri ve böylece deniz canlıları tarafından tüketilebilmektedir (Bakkaloğlu.,

2019). Bu sebeple, bilimsel çalışmalarda suda yaşayan canlıların MP'lerin tüketme potansiyellerini tespit edebilmek için renk bilgisi ve parametresi kullanılmaktadır (Tutoğlu., 2019)

2.2.5 Mikroplastiklerin geri dönüşüm kodları

Plastik Endüstrisi Topluluğu (SPI) tarafından 1988 yılında plastik reçine tanımlama ve geri dönüşüm kodlama sistemi çalışması geliştirilmiştir. Bu kodlama uluslararası kullanılan plastik türlerine 1'den 6'ya kadar numara tayini yapılmıştır. Günümüzde plastik endüstrisi geliştikçe belirlenen özel kriterlere uymayan yani 1-6 arası etiketlenemeyecek birçok yeni plastik türevleri ortaya çıkmıştır. Plastik Endüstri Topluluğu (SPI), kodlamış olduğu altı plastiğin kombinasyon şeklinde kullanılması ya da bunların dışında bir plastik kullanılması halinde 7 numaralı kodu "diğer" malzemeler olarak tanımlamıştır. Çizelge 2.3'te gösterilen bu geri dönüşüm kodları, üçgen geri dönüşüm sembolü içine yazılmış numaradan oluşur ve genellikle ürünün alt tarafında bulunur. Çizelge 2.3'ten de görüleceği üzere bazı malzemelerin sağlık üzerinde olumsuz etkileri saptanmamış ve geri dönüşümü iyiyken bazılarının etkileri ise hem sağlık açısından hem de geri dönüşüm açısından kötü olabilmektedir. Geri dönüşüm kodu veya türü ne olursa olsun plastiklerin doğaya kontrolsüzce terkedilmesi sonucunda su kaynakları ve canlılar açısından ortaya çıkaracağı riskler düşünölmelidir (Yurtsever, 2014).

Çizelge 2.3 Plastik Geri Dönüşüm Kodları (Tutoğlu., 2019).

| SPI Kodu | Kısaltma | Plastik Adı | Tekrar Kullanım | Geri Dönüşüm | Sağlık Etkisi | Erime Sıcaklığı T_m (°C) |
|---|-----------|--|-----------------|---|---|-------------------------------|
|  | PET, PETE | Polietilen, Tereftala | Hayır | Çok iyi | Herhangi bir zarar bildirilmemiş | 250-260 Tg=800 |
|  | HDPE | Yüksek Yoğunluklu Polietilen | Evet | Çok iyi | Herhangi bir zarar bildirilmemiş | 130 |
|  | PVC, V | Polivinil Klorid (Vinil Klorür $CH_2 = CHCl$) | Hayır | İçindeki katkı maddeleri yüzünden çok az dönüştürülebilir | Zararlıdır; öğrenme güçlüğü, başı sıkılık ve hormon bozukluğu, doğum kusurları, genetik değişiklikler | Tg=800 |
|  | LDPE | Düşük Yoğunluklu Polietilen | Evet | Genellikle geri dönüştürülemez | Herhangi bir zarar bildirilmemiş | 110 |
|  | PP | Polipropilen (Propilen $CH_3CH = CH_2$) | Evet | Kolayca dönüştürülemez | Herhangi bir zarar bildirilmemiş | 160 |
|  | PS | Polistiren (Stiren $C_6H_5CH = CH_2$) | Hayır | Mümkün ancak ekonomik değil | Zararlıdır. Stiren' in nörotoksin etkileri ve yağ dokuda depolanabilme özelliği vardır. Kırmızı kan hücreleri üzerinde, karaciğer, böbrek ve mide organlarına zararları bulunmaktadır | 240 Tg=70-1150 |
|  | | Polikarbonat, Akriolik | Hayır | Karışık plastikleri içerdiğinden zor dönüştürülebilir | Zararlıdır. Etkileri plastiğin içindeki reçine ve plastikleştiricinin çeşidine göre değişir. Polikarbonat plastikten bisfenol-A (BPA) adıyla bilinen endokrin bozucu sızar | |

2.3 Mikroplastiklerin Canlılara Etkisi

2.3.1 Mikroplastiklerin insan sağlığı üzerine etkisi

MP'ler, insanlara içme suyu, deniz ürünleri ve diğer gıda maddelerinin tüketimi ile geçebilir. Ayrıca çok küçük bir ihtimalde olsa yaralı cildin içlerine doğru nüfuz ederek geçebilir (Lehner vd., 2019). İnsanların kullandıkları sularda günlük olarak tükettikleri yiyeceklerde (tuzda, balıkta, şekerde vb.) ve içeceklerde mikroplastiklerin olduğu kanıtlanmıştır (Yurtsever., 2018). Cox ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışma, bugüne kadar mikroplastik kirliliği açısından analiz edilmiş olan maddelerin ihtiyacı kadarını tüketen bir Amerikalı yetişkinin ve çocuğun; yılda 81000- 123000 arasında mikroplastiklere maruz kaldığını kanıtlamış (Cox vd., 2019).

MP'ler aynı zamanda cilt üzerinde birikerek bazı dermal sorunlara da neden olabilmektedir (Cox vd., 2019). Ayrıca ortamdaki kirleticileri, atmosferden yoğunlaştırarak akciğerlerimizde bazı iltihaplanmalara neden olabilmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, mikroplastiklerin mikroorganizmalarla da etkileşme girerek insan vücuduna hasar verdiği, hatta ayrı bir mikrobiyal yaşam alanı dahi oluşturabileceği gösterilmiştir. Ayrıca mikroplastiklerin içeriğinde bulunabilen nonilfenol, bisfenol-A gibi kimyasallar, hormonlar üzerinde de olumsuz etkilere sebep olabilirler ve bunun sonucunda endokrin sisteme zarar verebilirler. Böylece beyin gelişiminin bozulması, cinsel gelişimde sorunlar oluşması, özellikle de hala günümüzde tedavisi güç olan prostat ve meme olmak üzere kanser hastalığının da artmasına sebep olabilmektedir. Bu yüzden, mikroplastik tehlikesinin aslında ne kadar korkunç sonuçları olabileceği ve bu konuya dikkat çekilmesi gerektiğinin açık göstergesidir (Wright vd., 2013).

2.3.2 Mikroplastiklerin toprak üzerine etkisi

Toprağa herhangi bir şekilde dahil olan MP'ler toprağın içinde yatay veya dikey hareket edebilmektedir. Topraktaki kırıklı yapılar, gözenekler, sürüm, hasat gibi tarımsal uygulamalar, bitki köklerinin uzaması, toprak faunasının özellikle solucanların toprağı sindirim sisteminden geçirme faaliyetleri ve diğer toprak hayvanlarının toprağı kazma davranışları, MP'lerin toprakta derinlere doğru taşınımını sağlamaktadır (Gabet vd., 2003).

Bazı varolan veriler, bazı endüstriyel alanların mikroplastiklerle yoğun şekilde kirlenmiş olabileceğini düşündürmektedir. Farklı bir araştırmada polypropylene (PP) partiküllerinin toprak 18 mikrobiyal aktivitesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu rapor edilirken, polyamid (PA), polietilen (PE) ve polistiren (PS) partiküllerinin olumsuz bir etki gösterdiği de bildirilmiştir. Mikroplastiklerin toprakta yaşayan hayvanların sağlığı üzerindeki etkileri hakkında bilgiler ise, su hayvanlarının çok gerisinde kalmakla birlikte yapılan çalışmalar yetersiz sayıdadır (Zhu vd., 2019).

Toprak biyotasında mikroplastikler vektör etkisi bırakabilmektedir. Örneğin Hodson ve arkadaşları (2017) yapmış oldukları bir araştırmada partiküler plastiklerin topraktaki metalleri adsorplayabileceğini ve bu plastiklerin solucanlar tarafından yutulabileceğini bildirmiştir. Ayrıca bu çalışma partiküler plastiklerin, toprak omurgasızlarında metal maruziyeti için vektörler olarak hareket edebileceğini ortaya koymuştur (Hodson vd., 2017).

Mikroplastikler, doğaya eşit olarak dağılmayan özellikle sucul ve karasal ekosistemlerde yaygınlaşmış kirleticilerdir. Güncel çalışmalar, sucul ekosistemlerdeki mikroplastikler üzerine yoğunlaşmış olsa da karasal ekosistemler mikroplastiklerin sucul ekosistemlere taşınmasında çok daha önemli rol oynamaktadır. Örneğin toprağın içine giren mikroplastikler, toprak içinde depolanabilir ve erozyon gibi bir doğal afetle başka bir yere taşınabilirler. Sonrasında ise başka çevresel faktörlerle bozunabilir, yeraltı sularına dahi sızabilirler. Böylece toprak içinde yaşamına devam eden pek çok canlı da bu sızan mikroplastikleri bünyelerine alabilir. Sincap, köstebek gibi canlıların hareketi ile de mikroplastikler başka alanlara geçebilirler ve döngü içerisinde yer alırlar (Duis ve Coors., 2016).

2.3.3 Mikroplastiklerin hayvanlar üzerinde etkisi

Mikroplastikler ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşimle ilgili çalışmalar günümüzde daha çok araştırma konusu olmuştur. Araştırmalar, mikroplastiklerin denizlere temel giriş noktası olan nehirlerdeki mikroplastiklerin ayrı bir mikrobiyal habitat olduğunu ve benzersiz bakteri topluluklarının akış aşağı taşınması için yeni bir vektör olabileceğini göstermektedir (McCormick vd., 2014)

Bugüne kadar mikroplastik yayılımının sonuçlarına ilişkin araştırmaların çoğu genellikle kuşlara ve diğer hayvanlara yoğunlaştırılmıştır. Mikroplastikler suda yaşayan 114'ten fazla türde bulunmuş ve sonuçta üreme sistemlerine ve karaciğere potansiyel zarar göstermiştir.

Bir araştırmada dört farklı zooplankton tarafından polistiren (PS) mikroplastiklerin alımı gözlemlenmiş, polistiren boncuklar üç hafta boyunca doğal yerel deniz suyuna sokularak bekletilmiştir. Elde sonuçlar, plastiklerin boyutlarıyla mikroplastiklerin yutulmasının birbiri ile ilişkili olduğunu, değişik şekillere ve yüzey pürüzlülüğüne sahip mikroplastiklerin bağırsakta da farklı mekanik hasarlara sahip olduğunu göstermiştir (Vroom vd., 2017).

2.4 Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon; yüzeyde ya da iki faz arasındaki arayüzde belirli bir bileşenin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanabilmektedir. Herhangi iki değişik fazın arakesitinde (gaz-sıvı,gaz-katı,sıvı-katı yada sıvı-sıvı gibi) meydana gelebilir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan veya adsorbat, yüzeyinde tutanlara ise adsorbent ya da adsorban tanımlaması yapılmaktadır (Şengül, 1997).

Adsorpsiyon olayı hem sıvı hem de katı yüzeyinde meydana gelmekle beraber, bakıldığında araştırmaların daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olarak zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilmekte ve bu duruma göre de adsorpsiyon işlemi fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere  farklı şekilde görülebilmektedir (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatların zayıf Van der Waals kuvveti ile adsorban yüzeylerine adsorbe edildiği bir adsorpsiyon işlemidir. iziksel adsorpsiyon tersinirdir ve iki madde arasında elektron alışverişi sağlanmaz. Sıcaklık ile verimlilik arasında bir ilişki vardır ve sıcaklık arttıka fiziksel adsorpsiyon veriminde bir düşüş meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya multimoleküler olabilir Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon sisteminin serbest enerji ve entropisindeki düşüş bu işlemin ekzotermik olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir (Sarıkaya, 2000).

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, daha kuvvetli glerin etkisi sonucu meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun tersine yüksek sıcaklıkta gerçekleşebilir, çoğunlukla tersinmezdir, adsorbent madde ile adsorbat arasında karşılıklı elektron alışverişi gerçekleşir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmesi için aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır ve zeltinin sıcaklığı arttıka buna bağlı adsorpsiyon verimliliği de kısmen artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda sorbat polarizasyonu olmasına rağmen herhangi bir elektron transferi gerçekleşmez. Hemen hemen adsorptif ayırma proseslerinin hepsi kemisorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyona dayanır. Gaz fazından fiziksel adsorpsiyon daima ekzotermiktir (Baran,2012).

İyonik Adsorpsiyon: Adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim sebebiyle olmaktadır. Başka bir ifade ile, adsorban üzerine zeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Kayacan, 2007).

2.4.1 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşim sonucunda meydana gelen ve yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için bu moleküllerin yapısı ve özelliği adsorpsiyonu etkiler. Başlangıç adsorbant konsantrasyonu, sıcaklık, çözelti pH'ı, adsorban dozajı, adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi gibi birçok faktöre bağlıdır.

Adsorbent miktarı

Adsorpsiyonun performansı, çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu, adsorban dozajı, adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi gibi birçok faktöre bağlıdır (Katheresan vd., 2018; Zhou vd., 2019).

Sıcaklığın etkisi

Genellikle adsorpsiyon ekzotermik bir işlemdir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir (Özer, 1994).

Çözelti pH'nın etkisi

En önemli faktörlerden bir tanesidir. Bir çözeltinin asitlik veya alkalilik ölçüsü pH değeri ile ölçülür. Hidrojen ve hidronyum iyonları kuvvetli olarak adsorplanır. Bu durumda da diğer iyonlar çözeltiyi etkileyerek pH tarafından etkilenmektedirler (Aşçı, 2006).

Temas süresinin etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Temas süresi ile adsorpsiyon süreci doğru orantılıdır yani temas süresi ne kadar uzun olursa, adsorpsiyon performansı o kadar iyi etkilenir. Temas süresi, adsorpsiyon kinetiğinin yanı sıra sürecin ekonomik verimliliğini de etkileyebilir (Iftekhar vd., 2018).

Karıştırma hızı

Fiziksel parametere olan karıştırma hızı da oldukça önemlidir. Karıştırma hızının artırılmasıyla adsorbatların katı yüzeye tutunma olasılığı artış göstermektedir. Bu yüzden, karıştırma hızının artışı, taneciklerin çözeltideki adsorbent ile adsorbat arasında kuracakları fiziksel veya kimyasal bağlanmaları etkilemektedir. Yapılacak olan araştırmalarda optimum karıştırma sağlandığı takdirde film difüzyon hızından por difüzyon hızına doğru bir geçiş olacak ve dolayısıyla adsorpsiyon verimliliği artacaktır (Güler, 2010).

2.4.2 Adsorpsiyon izotermi

Sabit bir sıcaklık koşullarında bir adsorbanın birim ağırlığı tarafından adsorbe edilen miktar ile ortamda kalan adsorbat miktarı arasındaki ilişkisini gösterir. Adsorpsiyon denge durumuna ulaştığında adsorpsiyon moleküllerinin katı fazı ile sıvı fazı arasındaki değişimi ifade etmektedir (Mahmoud vd., 2016). Araştırmalara bakıldığında yaygın olarak görülen izoterm modelleri; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich izoterm modelleridir (Al-Ghouti ve Da'ana., 2020).

Langmuir izoterm modeli

Langmuir İzoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon işlemleri için kullanılmaktadır ve bu işlem sonrasında başka bir adsorpsiyon gerçekleşmemektedir. Bu adsorpsiyon modeli, adsorbanı ve adsorbantı en ideal şekilde varsaymaktadır. Burada adsorpsiyon enerjisi sabittir. Enerji olarak eşdeğerdir ve bu durumda tüm bölgeler aynıdır. Adsorban ise, kirletici için sınırlı bir kapasiteye sahiptir ve yapısal olarak homojendir (Piccin vd., 2011). Langmuir İzoterm model eşitliği şu şekildedir:

$$\text{Langmuir eşitliği: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad [2.1]$$

Denklemden;

q_e = Denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_m = Maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

C_e = Adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L)

K_L = Adsorpsiyon denge sabitini (L/mg) şeklinde ifade edilmektedir.

Bu denkleme göre C_e 'ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiğe aktarıldığında doğrunun eğiminden $1/q_m$, kayma değerinden ise $1/K_L q_m$ sabiti hesaplanır. Langmuir İzoterm modelinde temel özellikleri; ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L değeri ile ifade edilebilmektedir eşitlik 2.2 ile hesaplanmaktadır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad [2.2]$$

Bu denklemden, C_0 adsorbat başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), K_L ise adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir. R_L değeri için eğer $R_L > 1$ ise modelin olumsuz bir sonuç içerdiğini $R_L = 1$ ise modelin doğrusal olduğunu, $0 < R_L < 1$ ise modelin olumlu olduğunu

ve de $R_L=0$ ise adsorpsiyonun tersinmez olduğu sonucuna ulaşılmaktadır (Rangabhashiyam vd., 2014).

Freundlich İzoterm modeli

İdeal olmayan ve tersinir adsorpsiyon süreçleri için Freundlich izoterm modeli tanımlanmaktadır. Bu izoterm modeli araştırıldığında Langmuir izoterm modelinden farklı olarak tek tabaka oluşumu ile sınırlı değildir. Bu model Yüzeylerin heterojenliğini ve aktif olan bölgelerin enerjilerinin üstel dağılımını tanımlar (Al-Ghouti vd., 2020).

Freundlich izoterm modeli için logaritmik 2.3’de ifade edilmektedir (Syahirah Kamarudin vd.,2019).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2.3]$$

Denklemden isteneler;

q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

C_e : adsorbat denge konsantrasyonunu (mg/L)

n : adsorpsiyon sabitini

K_f =adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sabitini (mg/g) ifade etmektedir.

Bu denklemden faydalanarak $\log q_e$ ile $\log C_e$ değerli arasında çizilen grafikten elde edilen eğim ve kesim noktaları ile $\log K_f$ ve $\frac{1}{n}$ değerleri hesaplanmaktadır. Burada n değeri heterojenlik faktörü olarak ifade edilmektedir. n değeri 1’e eşitse doğrusal adsorpsiyon, $n < 1$ ise kimyasal adsorpsiyon ve $n > 1$ ise fiziksel bir adsorpsiyon olduğu bilgisine ulaşılmaktadır (Piccin vd., 2011).

2.4.3 Adsorpsiyon kinetik modelleri

Adsorpsiyon olayı zamana bağlı olarak değişen bir süreç olduğundan, adsorpsiyon kinetiğinde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında denge temas süresi vardır. Denge temas süresi adsorplayıcının adsorplanan madde ile doyuma eriştiği ana kadar geçen süreyi ifade eder ve bu süre adsorpsiyon hızı ile ters orantılıdır (Baran ve Düz, 2019).

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Birinci dereceden kinetik modeli 1898 yılında Langergren’in geliştirmiştir. Bu modelin denklemi, Eşitlik 2.4’ de verilmiştir (Özdemir, 2006).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [2.4]$$

Bu denklemde verilen;

k_1 =adsorpsiyonun birinci derece hız sabitini;

q_e = dengede adsorplanmış olan madde miktarını ve

q_t = t süre sonunda adsorplanan madde miktarını belirtmektedir.

$\ln(q_e - q_t) - t$ grafiği çizilerek bu grafiğin eğiminden k_1 değerine, kesim noktasından ise q_e değerine ulaşılır (Özer, 2014).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğunu göstermiştir (Kabak, 2008). Yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemi eşitlik 2.5’de gösterilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [2.5]$$

Bu denklemde;

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

K_2 : yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dk^{-1})

t: temas süresini (dk) ifade etmektedir.

Burada, t’ ye karşı, t/q_t değerleri arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktalarından

$\frac{1}{q_e}$ ile $\frac{1}{q_e^2 k_2}$ hesaplanmaktadır.

Partikül içi difüzyon kinetik modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir (Örnek, 2006). Difüzyon mekanizması yalancı birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır (Kayacan, 2007)

$$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C \quad [2.6]$$

Bu denklemde verilenleri ifade edersek;

$q_{t=t}$ anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

k_{dif} =partikül içi difüzyon hız sabitini (mg/g dk^{1/2})

t: süreyi (dk)

C: film kalınlığını ifade etmektedir.

Burada C ile k_{dif} değerleri; q_t ile $t^{0.5}$ değerleri arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktalarından ifade edilmektedir (Mahmoud vd., 2015).

2.4.4 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik özellikler, adsorpsiyon sürecinin kendiliğindenliğini ortaya koyabilmek için çok önemli bir rol oynamaktadır. Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG°) belirlenmesi için iki unsur yani hem entropi değişimi (ΔS°) hem de entalpi değişimi (ΔH°) dikkate alınmalıdır (Al-Ghouti vd., 2020). Adsorpsiyon çalışmasındaki amaç adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesidir.

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) denklemi eşitlik 2.7' de gösterilmektedir;

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad [2.7]$$

Entropi değişimi (ΔS°) için denklem ve entalpi değişimi (ΔH°) parametrelerine ait eşitlikler ise eşitlik 2.8, eşitlik 2.9 ve eşitlik 2.10'da ifade edilmektedir;

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [2.8]$$

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad [2.9]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [2.10]$$

T'nin mutlak sıcaklık (K) olduğu yerde, R ideal gaz sabitidir (8.314 J/mol K).

K_D =Adsorpsiyon denge sabitini,

c_e =Denge anında adsorplanan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L),

q_e =Denge anında çözelti ortamında kalan boyar madde konsantrasyonunu (mg/L)

ΔH° ve ΔS° değerleri; $\ln K_D$ ile $1/T$ değerleri arasında çizilen grafiğin kesim ve eğim noktalarından bulunmaktadır (Zhao vd., 2021), (Ertugay and Malkoc., 2014).

Entalpi değişimi (ΔH°) negatif bir değer ise adsorpsiyon işleminin ekzotermik bir yapıda olduğunu göstermektedir. ΔS° 'in yani entropi değişimi negatif değer olursa, serbestlik derecesindeki bir azalmayı göstermektedir. ΔG° 'nin negatif değer olması ise, adsorpsiyonunun kendiliğinden gerekleşen bir süreç olduğunu göstermektedir (Mahmoud vd., 2016).



3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Mikroplastığın (Polietilen) Fiziksel ve Kimyasal Özelliği

Kullanılabilir en üst sıcaklığı 60 °C olan polietilen teraftalatların (PET) yoğunluğu 1,33-1,37 g/cm³'tür. Erime sıcaklıkları 250 °C olan PET'ler açık ya da hafif renkli, yarı saydam ve suda yüzebilir özelliklere sahiptir. Gerilme dayanımları 8.000 psi'dir fakat 30.000 psi'a kadar yükseltmek mümkün olmaktadır. PET şişe reçinelerinde 2,5 ppm'den daha az asetaldehit bulunmaktadır. Asetaldehit miktarının normalden fazla olması içeceğin tadını etkilemektedir. (Yüce ve Kılıç, 2014).

Çok iyi işlenebilirlik ve kimyasal dayanım özellikleri sayesinde kimya sektöründe tank ve ekipman yapımı için kullanılan en klasik Polietilen 100 granülü bu çalışmada bir kalıp yardımıyla eritilmiş olup rendeden geçirilerek kullanılmıştır.

3.2 Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar

Kesikli sistem çalışmalarında sıcaklık çalışmaları Gerhard marka çalkalamalı inkübatörde sürdürülmüştür. Deneylerde, AD8000 marka pH metre kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca adsorbentlerin kurutulmasında etüv kullanılmıştır.

3.3 Atık Yumurta Kabuğundan Manyetik Adsorbent Hazırlanması

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kimyasalından 121,64 g manyetik ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ kimyasalından da 49,7 g alınarak distile su ilave edilerek 1000 ml'ye tamamlandı. Adsorbent olarak kullanılacak yumurta kabukları 2 gün boyunca oda koşullarında kurutuldu. Kuruyan yumurta kabukları havanda dövülerek toz haline getirildi. Hazırlanan stok çözeltiden 200 ml alındı ve erlene konuldu. Öğütülmüş yumurta kabuklarından 10 g hassas terazide ölçülerek bu çözeltiliye ilave edildi. 60 °C ve 60 dk boyunca inkübatör çalkalayıcıya hazırlanan karışım konuldu. 60 dk sonunda alınan çözeltinin pH'ı 9'a yükseltildi. pH değeri 9 olduğunda ise tekrar 60 °C inkübatörde 60 dk çalkalandı. Bu işlem sonunda bir santrifüj yardımı ile önce katı sıvı ayırımı yapıldı ardından manyetik özellik kazandırılan yumurta kabukları etüvde 80 °C'de kurutulmaya bırakıldı.

3.4 Atık Kâğıttan Manyetik Adsorbent Hazırlanması

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kimyasalından 121,64 g alındı ve 49,7 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ kimyasalından da alınarak distile su ilave edilerek 1000 ml'ye tamamlandı. Adsorbent olarak kullanılacak

atık kağıtlar önce etüvde 100 derecede yakmaya bırakıldı ardından yakılan kağıtlar havanda dövüldü ve küçük parçacıklar haline getirildi. Hazırlanan stok çözeltiden 200 ml alınarak erlene konuldu. Bu stok çözelti içerisinde atık kâğıttan 10 g hassas terazide ölçülerek ilave edildi. 60 °C ve 60 dk boyunca inkübatör çalkalayıcıya hazırlanan karışım konuldu. 60 dk sonunda alınan çözeltinin pH'ı 9'a ayarlandı. pH değeri 9 olduğunda ise tekrar 60°C'de inkübatörde 60 dk boyunca çalkalandı. Bu işlem sonunda bir santrifüj yardımı ile önce katı sıvı ayrımı yapıldı ardından manyetik özellik kazandırılan atık kağıt etüvde 80 °C'de kurutulmaya bırakıldı.

3.5 Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 250 mL'lik erlenler ile 50 mL'lik hacimlerde çalışılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları çözeltilerin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Deneyler, 200 rpm sabit karıştırma hızında çalkalamalı inkübatörde yürütülmüştür. Deney sonunda manyetik adsorbentler bir mıknatıs yardımı ile tutulmuş, çözelti filtre kağıdından geçirilmiştir. Filtre kağıdında kalan PE ise etüvde 50 °C etüvde bir gün boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra kurutulan kirletici üzerinden giderim verimi hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi eşitlik 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad [3.1]$$

q_e =Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_0 =Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L)

C_e =Adsorplanan maddenin denge anındaki derişimi (mg/L)

V =Çözelti hacmi (L)

m =Adsorbentin ağırlığı (g)

$$\% \text{Verim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad [3.2]$$

3.5.1 pH ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon prosesine pH'ın ve sıcaklığın etkisini belirleyebilmek amacıyla 50 ml çözelti içerisinde 10 g/L başlangıç kirletici konsantrasyonuna sahip PET eklenmiş ve başlangıç pH'ları 3-4-5 6-7-8-9-10-11 ve 12 olacak şekilde ayarlanmıştır. 10 g/L manyetik adsorbent eklenerek 25-35-45 55 °C'de çalkalamalı inkübatörde, 200 rpm'de

deneyley yrtlmtr. Burada en iyi pH ve en iyi scklk değerleri tespit edilmitir. Daha sonra adsorpsiyon kapasiteleri ve verimleri hesaplanmtir.

3.5.2 Temas sresinin adsorpsiyona etkisi

Belirlenen optimum balang pH ve scklk değerlerinde farklı temas srelerinde (5-10-20-30-40-50-60-70-80-90-100-110-120 dk, 200 rpm'de deneyley yrtlmtir.

3.5.3 Adsorbent dozajının adsorpsiyona etkisi

Belirlenen balang pH, scklk ve temas srelerinde farklı dozajlarda (X_o , 2-5-10-15-20-30-40 g/L) manyetik adsorbent ilave edilmi ve adsorbent dozajının (X_o) adsorpsiyona etkisi incelenmitir.

3.5.4 Balang kirletici deriiminin adsorpsiyona etkisi

C_o , 250-500-1000-2000-4000-6000 mg/L deriiminde optimum pH, scklk, temas sresinde çalkalamalı inkbatrde balang kirletici deriiminin adsorpsiyon etkisi alıılmı ve izoterm verileri elde edilmitir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğunun aratırılması amalanmtir.

3.5.5 İzoelektrik noktanın bulunması

Adsorbentlerin pH_{pzc} noktalarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan 0,1 M KNO_3 zeltisi erlenlere 50 mL hacminde konulmutur. zeltinin pH değerleri 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0 ve 12.0 olacak ekilde H_2SO_4 ve NaOH ile ayarlanmtir. Her erlene 10 g/L deriiminde adsorbent konulmu, 24 saat oda scklğında dengeye ulaana kadar bekletilmitir. 24 saat sonunda erlenlerdeki zeltinin pH değerleri llm ve pH- Δ pH grafiğinden adsorbentlerin pH_{pzc} noktaları bulunmutur.

3.5.6 Kiisel bakım rnleri ile yapılan adsorpsiyon alıması

Ticari olarak alınan yz yıkama jeli, içme suyu ile yıkanarak içerisinde bulunan mikroplastikler elde edilmi ve oda scklğında kurutulmutur. Ticari yz yıkama jelinden elde edilen bu mikroplastikler ile kesikli adsorpsiyon deneyleylerinden elde edilen optimum koullarda alıılmtir.



Şekil 3.1 Ticari yüz yıkama jelinden elde edilen mikroplastikler

3.5.7 İyonik şiddetin mikroplastik giderimine etkisi

300 mg/L konsantrasyon içerecek şekilde Cl , SO_4 , ve CO_3 bileşiklerinden oluşan karışım çözeltisi ile her iki adsorbent için optimum koşullarda iyonik etkisi çalışılmıştır. Ayrıca ticari yüz yıkama jelinden elde edilen MP kullanılarak da bu deneyler yürütülmüştür.

3.5.8 Yapay deniz suyunun mikroplastik giderimine etkisi

Laboratuvar koşullarında 26,73 g NaCl, 3,25 g $MgSO_4$, 2,26 g $MgCl_2$, 1,15 g $CaCl_2$, 0,72 g KCl bileşiklerinden oluşan karışım 1L'ye tamamlanarak pH değeri 8 olarak ayarlanmıştır. Her iki adsorbent için kesikli deneylerden elde edilen optimum koşullarda yapay deniz suyunun etkisi çalışılmıştır. Ayrıca ticari yüz yıkama jelinden elde edilen MP kullanılarak da bu deneyler yürütülmüştür.

3.5.9 Desorpsiyon çalışmaları ve adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği

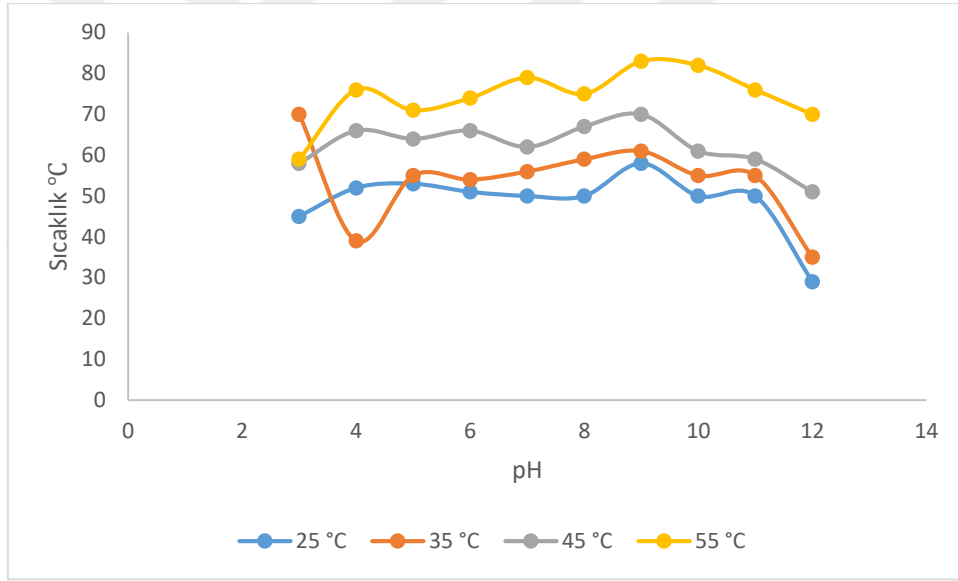
Optimum koşullarda doygunluğa ulaşan adsorbentler distile su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliğini ortaya koyabilmek için bulunan optimum koşullarda adsorpsiyon deneyleri tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR

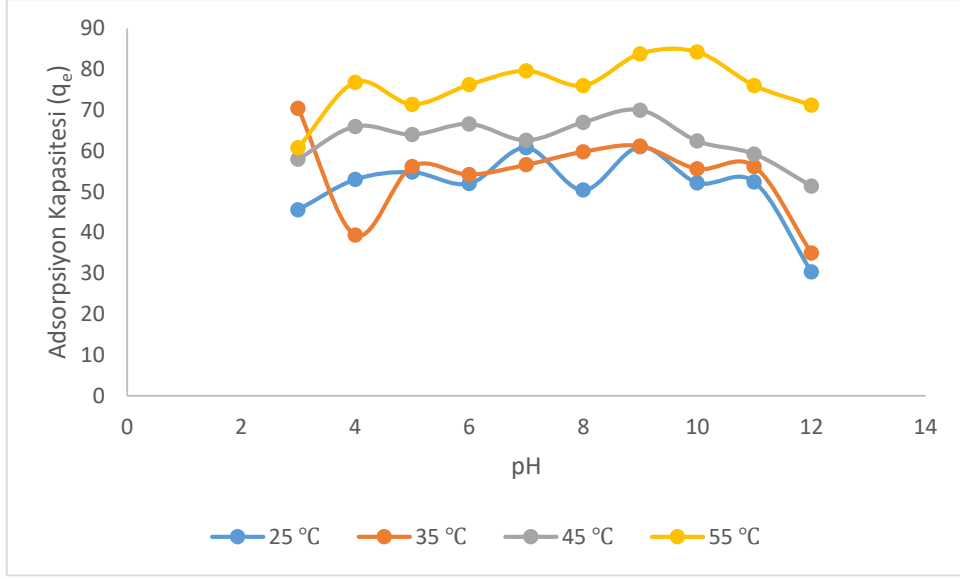
4.1 Kesikli Sistem Deneyleri

4.1.1 pH ve sıcaklık değerlerinin adsorpsiyona etkisi ve $pH_{(pzc)}$ ile ilişkisi

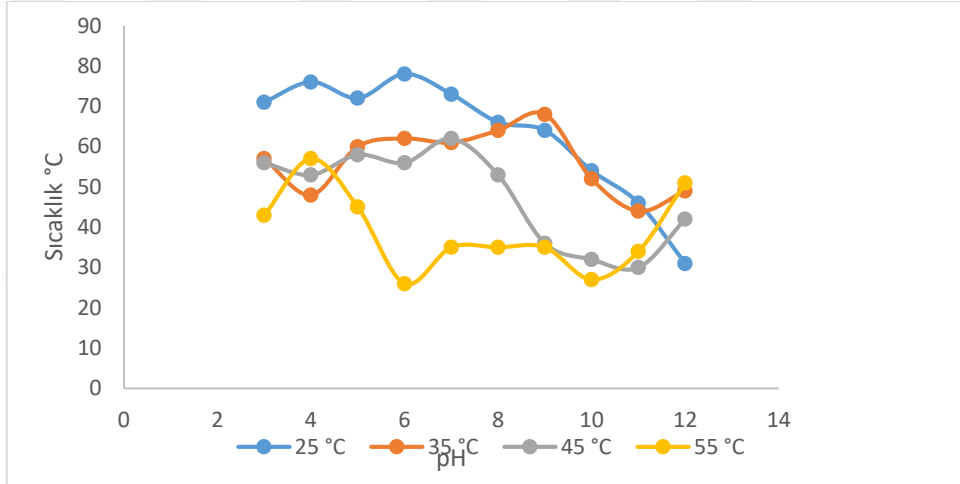
pH'in, adsorpsiyon proseslerinin kontrolünde en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir (Keskinan vd., 2004; Gürbüz, 2006). Manyetik adsorbent ile polietilenin adsorpsiyonunda optimum pH ve sıcaklık değerinin belirlenebilmesi için (C_0) 1000 mg/L başlangıç kirletici derişiminde, 25-35-45-55°C ve 120 dk temas süresinde, pH 3-4-5-6-7-8-9-10-11-12 aralığında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.3'de manyetik adsorbentlerin farklı sıcaklık ve pH ortamında giderim verimine etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.4'de sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi gösterilmiştir.



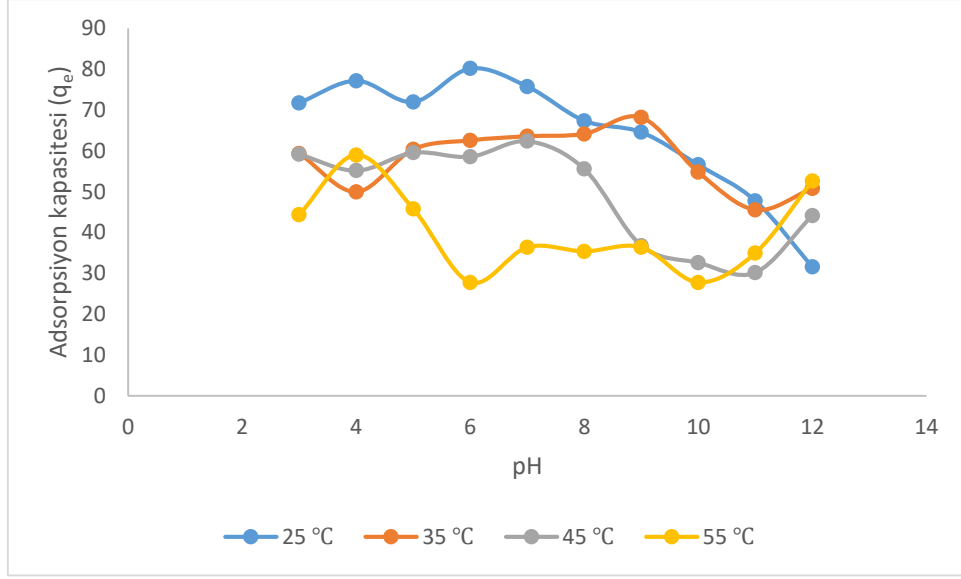
Şekil 4.1 MYK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi



Şekil 4.2 MYK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.3 MAK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi



Şekil 4.4 MAK kullanılan çalışmada sıcaklık ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

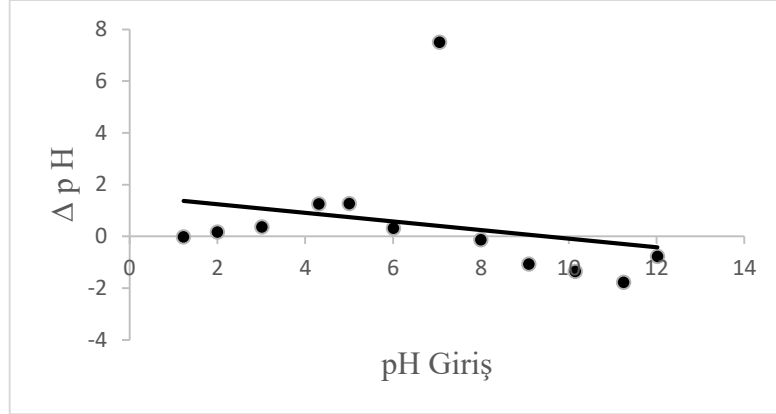
MYK kullanılan çalışmada, en yüksek giderim verimine pH 9'da % 83 ile 55°C'de ulaşılmıştır. MYK adsorbenti için adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 83,3 mg/g dir. MYK adsorbentinin kullanıldığı çalışmada optimum koşullar pH 9 ve 55 °C olarak belirlenmiştir.

MAK kullanılan çalışmada, en yüksek giderim verimine pH 4'de % 76 ile 25°C'de ulaşılmıştır. MAK adsorbenti için 25 °C'de adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 59 mg/g'dır.

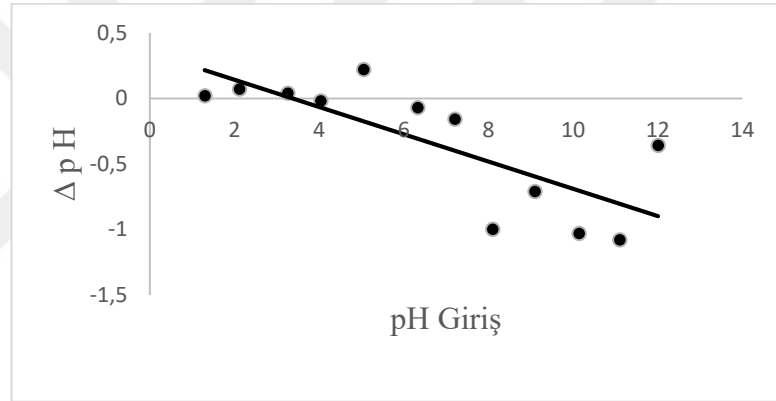
Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde pH'a bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbentin yüzey özellikleri değişmektedir. Kuvvetli asidik ortamlarda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H^+ derişimi bakımından daha yoğundur. Bu nedenle hidrojen iyonları ile aynı yüke sahip adsorbentin yüzeyine tutunma ihtimali azalmaktadır. Diğer taraftan (-) adsorbente tutunma ihtimali artmaktadır. Ortam pH'ının artırılmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu ortamdaki OH^- iyonlarından dolayı artmaktadır.

Ayrıca MYK ve MAK adsorbentlerinin izoelektrik noktası (pH_{pzc}) sırasıyla 9,08 ve 3,37 olarak bulunmuştur. Şekil 4.5 ve 4.6'da grafiği sunulmuştur. Bu durumda pH 9,08 altındaki pH değerlerinde MYK adsorbentinin (+) yüklü olduğu ve pH 9,08 değerinin üzerinde ise (-) yüklü olduğu düşünülebilir. Aynı durum pH 3,37 değeri içinde yorumlanabilir. Bu verilere göre adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirecek olursak;

MYK ve MAK için optimum pH değerlerinde OH^- iyonları daha baskın olabilir ve kation değişiminin yanı sıra kompleks oluşumu da gerçekleşmiş olabilir.



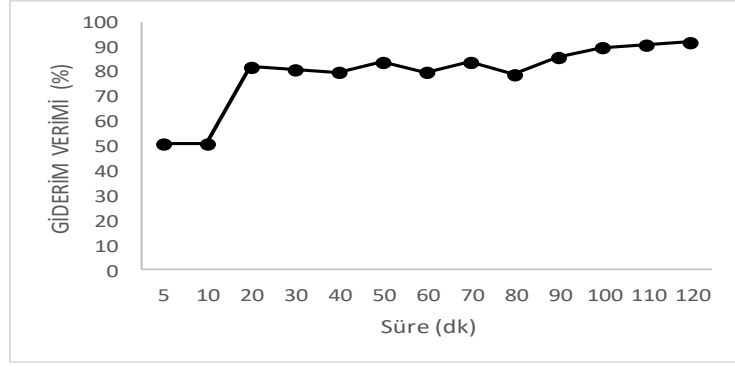
Şekil 4.5 MYK adsorbenti için $pH_{(pzc)}$ noktası grafiği



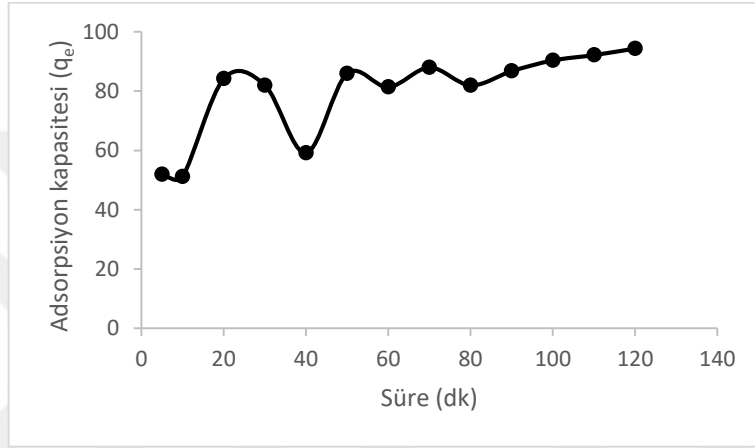
Şekil 4.6 MAK adsorbenti için $pH_{(pzc)}$ noktası grafiği

4.1.2 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

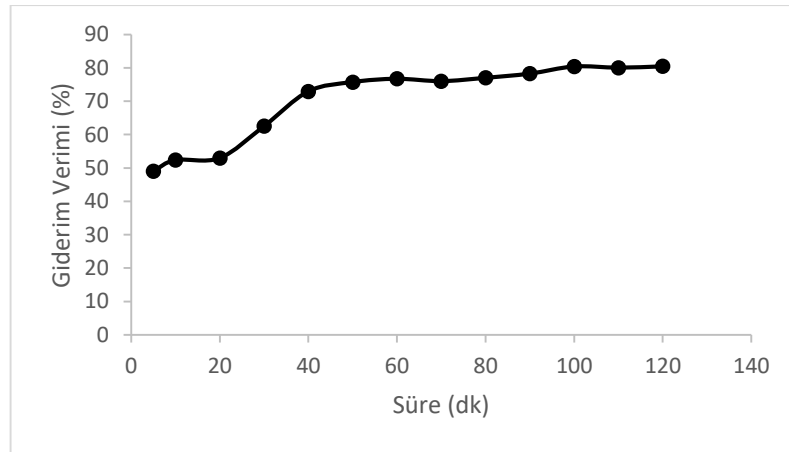
Adsorpsiyon prosesine temas süresinin etkisini belirleyebilmek için bulunan optimum pH ve sıcaklıkta, 5-10-20-30-40-50-60-70-80-90-100-110-120 dk temas süresinde, 10g/L adsorbent dozajında deneyler yürütülmüştür. Deney sonucunda elde edilen giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitesi şekil 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre temas süresi arttıkça her iki manyetik adsorbent için de giderim verimi artmıştır. Optimum temas süresi olarak bundan sonraki çalışmalarda MYK adsorbenti için 120 dk, MAK için 55 dk seçilmiştir.



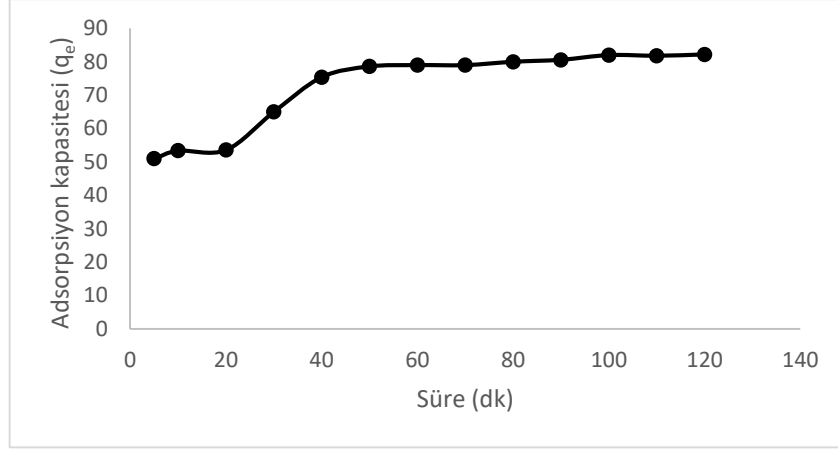
Şekil 4.7 MYK adsorbenti ile farklı temas sürelerinde giderim verimi



Şekil 4.8 MYK adsorbentinin farklı temas sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi



Şekil 4.9 MAK adsorbenti ile farklı temas sürelerinde giderim verimi

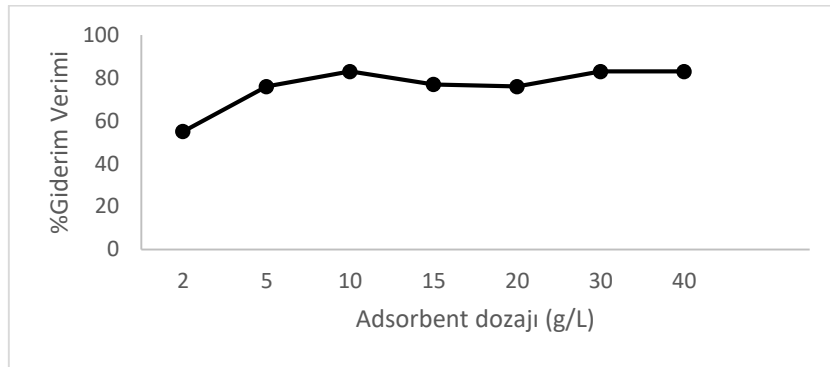


Şekil 4.10 MAK adsorbentinin farklı temas sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi

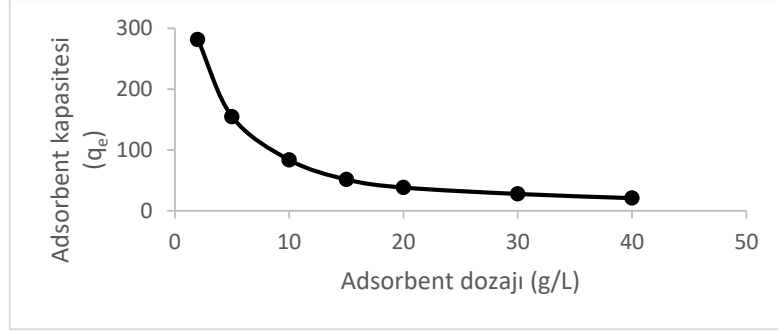
4.1.3 Adsorbent dozajının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında genellikle adsorbent miktarındaki artış, adsorpsiyon verimini pozitif yönde etkileyen bir parametredir. Fakat önemli olan mümkün olduğunca düşük adsorbent dozuyla yüksek verim elde etmektir. Bu nedenle verimin yüksek olduğu optimum bir adsorbent miktarı belirlenir (Mustafaoğlu, 2011).

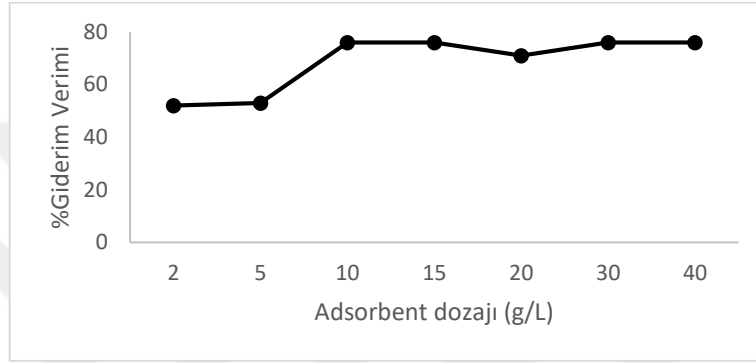
Adsorpsiyonunun adsorbent miktarına göre değişimini incelemek için X_0 , 2-5-10-15-20-30-40 g/L miktarlarında adsorbentler alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar yapılırken sabit tutulan diğer ortam şartları ise; pH, sıcaklık ve temas süreleridir. Deneyler MYK adsorbenti için 55 °C ve MAK adsorbenti için 25 °C optimum koşullarda yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.



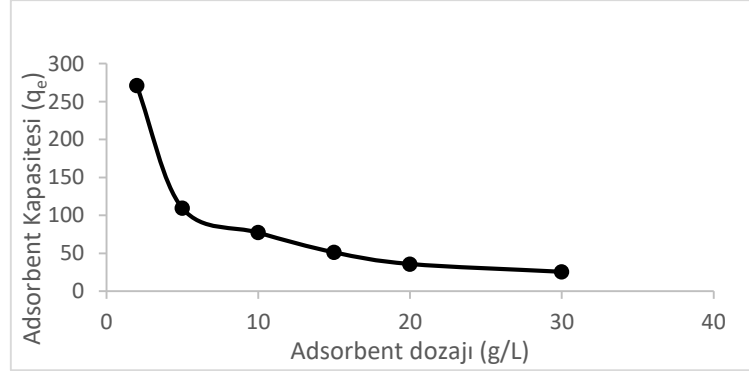
Şekil 4.11 MYK dozajının adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 4.12 MYK dozajının adsorbent kapasitesine etkisi



Şekil 4.13 MAK dozajının adsorpsiyon verimine etkisi



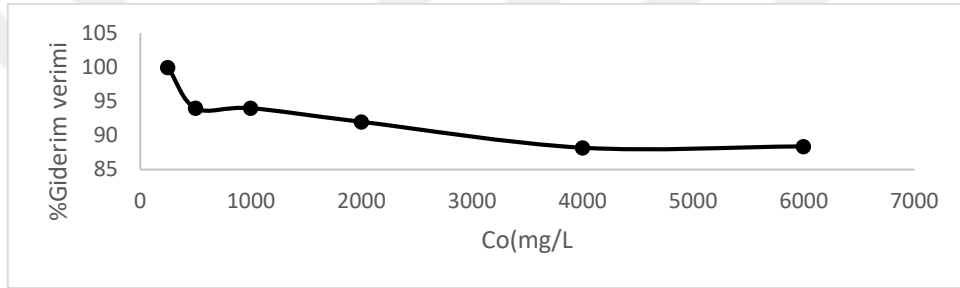
Şekil 4.14 MAK dozajının adsorbent kapasitesine etkisi

Şekil 4.11 ve Şekil 4.13 incelendiğinde adsorbent dozajı (X_0) 2-5-10-15-20-30-40 g/L deney sonucunda elde edilen verimleri sırasıyla %55-76-83-77-76-83-83 ve kâğıt adsorbenti için %52-53-76-76-71-76-76 olarak bulunmuştur. Bu verilere bakıldığında her iki adsorbent için optimum adsorbent dozajı 10g/L olarak seçilmiştir. Bu adsorbent dozajında MYK ve MAK için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 83,8 ve 77,2 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbent miktarı arttıkça giderim veriminin artması adsorbentin

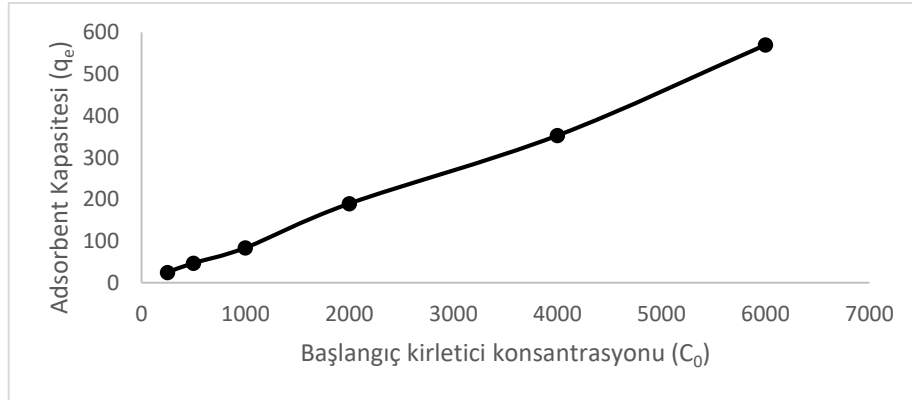
kullanılabilir aktif alanlarının artmasına bağlıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin azalması ise birim adsorbent başına düşen kirletici miktarının azalması ile ilişkilidir.

4.1.4 Başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyona etkisi

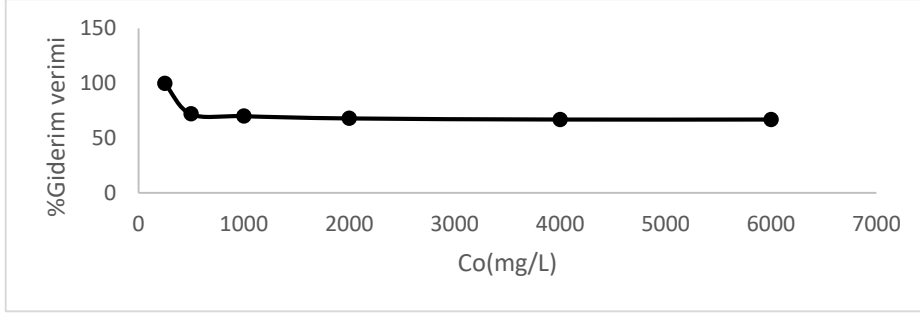
Başlangıç kirletici derişiminin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisini belirleyebilmek için başlangıç kirletici derişimi (C_0) 250-500-2000-4000-6000 mg/L deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada daha önce elde edilen optimum koşullar sabit tutularak deneyler yapılmıştır. MYK için optimum koşullar; pH 9.0, 120 dk temas süresi, 55°C’de, MAK adsorpsiyonu için ise; pH 4, 55 dk temas süresi, 25°C’de ve iki adsorbent için de X_0 10g/L olarak çalışmalar yürütülmüştür. Başlangıç kirletici derişiminin verime etkisi ve adsorbent kapasitesi Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18’de gösterilmiştir.



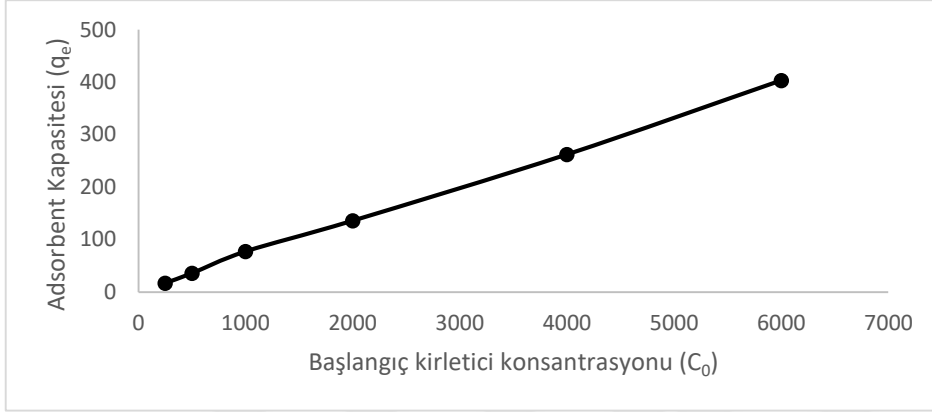
Şekil 4.15 MYK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 4.16 MYK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 4.17 MAK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 4.18 MAK adsorbenti kullanılan çalışmada kirletici konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.15, 4.17 incelendiğinde MYK kullanılan deney sonucunda elde edilen verimler % 100-94-83-95-88-95-89-88 ve MAK için % 68-71-76-67,9-65-67-66-65 olarak bulunmuştur. Bu verilere bakıldığında her iki adsorbent için başlangıç kirletici miktarı 1000vmg/L olarak seçilmiştir. MYK ve MAK için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 83,8 ve 77,2 mg/g bulunmuştur.

4.1.5. Kişisel bakım ürünleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması

Ticari yüz yıkama jelinden elde edile mikroplastikleri sulardan gidermek için kesikli sistem deneylerinde bulunan optimum deney koşullarında çalışmalar yürütülmüştür. MAK için pH 4, T=25°C, X₀=10g/L C₀=1000mg/L, 55 dk temas süresinde ve MYK için ise pH 9, T=55°C, X₀=10g/L C₀=1000mg/L, 120 dk temas süresinde deneyler yürütülmüştür. Giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Ticari yüz yıkama jeli kullanılan çalışmadan elde edilen giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi

| Kirlenici madde | MYK adsorbenti | | MAK Adsorbenti | |
|--|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | q_e (mg/g) | Giderim verimi % | q_e (mg/g) | Giderim verimi % |
| Ticari yüz yıkama jelinden elde edilen mikroplastikler (TMP) | 89,9 | 90 | 80 | 80 |

Yapılan deneyler sonucunda ticari yüz yıkama jeli için hazırlanan her iki adsorbent içinde verimin oldukça yüksek olduğu ortaya konulmuştur.

4.1.6 İyonik şiddetin mikroplastik giderimine etkisi

İyonik şiddetin etkisini belirlemek için yapılan çalışmalarda kesikli sistem deneylerinde bulunan optimum deney koşullarında çalışmalar yürütülmüştür. MAK için pH 4, T=25°C, $X_0=10$ g/L $C_0=1000$ mg/L, 55 dk temas süresinde ve MYK için ise pH 9, T=55°C, $X_0=10$ g/L $C_0=1000$ mg/L, 120 dk temas süresinde deneyler yürütülmüştür. Giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. MYK adsorbenti iyonik ortamda daha iyi bir giderim verimi gösterirken MAK adsorbentinin giderim verimi azalmıştır. Bu durumda, ortamda bulunan iyonlar MAK adsorbentine tutunmak için polietilen ile yarış halinde olabilirler.

Çizelge 4.2 İyonik şiddetin giderim verimine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi

| | q_e (mg/g) | Giderim verimi (%) |
|------------------------|--------------|--------------------|
| MYK optimum koşullarda | 83,8 | 83 |
| MYK İyonik ortamda | 90 | 90 |
| MAK optimum koşullarda | 77,2 | 77 |
| MAK iyonik ortamda | 57,4 | 57 |

4.1.7 Yapay deniz suyunun mikroplastik giderimine etkisi

MAK adsorbenti için pH 4, T=25°C, $X_0=10$ g/L $C_0=1000$ mg/L, 55 dk temas süresinde ve MYK adsorbenti için ise pH 9, T=55°C, $X_0=10$ g/L $C_0=1000$ mg/L, 120 dk temas süresinde deneyler yürütülmüştür. Giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Polietilenin giderim verimi yapay deniz suyu kullanılan çalışmada azalırken diğer çalışma koşullarında giderim veriminde önemli değişiklikler olmamıştır.

Çizelge 4.3 MYK ve MAK adsorbentlerinin yapay deniz suyundan mikroplastik giderimine etkisi

| Kirlenici madde | MYK adsorbenti | | MAK Adsorbenti | |
|--|----------------|------------------|----------------|------------------|
| | q_e (mg/g) | Giderim verimi % | q_e (mg/g) | Giderim verimi % |
| Polietilen yapay deniz suyunda | 57,4 | 57 | 34 | 33 |
| Optimum koşullarda Polietilen | 83,8 | 83 | 77,2 | 77 |
| Ticari yıkama jelinden elde edilen mikroplastikler (TMP) yapay deniz suyunda | 89,9 | 87 | 88 | 92 |
| Optimum koşullarda TMP | 89,9 | 90 | 80 | 80 |
| TMP+polietilen yapay deniz suyunda | 92,6 | 87,5 | 83 | 80 |
| Optimum koşullarda TMP + polietilen | 90,3 | 90 | 82,4 | 83 |

4.1.8 Desorpsiyon çalışmaları ve adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği

Optimum koşullarda doyumluğa ulaşan adsorbentler distile su ile yıkandıktan sonra kurutularak optimum koşullarda deneyler yürütülmüş ve her deney sonrası tekrar tekrar doyumluğa ulaşan adsorbentler kurutularak kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Çalışma çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği çalışma sonuçları

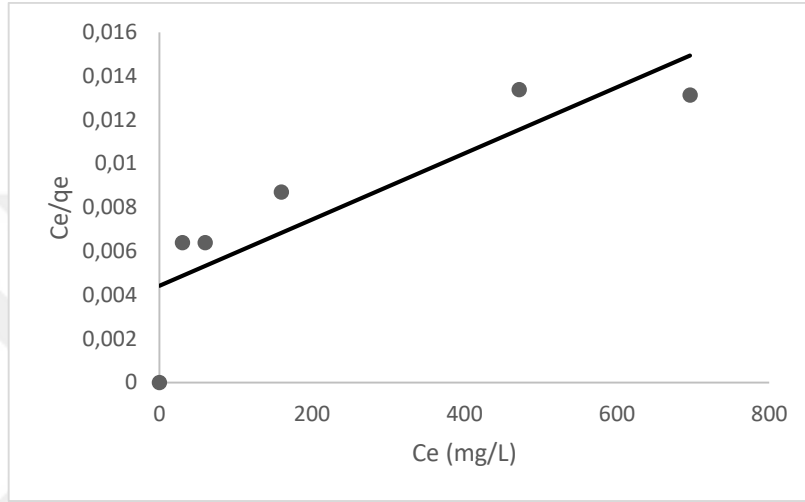
| YMK adsorbenti kullanılarak elde edilen veriler | | |
|---|--------------------|----------------------------------|
| Optimum koşullarda yürütülen deneyler | Giderim verimi (%) | Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e) |
| 1. | 85 | 84.3 |
| 2. | 84 | 84 |
| 3. | 85 | 85.2 |
| 4. | 85 | 85.7 |
| MAK adsorbenti kullanılarak elde edilen veriler | | |
| Optimum koşullarda yürütülen deneyler | Giderim Verimi (%) | Adsorpsiyon Kapasitesi (q_e) |
| 1. | 75 | 77 |
| 2. | 0 | 0 |

YMK adsorbentinin yapılan çalışmalarda yeniden kullanılabilirliğinde yüksek verim elde edilirken MAK adsorbentinin yeniden kullanılabilirliğinde verim sağlanamamıştır.

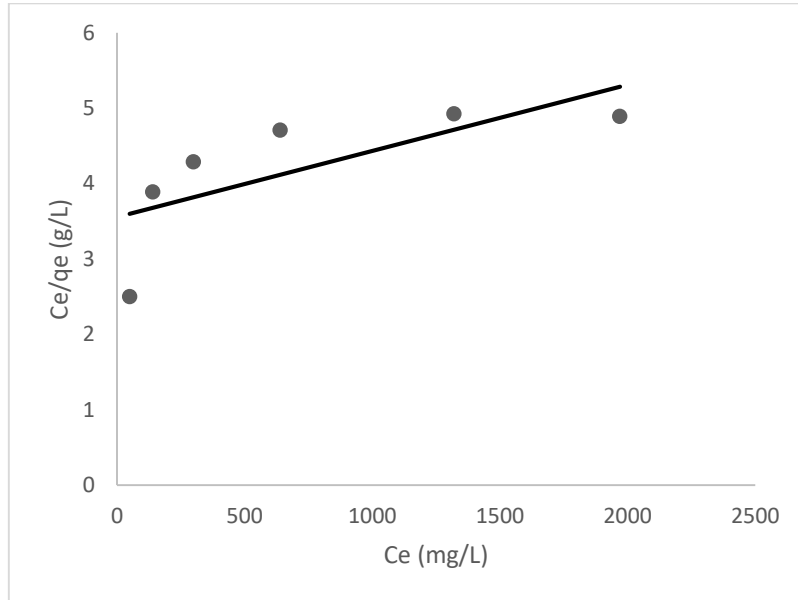
4.1.9 Freundlich ve Langmuir Modellerin İzoterm Çalışması

MAK adsorbenti için pH 4, 25°C, $X_0=10$ g/L ve YMK adsorbenti için ise pH 9, 55°C, $X_0=10$ g/L deney koşullarında farklı başlangıç kirlenici derişiminde (250-500-2000-4000-

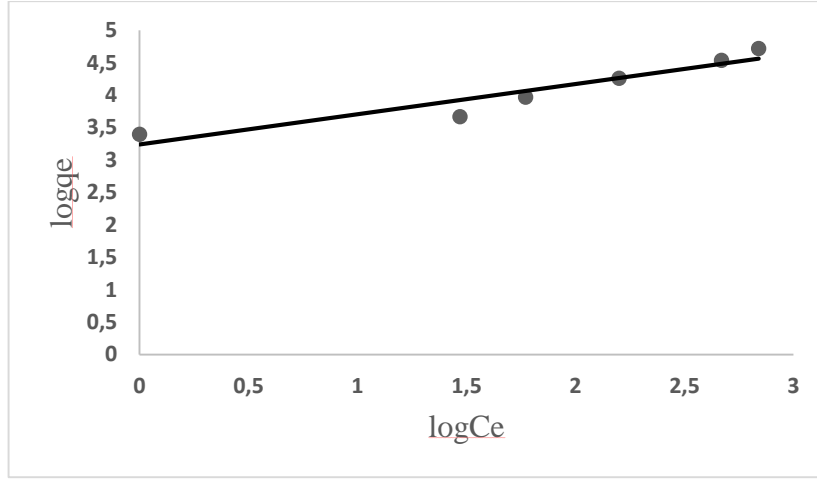
6000 mg/L) Langmuir ve Freundlich izoterm çalışmaları yürütülmüştür. Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.19-4.22’de gösterilmektedir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak elde edilen q_m ve K_L adsorpsiyon sabitleri ve R_L değerleri ile korelasyon katsayıları ile Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_f ve n adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.5’de sunulmuştur. k_f ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentın adsorpsiyona eğilimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.



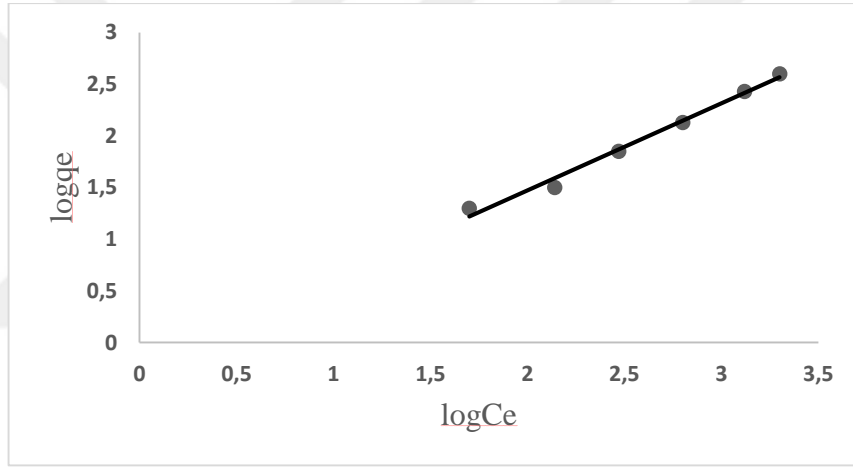
Şekil 4.19 MYK adsorbentini Langmuir izoterm modeline uyumu



Şekil 4.20 MAK adsorbentini Langmuir izoterm modeline uyumu



Şekil 4.21 MYK adsorbentinin Freundlich İzoterm modeline uyumu



Şekil 4.22 MAK adsorbentinin Freundlich izoterm modeline uyumu

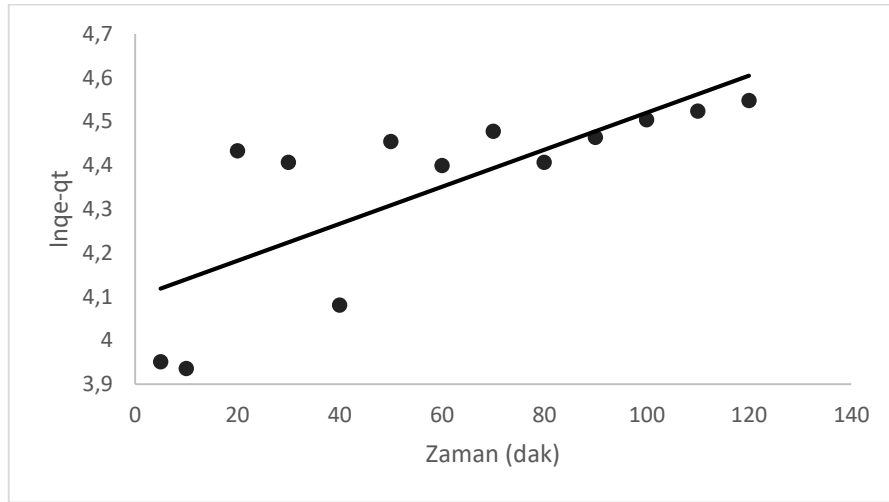
Çizelge 4.5 Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen katsayılar

| Adsorbent | Langmuir İzoterm Katsayıları | | | |
|-------------------------------|------------------------------|--------------|---|-------|
| | K_L (L/g) | q_m (mg/g) | R_L (C_0 1000 mg/L için elde edilen değer) | R^2 |
| MYK | 1,136 | 200 | 0,000879 | 0,735 |
| MAK | 0,000253 | 1111 | 0,79 | 0,524 |
| Freundlich İzotermi Katsayısı | | | | |
| | k_F (L/g) | N | R^2 | |
| MYK | 1738.6 | 2.139 | 0,901 | |
| MAK | 1.621 | 1.188 | 0,987 | |

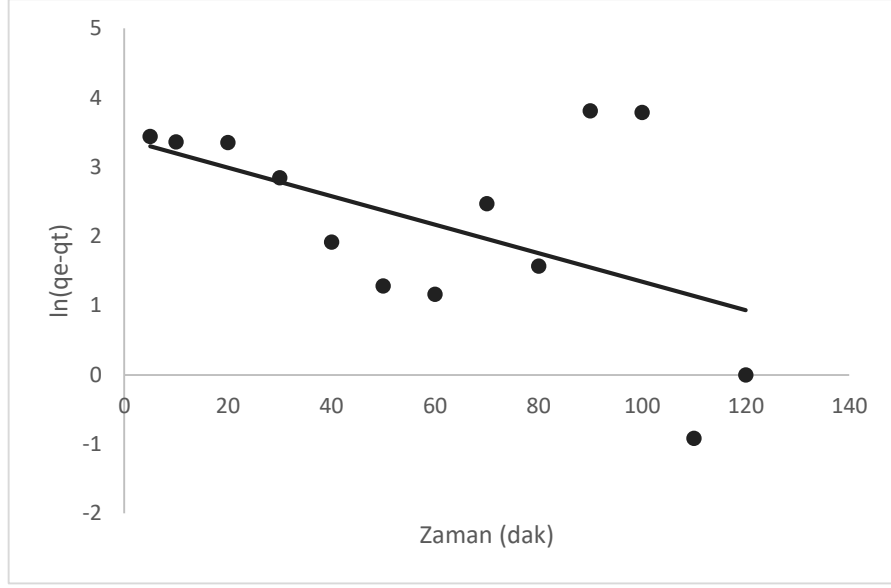
Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001; Ho ve Wang, 2004). Çizelge 4.5’de göre her iki adsorbent içinde R^2 değerleri yüksek bulunmuştur. Freundlich izotermine göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani adsorpsiyon heterojen yüzeyde gerçekleşmiştir. Freundlich izotermi çözeltilerdeki adsorplanan madde derişiminin artışı ile adsorplanan madde miktarının da arttığını varsaymaktadır (Özkaya, 2012). Bu izotermden faydalanarak bulunan n değerinin 1’den büyük olması her iki adsorbentinde çok iyi adsorplayabildiğini göstermektedir. Langmuir izotermine göre de bu çalışmalarda adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşmiştir. Her iki izoterme de uyum göstermesi adsorbentlerin tek tabakalı ve heterojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Güler, 2010). Langmuir izoterminden elde edilen q_m değerleri oldukça yüksek bulunmuştur.

4.1.10 Kinetik Sabitlerin İncelenmesi

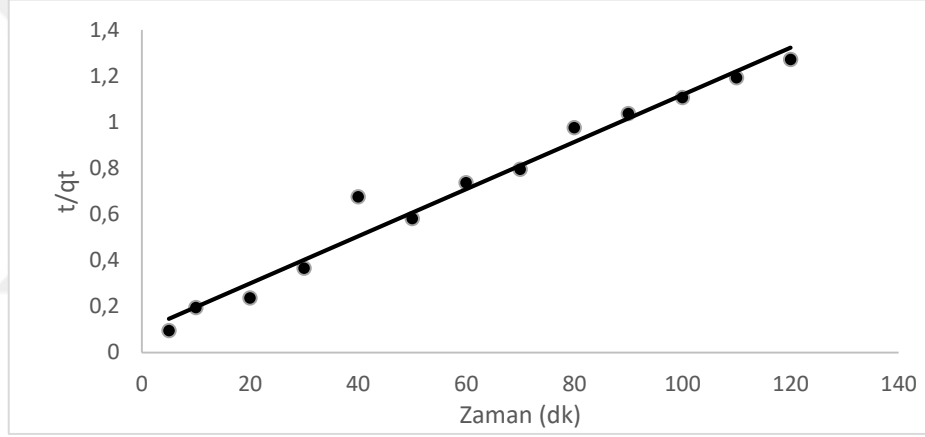
MYK ve MAK adsorbentleri için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ Şekil 4.23, 4.24 ve t 'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.25 ve 4.26 gösterilmiştir. Tanecik içi difüzyonunun hız sabiti değerini bulmak için de $t^{0.5}$ 'e karşı q_t (mg/g) grafiği Şekil 4.27 ve 4.28’de gösterilmiştir. Bu grafiklerin değerlendirilmeleriyle elde edilen veriler Çizelge 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.



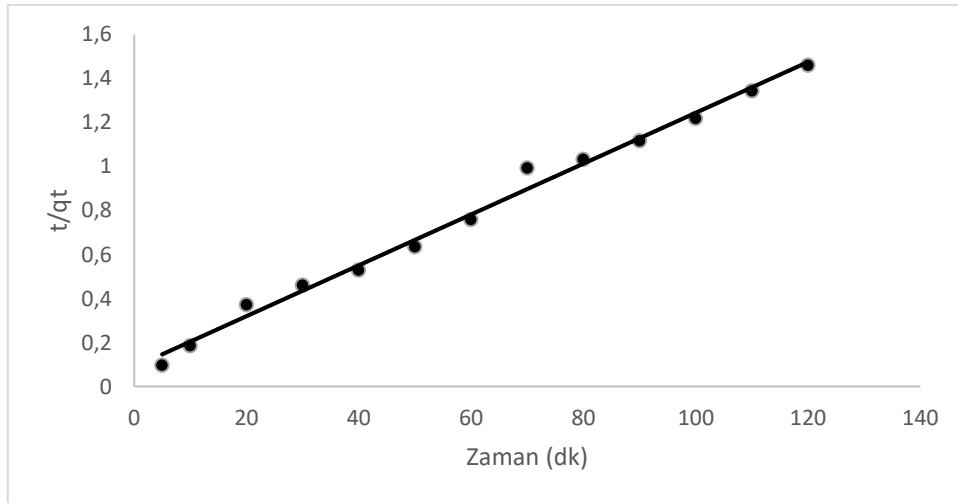
Şekil 4.1 MYK adsorpsiyonunda elde edilen yalancı birinci derece kinetik model



Şekil 4.24 MAK adsorpsiyonunda elde edilen yalancı birinci derece kinetik model



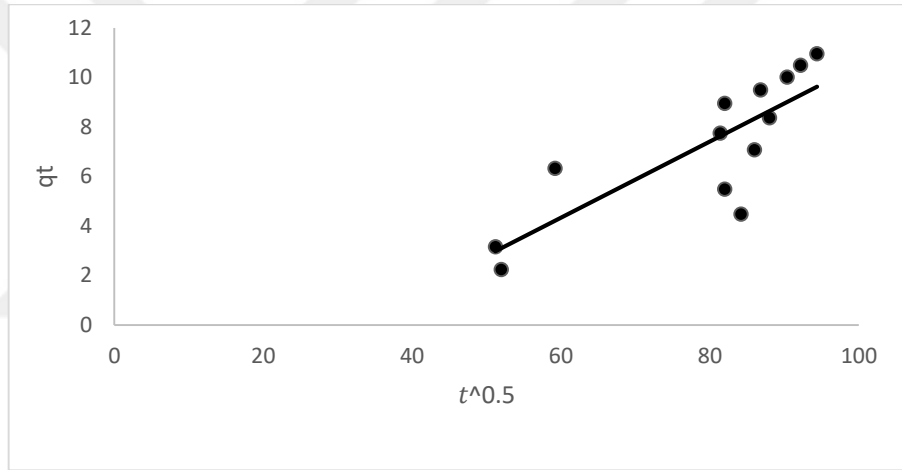
Şekil 4.25 MAK adsorpsiyonunda, elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model



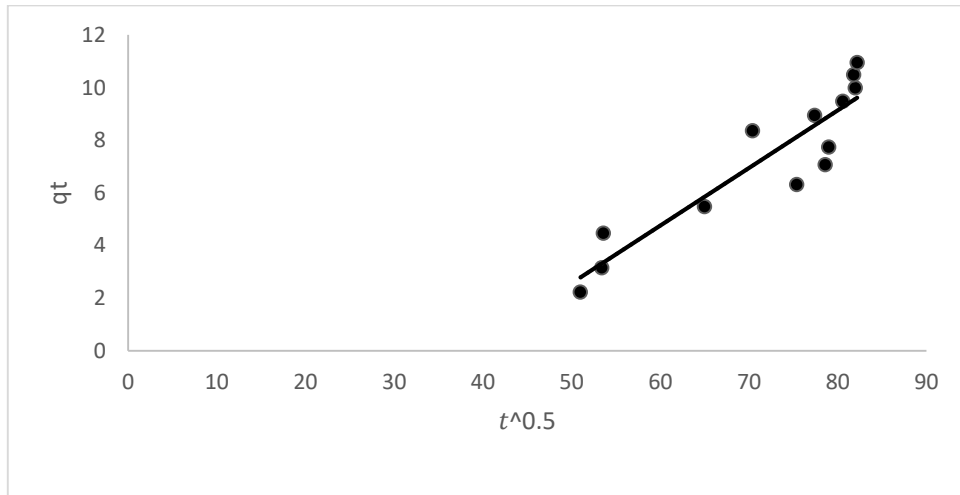
Şekil 4.26 MAK adsorpsiyonunda, elde edilen yalancı ikinci derece kinetik model

Çizelge 4.6 Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemine ait sabit ve katsayılar

| Adsorbentler | Yalancı birinci dereceden kinetik model | | |
|--------------|---|--------------------------------|-----------------------|
| | $q_{e(teo)}(\text{mg/g})$ | $q_{e(deneysel)}(\text{mg/g})$ | $k_1(\text{dk}^{-1})$ |
| MYK | 60,19 | 94,4 | -0,0042 |
| MAK | 30,03 | 82,2 | 0,0206 |
| | Yalancı ikinci dereceden kinetik model | | |
| | $q_{e(teo)}(\text{mg/g})$ | $q_{e(deneysel)}(\text{mg/g})$ | $k_2(\text{g/mg.dk})$ |
| MYK | 98,03 | 94,4 | 0,00109 |
| MAK | 86,9 | 82,2 | 0,00148 |



Şekil 4.27 MYK adsorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris kinetik model



Şekil 4.28 MAK adsorpsiyonunda elde edilen Weber-Morris kinetik model

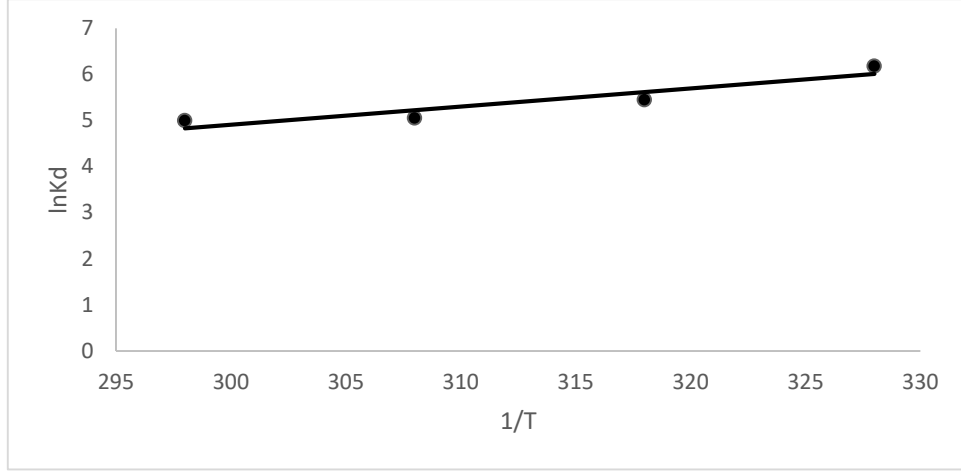
Çizelge 4.7 Partikül içi difüzyon kinetik model denkleminde ait sabitler ve katsayılar

| Adsorbentler | $k_{dif} \left(\frac{mg}{g \cdot dk^{0.5}} \right)$ | C(mg/g) |
|----------------|--|---------|
| Yumurta Kabuğu | 0,1536 | 4,882 |
| Atık Kağıt | 0,2182 | 8,3638 |

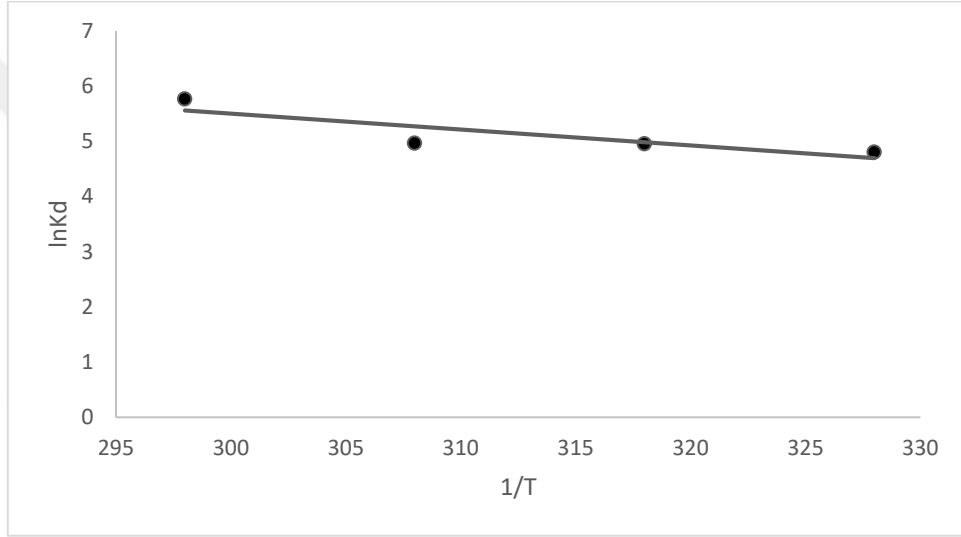
Çizelgeler incelendiğinde yalancı birinci derece hız eşitliğinden bulunan teorik q_e değerleriyle deneysel q_{den} değerleri birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Yapılan çoğu çalışmalarda genel olarak yalancı birinci derece kinetik model düşük istatistiksel ilişki (korelasyon) ve yüksek hata vermiştir (Ho ve McKay, 1999). Bu durum, yalancı birinci derece kinetik modelin kısa sürede dengeye ulaşan sistemler için daha uygun olduğunu göstermektedir (Şencan (2006). Yalancı ikinci derece kinetik model için, teorik q_e değerlerinin deneysel q_e değerleriyle yaklaşık aynı değerleri veriyor olması iyi bir uyum gösterdiğini belirtmektedir. En yüksek $k_2(0,00109)$ değeri MYK adsorbentinde elde edilirken en düşük k_2 değeri (0,00148) ise MAK adsorbenti için elde edilmiştir.

4.1.11 Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi

Sıcaklık, adsorpsiyon üzerine taneciklerin hareketleri ve adsorpsiyon mekanizmasının ekotermik ve endotermik reaksiyonda olma durumuna göre oldukça önemli ölçüde etki göstermektedir. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. Bunun tersine, adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artacaktır. MYK ve MAK adsorbentleri kullanılarak 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C sıcaklıklarda $\ln K_d$ değerleri, $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınarak Şekil 4.29 ve 4.30'da gösterilmiştir. Termodinamik parametreleri ise Çizelge 4.8 sunulmuştur.



Şekil 4.29 MYK adsorbenti için lnKd ile 1/T değerleri arasında çizilen grafik



Şekil 4.30 MAK adsorbenti için lnKd ile 1/T değerleri arasında çizilen grafik

Çizelge 4.8 MYK ve MAK adsorbentleri için elde edilen termodinamik parametreleri

| Adsorbent | Sıcaklık (K) | K_d | ΔG° (kJ/mol ⁻¹) | ΔH° (kJ/mol ⁻¹) | ΔS (kJ/mol ⁻¹) |
|-----------|--------------|-------|--|--|------------------------------------|
| MYK | 298 | 148,7 | -12,3878 | 31,5699 | 14,606 |
| | 308 | 157,7 | -12,9572 | | |
| | 318 | 233,3 | -14,4089 | | |
| | 328 | 487,2 | -16,8528 | | |
| MAK | 298 | 321,6 | -14,2955 | 0,002402 | 0,04863 |
| | 308 | 144,1 | -12,7267 | | |
| | 318 | 142,7 | -13,1135 | | |
| | 328 | 122,8 | -13,1168 | | |

ΔH° 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, pozitif değerleri ise endotermik olduğunu göstermektedir. ΔG° 'nin negatif değerleri ise, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden geręekleşen bir işlem olduğunu göstermektedir. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı sıvı fazın rastlantısallığını göstermektedir (Güler, 2010).



5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, iki farklı adsorbent kullanılmış olup sularda mikroplastiklerin giderim verimlerini incelemek amacıyla kesikli adsorpsiyon prosesi çalışmaları yapılmıştır. MYK ve MAK için kesikli adsorpsiyon prosesleri saf yumurta kabuğu ve saf atık kağıt ile yapılmak istenmiş ancak bu çalışmalardan hiçbir verim alınmamıştır. Bu sebeple yumurta kabuğu ve atık kağıda manyetik özellik kazandırılarak istenilen amaç doğrultusunda giderim verimleri sağlanmıştır.

Optimum başlangıç kirletici konsantrasyonu 1000 mg/L olarak alınmıştır. Adsorpsiyon prosesine başlangıç pH'ının, temas süresinin ve adsorbent dozajının etkisi incelenmiştir. MYK için optimum koşullar; pH=9, T=55°C adsorbent miktarı (X_0) = 10g/L, temas süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 83,8 mg/g olarak bulunmuştur. MAK adsorbenti için ise optimum koşullar pH=4, T=25 °C, $X_0=10$ mg/g, temas süresi 55 dk ve $q_e=77,2$ mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbentlerin yeniden kullanımları üzerine çalışma sonuçlarına göre MAK kullanılan çalışmada verimin elde edilemezken MYK'nın tekrar kullanılabilirliği oldukça yüksek olarak gözlemlenmiştir. Çalışmalarda elde edilen verilere göre Langmuir, Freundlich izoterm modelleri incelendiğinde en iyi uyumun Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik modellere uygunluğunun belirlenmesi için elde yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin ve yalancı ikinci derece kinetik modele yüksek korelasyon katsayıları ile uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Termodinamik çalışma sonucunda her iki adsorbentin adsorpsiyonun istemli gerçekleştiği görülmektedir. Her iki adsorbent çalışmalarında ΔG° negatif ve ΔH° pozitif olarak bulunmuştur. Buradan biyosorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğu yorumu yapılmaktadır. ΔS 'in pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı ifade etmektedir.

İyonik şiddetin mikroplastik giderimine etkisi araştırılmış olup MYK adsorbentinde adsorpsiyon kapasitesini ve giderimi olumlu yönde etkilemiştir. Ancak MAK adsorbentinde daha düşük değerler elde edilmiştir.

Laboratuvar ortamında elde edilen yapay deniz suyu ile mikroplastiklerin araştırılması yapılmış ve elde edilen veriler sunulmuştur. MYK adsorbenti mikroplastik gideriminde yüksek verim sağlarken MAK değişkenlik göstermektedir.

Ticari yüz yıkama jeli ile yapılan deneyler sonucunda kullanılan MYK ve MAK adsorbentleri sularda mikroplastik gideriminde yüksek verim sağladığı ortaya konulmuştur.



KAYNAKLAR

- Abu-Hilal AH, Al-Najjar TH.** Plastic Pellets on the Beaches of the Northern Gulf of Aqaba, Red Sea. *Aquat. Ecosyst. Health Manage*, cilt. 12, 2009, s.461-470
- Ahmed, R., Hamid, A. K., Krebsbach, S. A., He, J., & Wang, D.,** 2022, Critical review of microplastics removal from the environment, *Chemosphere*, 293, 133557.
- Akpınar, D.** (1998). Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi, Ankara*,167s.
- Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P.,** (2016). Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environmental Pollution Series A Ecological and Biological* 218: 269-280.
- Andrady, A.L.** (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62(8): 1596- 1605.
- Arı M., Ögüt S.,** “Mikroplastikler ve çevresel etkileri”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9.864-877, 2021.
- Aşçı, Y.,** (2006). Toprak ve toprak bileşenlerine Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun ve Rhamnolipid biyosurfaktanlar bu iyonların geri kazanımının incelenmesi.*Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*(Doktor Tezi), 12-31s,Eskişehir.
- Al-Ghouti, M. A., Da’ana, D. A.,** “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393. Elsevier B.V., Jul. 05, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H.,** (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.* 102: 165-176
- Bakkaloğlu, E.,** “Atıksu arıtma tesislerinde mikroplastiklerin akıbeti ve taşınımı”, Master's thesis, *Bursa Teknik Üniversitesi*, 2019.

- Baran, E.** (2012). Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. *Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 121s, Kilis
- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Canning-Clode, J.,** (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 178: 189-195.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S.,** (2011). Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin* 62(12): 2588-2597.
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juannes, F., and Dudas S. E.,** “Human consumption of microplastics,” *Environmental Science & Technology*, vol. 53, no. 12, pp. 7068-7074, 2019.
- Crawford, C. B., & Quinn, B.,** “Microplastics, standardisation and spatial distribution”, *Microplastic Pollutants*, 101–130. doi:10.1016/b978-0-12-809406- 8.00005-0, 2017.
- Choi, J.S., Hong, S.H., Park, J.W.,** (2019). Evaluation of microplastic toxicity in accordance with different sizes and exposure times in the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Mar. Environ. Res.* 104838.
- Crawford, C. B., & Quinn, B.,** “Microplastics, standardisation and spatial distribution”, *Microplastic Pollutants*, 101–130. doi:10.1016/b978-0-12-809406- 8.00005-0, 2017.
- Dabrowski, A.,** 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, Lublin, Poland, 93, 135-224.
- Dong, Y., Gao, M., Song, Z.W.Q.,** (2020). As (III) adsorption onto different-sized polystyrene microplastic particles and its mechanism. *Chemosphere* 239 (124792)
- Duis, K. and Coors, A.** “Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects,” *Environmental Sciences Europe*, vol. 28, no. 1, pp. 2, 2016.
- Editorial,** (2020). Plastic pollution in the environment. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 73(103274).

- Erdik, E., Sarıkaya, Y.,** 1984. Temel Üniversite Kimyası, Ankara, *Hacettepe Taş Kitapçılık*. Ltd. şti. Cilt 1.
- Frias, J.P.G.L., Nash, R.,** “Microplastics: Finding a consensus on the definition”, *Marine Pollution Bulletin*, 138, 145-147, 2019.
- Gabet EJ, Reichman OJ, Seabloom EW,** 2003. The effect of bioturbation on soil processes and sediment transport. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 31: 249–273.
- Güler, Ü.A. (2010).** Farklı Biyosorbentler Üzerine Cu(II), Ni(II) ve Metilen Mavisi Biyosorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Çevre Mühendisliği ABD(Doktora Tezi)*, 326s, Sivas
- He D., Luo Y., Lu S., Liu M., Song Y., and Lei L.,** “Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks,” *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 109, pp. 163-172, 2018.
- Hidalgo-Ruz V, Gutow L, Thompson RC, Thiel M.** Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods used for Identification and Quantification *Environmental Science&Technology*, Cilt. 46, 2012, s.3060–3075
- Hu, Y., Gong, M., Wang, J., Bassi, A.,** (2019). Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: a critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 18(2): 207-230.
- Huang, Y., Qing, X., Wang, W., Han, G., Wang, J.,** (2020). Mini-review on current studies of airborne microplastics: Analytical methods, occurrence, sources, fate and potential risk to human beings. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 125: 115821.
- Hodson, M. E., Duffus-Hodson, C. A., Clark, A., Prendergast-Miller, M. T., & Thorpe, K. L.,** “Plastic bag derived-microplastics as a vector for metal exposure in terrestrial invertebrates”, *Environmental Science & Technology*, 51(8), 4714-4721, 2017.

- Horton A. A., Walton A., Spurgeon D. J., Lahive E., and Syendsen C.**, “Microplastics in fresh water and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities,” *Sci. Total Environ.* vol. 586, 2017.
- Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., Sillanpää, M.**, “Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 204. Elsevier Ltd, pp. 413–430, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.053.
- Kabak, H. (2008).** Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*(, Doktora Tezi), 138s, Adana
- Katheresan V., Kannedo J., Lau S. Y.**, “Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 4676–4697, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- Kayacan, S. (2007).** Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*(Yüksek Lisans Tezi), 84s, Ankara.
- Kazour, M., Terkia, S., Rabhia, K., Jemaab, S., Khalaf, G.R.A.**, (2019). Sources of microplastics pollution in the marine environment: Importance of wastewater treatment plant and coastal landfill. *Marine Pollution Bulletin* 146: 608–618.
- Kershaw, P.J.,ed**, “Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment”, *Reports and Studies (IMO/FAO/UNESCO/IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection)*, GESAMP, No.90, 96, 2015
- Kiran, B. ve Kaushik, A. (2008).** Cyanobacterial Biosorption of Cr(VI): Application of Two Parameter and Bohart Adams models for Batch and Column Studies. *Chemical Engineering Journal*, 144, 391-399.

- Lambert S., Sinclair C.J., Boxall A.B.A.**, “Occurrence, degradation and effects of polymer based materials in the environment”, *Rev Environ Contam Toxicol*, 227:1– 53, 2014.
- Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A., and Rothen-Rutishauser, B.**, “Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health,” *Environmental Science&Technology*, vol. 53, no. 4, pp. 1748- 1765, 2019.
- Liu, P., Zhan X., Wu, X., Li, J., Wang H.S.G.**, (2020). Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. *Chemosphere* 242 (125193).
- L. Van Cauwenberghe, and C. R. Janssen**, “Microplastics in bivalves cultured for human consumption,” *Environmental Pollution*, vol. 193, pp. 65-70, 2014.
- Mahmoud H. R., İbrahim S. M., El-Molla S. A.**, “Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics,” *Advanced Powder Technology*, vol. 27, no. 1, pp. 223– 231, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.appt.2015.12.006.
- McCormick, A., Hoellein, T. J., Mason, S. A., Schlupe, J., & Kelly, J. J.**, “Microplastic is an abundant and distinct microbial habitat in an urban river”, *Environmental Science & Technology*, 48(20), 11863-11871, 2014.
- Mustafaoğlu, D. (2011)**. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, *Atatürk Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği ABD*(Yüksek Lisans Tezi), 90s, Erzurum
- Ngo, P.L., Pramanik, B.K., Shah, K., Roychand, R.**, (2019). Pathway, classification and removal efficiency of microplastics in wastewater treatment plants. *Environmental Pollution* 255: 113326
- Örnek, A. (2006)**. Modifiye Edilmiş Meşe Palamudu Posası ile Pb+2, Zn+2 ve Cd+2 İyonlarının Adsorpsiyonu, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı* (Yüksek Lisans Tezi), 72s, Sakarya
- Özdemir, T. (2006)**. Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon ve Taşımının İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi. Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği ABD*(Doktora Tezi), Elazığ.

- Özer Ç,** Yeni fonksiyonel polimerlerle Cd (II), Cu(II),Ni (II) ve Pb (II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* (Doktora Tezi), 2014.
- Özer, A.,** (1994) Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii* Kütle Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi, Doktora Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,* Elazığ, 269s.
- Özkaya, N. (2012).** Bakır(II) İyonlarının Akdeniz’de Üreyen Kahverengi Alglerden *Padina Pavonia* ve *Dictyota Dichotoma*’ya Biyosorpsiyonuna Çevresel Koşulların ve Alglerin Aljinat İçeriğinin Etkisinin Araştırılması. Mersin Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD*(Yüksek Lisans Tezi), 85s, Mersin.
- Piccin, J. S., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A.,** “Adsorption isotherms and thermochemical data of fd&c red n° 40 binding by chitosan,” vol. 28, no. 02,2011.
- Rangabhashiyam, S., N. Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., Selvaraju, N.,** “Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts,” *Journal of Environmental Chemical Engineering,* vol. 2, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 398–414, 2014. doi: 10.1016/j.jece.2014.01.014.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006).** Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B,* 110, 16514-16525.
- Sarıkaya, Y.,** 2000. Fizikokimya, Ankara, *Gazi Kitabevi,* 3. Baskı, 1185.
- Sarı,A., Mendil, D., Tuzen, M and Soylak, M.,** (2008).Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal,*144,1-9.
- Schmid, K., et al.** “First evidence of microplastic ingestion by fishes from the Amazon River estuary”, *Marine Pollution Bulletin,* 133, 814-821, 2018.

- Syahirah Kamarudin, N., Jusoh, R., Dina Setiabudi, H., Fateha Sukor, N., Haslinda Shariffuddin, J.**, “Potential nanomaterials application in wastewater treatment: Physical, chemical and biological approaches,” in *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 42, pp. 107–114. doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.221.
- Şengül, F., Küçükgül, E.**,(1997).Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler.*Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları*,İzmir..
- Tutoğlu N.**, “Sucul ortamdaki mikroplastiklerin insan sağlığına etkisi ve arıtma yöntemlerinin araştırılması”, *Tarım ve Orman Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Uzmanlık Tezi*, Ankara, 2019.
- Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W., McGonigle, D., Russell, A.E.**, (2004). Lost at sea: where is all the plastic *Science* 304(5672): 838.
- Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens J., Janssen, C.R.**, “Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects”, *Marine Environmental Research*, 111, 5-17, 2015.
- Vargas A. M. M., Cazetta A. L., Kunita M. H., Silva T. L., Almeida V. C.**, “Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 2, pp. 722–730, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.01.067.
- Vroom, R. J., Koelmans, A. A., Besseling, E., & Halsband, C.**, “Aging of microplastics promotes their ingestion by marine zooplankton”, *Environmental Pollution*, 231, 987-996, 2017.
- Yurtsever, M.** “Microplastic pollution threat in table salt that an abiotic sea product,” *Su Ürünleri Dergisi*, vol. 35, no. 3, pp. 243-249, 2018.
- Yurtsever, M.** “Mikroplastiklere Genel Bir Bakış” *Dokuz Eylül Üniversitesi*, 2014.
- Yurtsever, M.** “Mikroplastikler’e genel bir bakış”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 17(50), 68-83, 2015.

- Yüce, E., A., Kılıç, M.,** 2014, PVC ve PET Atıkların Seçimli Flotasyonu Bölüm 1: Plastikler, Çevresel Etkileri, Geri Dönüşümü, *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 29(2), 79-94.
- Zettler, E.R., Mincer, T.J., Amaral-Zettler, L.A.,** (2013). Life in the "plastisphere": microbial communities on plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.* 47(13): 7137-7146.
- Zbyszewski, M., Corcoran, P.L., Hockin, A.,** (2014). Comparison of the distribution and degradation of plastic debris along shorelines of the Great Lakes, North America. *Journal of Great Lakes Research* 40(2): 288-299.
- Zhu, F., Zhu, C., Wang, C.,** "Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review". *Bull Environ Contam Toxicol* 102, 741–749, 2019.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., Liu, Y.,** "Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review," *Environmental Pollution*, vol. 252. Elsevier Ltd, pp. 352–365, Sep. 01, 2019. doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.072.
- Wright, S. L., Thompson, R. C. and Galloway, T. S.,** "The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review," *Environmental Pollution*, vol. 178, pp. 483-492, 2013