

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİOMASS DESTEKLİ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE
AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Elif BARANAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Mart, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİOMASS DESTEKLİ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE
AĞIR METAL GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Elif Baranak tarafından hazırlanan tez çalışması 08.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN,
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ,
İstanbul Üni. Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Biomass Destekli Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif BARANAK

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün "FYL-2022-5206" numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan Prof. Dr. Sevgi Kocaoba'ya,

Çalışmalarımızda kullandığımız biomass'ların hazırlanmasında desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi'nden sayın Prof. Dr. Münevver Arısoy Gökdeniz'e,

Tez çalışmalarımda laboratuvarında bulunduğum süreçte yardım ve katkılarından dolayı arkadaşım Cansu Demirkapı'ya,

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

Elif BARANAK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	
Error! Bookmark not defined.	
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Bazı Literatür Çalışmaları.....	2
1.3 Tezin Amacı.....	5
1.4 Hipotez.....	5
2 GENEL BİLGİLER	6
2.1 Ağır Metaller.....	6
2.1.1 Ağır Metallerin Çevreye Etkileri.....	7
2.1.2 Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri.....	8
2.1.3 Çalışılan Metaller ve Özellikleri.....	9
2.2 Ayırma/ Zenginleştirme Yöntemleri.....	13
2.2.1 Birlikte Çöktürme.....	14
2.2.2 Elektrolitik Biriktirme.....	14
2.2.3 İyon Değiştirme ile Zenginleştirme.....	14
2.2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon.....	14
2.2.5 Katı Faz Ekstraksiyonu.....	14
2.3 Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri.....	18
2.3.1 İyon Değiştirme.....	18
2.3.2 Kimyasal Çöktürme.....	19
2.3.3 Flotasyon.....	20
2.3.4 Biyosorpsiyon.....	20
2.3.5 Adsorpsiyon.....	22
2.4 Adsorpsiyon Prosesi.....	23
2.5 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	25

2.5.1 Fiziksel Adsorpsiyon	25
2.5.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	25
2.5.3 İyonik Adsorpsiyon.....	27
2.5.4 Biyolojik Adsorpsiyon.....	27
2.6 Adsorpsiyonu Etkiyen Parametreler.....	27
2.6.1 Çözeltinin pH Değerinin Etkisi.....	27
2.6.2 Karıştırma Süresinin Etkisi.....	28
2.6.3 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi.....	28
2.6.4 Adsorpsiyon Türünün ve Miktarın Etkisi.....	28
2.6.5 Sıcaklığın Etkisi.....	29
2.6.6 Adsorbanın Yapısının Etkisi.....	29
2.6.7 Adsorbatın Yapısının Etkisi.....	29
2.6.8 Temas Süresinin Etkisi.....	29
2.7 Adsorpsiyon İzotermi.....	30
2.7.1 Langmuir İzotermi.....	30
2.7.2 Freundlich İzotermi.....	31
2.7.3 BET İzotermi.....	32
2.7.4 Temkin İzotermi.....	32
2.8 Adsorpsiyonda Kullanılan Materyaller.....	33
2.8.1 Aktif Karbon.....	33
2.8.2 Kitosan.....	34
2.8.3 Endüstriyel Atıklar.....	34
2.8.4 Tarımsal Atıklar.....	35
2.8.5 Silikajel.....	35
2.8.6 Kıl.....	36
2.9 Kıl Mineralleri ve Sınıflandırılması.....	36
2.9.1 Bentonit.....	37
2.9.2 Sepiyolit.....	39
2.9.3 Zeolit.....	40

3 DENEYSEL KISIM	42
3.1 Deneylerdeki Cihazlar ve Kimyasallar.....	42
3.1.1 Kullanılan Cihazlar.....	42
3.1.2 Kullanılan Kimyasallar.....	42
3.1.3 Metal Çözeltilerin Hazırlığı.....	43
3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	43
3.2 Deneylerde Kullanılan Killer.....	44
3.2.1 Bentonit.....	44
3.2.2 Sepiyolit.....	45
3.2.3 Zeolit.....	45
3.3 Deneylerde Kullanılan Organik Maddeler.....	45
3.4 Killerin Mikroorganizmalarla İmmobilizasyonu.....	46
3.5 Deneysel Çalışmanın Yöntemi.....	46
3.6 Tayin Yöntemi.....	46
3.6.1 Çalışılan Metal Türlerinin AAS'deki Standart Grafikleri.....	47
3.7 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	48
3.7.1 Adsorban Miktarının Etkisi.....	48
3.7.2 Karıştırma Süresinin Etkisi.....	51
3.7.3 Metal Konsantrasyonunun Etkisi.....	53
3.7.4 pH'ın Etkisi.....	56
4 SONUÇ	59
4.1 Adsorban Miktarının Etkisi.....	59
4.2 Karıştırma Süresi Etkisi.....	60
4.3 Konsantrasyonun Etkisi.....	60
4.4 pH Etkisi.....	61

KAYNAKÇA

62

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

69



SİMGELİSTESİ

Q_e: Adsorban madde miktarı

x: Adsorplayıcı madde kütlesi

Al: Alüminyum

Sb: Antimon

As: Arsenik

Cu: Bakır

Hg: Civa

Zn: Çinko

Dk: Dakika

rpm: Dakikadaki devir sayısı

Fe: Demir

K_f: Freundlich izoterm sabiti

n: Freundlich izoterm sabiti

g: Gram

g/cm³: Gram/santimetre küp

Cd: Kadmiyum

Ca: Kalsiyum

Co: Kobalt

C: Konsantrasyon

Cr: Krom

b: Langmuir sabiti

C_e: Madde konsantrasyonu

Mg: Magnezyum

mg: Miligram

mg/L: Miligram/litre

mL: Mililitre

mmol: Milimol

ppm: Milyonda birlik kısım

Mo: Molibdat

nm: Nanometre

Ni: Nikel

K: Potasyum

Se: Selenyum

Si Silisyum

bT: Temkin izoterm sabiti

U: Uranyum

V: Vanadyum

?: Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
APDC	Pirolidinditiyokarbamat
BET	Branauer-Emmett-Teller İzotermi
DSPE	Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
DTA/TGA	Diferansiyel Termal Analiz/ Termogravimetrik Analiz
EDX	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EDTA	Etilendiammin Tetra Asetik Asit
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Argon Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
PAAM	Poliakrilamid
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
UV	Ultraviyole Spektrofotometrisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Katı ekstraksiyon kolonu.....	16
Şekil 2.2 Katı faz ekstraksiyonunda işlem basamakları	17
Şekil 2.3 İyon değiştirme işlemi aşamaları	19
Şekil 2.4 Biyosorpsiyon mekanizması	21
Şekil 2.5 Katı üstünde gerçekleşen olaylar.....	24
Şekil 2.6 Adsorbatın konsantrasyon ile ilişkisi	30
Şekil 2.7 Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik.....	31
Şekil 2.8 Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik.....	32
Şekil 2.9 Atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbanların ücretleri.....	35
Şekil 2.10 Düzgün dörtyüzlü ve sekizyüzlü yapıtaşı	36
Şekil 2.11 Bentonit kili fiziksel yapısı.....	37
Şekil 2.12 Sepiyolit fiziksel yapısı.....	39
Şekil 2.13 Zeolit fiziksel yapısı.....	41
Şekil 3.1 Bakır'ın standart grafiği.....	47
Şekil 3.2 Kadmiyum'un standart grafiği.....	47
Şekil 3.3 Krom'un standart grafiği.....	48
Şekil 3.4 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit- <i>Lentinus</i>).....	49
Şekil 3.5 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	50
Şekil 3.6 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	50
Şekil 3.7 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit- <i>Lentinus</i>).....	51
Şekil 3.8 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	52
Şekil 3.9 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresinin değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	53
Şekil 3.10 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonunun değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit- <i>Lentinus</i>).....	54
Şekil 3.11 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonu değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	55

Şekil 3.12 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonu değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	55
Şekil 3.13 Çalışılan metal türlerinin pH etkisi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit- <i>Lentinus</i>).....	56
Şekil 3.14 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	57
Şekil 3.15 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit- <i>Plurotus Eryngii</i>).....	58



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Endüstrilerden atılmış olan metal çeşitleri.....	7
Tablo 2.2 Ağır metaller ve canlı sağlığı üzerine etkileri.....	9
Tablo 2.3 Farklı ara yüzeylerde olan adsorpsiyon çeşitleri	23
Tablo 2.4 İki adsorpsiyon çeşidi arasında görülen farklılıklar	26
Tablo 2.5 Kil Çeşitleri.....	37
Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	42
Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	42
Tablo 3.3 Doğal Bentonitin Analizi.....	44
Tablo 3.4 Sepiyolit Bileşen Analizi.....	45
Tablo 3.5 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	49
Tablo 3.6 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	49
Tablo 3.7 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	50
Tablo 3.8 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	51
Tablo 3.9 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	52
Tablo 3.10 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi	52
Tablo 3.11 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi	54
Tablo 3.12 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi.....	54
Tablo 3.13 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi.....	55
Tablo 3.14 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi.....	56
Tablo 3.15 Çalışılan metallerin <i>Lentinus</i> ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi.....	57
Tablo 3.16 Çalışılan metallerin <i>Pleurotus eryngii</i> ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi.....	57

Biomass Destekli Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi

Elif BARANAK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Endüstriyel atıkların su deşarjı ile ağır metaller tarafından suyun kirlenmesi dünya çapında çok ciddi bir çevre sorunudur. Etkin bir şekilde atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması günümüzde çok önemli bir konu haline gelmiştir.

Su kirliliğinin kontrolünde en önemli konulardan biri, çok çok düşük konsantrasyonlarda bile canlı organizma üzerinde ciddi toksik etkiye sahip olan ağır metallerin atıksulardan giderilmesidir. Toksik etkiye sahip ağır metalleri çevreden giderebilmek için yeni ve alternatif teknolojilerin getirilmesine ihtiyaç vardır. Mikroorganizmaların biyosorban olarak kullanılması diğer yöntemlere kıyasla yüksek geri kazanım, ekonomik avantajlar, basitlik ve çevresel koruma açısından daha iyi alternatif bir yöntemdir.

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılmasında doğal bentonit, sepiyolit ve sentetik zeolit gibi kil mineralleri adsorban olarak kullanılmış ve metal iyonlarının tayini alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Bütün adsorpsiyon ve geri kazanım deneylerinde kesikli ve kolon yöntemleri uygulanmıştır. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon üzerine adsorban miktarı (0,05 g ile 0,4 g), pH aralığı (1-8), karıştırma süresi (5-60 dk.) ve konsantrasyonun (5 ile 100 mg/L) etkileri incelenmiştir.

Sonuç olarak metallerin kantitatif adsorpsiyonu için optimum konsantrasyon değeri 20 mg/L, karıştırma süresi 30 dk. ve adsorban miktarı 0,2 g olarak belirlenmiştir.

Deneyisel yöntemin diğer avantajları ise basit oluşu, zaman tasarrufu sağlaması, çok daha hassas cihaz kullanımına gerek duyulmaması ve maliyet düşüklüğü olarak sıralanabilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, zenginleştirme, biomass, bentonit, AAS



Investigation of Heavy Metal Removal by Biomass Assisted Solid Phase Extraction

Elif BARANAK

Department of Chemistry

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Sevgi KOCAOBA

Pollution of water by heavy metals through industrial wastewater discharge is a worldwide environmental problem. Effective removal of heavy metal ions from wastewater has become an important issue today.

One of the most important issues in controlling water pollution is the removal of heavy metals from wastewater, which have serious toxic effects on living organisms even at very low concentrations. There is a need to introduce new and alternative technologies to remove toxic heavy metals from the environment. Using microorganisms as biosorbents is a better alternative method in terms of high recovery, economic advantages, simplicity and environmental protection compared to other methods.

In this study, clay minerals such as natural bentonite, sepiolite and synthetic zeolite were used as adsorbents in the removal of Cu(II), Cd(II), Cr(III) ions from aqueous solutions, and the determination of metal ions was carried out with a flame atomic absorption spectrophotometer device.

Batch and column methods were applied in all adsorption and recovery experiments. Upon adsorption by batch method, adsorbent amount (0.05 g to 0.4 g), pH range (1-8), mixing time (5-60 min.) and the effects of concentration range (5 to 100 mg/L) were examined.

As a result, the optimum concentration value for the quantitative adsorption of metals is 20 mg/L and the mixing time is 30 min. and the amount of adsorbent was determined as 0.2 g.

Other advantages of the experimental method can be listed as simplicity, time saving, no need to use more sensitive devices, and low cost.

Key Words: Adsorption, enrichment, biomass, bentonite, AAS



1.1 Literatür Özeti

Gündelik hayatımıza çok büyük bir kolaylık ve rahatlık getiren teknoloji bununla birlikte insan sağlığını da tehdit etmektedir. Bilimsel ve teknolojik bölümlerdeki çok süratli gelişmelerle doğrusal bir biçimde çevre kirliliği de artış göstermiştir. Dünya nüfusun hızla artması ve de teknolojik büyümeler ve gelişmeler doğal kaynakların çok fazla tüketimini de beraberinde getirmektedir.

Su, canlı organizmaların hayatlarını sürdürebilmelerinde gereklidir. Ağır metaller çevrenin kirlenmesine sebebiyet verirler. Doğal yollarla veya yapay yollar dolayısıyla saf sular ile beraber, canlı organizma için tehlike oluşturmaktadır. Ağır metaller, endüstriyel atıklardaki yeri alarak doğal dengeyi tehdit eder. Bundan dolayı, göl suyu ve deniz suyu gibi çevresel su örneklerinde genelde eser miktarlarda (mg/L veya µg/L) var olan bu metal iyonlarının tayini oldukça önemli görülmektedir [1]. Tüm iyonların gerek verimli gerekse organizmada belli bir değişimin üst düzeyinde zehirli ve kanserojen etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Enstrümantal analizlerdeki cihazlarda birçok teknolojik gelişmeler olmasıyla beraber çok az değişimlerde ve de ortamdaki bileşenlerin yıkıcı etkilerinden dolayı eser elementlerin doğrudan bire bir analizleri problemlidir [2]. Bu iyonların tayininde ayırma işlemleri ve zenginleştirme işlemleri yapılmaktadır. İşlemler arasında ekstaksiyon çeşitleri (sıvı-sıvı veya katı faz ekstaksiyonu vb.) iyon değiştirme yöntemleri ve çöktürme işlemleri gibi birçok örnek çalışma deneylerde kullanılmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan uygulananları katı faz ekstaksiyonu ve birlikte çöktürme çalışmalarıdır.

Katı faz ile uygulanan ekstaksiyon çeşidinin birçok avantajı bulunmaktadır. Organik çözücülerin çok düşük miktarlarda kullanılması, yöntemin hızlı ve kolay biçimde uygulanabilmesi, küçük olmayan hacimdeki çözeltilerle çalışma imkanının bulunması, kullanılan fazın çok düşük miktarlarda ve de çokça defa uygulanabiliyor olması bunlara örnek olarak verilebilir [3]. Belirgin olarak, eser elementlerin metal iyonlarının tayininde ve çalışmalarında cihaz olarak Atomik absorpsiyon

spektroskopisi kullanımı yaygındır. Böyle çalışmalarda tayin edilecek elementlerin, belirli derişimlerde çözeltileri hazırlanır. Kalibrasyon doğrusu oluşturularak analiz yapılabilirler [4].

1.2 Bazı Literatür Çalışmaları

Ghaemi ve arkadaşları (2013), dolomit kilini denemelerinde çözeltilerinden Gümüş, Bakır ve Kobalt metallerinin giderilmesi çalışmalarında kullanmışlardır. Yapılan deneyleri etkileyen pH, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi bazı optimum koşullar incelenmiş ve belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara istinaden pH 5,5'ta çok iyi bir adsorplanma gözlenmiştir. Bunun için bu pH değeri uygun koşul olarak kayıtlara geçmiştir [5].

Sheikhhosseini ve arkadaşları (2013), sepiyolit ve paligorskit killeriyle birlikte Nikel, Kadmiyum, Bakır ve Çinko ağır metal iyonlarının adsorpsiyon deneylerini batch sistemi kullanarak yapmışlardır. Sonuç olarak, adsorplanma etkinliği Bakır > Çinko > Kadmiyum > Nikel olarak sıralanmaktadır. Sepiyolit ile adsorpsiyon çalışmalarında ise Bakır haricinde öteki metallerin derişimine bağlı olarak adsorpsiyon eğilimlerinde bir azalma oluşmuştur [6].

Zeng ve arkadaşları (2010), araştırmalarında zeoliti, heksadesilpiridinyum bromür ile modifiye etmiştir ve Krom için düşük kapasiteli olmayan adsorban olarak konumuna getirmişlerdir. Krom adsorpsiyonunun asidik ortamda daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. pH arttıkça adsorpsiyonun veriminin düştüğü görülmüştür [7].

Eren ve arkadaşları (2010), çalışmasında Sepiolitin Fe_2O_3 ile modifikasyonundan sonra Bakır metalinin adsorpsiyonu gözlemlemiştir. Sepiyolit saf ve modifiye haldeki farklılıkları, IR ve XRF ve de XRD kullanılarak incelenmiştir [8].

Lazarevic ve arkadaşları (2010), Nikeli uzaklaştırmak için sepiyolit kilinin Fe_2O_3 ile modifikasyonu ile çok daha adsorpsiyon kapasitesi yüksek bir adsorban elde etmişlerdir. Sepiyolit kili bu çalışmalarda, FTIR, X-ışını kırınım yöntemi ve de adsorbanın 0 yük noktası (pHpzc) ile incelenmiştir. Modifikasyondan sonra sepiyolit kilinin adsorpsiyon verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir [9].

Zhao ve arkadaşları (2009), Bakır ağır metal iyonlarını gidermek amacıyla bentonit kilini poliakrilamid (PAAm) jel ile modifiye etmiştir ve bu yeni adsorbanı

alışmalarında kullanmışlardır. Deneysel analizlerinde yine optimum koşulları belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak Bakır metalinin PAAM jeli ile bentonit kilinin modifikasyonunun sıcaklık ve de pH etkisi ile değiştiği gözlemlenmiştir. Bakır metalinin adsorpsiyon verimi sıcaklık etkeni ile artmış fakat iyon şiddeti etkisiyle azalma göstermiştir [10].

Motsi ve arkadaşları (2009), zeolit kili ve belli derişimlerde Demir, Mangan, Bakır ve çinko metalleri ile çalışmalar yapmışlardır. Asit drenajı yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmaların ilk kırk dakikasında genel olarak çabuk bir artış gözlenmiş ve % 80 gibi bir oranla metal giderimi gerçekleşmiştir. Sonrasında yapılan 3 deneysel çalışmada ise, pH'ın etkisi incelenmiş, adsorpsiyon veriminin pH ile arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda metal seçiciliği Demir > inko > Bakır > Mangan diye sıralanmıştır [11].

Pehlivan ve arkadaşları (2009), dolomitin Bakır ve Kurşun ağır metallerinin giderilmesinde alumina gibi katı adsorbanlar kullanarak yüksek oranda verim elde ettiğini gözlemlemişlerdir. Bu ağır metallerin deneylerde adsorpsiyon verimliliğini ölçmek amacıyla pH etkisi, metallerin derişimi vb. parametreleri araştırmışlardır. Deneysel çalışmaların soucunda en verimli adsorpsiyonun, pH 5 koşullarında, 1 saat karıştırılmasıyla ve 20 mililitre numune kullanıldığında oluştuğu gözlemlenmiştir [12].

Eren ve arkadaşları (2009), Kurşun giderimi amacıyla MnO modifikasyonuyla bentonit kilini denemelerde kullanmışlardır. Adsorpsiyonun verimini etkileyen Kurşun metal derişimi, pH, sıcaklığın etkisi gibi parametreler deneysel çalışmalarla incelenmiştir. Bentonit kilinde gözlemlenen farklılıklarda IR ve XRD ile incelenmiştir. Sonuç olarak, verimli adsorpsiyonun gerçekleşmesi MnO modifiye edilmiş bentonit kiliyle yapılan çalışmalarda, verimin daha az olduğu durumlar ise asit ile aktive edilmiş bentonit kiliyle olan çalışmalarda olduğu sonucuna varılmıştır [13].

Ghaedi ve arkadaşları (2008), Bakır, inko, Kurşun, Demir metallerinin analizini gerçekleştirmişlerdir. Sayılan metal iyonlarının tayini alevli atomik adsorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Metotta pH, adsorban miktarı, çözücü seçimi ve derişimi vb. parametreler incelenmiştir [14].

Castaldi ve arkadaşları (2008), zeolit kilinin Kurşun, Kadmiyum ve Çinko metallerinin uzaklaştırılması üzerine etkisini incelemişlerdir. Analiz çalışmalarının sonucunda ise zeolit kilinin adsorpsiyon verimi Çinko > Kurşun > Kadmiyum sıralamasıyla verilmiştir [15].

Duran ve arkadaşları (2007), Mangan, Kobalt, Nikel, Bakır, Kurşun ve Kadmiyum metalleri ve Na-DDTC bileşiğini kullanarak denemeler yapmışlardır. Alevli AAS cihazıyla analizleri gerçekleştirmişlerdir. pH, adsorbanın miktarı, uygun elüent seçimi gibi parametreleri incelemişlerdir. En uygun elüent olarak 1 M Nitrik asit/aseton çözeltisi uygun görülmüştür ve tayinlerde kullanılmıştır [16].

Demirbaş ve arkadaşları (2007), sepiyolit kilinin 3-aminopropiltrietoksisilan (3-APT) içerisinde bulunan gruplarla modifikasyonunu yapmışlardır. Modifiye edilmiş sepiyolit kilinin pH, başlangıç derişimi gibi parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Sepiyolit Demir, Mangan, Bakır, Kobalt, Bakır vb. diğer metal iyonlarının giderimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir [17].

Bentouami ve arkadaşları (2006), deneysel çalışmalarında bentonit kilini 8-hidroksikinolin modifikasyonu ile, Cd iyonu giderimini sağlamaya çalışmışlardır. Bentonit kilinin türlerinin verimliliği de karşılaştırılması için denemeler yapılmıştır. Çalışma, Sodyum bentonit ve modifiye edilmiş bentonit ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarında, Sodyum bentonitin adsorpsiyon verimliliğinde 2 kat daha az performans gösterdiği gözlemlenmiştir, yani modifiye edilmiş bentonite deneysel açıdan kullanıma daha uygun bulunmuştur [18].

Chwastowska ve arkadaşları (2005), Cr(VI) metal iyonunun türlendirilmesinde kolay bir AAS metodu bulmuşlardır. Krom(VI) metali ve amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) birleşerek Krom(III)'ten ayrılır. Belli koşullarda oluşan bu komplekslerin adsorpsiyonu kolon yöntemiyle gerçekleştirilir [19].

Liang ve arkadaşları (2004), Kadmiyum, Mangan ve Bakır metalleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Karbon nanotüp adsorban olarak kullanılarak ağır metal iyonlarının zenginleştirilme denemeleri yapılmıştır. ICP-AES kullanılarak sonuçlar gözlemlenmiştir [20].

Walker ve arkadaşları (2004), Bakır ağır metalinin dolomit kili ile gideriminin sağlanmasını amaçlayan çalışmalar yapmışlardır. Sonuç olarak, kömürleşmiş olan dolomit kiliyle olan deneylerde pH artışı gözlemlenmiştir. 6 saat süreyle ısıya

maruz kalmış dolomit kili ile olan denemelerde ise pH artması gerçekleşmemiştir fakat Bakır iyonlarının uzaklaşmasında etkin olduğu gözlenmiştir [21].

Naseem ve arkadaşları (2001), Bentoniti kullanarak Kurşun (II) iyonlarının giderilmesini incelemiştir. Derişim, sıcaklık, adsorban miktarı, pH gibi parametreler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir [22].

Bağ ve arkadaşları (1998), denemelerinde *Saccharomyces cerevisiae* modifiye edilmiş sepiyolit içeren kolonlarda Nikel ve Demir metallerini AAS cihazı ile analiz etmişlerdir. İki metal içinde pH, uygun elüent seçimi, akış hızı gibi parametreler incelenmiştir. Optimum koşullar bunlara göre belirlenmiştir [23].

1.3 Tezin Amacı

İnsanların sağlığını kötü etkileyen çevre olaylarının çok fazla bölümünü ağır metal kirlilikleri oluşturur. Bunlar toksiktirler ve de canlı organizmayı kanser edebilme özelliklerine sahiptirler. Aslında ağır metaller su numunelerinde eser miktardadırlar. Bunların günümüzde kullanılan analitik cihazlarla analizde gerek minimum derişimlerde olmasından gerekse girişim etkilerinden ötürü dar bir duyarlılığa sahiptirler. Bundan dolayı, sulara bulunan az miktarlardaki bu ağır metallerin tayininden bir adım öncesinde ayırma, zenginleştirme yöntemleri kullanılmalıdır.

Bu çalışmada ise atık sulara da çokça gözlemlenen metallerin arasında bulunan Kadmiyum, Bakır ve Krom tayinleri ve sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmaları yapılacaktır. Konsantrasyon, sıcaklık, pH, adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyon verimindeki etkileri gözlemlenecektir. Adsorban olarak bentonit, sepiyolit killeri ve de sentetik zeolit kullanılmıştır.

1.4 Hipotez

Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemlerden en önemlilerinden biri olan adsorpsiyonda çalışılan adsorbanların çok pahalı olması daha ucuz adsorbanların araştırılmasına sebebiyet vermiştir. Bundan dolayı daha ucuz olarak bulunan doğal killerin kullanılması yaygın hale gelmiştir. Ağır metallerin killer ile adsorplanabileceği optimum seviyeler gözlemlenmiştir. Böylelikle kullanılan killerin ağır metalleri adsorplama seviyelerinin farklı olduğu belirlenmiştir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller

Ağır metal, metal olarak özellik barındıran elementlerden oluşur. Net olarak ve tamamen tanımlanması yapılmamış olan gruptaki elementlerdir. Bu grupta geçiş metalleri, bazı yarı metaller, iç geçiş metalleri olan lantanitler olarak adlandırılan toprak metalleri ve 7. Periyotta bulunan iç geçiş metalleri olan aktinit olarak isimlendirilen metaller de bulunur.

Ağır metalleri terimi açıklama olarak; 5 gr/cm³'ten yüksek bir yoğunluk ile çoğunlukla 20'den büyük atom numarasına sahip metallerin ifadesinde kullanılır. Bu grup; civa, kurşun, krom, kobalt, kadmiyum, çinko, bakır ve demir gibi 60'tan çok daha fazla metal içerir. Bahsedilen ağır metaller, dünya üzerinde karbonat, oksit, sülfat ve silikatları şeklinde bulunurlar [24].

Ağır metalleri öteki zararlı elementlerden ayıran en büyük özelliği; ağır metallerin insanlar tarafından oluşturulamıyor ve yok edilemiyor olmasıdır. Bu sebeple ağır metaller, toprakta, sedimentlerde, deniz suyu ve temiz su kaynaklarında birikmeye eğilimlidir. Bu grup metallerin toksisite derecesi, metalin konsantrasyonu, türü, bulunuş formu, etki süresi, bulunduğu yer gibi çeşitli nedenlere bağlı olarak değişmektedir [25,26].

Ağır metal grubu elementler, biyolojik moleküllerle kompleksler ortaya çıkarır, solunumda yer alan enzimlerin etkili noktalarına kovalent bağ kurarak ayrıca onları işlevsiz olarak bırakarak canlı organizmalara zehirli etkilerini gösterirler [27].

Toksik etki göstermiş olan metaller, suda çok küçük konsantrasyonlarda bulunmalarında bile, organizmaya hasar verecek hastalıklara veya ölümlere yol açarlar. Eser miktarları dahi zehirli olabilen bu grup elementleri arasında Ag, Cu, Cr, Pb, Cd ve Zn elementleri sayılabilir.

2.1.1 Ağır Metallerin Çevreye Etkileri

Çok eski yıllarda metallerin cevherler işlendiğinden itibaren metaller insanların faaliyetleri sonucunda doğal döngüler dışında pedosfere, hidrosfere ve atmosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllardır ağır metallerin sağlığa ve çevreye olan etkileri bilinmeden önce su borularında, silah, takı yapımı gibi çok farklı amaçlar doğrultusunda kullanılmışlardır [26,28].

Ağır metallerin doğal su kaynaklarına ulaşmasında, asit yağmurlarının veya endüstriyel atıkların toprağa ulaşması ve sonrasında da içeriğinde olan ağır metalleri çözdürmesi ve de çözünmüş olan bu metallerin göl, ırmak ve yeraltı sularına ulaşması sayesinde gerçekleşir. Bu yol ile taşınan ağır metaller çok fazla seviyede seyrelme özelliği gösterirler ve sülfür, sülfat gibi formlarda çökme eğilimi gösterirler [29,30].

Dönüşme olayları sırasında metal iyonlarında kaybolma gözlenmez. Bu dönüşme olaylarında kısmen suda çözünebilen yararlı olmayan bileşiklere dönüşebilirler. Böylelikle oluşan kirlilikler rüzgar, su gibi yollarla bulunduğu konumdan diğer konumlara gidebilirler. Bu sebeplerle, ağır metal birikmesi olayı günümüz dünyasında önemli problemlerdendir.

Ağır metal iyonlarının yayılmasına sebebiyet veren geçerli faaliyetler; demir çelik sanayi, çimento üretimi, cam üretimi, çöpler ve atık çamurun yakılma yerleridir.

Tablo 2.1 Endüstrilerden atılmış olan metal çeşitleri

Endüstri	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
Demir-Çelik	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Gübre	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+
Kağıt	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-
Klor	+	+	+	-	+	+	-	+	+	+
Petrokimya	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+

2.1.2. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Ağır metallerin canlılarda oluşturduğu etkiler, tutunduğu organizmanın yapısına, metalin derişimi ve metalin yapısına yani kimyasal yapısı, çözünürlüğü, redoks ve kompleks oluşturabilmesi, vücuda alınabilme yolları, çevredeki bulunma derecelerine bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Ağır metallerin insanlar üzerinde olumlu olmayan etkileri vardır. Zihinsel ve hormonal döngülerin düzgün işleyişini engellerler. Bunun üzerine dolaşım sistemini, bağırsak sistemini, böbrekleri, mide, hormonal sistem, karaciğer, enzimler, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemlerinin de (Tablo 2.2) düzgün çalışmasını olumsuz yönde etkilerler.

Ayrıca alerjik olaylara, genlerin mutasyonuna, zararlı hücrelerin yanında faydalı olanların da ölmesine ya da doku hasarına uğramasına sebebiyet verirler [28].

Ağır metaller çoğunlukla proteinlerle güçlü yapıda bağ oluşturma eğilimi gösterirler ve çok fazla olayda enzim ve metal komplekslerini gerçekleştirirler. Civa, kurşun gibi bazı metaller canlılar için gerekli olan eser elementlerle yarış haline girerek bunların yerini tutarlar.

Bakır, çinko vb. eser elementlerin de yüksek derişimleri bazı proteinlerin işleyişini durdurmaktadır. Örnek verecek olursak, civa ve kurşun sinir sisteminde birtakım enzimlerle güçlü bir şekilde birleşerek sistemsel değişimler gerçekleştirirler. Fakat civa özellikle proteinler ile birleşerek DNA yapısının işlevlerini bozarak etkisiz duruma sokmaktadır.

Baryum metali, suda 1 mg/L seviyesini aşarsa canlı organizmalarda böbrek veya dolaşım sistemi rahatsızlıklarına sebebiyet verir. Bakırın ise düşük miktarlarda insan sağlığına zararlı etkisi bulunmamaktadır. Eser düzeyde gerekli elementlerden birisidir. Ama çokça birikimi karaciğerde hasara yol açar.

Krom metali de kalıcı olarak vücutta birikim yapar, çok çok düşük derişimlerde de balıklar ve sularda yaşayan diğer canlılar için toksik özellik göstermektedir. İnsan organizmasında akciğerlerde birikim yaparak kanser oluşumuna yol açar. Kurşun ise biyolojik sistemlerde bulunursa böbrek ve beyin bozukluklarına sebep olur [29].

Tablo 2.2 Ağır metaller ve canlı sağlığı üzerine etkileri

AĞIR METAL	SİSTEM/ ORGAN	AĞIR METAL ETKİSİ
Hg, Pb	Merkezi Sinir Sistemi	-Beyinde tahribat -Beyinsel fonksiyonlarda azalış
Hg, As	Üreme Sistemi	Üreme organlarının hasar alması
Pb, Cd, As	Dolaşım Sistemi	-Kan üretimi azalması -Kansızlık
Cd	Böbrek	Glomerular hasarı
Cd, Se, Zn, Cu	Solunum Sistemi	-Solunum rahatsızlıkları -Zehirlenme -Akciğer rahatsızlıkları

2.1.3 Çalışılan Metaller ve Özellikleri

2.1.3.1 Bakır

Atom No : 29

Ağırlık : 63,55 gram/ mol

Yoğunluk : 9 gram/ mililitre

Erime Noktası : 1085 °C

Kaynama Noktası : 2928 °C

Hacim : 7,12 mililitre/ mol

Özgül Isısı : 0,39 J /gK

Bakır metalinin, endüstriyel olarak kıymetli olmasının ve çok çeşitli sektörlerde kullanılmasının başlıca sebebi fark yaratan özelliklere sahip olmasındandır. Yüksek

ısısı ve elektriği iletebilme özelliklerinde dolayı santrallerin ve elektrik devrelerinin üretiminde kullanılır. Çekilebilme ve dövülebilme özelliğinin olmasından ötürü de sanat eserlerinin ve süs eşyalarının yapımında kullanılır. Korozyona veya aşınmaya direnç göstermesi tarzındaki özellikler bulundurmasıyla da borularda, vanalarda ve basınç sistemlerinde gitgide daha sık kullanım alanı bulmaktadır.

Bakır metali bronz, pirinç ve diğer alaşımlarda, oto radyotörlerde, bazı kaplamalarda, bazı tuzların oluşumunda sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Bazı sanat faaliyetlerinin yapılmasında da çokça karşılaşılmaktadır. Bakır metalinin canlı organizmalar üzerindeki etkisi kimyasal olarak yapısına ve organizmanın büyüklüğüne göre değişkenlik göstermektedir. Çok küçük ve basit canlılarda toksik özellik gösterirken büyük canlılarda organizmanın temel yapı bileşeni olarak görev yaparlar. Bu sebepten ötürü Bakır'ın bileşikleri böcek zehri olan tarım zararlılarına karşı da kullanılmaktadır. Örnek olarak % 1-20 Bakır Sülfat bulunduran karışım bağcılık sektöründe, fungusid çeşidi gibi yaygın biçimde karşımıza çıkmaktadır. Ancak Bakır metalini yutmanın zehirli bir durumu bulunmamaktadır. Bakır'ın çözünebilen tuzları zehirlenmeye sebebiyet verir. 10 gram CuSO_4 veya 15 gram Bakır hidro karbonat maddesinin insanı öldüren bir etkisi bulunmaktadır. CuSO_4 maddesinin ağızdan alınımıyla ağır hasarlar gözlenmektedir hatta bazen ölümle sonuçlanabilir. Oral zehirlenmelerde bakırın zehirli etkisi sebebiyle çok kısa zamanda bazen mavi bazen yeşil renkli istifra ve bağırsakta oluşan hastalıkların organizma ısısında gitgide azalma gözlemlenir. Hastanelerde kapıların kolları ve insan eli temas eden yerlerde bakırın alaşımlarından üretilen malzemeler kullanılmaktadır. Ayrıca kullanılan malzemelerin antiseptik olmasından yararlanır ve mikropların yayılması engellenir [30,31].

Bakırın vücut içerisinde çokça derecede birikimi mide ve bağırsak ağrılarına, karaciğer hastalıklarına ve anemiye sebebiyet verir. Aşırı miktardaki bakır birikimi, gözlerde bozukluğa, deride tahrişlere, iltihaplanmalara ve kaşıntıya sebep olur. Ayrıca, yapılan araştırmalarda bakır bulunduran spreyleri daha fazla soluyan bireylerin akciğer kanserine yakalanma olasılığı daha fazladır [32,33].

2.1.3.2 Kadmiyum

Atom No : 48

Ağırlık : 112,4 gram/ mol

Yoğunluk : 8,65 gram/ mililitre

Erime Noktası : 322 °C

Kaynama Noktası : 768 °C

Hacim : 12 mililitre/ mol

Özgöl Isısı : 0,24 J / gK

Cd elementini oluşturan başlıca mineral bulunmamaktadır. Çinko cevherinde özel olarak bulunmaktadırlar. Kadmiyum, çinkonun üretilmesine birliktelik sağlayan metal diye tanımlanmaktadır. Cd elementi, çinkonun oluşmasına dek yiyeceklere, sulara yani doğal proseslere karışmamıştır [35].

Endüstride elektrolitik kaplamalarda çok sık karşımıza çıkar. Al elementinin lehim işlemlerinde, kolayca eriyen alaşımlarda, oyma prosedürlerinde, kadmiyumun buhar lambalarında, fotoelektrik hücrelerde, boyada, mürekkeplerde ve plastiklerde, ultraviyole güneş ışınları fotometresinde ayrıca Nikel-Kadmiyum pillerinde çokça kullanılır. Dişçilik sektöründe de toz halinde bulunan amalgam olarak kullanılmaktadır [34].

Toplam kadmiyum kullanımının % 90'ı; elektrokaplama, akümülatör veya batarya üretimi, plastik stabilizatörler, boyar maddeler ve maden endüstrisi oluşturur. Geri kalanı ise TV tüpleri üretiminde, nükleer reaktörlerin çubuklarının yapımında ve plastik sertleştirici üretiminde sıkça kullanılırlar.

İnsan yaşamındaki önemli Cd kaynakları; sigaranın dumanı, paketli gıdalar, endüstriyel üretimde oluşmuş olan baca gazlarıdır. Ayrıca kahvede ve çayda da bulunmaktadır. Endüstride, kadmiyum zehirlenmesi kaynak üretimi sırasında kullanılan alaşımlar, elektro kimyasal kaplamalar, kadmiyumlu boyalar ve kadmiyum içeren piller sebebiyledir [33].

Kadmiyum, çok önemli miktarlarda Ag kaynaklarında, spreyli boyamalarda bulunmaktadır. Cd ve bileşiklerinin oral yoldan vücuda girmesi sonucunda tükürükte artış, iç hastalıkları, karın acıması, tıkanma, böbrek sistemi ile ilgili

rahatsızlıklar, ince ve kalın bağırsak hastalıkları gözlemlenir. Tozunun nefes yoluyla vücuda alınması öksürüğe, boğazda kuruluğa, nefes darlığına, baş dönmesine, kusmaya, alt solunum yolu enfeksiyonlarına, bazen de idrar yapamama gibi rahatsızlıklara yol açar. Kadmiyumun etkisiyle, böbreküstü bezlerde rahatsızlık, kansızlık, yumurtalıklardaki dokunun bozulması gibi etkiler gözlemlenmiştir.

2.1.3.3 Krom

Atom No : 24

Ağırlık : 52 gram/ mol

Yoğunluk : 7.2 gram/ cm³

Erime Nokta : 1,91 °C

Kaynama Nokta : 2.7 °C

Hacim : $7,24 \cdot 10^{-6}$ m³/ mol

Özgöl Isı : 0,12 J / gK

Dünya üzerinde çok bulunan elementler sıralamasında 6'da yer alan Kromun periyodik tabloda yeri 24'tür ve molekül ağırlığı 51,996 gram/mol olarak hesaplanmıştır. Doğada genelde koyu kırmızı, yeşil veya sarı renkli oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunurlar.

Kromun bir sürü farklı endüstride kullanımı bulunmaktadır. Bunlar; kimya ve refraktör madde endüstrisi, metalürji, olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir. Kromun alaşımları dirençli ve aşınmaya karşı dayanıklı olduğu için gemi veya uçak gibi araçların sistemlerinde kullanılabilir. Ayrıca kimya endüstrisinde özellikle boya üretiminde sıklıkla kullanımı vardır [27].

Kromun bileşiklerinin tamamı çok fazla miktarda vücuda girdiğinde zehirli özellik gösterirler fakat Krom (VI), Krom (III)'e nazaran çok daha toksiktir. Havadan soluyarak, içme suyuyla veya yiyeceklerle canlı organizmaya girebilirler. Uzun sürede çok yüksek maruziyetlerde burun yaralarına ve kanamasına, akciğer hastalıklarına sebebiyet verir [36].

Sindirim yoluyla yüksek orandaki krom alımı, mide problemlerine, karaciğer problemlerine ve bunlarla birlikte ölüme bile neden olabilmektedir. Cilde

temasında alerjik reaksiyonlar oluşturabilir. Bunlarla birlikte vücutta bulunan bazı Krom (VI) bileşikler kanserojen olarak sınıflandırılmaktadırlar.

2.2 Ayırma/ Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma olayı, materyalin temas halindeki 2 fazda farklı oranlarda dağılması prensibine göredir. Tüm bu proseslerde birbirinden farklı veya aynı 2 adet faz olmalıdır [37].

Temel olarak iyonların çalışmalarında üç farklı yöntem bulunmaktadır. Zenginleştirme işlemlerinde, analitin küçük hacimde olması ve basit ortamda bulunmasından kaynaklı deneylere engel teşkil eden nedenler giderilmiş olur [38]. Zenginleştirme işlemleri analiz basamaklarında kolaylık sağlamaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki gibi açıklanabilir.

- Elementin konsantrasyonu fazlaştırılarak, işlemin analiz verimi arttırılır.
- Elementlerin doğru yere alınmasıyla girişimler de giderilmiş olur. Bu şekilde duyarlılık fazla olur.
- Fazla miktarla analiz yapılabildiği için, numunenin heterojen olmasından kaynaklanan yanlışların önüne geçilmiş olur [38].
- Bozucu olan matriks, düzgün olan ile değişim yaptığı için girişim azalma gösterir. Burada 2 önemli adım vardır. İlki, metalin olduğu yerden alınma değeri hesaplanarak bulunur. Bu değer geri kazanım verimi olarak adlandırılır ve R ile gösterilir.

$$\% R = (Q / Q_0) \cdot 100 \quad (1)$$

Yukarıdaki formülde; Q_0 , numunedeki iyonun değerini ifade eder, Q harfiyle gösterilen ise, zenginleştirilme aşamasından sonraki iyonun değeridir. Verimli yapılan ayırmada verim yüzde yüz bulunmalıdır. Bununla birlikte çalışmada % 95 gibi bir geri kazanım verimi yeterli kalmaktadır. Diğeri, zenginleştirme faktörüdür, formülü vardır. M matriks, T analit demektir [39].

$$FT/M = ((CT / CM) / (QT / QM)) \quad (2)$$

QT ve QM: Örnek içindeki analit ve matriks değeri

CT ve CM: İşlem sonrasında ortamda bulunan analit ve matriks miktarı

FT/M: Zenginleştirme birimi [40].

Elementlerin tayininde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır:

2.2.1 Birlikte Çöktürme

Burada yüzey alanı geniş olan organik ve inorganik çökelti oluşturarak, elementlerinin bu çöktürmelerin üzerine adsorplanma olayı gerçekleştirilebilir. Bu proseste bileşikler sadece ayrılabilir. Bununla birlikte, ana maddelerin de ayrılma olayı gözlemlenebilir. Çökelme olayı sırasında pH ayarlanarak seçicilik artırılır [39].

2.2.2 Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz olayı, metal iyonlarının ayrılmasında sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Elektrodun cinsi, yapısı, hücre, numunenin yapısal özellikleri gibi başka parametreler de ağır metal iyonlarının elektrolitik yönden birikimine yol açar. En fazla uygulama bulan teknik ise, sıyırma teknikleridir [41].

2.2.3 İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

Bu yöntemde fazla hacimli çözeltilerin minik kolonlardan geçerken, metallerin tutulması sağlanır. Tutulan maddeler, az miktarda elüentle zenginleştirilebilir. İyon değiştiriciler elektrolit çözeltileri ile temas ettirildiğinde pozitif veya negatif yüklü iyonları bünyelerine alarak, onların yerine aynı cinsten başka bir iyon veren polimer bileşikleridir [42].

2.2.4 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Bu tür ekstraksiyon, iki veya daha fazla sıvının birbirine karıştığı durumlarda kullanılır. Genellikle bir çözücü (örneğin, su veya organik bir çözücü) kullanılarak hedef bileşiği diğer fazdan ayırmak için yapılır. Örneğin, bitkisel yağların üretiminde bitki özlerinin su fazından ayrılması için sıvı-sıvı ekstraksiyon kullanılır [43].

2.2.5 Katı Faz Ekstraksiyonu

Çok önemli bir yöntem olan katı-faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır. Burada, farklı tutucu materyallerin tek kullanımlık ekstraksiyon kolonları içerisinde dolumu yapılarak basit numune hazırlama olayına dayanmaktadır. Bir çok laboratuarda kullanımı mevcuttur.

Bu metot, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle kıyaslandığında daha çabuk, düşük miktarda çözücü kullanılan ayrıca ekonomik olan güzel bir yöntemdir. Bunlarla birlikte fazla seviyede geri kazanım sonuçlarına ulaşılabilir [44,45].

Katının metalleri tutmasında fiziki ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve bileşiklerin oluşumu gerçekleşebilir. Proseste fazın ve metalin yapısı önemlidir. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına bağlıdır [46].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi örneğe ve amaca bağlı olarak üç ayrı şekilde uygulanır. Bunlar; kesikli (batch) yöntem, süzme yöntemi (membran ya da tutucu disk) ve kolon yöntemi olarak sınıflandırılabilir.

2.2.5.1 Kesikli (Batch) Yöntem

Çözelti içerisine katı adsorban konularak, belli zamanda hızlıca sorpsiyon dengesine gelmesi için çalkalama gerçekleştirilir.

Çalkalama olayı, fiziksel ya da ultrasonik yollarla olabilir. Denge kurulduktan sonra katı, çözelti içerisinden dekante edilerek veya santrifüj ile ayırım sağlanır. Faz içerisindeki ağır metaller adsorbana tutulur. Belli oranlarda çözücü ile geri alınarak analize alınır [47]. Katı fazdaki metal iyonları, geri elde edilemeden direkt analizlenebilir. Bu yöntem, dağılma katsayısı büyük metallerin zenginleştirilmesinde çokça kullanılmaktadır [48].

2.2.5.2 Süzme Yöntemi

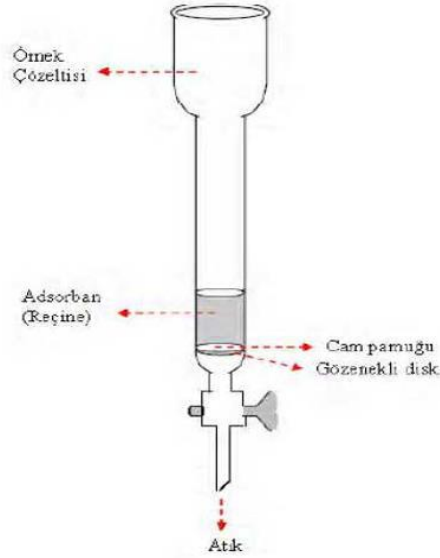
Bu yöntemde, analit çözelti ve gerekli reaktiflerin karışımı sonrası çözelti tutuculuk özelliği olan diskten süzülür. Ya da hazırlanan membran filtre üzerinden süzülür. Tutunan analitler ya bir çözücü yoluyla ya da fiziksel bir yolla alınabilmektedir [40].

Bu yöntem, yine dağılma katsayısı büyük metallerin zenginleştirilmesinde çokça kullanılmaktadır.

2.2.5.3 Kolon Yöntemi

Kolon yöntemi, kesikli yöntemle karşılaştırıldığında daha fazla kullanım bulmaktadır. Yöntem özelinde, çoğunlukla bir santimetre çapında, on santimetre boyunda küçük kolonlar kullanılmaktadır [49].

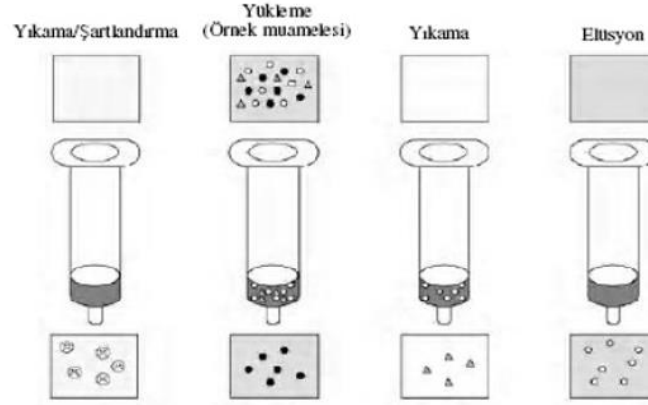
Kolonların içerisinde alıkonarak analiz edilebilecek maddenin geri kazanımı sağlanabilir. Böylelikle çok verimli zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilebilir [49]. Ağır metal iyonlarını tutan materyalin kolonun içine dolumu sonrasında numune hazırlanır.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyon kolonu

Bu teknik 4 temel adımdan oluşmaktadır:

- Şartlandırma adımı: Şartlandırıcı çözücü ile yıkanma olayı gerçekleştirilir. Böylece safsızlıktan kurtulmuş ve aynı zamanda dolguyu ıslatabilmiş oluruz. Bu adım tutucu maddenin aktif hale geldiği aşamadır [50].
- Yükleme adımı: Ağır metal iyonlarının adsorbana tutunma basamağıdır. Kantitatif bir basamaktır [51].
- Yıkama: Matriks bileşiklerinin katı fazdan ayrılmayacak çözücüler grubuyla yıkanması ve saflaştırılması olayıdır.
- Elüsyon: Verim için düzgün elüenti seçip kolondan geçirerek, iyonlar ayrılır. Bu aşamada sıklıkla asitler kullanılır [52].



Şekil 2.2 Katı faz ekstraksiyonunda işlem basamakları

2.2.5.4 Katı Faz Ekstraksiyonunun Yararları

- Bu ekstraksiyon yöntemi klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısılmasını sağlar.
- Çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir yöntemdir.
- Bu yöntemde daha az çözücü ve ayırıcı madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.
- Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
- Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- En az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.
- Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir yöntemdir. Ayrıca çevreyi kirlenme riski daha düşüktür.
- Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir [53].

2.3 Ağır Metallerin Uzaklaştırma Yöntemleri

Ağır metalleri uzaklaştırmak amacı ile birden fazla verimli ve hesaplanabilir farklı yöntemler kullanılmıştır [29]. İyon değişimi, nötralizasyon, çöktürme, yükseltgeme ile çöktürme, indirgeme ile çöktürme gibi geleneksel yöntemlerin dışında adsorpsiyon, flotasyon ve biyosorpsiyon gibi yöntemler ağır metal uzaklaştırma yöntemleri arasındadır.

Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemleri genel başlıklar altında aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

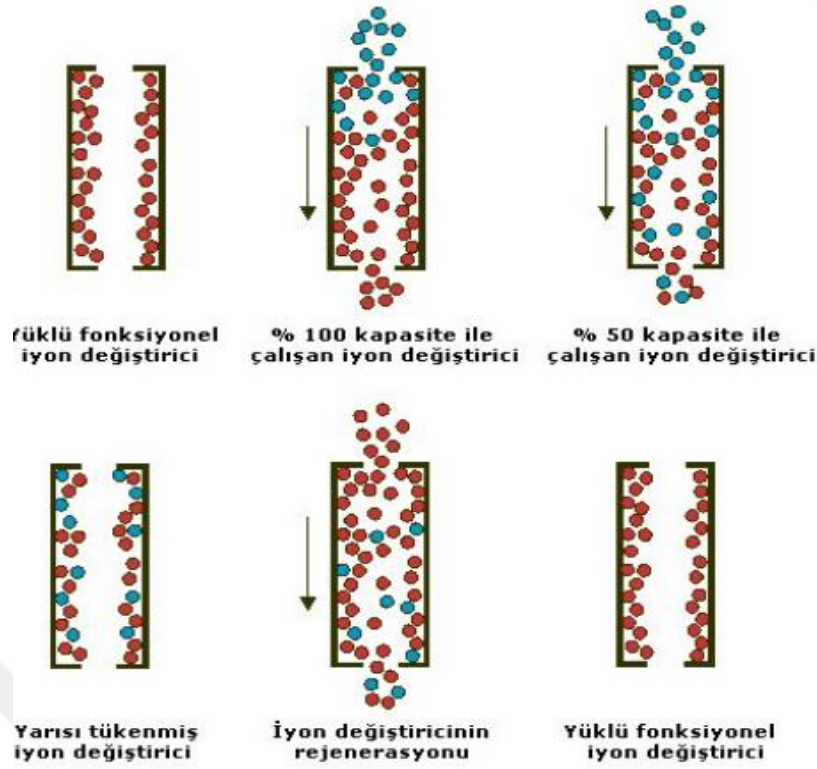
- İyon değişimi,
- Kimyevi olarak çöktürme,
- Ters osmoz,
- Çözücü ile ekstraksiyon,
- İndirgenme/yükseltgenme,
- Çöktürme veya yüzdürme,
- Adsorpsiyon

Kirlenmiş atık suların arıtması veya toprağa bırakılan atıkların giderilmesi sırasında atık içerisindeki metaller ve bunların kimyevi özellikleri büyük ölçüde önemlidir.

Uzaklaştırılma işleminde kullanılan yöntemler, tesis, cihaz ve malzemeden dolayı ve büyük ölçüde ucuz olmadıklarından ötürü verimli, hızlı ve ucuz olmadığı için sıkıntı yaratmaktadır. Bununla birlikte zararlı ürün oluşturabilecekleri için risk taşımaktadır.

2.3.1 İyon Değiştirme

Bu yöntem, katı ve sıvılar arasındaki tersinir iyon değişimi ile oluşmaktadır. Bu işlemde çözünmeyen madde olan reçinenin çözelti içerisinde ağır metalleri uzaklaştırması sonrasında kimyasal olarak herhangi bir farklılık olmadan aynı yüklü diğer iyonları serbestliğe kavuşturmasıyla gerçekleşir. Yüksek uzaklaştırma verimliliği, arıtım kapasitesi ve hızlı kinetik gibi birçok değişik avantajlarından dolayı oldukça kullanılan bir yöntemdir [31]. Farklı bir anlatımla, bu yöntemde ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvetlerle grup halinde katıda tutunurlar ve aynı yerdeki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirirler. Bu çeşit metal giderimi yapılırken iyon değiştirici reçinelerden faydalanılır.



Şekil 2.3 İyon değiştirme işlemi aşamaları

2.3.2 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme yöntemi çalışılması kolay ve de düşük maliyetli olmasından dolayı ekonomik olarak ağır metallerin uzaklaştırılmasında çokça kullanılan yöntemlerdendir.

Bu tarz çöktürme işlemlerinde, karışıma ilave edilen çöktürücü maddeleri, ağır metal iyonlarıyla tepkimeye sokarak çözünmeyen katı çökelti meydana getirirler. Bunlar da daha sonra sulu ortamdan filtrasyon ile uzaklaştırılabilirler [30,32].

Kimyasal çöktürme işlemi, metal uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılmakla beraber büyük alana ihtiyaç duyulması, çamur susuzlaştırılmaya ihtiyaç duyulması, sürecin büyük özveri ve tecrübe gerektirmesi ve son olarakta çoklu havuz konfigürasyonuna ihtiyacın oluşması gibi dezavantajları olmasından dolayı son zamanlarda kullanımı azalmıştır.

2.3.3 Flotasyon

Flotasyon, hava kabarcıklarının etkisi ile sulu ortamda istenmeyen iyonların tutulması olayıdır. Çözünmüş hava flotasyonu, iyon flotasyonu, çöktürme flotasyonu gibi çeşitli sınıflandırmalar yapılabilmektedir [33]

Genelde sülfür cevherlerin ayrıştırılmasında kullanılır. Dünya üzerinde bu yöntem özellikle Cu, Pb ve Zn cevherlerinin zenginleştirme yöntemleri arasındadır. Örnek olarak, porfirik Cu cevherlerinde (hem oksitli hem sülfürlü) flotasyon ile sülfürlü ve oksitli olarak ayırmak mümkündür.

Flotasyon işleminin yapılabilmesi için aşağıdaki şartların eş zamanlı oluşturulması gerekir;

- Cevherdeki minerallerden biri havaya karşı yüzey gerilimine sahip olmalıdır.
- Hidrofobik mineraller hava kabarcıklarıyla taşınmalıdır.
- Flotasyon yapılacak sıvısı, yüzey gerilimini aktif yapan maddeler içermelidir.

2.3.4 Biyosorpsiyon

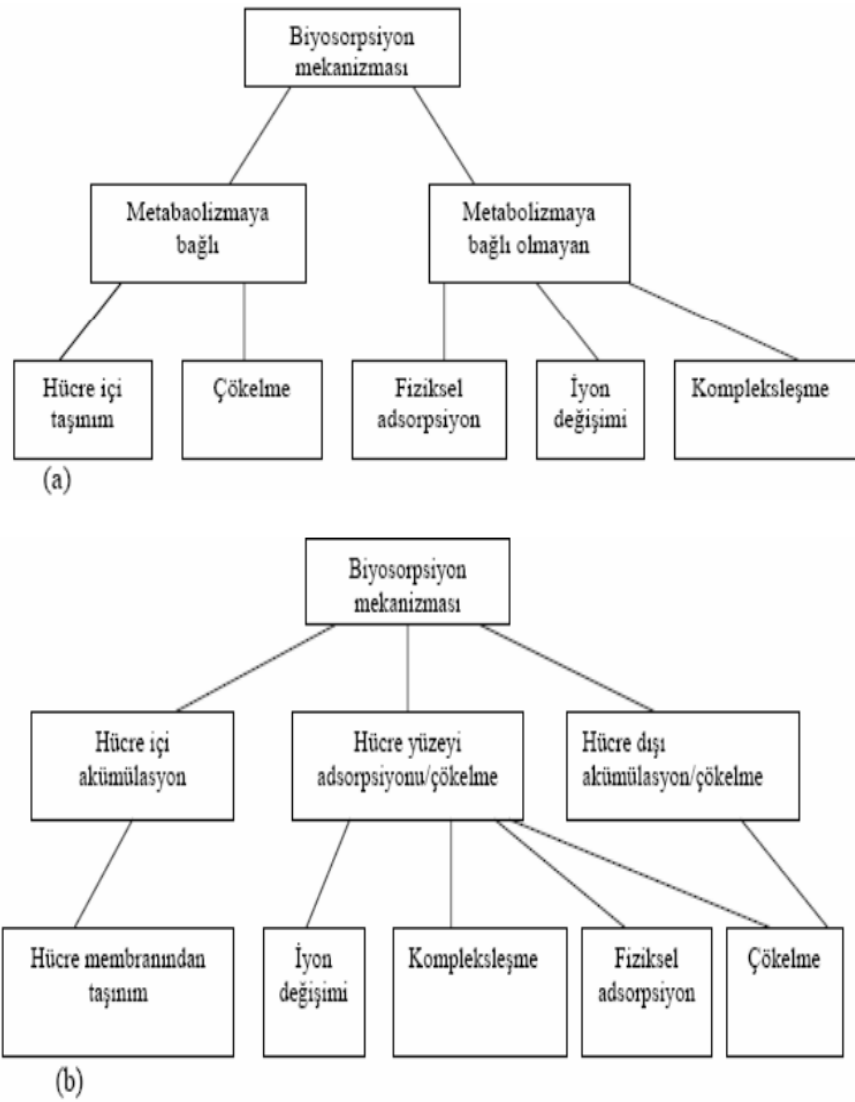
Biyosorpsiyon yönteminde, ağır metal iyonları sulu ortamlardan biyokütleler aracılığı ile uzaklaştırılıp alınırlar. Biyosorpsiyon atık sulardan metabolitik veya fizikokimyasal yollar ile biyomateryallerin ağır metalleri biriktirme özelliği şeklinde özetlenebilir. Uygun, ekonomik yapıya sahip bir yöntemdir. Biyomateryal olarak bakteriler, mantarlar, algler, mayalar, yengeç ve diğer kabuklu hayvanların kabuk kısımları gibi birçok madde biyoadsorban olarak kullanılabilmektedir [29].

Atık sulardan zehirli metallerin arıtılmasını amaçlayan yepyeni teknolojiler içinde araştırmalar dikkatleri biyosorpsiyona çekmektedir. Bu yöntem, birbirinden farklı biyolojik maddelerin metali bağlama kapasitelerinin belirlenmesinde rol oynamaktadır. Biyosorpsiyon tekniği diğer tekniklerle kıyaslandığında bazı yararlı özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Yüksek verim,
- Ucuz maliyet,
- Biyosorban rejenerasyonu,
- Geri kazanılabilirliği şeklindedir.

Süreç, katı faz ve de çözöülü madde bulunduran sulu bir fazı bulundurmaktadır. Adsorpsiyona uğrayan materyal, farklı yollarla adsorban maddenin yüzey kısmına çekilmekte sonrasında yüzeyine bağlanmaktadır.

Prosesin bazı mekanizmaları mevcuttur. Bunlar, biyokütle metabolitik olarak aktif olmayan halde iken de meydana gelebilirler. Prosesin olması için hem aktif membran taşınım mekanizmasına hem de metabolitik enerjiye ihtiyaç olmaz. Proseste fizikokimyasal olaylar daha baskın olarak bulunmaktadır.



Şekil 2.4 Biyosorpsiyon mekanizması (a) Hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış (b) Metal alımının gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış

Ağır metal uzaklaştırılmasında canlı ve cansız organizmalar kullanılabilir. Fakat cansız mikroorganizma kullanımının canlı organizma kullanımına nispeten üstünlükleri mevcuttur.

Biyomass gelişim şartları gerektirmez: Cansız biyokütle, çalışılan ortamın zehirli oluşundan etkilenmez, ve üreme gibi sorunları da olmadığı için ekstra kaynak gerektirmez.

Az etkileşim süresi: Canlı olmayan biyoküteller ağır metalleri çabucak adsorpsiyona uğratar. Bu durum birkaç saniyeden saate kadar zaman diliminde sürebilir.

Esnek operasyon şartları: Biyokütellerin canlı olmamasından ötürü, uygulanma koşulları kısıtlama gerektirmez. Başka bir söyleyişle; parametrelerin çeşitliliği mümkündür.

Metal iyonlarının geri kazanımı: Adsorpsiyon geri dönüşümlü bir proses olduğu için biyokütle üstüne adsorpsiyon yoluyla bağlanmış olan ağır metaller desorpsiyon edilebilir ve tekrar geri kazanılabilir.

Yüksek etkileşim sağlanması gerekmez: Geri kazandırılan ağır metallerin miktarı önemsizse ve kullanılan biyomass fazlaysa yıkama işlemi yapılabilir.

2.3.5 Adsorpsiyon

Bu süreç, bir materyalin ötekinin yüzeyi üzerinde ya da 2 farklı fazda ara bir yüzey diye adlandırılan bölümde derişimin yükselmesi olarak açıklanabilmektedir [29].

Adsorpsiyon, çalışmalarda genişlik sağlayan verimli ve ekonomik yöntemlerdendir. Bununla birlikte, adsorpsiyon bazı olaylarda tersinir olduğundan dolayı adsorbanlar desorpsiyon yöntemiyle tekrar elde edilebilirler [30].

Adsorpsiyon ile metal uzaklaştırılması yöntemi, verimli ayrıca önemli olmasıyla birlikte adsorban olarak görev yapan aktif karbon maddesinin ucuz olmayışı sebebiyle çok fazla kullanılamamaktaydı.

Günümüzde aktif karbon yerine daha uygun, ekonomik, etkili, elde edilmesi kolay, çokça var olan, daha doğal özelliklerde maddelerin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

2.4 Adsorpsiyona Prosesi

Adsorpsiyon yöntemi, belli bir fazda çözülmüş durumdaki iyonların öteki fazın yüzey kısmında yoğunlaşması ve tutulması yöntemidir.

Faz yüzeyinde tutunmuş bulunan materyal ‘adsorbat’, adsorplayan materyale ise ‘adsorbent’ veya ‘adsorban’ adları verilir.

Adsorpsiyon iki farklı faz arasında meydana gelmektedir. Her iki faz birbirinden ‘ara yüzey’ diye adlandırılan yüzeyler sayesinde ayrılırlar [34].

Tablo 2.3 Farklı ara yüzeylerde olan adsorpsiyon çeşitleri [35]

Ara Yüzeyi	Ara Yüzeyinde Gerçekleşenler
Katı - Gaz	Gazların adsorpsiyonu, sürtünme, süblimleşme, dayanıklılık, kataliz
Katı - Sıvı	Çözülmüşlerin adsorpsiyonu, elektrolit işlemleri
Katı - Katı	Adezyon, kohezyon, sürtünme, katıların arasındaki tepkimeler
Sıvı - Gaz	Buharlaşıma, damıtma, yüzey gerilimi, köpük, sis
Sıvı - Sıvı	Emülsiyonlar

Ekosistem içerisine doğal veya beşeri yollar sonucu salınan ağır metaller doğada biyolojik olarak parçalanamadığından dolayı, ön arıtma prosesi gerekmektedir.

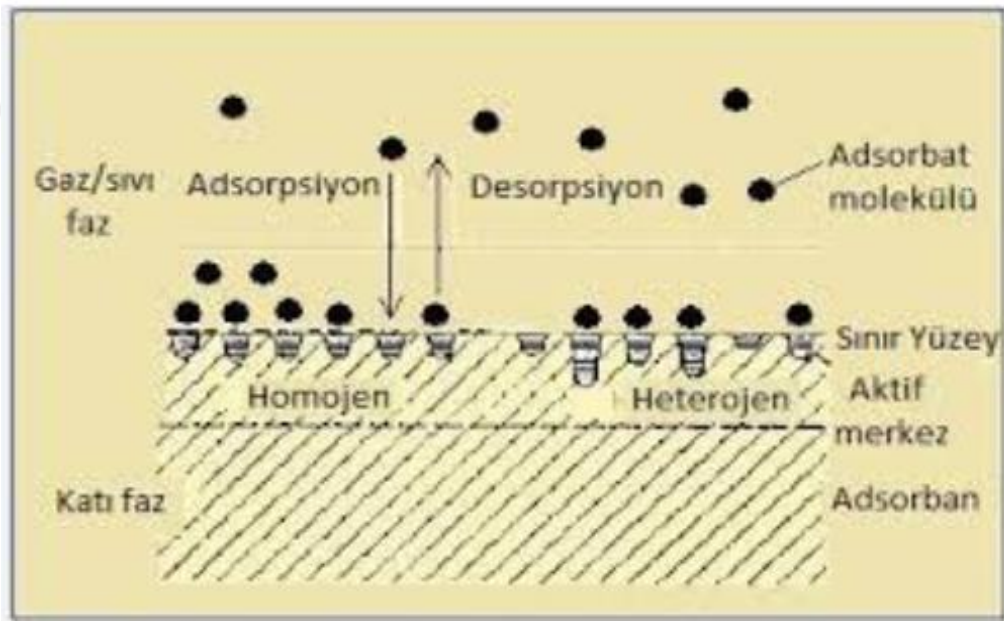
Adsorpsiyon işlemi, az maliyetli, yüksek verimli, kullanım kolaylığı, çok yönlülüğü ve etkinliği gibi birçok özellikleri barındırdığından, atık sulardan ağır metal uzaklaştırılmasında öteki ağır metal giderimi yöntemlerinin arasında en verimli olan yöntemdir denilebilir [35].

Adsorpsiyon, üç aşamada oluşmaktadır:

Birinci olarak film difüzyonu diye adlandırılan geçişler yoluyla adsorban yüzeyine tutunacak materyaller adsorbanın çevresindeki çözücü sıvı kısmı içerisinde geçer.

Adsorbanın yüzeyinde bulunan materyaller, tanecik iç difüzyonu diye tanımlanan öteki geçişi sonlandırarak gözeneklerin iç kısımlarına hareket ederler.

Çözünmüş madde iki aşamayı geçer ise adsorban maddeye fiziksel kuvvetlerle bağlanmış olarak tutunur. Böylece adsorpsiyon sürecinin ön şartları tamamlanmış olur [34].



Şekil 2.5 Kıta üstünde gerçekleşen olaylar [54,55].

2.5 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanan kimyasal materyal ve adsorplayan materyal yüzeyleri arasındaki çekim kuvvetlerinin farklılık oluşturmasıyla değişik adsorpsiyon türleri meydana gelmiştir.

Bu türleri en temel biçimde fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik olarak dört ayrı ana başlık altında toplayabiliriz [36].

Adsorpsiyon oluşumu esnasında belli miktarda ısı oluşmaktadır. Bu ısı, adsorpsiyon ısı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir işlemdir.

2.5.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyonun meydana geldiği moleküllerdeki van der Waals bağları sebebiyle gazların katı moleküllerinin yüzeyinde tabakalar halinde tutulmasıyla oluşur.

Adsorpsiyona uğramış olan molekül, yüzey kısmında bağlanabileceği belli kısım bulunmadığından hareketli durumundadır.

Adsorbat madde adsorbanın yüzey kısmında birikim yaparak gevşek tabaka oluşturur. Tersinir ve ekzotermik bir işlemdir ve enerjiye duyulan ihtiyaç daha azdır. Fiziksel adsorpsiyon esnasında yaklaşık olarak 2-5 kcal/mol enerji meydana çıkmaktadır.

Bu sırada aktifleşme enerjisi bulunmaz ama elektrostatik kuvvetler bulunabilir. Ekzotermik süreçlerde, tersinirlik olayı adsorban gazın veya adsorban katının geri kazanılmasına sebebiyet verir. Bu işlemten sonra basıncın düşürülmesi ya da sıcaklığın yükselmesiyle desorpsiyon olayı oluşur [34,36].

2.5.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların, yüzeyde tutunmuş haldeki maddeler ile kimyasal bir birleşim yapması sonucu kimyasal adsorpsiyon oluşur.

Bazı katı materyaller adsorban iken bazı sıvılar veya gazlar ise adsorbat olarak kullanılabilir.

Kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisini bulundurur ayrıca bu enerji adsorpsiyonun hızını belirlemektedir. Ancak bu çeşit adsorpsiyonlar tersinir değildir [37].

Tablo 2.4 İki adsorpsiyon çeşidi arasında görülen farklılıklar

Parametreler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar Çözünmüş maddeler	Bazı katılar Çözünmüş maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklıktaki tüm gaz molekülleri	Aktifliği yüksek gazlardan bazıları
Etkili kuvvet	van der Waals etkileşimleri	Kimyasal etkileşimler
Sıcaklık	Düşük	Yüksek
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Desorpsiyon	Geri dönüşümlü	Geri dönüşümsüz
Bağ	Moleküler arası	Molekül içi
Entalpi	Ekzotermik	Genelde ekzotermik
Adsorpsiyon hızı	Hızlı	Değişken

2.5.3 İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, adsorbanlarla adsorplanmış olan yüzeyin arasındaki oluşan elektrostatik çekme güçleri sayesinde meydana gelen bir adsorpsiyon çeşididir. Adsorplanan ile adsorban yüzeyi birbirinden farklı elektrik yükü içerdiklerinden dolayı birbirlerine çekme kuvveti uygularlar. Adsorpsiyon sonucunda küçük çaplı ve faz ile elektrik yüklü iyonlar daha uygun adsorpsiyon oluştururlar [38]. İyonik bir yüzey aktif maddenin adsorpsiyonunu bu adsorpsiyona örnek olarak verebiliriz [35]. Buna Elektrostatik Adsorpsiyon da denilebilir.

Başka bir anlatımla, iyonun adsorbanın üstüne elektrik güçlerin yoluyla tutulmasına elektrostatik adsorpsiyon adı verilmektedir. İyon değişimleri grupta bulunmamaktadır. Birbirinden farklı elektrikselsel yüklerde bulunan adsorbat ve adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi asıl olaydır.

2.5.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Adsorban olarak mikroorganizma taşıyan spesifik katıların kullanıldığı adsorpsiyon yöntemidir. Kullanılan mikroorganizmaya göre adsorpsiyon ısı ve sıcaklık sınırı gibi parametreler farklılık göstermektedir [37].

2.6 Adsorpsiyonu Etkiyen Parametreler

Çalışmalar boyunca olabilecek en çok seviyede verimlilik kazanmak için ve de tekrarlanabilirliğin sağlanabilmesinden dolayı çözeltinin karıştırma süresi, pH'ı, çözeltinin konsantrasyonu, adsorban miktarları vb. etkenlerin ele alınarak uygun şartların sağlanması için deneyler yapılır [38].

2.6.1 Çözeltinin pH Değerinin Etkisi

Hidronyum kuvvetli bir şekilde adsorplandığından ötürü adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri sulu çözeltinin pH değeridir.

Asidik pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif yüklenir ve buraya negatif iyonların tutulması daha rahat olur. Bazik pH değerlerinde ise adsorbanın yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yükle yüklenirler. pH'ın yükselmesi olayında pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonun kapasitesi artar [39].

2.6.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

Bu parametre, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasında gereken zaman dilimi olup, adsorban ile çözeltinin içerisinde var olan metallerin etkileşimde olduğu zamanı da içermektedir. Deneylerle karar verilen zaman dilimi yaklaşık 30 dak. ile 24 saat arasında değişebilmektedir.

Adsorban ve çözeltinin ilk temas ettiği sürede adsorpsiyonun hızı yüksektir ve süre ilerledikçe bu hız azalmaktadır [43].

2.6.3 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon hızı, çözünmüş olan maddenin ortam içerisindeki konsantrasyonuyla orantılıdır. Çözelti konsantrasyonunun artış göstermesiyle adsorplanan maddenin miktarı da hızlı bir şekilde artış gösterir fakat adsorbanın yüzeyinin adsorbe edilen materyallerle doyurulmasından sonraki süreçte, konsantrasyondaki artış adsorpsiyonun hızının düşmesine sebep olur.

Kullanılan adsorban miktarı aynı tutularak metal çözelti derişimleri farklılaştırılarak adsorbanın en yüksek kapasitesi belirlenmektedir.

Çözelti derişiminin yükselmesiyle adsorplanan maddenin miktarı hızla doğru orantılı olarak artış gösterir ancak adsorban yüzeyi belli bir doygunluğa ulaştıktan sonra, derişimin artışı adsorpsiyon hızının düşmesine neden olur.

2.6.4 Adsorban Türünün ve Miktarın Etkisi

Adsorbanın seçilmesinde katı adsorban maddenin bazı özellikleri kendisinde olması gereklidir. Bunlardan önemlileri; adsorbanların maliyet fiyatının ucuzluğu, geniş bir yüzeyinin bulunması, adsorpsiyon veriminin fazlalığı, adsorban ve adsorplanan materyalin yeniden kazandırılabilmesi, adsorban maddenin yeniden kullanılabilir olması gibi özelliklerdir.

Kullanılan adsorbanın değeriyle doğru orantılı tutulacağı yüzeylerin artması, fonksiyonel gruplarının yükselmesi sebebiyle, adsorplanan metal miktarında da fazlalık olması beklenmelidir. Adsorpsiyon yüzeysel bir işlem olduğunda dolayı, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanıyla doğru orantılı olmalıdır. Adsorban maddenin geniş bir yüzey alanına, gözenek boyutuna, belli bir gözenek dağılımı bulundurması, parçacık bir yapısının bulunması ve de adsorban maddenin parçacık büyüklüğünün düşmesi kapasiteyi fazlalaştırır.

2.6.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık parametresi, çözeltideki iyonların ya da moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesinde çok gerekli bir parametredir. Adsorpsiyon reaksiyonları çoğunlukla ekzotermik bir olay olduğundan tepkime sırasında ısı meydana gelir.

Bunun sonucunda sıcaklık düşer ve de adsorpsiyon kapasitesinde fazlalık oluşmaktadır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu zaman sıcaklık yükselmesi ile adsorpsiyonda artış gözlemlenir [39].

2.6.6 Adsorbanın Yapısının Etkisi

Adsorpsiyon olaylarında adsorban maddenin gözenek yapılarının boyutları, yüzey alanı, kimyasal yapısı, inorganik içerik ve aktif olan yüzey yerlerin faktörleri önemlidir. Minik gözenekli yapılar birbirine daha yakın alanlar oluşturduğundan dolayı adsorplanan madde mikro gözeneklerde fazlaca birikim yaparak etkileşim potansiyelini arttırır. Genellikle partikülün çapı ne kadar azsa yüzey alanı o kadar fazla olur. Yüzey alanının artması ise adsorpsiyon veriminin büyümesiyle sonuçlanır [35,39].

2.6.7 Adsorbatın Yapısının Etkisi

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon işlemlerindeki en önemli parametreler arasında sayılabilmektedir. Adsorpsiyonun verimi ve adsorpsiyonun olduğu ortamdaki çözünürlük zıt orantılıdır [38]. Hidrofobik maddeler hidrofilik maddelerle karşılaştırıldığında hidrofobik maddelerin daha çok adsorplandığı gözlenmektedir. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi molekülün ortamdaki çözücüsünden ayrılarak adsorbanın yüzeyine yapışmasıyla oluşur [40].

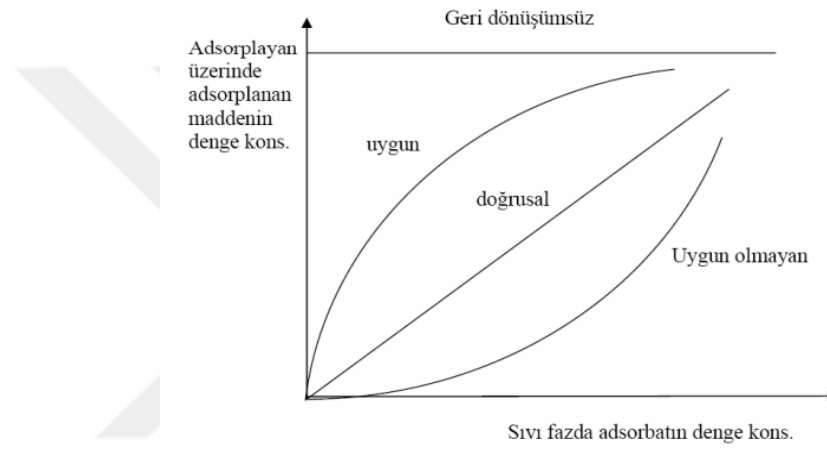
2.6.8 Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon olayına başlanıldığında adsorban madde tanımında kullanılan materyalin gözenek miktarı fazladır. Adsorbat moleküllerinin bu gözeneklerde yer bulması çok basit bir işlem olduğu için başlangıçtaki sistem dengeye gelinceye kadar hızlı bir şekilde artış gösterir. Denge hali sağlanınca gözenekler dolar ve adsorbat moleküllerine yer kalmaz. Bu olaydan sonraki aşamada adsorpsiyon hızında düşme gözlemlenir [35,40].

2.7 Adsorpsiyon İzotermi

Sistemdeki denge basıncı veya denge derişimiyle sabit bir sıcaklıkta adsorplanan maddenin miktarı arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak açıklanmaktadır. Adsorpsiyon denge reaksiyonu ile benzerlik gösterir [47].

Adsorpsiyon olayı, adsorban maddenin yüzeyinde biriken madde ve çözeltide bulunan adsorplanmamış madde ilişkisinde dengeye gelinceye dek devamlılık gösterir. Oluşan dengeyi açıklayabilmek için Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izotermi gibi birçok farklı izotermi kullanılabilmektedir [45].



Şekil 2.6 Adsorbatın konsantrasyon ile ilişkisi

2.7.1 Langmuir İzotermi

Irving Langmuir tarafından adsorpsiyonun dinamik özelliğine dayanan çok basit bir izoterm modeli oluşturulmuştur. Adsorpsiyonun tek tabakada oluştuğunu, adsorplanan moleküller arasında etkileşim bulunmadığını ve adsorpsiyon entalpisinin tüm adsorbat moleküllerinde aynı şekilde olduğu varsayılan bu denkleme Langmuir izotermi denir [45,48]. Langmuir izotermi aşağıdaki formül ile açıklanabilmektedir.

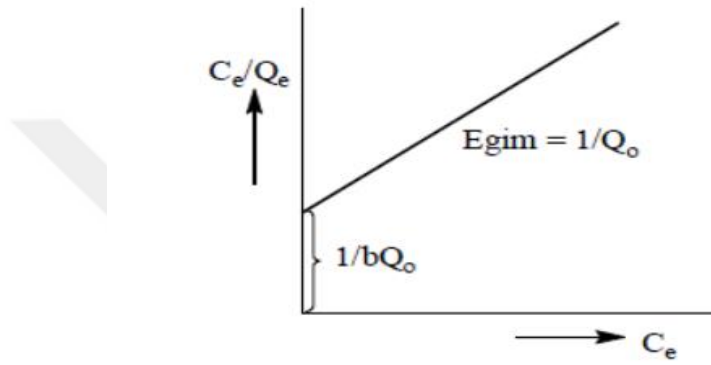
$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

Bu denklemde q_e değeri, birim adsorban miktarının başına adsorplanan madde (mg ya da gram) olarak adlandırılır. Q Langmuir sabit sayısı, b adsorpsiyonun entalpi sabit sayısı, C_e ise adsorpsiyon bitiminden sonra çözelti içerisinde kalan maddenin derişimidir.

Bu denklemde her iki bölüm C_e 'ye bölündüğü zaman;

$$1/q_e = 1/Q \cdot b \cdot C_e + 1/Q \quad (4)$$

denklemini elde edilmiş olur. Yukarıdaki denklemden bulunan $1/C_e$ 'ye karşı çizilen $1/q_e$ grafiğinin lineer bir doğru verdiği durumlarda adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı gözlemlenir. Grafikteki bu lineer doğrunun eğiminin ve kesim noktasının hesaplanması ile Langmuir izoterm sabitleri hesaplanmış olmaktadır [48].



Şekil 2.7 Langmuir sabitlerinin elde edildiği grafik

2.7.2 Freundlich İzotermi

Freundlich tarafından temelde çıkış noktası Langmuir izotermi olan adsorpsiyonu ifade eden bir denklem bulmuştur [49]. Bu izoterm çeşidine göre bir adsorbanın yüzeydeki adsorplama alanları aynı olmayan türden adsorplama alanlarından oluştuğu için heterojendir. Bu izoterm tek tabaka oluşumuyla sınırlı değildir, tersinir bir bağıntıdır [38]. Freundlich izotermi aşağıda yazılan denklemle açıklanabilmektedir.

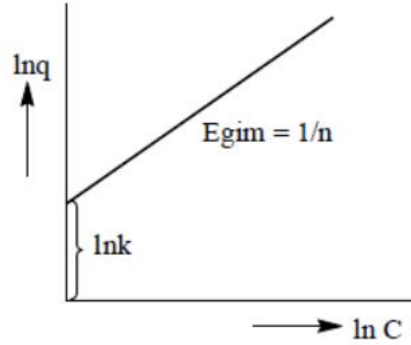
$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Bu eşitliğin logaritmik ifadesi yazıldığında denklem;

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e \quad (6)$$

şeklinde olur. Burada; Q_e : Birim adsorplanan maddenin ağırlığı başına adsorplanmış madde miktarı, K_f : Adsorpsiyon kapasitesi sabiti, n : Enerji sabiti, C_e : Adsorplanan madde çözelti içerisinde kalan konsantrasyonu (mg/L)

Verilen eşitlikten devam edilerek $\ln q_e$ ve $\ln C_e$ arasında oluşturulan grafikten eğim ve de kesim noktasının hesaplamalarıyla enerji ve adsorpsiyon kapasitesi sabit sayıları da belirlenmiş olmaktadır. [49].



Şekil 2.8 Freundlich sabitlerinin elde edildiği grafik

2.7.3 BET İzotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller bilim insanları tarafından üretilen ve birçok tabakalı adsorpsiyonlarda oluşan bir izoterm çeşididir. Bu izotermde birçok farklı varsayım kabul edilmektedir. Bunlar:

- Adsorban maddenin yüzeyi, çoklu tabaka oluştuktan sonra tekli tabaka ile kaplanır.
- Adsorpsiyon denge durumundayken tabakaların hepsinde de bir denge durumu meydana gelir.
- İlk tabaka dahil olmamak koşuluyla bağ entalpisinin fonksiyonunu sağlayan kuvvetler, gazın sıvı hale geçmesindeki kuvvetler ile farklı değildir [41].

BET izotermi aşağıdaki eşitlikle açıklanabilmektedir.

$$q_e = (B.C.Q)/(C_s - C)[1 + (B-1)(C/C_s)] \quad (7)$$

Yukarıdaki eşitlikte; B ve Q sabit sayıdır. C ifadesi adsorpsiyon sonunda çözelti içerisinde kalan maddenin konsantrasyonu, C_s ise maddenin doygunluğa ulaştığı andaki konsantrasyonudur [26].

2.7.4 Temkin İzotermi

Temkin izotermi adsorpsiyon ısısının doğrusal bir şekilde düştüğü sistemlerde kullanılan bir yöntemdir. Bu izoterm çeşidinde, adsorbatlar arasındaki kuvvetlerin

adsorpsiyon üzerine olan dolaylı etkileşimleri belirlenmektedir [13]. Temkin izoterminin denklemi aşağıdaki eşitlikte açıklanabilmektedir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (8)$$

Burada $B=RT/bT$ olarak ifade edilir. b: adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit bir katsayı, bT: Temkin izoterm sabit katsayısı AT: Denge sabitidir. Verilen denklemden yola çıkılarak q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde eğimden B, kesim noktasından AT sayıları bulunabilir [38].

2.8 Adsorpsiyonda Kullanılan Materyaller

Adsorpsiyon sürecinde birden fazla çeşitte adsorban kullanılabilir. Adsorpsiyon verimini arttırabilmek için uygun adsorban seçimi önem taşımaktadır. Uygun adsorban maddenin seçimi yüksek seçicilik, kapasite ve uzun işlem ömrü gibi parametrelere önem verilerek oluşturulur ise ortam içerisindeki madde en yüksek verim ile giderilmiş olur.

Ağır metal uzaklaştırılmasında en çok kullanılan adsorban maddelerden bazıları zeolit, aktif karbon, nanokompozit malzemeler, kitosan, killeri ve doğal atıklardan elde edilen adsorban maddelerdir [41].

Günümüz şartlarında hem laboratuvar çalışmalarında hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorban maddeler basit olarak 2 farklı grupta toplanmaktadırlar:

- Doğal olanlar: Kil, kitosan, selüloz, kömür örnek verilebilir.
- Yapay olanlar: Aktif karbon, silikajeller örnektir.

2.8.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, amorf yapıdadır, iç gözenekleri küçük olmayan, endüstride çok sıklıkla kullanılan uygun ve önemli bir adsorbandır. Yüzey alanı büyüklüğü ve gözenek yapısının farklılığı aktif karbonun ayırt edici özelliklerindendir. Toz, granül, pellet, küresel gibi birden fazla çeşitte aktif karbon versiyonları bulunmaktadır. Bu türler kullanma alanlarına ve amaçlarına göre farklılık gösterebilmektedir. Örnek olarak toz biçimindeki aktif karbon kimyasal aktivasyonla elde edilerek daha çok atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır.

Bununla birlikte granül ve toz durumundaki aktif karbonların inorganik ve organik olarak adsorpsiyon kapasiteleri oldukça güçlüdür. Aktif karbonlar adsorpsiyon ve renk giderme amacıyla sıklıkla kullanılır. Bunlarla beraber kamış pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkolü içeceklerden safsızlıkların giderilmesi gibi işlemlerinde de yardımına ihtiyaç duyulan maddelerden biridir [42].

Şekillerine ve boyutlarına göre 4 farklı gruba ayrılırlar. Meydana geldiği ana kaynağa göre değişik kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal yetenekleri oluşur. Çeşitli materyallerden oluşmuş, ucuz bir sürü adsorbanın bulunmasına karşılık günümüzde birçok endüstride çokça kullanılabilmektedir.

2.8.2 Kitosan

Kitin, deniz kabuklarında, böcekgillerde, yumuşakçalarda ve mantarlarda bulunan çevre dostu bir maddedir [44]. Kitosan ise kitinin asetillenmiş bir türevi olmakla birlikte doğadaki tek bazik polisakkarit maddedir. Başta amino grupları olmak üzere birden fazla fonksiyonel grup içermektedir. [16]. Kimyasal stabilite, fazla reaktivite ve çelatlama kapasitesi olmak üzere birçok önemli özelliği vardır.

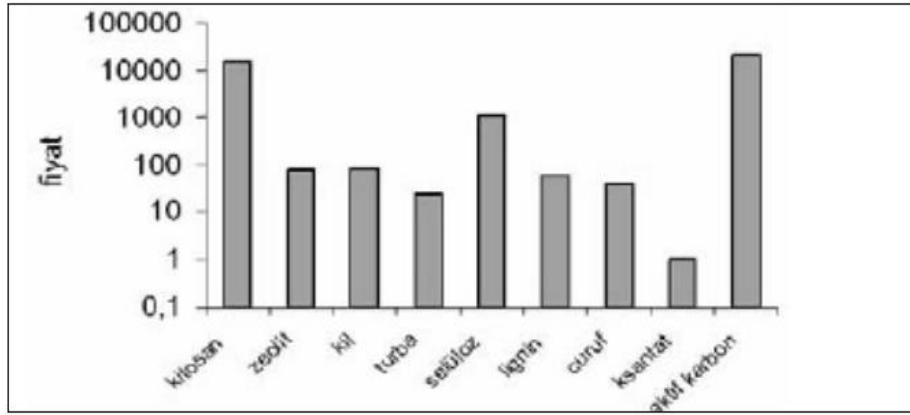
Kitosan yüzey alanı ve kütle arasındaki oranı geliştirerek adsorpsiyon kapasitesini yükseltir. Bununla birlikte yapılan son çalışmalarda polivinil alkol, polivinil klorür ve çeşitli zeolitlerle birlikte kitosan kompozitleri, atıksulardan ağır metal ve boyaların giderilmesi konularındaki adsorpsiyonlarda kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir [44].

2.8.3 Endüstriyel atıklar

Uçucu küller: Endüstri atığı olan bir materyaldir ve bulunabilmesi zor olmadığından inorganik bileşik içeren atıksuların arıtımında ve giderilmesinde sıklıkla adsorplayıcı madde diye kullanılabılırler.

Talaş malzemeleri: Marangozlardan elde edilen, atölyelerde kurutulup öğütüldükten sonra kullanılan ucuz maliyetli, ekonomik bir adsorban maddedir.

Atık çaylar: Çay endüstrisinde yakıt olarak kullanılırlar. Bileşiminde metali tutma özelliği olan selüloz, lignin ve polifenolik bileşikleri bulundururlar. Bundan dolayı ağır metal uzaklaştırılmasında etkili, uygun bir adsorban madde olarak belirlenmiştir [46].



Şekil 2.9 Atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbanların ücretleri

2.8.4 Tarımsal atıklar

Ağır metallerin giderilmesinde tarımsal atıklar ve bu atıkların birçok işlemlerden geçirilmesiyle meydana gelen aktif karbonun kullanımı bulunmaktadır. Bazı bitki çeşitlerinin sap ve yaprak kısımları, pirinç, buğday, limon ve portakal gibi turunçgillerin kabukları, çeşitli deniz canlılarında bulunan kabuk ve kılçıklar ile doğada ortaya çıkan hayvan kemikleri tarımsal atıklara örnektir [41].

Endüstriyel atıkların atık su arıtımında kullanımının avantajının bulunmasıyla birlikte dezavantajları da mevcuttur. En çok karşılaşılan, atıkların uzaklaştırılması olayına sunduğu alternatif yoldur.

Doğayı koruyan çevreci bir yol olması ile beraber endüstriyel atıklardan meydana gelen adsorban maddelerin maliyetinin düşüklüğü nedeniyle ekonomik olarak kazanç sağlamaktadır.

Farklı alanların oluşturmuş olduğu atıklar, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir.

2.8.5 Silikajel

Silikajel, yüzeyinde silanol grupları ve iç tarafında silokson grupları içeren amorf yapıli inorganik polimerlerdir. Silika jel farklı organik moleküller ile modifiye edildiği zaman modifiye bileşiklerin içerisindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşime sokularak sulardan ağır metal giderilmesi için kullanılabilmektedir [45].

2.8.6 Kil

Killer, güçlü hava akımı sonucunda meydana gelen kayaların aşınmasıyla yataklar halinde depolanan doğal malzemelerdir.

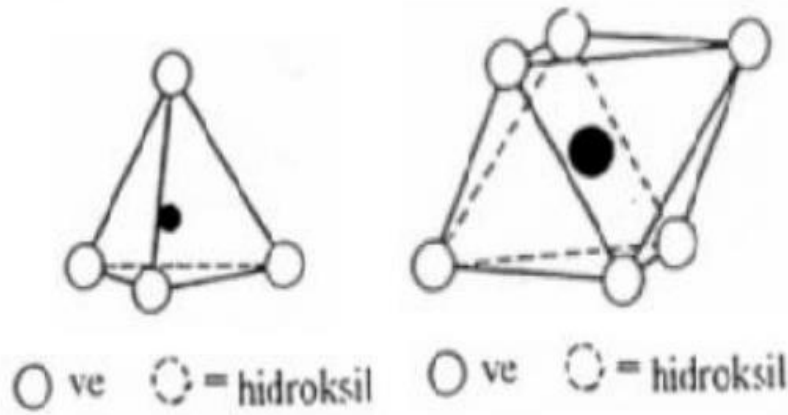
Killerin organik molekül, inorganik ve iyonları adsorplama önemli noktaları bulunmaktadır. Kil partiküllerinin sahip olduğu farklı gözenek boyut dağılımları adsorplama kapasitesini etkilemektedir [39].

2.9 Kil Mineralleri ve Sınıflandırılması

Killerin, maliyetinin düşük ve hemen her yerde bulunabilir olmalarından dolayı endüstride, sanayide ve eczacılık sektöründe bir sürü farklı kullanımı bulunmaktadır.

Spesifik olarak, sepiyolitler endüstriyel sektörde veya eczacılık alanında sıklıkla kullanım alanı bulmaktadır.

Döküm sanayinde ve petrol arama çalışmalarında da kullanım alanları bulunmaktadır.



Şekil 2.10 Düzgün dörtyüzlü ve sekizyüzlü yapıtaşı

Killeri, temel olarak 2 farklı gruba ayırılır. Sınıflandırılmaları tam olarak Tablo 2.5 ile gösterilmiştir.

Tablo 2.5 Kil çeşitleri

Tabaka	Grup	Örnek
2 tabakalılar	Kaolinit grubu Eş boyutlular Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit Dikit Halloysit
3 tabakalılar	Smektitler İllitler Vermikülitler	Montmorillonitler Bentonitler Hektoritler
4 tabakalılar	Kloridler	Kloridler
Zincir yapılı	Sepiyolitler	Sepiyolitler

2.9.1 Bentonit

Farklı araçlarla kullanılan volkanik bir kil olan bentonit kilinin geçmişi çok eskilere dayanıyor. Son senelerde oldukça popüler olan bentonit kili pek çok sektörde kendisine yer bulmaktadır. Kozmetik başta olmak üzere seramik, gıda, ilaç sanayisinde yaygın kullanımı vardır. İçeriğinde elektromanyetik negatif yükler yer alan bentonit kili toksinleri vücuttan atmaya yardımcı olması ile bilinmektedir. Kilin özelliği sıvı ile temas etmesiyle birlikte ortaya çıkmaktadır. Sıvı ile temas eden kil elektriksel bir yükleme başlatır.



Şekil 2.11 Bentonit kili fiziksel yapısı

2.9.1.2 Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hafif sarı renkli olan bu killeri bejimsi, yeşilimsi ya da beyazımsı olarak bulunabilmektedir. Bentonit kilinin suda şişebilmesi, jelleşebilmesi su maddesini absorpsiyona uğratabilmesinin bir sonucu olarak kabul edilir.

Şişme özelliği: Bentonitleri diğer killerden ayıran en önemli özellik şişme özelliğidir. Bentonitin içerisindeki fiziksel yapıdaki su, kilin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinin kontrol edilmesinde oldukça önemli bir etkidir. Na-bentonite az şişme özelliği gösterirken Ca-bentonit şişme özelliği göstermemektedir [54].

Adsorplama özelliği: Bentonitlerin adsorplama özelliği partiküller arası ve partiküller içi gözeneklilik nedeniyle olmaktadır. Ayrıca bentonitlerin ana mineral katmanları arasına giren organik molekül veya iyonlar da adsorplamayı gerçekleştirebilmektedir [55].

Viskozitesi: Viskozite, bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Bentonit su ile karıştırıldığında suyun bir kısmı emilerek bentonit içerisine girer ve dışarıdaki suyun azalması ile karışımda akmaya karşı bir direnç ortaya çıkar [56].

Katyon değiştirme kapasitesi: Bentonitlerin yapısındaki Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilir. Bentonitlerin tanecik boyutu azaldıkça katyon değiştirme kapasitesi artmaktadır.

Bentonit killerinin asit, baz, tuz ve çeşitli organik bileşiklerle etkileşime girmesiyle özellikleri daha da etkili hale getirilebilir [54].

2.9.1.2 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitlerin yüksek adsorpsiyon ve yüksek su tutma kapasiteleri, büyük tabaka yük yoğunlukları ve küçük geçirgenlikleri gibi kıyasla önemli özellikleri olduğu için pek çok alanda kullanımı mevcuttur [56].

Bentonitin kullanım alanlarından bazıları;

- Sondaj işlemlerinde sondaj çamurunun kıvamını yoğunlaştırmak için
- Demir tozlarının pelet haline getirilmesinde,
- Seramik ve çimento üretiminde katkı malzemesi olarak,

- Atık sudaki organik kirletici maddelerin giderilmesinde,
- Boya yapımında ve petrol rafinerisinde,
- Toprağın ıslahında ve gübre üretiminde kullanılır [57].

2.9.1.3 Bentonit Çeşitleri

• Na – Bentonit: Sodyum bentonit, esas olarak kuzey Wyoming'de volkanik külün doğal olarak meydana gelen bir değişikliği olarak bulunan oldukça plastik bir kolloidal kildir. Sodyum bentonit doğal bir dolgu macunudur ve stok ve eğlence havuzları, mandıra ve kanalizasyon lagünleri ve şehir çöp sahalarının sızdırmazlığı için kullanılır.

• Ca – Bentonit: Kalsiyum iyonlarının değişebilir katyon olarak bulunduğu bu bentonitler daha az şişme kapasitesine sahiptir.

Yaygın olarak “ağartma toprağı” olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca bu tür killere Na_2CO_3 ile muamele edilerek Na/Ca iyon yer değiştirmesi sonucu, şişme kapasitesi artırılabilir [57].

2.9.2 Sepiyolit

Sepiyolit, diğer endüstri minerallerine kıyasla dünyadaki kaynakları son derece kısıtlı olan ve ekonomik yatakları sadece İspanya ve Türkiye ile sınırlı bulunan bir hammaddedir. Lifli yapıdaki bir kil mineralidir.



Şekil 2.12 Sepiyolit fiziksel yapısı

2.9.2.1 Sepiyolit'in Özellikleri

2:1 zincir yapısında, teorik olarak, % 55,6 SiO_2 ve % 24,99 MgO içermektedir. Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından tanımlanmış olup, mineralin hafif ve gözenekli yapısından dolayı Yunanca “mürekkep balığı” anlamındaki kelimedenden türetilmiştir [53].

2.9.2.2 Sepiyolit Türleri

Sepiyolit kili, 2 farklı formda çökme göstermektedir. İlki; amorfik yapıda, birleşik durumda ayrıca masif taneler olarak, dışı denizin köpüğünü anımsatan, Osmanlıca'da Deryanın köpüğü ve bugünde de lüle taşı olarak duyulan alfa (α) sepiyolit, diğeri de; minik, yassı, daire şeklinde partiküler ya da amorfik yapıda olan beta (β) sepiyolittir. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunur. İkinci tip sepiyolit oluşması ise, “sanayi tipi sepiyolit” diye de isimlendirilen “sedimenter sepiyolit” tir.

2.9.2.3 Sepiyolit Kullanım Alanları

Sepiyolit kilinin endüstri alanında kullanılmasında, fazla yüzeyinin bulunması, fiziksel olarak dayanıklılık göstermesi, ısıya duyarlılık göstermesi özelliklerinin etkisi büyüktür. Günümüzde bu tanecikler, katalizör taşıyıcı gibi kullanım alanı bulmaktadır. Birden fazla katalitik süreçte Kobalt, Nikel, Demir, Bakır, Alüminyum ve Magnezyum'u destekler nitelikte kullanımı vardır. Bu kilin, alkende bulunan karbon bağları hidrojenasyonu, otomobillerdeki egzozları için seramik filtresi imalatı, etanol alkolden bütadien, metanol alkolden hidro karbon sentezi olarak gösterilebilir. Bu kil çeşidi, sıvı maddelerde, küçük konsantrasyonlarda, fazla viskoziteye sahip süspansiyon madde meydana getirirler. Sepiyolit kilinden elde edilen süspansiyon çoğunlukla kozmetikte, yapıştırıcılarda ya da gübrenin imalatında kalınlaştıran madde gibi kullanım alanı bulur [53].

2.9.3 Zeolit

Zeolit kili, kristalik yapıda, alüminosilikat maddeleridir. Dünyada ilk kez İsveç mineraloji uzmanı Fredrick Cronstedt tarafından 1756'da keşfedilmiştir. Kristal parçacıklarını ısıttığımızda içindeki sudan dolayı köpürmesinden Yunancada "Kaynayan Taş" anlamına gelen zeolit adı verilmiştir [58].

Zeolitler morfolojik karakteristik özelliklerine, kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, gözenek çaplarına ve doğal oluşumlarına göre sınıflandırılırlar.

Farklı yerlerde 1960 yıllarından itibaren imal edilip pazara çıkmaya başlamıştır. Türkiye'de ise 1970 yıllarında ticarete veya imalatla kullanılabilecek bir madde gibi kullanılmıştır.



Şekil 2.13 Zeolitın fiziksel yapısı

2.9.3.1 Zeolitlerin Özellikleri

Oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olan zeolitler, spesifik kullanımlarını sağlayan, karakteristik kristal yapılarına ve özelliklere sahiptirler.

Bunlardan başlıca ve en önemli olanları aşağıdaki gibidir.

- Dehidrate olmuş kristaller içindeki sistemler,
- Katyonların değişebilmesi,
- Absorpsiyon,
- Katalitik özellikler,
- Elektrik yönünden iletkenliği,
- Fazla hidratlama özelliği, az yoğunluğu ve boşluklu hacim [59].

2.9.3.2 Zeolit Kilinin Kullanıldığı Alanlar

Yapay olmayan zeolit killeri geniş kullanım alanına sahiptirler. Zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları;

- Kirlilik Kontrolü: Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların, baca gazlarının, petrol sızıntılarının, çöp alanlarının, su ve havanın temizlenmesi,
- Enerji Üretimi: Kömürden enerji elde edilmesi, doğal gazın saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünlerinin üretimi,
- Tarım ve Hayvancılık: Gübreleme, tarımsal ilaçlama, besicilik ve kirlilik kontrolü,
- Kimyacılık, maden ve metalürji endüstrileri,
- Kağıt, inşaat, deterjan ve sağlık endüstrileri, şeklindedir [60].

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	Shimadzu AA 6800
Çalkalayıcı	GFL 3015
Manyetik Karıştırıcı	Wisd Laboratory Instruments Wise Stir MSH-20A
Santrifüj	Hermle Z206A
pH-metre	Metrohm Herisau Prazisions-pH meter E510
Dijital Terazı	GEC AVERY
Ultra Saf Su Cihazı	Millipore-Q Gradient
Etüv	Heraeus T 5042

3.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Tablo 3.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	MgSO_4 (Merck)
Na_2CO_3 (Merck)	HCl (Merck)
KCl (Merck)	NH_3 (Merck)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck)	CH_3OH (Merck)

3.1.3 Metal Çözeltilerin Hazırlığı

Cu(II) stok çözelti (1000 ppm): 3,93 gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartılarak az miktar suda çözülür, saf su eklenip bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Cd(II) stok çözelti (1000 ppm): 2,3709 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülür, saf su eklenip hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Cr(III) stok çözelti (1000 ppm): 5,124 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülür, saf su eklenip hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Pb(II) stok çözelti (1000 ppm): 1,8307 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas bir şekilde tartımı alınarak az miktar suda çözülür, saf su eklenip hacmi bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.1.4 Elüsyon Çözeltilerinin Hazırlanması

1 Molar Hidroklorik Asit çözelti: 1,18 g/mL yoğunluğunda bulunan % 37 Hidroklorik asit çözeltisi 8,35 mL'si 100 mL hacmindeki balon jojeye alındıktan sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,5 Molar Hidroklorik Asit çözelti: 1,18 g/mL yoğunluğunda olan % 37'lik HCl 'nin 4,175 mL'si 100 mL hacmindeki balon jojeye alındıktan sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,1 Molar Hidroklorik Asit çözelti: 1,18 g/mL yoğunluğunda olan % 37' lik HCl 'nin 0,835 mL'si 100 mL hacmindeki balon jojeye alındıktan sonra saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

1 Molar Amonyak çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğunda olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 8,97 mL'si 100 mL hacme sahip balon jojeye alınarak saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,5 Molar Amonyak çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğunda olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 4,48 mL'si 100 mL hacme sahip balon jojeye alınarak saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

0,1 Molar Amonyak çözeltisi: 0,73 g/mL yoğunluğunda olan % 26'lık NH_3 çözeltisinin 0,897 mL'si 100 mL hacme sahip balon jojeye alınarak saf suyla 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Killer

3.2.1 Bentonit

Çalışmalarda kullanmak üzere Türkiye'de yaygın olarak bulunan, doğal, ucuz ve etkin olması nedeniyle bentonit kili seçilmiştir.

Doğal kil olarak seçilen bentonit, organik komplekslerle modifiye edilerek metal uzaklaştırmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan Reşadiye bölgesine ait bentonitin bileşenleri ve içerisindeki maddelerin yüzdesel oranları açıklanmıştır.

Tablo 3.3 Doğal bentonitin analizi

Bileşen	Yüzdelere
SiO_2	53,73
Al_2O_3	19,13
CaO	5,29
Fe_2O_3	4,94
NaOH	3,65
MgO	3,31
TiO_2	0,85

K ₂ O	0,45
Kızdırma kaybı	8,75

3.2.2 Sepiyolit

Aşağıda tabloda çalışmada kullanılan sepiyolitın kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 3.4 Sepiyolitın bileşen analizi

Bileşen	Yüzdelere
SiO ₂	66,51
Al ₂ O ₃	2,76
CaO	0,57
Fe ₂ O ₃	0,26
MgO	15,65
H ₂ O	14,25
Kızdırma kaybı	8,75

3.2.3 Zeolit

Türkiye’ de Balıkesir, Bigadiç, Manisa, Bolu yörelerinde zeolit kaynakları mevcuttur. Kullanım alanlarında kirlilik giderimi, adsorpsiyon, tarımsal faaliyetler, hayvancılık gibi alanlar mevcuttur. Zeolit ağır metal gideriminde oldukça yüksek verim gösterebilmektedir.

3.3 Deneylerde Kullanılan Organik Maddeler

Çalışmamızda biyosorban olarak kullanılan mikroorganizmalar *Pleurotus Eryncgii* ve *Lentinus* cinsi mantarlardır.

Lentinus, *Polyporaceae* familyasındaki bir mantar cinsidir. Bu mantar türü, subtropikal bölgelerde bulunan birçok türle birlikte bulunur. Kösele etli, güçlü aromalı ve ahşapta çürüyen bir mantar türüdür.

Pleurotus eryngii, Avrupa, Orta Doğu ve Kuzey Afrika'nın Akdeniz bölgelerine özgü yenilebilir bir mantardır. Bununla birlikte aynı zamanda Asya'nın birçok yerinde de yetiştirilmektedir. Kral mantarı da denilmektedir.

3.4 Killerin Mikroorganizmalarla İmmobilizasyonu

2 gr kille 200 mg cansız ve kuru mikroorganizma havanda iyice özleştirilmiştir. Karışıma 2 mL saf su ilave edilmiş ve 90 derecede 1 gün bekletilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve daha sonra iyice öğütülerek kullanılmaya başlanmıştır.

Sonuçta seçilen mantarlarla immobilize edilmiş olan killer, kesikli yöntemle ağır metallerin zenginleştirilme olayında optimum koşulların belirlenmesinde adsorban madde olarak kullanım alanı bulmuştur.

3.5 Deneysel Çalışmanın Yöntemi

Deneysel çalışmalar kesikli yöntem ile gerçekleştirilmiş olup organik maddelerle modifiye edilmiş bentonit adsorban olarak kullanılmıştır.

Bu yöntem ile Bakır, Kadmiyum ve Krom ağır metallerinin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorban miktarı, karıştırma süresi, konsantrasyon, pH gibi parametrelerin etkisi incelenip optimum koşullar belirlenmiştir.

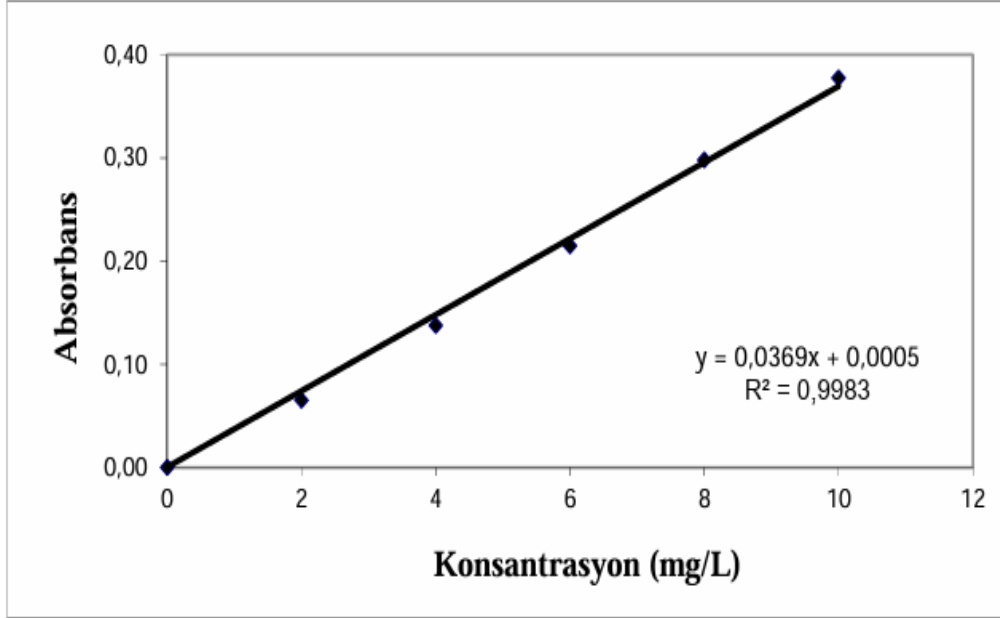
Sulu ortamdan uzaklaştırılan metal iyonlarının, başlangıç konsantrasyonları ile çözeltide kalan konsantrasyonlarının AAS ile ölçümü sonrası elde edilen değerlerinin arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

3.6 Tayin Yöntemi

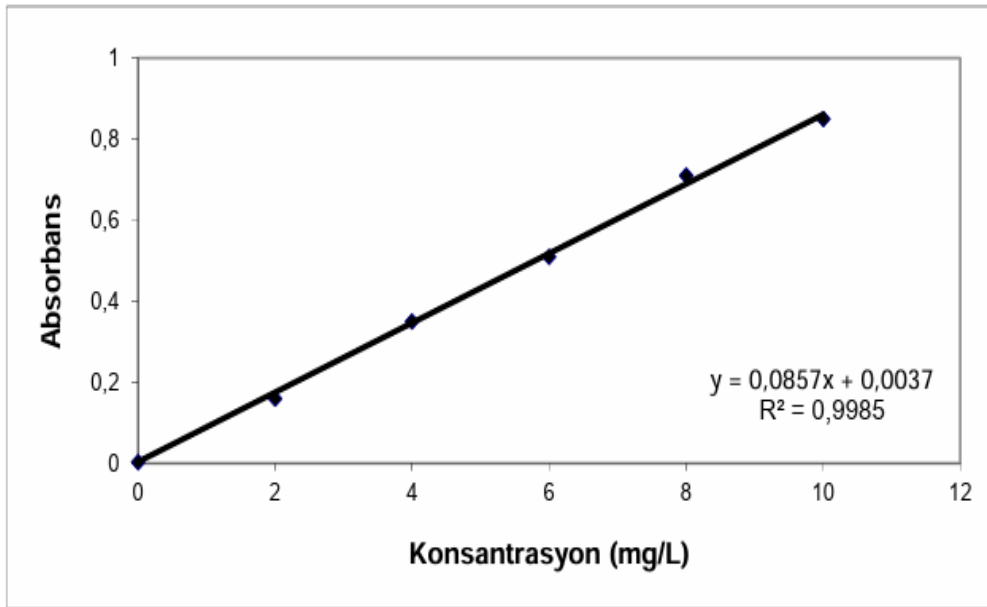
Deneysel çalışmalarda metal iyonlarının konsantrasyonlarını ölçmek için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır.

Çalışılan metallere uygun dalga boyları cihaz tarafından belirlenmiştir. Bu değerler Bakır için 325,21 nm, Kadmiyum için 229,30 nm, Krom için 358,40 nm'dir.

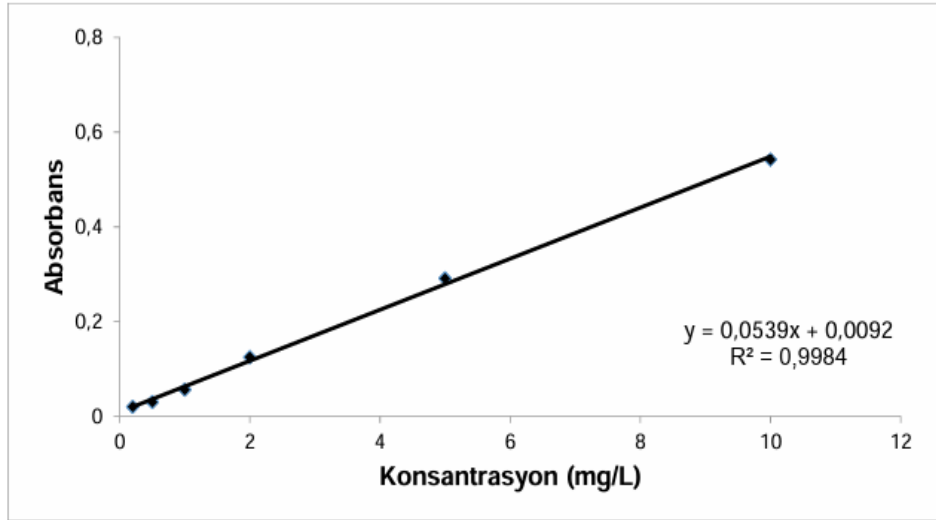
3.6.1 Çalışılan Metal Türlerinin AAS'deki Standart Grafikleri



Şekil 3.1 Bakır'ın standart grafiği



Şekil 3.2 Kadmiyum'un standart grafiği



Şekil 3.3 Krom'un standart grafiği

3.7 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.7.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorbanın miktarı adsorpsiyonun verimi için önemli faktörlerdendir. Miktarın az olması tekniğin verimli olmasını engellemektedir.

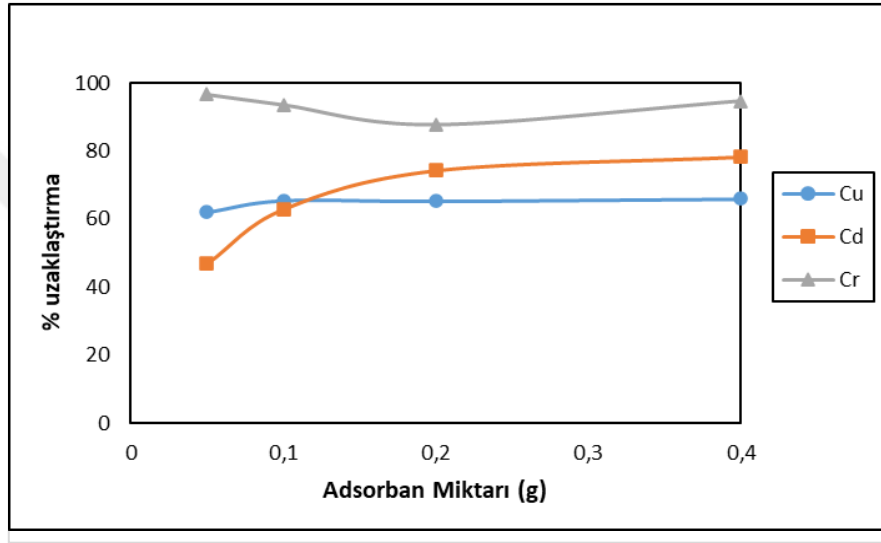
Çok miktarlardaysa da pahalı ve analizsel olarak da zorlanılabilecek olduğunun göstergesidir.

Böylelikle, bentonite Krom, Bakır ve Kadmiyum ağır metallerinin adsorpsiyonunda en uygun olan miktar, 50 mL hacminde ve 20 mg/L konsantrasyonunda Krom, Bakır ve Kadmiyum çözeltileriyle çalışılmıştır.

Bu metal çözeltilerine 0,05 gr, 0,1 gr, 0,2 gr, 0,4 gr olarak killer tartılarak eklenmiştir. 30 dk zaman aralığında 250 rpm hızda karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra katı ve sıvı kısmı birbirinden ayırmak için 10 mL örnek alınıp, 60 rpm hızda 5 dk santrifüjleme işlemi yapılmış ve ağır metal konsantrasyonlarının AAS ile ölçüm yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.3, Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te ve Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

Tablo 3.5 Çalışılan metallerin *Lentinus* ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

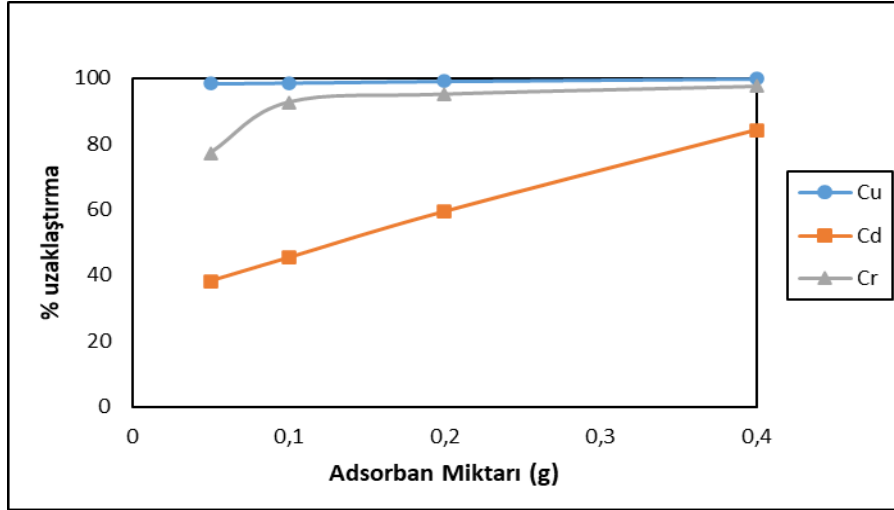
	Cu	Cd	Cr
Adsorban miktarı (g)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
0,05	62,09	46,91	96,57
0,1	65,47	62,91	93,5
0,2	65,30	74,27	87,61
0,4	65,94	78,25	94,7



Şekil 3.4 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit-*Lentinus*)

Tablo 3.6 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

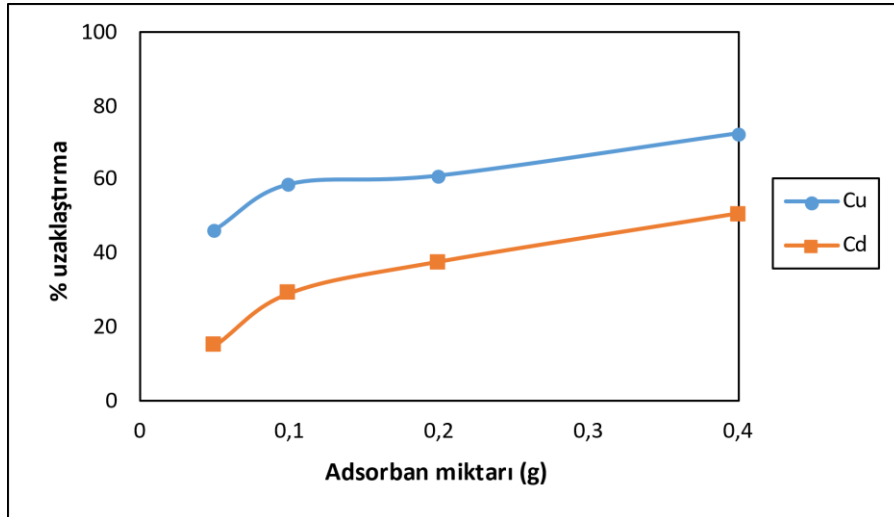
	Cu	Cd	Cr
Adsorban miktarı (g)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
0,05	98,28	38,18	77,18
0,1	98,50	45,28	92,67
0,2	98,96	59,29	95,12
0,4	99,66	84,07	97,50



Şekil 3.5 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit-*Plurotus Eryngii*)

Tablo 3.7 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

	Cu	Cd
Adsorban miktarı (g)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
0,05	46,46	15,3
0,1	58,79	29,41
0,2	61,09	37,87
0,4	72,54	50,82



Şekil 3.6 Çalışılan metal türlerinin adsorban miktarı değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit-*Plurotus Eryngii*)

3.7.2 Karıştırma Süresinin Etkisi

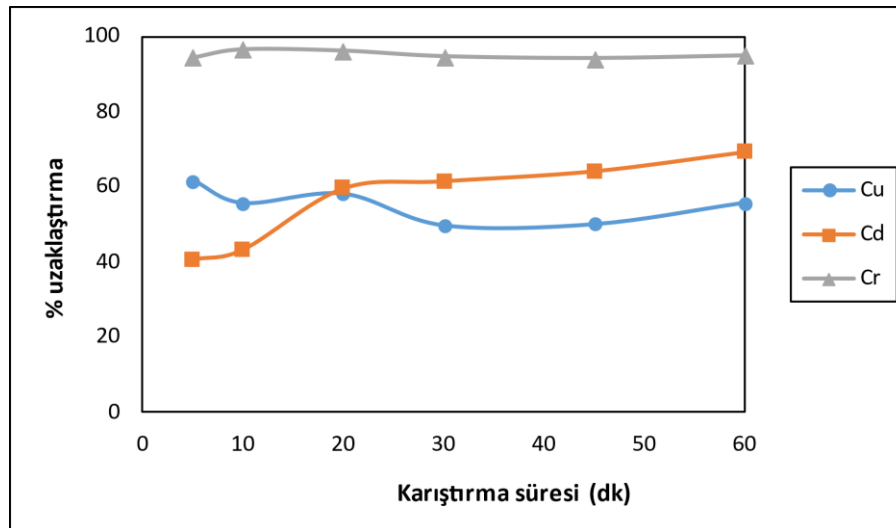
Bentonit kilinden 0,2 gram alınarak, 50 mL, 20 mg/L'lik hazırlanan metal çözeltileri ile 5, 10, 20, 30, 45 ve 60 dakika sürelerinde karıştırılma işlemine tabi tutulmuştur.

Bunlardan 10 mL örnek alınarak 60 rpm hızında 5 dk santrifüj işlemi uygulanmıştır. Yine metal konsantrasyonları AAS ile ölçülmüştür.

Sonuçlar Tablo 3.6, Tablo 3.7 ve Tablo 3.8'de ve Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.8 Çalışılan metallerin *Lentinus* ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

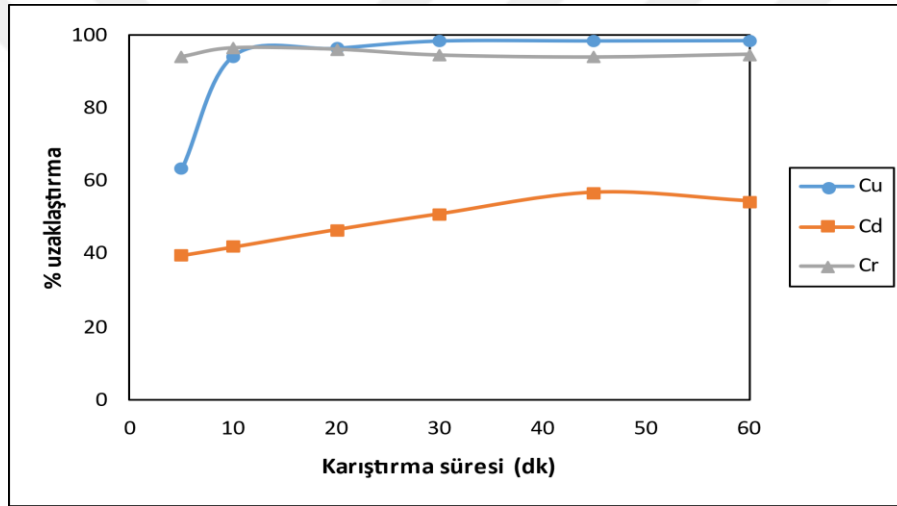
	Cu	Cd	Cr
Karıştırma süresi (dk)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	61,61	40,91	94,25
10	55,71	43,5	96,5
20	58,13	59,73	96,13
30	49,87	61,65	94,62
45	50,16	64,28	94,11
60	55,74	69,36	94,83



Şekil 3.7 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit-*Lentinus*)

Tablo 3.9 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

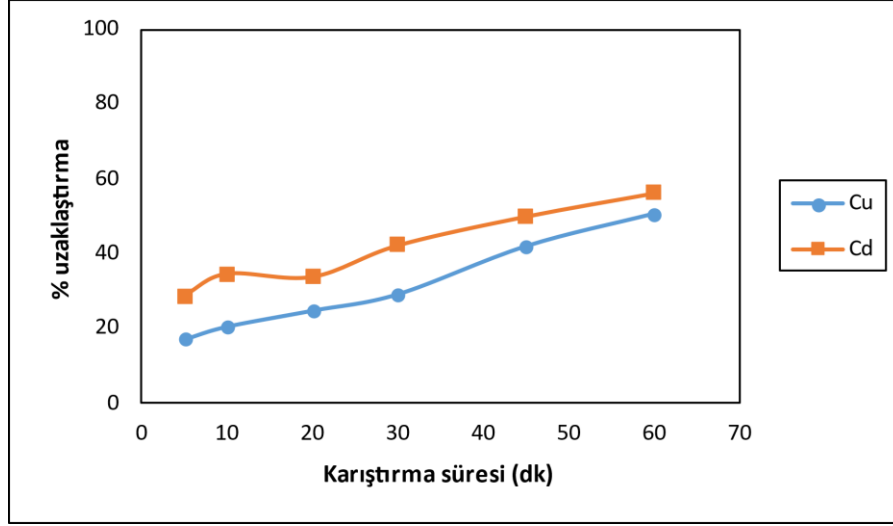
	Cu	Cd	Cr
Karıştırma süresi (dk)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	63,56	39,86	57,20
10	94,50	42,16	82,24
20	96,58	46,92	88,83
30	98,59	51,22	92,60
45	98,62	57,10	85,64
60	98,70	54,75	84,7



Şekil 3.8 Çalışılan metal türlerinin karıştırma süresi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit-*Plurotus Eryngii*)

Tablo 3.10 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

	Cu	Cd
Karıştırma süresi (dk)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	17,27	28,80
10	20,68	34,66
20	24,93	33,81
30	29,31	42,25
45	42,08	49,97
60	50,73	56,22



Şekil 3.9 Çalışılan metal türlerinin kariştirma süresinin değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit-*Plurotus Eryngii*)

3.7.3 Metal Konsantrasyonunun Etkisi

Çalışılan konsantrasyon değerleri 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm olarak belirlenmiştir.

Her bir metal iyonu için 6 adet olmak üzere 100 mL'lik şilifli erlenlere 50 mL hacimde olacak şekilde belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin her birinin içerisine 0,2 g adsorban eklenmiş ve çalkalayıcıda 30 dk süre ile kariştirilmiştir.

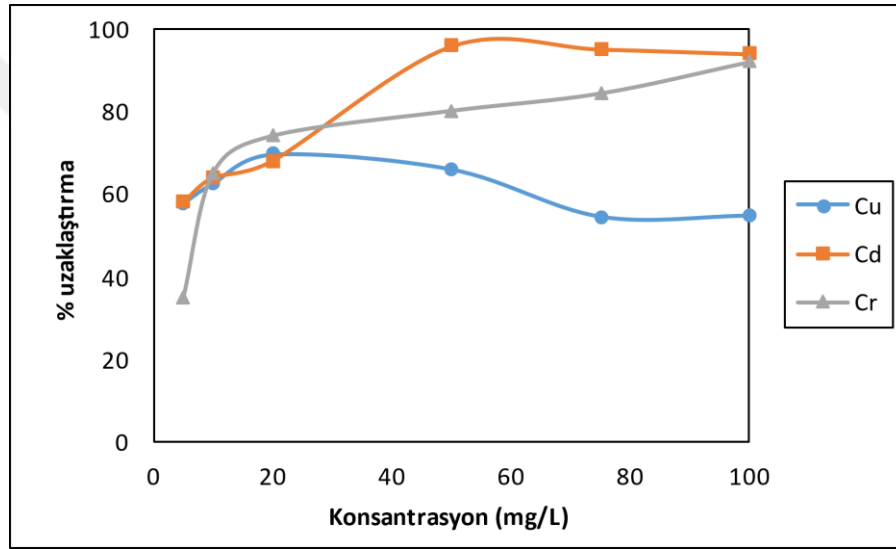
Kariştirme işleminden sonra 10 mL hacminde örnek tüpe alınmıştır ve 5 dakika boyunca 60 rpm hızda santrifüj edilmiştir. Santrifüj edildikten sonra ayrılan karışımlardan az miktarlarda alınarak sulu kısımdaki metal iyonlarının konsantrasyonu AAS cihazında ölçüm yapılarak tayini gerçekleştirilmiştir.

Uzaklaştırılan metal iyonlarının miktarı, adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrası çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonları arasındaki farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar Tablo 3.9, Tablo 3.10 ve Tablo 3.11'de ve Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de verilmiştir.

Tablo 3.11 Çalışılan metallerin *Lentinus* ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi

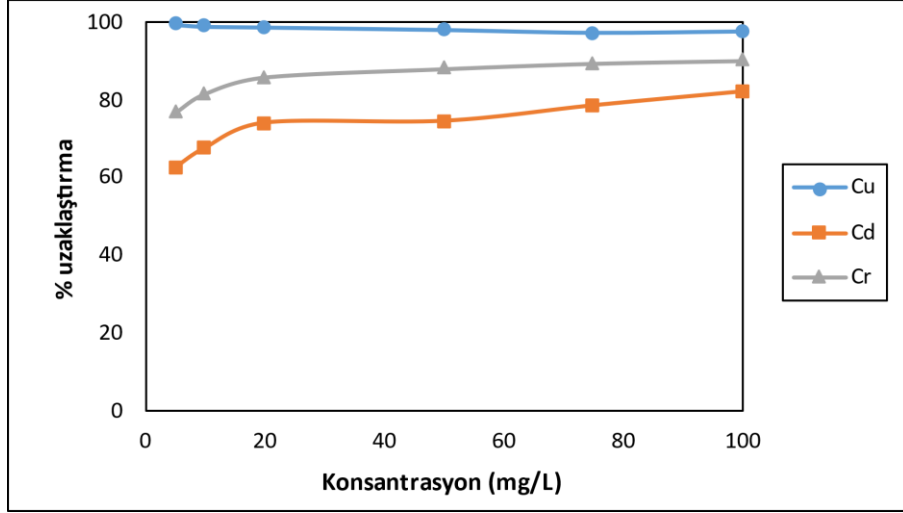
	Cu	Cd	Cr
Konsantrasyon (mg/L)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	57,87	58,27	35,07
10	62,73	64,25	65,42
20	69,87	68,36	74,46
50	66,22	96,16	80,50
75	54,64	95,42	84,70
100	54,91	94,25	92,30



Şekil 3.10 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonunun değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit-*Lentinus*)

Tablo 3.12 Çalışılan metallerin *Plurotus Eryngii* ile modifiye sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi

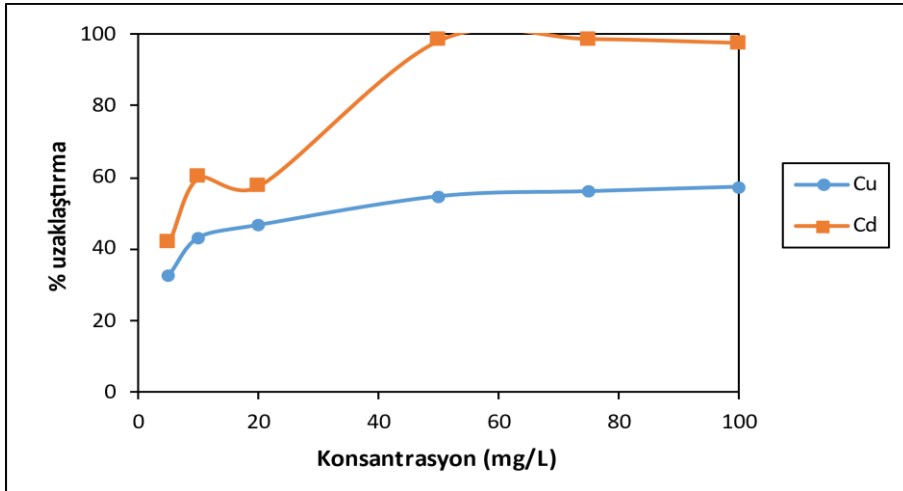
	Cu	Cd	Cr
Konsantrasyon (mg/L)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	99,43	62,56	76,81
10	98,89	67,63	81,69
20	98,67	74,09	85,91
50	97,94	74,56	88,04
75	97,13	78,56	89,41
100	97,54	82,15	90,12



Şekil 3.11 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonu değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Sepiyolit-*Plurotus Eryngii*)

Tablo 3.13 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna metal konsantrasyonunun etkisi

	Cu	Cd
Konsantrasyon (mg/L)	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
5	32,65	41,99
10	43,15	60,13
20	46,60	57,76
50	54,59	98,31
75	55,99	98,76
100	57,23	97,66



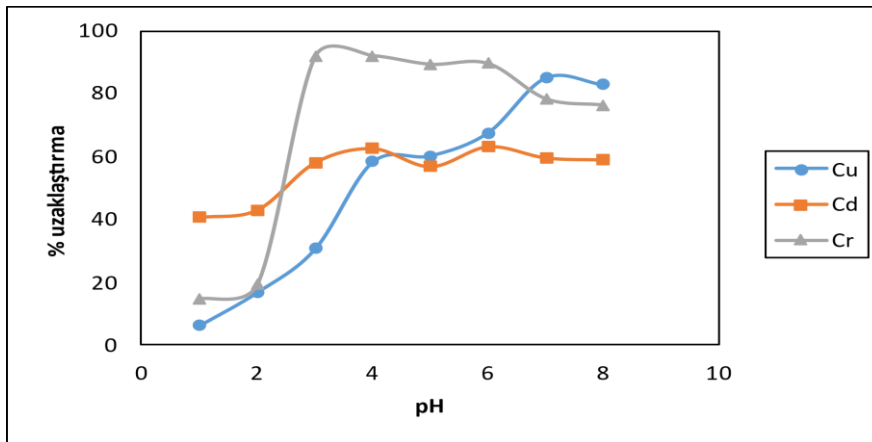
Şekil 3.12 Çalışılan metal türlerinin metal konsantrasyonu değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Zeolit-*Plurotus Eryngii*)

3.7.4 pH' ın Etkisi

pH, dengeyi belirlediğinden dolayı çok önemli bir parametredir. Modifiye Bentonit kiliyle Krom, Bakır, Kadmiyum metallerinin uzaklaştırılmasında pH etkisinin incelenmesinde pH 1-8 aralığındaki değerlerde kesikli yöntemle deneyler yapılmıştır. Burada pH değerleri 1 M HCl ve 1 M NH₃ ile deneysel olarak istenilen pH değerine ayarlanabilmiştir. Burada, 10 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL Bakır, Krom ve Kadmiyum ağır metallerinin pH'ları ayarlanıp üzerlerine 0,2 gram modifiye killeri ilave edilmiş ve 250 rpm hızında 30 dk karıştırma işlemi yapılmıştır. Sonrasında çözelti 60 rpm 5 dk santrifüjlenerek, çözelti konsantrasyonları AAS ile ölçülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.12, Tablo 3.13 ve Tablo 3.14'de ve Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de verilmiştir.

Tablo 3.14 Çalışılan metallerin *Lentinus* ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi

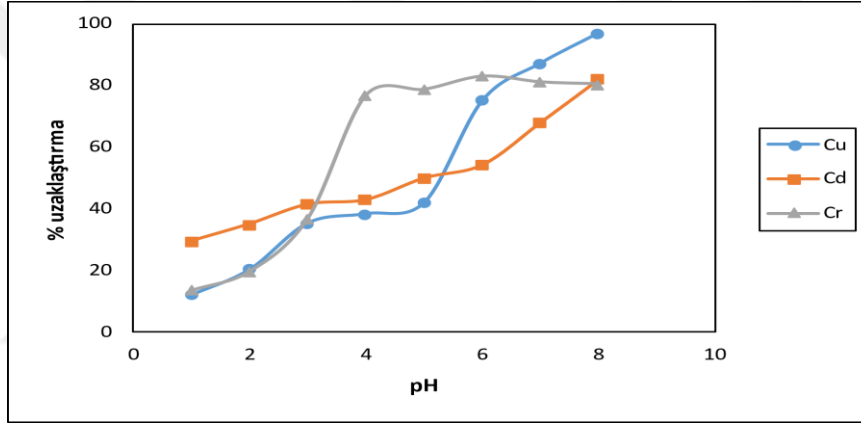
	Cu	Cd	Cr
pH	% Uzaklaştırma	%Uzaklaştırma	%Uzaklaştırma
1	6,21	40,64	14,85
2	16,80	43,05	19,60
3	30,64	58,10	91,90
4	58,34	62,55	92,11
5	60,28	56,79	89,38
6	67,66	63,15	89,62
7	85,12	59,59	78,43
8	82,87	58,96	76,44



Şekil 3.13 Çalışılan metal türlerinin pH etkisi değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği (Bentonit-*Lentinus*)

Tablo 3.15 Çalışılan metallerin *Lentinus* ile modifiye bentonit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi

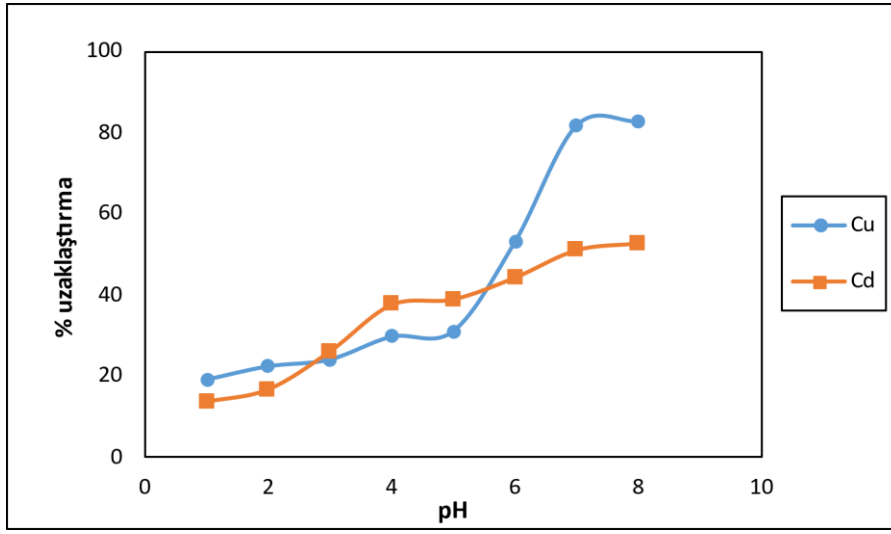
	Cu	Cd	Cr
pH	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
1	12,15	29,50	13,58
2	20,44	35,06	19,75
3	35,47	41,46	36,99
4	38,46	42,95	76,87
5	42,14	50,00	78,70
6	75,20	54,30	82,96
7	87,25	68,15	81,09
8	97,05	82,20	80,47



Şekil 3.14 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği
(Sepiyolit-*Plurotus Eryngii*)

Tablo 3.16 Çalışılan metallerin *Pleurotus eryngii* ile modifiye zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna pH etkisi

	Cu	Cd
pH	% Uzaklaştırma	% Uzaklaştırma
1	18,94	13,66
2	22,23	16,66
3	23,91	25,96
4	29,53	37,42
5	30,91	38,77
6	52,95	44,11
7	81,62	50,86
8	82,56	52,5



Şekil 3.15 Çalışılan metal türlerinin pH değerlerine karşı % uzaklaştırma grafiği
(Zeolit-*Plurotus Eryngii*)

Dünyamızda ağır metaller, suyu kirletici özelliğe sahip olan maddeler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Su dışında toprağı ve havayı da kirletebilme özelliğine sahiptirler. Bu durumdan dolayı canlı organizma için zararlı olmakta ve tehdit oluşturmaktadır. Çevrenin temizlenme olayı günümüzde çok pahalı ve uzun süreler gerektirmektedir. Bundan dolayı, tedbir almak daha çok önem arz etmektedir.

Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Bu deneysel çalışmalarda kil ve killere modifiye edilmiş biyokütleler adsorban olarak kullanılmıştır. Bakır, Krom ve Kadmiyum metallerinin seçilen adsorbanlarla giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu giderime etkili olan parametreler incelenmiştir.

4.1 Adsorban miktarının etkisi

Adsorpsiyonda, adsorban miktarı çok önemli bir etkidir. Adsorban miktarının az veya fazla olması ile adsorpsiyonun verimi düşmektedir. Adsorban miktarı çok fazla kullanılırsa ekonomik açıdan ve deneysel bakımdan çalışmaları zor hale getirir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda optimum adsorban miktarı belirlenmiştir.

Lentinus mantarıyla modifiye edilmiş bentonitin yüzde uzaklaştırmasına bakıldığında 0,05 g değerinden başlayarak 0,2 g adsorban miktarı değerine kadar artış gösterdiği, 0,4 g değerine kadar hemen hemen aynı uzaklaştırma yüzdesinde olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan deneylerde görüldüğü gibi Cu(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarının, 0,2 g *Lentinus* modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 65,3, % 4,27 ve % 87,61 olarak bulunmuştur.

Plurotus Eryngii mantarı ile modifiye edilen sepiyolitinin sonuçlarına bakıldığında ise sonuçların hemen hemen birbiriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir.

Sonuçlara göre her üç modifiye kilin içinde en uygun adsorban miktarı olarak 0,2 g belirlenmiştir.

4.2 Karıştırma Süresi Etkisi

Adsorpsiyon işleminde bir diğer önemli olan parametre karıştırma süresidir. Adsorban ve metal iyonunun temas süresinin az olduğu durumlarda adsorpsiyon etkili olamamaktadır. Bu sürenin fazla olması durumunda ise zaman kaybı meydana gelerek çalışmalarımızı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda optimum karıştırma süresi belirlenmiştir.

Lentinus modifiye edilmiş bentonitin uzaklaştırma yüzdeleri incelendiğinde tüm metal iyonlarının 30.dakikada iyi tutunma gösterdiği tespit edilmiştir. Cu(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarının, 0,2 g *Lentinus* modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 49,87, % 61,65 ve % 94,11 olarak bulunmuştur.

Plurotus Eryngii ile modifiye edilmiş sepiyolitinin uzaklaştırma yüzdeleri incelendiğinde Cr(III) metal iyonunun % 92,60 oranıyla 30. dk'da en iyi tutunma gösterdiği gözlenmiştir

Plurotus Eryngii ile modifiye olan zeolit kilinin uzaklaştırılması gözlemlendiğinde ise Cu(II) iyonunda %98,59 değeriyle 30. dakikada en iyi tutunma gerçekleştirdiği tespit edilmiştir.

Bu üç farklı modifiye kilin uzaklaştırma yüzdelerinin genellikle 30. dk'ya kadar artış gösterip dengeye ulaştığı, 30. dk'dan sonra azaldığı veya neredeyse aynı uzaklaştırma yüzdelerinde olduğu sonuçlara yansımıştır. Bu nedenle optimum karıştırılma zamanı 30 dakika belirlenmiştir.

4.3 Konsantrasyon Etkisi

Metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarını belirlemek için 0,2 g adsorban miktarı ile 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Lentinus ile modifiye edilmiş bentonit kullanılan çalışmalarda maksimum uzaklaştırma değerleri Cu(II) ve Cr(III) için 20 ppm olarak gözlemlenmiştir. Bu değerler en iyi tutunma gösteren değerlerdir. Yapılan deneylerde görüldüğü gibi Cu(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarının, 0,2 g *Lentinus* modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 69,87 % 68,36 ve % 74,46 olarak bulunmuştur.

Plurotus Eryngii ile modifiye edilmiş sepiyolit kili kullanılarak yapılan çalışmalarda maksimum uzaklaştırma değerleri Cu(II), Cr(III) metalleri için 20 ppm konsantrasyonda gözlenmiştir. Yine bu değerler en iyi tutunma gösteren değerlerdir. Sırasıyla %98,67 ve %85,91'dir.

Bu üç farklı modifiye kil için yüzde uzaklaştırma sonuçlarına bakıldığında genellikle 20 ppm değerine kadar artış gözlenmiştir. Genellikle 20 ppm konsantrasyonundan sonra 100 ppm değerine kadar verim azaldığından dolayı değerler giderek azalış göstermiştir.

Adsorplanan madde miktarının giderek azalması durumu, ortamdaki madde miktarının artmasıyla beraber adsorban yüzeyinde daha çok madde tutunacağından dolayı adsorban gözeneklerinin dolması ile oluşmaktadır. Bu nedenle optimum konsantrasyon değeri 20 ppm olarak seçilmiştir.

4.4 pH Etkisi

Ortamin pH değeri, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerin arasında yer alır. Bentonit kilinin oksit yüzeyleri, sulu çözelti ile etkileşirken hidroksil gruplarına sahiptir.

Oksit yüzeylerinin ortamdaki iyonları adsorplayabilmesi, bu hidroksil gruplarının iyonlaşması sayesinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle hidroksil grupları ağır metal adsorpsiyonunu kontrol etmede önemli bir rol oynar.

Sonuçlar incelendiğinde, en iyi sonucu ise çözeltilerin pH değeri arttıkça verdikleri gözlenmiştir. Yapılan deneylerde görüldüğü gibi Cu(II), Cd(II), Cr(III) iyonlarının, 0,2 g *Lentinus* modifiye edilmiş bentonit kullanılarak uzaklaştırma yüzdeleri pH 8'de sırasıyla % 97,05, % 82,2 ve % 80,48 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, daha önce doğal killerin kullanıldığı çalışmalarla karşılaştırma yapıldığında modifiye edilmiş haldeki bentonit, sepiyolit killerin ve zeolit metal uzaklaştırma yüzdelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Doğal olarak bulunan killerin yine doğal biyokütlelerle modifiye edilerek etkin, ucuz, kolay uygulanabilir bir yöntem olarak ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin kullanımının olacağı gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Şahan, S., (2006). Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [2] Kara, E., (2006). Amberlite XAD-1180 / Salisilaldoksim Şelat Yapıcı Reçinesinin Sentezi ve Bazı Eser Metal İyonlarının Zenginleştirilerek FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [3] Şahinbaş H., D., (2011). Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [4] Saygı, K.Ö., (2010). Katı Faz Ekstraksiyonu ve Birlikte Çöktürme ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve Türlendirilmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [5] Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., Shahhosseini, S. ve Asadollahzadeh, M., (2013). “Characterization of Ag(I), Co(II) and Cu(II) Removal Process from Aqueous Solutions Using Dolomite Powder”, Korean J. Chem. Eng., 30: 172-180.
- [6] Sheikhhosseini, A., Shirvani, M. ve Shariatmadari, H., (2013). “Competitive Sorption of Nickel, Cadmium, Zinc and Copper on Palygorskite and Sepiolite Silicate Clay Minerals”, Geoderma, 192: 249-253.
- [7] Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. ve Park, J., (2010). “Adsorption of Cr(VI) on Hexadecylpyridinium Bromide (HDPB) Modified Natural Zeolites”, Microporous and Mesoporous Materials, 130: 83-91.
- [8] Eren, E., Gumus, H. ve Ozbay, N., (2010). “Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cu(II) Removal by Iron Oxide Modified Sepiolite”, Desalination, 262: 43-49.
- [9] Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Djokic, V., Radovanovic, Z., Janackovic, D. ve Petrovic, R., (2010). “Iron-Modified Sepiolite for Ni²⁺ Sorption from Aqueous Solution: an Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study”, J. Chem. Eng. Data, 55: 5681-5689.

- [10] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y. ve Wang, X., (2009). "Sorption of Copper(II) onto Super-Adsorbent of Bentonite-Polyacrylamide Composites", *Journal of Hazardous Materials*, 173: 661-668.
- [11] Motsi, T., Rowson, N.A. ve Simmons, M.J.H., (2009). "Adsorption of Heavy Metals from Acid Mine Drainage by Natural Zeolite", *International Journal of Mineral Processing*, 92: 42-48.
- [12] Pehlivan, E., Ozkan, A.M., Dinc, S. ve Parlayici, S., (2009). "Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} Ion on Dolomite Powder", *Journal of Hazardous Materials*, 167: 1044-1049.
- [13] Eren, E., Afsin, B. ve Onal, Y., (2009). "Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161: 677-685.
- [14] Ghaedi, M., Niknam, K., Shokrollahi, A., Niknam, E., Rajabi, H.R. ve Soylak, M., (2008). "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Heavy Metal Ions after Solid Phase Extraction Using Modified Sodium Dodecyl Sulfate Coated on Alumina", *Journal of Hazardous Materials*, 155: 121-127.
- [15] Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S. ve Melis, P., (2008). "Sorption Processes and XRD Analysis of a Natural Zeolite Exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} Cations", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 428-434.
- [16] Duran, C., Gundogdu, A., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Senturk, H.B. ve Tufekci, M., (2007). "Solid-Phase Extraction of Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) and Pb(II) Ions from Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 347-355.
- [17] Demirbas, O., Alkan, M., Dogan, M., Turhan, Y., Namli, H. ve Turan, P., (2007). "Electrokinetic and Adsorption Properties of Sepiolite Modified by 3 Aminopropyltriethoxysilane", *Journal of Hazardous Materials*, 149: 650-656.
- [18] Bentouami, A. ve Ouali, M.S., (2006). "Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Hydroxy-8 Quinoleine Intercalated Bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 270-277.

- [19] Trgo, M., Peric, J. ve Vukojevic Medvidovic, N., (2006). “Investigations of Different Kinetic Models for Zinc Ions Uptake by a Natural Zeolitic Tuff”, *Journal of Environmental Management*, 79: 298-304.
- [20] Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlinska, E. ve Pszonicki, L., (2005). “Speciation of Chromium in Mineral Waters and Salinas by Solid-Phase Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”, *Talanta*, 66: 1345-1349.
- [21] Liang, P., Liu, Y., Guo, L., Zeng, J. ve Lu, H., (2004). “Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Preconcentration of Trace Metal Ions and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19: 1489-1492.
- [22] Walker, G.M., Connor, G. ve Allen, S.J., (2004). “Copper(II) Removal onto Dolomitic Sorbents”, *Chemical Engineering Research and Design*, 82: 961-966.
- [23] Naseem, R. ve Tahir, S.S., (2001). “Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent”, *Water Research*, 35: 3982-3986.
- [24] Bag, H., Lale, M. ve Turker, A.R., (1998). “Determination of Iron and Nickel by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration on *Saccharomyces Cerevisiae* Immobilized Sepiolite”, *Talanta*, 47: 689-696.
- [24] Özbolat G., Tuli A, (2016) “Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri”, *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), pp. 502-521.
- [25] Kartal G., A. Güven, Ö. Kahvecioğlu, S. Timur, (2004), “Metallerin Çevresel Etkileri –II”, *Metallurji Dergisi*, 137, pp. 46-51.
- [26] Özmert S., (2006), “Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Özelliklerinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [27] Avcı A., (2008), “Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom(VI) Giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] M. Yıldız, (2007), “Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

- [29] R. Hamutoğlu, A.B. Dinçsoy, D. Cansaran-Duman, S. Aras, (2012), “Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları”, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4), 235-253.
- [30] F. Fu, Q. Wang, (2012), “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, Journal of Environmental Management, 341, pp. 407-418.
- [31] S.M. Moosavirada, R. Sarikhanib, E. Shahsavanic, S.Z. Mohammadi, (2015), “Removal of some heavy metals from inorganic industrial wastewaters by ion exchange method”, Journal of Water Chemistry and Technology, 37(4), pp.191-199.
- [32] E.B. Rona, (2019), “Endüstriyel Atıksulardaki Ağır Metallerin Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] A. Başak, (2017), “Alüminyum Mamül Üretim Prosesi Atıksuyunda İyon Değiştirme Prosesi İle Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [34] A. Gündoğdu, (2010), “Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [35] B. N. Çiftci, (2021), “Odun Külünden Elde Edilen Nanomanyetit Kompozitin Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fe, Mn Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [36] R. Kısacıkoglu, (2019), “Modifiye Edilmiş Doğal Kil Mineraliyle Sulu Çözeltilerden Bakır ve Kurşun Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [37] H. Meşecikli Cansev, (2014), “Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) Ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] Ö. Çimen, (2014), “Pirina Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ağır Metallerin Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.

- [39] E. Akçay, (2018), “Tirebolu Bentoniti Üzerine Adsorpsiyon İle Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [40] Z. Zeybek, (2019), “Sulardaki Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlar İle Giderimi”, Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- [41] E. Filiz, (2017), “Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] V. Avcı, (2017), “Elma Kabuğu (Van- Muradiye) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [43] A. Usta Dikmen, (2018), “Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesinde Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolitin Çinko, Kurşun ve Kadmiyum İçin İyon Değişim Kapasitesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [44] O. Kabadayı, (2018), “Kitosan Kaplı Zeolit ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [45] D. Örs, (2019), “Silika Jelin Bazı Silanlı İmin Bileşikleriyle Modifikasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [46] E. Demir, H. Yalçın, (2014), “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79.
- [47] G. Fikir, (2019), “Deneyisel Adsorpsiyon Verilerine Kinetik ve Termodinamik Modellerin Uygulanması ve İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [48] E. Bilgin, (2009), “Polimer Destekli Manyetik Nanopartiküllerle Sulu Çözeltiden Ağır Metal Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [49] H. Varlıkl  z, (2018), “Adsorpsiyon Denge ve Kinetik   alışmalarında Adsorbent Olarak Kayısı   ekirdeğinin Kullanılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi,   n  n     niversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [50] M.S. Aksoy, (2009), “Bazı Killer Kullanılarak Atık Sularda Bulunan Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması ve Cevap Yüzeyi Metodu ile Adsorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [51] S. Uzan, (2011), “Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner Amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma”, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [52] N. Kertmen, (2019), “Sürdürülebilir Bir   retim   in   eşitli Adsorbanların Reaktif Boya Banyolarının Renginin Giderilmesinde Kullanımı”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,   zmir.
- [53] N. Bektaş, (2019), “Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin   ncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi,   stanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,   stanbul.
- [54] A. Vatansever, (2009), “Reşadiye Bentonitinden Organofilik Bentonit Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi,   stanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,   stanbul.
- [55] V. Y  nten, (2006), “Bitkisel Hormonlardan 2, 4-D Amin ve Böcek   ld  r  c  lerden 2, 2-Dikloro Vinil Fosfat (Dichlorvos)’In Orjinal, Yüzeyi HNO₃ ve Na₂CO₃ ile Değiştirilmiş Bentonit   zerine Adsorpsiyonlarının   ncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [56] E. Oruçoğlu, (2011), “Reşadiye Bentonitin Organik ve   norganik Katyonlarla Modifikasyonu ve Modifiye   r  nlerde ⁷⁵Se Radyoizotopunun Adsorpsiyonunun   ncelenmesi”, Doktora Tezi,   stanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,   stanbul.
- [57] O. Soylu, (2022), “Bazı   letken Polimerlerin Kil ve Zeolit Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tokat.

- [58] B. O. Otunola, O. O. Ololade, (2020), “A Review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes”, *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100692.
- [59] S. Mao, M. Gao, (2021), “Functional Organoclays For Removal of Heavy Metal Ions from Water: A Review”, *Journal of Molecular Liquids*, 377, pp. 116-143.
- [60] G. Smitha, C. S. Reddy, (2004), “ZrCl₄-Catalyzed Pechmann Reaction: Synthesis of Coumarins Under Solvent-Free Conditions”, *Synthetic Communications*, 34(21), pp. 3997-4003.



TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

[1] E. Baranak, M. Arısoy, S. Kocaoba, “Biomass Destekli Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi”, 10.Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 7-11 Eylül 2022, Muğla.

Projeler

[1] Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün “FYL-2022-5206 - Biomass Destekli Katı Faz Ekstraksiyonu ile Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi” konulu proje ile desteklenmiştir.

