

ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

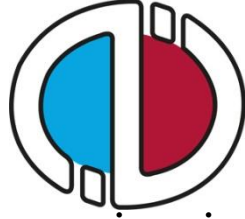
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

ADSORBSİYON YÖNTEMİ İLE SULU ORTAMLARDA
Cu(II) VE Cr(III) İYONLARININ GİDERİMİNDE
ADSORBAN OLARAK MİDYE (*Mytilus edulis*) KABUĞU
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Melike ÖZSOY
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN

BİLECİK, 2019
Ref. No: 10287916



**ESKİŞEHİR
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**ADSORBSİYON YÖNTEMİ İLE SULU ORTAMLARDA
Cu(II) VE Cr(III) İYONLARININ GİDERİMİNDE
ADSORBAN OLARAK MİDYE (*Mytilus edulis*) KABUĞU
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**Melike ÖZSOY
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN**

BİLECİK, 2019



Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

**INVESTIGATION OF THE USAGE OF COMMON BLUE
MUSSEL (*Mytilus edulis*) SHELL AS ADSORBENT FOR
THE REMOVAL OF Cu(II) AND Cr(III) IONS IN
AQUEOUS MEDIA VIA ADSORPTION METHOD**

Melike ÖZSOY
Master's Thesis

Thesis Advisor
Assoc. Prof. Selçuk ÖZCAN

BİLECİK, 2019



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 06.08.2019 tarih ve 42-08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22.08.2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike ÖZSOY'un "Adsorbsiyon Yöntemi ile Sulu Ortamlarda Cu(II) ve Cr(III) İyonlarının Gideriminde Adsorban Olarak Midye (*Mytilus edulis*) Kabuğu Kullanımının Araştırılması" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Elif DEMİREL

ÜYE : Doç. Dr. Macit NURBAŞ

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun / / tarih ve / sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN'a,

Bana daima iyiyi ve doğru yolu gösteren, hayatımın her döneminde yanımda olan, bugünlere kadar gelmemi sağlayan, benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve bana güç veren sevgili annem Oya ÖZSOY, babam Zekai ÖZSOY, kardeşlerim Türker ÖZSOY ve Sena ÖZSOY'a,

Sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.



BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmada kullanılmadığını beyan ederim.

06/08/2019

(Melike ÖZSOY)

**ADSORBSİYON YÖNTEMİ İLE SULU ORTAMLARDA Cu(II) VE Cr(III)
İYONLARININ GİDERİMİNDE ADSORBAN OLARAK MİDYE (*Mytilus edulis*)
KABUĞU KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

ÖZET

Ağır metal endüstrilerinin katı ve özellikle de metal iyonu çözeltisi şeklindeki atıkları toksik etkileri nedeniyle doğada kirletici etki göstermektedir ve bu sebeple ağır metal içeren sulu atıkların doğaya deşarj edilmeden önce metal içeriklerinin uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Ağır metallerin sulu ortamlardan gideriminde pek çok yöntem kullanılmakla beraber son yıllarda doğal kaynaklardan basit süreçlerle elde edilen adsorbentler kullanılarak ağır metal giderimi yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu araştırmada adsorbsiyon yöntemiyle Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının gideriminde öğütülmüş midye (*Mytilus edulis*) kabuğunun adsorbent olarak kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışma neticesinde Cr(III) için 293 K sıcaklık değerinde adsorbsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine her ikisine de uyduğu, 303K ve 313K sıcaklıkta ise Freundlich izotermine, 333K sıcaklıkta ise Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Cu(II) için ise 293K sıcaklık değerinde adsorbsiyonun Freundlich izotermine, 303K sıcaklıkta ise Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, başlangıç derişimi 50-200 ppm olan Cr(III) ve Cu(II) iyonları için adsorbsiyon veriminin 293 – 333 K sıcaklık aralığında genel olarak 303 K’de en yüksek değerine ulaştığı tespit edilmiştir. En yüksek adsorbsiyon veriminin, Cr(III) iyonu için 50 ppm başlangıç derişiminde yaklaşık %96 olduğu ve başlangıç derişimlerinin 100 ve 200 ppm’e yükselmesi ile hafif düştüğü, Cu(II) iyonu için 200 ppm başlangıç derişiminde yaklaşık %98 olduğu ve başlangıç derişiminin artması ile arttığı bulunmuştur. Cr(III) iyonunu için adsorbsiyon kapasitesinin yaklaşık 18 mg/g, ve Cu(II) iyonu için 19.5 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Birinci derece Lagergren kinetiğine göre Arrhenius denkleminde hesaplanan aktivasyon enerjileri Cu(II) için yaklaşık 8 kJ/mol ve Cr(III) için yaklaşık 7 kJ/mol’dür.

Öğütölmüş midye kabuğu, aktif karbon ile karşılaştırıldığında (yaklaşık olarak Cu(II) için 45 mg/g, Cr(III) için 16 mg/g) adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılabilir olduğu ve öğütölmüş midye kabuğunun Cu(II) ve Cr(III) gideriminde adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon; Ağır Metal; Cu(II); Cr(III); Langmuir izotermi; Freundlich izotermi; Lagergren kinetiği



INVESTIGATION OF THE USAGE OF COMMON BLUE MUSSEL (*Mytilus edulis*) SHELL AS ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF Cu(II) AND Cr(III) IONS IN AQUEOUS MEDIA VIA ADSORPTION METHOD

ABSTRACT

The solid and also especially the metal ion solution wastes of heavy metal industries are rendered as pollutants to the nature due to their toxicity. Therefore, it is imperative to treat such metal ion containing aqueous wastes before being discharged to the environment. Although a variety of methods are being used for the treatment of aqueous wastes with heavy metal content, in recent years the use of adsorbents produced by simple methods from natural sources are becoming more prominent in the heavy metal stripping. In this study, the use of grinded common blue mussel shell (*Mytilus edulis*) as an adsorbent in the treatment of Cu(II) and Cr(III) ions with adsorption, was investigated. As a result of the study it was found that the Cr(III) adsorption at 293 K was in accord with Langmuir and Freundlich isotherms, while at 303 K - 313 K it conformed with Freundlich isotherm, still at the higher temperature of 333 K it obeyed Langmuir isotherm. On the other hand, for Cu(II) at 293 K the adsorption correlated with Freundlich isotherm and at the higher temperature of 303 K it correlated with Langmuir isotherm. It was concluded that, the adsorption yield for both the Cr(III) and Cu(II) ions with the initial concentrations of 50-200 ppm, reached their maximums in between 293 K – 333 K, in general at 303 K. It was found that the adsorption yield for Cr(III) with the 50 ppm initial concentration reached 96%, and with the initial concentrations raised to 100 ppm and 200 ppm the yield declined slightly, and the adsorption yield for Cu(II) with the 200 ppm initial concentration was 98% with an increasing trend with increasing initial concentration. The adsorption capacity of the adsorbent for Cr(III) ion was determined to be 18 mg/g, while its adsorption capacity for Cu(II) ion was determined as 19.5 mg/g. According to the Lagergren adsorption kinetics which is of first degree, the activation energies of Cr(III) and Cu(II) on the adsorbent were approximately 7 kJ/mol and 8 kJ/mol, respectively.

When the adsorption capacity of the ground shell was compared with that of activated carbon of 16 mg/g for Cr(III) and 45 mg/g for Cu(II), it was concluded that ground common blue mussel shell could be employed as an adsorbent for the adsorption treatment of aqueous solutions of Cr(III) and Cu(II) ions.

Key Words: Adsorption; Heavy Metal; Cu (II); Cr (III); Langmuir isotherm; Freundlich isotherm; Lagergren kinetics



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	
BEYANNAME	
ÖZET.....	I
ABSTRACT	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Kitin.....	3
2.1.1. Kitin ve kitosanın moleküler yapısı ve fiziksel özellikleri	3
2.1.2. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri	4
2.2. Ağır Metaller	5
2.3. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Canlılara Etkileri	6
2.3.1. Bakır (Cu)	6
2.3.2. Krom (Cr)	8
2.4. Ağır Metal Giderim Yöntemleri.....	9
2.5. Adsorbsiyon.....	10
2.5.1. Adsorbsiyon mekanizması.....	10
2.5.2. Adsorbsiyon türleri	11
2.5.3. Adsorbsiyona etki eden parametreler	13
2.5.4. Adsorbsiyon değişkenleri	15
2.5.5. Adsorbsiyon kinetiği.....	16
2.5.6. Adsorbsiyon izotermi	18
2.5.7. Adsorbsiyon termodinamiği	27
2.6. Literatür Özeti	28
3. MALZEMELER ve METODLAR	37
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler	37
3.2. Analitik Yöntem	37
3.3. Deneyde Kullanılan Adsorbent	38

3.3.1. Adsorbsiyon deneyleri	38
3.3.2 Kantitatif metal iyonu tayini	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1. Krom İyonu Adsorbsiyonu	39
4.1.1. Krom iyonu için konsantrasyon - zaman grafikleri	42
4.1.2. Krom iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları ve grafikleri	44
4.1.3. Krom iyonu için Freundlich izoterm hesaplamaları ve grafikleri	47
4.1.4. Krom iyonu için Lagergren adsorbsiyon kinetiği hesaplamaları ve grafikleri	50
4.2. Bakır İyonu Adsorbsiyonu	55
4.2.1. Bakır iyonu için konsantrasyon - zaman grafikleri.....	57
4.2.2. Bakır iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları ve grafikleri	59
4.2.3. Bakır iyonu için Freundlich izoterm hesaplamaları ve grafikleri.....	62
4.2.4.Bakır iyonu için Lagergren adsorbsiyon kinetiği hesaplamaları ve grafikleri	65
4.3. Adsorbsiyon Termodinamiği.....	70
4.4. Başlangıç Metal Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Giderim Oranına Etkisi	71
SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	76
ÖZ GEÇMİŞ.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 4. 1.	Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (200 ppm)	42
Şekil 4. 2.	Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (100 ppm)	42
Şekil 4. 3.	Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (50 ppm)	43
Şekil 4. 4.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (293K)	44
Şekil 4. 5.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (303K)	45
Şekil 4. 6.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (313K)	46
Şekil 4. 7.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (333K)	46
Şekil 4. 8.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (293K)...	47
Şekil 4. 9.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (303K)...	48
Şekil 4. 10.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (313K)...	49
Şekil 4. 11.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (333K)...	49
Şekil 4. 12.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (293 K)...	51
Şekil 4. 13.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (303 K)...	51
Şekil 4. 14.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (313 K)...	52
Şekil 4. 15.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (333 K)...	52
Şekil 4. 16.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (50 ppm). 53	
Şekil 4. 17.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (100 ppm)54	
Şekil 4. 18.	Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (200 ppm)54	
Şekil 4. 19.	Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (50 ppm).....	57
Şekil 4. 20.	Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (100 ppm)....	58
Şekil 4. 21.	Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (200 ppm)....	59
Şekil 4. 22.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (293K).....	60
Şekil 4. 23.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (303K).....	60
Şekil 4. 24.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (313K).....	61
Şekil 4. 25.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir grafiği (333K).....	62
Şekil 4. 26.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (293K) ...	63
Şekil 4. 27.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (303K) ...	63
Şekil 4. 28.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (313K) ...	64
Şekil 4. 29.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich grafiği (333K) ...	65
Şekil 4. 30.	Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (293K)....	66

- Şekil 4. 31.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (303K).... 66
- Şekil 4. 32.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (313K).... 67
- Şekil 4. 33.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (333K).... 67
- Şekil 4. 34.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (50 ppm)..68
- Şekil 4. 35.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (100 ppm)69
- Şekil 4. 36.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (200 ppm)69



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2. 1.	Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun karşılaştırılması	13
Çizelge 2. 2.	Adsorbsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması	20
Çizelge 2. 3.	RL değerine göre izoterm tipi	24
Çizelge 4. 1.	Krom iyonu için UV adsorbans değerleri	39
Çizelge 4. 2.	Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (293 K)	44
Çizelge 4. 3.	Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (303 K)	44
Çizelge 4. 4.	Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (313 K)	45
Çizelge 4. 5.	Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (333 K)	46
Çizelge 4. 6.	Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (293K).....	47
Çizelge 4. 7.	Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (303K).....	48
Çizelge 4. 8.	Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (313K).....	48
Çizelge 4. 9.	Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (333K).....	49
Çizelge 4. 10.	Krom iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	50
Çizelge 4. 11.	Çeşitli sıcaklıklarda midye kabuğu üzerindeki Cr adsorbsiyonu için Lagergren sabitleri	53
Çizelge 4. 12.	Bakır iyonu için UV adsorbans değerleri.....	55
Çizelge 4. 13.	Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (293 K).....	59
Çizelge 4. 14.	Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (303 K).....	60
Çizelge 4. 15.	Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (313 K).....	61
Çizelge 4. 16.	Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (333 K).....	61
Çizelge 4. 17.	Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (293K)	62
Çizelge 4. 18.	Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (303K).....	63
Çizelge 4. 19.	Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (313K)	64
Çizelge 4. 20.	Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (333K)	64
Çizelge 4. 21.	Bakır iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	65
Çizelge 4. 22.	Çeşitli sıcaklıklarda midye kabuğu üzerindeki Cu adsorbsiyonu için Lagergren sabitleri	68
Çizelge 4. 23.	Midye kabuğu ile krom adsorbsiyonu için termodinamik parametreler	71
Çizelge 4. 24.	Midye kabuğu ile bakır adsorbsiyonu için termodinamik parametreler	71
Çizelge 4. 25.	Midye kabuğunun krom giderme verimi (%)	72

Çizelge 4. 26.	Midye kabuğunun bakır giderme verimi (%).....	72
-----------------------	--	-----------



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**Simgeler**

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
ark.,	: Arkadaşları
As	: Arsenik
Be	: Berilyum
Bi	: Bizmut
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Fe	: Demir
Hg	: Civa
Na	: Sodyum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Sb	: Antimon
Se	: Selenyum
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
Zn	: Çinko

1. GİRİŞ

Ağır metaller bilhassa metal işleme, tekstil ve kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılmakta olup bu metallerin kullanılmasıyla ağır metal iyonlarını içeren sıvı atıklar ortaya çıkmaktadır. Ağır metal iyonu içeren atık sular bazı durumlarda herhangi bir işlemten geçirilmeden çevreye verilmekte iken bazı durumlarda ise iyon değişimi, elektrodializ, ultrafiltrasyon, çöktürme ve buharlaştırma gibi fiziksel ve fizikokimyasal işlemlere tabi tutulmaktadırlar. Ağır metal içeren atık suların arıtılması genellikle işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yönteme, malzemeye bağlı olmakla birlikte temel olarak metal iyonunun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanmaktadır (Özer ve Özer, 1998).

Klasik arıtma yöntemlerinin en önemli dezavantajları arıtmadan sonra büyük oranlarda toksik çamurların oluşması, enerji ihtiyacı ve fazla miktarda kimyasal kullanılması ile maliyetin yüksek olmasıdır (Aksu, 2002).

Bilindiği üzere ağır metal iyonlarının çevredeki varlığı insanları, hayvanları ve bitkileri içine alacak biçimde tüm canlılara zararlı olabilmektedir. Sulardan ağır metal giderimi için farklı yöntemler kullanılmakta olup bunlar arasında yukarıda da ifade edildiği gibi çöktürme, adsorbsiyon, iyon değişimi gibi fizikokimyasal yöntemlerin yanı sıra biyomaslar gibi biyolojik materyaller kullanarak biyo-adsorbsiyon gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Belirtilen bu yöntemlerin hemen hemen tamamı seçici bir giderim değil de sularda bulunan bütün kirleticileri tutmakta, dolayısıyla da ciddi miktarda ve saf olmayan toksik çamur oluşumuna neden olmaktadır (Aksu, 2005).

Biyolojik materyaller ile sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirlilik giderimi ve geri kazanılması biyosorpsiyon olarak adlandırılır. Biyosorpsiyon hem teknik hem de ekonomik temelde istenen bir yöntemdir (Khummongkol ve ark., 1982; Hashim ve Chu, 2004).

Doğal atıkların minimum proses edilmiş halleri ile, ağır metallerin sulu çözeltilerde adsorbsiyonu için adsorban olarak kullanımı, ağır metallerin atık sulardan düşük maliyetli ve karmaşık olmayan proseslerle giderimi için araştırmacıların ilgisini çekmekte ve doğal adsorbanların sulu çözeltilerde ağır metal adsorbsiyonunda verimliliği için taranması önemli bir araştırma faaliyet alanı olarak sürdürülmektedir (Gök ve Çimenmesutoğlu, 2017).

Bu çalışmada adsorbsiyon yöntemiyle Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının gideriminde yıkanmış, kurutulmuş, öğütülmüş atık midye kabuğunun adsorbent olarak kullanımı incelenmiştir. Midye kabuğu ağırlıklı olarak bir biyopolimer olan kitin ve kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. Midye kabuğu, kitin içeriği ile yüzeyinde artı ve eksi yüklü bölgeler (şerit şeklinde) bulunmakta ve buda elektrostatik olarak, iyonların yüzeyde pozitif kooperatif etkiyle tutunmasını sağlamaktadır (Gök ve Çimenmesutoğlu, 2017)



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kitin

Kitin, selüloza benzeyen ve selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci biyopolimerdir (Shahidi, vd, 1999). Kitin, yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşenidir, böceklerin iskeletinde, maya ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Dünyada yıllık kitin üretiminin yaklaşık 150×10^3 ton civarında olduğu belirtilmektedir. Bunun 56×10^3 tonu karidesten, 39×10^3 tonu çeşitli deniz kabuklarından, 32×10^3 tonu mantarlardan ve 23×10^3 tonu istiridyelerden elde edilmektedir (Guang, 2002).

Özellikle son 50 yıldır araştırmacılar için, doğal bir polimer olan kitosan kullanım alanları açısından ilginç bir materyal olarak yerini korumaktadır. Türevi olduğu kitine göre fazladan birçok avantaj sahip olan kitosan başta gıda, ziraat, tıp, kağıt, kozmetik ve tekstil olmak üzere birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Kitosanı bu denli değerli kılan başlıca sebepler doğada bulunan kaynaklardan bol miktarda elde edilebilmesi, atık kabul edilen kabukların temel yapı maddesi olması, canlılara karşı toksik özelliğinin olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği, biyoyumumluluğu, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından diğer polimerlere göre üstün özellikler göstermesidir (Guang, 2002; Dutta, 2002).

2.1.1. Kitin ve kitosanın moleküler yapısı ve fiziksel özellikleri

Bir biyopolimer olan kitin, poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-asetamid-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D- glukopiranz}]$ yapısındadır ve yapısında az miktarda 2-amino 2-deoksi- β -glukopiranz monomerlerini de içermektedir (Lim, 2002). Kitosanın kimyasal yapısı ise poli- $[\beta-(1,4)\text{-}2\text{-amino-}2\text{-deoksi-}\beta\text{-D- glukopiranz}]$ şeklindedir. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kimyasal olarak selüloza benzemekle birlikte aralarında fonksiyonel gruplardan kaynaklanan farklılıklar vardır. Selülozda, ikinci karbon atomuna hidroksil (-OH) grubu bağlıyken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bağlanmaktadır (Demir, 2009).

2.1.2. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri

2.1.2.1. Deasetilasyon derecesi

Deasetilasyon derecesi polimerin nasıl uygulanacağını belirlediğinden kitosanın önemli bir özelliğidir (Tan, vd, 1998). Deasetilasyon derecesi ile kitosanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile biyolojik aktiviteleri belirlenmektedir (Illanes, vd, 1992). Deasetilasyon derecesini belirlemek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Linear Potentiometrik Titrasyon (LPT), ninhidrin testi, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopi ve birinci türevsel UV spektrofotometri bunlardan bazılarıdır (Sabnis ve Block, 1997; Tereyama, 1952; Toei ve Kohara, 1976; Baxter vd, 1992).

2.1.2.2. Molekül ağırlığı

Kitinin molekül ağırlığı hammadde kaynağına ve kullanılan metoda göre değişiklik gösterir. En uzun depolimerizasyon yapısı HCl kullanıldığında elde edilir ve bunu asetik asit ve sülfürik asit takip eder. Kitosanın moleküler ağırlığı kromatografi (Bough, vd, 1978), ışık dağılması (Muzzarelli, 1997) ve viskozimetri (Maghami ve Roberts, 1988) gibi çeşitli methodlar ile belirlenebilir.

2.1.2.3. Viskozite

Viskozite kitosanın moleküler ağırlığının hesaplanmasında yardımcı olan önemli bir faktördür. Sıcaklıktaki artış viskozitede azalmaya neden olmaktadır. Hem de asetilasyon derecesi hem moleküler ağırlık çözünmüş kitosanın viskozitesini etkiler (Samuels, 1981).

2.1.2.4. Çözünürlük

Kitin suda, seyreltik sulu tuz solisyonlarında ve birçok organik solventte çözünmez. Kitosanın çözündüğü asitler arasında; formik, asetik, propiyonik, oksalik, malonik, süksinik, adipik, laktik, pirüvik, malik, tartarik ve sitrik asit yer almaktadır. Hem deasetilasyon derecesinin hem de molekül ağırlığının çözünürlük üzerine etkisi vardır (Rout, 2001).

2.2. Ağır Metaller

Ağır metaller atom ağırlığı 40'ın üzerinde olan, ekseninde elektron dağılımı benzer olan metalik elementler ya da özgül ağırlığı 5g/cm^3 'ün üzerinde olan elementler olup çoğunlukla iz elementler olarak adlandırılmaktadırlar (Ahmad ve ark., 2016). Ağır metaller içerisinde kadmiyum, kurşun, demir, krom, kobalt, nikel, bakır, cıva, çinko da dahil olmak üzere 60'ın üzerinde metal yer almaktadır (Sankhla ve ark., 2016).

Metaller erozyon ile taşınan kaya parçaları ile, rüzgarlar tarafından taşınan tozlarla, volkanik aktiviteler ile, orman yangınları ve bitki örtüsü aracılığı ile sulara taşınabilmektedir (Akpor ve ark., 2014; Lozano-Bilbao ve ark., 2018).

Sularda meydana gelen inorganik kirlenmenin en önemli nedeni ağır metallerdir. Ağır metallerden bazıları uygun konsantrasyonlarda canlı yaşamı için gerekli olup eksikliklerinde ise bazı semptomatik bozukluklar meydana gelebilir. Ağır metaller organizmalar için gerekli olsun veya olmasın yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptirler (Ağcasulu, 2007; Chowdhury ve ark., 2016).

Sularda kirliliğe yol açan metaller topraktan doğal yollarla su kaynaklarına taşınabilecekleri gibi kentsel, endüstriyel ve tarımsal atıklar vasıtasıyla da su kirliliğine yol açabilmektedirler. Su kirliliğine neden olan ve topraktan suya geçen metallerden bazıları Na, K, Ca, Mg, Bi, Sb, Fe ve kısmen Al'dir. Sanayi ve evsel atıklar aracılığı ile su kirliliğine neden olan metaller ise Al, Pb, Cd, Ni, Cu, Hg, As, Cr, Co, Mn ve Zn gibi metallerdir (Nazir ve ark., 2015; Ali ve ark., 2016).

Havaya atılan ağır metaller karaya, buradan bitkiler ve besin zinciri aracılığıyla hayvanlara ve insanlara kadar ulaşmaktadır. Ayrıca hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak ya da toz olarak solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması sonucunda ya da ağır metaller ile kirlenmiş olan partiküllerin tozlaşmasıyla da hayvanlar ve insanlar üzerinde etkili olurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2009).

Yukarıda belirtilen metallerin vücutta bulunma düzeyleri normal olarak oldukça düşük olup oranın artması halinde ise toksik etkiye sahip olur. Ağır metallerin yoğunlukları suyun yoğunluğundan 5 kat daha fazla olan metaller olup insan vücudunda metabolize olmazlar ve dolayısıyla da birikirler. Yaşanılan ortamda su, hava, yiyecekler, insanların üretmiş olduğu kimyasal maddeler aracılığı ile karışan ağır metaller nefes alıp verme, deriden Emilme, sindirim gibi pek çok yolla insan vücuduna girmektedir.

Metallerin vücuda girme hızı vücudun bunları dışarı atma hızından düşük ise zaman içerisinde vücut içerisinde birikmeye yol açar (Tofan, 2008).

2.3. İncelenen Metallerin Özellikleri ve Canlılara Etkileri

Ağır metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri sulu ortamda birikimlerini ve dolayısıyla da etkilerini belirleyicidir. Bu sebepten ötürü de özelliklerinin iyi bilinmesi son derece önemlidir (Çalışkan, 2005). Periyodik cetvelde 32'den fazla metal bulunmakta olup bunların da büyük bölümü canlılar açısından toksik etkiye sahiptir. Ayrıca bazı metaller dünyadaki yaygınlıklarından ötürü majör kirletici olarak kabul edilir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (United States *Environmental Protection Agency*; USEPA) tarafından birincil kirleticiler arasında gösterilen metaller şu şekildedir; Al, Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag ve Zn (Patniak, 2010).

2.3.1. Bakır (Cu)

Periyodik cetvelde geçiş elementleri sırasında yer alan, atom numarası 29 (Shahkarami ve ark., 2018), atom ağırlığı 63.546 g/mol, yoğunluğu 8.9g/cm³, erime noktası 1084.62°C, kaynama noktası 2562°C olan bir metaldir (Trasnea ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016).

Cu(II) dövülebilir, parlatılabilir, bükülebilir, ısı ve elektrik iletkenliği yüksek olan (Trasnea ve ark., 2016), doğal olarak çevrede yaygın olarak bulunan bir metaldir (Shahkarami ve ark., 2018). Sahip olduğu özelliklerden ötürü başta otomotiv sektörü olmak üzere basınçlı sistemler, elektrik santralleri, elektronik, borular ve vanalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2004).

Çevredeki önemli Cu(II) kontaminasyon kaynakları araba mezarlıkları, soğutma suyu deşarjları, su dağıtım boruları, bakır içerikli pestisitler, fren balataları, rafineriler, metal sanayi, maden eritme işlemleri şeklinde sıralanabilir (Çalışkan, 2005). Atmosfere yayılmakta olan bakırın yalnızca %1'lik kısmı biyolojik olarak kullanılabilir iken geri kalanı ise çökeliş sedimente geçmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2004).

Bakır metalinin canlılar üzerindeki etkisi kimyasal formunun yanı sıra canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Basit yapı ve küçük canlılar için düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahip iken daha büyük canlılar için ise düşük konsantrasyonlarda esansiyeldir. Bu sebepten ötürü de bakır ve bileşikleri pestisit ve

antibakteriyel madde olarak tarım zararlıları ve yumuşakçalara karşı kullanılmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2004).

Vücut fonksiyonları bakımından önemli rolü olan bakır bilhassa saç ve derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenlerinden birisidir. Erişkinlerde ortalama 50-120 mg dolayındaki bakır elementi aminoasit, yağ asidi ve vitaminlerin metabolizmadaki reaksiyonlarının temel öğelerinden birisidir. Bakır metali pek çok enzim ve protein yapısında bulunmasının yanı sıra demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde de aktivatör olarak görev yapar (Martins ve ark., 2017; Karim, 2018). Eksikliğinde insan ve hayvanlarda büyümede gecikme, solunum sistem infeksiyonları, anemi, kemik erimesi, deri ve saçta renk kaybı gibi sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2004; Karim, 2018).

Bakır elementinin vücutta kana alınmaması neticesinde “Menkes Sendromu” olarak adlandırılan ve çoğunlukla 3-6 aylıkken belirtileri görülen genetik bir bozukluk ortaya çıkabilmektedir. Menkes Sendromu’nda bakırın dolaşıma verilememesi ve organeller arasında taşınmasında aksama neticesinde bakıra bağımlı olan enzimlerde bozulmalar gerçekleşir (Aydoğdu ve ark., 2008; Ahuja ve ark., 2015). Hastalığın etkin tedavisi yapılmaz ise 3 yaş dolayında ölüm gerçekleşir (Aydoğdu ve ark., 2008).

Bakır kaynaklı diğer bir önemli hastalık da “Wilson Sendromu”dur. Genetik bozukluğa bağlı olarak bakırın vücuttan atılamaması neticesinde karaciğer, böbrek, göz ve beyinde birikmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bakır fazlalığına bağlı olarak ortaya çıkan Wilson Sendromu’nda yaygın bulgular sinirsel bozukluklar, siroz, gözde kahverengi-yeşil halka şeklinde sıralanabilir (Uluçlu, 2007; Stättermayer ve ark., 2015; Bandman ve ark., 2015).

Hayvanlarda kemik yapılanması, sinir sisteminde myelin aktivitesi, hemoglobin sentezinin önemli bileşenlerinden olan metalloenzimlerin aktivitesi ve diğer pek çok enzimin bileşeni olarak görev yapmaktadır (Kruger, 2002; Largeron and Fleury, 2015; Cannella ve ark., 2016).

Sucul canlılar açısından esansiyel olmakla beraber sudaki en yaygın toksinler arasında yer almakta olup toksisiteye önemli ölçüde Cu^{2+} iyonunun yol açtığı bildirilmektedir. Bu sebepten ötürü de Cu^{2+} iyonunun sudaki miktarı önemlidir (Kruger, 2002).

Yukarıdaki nedenlerden ötürü her ne kadar bakır bütün organizmalar açısından temel elementlerden birisi olsa da bütün canlı ve ortamlar için ayrı ayrı bulunabilirlik sınırları belirlenmiş, zararlı etkilerinin azaltılabilmesi için bazı kısıtlamalar getirilmiştir. Örneğin içme sularında USEPA'ya göre 1.3mg/l (USEPA, 2006), TSE 266'ya göre 1.5mg/l (TSE, 1997), Dünya Sağlık Örgütü'ne göre ise 2.0mg/l'yi geçmemesi tavsiye edilmektedir (WHO, 2017).

2.3.2. Krom (Cr)

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,99 g/mol, yoğunluğu 7,15g/cm³, erime sıcaklığı 1907°C, kaynama sıcaklığı 2671°C olan, metalik gri renkte, parlak, sert ve cilalı bir metaldir (Hammond, 2007; Mustafa ve ark., 2015; Taşgil ve Şahin, 2015).

Dünyada bulunan kromun %60'lık bölümü kimyasal ve atmosferik aşınmaya dayanıklı olduğundan diğer metallerin kaplanmasında, paslanmaz çelik üretiminde sıklıkla kullanılır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Cr(III)'ün doğal dönüşümü kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve yeniden toprağa şeklindedir. Fakat yıllık ortalama 6700 ton dolayında Cr(III) bu çevrimden ayrılarak denizlere ulaşmakta, sedimentte birikmektedir (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Kromun insan ve diğer canlılardaki davranışı oksidasyon kademesine, oksidasyon kademesindeki kimyasal özelliklerine, bulunduğu ortamın fiziksel yapısına bağlıdır. Günlük ortalama Cr (III) alımı 30-200 µg olup bu orandaki krom vücutta toksik etki göstermez. Yine belirtilen bu oran yetişkin insanda günlük krom ihtiyacına karşılık gelmektedir. Günlük 250 µg'a kadar alınan kromun ise sağlık açısından zararı bulunmamaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Krom insan vücudunda insülin salgılanmasını sağlaması nedeniyle karbonhidrat, su ve protein metabolizması açısından gereklidir (Kahvecioğlu ve ark., 2003). İnsanlarda krom eksikliği sonucunda şeker hastalığı, kilo kaybı, sinir ve beyin bozuklukları gözlenmektedir (Pierzak, 2018).

Cr(III), kimyasal ve biyolojik olarak stabil olması yani oksidan olmaması, tahrip edici özellikte olmaması ve hatta hücre zarından geçmemesi nedeniyle kanserojen bir madde olarak kabul edilmemektedir. Ancak Cr(VI), hücre zarından kolayca geçip hücre içerisindeki öğelere Cr(III) gibi bağlanmakta ve bu öğelerin fonksiyonuna zarar vererek toksik etki meydana getirmektedir. Yüksek oranda Cr(VI) bileşiklerinin alınması şiddetli ve sıklıkla ölümcül olabilen patolojik değişimlere neden olmaktadır. Cr(VI)

bileşikleri insan ve hayvanlarda deri, akciğer ve sindirim sistemi ile temasa geçtiklerinde tahriş edici ve yıkıcı etki oluşturmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Kromun insan faaliyetlerine bağlı olarak sucul ekosisteme boşaltılmaları halinde buradaki canlıların immün sistemine zarar verip toksik etki oluşturmaktadır. Bu konuyla ilgili çok fazla çalışma olmamakla beraber yapılan araştırmalarda Cr'ye maruziyet sonucunda balıklarda immün sistemin zayıfladığı, bakteriyel enfeksiyonların arttığı bildirilmektedir. WHO (World Health Organization)'ya göre sulardaki Cr yoğunluğunun 0.05mg/l'nin üzerinde olmaması gerekir (WHO, 2017).

2.4. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin ekolojik sisteme yayınımları göz önüne alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Nüfus artışı ve sanayileşmenin hızla artması ile hayat standardının yükselmesine bağlı olarak çeşitli atıklarla alıcı ortamların kirletilmesi çevre kirliliğinin son yıllarda ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur. Endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkan atık sular farklı türdeki ağır metal iyonlarını bol miktarda içerirler. Ağır metal içeren atık sular asidik, toksik, BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri düşük, inorganik karakterli sulardır. Toksik etkilerinden dolayı ağır metal içeren atık suların çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem için ciddi bir tehdittir. Ağır metal iyonları atık sulardan uzaklaştırılmalı veya miktarları regülasyonlarla belirlenen seviyelere çekilmelidir. Bu amaçla su kalite kontrolüne yönelik, yasal ve teknik esasları içeren Su Kirliliği Kontrol Yönetmelikleri yayınlanmıştır. Böylelikle içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiştir ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunlu hale gelmiştir (Aktay, 2001; Tümsek ve Karabacakoğlu, 2016).

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için günümüzde aşağıda listelenen yöntemler yaygın olarak uygulanmaktadır (Forster ve Wase, 1997).

- Çöktürme (hidroksit ya da sülfürleri şeklinde)
- Yükseltgeme/indirgeme
- Katı/sıvı ayırma; çökelme ya da flotasyon
- Membranla ayırma
- İyon değiştirme

- Adsorbsiyon

Bu metotlar arasında çöktürme, yükseltgeme/indirgeme ve katı/sıvı ayırma ve adsorbsiyon teknikleri geleneksel olarak en fazla kullanılan tekniklerdir. Adsorbsiyon, ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan tekniklerden biridir, etkinliği ve kolaylığı açısından diğer metodlara göre daha kullanışlıdır (Shekinah ve ark., 2002). Buna karşın maliyetinin yüksek olması ve uzun zaman gerektiren bir süreç olmasından ötürü çok fazla tercih edilmemektedir. Ağır metallerin atık sulardan aktif karbon üzerinde adsorbsiyon ile uzaklaştırılması etkinliğinin yüksek oluşu ve uygulanmasının basit olması açısından günümüzde en fazla tercih edilen yöntemdir (Chen ve Wu, 2004).

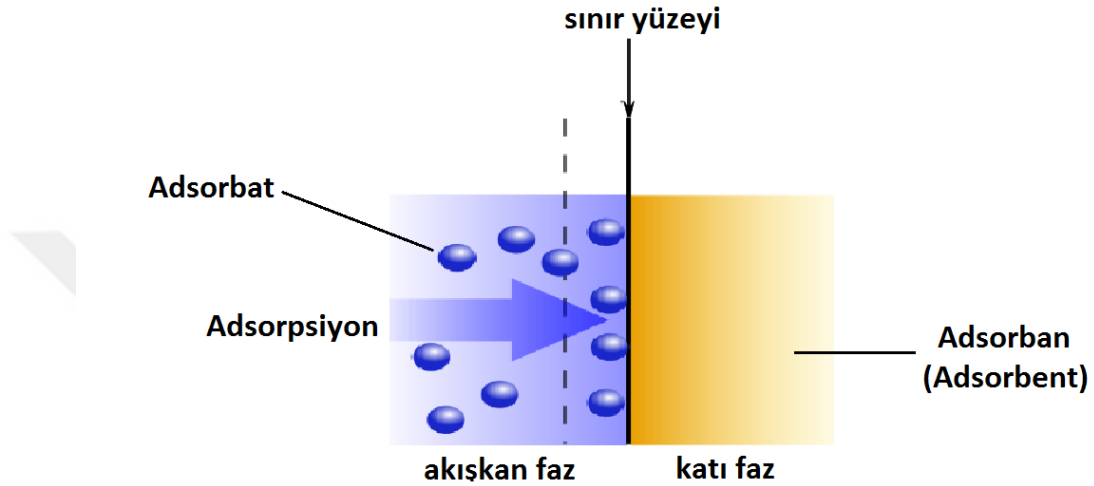
2.5. Adsorbsiyon

Katı bir maddenin yüzeyinde, gaz veya sıvı fazda bulunan çözünmüş madde molekül, atom veya iyonlarının fiziksel veya kimyasal tersinir olarak tutunması adsorbsiyon olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifadeyle adsorbsiyon, bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değişimi olarak tanımlanır. Derişimin artması durumunda “pozitif adsorbsiyon”, azalması durumunda ise “negatif adsorbsiyon” olarak adlandırılır. Yüzeyde derişimi artan madde “adsorblanmış madde veya adsorbat”, adsorbsiyonu gerçekleştiren madde ise “adsorban veya adsorbent” olarak ifade edilir (Soydan ve ark., 2016). İki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayı olan adsorbsiyon genellikle maddenin sınır yüzeyindeki moleküllerarası kuvvetlerin farklılığından kaynaklanır. Daha açık bir şekilde ifade etmek gerekirse, geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorbsiyon işleminin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır. Adsorbat ile adsorban yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleri bir adsorbsiyon sürecinde etkin olan parametrelerdir. Oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşen adsorbsiyon olayında, adsorbsiyon hızı adsorbanın doyumluğa ulaşması oranında azalma gösterir (Sülkü, 2012).

2.5.1. Adsorbsiyon mekanizması

Şekil 1’de mekanizması gösterilen adsorbsiyon işlemi aşağıda sıralandığı gibi üç adımda gerçekleşmektedir (Demir ve Yalçın, 2014):

- Adsorbatın yığın halde bulunduğu fazdan adsorbanın dış yüzeyine taşınması,
- Adsorbanın dış yüzeyine taşınan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine doğru difüzyonu,
- Adsorban yüzeyinde adsorbatın adsorbsiyonu şeklindedir.



Şekil 2. 1. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyon mekanizması.

Şekil 2.1’de gösterildiği gibi iyon ya da moleküllerin katı adsorbanın sınır yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması olayı adsorbsiyon olarak tanımlanmaktadır.

2.5.2. Adsorbsiyon türleri

Adsorbsiyon, adsorbanın yüzeyi ile adsorbat madde arasındaki kuvvetlerin doğasına bağlı olarak Çizelge 2.1’de karşılaştırılan fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Adsorbsiyon türü yüzey reaktivitesi, adsorbat doğası, adsorban doğası ve adsorbsiyon sıcaklığına bağlıdır (Zahoor, 2011).

2.5.2.1. Fiziksel adsorbsiyon

Adsorbe olan moleküllerin adsorban yüzeyinde zayıf Van der Waals bağlarıyla tutunduğu olaya “fiziksel adsorbsiyon” veya “fizyosorpsiyon” denir. Fiziksel adsorbsiyonun seçiciliği düşüktür ve adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirir. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından işlem tersinirdir, bu nedenle adsorbsiyon dengesi iki yönlü ve hızlıdır.

Fiziksel adsorbsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan adsorbsiyonun gerçekleşmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorbsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorbsiyon sonrası adsorban kolaylıkla desorbe edilerek tekrar kullanılabilir hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Bu tür adsorbsiyonda adsorblanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorbsiyon tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir (Soydan ve ark., 2013; Elmas, 2014).

2.5.2.2. Kimyasal adsorbsiyon

Adsorblanan moleküller ve adsorbanın yüzey molekülleri arasında gerçekleşen kimyasal bir tepkime ile adsorbe olan moleküller, adsorbanın yüzeyinde kimyasal bağlarla tutunurlar. Bu olaya “kimyasal adsorbsiyon” veya “kemisorpsiyon” denir. Kimyasal adsorbsiyonda adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimden, Van der Waals kuvvetlerinden çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar sorumludurlar. Kimyasal olarak adsorblanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildirler. Bu işlem sırasında adsorblanan moleküller adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorblama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir. Kimyasal adsorbsiyon enerjisi fiziksel adsorbsiyon enerjisine kıyasla daha yüksektir. Kimyasal adsorbsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilirler. Tepkime ancak belirli bir minimum sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda hızla gerçekleşebileceği için kimyasal adsorbsiyon hızı fiziksel adsorbsiyona göre daha düşüktür (Soydan ve ark., 2013; Elmas, 2014).

Çizelge 2. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonun karşılaştırılması.

FİZİKSEL ADSORBSİYON	KİMYASAL ADSORBSİYON
Zayıf Van der Waals etkileşimleri vardır.	İyonik bağ veya kovalent bağ gibi daha kuvvetli bağlar vardır.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Spesifik değildir.	Spesifiktir.
Aktivasyon enerjisi gerekmez.	Aktivasyon enerjisi gerekir.
Adsorbsiyon ısısı 10 kcal/mol' den daha düşüktür.	Adsorbsiyon ısısı 40 kcal/mol' den daha büyüktür.
Çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorban ve adsorbat geri kazanılabilir.	Adsorban ya da adsorbat geri kazanılamaz.

2.5.3. Adsorbsiyona etki eden parametreler

Adsorbsiyon işleminde birçok parametre adsorbsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuvar çalışmalarında gerek endüstriyel uygulamalarda adsorban seçimi ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının belirlenmesi, adsorbsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir. Adsorbsiyonu etkileyen parametreler genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Adsorbat özellikleri
- Adsorban özellikleri
- Adsorbsiyon ortamının özellikleri

2.5.3.1. Adsorbat özellikleri

Adsorbsiyon sürecini etkileyen parametrelerden biri uzaklaştırılmak istenilen adsorbatın özellikleridir. Adsorbat yapısı hidrofilik bir yapı ise, adsorbat çözelti ortamında kalmayı tercih eder. Bu durumda adsorban yüzeyine adsorbat ilgisi azalır ve uzaklaştırma işlemi daha zorlaşır. Yapısında farklı gruplar bulunan adsorbat molekülünün adsorban yüzeyine tutunabilmesini adsorbat molekülünün yapısındaki hidrofobik uçlar sağlar. Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri ise, adsorban maddenin gözenek yapısı dikkate alındığında adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Adsorbat moleküllerinin büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre daha büyük ise adsorbat moleküllerinin adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali daha düşüktür. Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de ortam pH'si ile yakından ilgili olan iyonizasyon etkisidir. Nötr haldeki basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe

olurlar. İyonizasyon etkisi kompleks moleküllerde basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir.

2.5.3.2. Adsorban özellikleri

Adsorbanın yüzey alanı, tanecik boyutu ve başlangıç konsantrasyonu adsorbsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorbsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbsiyon için uygun koşullar sağlandığında, yüzey alanı daha geniş olan bir adsorban yüzeyinde daha fazla adsorbat molekülü tutar ve dolayısıyla adsorbsiyon kapasitesi artar. Adsorbsiyon mekanizmasını ilgilendiren diğer önemli parametre adsorbanın gözenek yapısıdır. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılmaktadır. Adsorban olarak kullanılan maddeler gözenek boyutlarına göre dört sınıfa ayrılmıştır. Buna göre gözenek yarıçapı (Demir ve Yalçın, 2014);

- 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekli,
- 25 ile 1 nm arasında olanlar mezo gözenekli,
- 1 ile 0.4 nm arasında olanlar mikro gözenekli,
- 0.4 nm'den küçük olanlar submikro gözenekli,

olarak adlandırılmaktadır. Adsorbsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat moleküllerinin adsorban içerisine girmesine, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesine olanak sağlarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşmektedir. Adsorbanın tanecik boyutu da adsorbsiyonda etkilidir. Adsorbsiyon işleminde adsorban daha küçük parçalar halinde kullanıldığında birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül sayısı artar ve dolayısıyla adsorbsiyon kapasitesi artar. Adsorbanlar toz halde kullanılabildikleri gibi farklı amaçlara yönelik granül ve pelet şeklinde de kullanılmaktadırlar. Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle adsorban yapısındaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin büyüklüğünü belirlemektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

2.5.3.3. Adsorbsiyon ortamının özellikleri

Adsorbsiyon ortamının sıcaklığı ve pH değeri adsorbsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklığın etkisi adsorbsiyonun endotermik ya da ekzotermik

olmasına bağılı olarak değişmektedir. Endotermik adsorbsiyon işlemlerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorblama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorbsiyonda adsorbsiyon kapasitesi azalmaktadır.

Ortam pH değeri, özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışına çıkıldığında ökebilmektedirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini arttırarak ya da azaltarak da adsorbsiyon kapasitesini etkilemektedir. Asidik pH değerlerinde adsorban yüzeyine pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey negatif yüklü iyonların adsorbsiyonuna daha elverişli hale gelmekteyken bazik pH değerlerinde ise bunun tam tersi gözlenmekte; yani pozitif yüklü iyonların adsorblanması kolaylaşmaktadır (Bağcı, 2014).

2.5.4. Adsorbsiyon değişkenleri

Yapılan adsorbsiyon deneylerinin değerlendirilmesi amacıyla bazı temel parametrelerin hesaplanması gereklidir. Bu parametrelerden ilk olarak hesaplanması gereken, birim adsorban madde başına adsorbe olan adsorbat miktarını, q_t (mg g^{-1}), ifade eden adsorbsiyon kapasitesidir. Adsorbsiyon kapasitesinin değeri kullanılan adsorbanın etkinliğini göstermekle beraber yapılan adsorbsiyon çalışması için fikir sahibi olunması açısından önemlidir. Adsorbsiyon kapasitesi aşağıda gösterilen (2.1) eşitliği ile hesaplanır (alışkan, 2018);

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2.1)$$

C_0 : Başlangıçta çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),

C_t : Herhangi bir t anında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),

m: Adsorban miktarını (g),

V: Adsorban ile temastaki çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

Adsorbsiyon etkinliğini gösteren bir diğer önemli parametre ise % Ads olarak ifade edilen adsorbsiyon yüzdesidir ve aşağıdaki (2.2) eşitliği ile hesaplanır (Yağız, 2016; alışkan, 2018);

$$\% \text{Ads} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

C_0 : Başlangıçta çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),
 C_t : Herhangi bir t anında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonunu (mg L^{-1}),
 q_t ve %Ads değerleri izoterm, kinetik ve termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

2.5.5. Adsorbsiyon kinetiği

Adsorbsiyon sistemlerinin hızını belirlemek amacıyla kullanılan adsorbsiyon kinetiğinin, uzaklaştırılmak istenilen maddenin adsorban yüzeyine adsorbsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını tespit etmek için ileri sürülen çeşitli modelleri mevcuttur. Bu modellerden başlıcaları:

- Birinci mertebeden kinetik model (Pseudo first order kinetic model)
- İkinci mertebeden kinetik model (Pseudo second order kinetic model)
- Partikül içi difüzyon modeli (Intra-particlediffusion model)
- Elovich kinetik modeli

2.5.5.1. Birinci mertebeden kinetik model

Lagergren tarafından önerilmiş, en yaygın kullanılan adsorbsiyon kinetiklerinden biri olan yalancı birinci mertebeden kinetik model için diferansiyel hız eşitliği aşağıda gösterilmiştir (Yılmaz, 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Yukarıdaki eşitlikteki diferansiyel hız eşitliğini sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek aşağıdaki eşitlik elde edilir:

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

Bu eşitlikte;

k_1 : Birinci mertebe hız sabitini (dak^{-1})

q_e : Denge anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g^{-1})

q_t : Herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını (mg g^{-1})

ifade etmektedir.

Deneyssel olarak elde edilen veriler yukarıdaki eşitlik kullanılarak yalancı birinci mertebeden kinetik modele göre değerlendirilir. Eşitlikteki $\ln(q_e - q_t)$ değerleri t (zaman)

değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğiminden k_1 değeri, kesim noktasından ise q_e değeri bulunur.

2.5.5.2. İkinci mertebeden kinetik model

Adsorbsiyon işlemlerini için Ho ve McKay tarafından yalancı ikinci mertebeden kinetik model önerilmiş ve önerilen bu kinetik modelin eşitliği aşağıdaki gibidir (Yılmaz, 2007; Fu ve ark., 2015; Simonin, 2016);

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.6)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

Adsorbsiyonun başlangıç hızını belirlemek için yukarıdaki eşitlik başlangıç zamanına göre yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir (Ho ve McKay, 1998; Ho ve McKay, 2000).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte,

k_2 : İkinci mertebe hız sabitini ($g \text{ mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$)

q_e : Denge anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını ($mg \text{ g}^{-1}$)

q_t : Herhangi bir t anında adsorbe olmuş adsorblanan madde miktarını ($mg \text{ g}^{-1}$)

h : İkinci mertebe adsorbsiyonun başlangıç hızını ($mg \text{ g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$) ifade etmektedir.

Yukarıdaki eşitlikte verilen denklemde t/q_t değerleri t (zaman) değerlerine karşı grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğiminden q_e , kesim noktasından ise başlangıç hızı bulunur (Edebali ve Pehlivan, 2014).

2.5.2.3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris tarafından uyarlanan partikül içi difüzyon modeli, önerilen teori kullanılarak uygulanmakta ve aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir (Yıldırım, 2016).

$$q_t = k_{pi}t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte,

k_{pi} : Hız sabitini ($mg\ g^{-1}\ dak^{-1/2}$)

C: Sınır tabakasının kalınlığı ile ilgili bir sabiti ifade etmektedir.

Bir adsorbsiyon mekanizması partikül içi difüzyon modeline uygunsa, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği lineer bir grafik olmalıdır ve eğimi k_i 'yi vermelidir (Jarger ve ark., 2015).

2.5.2.4. Elovich kinetik modeli

Adsorban yüzeylerinin enerji olarak heterojen durumda olduğunu varsayarak ikinci mertebeden kinetik modeli açıklamak için kullanılan Elovich modeli, adsorbsiyon işlemi için kesin bir mekanizma önermemektedir. Kimyasal adsorbsiyon işleminin bu yarı ampirik eşitlik ile geniş ölçüde açıklanabildiği kabul görmüştür. Elovich kinetik modelinin doğrusal formu aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$q_t = \frac{\ln \alpha_e b_e}{b_e} + \frac{1}{b_e} \ln(t) \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte;

α_e : Başlangıç adsorbsiyon hızını ($mg\ g^{-1}\ dak$)

b_e : Kimyasal adsorbsiyon için yüzey kaplama ve aktivasyon enerjisi ile ilgili bir sabiti ($g\ mg^{-1}$) ifade edilmektedir.

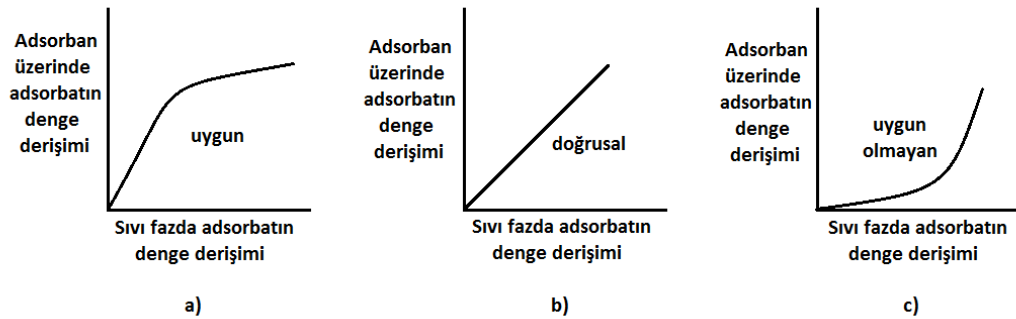
Yukarıdaki eşitlikten faydalanılarak $\ln(t)$ 'ye karşı q_t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden " b_e ", doğrunun eksenini kestiği noktadan ise " α_e " hesaplanabilir (Yıldırım, 2016).

2.5.6. Adsorbsiyon izotermi

Adsorbsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorban ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu, adsorban yüzeyindeki

derişimle dengeye gelene kadar azalır. Adsorbsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorbatın çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Bir adsorban ile adsorbat miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorban ağırlığında adsorblanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorbsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Kısaca tanımlamak gerekirse, adsorbsiyon izotermi; sabit sıcaklıkta adsorblanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntı olarak ifade edilir (Yılmaz, 2007). Adsorbsiyon sistemlerinin tasarımı için adsorbsiyon izotermi oldukça önemlidir. Genel olarak adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir (Gazigil, 2014).

Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen izoterm Şekil 2.2’de gösterildiği gibi üç tip olabilir. Birinci tipteki izoterm dışbükey (konveks) şeklinde olan izotermidir. Bu izotermde adsorbatın denge faz konsantrasyonu, düşük denge konsantrasyonundan yüksek denge konsantrasyonuna keskin bir şekilde artar ve bu tip adsorbsiyona uygun adsorbsiyon denir. Eğer adsorbatın denge faz konsantrasyonu sıvı fazdaki adsorbatın denge konsantrasyonu ile doğrusal olarak artıyorsa, izoterm ikinci tip izotermidir ve doğrusal izoterm olarak adlandırılır. İzoterm içbükey (konkav) şeklinde olduğu zaman bu izoterm üçüncü tip izotermidir ve bu tip için adsorbsiyon uygun değildir (Dalkıran, 2011).



Şekil 2. 2. Adsorbsiyon izoterm tipleri; a) uygun, b) doğrusal, c) uygun olmayan.

Matematiksel olarak ifade edilebilen adsorbsiyon izotermi için günümüze dek farklı araştırmacılar tarafından birçok izoterm modeli öne sürülmüştür. Öne sürülen tüm izoterm modelleri kullandıkları yaklaşımlar göz önüne alınarak Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi 3 ana sınıfa ayrılmıştır (Foo ve Hameed, 2010). Bu izoterm modelleri içerisinde en çok bilinenleri; Henry, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) şeklinde sıralanabilir. Sulu çözeltilerle yapılan adsorbsiyon çalışmalarında genellikle Çizelge 2.2’de belirtilen iki parametrelili izotermi, özellikle de Langmuir ve Freundlich izotermi sıklıkla kullanıldığı ve uygun sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Çizelge 2. 2. Adsorbsiyon izoterm modellerinin sınıflandırılması.

Adsorbsiyon İzotermi		
İki Parametrelili	Üç parametrelili	Çok Tabakalı Fiziksel Adsorbsiyon
Henry Langmuir Freundlich Dubinin-Radushkevich Temkin Flory-Huggins Hill	Redlich-Peterson Toth Koble-Corrigan Khan Sips Radke-Prausnitz	Brunauer-Emmett-Teller (BET) Frenkel-Halsey-Hill (FHH) MacMillan-Teller (MET)

Kaynak: Foo ve Hameed, 2010

Bir adsorbsiyonun hangi izoterm modeli ile daha iyi açıklanacağını bulabilmek için deneysel veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanır ve grafik oluşturulur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorbsiyon için en uygun olanıdır. Diğer bir ifade ile, çizilen grafikler için korelasyon katsayısı R^2 ’nin değerine bakılarak karar verilir. Korelasyon katsayısı R^2 ’nin değeri hangi izoterm grafiğinde 1’e daha yakın bir değer ise adsorbsiyon işlemi için o izoterm modeli daha uygundur. Ancak bazı durumlarda adsorbsiyon bir veya daha fazla izoterm içinde uygun olabilmektedir. En çok bilinen ve karşılaşılan adsorbsiyon izoterm denklemleri aşağıda ifade edilmiştir.

2.5.6.1. Henry denklemi

Gazların sıvılardaki çözünürlüklerinin sabit sıcaklıkta basınçla değişimi deneysel olarak ilk kez William Henry tarafından incelenmiştir. İsmi William Henry’ den alan

Henry yasası seyreltik çözeltilerde mol kesri yerine molalite ya da molarite alınarak tanımlanmaktadır. En basit adsorbsiyon izotermi olan Henry denklemi, adsorblanmış miktarın doğrudan denge çözelti konsantrasyonu ile değişimini gösterir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir (Dalkıran, 2011);

$$q_e = K_H C_e \quad (2.12)$$

Bu eşitlikte,

q_e : Denge anında adsorban yüzeyinde adsorblanmış madde miktarını (mol g^{-1})

C_e : Denge anında adsorbatın çözelti fazındaki miktarını (mol L^{-1})

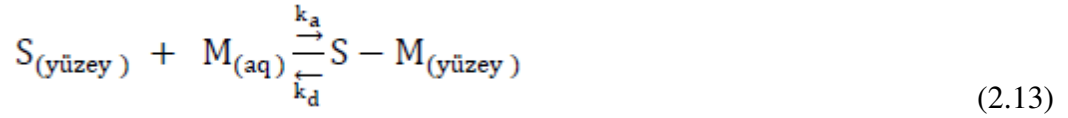
K_H : Henry sabitini ifade etmektedir.

2.5.6.2. Langmuir izotermi

Yüzey kimyası alanındaki başarılı çalışmalarıyla 1932 yılında Nobel ödülü alan ünlü bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından, 1916 yılında kimyasal adsorbsiyon için, tek tabakalı fiziksel adsorbsiyon ve çözeltilerden adsorbsiyon için de geçerli olan bir izoterm denklemi önerilmiştir (Dalkıran, 2011). Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyindeki belirli homojen bölgelere adsorbatın tek tabaka halinde adsorbsiyonu için geçerlidir (Güneş, 2016). Langmuir izotermi için bazı varsayımlar geçerlidir ve bu varsayımlar şu şekilde özetlenebilir (Berkem ve ark., 1994; Güneş, 2016):

- Tüm adsorbsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Yüzeyin tamamı aynı özelliktedir.
- Adsorblanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorban yüzeyindeki adsorbat tabakasının kalınlığı, en fazla monomoleküler tabaka yani tek tabaka olabilir.
- Adsorbsiyon başlangıcında adsorban yüzeyine çarpan her adsorbat molekülü yüzeyde tutunabilir. Ancak işlem ilerledikçe sadece adsorban yüzeyinin boş olan yani örtülmemiş kısımlarına çarpan adsorbat molekülleri adsorbe olabilir.
- Adsorbsiyon hızı, adsorban yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin miktarı ve adsorbanın kaplanmamış yüzeyi ile; desorpsiyon hızı ise, daha önce monomoleküler bir tabakayla kaplanmış olan adsorban yüzeyi ile orantılıdır.
- Adsorban yüzeyinde tutunmuş adsorbat molekülleri dissosye değildirler.

Bu yaklaşımlar doğrultusunda çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki eşitlikteki reaksiyon yazılabilir;



Bu eşitlikte k_a ve k_d , sırasıyla adsorbsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir. Adsorbsiyon işleminde birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbanın yüzey alanı S ve adsorban tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorbsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorban tarafından kaplanmamış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_e (1 - \theta) S \quad (2.14)$$

yazılabilir. Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorblanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta S \quad (2.15)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından,

$$k_a C_e (1 - \theta) S = k_d \theta S \quad (2.16)$$

yazılabilir.

Bu eşitlikte,

$$K_L = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.17)$$

yazılır ve düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.18)$$

Bu eşitlikte K_L , Langmuir denge sabitidir. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorblanan miktar,

$$q_e = q_m \theta \quad (2.19)$$

eşitliği ile gösterilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.20)$$

Langmuir eşitliği olarak bilinen eşitlik elde edilir. Bu eşitlikte,

q_e : Dengedeki adsorbsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

C_e : Denge konsantrasyonunu (mg L^{-1})

q_m : Tek tabakalı maksimum adsorbsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

K_L : Langmuir denge sabitini (L mg^{-1}) ifade eder.

Yukarıdaki eşitliğe göre, $1/q_e$ değerlerinin $1/C_e$ değerlerine karşı grafiği, eğimi $1/q_m K_L$ ekstrapolasyonu $1/q_m$ olan düz bir doğru verecektir. Doğrunun eksenini kestiği noktadan q_m değeri bulunur ve bu değer yardımıyla doğrunun eğiminden K_L değeri hesaplanır. Langmuir izoterminin önemli özelliklerinin açıklanabilmesi için sabit ayırma faktörü olarak bilinen birimsiz R_L değeri kullanılır. R_L değeri aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte,

C_0 : Başlangıç konsantrasyonunu (mg L^{-1})

K_L : Langmuir denge sabitini (L mg^{-1}) ifade etmektedir.

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanan R_L değeri izotermin uygunluğu hakkında bilgi verir. Çizelge 2.3'te sunulan R_L değerleri yardımı ile izotermin tipi belirlenebilir (Kumar ve Porkodi, 2007).

Çizelge 2. 3. RL değerine göre izoterm tipi

RL Değerleri	İzoterm Tipi
RL>1, RL=1, 0<RL<1, RL=0	Uygun Değil, Doğrusal, Uygun, Tersinmez

Kaynak: Kumar ve Porkodi, 2007

2.5.6.3. Freundlich izotermi

Adsorban yüzeyinde aynı bağ enerjisinin esas alındığı ve tek tabakalı adsorbsiyonun gerçekleştiği kabul edilen durumlar için, 1906 yılında Freundlich tarafından Langmuir adsorbsiyon izoterminden türetilmiştir. Freundlich izotermi heterojen yüzeylerdeki dengeyi tanımlamaktadır ve aşağıdaki eşitlikle gösterilmektedir (Yıldırım, 2016; Cinar ve ark., 2018).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.22)$$

Eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak aşağıdaki gibi doğrusal biçimde yazılabilir.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte,

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına çözünen adsorbatın denge miktarını (mg g^{-1})

C_e : Çözelti içinde çözünenin denge konsantrasyonunu (mg L^{-1})

K_F : Freundlich denge sabitini [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]

$1/n$: Heterojenite faktörünü

ifade etmektedir. $\ln(q_e)$ 'nin $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiği düzgün bir doğru vermektedir. Doğrunun eğiminden $1/n$ ve ekstrapolasyonundan K_F hesaplanır. $1/n$ karakteristik bir sabit olup sıcaklığa ve adsorbanın yapısına bağlıdır. $1/n$ değerinin 0'a yakın değerler alması adsorban yüzeyinin heterojenliğinin arttığını, 1'in üzerinde değerler alması ise adsorbsiyon işleminin kimyasal adsorbsiyon olduğunu ifade eder.

2.5.6.4. Radushkevich (D-R) izotermi

Genellikle çözünen aktivitesinin yüksek olduğu ve orta dereceli konsantrasyonlarda elde edilen verilerle uyumlu olan D-R izoterm modeli homojen ve/veya heterojen yüzeylerdeki adsorbsiyon işlemlerini tanımlamaktadır. D-R izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki eşitlikle gösterilmiştir.

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \epsilon^2 \quad (2.24)$$

Bu eşitlikte,

q_m : Adsorbanın maksimum adsorbsiyon kapasitesini (mg g^{-1})

q_e : Birim adsorblayıcı üzerine adsorblanan madde miktarını (mg g^{-1})

β : Adsorbsiyon enerji sabiti ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ϵ : Polanyi potansiyelini ifade etmektedir.

Polanyi potansiyeli (ϵ) aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.25)$$

R: İdeal gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T: Kelvin (K) cinsinden mutlak sıcaklıktır.

Yukarıdaki eşitliğe göre, ϵ^2 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden β ve ekstrapolasyonundan $\ln(q_m)$ değerleri hesaplanabilir. Hesaplanan β sabiti kullanılarak adsorbsiyon türü hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayan aşağıdaki eşitlikle gösterilen serbest adsorbsiyon enerjisi (E) bulunabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.26)$$

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanan E değeri (kJ mol^{-1}) adsorbsiyon mekanizmasının anlaşılması için kullanılır. E değeri, $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerleri arasında ise işlem kimyasal, 8 kJ mol^{-1} 'den küçük ise işlem fiziksel olarak ifade edilmektedir (Köse ve ark., 2011).

2.5.6.5. Redlich-Peterson (R-P) izotermi

R-P izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren 3 parametrenin birleşmesiyle oluşmuş hibrit bir izotermidir ve adsorbsiyon mekanizması karışıktır.

Ayrıca tek tabakalı adsorbsiyonu izlememektedir. R-P izoterm modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Yıldırım, 2016).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\gamma} \quad (2.27)$$

Bu eşitlikte,

K_R : R-P denge sabitini ($L g^{-1}$)

α_R : R-P izotermine ait bir sabit ($L mg^{-1}$)

γ γ : değeri 0-1 arasında olan bir üstü ifade etmektedir. Çok yönlülüğü nedeniyle R-P izoterm modeli homojen ve heterojen sistemlere uygulanabilir. Ayrıca yüksek konsantrasyon değerlerinde Freundlich izoterm modeline, düşük konsantrasyonlarda ise Langmuir izoterm modeline uygunluk gösterir (Foo ve Hameed, 2010).

2.5.6.6. Sips izotermi

Sips tarafından, adsorbanın yüzey enerji dağılımını araştırma amacıyla önerilmiş olan 3 parametrelili bu izoterm modeli Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin birleştirilmiş şeklidir (Sepulveda ve Santana, 2013).

$$q_e = q_{ms} \frac{(b_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (b_s C_e)^{1/n_s}} \quad (2.28)$$

Eşitlik (2.28)' de,

q_{ms} : Doyma kapasitesini

b_s : Afinite sabitini

n_s : Sistem heterojenitesini ifade etmektedir.

Sips izoterm modeli düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermine, yüksek konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine uyumluluk gösterir. Genel olarak bu izoterm modeli için sıcaklık, pH, konsantrasyon gibi parametreler değiştirilerek çalışmalar gerçekleştirilir (Foo ve Hameed, 2010).

2.5.6.7. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Çok tabakalı adsorbsiyon sistemlerini açıklayabilmek amacıyla Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiş olan Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi adsorbsiyon olaylarının tümünü açıklayamaz. Genellikle adsorbanın yüzey alanının

ölçümünde kullanılmaktadır (Anaklı ve ark., 2018). BET izoterm modeli aşağıdaki (2.29) eşitliği ile gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{BC_e q_m}{(C_s - C_e) + (B+1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad (2.29)$$

Bu eşitlikte,

C_s : Çözünenin doygunluk derişimini (mg L^{-1})

B: Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti

C_e : Adsorbsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg L^{-1})

q_e : Denge anında adsorblanan madde miktarını (mg g^{-1})

q_m : Maksimum adsorblama kapasitesini (mg g^{-1}) ifade etmektedir.

2.5.7. Adsorbsiyon termodinamiği

Josiah Willard Gibbs gözenekli katılar üzerinde gazların sorpsiyon dengelerini tanımlamak için termodinamik yöntemleri uygulayan ilk kişi olmuştur. Daha sonra termodinamik yöntemler çeşitli araştırmacılar tarafından çok bileşenli sistemler ve istatistiksel mekanik temelleri gibi farklı alanlarda da geliştirilmiştir. Ayrıca çeşitli tek ve çok bileşenli adsorbsiyon sistemleri için de aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Keller ve Staudt, 2005; Bozkan, 2012).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.30)$$

Bu bağıntı bir reaksiyonun kendiliğinden oluşum istemini göstermektedir. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde standart ΔG negatif olur. ΔG 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı, tepkimenin zıt yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir (Ünlü, 2004). Standart entalpi değişimi (ΔH^0) ile standart entropi değişimi (ΔS^0) olmak üzere iki termodinamik fonksiyonu içerir. Entalpi, sabit basınçtaki bütün olaylarda iç enerji ve sistemle çevre arasındaki işi açıklayan bir fonksiyondur. Entropi hal fonksiyonu ise evrenin iş yapma kabiliyetindeki değişikliğin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir (Keçeli, 2004).

Belirli bir sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorbsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle sistemin denge sabitinin hesaplanması gerekir. Bu K değeri adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonu C_{ads} (mg L^{-1})'in,

çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu C_e (mg L^{-1})'ye oranı ile hesaplanabilir (Gundogdu ve ark., 2012).

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.31)$$

Gibbs serbest enerji değişimi kimyasal ilginin gerçek bir ölçüsüdür ve aşağıdaki denklemle de hesaplanabilir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.32)$$

R : Gaz Sabiti (kJ/mol K)

T: Mutlak Sıcaklık (K)

K: Denge sabiti

Yukarıdaki denklemler birbirine eşitlenirse;

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.33)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.34)$$

$\ln K$ ve $1/T$ arasında grafik çizdiğimizde elde edilen doğrunun eğiminden ve kayma değerinden ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir (Keçeli, 2004).

2.6. Literatür Özeti

Garcia-Sanchez ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada adsorbent olarak kil, demir oksit ve hidroksitler, yerel toprak ve zeolit olmak üzere 4 farklı madde seçilmiş olup kil için Cu, Zn ve Cd adsorbsiyonu, zeolit için TI ve Pb adsorbsiyonu, demir oksitler için çalışılan bütün metallerin adsorbsiyonu ve toprak için de Zn adsorbsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde kullanılan toprağın adsorbsiyon kapasitesinin 0.35 mg/g olduğu, Zn^{+2} 'yi uzaklaştırmak için yetersiz olduğu, kil için ise Zn^{+2} için iyi sonuçlar verdiği, sepiolitin Zn^{+2} için çok iyi sonuçlar verdiği görülmüş, diğer metaller için de bu kil türü kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda sepiolitin adsorbsiyon kapasitesi diğer metaller için 8.3 mg/g (Cd^{+2}), 6.9 mg/g (Cu^{+2}), 5.7 mg/g (Zn^{+2}) olarak tespit edilmiştir. Yine yapılan çalışma sonucunda pH'nın 4'ten 6'ya çıkması halinde adsorbsiyon veriminin arttığı görülmüştür.

Lin ve ark. (2000), çok aşamalı bir adsorbsiyon prosesinde katılayıcı bir amberlit türü reçineyle sulu ortamlardan Cu ve Zn'nin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada 200 mg/L Cu^{+2} çözeltisi ve 100 mg/L Zn^{+2} çözeltisi kullanılmıştır. Tek aşamalı proseste 100 ml metal çözeltisine 0.2 g adsorbent ilave edilerek 30°C'de 24 saat boyunca işleme tabi tutulmuştur. İki aşamalı proseste 100 ml metal çözeltisine önce 0.1 g amberlit ilave edilir 30°C'de 24 saat işleme tabi tutulmuş, ardından çözeltiden amberlit ayrılıp konsantrasyonu belirlenmiştir. Aynı işlemler 0.1 g adsorbent ile tekrarlanmıştır. Yapılan deneyler neticesinde iki aşamalı proseste tek aşamalı prosteden daha büyük adsorbsiyon verimi elde edildiği tespit edilmiştir. Tek aşamalı proseste Cu^{+2} ve Zn^{+2} için adsorbsiyon verimi sırasıyla %81.6 ve %84.9, iki aşamalı proseste ise %90.2 ve 89.6 olarak tespit edilmiştir.

Kadirvelu ve ark. (2001), coirpith karbon üzerine endüstriyel atık sulardan toksik ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Coirpith atığı ceviz işleme sanayilerinden toplanmıştır ve güneş ışığında kurutulmuştur. Atık sular gerekli konsantrasyonlar için seyreltilerek karbon konsantrasyonu ve pH çalışmaları için kullanılmıştır. 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH ayarlanmıştır. Cu(II) için 5, Pb(II) için 4, Ni(II) ve Hg(II) için 3.5, Cd(II) için 4 pH değerlerinde coirpith karbon tarafından Cu(II) için % 73, Hg(II), Pb(II) ve Cd(II) % 100 ve Ni(II) için % 92 maksimum giderim göstermiştir. pH 4-5 aralığında maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Artan karbon konsantrasyonlarında metal iyonlarının yüzde giderimi artmıştır. Cu(II), Hg(II), Pb(II), Cd(II) ve Ni(II)'nin kantitatif giderimi için gerekli karbonun minimum konsantrasyonları sırasıyla, 450, 125, 300, 300 ve 250 mg/50 ml olarak ölçülmüştür.

Wang ve ark. (2003) ise, çeşitli düşük maliyetli adsorbentleri (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS, çelik yünü, Mg yumakları, Cu yumakları, Zn yumakları, Al yumakları, Fe yumakları, kömür ve GAC) kullanarak sulu çözeltilerden yalnız Co ve Zn ağır metallerinin giderimini araştırmışlardır. BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1600 ml/g ve 0.9 ml/g olarak belirlenmiştir. FeS, GAC, kömür, Cu ve Zn kullanıldığı zaman giderim çözelti pH'ından daha az etkilenmiştir. Öte yandan, FeS, GAC, kömür, Cu, Zn ve Al granülleri kullanılarak Co giderimi çözelti pH'ının artışı ile hafif artmıştır. Giderim % 20 ile % 60 arasında olduğu bulunmuştur. Mg granülleri tüm konsantrasyon aralığında (0.67-333 mg/l) Co için yüksek bir giderime sahip

olduğu, çelik yünü üzerinde Zn adsorpsiyonunun kobalttan çok hızlı olduğu tespit edilmiştir. Kesikli deneyler Co ve Zn'nin gideriminde çelik yünü ve Mg yumaklarının çok etkili olduğunu göstermiştir. 1.7 g /L'lik bir adsorbant miktarı için, Mg yumakları ve çelik yün, başlangıç metal konsantrasyonunun 35 mg/L'den daha az olduğu durumda % 94'ten daha fazla giderime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Allobino ve ark. (2003) tarafından Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn iyonlarının bir kil türü olan Na-montmorilonit ile adsorbsiyonla giderilmesi üzerine gerçekleştirilen araştırmada belirtilen metallerin adsorbsiyonunun ortamın pH değeri ve bazı organik maddelerin varlığından ne şekilde etkilendiği ortaya konmuştur. Çalışmadan elde edilen sonuçlar neticesinde pH değerinin azalmasına bağlı olarak metal adsorbsiyonunun da azaldığı ve $\text{pH} \leq 3.5$ 'ta metallerin $\text{Cu}^{+2} < \text{Pb}^{+2} < \text{Cd}^{+2} < \text{Zn}^{+2} \leq \text{Mn}^{+2} \approx \text{Cr}^{+3} \approx \text{Ni}^{+2}$ sırasında arttığı görülmüştür.

Ajmal ve ark. (2003), pirinç kabuğunu adsorbent olarak kullanıp atık sulardan Cd(II) giderimi ve geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Kadmiyumun adsorbsiyonun temas süresine, konsantrasyona, sıcaklığa, adsorbent dozuna ve çözeltinin pH'sına bağlı olduğu belirtilmiştir. Süre arttıkça adsorpsiyonun artarak 60. dakikada dengeye ulaştığı ve pH 12' de maksimum değere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda Langmuir sabitleri ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. Süreç, işlemin endotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Sonuçların atıksulardan Cd(II) giderimi için pirinç kabuğunun bir adsorbent olarak başarıyla kullanılabileceğini gösterdiği belirtilmiştir.

Agrawal ve ark. (2004) tarafından Cu'nun üç katı atık madde (deniz nodülü kalıntısı, uçucu kül, kırmızı çamur) üzerindeki adsorbsiyon davranışının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada bakır adsorbsiyonunun zaman, sıcaklık, pH ve adsorbant konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak arttığı, başlangıçtaki bakır konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Denge verileri, deniz nodülü kalıntısı durumunda Langmuir ve Freundlich izotermine uygun bulunmuş olmakla beraber kırmızı çamur ve uçucu küle uymadığı saptanmıştır. Yine yapılan çalışma sonucunda bakırın deniz nodülü kalıntısı üzerine adsorbsiyonunun yüklü yüzeyde yüzey kompleksi oluşum mekanizmasını içeren birinci dereceden kinetiği takip ettiği görülmüştür. Optimize edilmiş şartlarda bakırın adsorbsiyon kapasitesinin deniz nodülü kalıntısı için 19.65 mg, uçucu kül için 1.98 mg, kırmızı çamur için ise 2.28 mg olduğu

tespit edilmiştir. Böylelikle deniz nodülü kalıntısının adsorbsiyon kapasitesinin aktif karbonunkinden daha fazla olduğu görülmüştür.

Malkoç ve Nuhoğlu (2005), çay fabrikası atıklarını kullanarak sulu çözeltilerden Ni(II) gideriminin araştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada; adsorbent dozu, başlangıç metal konsantrasyonu, çözelti pH'sı, karıştırma hızı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık ve pH artışıyla Ni(II) adsorpsiyonunun arttığı ve pH=4'te maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı belirtilmiştir. Yapılan toplu adsorpsiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda (25-60°C), Freundlich ve Langmuir izotermleriyle tarif edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (Q_0), 25°C'de, pH=4'te ve 15.26 mg/g Ni(II) olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (Q_0), optimum pH (4.0) ve sıcaklıkta (60°C) 18.42 mg/g elde edilmiştir. Termodinamik araştırmaları adsorpsiyon reaksiyonlarının kendiliğinden olduğu ($\Delta G^\circ < 0$), hafif endotermik ($\Delta H^\circ > 0$), ve geri dönüşümsüz ($\Delta S^\circ > 0$) olduğunu göstermiştir. Bir fabrika atığı olan çay atığının sulu çözeltilerden Ni(II) giderimi için kullanılabileceği ve endüstriyel atıksuların arıtımı için ucuz bir malzeme olduğu ifade edilmiştir.

Malik ve ark. (2005), tarafından yapılan sulu çözeltilerden Cr(III) iyonları için ayçiçeği sapının potansiyeli ve kinetikleri ve termodinamik profili çalışmasında, Cr(III) iyonları için ayçiçeği sapının (180-300 μ m) potansiyeli ayrıntılı olarak incelenmiştir. Maksimum adsorbsiyon ($\geq 85\%$), (70.2 μ M) Cr(III) iyonlarının 0.001M nitrik ve 0.0001M hidroklorik asit çözeltilerinden 10 dakika içinde 30 mg yüksek yoğunluklu ayçiçeği sapı kullanılarak tamamlanmıştır. Adsorbsiyon verilerinin Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. Termodinamik araştırmalar sonucunda geri dönüşümsüz, ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği ifade edilmiştir. Sonuç olarak ucuz ve farklı bir adsorbent olan ayçiçeği sapının önderiştirme ve sulu ortamdan Cr(III) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Bhattacharya ve ark. (2006) tarafından Zn(II)'nin sulu çözeltiden farklı adsorbanlar tarafından uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için arıtılmış çamur (çelik endüstrisi atık maddesi), pirinç kabuğu külü, neem kabuğu ve kimyasal adsorban aktive edilmiş alüminyum kullanıldı. pH, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorban yapı ve konsantrasyonun, çıkarma işleminin seçiciliği ve hassasiyeti üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde Zn (II)'nin

adsorbsiyonunun adsorbanların konsantrasyonu arttıkça arttığı ve 10g/L'de ve pH 5 ila 7 arasında maksimum alım miktarına ulaştığı görülmüştür. Yine yapılan çalışma neticesinde dengeleme süresinin sırasıyla açık çamur için 1 saat, pirinç kabuğu külü için 3 saat ve aktif alüminyum ve neem kabuğu için 4 saat sonra elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon işleminde birinci dereceden bir oran mekanizması takip edildi ve hız sabiti 30 °C'de değerlendirildi. Hız sabiti artırılmış çamurda en yüksek, aktif alüminyumda en düşük bulunmuştur. Yapılan çalışma neticesinde aynı zamanda Langmuir ve Freundlich adsorbsiyon izotermelerinin deneysel verilerle iyi uyumlu olduğu görülmüştür.

Amarasinghe ve Williams (2007), düşük maliyetli bir adsorbent olan çay atığını kullanarak atıksulardan Cu ve Pb giderimi için yaptıkları çalışmada, toplu deneyleri adsorpsiyon ve kinetik sürecini etkileyen faktörleri belirlemek amacıyla yapmışlardır. Hem kesikli sistemde hem de kolon sisteminde yürütülen çalışmada adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorban dozunun, başlangıç metal konsantrasyonunun, pH değerinin ve partikül boyutunun etkileri incelenmiştir. Partikül boyutu küçükken adsorpsiyon oranının ve kapasitesinin daha yüksek olduğu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesine en yüksek pH 5-6 aralığında ulaşılmıştır. Sırasıyla Cu ve Pb için 48 ve 65 mg/g değerinde en yüksek metal giderimi sağlanmıştır. Kinetik çalışmalar, ilk 15-20 dakikalık temas süresinde, kurşun ve bakırın % 90'ı veya daha fazlasının giderilmesiyle hızlı olduğunu ortaya koymuştur. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermeleri kullanılarak belirlenmiştir ve sözde ikinci derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Pb, tüm deneysel koşullar altında Cu'ya kıyasla daha yüksek yakınlık ve adsorpsiyon hızı göstermiştir. Sonuç olarak çay atığı literatürde düşük maliyetli adsorbanlar ile karşılaştırıldığında daha iyi adsorbent olduğu belirlenmiştir.

Örnek ve ark. (2007), toz haline getirdikleri palamut atıklarıyla kurşun adsorpsiyonu amacıyla yaptıkları çalışmada, denklem verilerini Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerini kullanarak analiz etmişlerdir ve en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğunu belirtmişlerdir. Kurşun adsorpsiyonunun, partikül boyutunun ve pH'nın azalmasıyla arttığı, temas süresinin ise artışıyla arttığı ve 120 dakikada dengeye ulaştığı, dengeye gelme zamanının başlangıç kurşun konsantrasyonundan bağımsız olduğu belirtilmiştir. Partikül büyüğü 90-212 µm aralığında iken sırasıyla formaldehit ve sülfirik asit ile muamele edilen meşe palamudu ağacının adsorpsiyon kapasitesi 93.1 mg/g Pb ve 96.8 mg/g Pb olduğu ifade edilmiştir. Kurşun adsorpsiyon kinetikleri sözde

birinci ve ikinci dereceden denklemler, partiküller difüzyon denklemi ve Elovich denklemi kullanılarak yapılmıştır. Sistemler incelendiğinde, sözde ikinci dereceden kinetik modelinin, deneysel verilere en iyi korelasyonu sağladığı görülmüştür. Sonuçlar formaldehit ya da sülfürik asitle muamele edilmiş meşe palamudunun, geniş bir yelpazedeki konsantrasyonunun sulu çözeltilerden kurşun giderimi için önemli bir potansiyelinin olduğunu göstermiştir. Ayrıca kurşun giderimi için pahalı malzemelere alternatif olabilecek bol ve ucuz bir malzeme olduğu ifade edilmiştir.

Aydın ve ark. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise, sulu çözeltilerden Cu(II) adsorpsiyonu için mercimek (LS), buğday (WS) ve pirinç (RS) kabukları gibi düşük maliyetli adsorbentlerin kabiliyetleri değerlendirilmiştir. Cu(II)'nin gideriminde çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresi, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorbent dozlarının etkisi araştırılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan mercimek, buğday ve pirinç kabukları Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden temin edilmiştir. Bu adsorbentler yüzey kirlerini uzaklaştırmak için çift destile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Süreci 383K'de 24 saat süreyle hava ile kurutma takip etmiştir. Adsorbentler 0.6 mm'lik elekten geçirilmiş ve herhangi bir ön arıtma olmadan deneylerde kullanılmıştır. Adsorbentlerin bir örneği hızlı ve tam yanma elde etmek için oksijen altında 1273K'de fırına atılmış ve bunun sonucunda C ve H içeriği LS, WS ve RS için sırasıyla 33.53, 44.59, 51.37; 4.67, 6.56, 6.93 olarak tespit edilmiştir. Kül miktarı ise yine fırında yakma sonucu sırasıyla 9.18, 2.58, 22.80 olarak tespit edilmiştir. Temas süresi deneyleri 293K sıcaklıkta yapılmış ve optimum temas süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. LS, WS ve RS için Cu(II) yüzde adsorpsiyon pikine pH 6'da ulaşılmıştır. Sıcaklığın artması ile Cu(II)'nin giderimi artmıştır. LS, WS ve RS adsorbentleri üzerine Cu(II) için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 293, 313 ve 333K sıcaklıkta sırasıyla 8.977, 9.510 ve 9.588; 7.391, 16.077 ve 17.422; 1.854, 2.314 ve 2.954 mg/g bulunmuştur.

Gupta ve ark. (2008) pirinç kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden kurşun giderimi amacıyla yaptıkları çalışmada; temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyonda 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 °C sıcaklıkta çalışılmış ve veriler Langmuir izotermi kullanılarak analiz edilmiştir. Sürecin sonunda optimum temas süresinin 30 dk olduğu ve 0.5 g adsorbent yeterli olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı sonucundan adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir.

Demirbaş ve ark. (2008), fındık kabuğu ile sulu çözeltilerden bakır iyonları giderimi amacıyla yaptıkları çalışmada, (1-360 dk) temas süresi, (0-75, 75-150 ve 150-200 µm) partikül boyutu, (25-60 °C) sıcaklık ve (3-7) çözelti pH'sı olmak üzere farklı koşullar altında inceleme yapmışlardır. Partikül boyutu değerlerinin azalması ile sorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH değerlerinin artmasıyla ise sorpsiyon kapasitesinin de arttığı ayrıca sıcaklığın artışıyla da adsorpsiyonun daha elverişli olduğu belirtilmiştir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri için işlenmiş ve Langmuir izoterm modelinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. İncelenen adsorpsiyon kinetiği sonucuna göre en uygun denklemin ikinci dereceden bir denklem olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak farklı koşullar altında sulu çözeltilerden Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Schiewer ve Patil (2008), zengin pektin içerikli meyve atıkları (narenciye, elma, üzüm vb.) ile ağır metal giderimi üzerine çalışmışlardır. Narenciye kabuklarının ağır metal giderimi için daha uygun olduğu belirtilmiştir. (0.18-0.9 mm) partikül boyutunda, 30-80 dakika sonra dengeye ulaşıldığı ve sorpsiyon kinetikleri ikinci dereceden modeli izlediği söylenmiştir. Metal alımı 0.5 ve 0.9 meq/g arasında değişen kuru kabuk kapasiteleri ve pH ile arttığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak turunçgil kabukları; düşük maliyeti, iyi giderim kapasitesi, hızlı kinetiği nedeniyle üzerinde çalışmaya değer umut vaat eden bir malzeme olduğu belirtilmiştir.

Wang ve ark. (2009), Alligator yabani otunu kullanarak sulu çözeltilerden Cr(VI)'nın giderimini kesikli çalışmalarda başlangıç pH'ı, temas süresi, reaksiyon sıcaklığı ve adsorbent konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Alligator yabani ot Çin'de Lianyungang'da, büyüyen yabani numuneden alınmıştır. Bitki dokuları kirleri çıkarmak için musluk suyu ile yıkanmış ve ardından 1:10 aseton çözeltisinde bir gece bırakılmıştır. Sonra, materyal deiyonize su ile durulanmış ve 60°C'de kurutulmuş ve nihayet toprak biyosorpsiyon deneyler için 100 mesh elekten geçirmek için bir öğütücü ile öğütülmüştür ve bu numune deneylerde kullanılmıştır. Cr(VI)'nın en iyi şekilde giderimi pH 1'de gerçekleşmiştir. Alligator otunun dozu 8 g/L ve pH=1 şartlarında Cr(VI)'nın çözeltilerden giderimi 40 ve 50°C sıcaklıklarda sırasıyla % 97 ve % 99'dan fazla olduğu, ancak 30°C sıcaklıkta % 86 olarak bulunmuştur. Optimum temas süresi ise 30 dk olarak tespit edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları Cr(VI)'nın geri kazanılması için pH'ı 6.6 olan deiyonize su ile 0.2 mol/L NaOH

çözeltisi ile yapılmıştır. Sonuçlar önceden yüklenmiş Alligator otdan Cr (VI) desorbsiyonu için deiyonize su kullanıldığında Cr(VI)'nın geri kazanılmasının görülmeyişi göstermiştir. 0.2 mol/ L NaOH ile de çok az desorpsiyon olmuştur. 1, 4 ve 24 saat temas süresinde Cr(VI) desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla % 2.6, 8.9 ve de 14.2 olarak tespit edilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu için kurutulmuş Alligator otu düşük maliyetli ve verimli bir alternatif olarak tespit edilmiştir.

Wu ve ark. (2014) tarafından bakırın çözeltiden istiridye kabuğu tozu ile adsorbsiyonu, potansiyel atık su arıtma kullanımları için incelenmiştir. Özellikle, prizmatik (PP) ve sedefli (NP) kabuk tabakaları arasındaki adsorpsiyon davranış farklılıkları ve bunun bakır çıkarımını nasıl etkilediği incelenmiştir. Deneysel sonuçlar bakır adsorpsiyonunun pH 5.5'te optimal bakır adsorbsiyonu ile yüksek derecede pH bağımlı olduğunu gösterdi; burada toz halinde bütün ham kabuk (RP), 10 mg / L'lik bir başlangıç bakır konsantrasyonunda 24 saat içinde bakırın % 99.9'una çıkarıldı. Langmuir ve Freundlich modelleri, PP, NP ve RP verilerini izoterm analiz etmek için kullanıldı. Bu sonuçlar düşük başlangıç bakır konsantrasyonları (5–30 mg/L) için hem RP hem de PP katmanına yönelik güçlü bir homojen Langmuir modelini gösterirken, yüksek başlangıç bakır konsantrasyonları (30–200 mg / L) için heterojen bir Freundlich modeliyle güçlü bir uyum sergilemiştir. Bununla birlikte, homojen bir Langmuir modeli, ilk konsantrasyon aralığında (5-200 mg / L) daha yoğun NP tabakası için en uygun olanı sağladı. İncelenen her ilk konsantrasyon için PP katmanının dağılım katsayısı (K_d) değeri, NP katmanından büyük ölçüde daha yüksekti ve ayrıca PP katmanının, adsorpsiyon kapasitesinin 8.9 mg / g olan adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, NP katmanı 2.6 mg/g idi.

Markovski ve ark. (2014) tarafından goethite, α -MnO₂ ve goethite/ α -MnO₂ ile modifiye edilmiş atık yumurta kabuğu üzerinde arsenik adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilen çalışmada arsenik giderimi için etkili bir adsorban, kalsine edilmiş yumurta kabuğunun goethit (kalsine edilmiş yumurta kabuğu / goethit; sorbent 1), α -MnO₂ (kalsine edilmiş yumurta kabuğu/ α -MnO₂; sorbent 2) ve hibrit sistemi goethit/ α -MnO₂ (kalsine edilmiş yumurta gozit/ α -MnO₂) / goetit / α -MnO₂; sorbent 3). Yeni adsorbanların hazırlanmasına yönelik yöntemler ve işlemler tanımlanmış ve elde edilen malzemeler BET, XRD, SEM ve FTIR analizi ile tanımlanmıştır. İşlevselleştirme yöntemlerinin, çözelti pH'sının, temas süresinin, sıcaklığın, enterferans iyonlarının ve

ilk arsenat konsantrasyonunun arsenat adsorpsiyonunun etkinlikleri üzerindeki etkisi bir parti sisteminde incelenmiştir. Ortogonal mesafe regresyonu (ODR) uyumu temelinde, R^2 , MARE ve RMSRE istatistiksel kriterleri kullanılarak, sırasıyla 1 ve 3 sorbentlerinde adsorpsiyon dengelerinin tanımlanması için Langmuir ve Sips denklemleri seçilmiştir. 1-3 sorbentleri için sırasıyla 33.38 mg g^{-1} , 13.54 mg g^{-1} ve 47.04 mg g^{-1} maksimum adsorpsiyon kapasiteleri elde edildi.

Abdulkerim ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada midyede kitosan kullanarak krom iyon adsorpsiyonu araştırılmıştır. Midye kabuğundan ekstrakte edilmiş kitin kullanılarak krom (VI) iyonunun kromat çözeltisinden uzaklaştırılmasını araştırmak için bir çalışma yapılmıştır. Midyeler Nijerya Bauchi'deki Gubi Barajı'ndan elde edildi ve bu kabuklardan chitin ve chitosan çıkarmak için kimyasal yöntem kullanıldı. Kinetik modelleme için veri üretmek üzere bir toplu adsorpsiyon çalışması kullanılmıştır. Test edilen dört kinetik modelden adsorpsiyon işleminin, R^2 değeri 0.9997 olan sahte ikinci dereceli kinetik modeli takip ettiği; işlemin 0.224 kJ/mol 'lük bir serbest emme enerjisi ile fiziksel olduğu, aynı zamanda adsorpsiyon entalpisinin -67.295 kJ/mol K olduğu ve Gibbs serbest enerjilerinin tamamen negatif olduğu, bu nedenle de işlemin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu bildirilmiştir.

3. MALZEMELER ve METODLAR

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihaz ve kimyasal malzemeler aşağıdaki gibidir:

Cihazlar:

- UV/Visible Spektrofotometre (Cary 60)
- Su banyosu (Termal laboratuvar aletleri)

Malzemeler:

- Bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Sigma aldrich/500g).
- Krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Sigma aldrich/500 g)
- %96 Saflıkta, Sülfürik Asit (H_2SO_4)
- %65 Saflıkta, Nitrik Asit (HNO_3)
- Sodyum EDTA (NaEDTA)
- Deiyonize Su
- Yıkanmış, kurutulmuş, öğütülmüş, elenmiş midye (*Mytilus edulis*) kabuğu, 45 μm altı

3.2. Analitik Yöntem

Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan bakırın 500 ppm'lik stok çözeltisi, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan, kromun 500 ppm'lik çözeltisi $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlanmıştır. Bakır sülfattaki sülfat miktarını sabit tutmak için H_2SO_4 , krom nitrattaki nitrat miktarını sabit tutmak için HNO_3 ilavesi yapılmış ve farklı konsantrasyonlarda çözeltiler seyreltilerek çalışmalarda kullanılmıştır.



Resim 3. 1. Bakır ve kromun stok çözeltileri.

3.3. Deneyde Kullanılan Adsorbent

Adsorban olarak kullanılan midye kabuğu öğütülmüş, kurutulmuş, deneyde kullanılacak boyut aralığına göre elekten geçirilmiştir. Deneyde 0-45 μm aralığında tane boyutu kullanılmıştır.

3.3.1. Adsorbsiyon deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları 100 ml çalışma hacmindeki 250 ml lik erlenlerin kullanıldığı 20, 30, 40, 60°C sıcaklıklarda ve 120 rpm karıştırma hızında çalıştırılan bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bakır ve krom çözeltilerinin 200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti miktarı 100 ml olup 1.00 gram midye kabuğu adsorban olarak eklenerek belirli zaman aralıklarında 2ml lik numune alınmıştır. Alınan numuneler santrifüj edilmiştir.

3.3.2 Kantitatif metal iyonu tayini

1,5 gram NaEDTA alıp 100 ml saf su ile tamamlanmıştır. Adsorbsiyon işlemi tamamlanmış numunelerden 2ml, hazırlanan NaEDTA çözeltisinden 2ml alıp spektrofotometrik yöntem yardımı ile tayin yapılmıştır. Krom iyonu için 550 nm dalga boyunda, bakır iyonu için 750 nm dalga boyunda UV adsorban değerleri belirlenmiştir. Bakır ve krom iyonlarının derişimi Cary 60 UV-Vis spektrometre cihazında ölçülmüştür.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu araştırmada adsorbsiyon yöntemiyle Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının gideriminde midye kabuğunun adsorbent olarak kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda doğadan elde edilen midyenin (*Mytilus edulis*, common blue mussel) işlenmesi esnasında atık olarak oluşan midye kabuklarının yıkama, kurutma, öğütme, eleme gibi düşük yatırım ve işletme maliyetli fiziksel süreçlerden geçirildikten sonra ağır metallerin adsorbsiyonu için düşük maliyetli ve doğaya zarar vermeyen adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının kesikli sistemde sabit sıcaklık, adsorbent tane dağılımı, sürekli çalkalama şartlarında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler sıcaklık, adsorban miktarı/çözelti derişimi, miktarı, oranları, çözelti başlangıç derişimi şeklindedir. Sabit parametrik koşullarda zamana karşı çözelti derişimin değışimi izlenmiştir.

4.1. Krom İyonu Adsorbsiyonu

20, 30, 40, 60 °C sıcaklıklarda 200, 100 ve 50 ppm başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanan krom çözeltilerinin 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 180 dakikalık zamanlarda alınan çözelti numunelerinin metal iyonuna bağlı UV adsorbans değerleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Krom iyonu için 550 nm dalga boyunda UV adsorbans değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 4. 1. Krom iyonu için UV adsorbans değerleri

Konsantrasyon	Sıcaklık	Zaman (dk)	UV Adsorbans Değerleri
200 ppm	20°C (293K)	0	200
		0,5	38,5
		1	31,5
		2	28,6
		5	26,1
		10	25,2
		20	24
		40	23,8
		60	23,6
		180	21,8
	30°C (303K)	0	200
		0,5	72,9
		1	42
		2	36,4
		5	31,9
		10	28,6

Çizelge 4.1. (Devam Ediyor) Krom iyonu için UV adsorbans değerleri

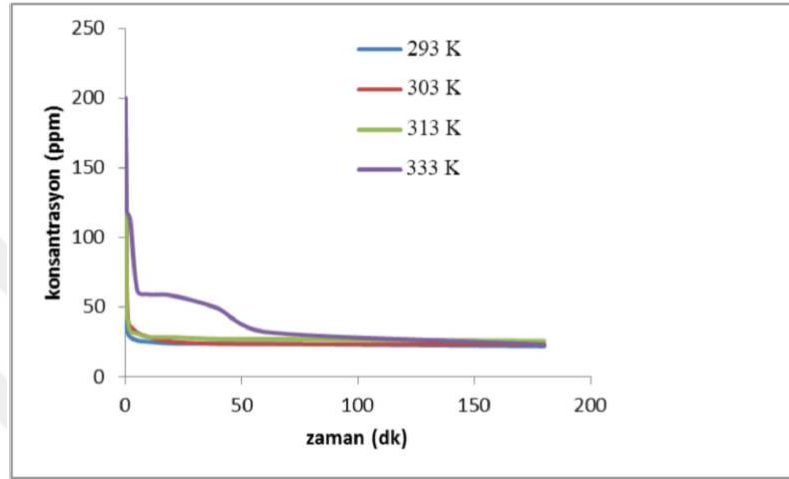
		20	25,4
		40	23,7
		60	23,6
		180	23,2
	40°C (313K)	0	200
		0,5	44
		1	40,4
		2	32,8
		5	31
		10	28,5
		20	28,4
		40	27,1
		60	27,1
		180	25,7
		0	200
		0,5	119,8
		1	117,3
		2	113,2
		5	62,1
		10	59,1
		20	58,3
		40	49,0
		60	33,2
		180	23,2
100 ppm	20°C (293K)	0	100
		0,5	75,8
		1	64,8
		2	56,8
		5	48,7
		10	45,4
		20	38,6
		40	37,7
		60	30,3
		180	16,6
	30°C (303K)	0	100
		0,5	53,4
		1	44
		2	43,5
		5	28,2
		10	27,9
		20	27,8
		40	23,4
		60	13,6
		180	4,1
	40°C (313K)	0	100
		0,5	71,7
		1	62,3
		2	58,1
		5	49,5
		10	39,1
		20	32,9
		40	29,1
		60	10,9
		180	10,3

Çizelge 4.1. (Devam Ediyor) Krom iyonu için UV adsorbans değerleri

	60°C (333K)	0	100
		0,5	93,3
		1	85,9
		2	72,1
		5	57,3
		10	25,1
		20	11,6
		40	9,4
		60	8
		180	7,1
50 ppm	20°C (293K)	0	50
		0,5	41,7
		1	39,1
		2	12,5
		5	9,5
		10	8,5
		20	7,6
		40	6,8
	30°C (303K)	60	3,6
		180	2,4
		0	50
		0,5	37,7
		1	37,2
		2	29,9
		5	25,2
		10	24,1
	40°C (313K)	20	22,3
		40	11
		60	10,7
		180	7,8
	60°C (333K)	0	50
		0,5	41,9
		1	39,6
		2	38,8
		5	33,9
		10	32,7
		20	19,5
		40	14,9
	60°C (333K)	60	12,1
		180	1,4
	60°C (333K)	0	50
		0,5	41,9
		1	32,4
		2	30,7
		5	29,4
		10	25,2
		20	19,6
	60°C (333K)	40	6
		60	5,1
		180	4,4

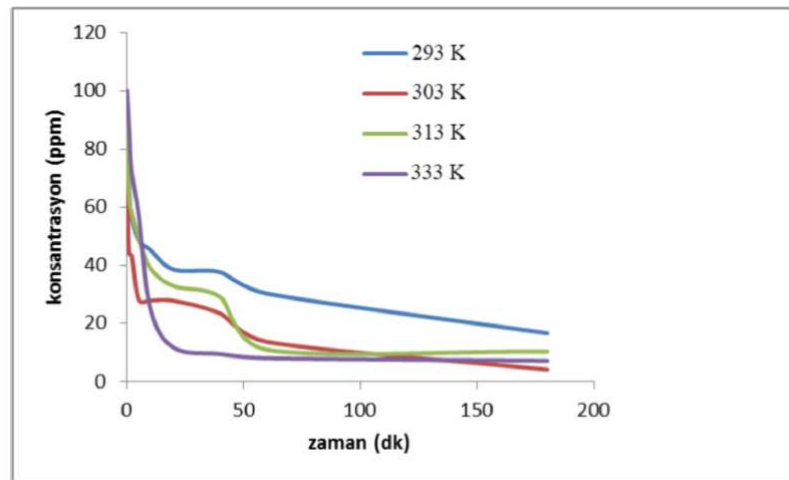
4.1.1. Krom iyonu için konsantrasyon- zaman grafikleri

Krom iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana bağlı değişim grafiği aşağıdaki gibidir. Grafikten de görüleceği üzere 200 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 293 K'dir (Şekil 4.1).



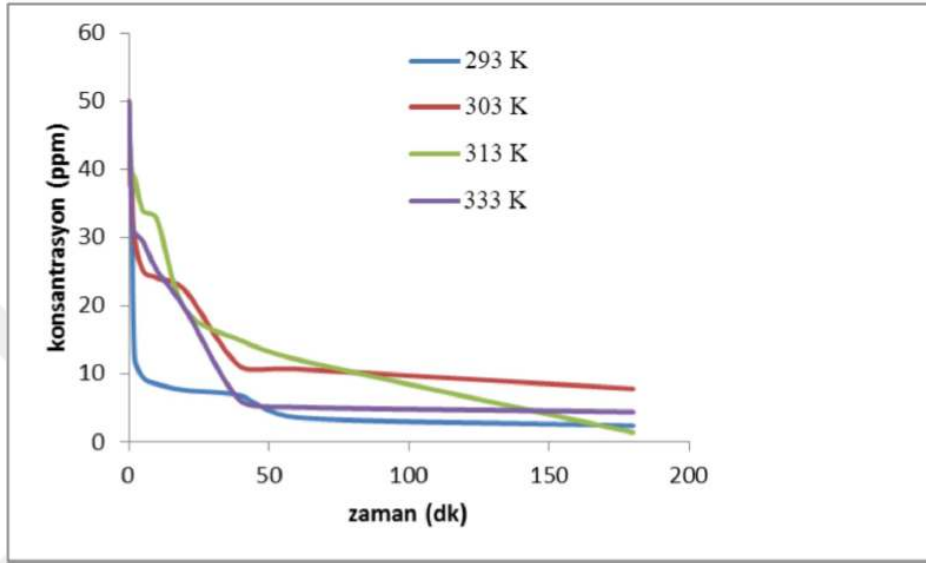
Şekil 4. 1. Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (200 ppm).

Krom iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.2'de görülmektedir. Buna göre 100 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 313 K'dir.



Şekil 4. 2. Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (100 ppm).

Krom iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 50 ppm başlangıç konsantrasyonlarının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.3’de verilmiştir. Midye kabuğu ile krom giderme verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimine göre değişimi incelendiğinde 50 ppm’lik başlangıç Cr derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 313 K’dir (Şekil 4.3).



Şekil 4. 3. Krom iyonu için zamana karşı konsantrasyon grafiği (50 ppm).

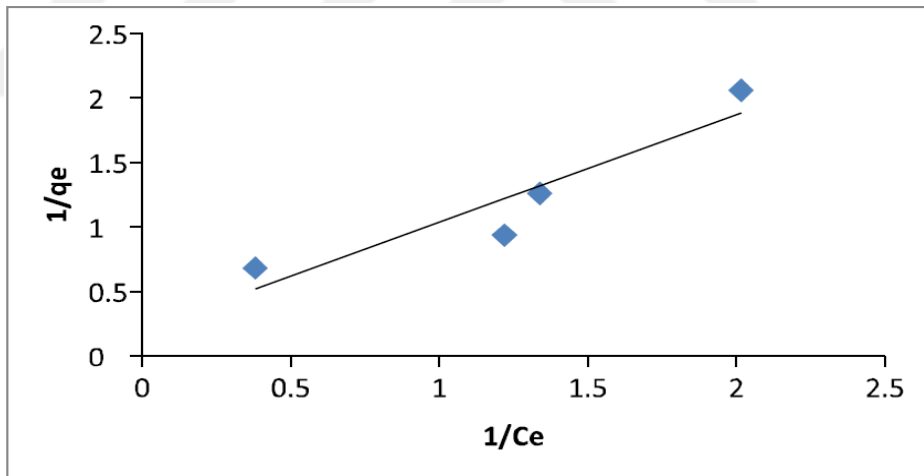
4.1.2. Krom iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları ve grafikleri

Krom iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{adsorban}}$ formülü ile hesaplanmıştır. 200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 293K, 303K, 313K ve 333K sıcaklıklarında q_e , C_e , $1/q_e$, $1/C_e$ hesaplamaları Çizelge 4.2-5'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (293 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	18,2124	21,8	0,0549	0,0459
100 ppm	8,6388	16,6	0,1158	0,0602
50 ppm	4,8032	2,4	0,2082	0,4167

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 293 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.4'te görülmektedir. Buna göre $1/C_e$ değerindeki artışa bağlı olarak $1/q_e$ değeri de artmaktadır.

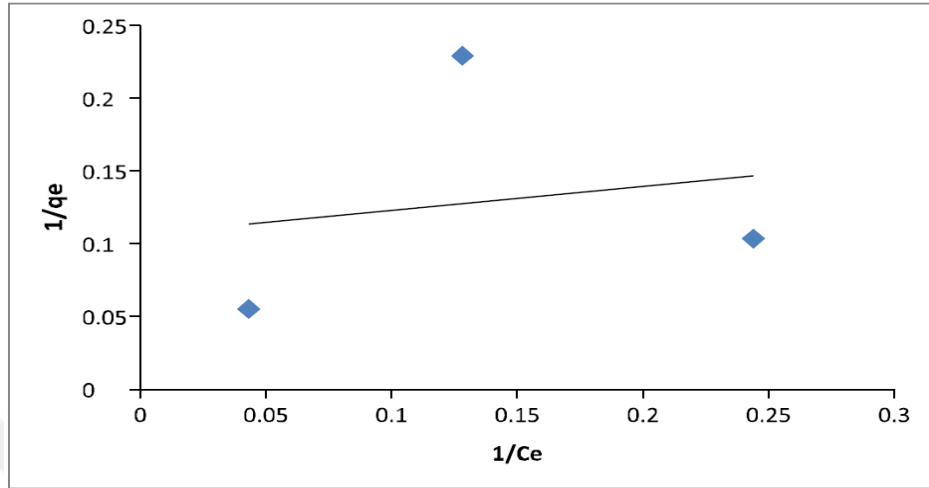


Şekil 4. 4. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi(293K).

Çizelge 4.3. Krom İyonu İçin Langmuir İzoterm Verileri (303 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	18,0976	23,2	0,0552	0,0431
100 ppm	9,6638	4,1	0,1035	0,2439
50 ppm	4,3604	7,8	0,2293	0,1282

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 303 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.5'te görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.2439'dur.

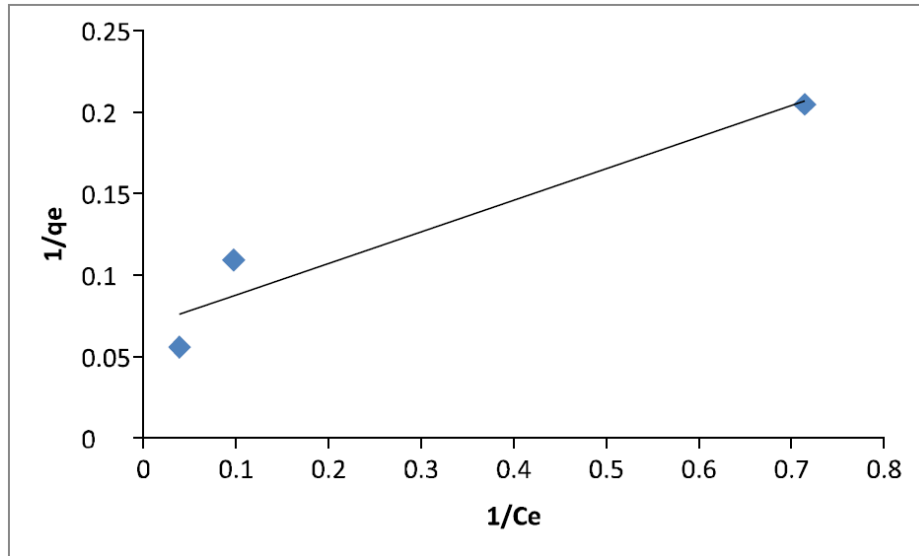


Şekil 4. 5. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (303K).

Çizelge 4.4. Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (313 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	17,8926	25,7	0,0559	0,0389
100 ppm	9,1554	10,3	0,1092	0,0971
50 ppm	4,8852	1,4	0,2047	0,7143

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 313 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.6'da görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.7143'dür.

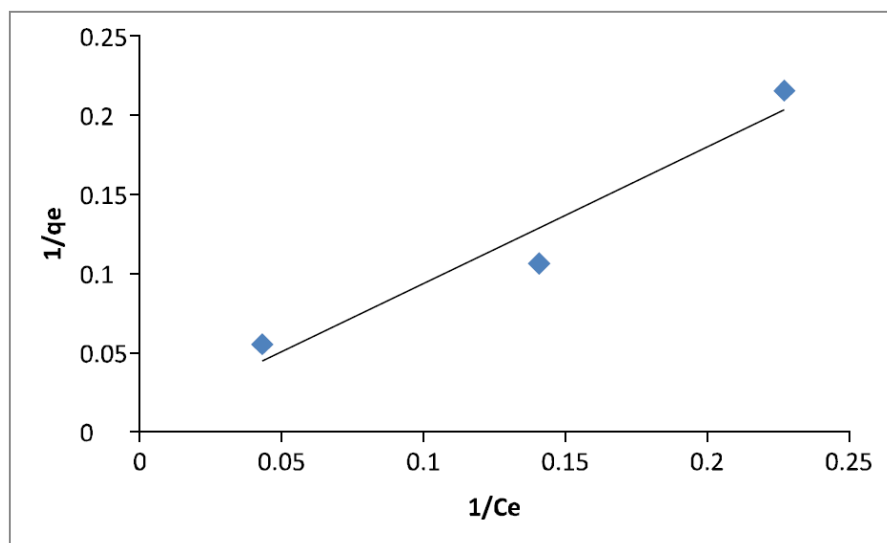


Şekil 4. 6. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (313K).

Çizelge 4.5. Krom iyonu için Langmuir izoterm verileri (333 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	18,0976	23,2	0,0552	0,0431
100 ppm	9,4178	7,1	0,1062	0,1408
50 ppm	4,6392	4,4	0,2155	0,2273

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 333 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.7'de görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.2273'dür.



Şekil 4. 7. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (333K).

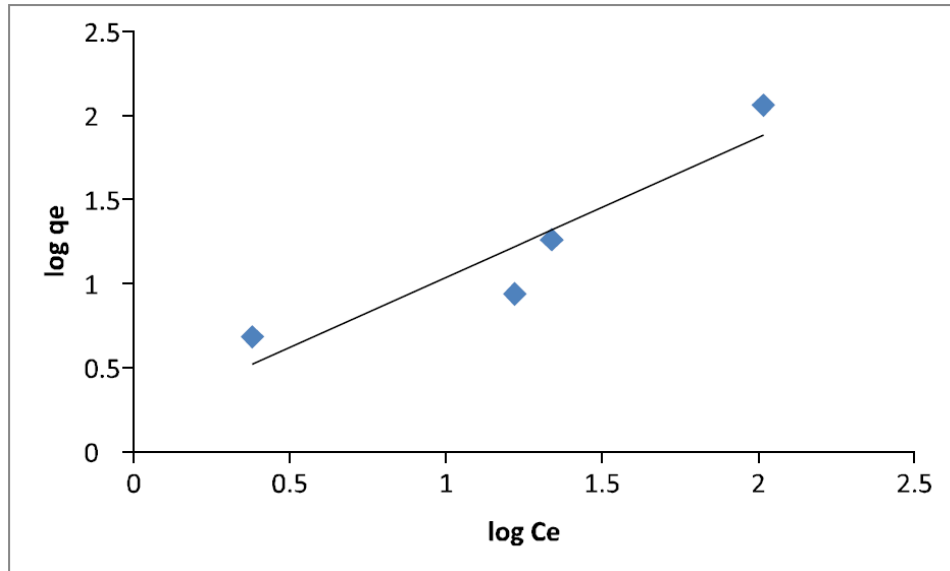
4.1.3. Krom iyonu için Freundlich izoterm hesaplamaları ve grafikleri

Freundlich izoterm verileri $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ formülü ile hesaplanmıştır. K_f ve n adsorpsiyon kapasitesi ve şiddeti ile ilişkili Freundlich sabitleridir. K_f değerinin sıcaklıkla artış göstermesi, n adsorpsiyon hızının arttığını gösterir. 200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 293K, 303K, 313K ve 333K sıcaklıklarında q_e , $\log q_e$, C_e , $\log C_e$ hesaplamaları Çizelge 4.6-9'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (293K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	$\log q_e$	C_e (ppm)	$\log C_e$
200 ppm	18,2124	1,2604	21,8	1,3384
100 ppm	8,6388	0,9364	16,6	1,2201
50 ppm	4,8032	0,6815	2,4	0,3802

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 293 K sıcaklık değerinde $\log C_e$ 'ye karşılık $\log q_e$ grafiği Şekil 4.8'de görülmektedir. Buna göre $\log q_e$ değerinin en yüksek olduğu $\log C_e$ değeri 2.0161'dir.

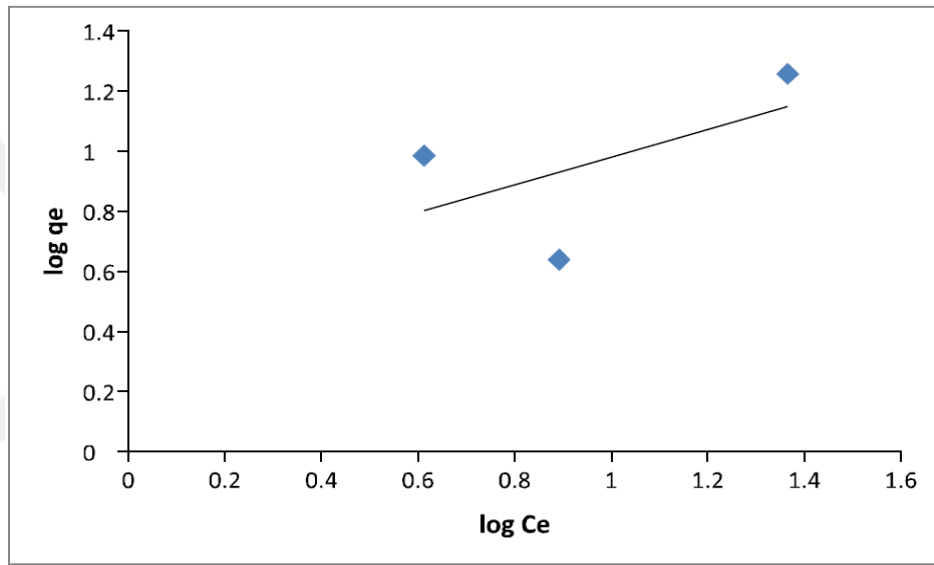


Şekil 4. 8. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (293K).

Çizelge 4.7. Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (303K).

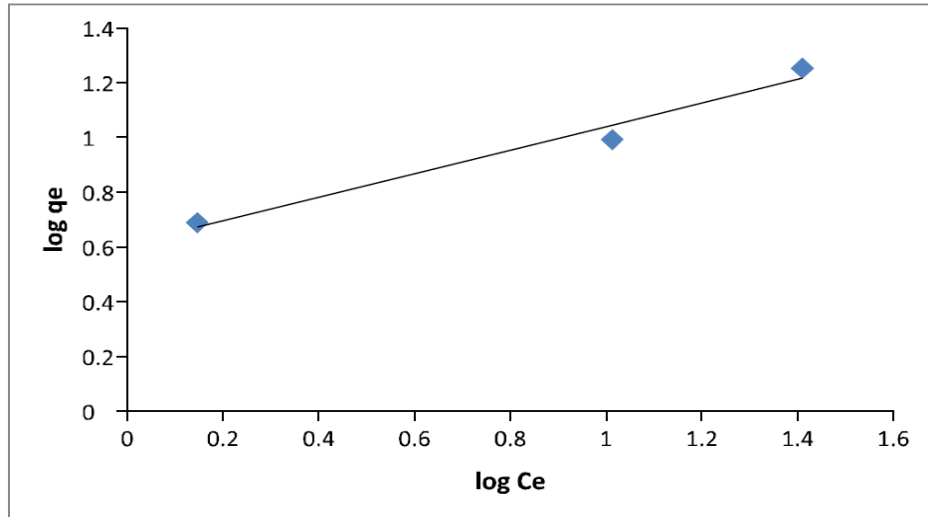
Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	18,0976	1,2576	23,2	1,3655
100 ppm	9,6638	0,9851	4,1	0,6128
50 ppm	4,3604	0,6395	7,8	0,8921

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 303 K sıcaklık değerinde log C_e 'ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.9'da görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 1.3655'dir.

**Şekil 4. 9.** Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (303K).**Çizelge 4.8.** Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (313K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	17,8926	1,2527	25,7	1,4099
100 ppm	9,1554	0,9918	10,3	1,0128
50 ppm	4,8852	0,6889	1,4	0,1461

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 313 K sıcaklık değerinde log C_e 'ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.10'da görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 1.4099'dur.

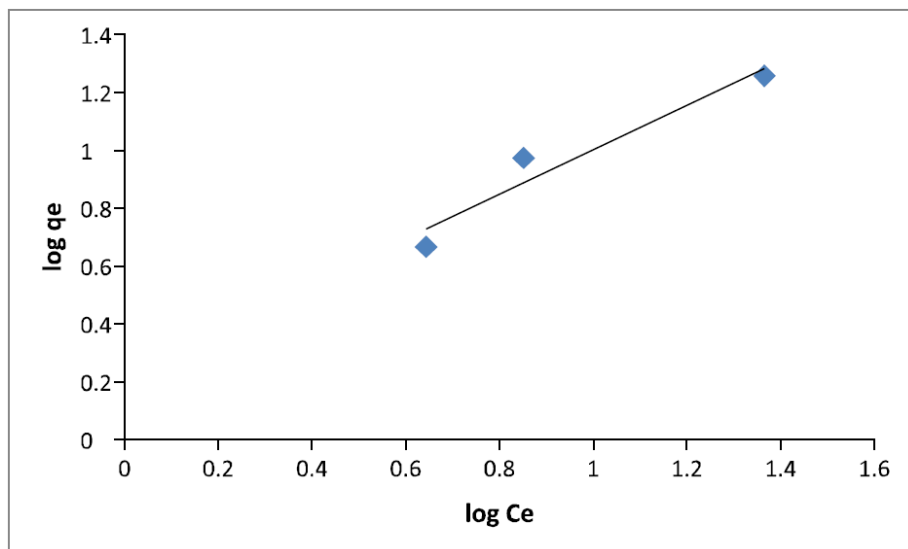


Şekil 4. 10. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (313K).

Çizelge 4.9. Krom iyonu için Freundlich izoterm verileri (333K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	18,0976	1,2576	23,2	1,3655
100 ppm	9,4178	0,9739	7,1	0,8512
50 ppm	4,6392	0,6664	4,4	0,6434

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki krom iyonlarının 333 K sıcaklık değerinde log C_e 'ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.11'de görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 1.3655'dir.



Şekil 4. 11. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (333K).

Yapmış olduğumuz çalışmadan elde edilen verilerin analizi neticesinde 293K sıcaklık değerinde adsorbsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine her ikisinde de aynı bulunmuştur ($R^2 = 0.869$). Diğer bir ifadeyle belirtilen sıcaklık değerinde adsorbsiyon her iki izoterme de uymaktadır. Buna karşın 303 K sıcaklıkta ise adsorbsiyon Freundlich izotermine ($R^2 = 0.3212$), 313K sıcaklıkta Freundlich izotermine ($R^2 = 0.9719$), 333K sıcaklıkta ise Langmuir izotermine ($R^2 = 0.9425$) uyduğu görülmüştür (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Krom iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

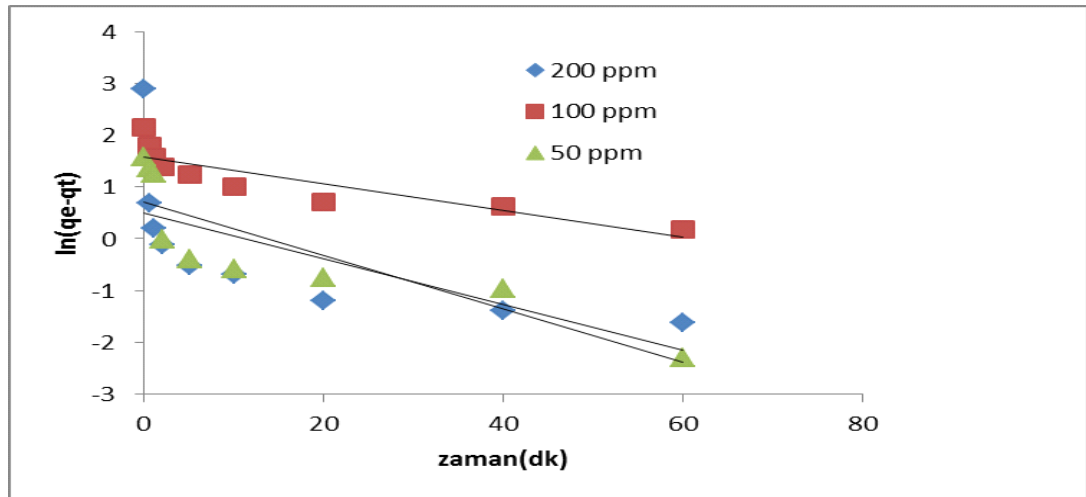
Sıcaklık	Langmuir Q_0	b	K_a	R^2	Freundlich n	K_f	R^2
293 K	4,9068	0,2449	1,2017	0,869	1,2018	1,5988	0,869
303 K	9,3721	0,6530	6,1199	0,0336	2,1654	3,3022	0,3218
313 K	14,5985	0,3542	5,1708	0,9218	2,3234	4,0663	0,9719
333 K	135,1351	0,0086	1,1622	0,9425	1,3023	1,7132	0,9321

4.1.4. Krom iyonu için Lagergren adsorbsiyon kinetiği hesaplamaları ve grafikleri

Adsorbsiyon çözünenin akışkan fazdan bir katı yüzey üzerine kütle aktarımını içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorbsiyon kinetiğinin incelenmesi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için önemlidir. Birinci mertebeden kinetik modeli temsil eden Lagergren denklemi $q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_{adsorban}}$ formülü ile hesaplanmıştır.

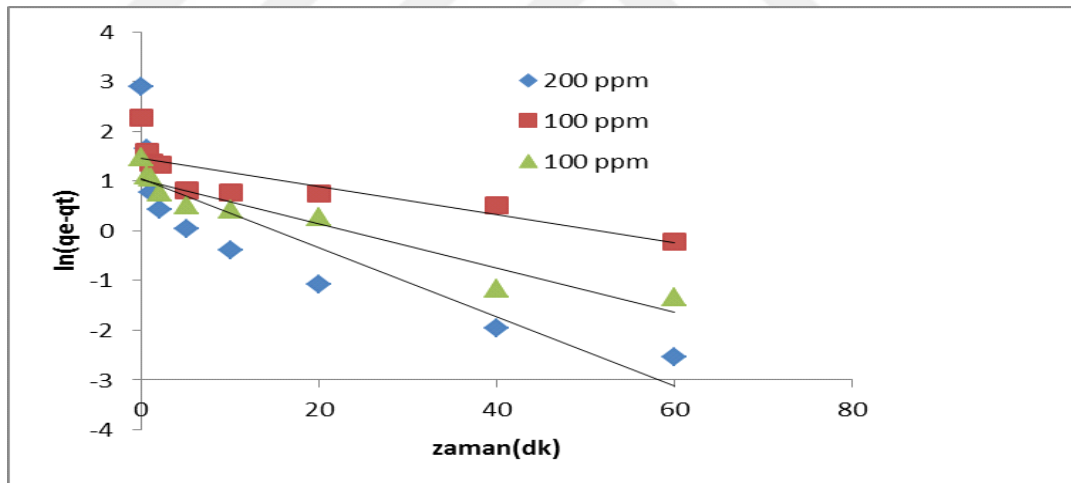
Burada q_e ve q_t sırasıyla adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktardır ve burada t zamanında dengelenir. K_{ad} adsorpsiyon için hız sabitidir. Midye kabuğunda krom adsorpsiyonu için $\ln(q_e - q_t)$ ile t (zaman) grafiklerinin lineer çizimleri Lagergren denkleminin uygulanabilirliğini göstermiştir. Krom adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi, Arrhenius denklemi ile hesaplanmıştır. Burada E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T sıcaklık (kelvin) ve R gaz sabitidir.

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cr iyonu için 293K sıcaklık değerinde Lagergren adsorbsiyon kinetik grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Buna göre 293 K sıcaklıkta en yüksek hızın 200 ppm başlangıç derişiminde olduğu görülmüştür.



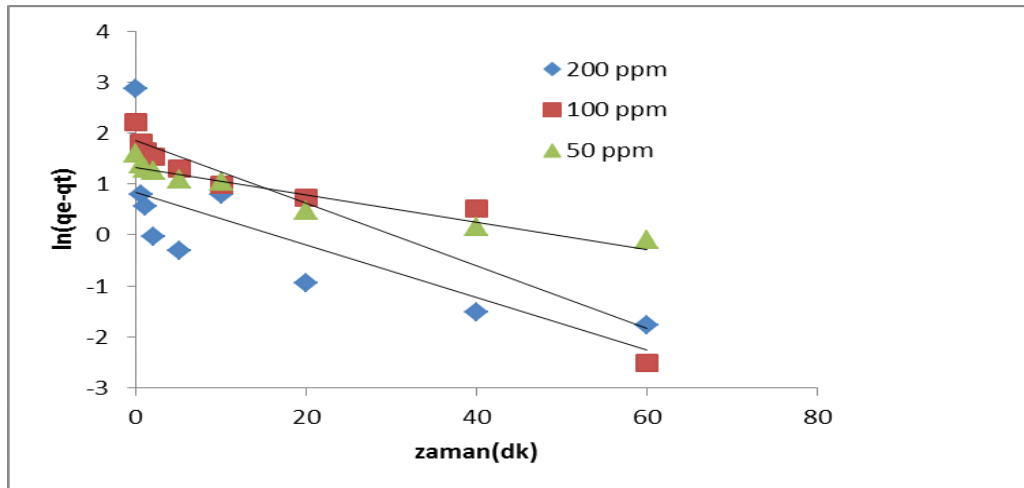
Şekil 4. 12. Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (293 K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cr iyonu için 303 K sıcaklık değerinde Lagergen adsorbsiyon kinetik grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir. Buna göre en yüksek hızın 200 ppm'lik başlangıç derişiminde olduğu görülmüştür.



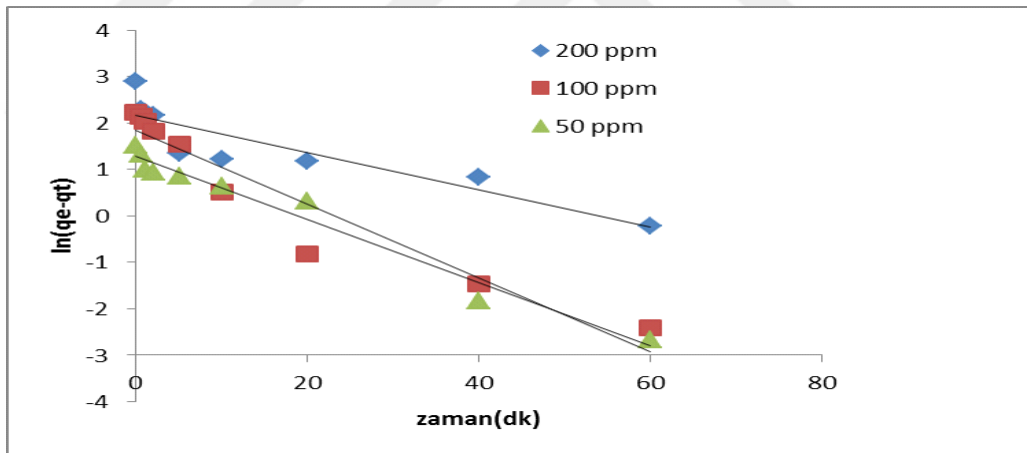
Şekil 4. 13. Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (303 K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cr iyonu için 313 K sıcaklık değerinde Lagergen adsorbsiyon kinetik grafiği şekil 4.14'de verilmiştir. Buna göre 313 K sıcaklıkta en yüksek hızın 200 ppm başlangıç derişiminde olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 14. Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (313 K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cr iyonu için 333 K sıcaklık değerinde Lagergren adsorbsiyon kinetik grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir. Buna göre 333 K sıcaklıkta en yüksek hız 200 ppm başlangıç derişimindedir.



Şekil 4. 15. Midye kabuğunda krom adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (333 K).

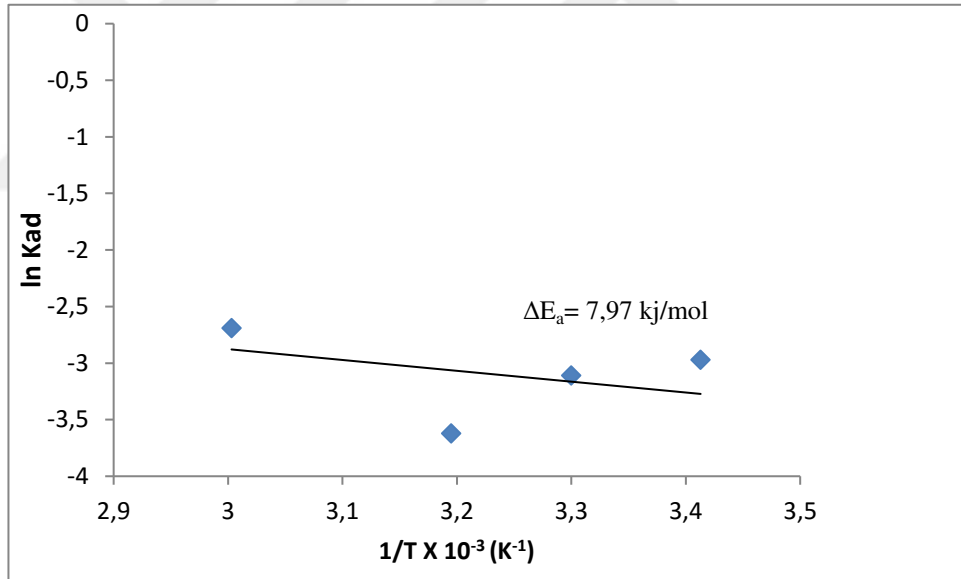
50 ppm'lik Cr için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333 K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 313K; 100 ppm'lik Cr için adsorbsiyon hızının en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 293K; 200 ppm'lik Cr için adsorbsiyon hızının en yüksek olduğu sıcaklık değeri 303K, en düşük olduğu sıcaklık değeri ise 333K olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Çeşitli sıcaklıklarda midye kabuğu üzerindeki Cr adsorbsiyonu için Lagergren sabitleri.

	Hız sabiti k_{ad} (min^{-1})			
Cr(ppm)	293 K	303K	313K	333K
50 ppm	0,0514	0,0445	0,0267	0,0680
100 ppm	0,0255	0,0284	0,0613	0,0796
200 ppm	0,0441	0,0694	0,0492	0,0401

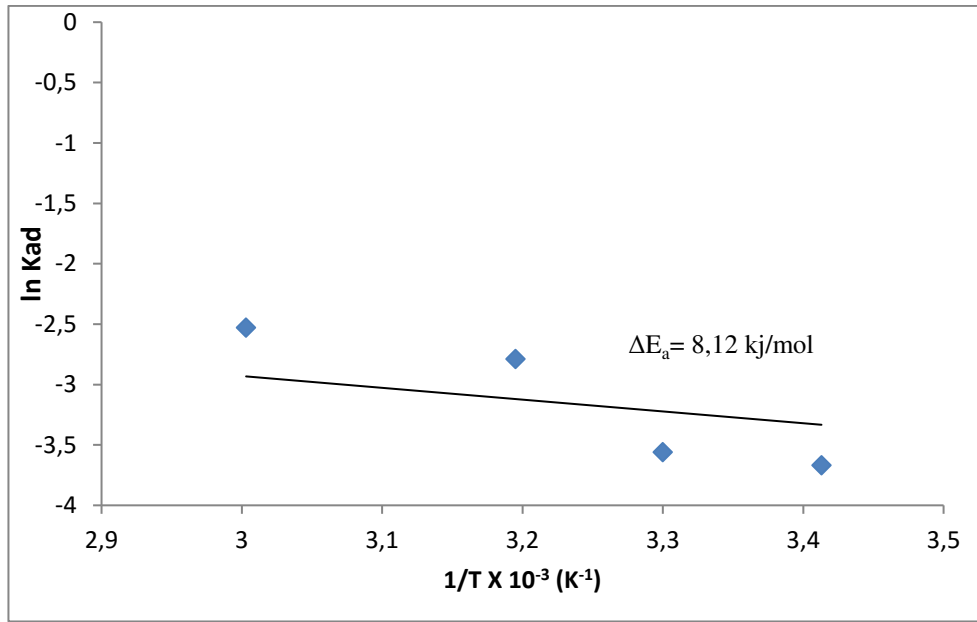
Krom iyonu için Lagergren kinetik modeli Arrhenius sabitleri Şekil 4.16-4.18’de görülmektedir.

50 ppm’lik başlangıç Cr derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiğı Şekil 4.16’da görülmektedir. Grafiğı göre Lagergren sabitinin en yüksek olduğı sıcaklık 333K olarak tespit edilmiştir.



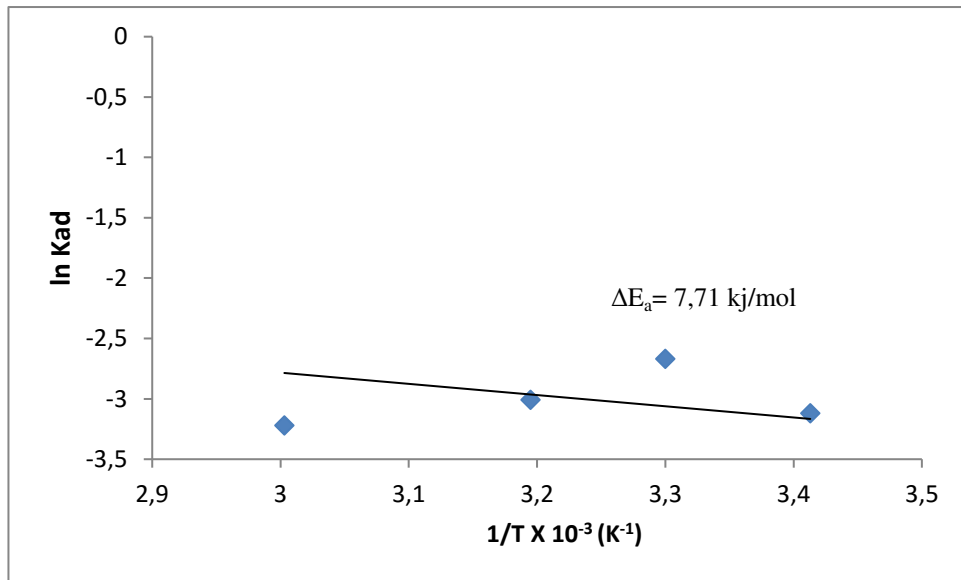
Şekil 4. 16. Midye kabuğı ile krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiğı (50 ppm).

100 ppm’lik başlangıç Cr derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiğı Şekil 4.17’de görülmektedir. Grafiğı göre 293K’de Lagergren sabiti 0,0255, 333K’de ise 0,0796 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 17. Midye kabuğu ile krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (100 ppm).

200 ppm'lik başlangıç Cr derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiği Şekil 4.18'de görülmektedir. Grafiğe göre Lagergren sabitinin en yüksek olduğu sıcaklık 303K olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 18. Midye kabuğu ile krom adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (200 ppm).

Yaklaşık 8 kJ/mol olarak tespit edilmiş olan midye kabuğu üzerine Cr(III) iyonu adsorbsiyon aktivasyon enerjisi, farklı adsorbanlar için literatürde yaklaşık 60 kJ/mol

aralığında verilmiştir (Lyubchik ve ark., 2004). Midye kabuğu ile adsorpsiyon aktivasyon enerjisinin literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında düşük olan değeri, düşük sıcaklıklarda adsorbsiyonda avantaj oluşturmaktadır.

4.2. Bakır İyonu Adsorbsiyonu

Bakır iyonu derişiminin belirli konsantrasyon ve sıcaklık koşullarında ve çeşitli zaman dilimlerindeki değışimi Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Bakır iyonu için UV adsorbans değerleri

Konsantrasyon	Sıcaklık	Zaman (dk)	UV Adsorbans Değerleri
200 ppm	20°C (293K)	0	200
		0,5	18,2
		1	14
		2	11,6
		5	11,1
		10	6,6
		20	5,1
		40	4,9
		60	4,1
		180	3,7
	30°C (303K)	0	200
		0,5	91,2
		1	82,1
		2	77,8
		5	72,5
		10	63,3
		20	62,2
		40	62,0
		60	16,1
		180	3,2
	40°C (313K)	0	200
		0,5	33,6
		1	12,6
		5	10,5
		10	10,1
		20	9,8
		40	7,5
		60	6,1
		180	5,2
	60°C (333K)	0	200
		0,5	14,6
		1	13,8
		2	11,1
		5	8,9
		10	5,3
		20	2,3
		40	2,1
		60	1,6
		180	1,3

Çizelge 4.12. (Devam Ediyor) Bakır iyonu için UV adsorbans değerleri

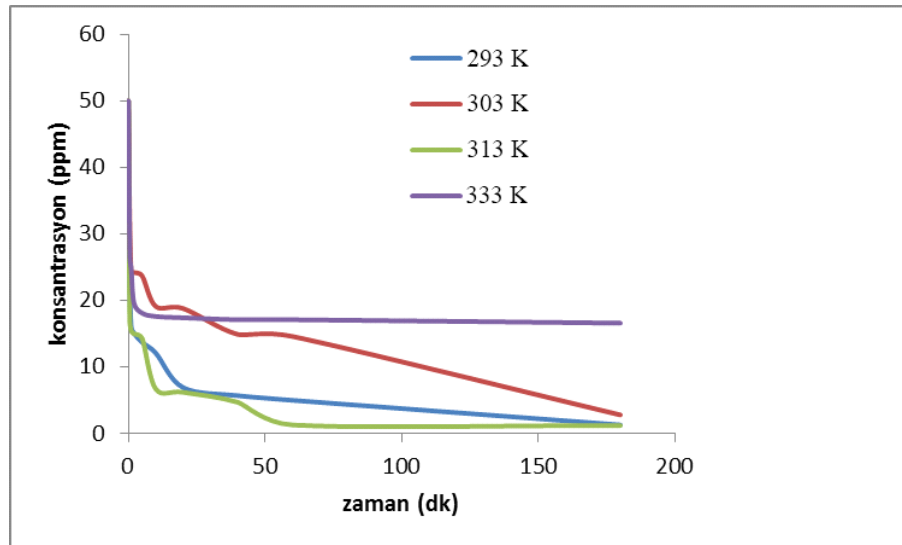
100 ppm	20°C (293K)	0	100
		0,5	37,8
		1	37,4
		2	22,6
		5	22,6
		10	18
		20	17,6
		40	15,4
		60	10
		180	6,1
	30°C (303K)	0	100
		0,5	28,4
		1	20
		2	18,6
		5	17,1
		10	16,4
		20	14
		40	12,5
		60	10
		180	5,4
	40°C (313K)	0	100
		0,5	37,5
		1	35,8
		2	34,1
		5	20,6
		10	20
		20	17,5
		40	14
		60	9,5
		180	7
	60°C (333K)	0	100
		0,5	40,5
		1	31,7
		2	26,5
		5	24
		10	22,5
		20	16,3
		40	12,8
		60	7,6
		180	5,7
50 ppm	20°C (293K)	0	50
		0,5	22,5
		1	16,1
		2	15,1
		5	13,7
		10	12,1
		20	6,9
		40	5,7
		60	5
		180	1,3
	30°C (303K)	0	50
		0,5	31
		1	24,3
		2	24,2

Çizelge 4.12. (Devam Ediyor) Bakır iyonu için UV adsorbans değerleri

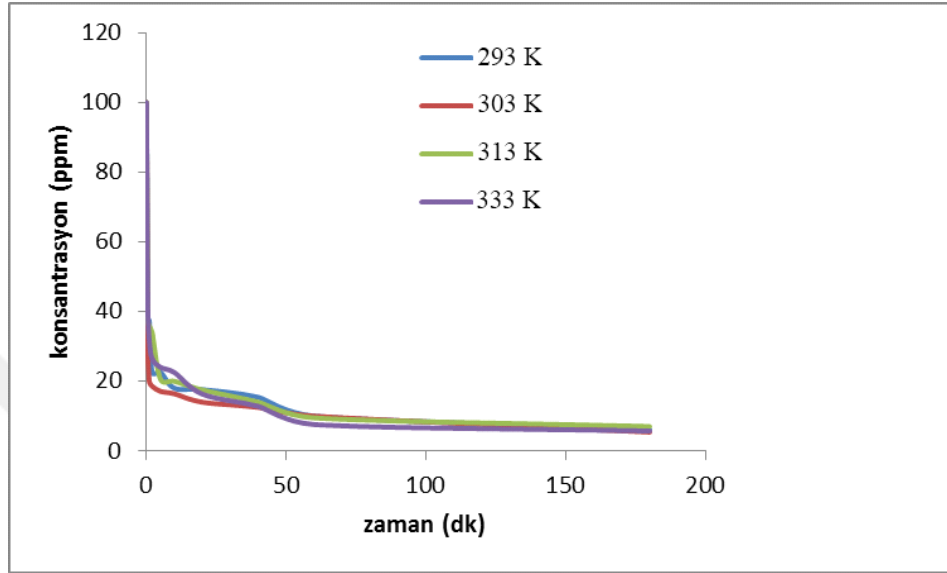
		5	23,7
		10	19,1
		20	18,8
		40	14,9
		60	14,6
		180	2,8
	40°C (313K)	0	50
		0,5	16,8
		1	15,5
		2	15
		5	14,3
		10	6,7
		20	6,2
		40	4,7
		60	1,3
		180	1,2
	60°C (333K)	0	50
		0,5	26,7
		1	24,8
		2	19,6
		5	18,1
		10	17,6
		20	17,4
		40	17,1
		60	17,1
		180	16,6

4.2.1. Bakır iyonu için konsantrasyon- zaman grafikleri

Bakır iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 50 ppm başlangıç konsantrasyonlarının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.19’da verilmiştir. 50 ppm’lik başlangıç Cu derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 313K’dir (Şekil 4.19).

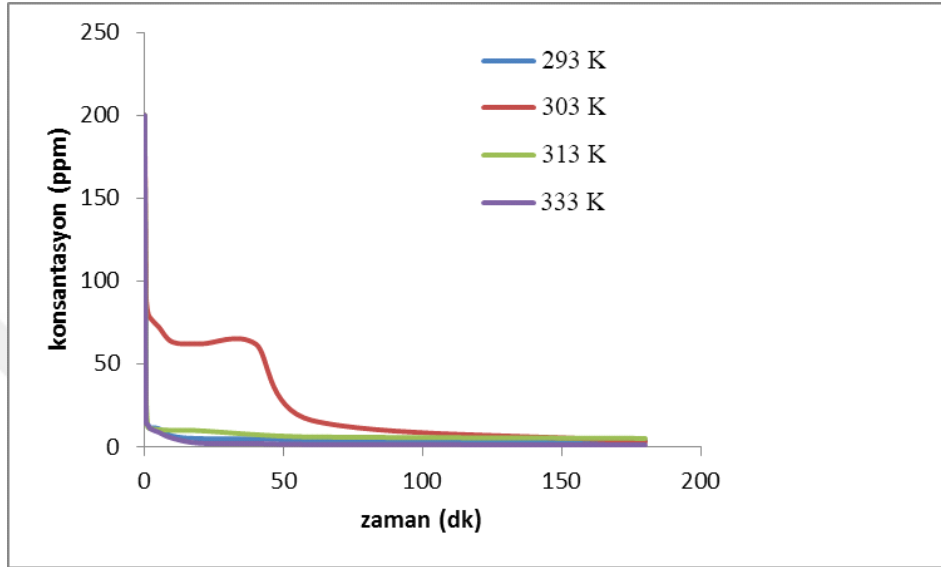
**Şekil 4. 19. Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (50 ppm).**

Bakır iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarının zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.20’de görülmektedir. 100 ppm’lik başlangıç Cu derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 333K’dir (Şekil 4.20).



Şekil 4. 20. Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (100 ppm).

Bakır iyonu için 293 K, 303 K, 313 K ve 333 K sıcaklık değerlerinde ve 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana bağlı değişim grafiği aşağıdaki gibidir. 200 ppm’lik başlangıç Cu derişiminde denge derişimine en hızlı ulaşılan sıcaklık 333K’dir (Şekil 4.21).



Şekil 4. 21. Bakır iyonu için zamana karşılık konsantrasyon değerleri (200 ppm).

4.2.2. Bakır iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları ve grafikleri

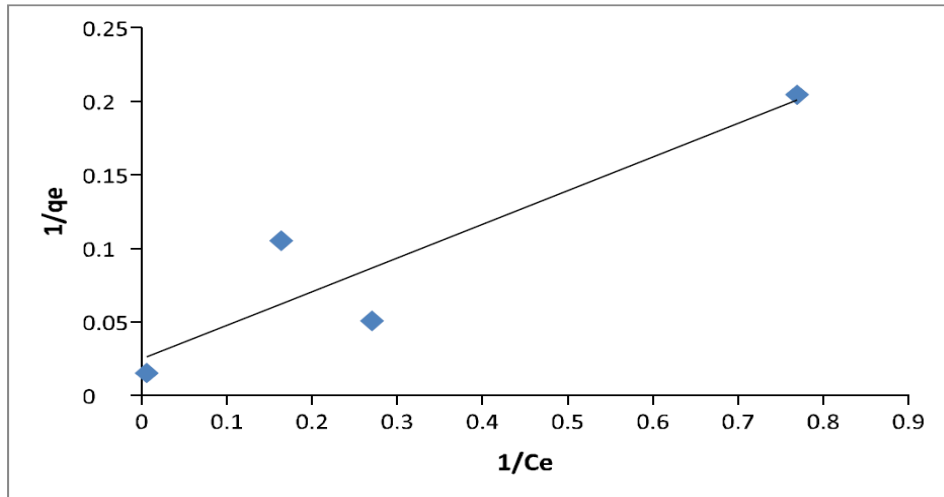
Bakır iyonu için Langmuir izoterm hesaplamaları $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_{adsorban}}$ formülü ile hesaplanmıştır.

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 293K, 303K, 313K ve 333K sıcaklıklarında q_e , C_e , $1/q_e$, $1/C_e$ hesaplamaları Çizelge 4.13-16’te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (293 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	19,6966	3,7	0,0508	0,2703
100 ppm	9,4998	6,1	0,1053	0,1639
50 ppm	4,8934	1,3	0,2044	0,7692

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 293 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ ’ye göre değişimi Şekil 4.22’de görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.7692’dir.

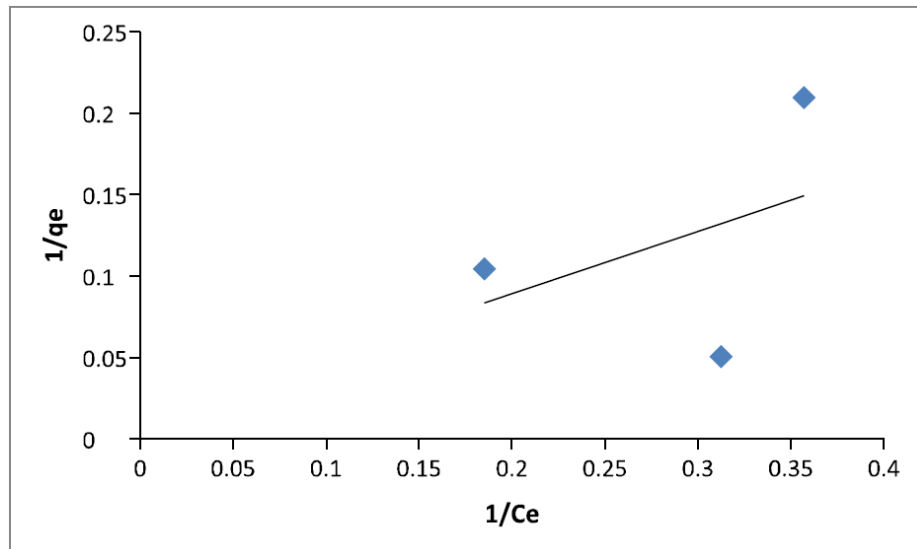


Şekil 4. 22. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir izotermi (293K).

Çizelge 4.14. Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (303 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	19,7376	3,2	0,0507	0,3125
100 ppm	9,5572	5,4	0,1046	0,1852
50 ppm	4,7704	2,8	0,2096	0,3571

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 303 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.23'de görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.3571'dir.

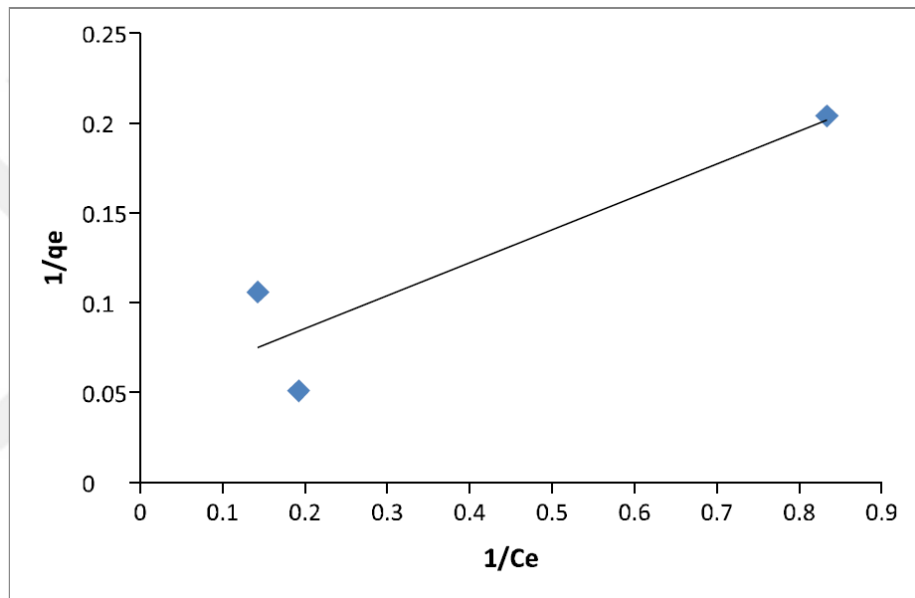


Şekil 4. 23. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir izotermi (303K).

Çizelge 4.15. Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (313 K).

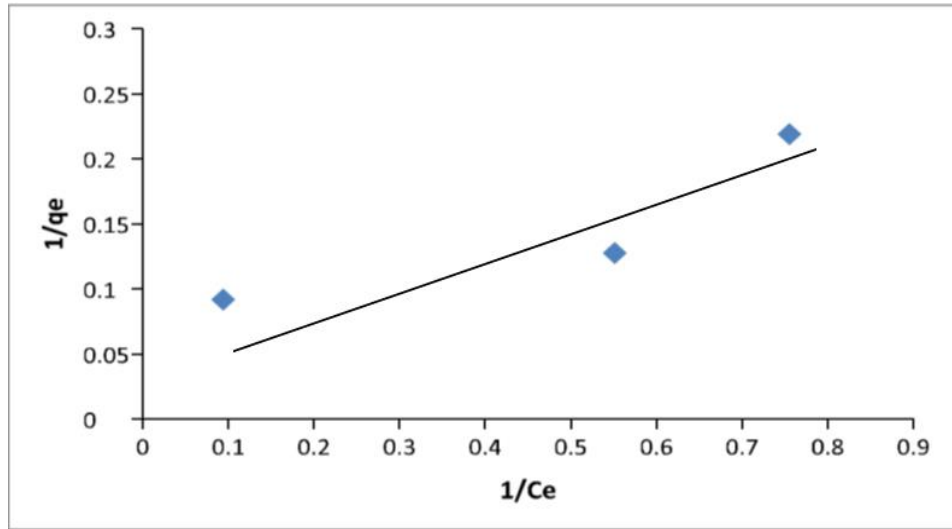
Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	19,5736	5,2	0,0511	0,1923
100 ppm	9,426	7	0,1061	0,1429
50 ppm	4,9016	1,2	0,2040	0,8333

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 313 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.24'de görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.8333'dür.

**Şekil 4. 24.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir izotermi (313K).**Çizelge 4.16.** Bakır iyonu için Langmuir izoterm verileri (333 K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	C_e (ppm)	$1/q_e$	$1/C_e$
200 ppm	19,8934	1,3	0,0503	0,7692
100 ppm	9,5326	5,7	0,1049	0,1754
50 ppm	3,6388	16,6	0,2748	0,0602

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 333 K sıcaklık değerinde $1/q_e$ değerinin $1/C_e$ 'ye göre değişimi Şekil 4.25'de görülmektedir. Buna göre $1/q_e$ değerinin en yüksek olduğu $1/C_e$ değeri 0.7692'dir.



Şekil 4. 25. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Langmuir izotermi (333K).

4.2.3. Bakır iyonu için Freundlich izoterm hesaplamaları ve grafikleri

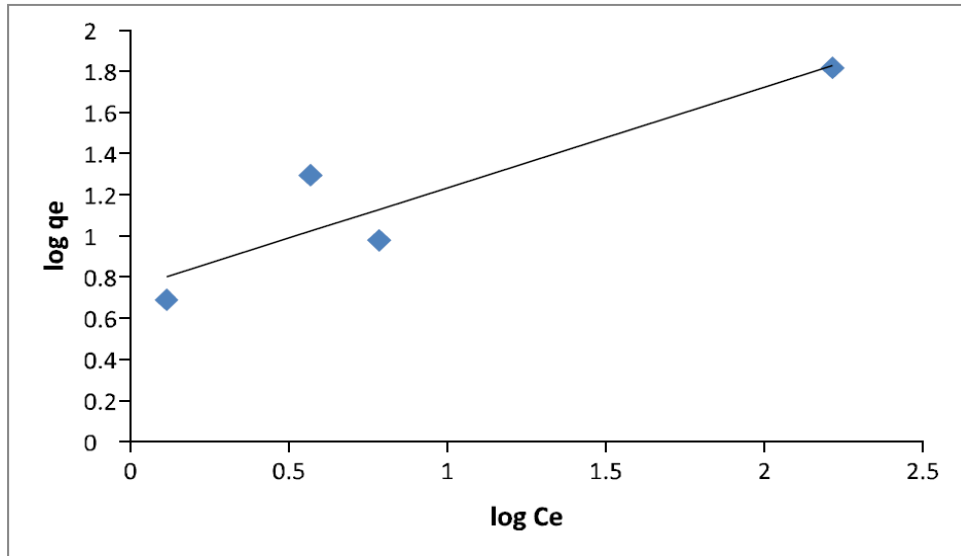
Freundlich izoterm verileri, $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ formülü ile hesaplanmıştır. K_f ve n adsorpsiyon kapasitesi ve şiddeti ile ilişkili Freundlich sabitleridir. K_f değerinin sıcaklıkla artış göstermesi, n adsorpsiyon hızının arttığını gösterir.

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 293K, 303K, 313K ve 333K sıcaklıklarında q_e , $\log q_e$, C_e , $\log C_e$ hesaplamaları Çizelge 4.17-20’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (293K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	$\log q_e$	C_e (ppm)	$\log C_e$
200 ppm	19,6966	1,2944	3,7	0,5682
100 ppm	9,4998	0,9777	6,1	0,7853
50 ppm	4,8934	0,6896	1,3	0,1139

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 293 K sıcaklık değerinde $\log C_e$ ’ye karşılık $\log q_e$ grafiği Şekil 4.26’da görülmektedir. Buna göre $\log q_e$ değerinin en yüksek olduğu $\log C_e$ değeri 2.2148’dir.

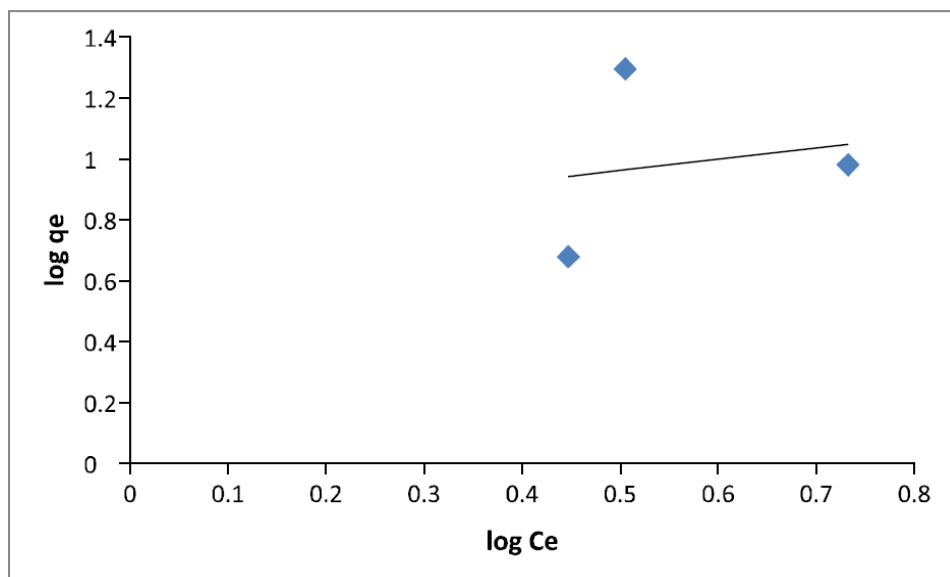


Şekil 4. 26. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich izotermi (293K).

Çizelge 4. 182. Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (303K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	19,7376	1,2953	3,2	0,5051
100 ppm	9,5572	0,9803	5,4	0,7324
50 ppm	4,7704	0,6786	2,8	0,4472

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 303 K sıcaklık değerinde log C_e 'ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.27'da görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 0.7324'dür.

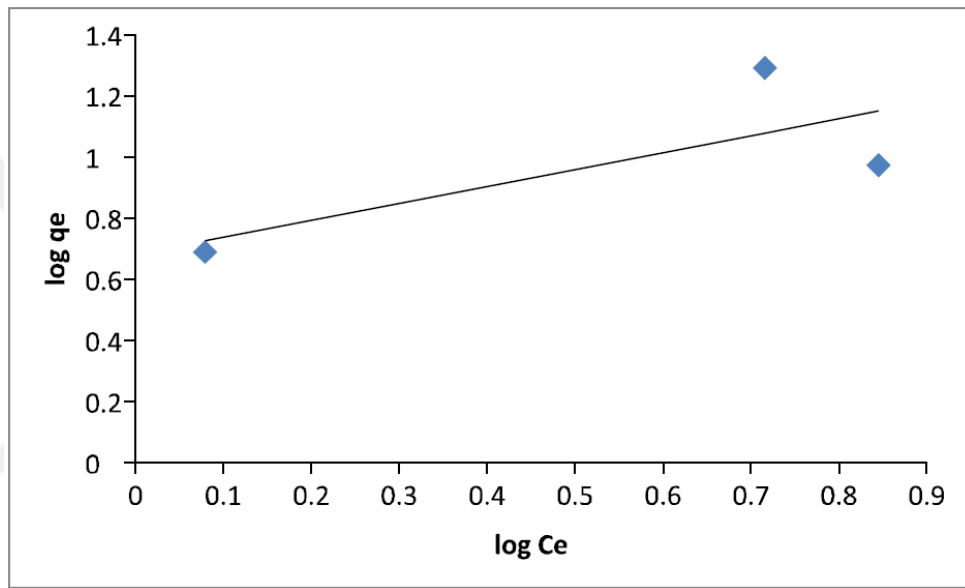


Şekil 4. 27. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich izotermi (303K).

Çizelge 4.19. Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (313K).

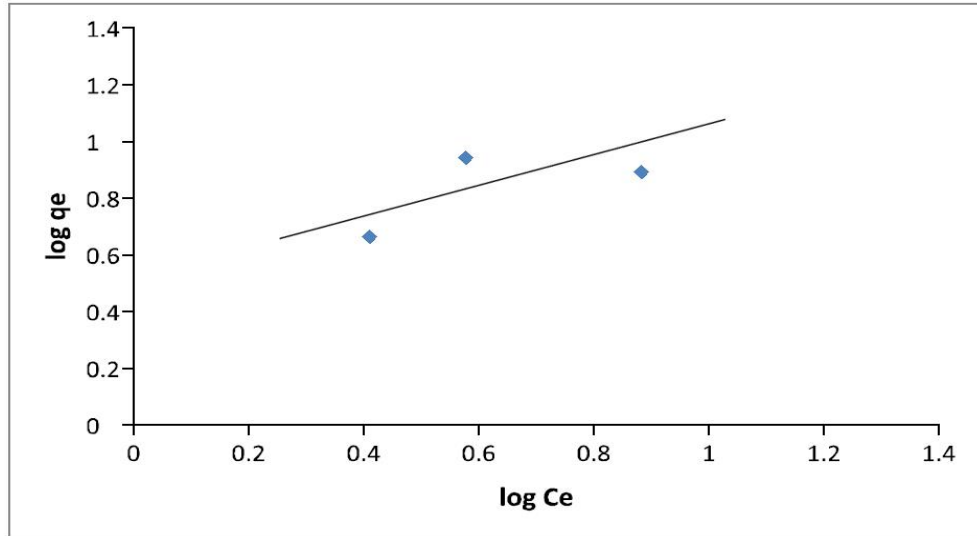
Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	19,5736	1,2917	5,2	0,7160
100 ppm	9,426	0,9743	7	0,8451
50 ppm	4,9016	0,6903	1,2	0,0792

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 313 K sıcaklık değerinde log C_e ’ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.28’de görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 0.8451’dir.

**Şekil 4. 28.** Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich izotermi (313K).**Çizelge 4.20.** Bakır iyonu için Freundlich izoterm verileri (333K).

Konsantrasyon	q_e (mg/g)	Log q_e	C_e (ppm)	Log C_e
200 ppm	19,8934	1,2987	1,3	0,1139
100 ppm	9,5326	0,9792	5,7	0,7559
50 ppm	3,6388	0,5610	16,6	1,2201

200, 100 ve 50 ppm konsantrasyonlardaki bakır iyonlarının 333 K sıcaklık değerinde log C_e ’ye karşılık log q_e grafiği Şekil 4.29’da görülmektedir. Buna göre log q_e değerinin en yüksek olduğu log C_e değeri 1.2201’dir.



Şekil 4. 29. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Freundlich izotermi (333K).

Yapmış olduğumuz çalışmadan elde edilen verilerin analizi neticesinde bakır iyonu için 293K sıcaklık değerinde adsorbsiyonun Freundlich izotermine uyduğu ($R^2 = 0.8438$), buna karşın 303 K ($R^2 = 0.1785$) ve 313 K ($R^2 = 0.8284$) sıcaklıkta ise adsorbsiyon Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür (Çizelge 4.21).

Çizelge 4.21. Bakır iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

	Langmuir				Freundlich		
Sıcaklık	Q_0	b	K_a	R^2	n	K_f	R^2
293 K	40,4858	0,1078	4,3644	0,8397	2,0462	5,5539	0,8438
303 K	79,3651	0,0329	2,6111	0,1785	2,7189	6,0007	0,0323
313 K	20,3666	0,2683	5,4643	0,8284	1,8031	4,8106	0,5714

4.2.4. Bakır iyonu için Lagergren adsorbsiyon kinetiği hesaplamaları ve grafikleri

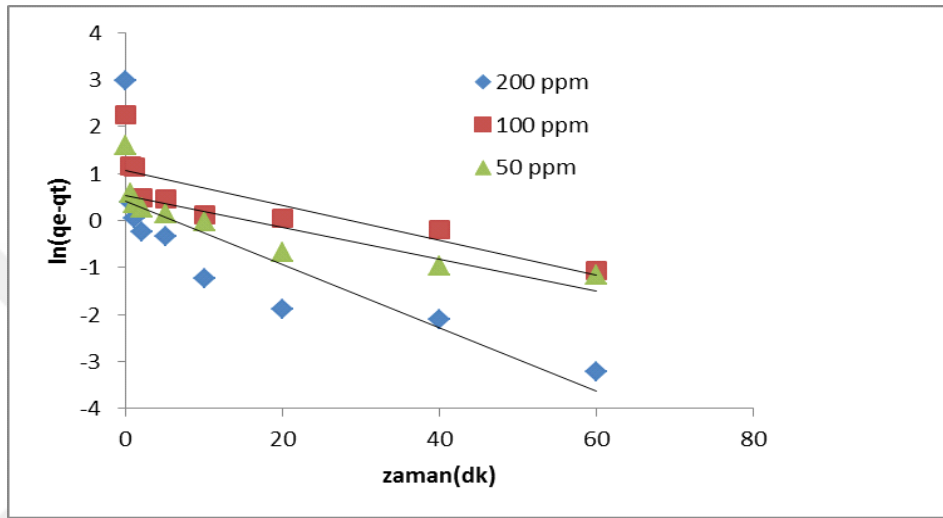
Adsorpsiyon çözünenin akışkan fazdan bir katı yüzey üzerine kütle aktarımını içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağladığı için önemlidir. Birinci mertebeden kinetik modeli temsil eden Lagergren denklemi $q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_{adsorban}}$ formülü ile hesaplanmıştır.

Burada q_e ve q_t sırasıyla adsorbentin birim ağırlığı başına adsorbe edilen miktardır ve burada t zamanında dengelenir. K_{ad} adsorpsiyon için hız sabitidir. Midye kabuğunda bakır adsorpsiyonu için $\ln(q_e - q_t)$ ile t (zaman) grafiklerinin lineer çizimleri

Lagergren denkleminin uygulanabilirliğini göstermiştir. Bakır adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi, Arrhenius denklemi ile hesaplanmıştır.

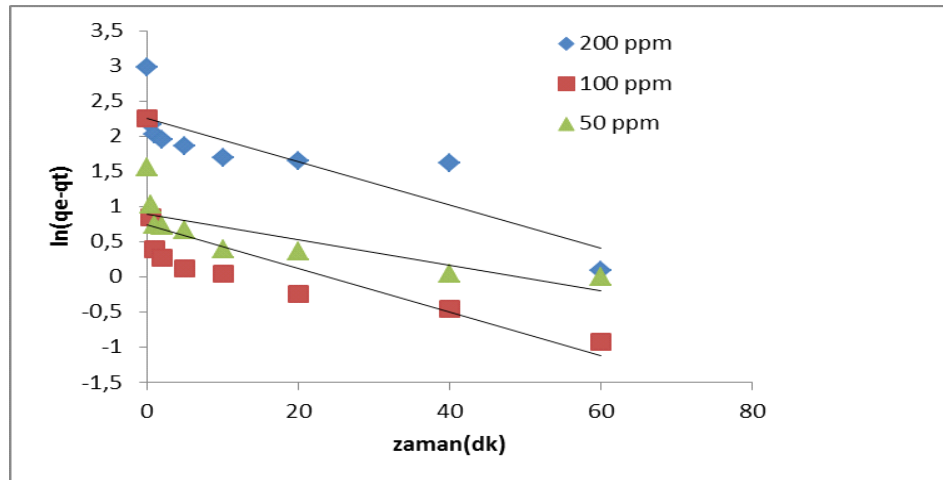
Burada E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T sıcaklık (kelvin) ve R gaz sabitidir.

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cu iyonu için 293K sıcaklık değerinde Lagergren adsorbsiyon kinetik grafiğı Şekil 4.30'da verilmiştir. Buna göre 293 K sıcaklıkta en yüksek hız sabitinin 200 ppm başlangıç derişiminde görülmüştür.



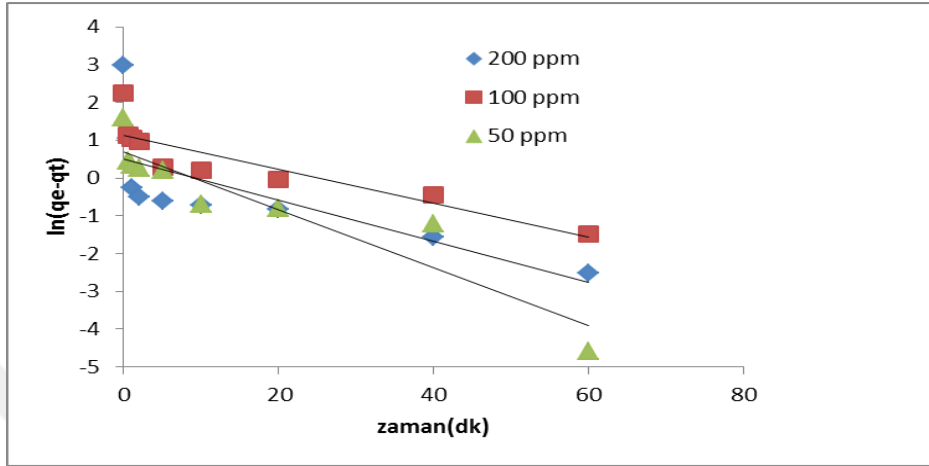
Şekil 4. 30. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiğı (293K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cu iyonu için 303 K sıcaklık değerinde Lagergren adsorbsiyon kinetik grafiğı Şekil 4.31'de verilmiştir. Buna göre 303 K sıcaklıkta en yüksek hız sabitinin 200 ppm başlangıç derişiminde görülmüştür.



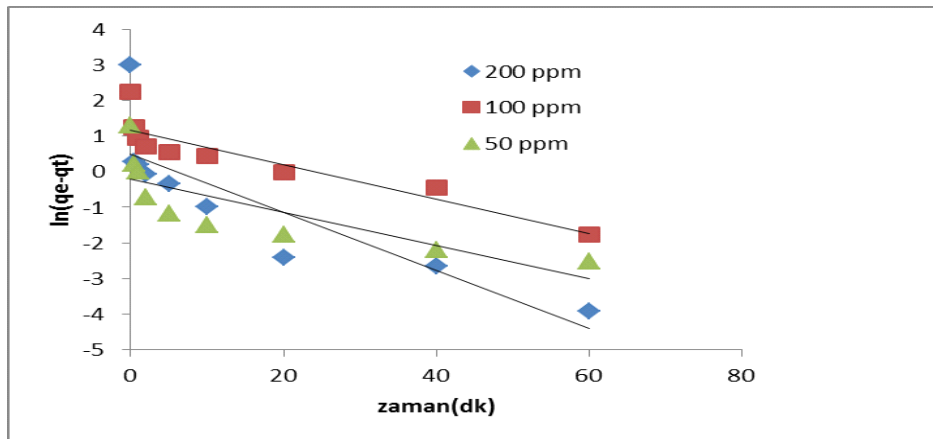
Şekil 4. 31. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiğı (303K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cu iyonu için 313 K sıcaklık değerinde Lagergen adsorbsiyon kinetik grafiği Şekil 4.32’de verilmiştir. Buna göre 313 K sıcaklıkta en yüksek hız sabitinin 50 ppm başlangıç derişiminde olduğu görölmüştür.



Şekil 4. 32. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (313K).

50, 100 ve 200 ppm başlangıç derişimindeki Cu iyonu için 333 K sıcaklık değerinde Lagergen adsorbsiyon kinetik grafiği Şekil 4.33’de verilmiştir. Buna göre 333 K sıcaklıkta en yüksek hız sabitinin 200 ppm başlangıç derişiminde olduğu görölmüştür.



Şekil 4. 33. Midye kabuğunda bakır adsorbsiyonu için Lagergren grafiği (333K).

50 ppm’lik Cu için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 313 K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 303K; 100 ppm’lik Cu için adsorbsiyon veriminin

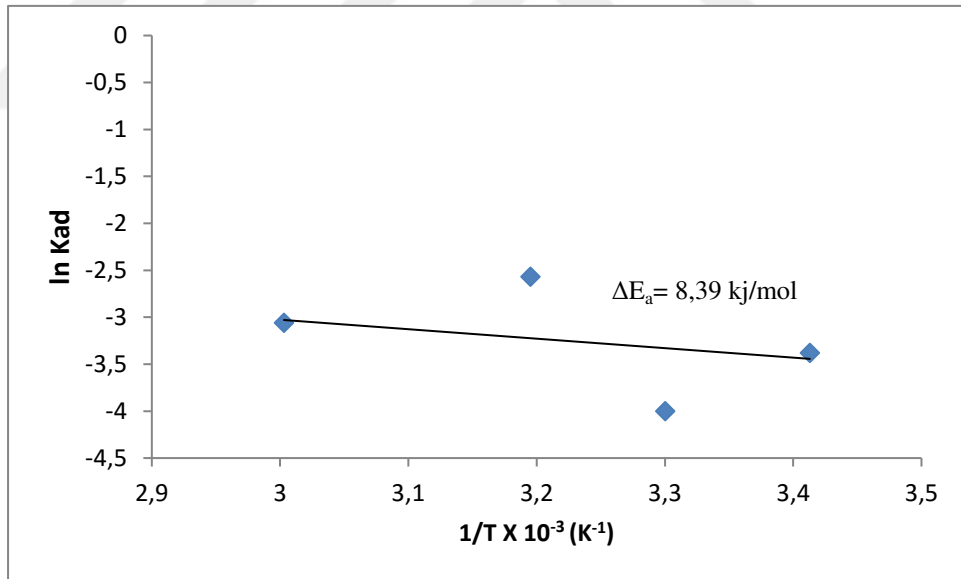
en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 303K; 200 ppm'lik Cu için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri ise 303K olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Çeşitli sıcaklıklarda midye kabuğu üzerindeki Cu adsorpsiyonu için Lagergren sabitleri.

Cu(ppm)	Hız sabiti k_{ad} (min^{-1})			
	293 K	303K	313K	333K
50 ppm	0,034	0,0183	0,0767	0,0468
100 ppm	0,0369	0,0309	0,0446	0,0485
200 ppm	0,0677	0,0306	0,0543	0,0817

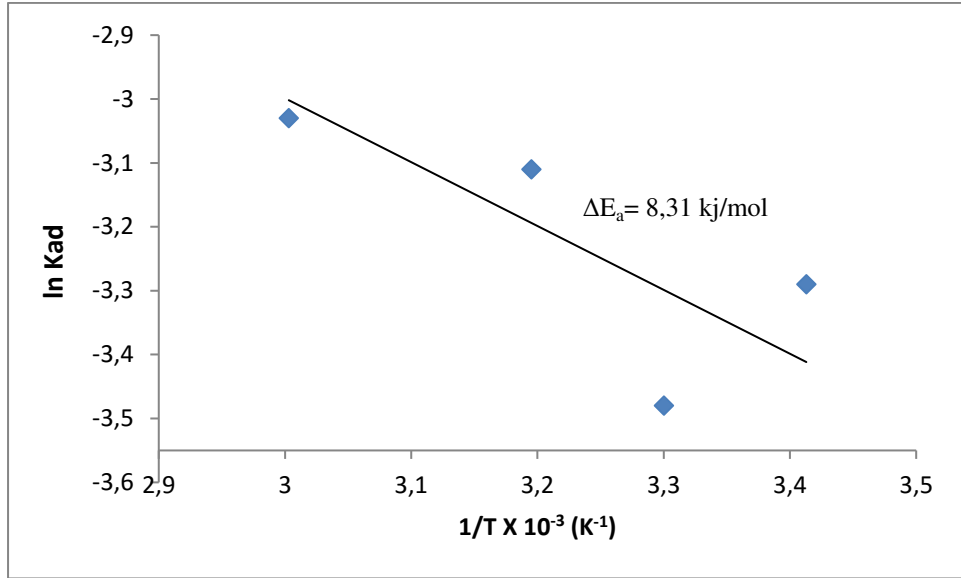
Bakır iyonu için Lagergren kinetik modeli Arrhenius sabitleri Şekil 4.34-4.36'da görülmektedir.

50 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiğı Şekil 4.34'da görülmektedir. Grafiğı göre Lagergren sabitinin en yüksek olduğu sıcaklık 313K olarak tespit edilmiştir.



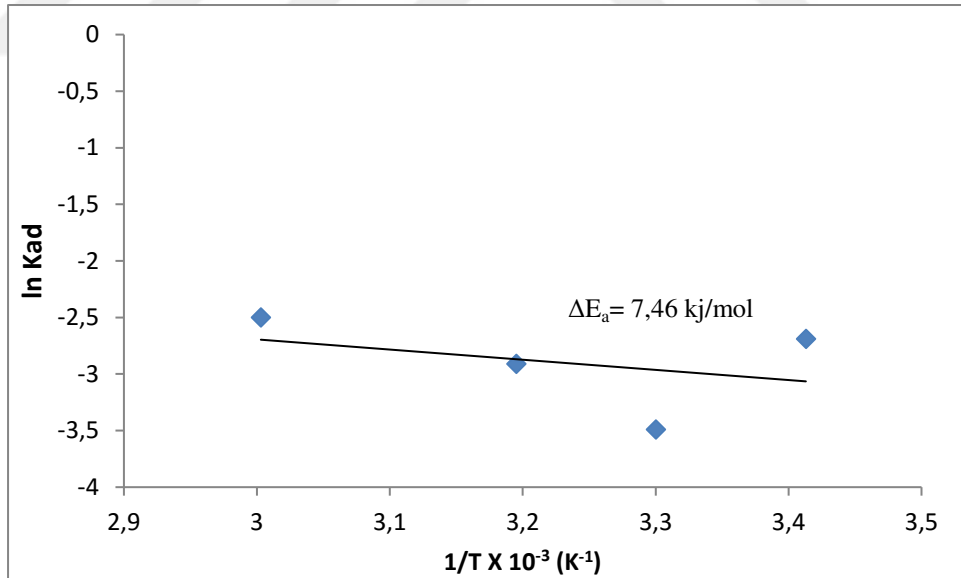
Şekil 4.34. Midye kabuğı ile bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiğı (50 ppm).

100 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiğı Şekil 4.35'de görülmektedir. Grafiğı göre 293K'de Lagergren sabiti 0,0369, 333K'de ise 0,0485 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 35. Midye kabuğu ile bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (100 ppm).

200 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için Lagergren kinetik modeli Arrhenius grafiği Şekil 4.36'de görölmektedir. Grafiğe göre Lagergren sabitinin en yüksek olduğu sıcaklık 333K olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 36. Midye kabuğu ile bakır adsorbsiyonu için Arrhenius grafiği (200 ppm).

Yaklaşık 8 kJ/mol olarak tespit edilmiş olan midye kabuğu üzerine Cu(II) iyonu adsorpsiyon aktivasyon enerjisi, farklı adsorbanlar için literatürde yaklaşık 25-60 kJ/mol aralığında verilmiştir (Xia ve ark., 2013). Midye kabuğu ile adsorpsiyon

aktivasyon enerjisinin literatürdeki diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında düşük olan değeri, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonda avantaj oluşturmaktadır.

4.3. Adsorbsiyon Termodinamiği

Adsorbsiyon termodinamiğindeki standart serbest Gibb's enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) adsorblama prosesinin temel özelliklerini ve işlevselliğini belirleyen parametrelerdir. Adsorbsiyon prosesinin standart Gibb's serbest enerji değişimi ve denge sabiti ilişkisi aşağıdaki eşitlik (4.1) ile gösterilebilir;

$$\Delta G^0 = -(RT \ln K_c) \quad (4.1)$$

Termodinamik temel yasalarından çıkarılan sonuca göre sıcaklığın sabit olduğu durumlar için Gibb's serbest enerji değişimi, entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir;

$$\ln K_c = \frac{T\Delta S^0 - \Delta H^0}{RT} \quad (4.2)$$

Entropi terimi moleküllerin hareketinin serbestliği ve düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Çalkalayıcı içindeki karıştırma her ne kadar sabit hızda karıştırmayla olsa da moleküllerin hareket seyirlerini etkileyen çok önemli bir parametre olup düzensizliğin ortaya çıkmasına neden olur. Bu durumda entropi değişiminin daima pozitif, dolayısıyla da aşağıdaki eşitlikteki ΔG^0 teriminin daima negatif olması beklenir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - (T\Delta S^0) \quad (4.3)$$

Entropi değişiminin sıcaklıktaki artışa bağlı olarak artması beklenmektedir. Eşitlik gereği serbest Gibb's enerjisi azalacak ve karışma olayı daha kolay gerçekleşecektir.

Denklemler kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler Çizelge 4.23-24'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Midye kabuğu ile Cr(III) adsorbsiyonu için termodinamik parametreler.

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° J/molK
293	-1,14	-53,54 (293K-303K)	-178,83
303	-3,01	-16,41 (303K-313K)	-44,23
313	-3,65	37,45 (313K-333K)	131,31
333	-1,49	18,35 (303K-333K)	59,58

Cr(III) iyonu adsorbsiyonu $\Delta G^0 < 0$ olması nedeniyle termodinamik olarak kendiliğinden olma yönündedir. 313K ve üzeri sıcaklıklarda entropi değişimi ile yönlenebilir.

Çizelge 4.24. Midye kabuğu ile Cu(II) adsorbsiyonu için termodinamik parametreler.

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° J/molK
293	-4,18	-5,71 (293K-303K)	-5,22
303	-4,51	17,43 (303K-313K)	72,41
313	-4,09	5,48 (293K-313K)	30,57

Cu(II) iyonu adsorbsiyonu $\Delta G^0 < 0$ olması nedeniyle termodinamik olarak kendiliğinden olma yönündedir. 303K ve üzeri sıcaklıklarda entropi değişimi ile yönlenebilir.

4.4. Başlangıç Metal Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Giderim Oranına Etkisi

Midye kabuğu ile krom ve bakır metalinin adsorbsiyonunda başlangıç metal iyonu derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenirken 293K, 303K, 313K ve 333K sıcaklıklarda başlangıç metal konsantrasyonları 50, 100 ve 200 mg/L olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.25 ve 4.26'da farklı sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlardaki krom ve bakır iyonlarının giderim verimleri verilmiştir.

Midye kabuğu ile krom giderme verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimine göre değişimi incelendiğinde 50 ppm'lik Cr başlangıç derişiminde en yüksek krom giderme veriminin 313K sıcaklıkta, 100 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde 303K sıcaklıkta, 200 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde 293 K sıcaklıkta olduğu görülmektedir (Çizelge 4.25).

Çizelge 4.25. Midye kabuğunun krom giderme verimi (%).

Sıcaklık (K)	50 ppm	100 ppm	200 ppm
293 K	96,06	86,39	91,06
303 K	87,21	96,64	90,49
313 K	97,70	91,55	89,46
333 K	92,78	94,18	90,49

Midye kabuğu ile bakır giderme verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimine göre değişimi incelendiğinde 50 ppm'lik Cu başlangıç derişiminde en yüksek krom giderme veriminin 313K sıcaklıkta, 100 ppm'lik başlangıç Cu derişiminde 303K sıcaklıkta, 200 ppm'lik başlangıç Cu derişiminde 303 K sıcaklıkta olduğu görölmektedir (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. Midye kabuğunun bakır giderme verimi (%).

Sıcaklık (K)	50 ppm	100 ppm	200 ppm
293 K	97,87	94,99	98,48
303 K	95,41	95,57	98,68
313 K	98,03	94,26	97,87

ISI spesifikasyonlarına göre arazi üzerindeki atık sulardaki Cu^{2+} için tolere edilebilir limitler 3.0 mg/L'dir (Trivedi, 1995); Bu konsantrasyonun ötesinde atık su atılmadan önce arıtılmalıdır. Midye kabuğu ile adsorpsiyon sonucu 200 ppm başlangıç derişimi 2.6 mg/L'ye düşmekte ve atık derişim üst limitini karşılamaktadır.

Bu çalışmada elde edilen verilerin analizi neticesinde 293K sıcaklık değerinde adsorbsiyon Langmuir ve Freundlich izoterminin her ikisine de uygun olduğu bulunmuştur ($R^2 = 0.869$). Buna karşın 303 K sıcaklıkta ise adsorbsiyon Freundlich izoterminine ($R^2 = 0.3212$), 313K sıcaklıkta Freundlich izoterminine ($R^2 = 0.9719$), 333K sıcaklıkta ise Langmuir izoterminine ($R^2 = 0.9425$) daha uygun olduğu görölmüştür. Bakır iyonu için 293K sıcaklık değerinde adsorbsiyonun Freundlich izoterminine uyduğu ($R^2 = 0.8438$). Buna karşın 303 K ($R^2 = 0.1785$) ve 313 K ($R^2 = 0.8284$) sıcaklıkta ise adsorbsiyonun Langmuir izoterminine daha uygun olduğu belirlenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada 50 ppm'lik başlangıç Cr derişimi için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333 K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 313K; 100 ppm'lik başlangıç Cr derişimi için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık

değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 293K; 200 ppm'lik başlangıç Cr derişimi için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 303K, en düşük olduğu sıcaklık değeri ise 333K olarak tespit edilmiştir. 50 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için adsorbsiyonun en yüksek olduğu sıcaklık değeri 313 K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 303K; 100 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri 303K; 200 ppm'lik başlangıç Cu derişimi için adsorbsiyon veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değeri 333K, en düşük olduğu sıcaklık değeri ise 303K olarak tespit edilmiştir.

Midye kabuğu ile krom giderme verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimine göre değışimi incelendiğinde 50 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde en yüksek krom giderme veriminin 313K sıcaklıkta, 100 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde 303K sıcaklıkta, 200 ppm'lik başlangıç Cr derişiminde 293 K sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Bakır giderme verimlerinin sıcaklık ve başlangıç metal iyonu derişimine göre değışimi incelendiğinde 50 ppm'lik başlangıç Cu derişiminde en yüksek krom giderme veriminin 313K sıcaklıkta, 100 ppm'lik başlangıç Cu derişiminde 303K sıcaklıkta, 200 ppm'lik başlangıç Cu derişiminde 303 K sıcaklıkta olduğu görülmüştür. Öğütölmüş midye kabuğu, aktif karbon ile karşılaştırıldığında (yaklaşık olarak Cu(II) için 45 mg/g, Cr(III) için 16 mg/g) adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılabilir olduğu ve öğütölmüş midye kabuğunun Cu(II) ve Cr(III) gideriminde adsorban olarak kullanılabileceğı sonucuna ulaşılmıştır.

SONUÇLAR

Atıksulardan ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran filtrasyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon içeren çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan midye kabuğu (*Mytilus edulis*) yıkama, kurutma, öğütme, eleme gibi düşük yatırım ve işletme maliyetli fiziksel süreçlerden geçirildikten sonra Cu ve Cr ağır metallerinin adsorpsiyonu için doğaya zarar vermeyen adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada krom iyonu için giderme verimleri incelendiğinde verimlerin yüksek olduğu görülmüştür. Giderme veriminin en yüksek olduğu değerler 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda %97,70, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda % 96,64, 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda %91,06 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler incelendiğinde krom iyonunu adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermi için uygun olduğu görülmüştür.

Krom iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri incelendiğinde 293K'de Q_0 değeri 4,9068, 303K'de 9,3721, 313K'de 14,5985 ve 333K'de 135,13 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça Q_0 değerinde arttığı gözlemlenmiştir. Freundlich sabiti olan K_f değeri de 293, 303, 313K sıcaklıklarında artmıştır. K_f değerleri 293K'de 1,5988, 303K'de 3,3022, 313K'de 4,0663 olarak hesaplanmıştır. K_f sabiti değerinin artması adsorpsiyon hızının arttığını göstermiştir.

Krom iyonu için Arhenius sabitleri(ΔE_a); 50ppm başlangıç konsantrasyonunda 7,97kj/mol, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda 8,12kj/mol, 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda 7,71kj/mol olarak hesaplanmıştır.

Bakır iyonu için giderme verimleri incelendiğinde ise krom iyonunda olduğu gibi bakır iyonundaki giderim oranlarının da yüksek olduğu görülmüştür. Giderme verimlerinin en yüksek olduğu değerler 50 ppm başlangıç konsantrasyonunda %98,03, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda % 95,57, 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda %98,68 olarak hesaplanmıştır.

Bakır iyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri incelendiğinde 293K'de Q_0 değeri 40,4858, 303K'de 79,3651, 313 K'de ise 20,3666 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm hesaplamalarındaki K_f değeri ise 293K'de 5,5539,

303K’de 6,0007, 313K’de 4,8106 olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar incelendiğinde 313 K de bakır iyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmüştür.

Bakır iyonu için Arrhenius sabitleri (ΔE_a); 50ppm başlangıç konsantrasyonunda 8,39 kJ/mol, 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda 8,31 kJ/mol, 200 ppm başlangıç konsantrasyonunda 7,46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Cr(III) iyonunu için adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 18 mg/g, ve Cu(II) iyonu için 19.5 mg/gr olduğu tespit edilmiştir. Öğütülmüş midye kabuğu, aktif karbon ile karşılaştırıldığında (yaklaşık olarak Cu(II) için 45 mg/g, Cr(III) için 16 mg/g) adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda midye kabuğunun Cu ve Cr gideriminde güçlü adsorban etkiye sahip olduğu ve ağır metallerin sulardan giderilmesinde kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdulkarim, A., Isa, M. T., Ameh, A. O., & Muhammad, J. A. (2014). Chromium Ion Adsorption Using Chitosan from Mussel. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(1), 24-28.
- Agrawal, A., Sahu, K. K., and Pandey, B. D. (2004). A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes. *AIChE journal*, 50(10), 2430-2438.
- Ağcasulu, Ö. (2007). Sakarya Nehri Çeltikçe Çayı'nda Yaşayan *Capoeta tinca* (Heckel, 1843)'nın Dokularında Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 54s, Ankara.
- Ahmad, M., Roy, S. P. K., Sarwar, N., Morshed, S., Alam, M. K., Matin, A., and Kobra, K. T. (2016). Contamination of raw fresh milk, market pasteurized milk and powdered milk by toxic heavy metals in Bangladesh. *Scientific Research Journal (SCIRJ)*, 4(2), 19-24.
- Ahuja, A., Dev, K., Tanwar, R. S., Selwal, K. K., and Tyagi, P. K. (2015). Copper mediated neurological disorder: visions into amyotrophic lateral sclerosis, Alzheimer and Menkes disease. *Journal of trace elements in medicine and biology*, 29, 11-23.
- Ajmal, M., Rao, R. A., Ahmad, R., Ahmad, J., & Rao, L. A. (2001). Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 87(1-3), 127-137.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Anwar, S., Ahmad, J., and Ahmad, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource technology*, 86(2):147-149.
- Akpor, O. B., Ohiobor, G. O., and Olaolu, T. D. (2014). Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2(4), 37-43.
- Aksu Z. (2002). "Determination of the equilibrium, Kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *C.vulgaris*", *Process Biochem*, 38: 89-99.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem*. 40:997-1026.
- Aktay, Y. (2001) *Ağır metallerin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Ali, M. M., Ali, M. L., Islam, M. S., & Rahman, M. Z. (2016). Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, 27-35.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Allobino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003). Adsorption of Heavy Metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances, *Water Research*, 37:1619-1627.
- Amarasinghe, B. M. W. P. K., and Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3):299-309.
- Anaklı, D., Çetinkaya, S., Karakışla, M., ve Sacak, M. (2018). Synthesis and characterization of conductive poly (o-anisidine)/talc composite. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(2), 403-412.
- Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2015). Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 77-86.
- Aydın, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 87:37-45.
- Aydoğdu, S., Yakut, A., Yazar, C., Ürer, S., Karataş, Z. (2008). Menkes Hastalığı: Bir Vaka Takdimi. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 51: 220-224.
- Bağcı, S. (2014). *Lupinus albus'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bandmann, O., Weiss, K. H., & Kaler, S. G. (2015). Wilson's disease and other neurological copper disorders. *The Lancet Neurology*, 14(1), 103-113.
- Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123(1-2), 43-51.
- Berkem, A.R., Baykut, S., Berkem, L.M. (1994). *Fizikokimya*, 2, 1.baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bonsignore, M., Manta, D. S., Mirto, S., Quinci, E. M., Ape, F., Montalto, V., and Sprovieri, M. (2018). Bioaccumulation of heavy metals in fish, crustaceans, molluscs and echinoderms from the Tuscany coast. *Ecotoxicology and environmental safety*, 162, 554-562.
- Bough, W.A., Salter, W.L., Wu, A.C.M., Perkins, B.E., (1978). "Influence of Manufacturing Variables on the Characteristics of Chitosan Products. I. Chemical Composition, Viscosity, and Molecular Weight Distribution of Chitosan Products", *Biotechnolgy and Bioengineering*, 20: 1931-1943.
- Bozkan, H. (2012). *Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Cannella, D., Möllers, K. B., Frigaard, N. U., Jensen, P. E., Bjerrum, M. J., Johansen, K. S., & Felby, C. (2016). Light-driven oxidation of polysaccharides by photosynthetic pigments and a metalloenzyme. *Nature communications*, 7, 11134.
- Chen, J.P. and Wu, S. (2004) Simultaneous Adsorption of Copper Ions and Humic Acid onto an Activated Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 334–342.
- Chen, J., Tendeyong, F., & Yiacoumi, S. (1997). Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate. *Environmental science & technology*, 31(5), 1433-1439.
- Chowdhury, S., Mazumder, M. J., Al-Attas, O., and Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the total Environment*, 569, 476-488.
- Çalışkan, E. (2005). Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* BURCHELL, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Hatay.
- Çalışkan, M. (2018). *Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue Ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması*. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Cinar, M., Coşkun, Y.İ. and Çiftçi, T. D. (2018). Removal of five cationic dyes using a resin coated with nickel/nickel boride nanoparticles. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(2), 505-519.
- Çoğun, H. Y., Firat, Ö., Aytekin, T., Firidin, G., Varkal, H., Temiz, Ö., and Kargin, F. (2017). Heavy metals in the blue crab (*Callinectes sapidus*) in Mersin Bay, Turkey. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 98(6), 824-829.
- Dalkıran, V. (2011). Kazein Yüzeyine Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Demir, A. ve Seventekin, N. (2009). Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(2), 92-103.
- Demir, E. ve Yalçın, H. (2014). “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.
- de la Flor, M., de la Villa, R. V., and Cala, V. (1995). Copper sorption in clay fractions of alluvial soils. *Science of the total environment*, 172(2-3), 245-249.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M., and Doğan, M. (2008). Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 677-684.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Dimitrova, S. V. (1996). Metal sorption on blast-furnace slag. *Water Research*, 30(1), 228-232.
- Dursun, S. ve Erkan, N. (2009). Yenilebilir protein filmler ve su ürünlerinde kullanımı. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 3(4), 352-373.
- Edebali, S. ve Pehlivan, E. (2014). “Evaluation of Cr(III) by Ion-Exchange Resins from Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics”, *Desalination and Water Treatment*, 52: 7143-7153.
- Elmas, A., (2014). Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- FAO, (2012). The State Of World Fisheries And Aquaculture. Fisheries and Aquaculture Department, Rome.
- Foo, K.Y. and Hameed, B.H., (2010). “Insights into The Modeling of Adsorption Isotherm Systems”, *Chemical Engineering Journal*, 156: 2-10.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., and Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X. (1999). Heavy Metal Adsorption by Different Minerals: Application to the Remediation of Polluted Soils, *The Science of the Total Environment*, 242:179-188.
- Gazigil, L. (2014). Düşük Maliyetli Sanayi Atıklarından Ayçekirdeği Kabuğu ile Boyar Madde Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Giangrande, A., Licciano, M., Del Pasqua, M., Fanizzi, F. P., Migoni, D., & Stabili, L. (2017). Heavy metals in five Sabellidae species (Annelida, Polychaeta): ecological implications. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4), 3759-3768.
- Gök, O., & Çimen Mesutoğlu, Ö. (2017). Ağır metallerin giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak pirina kullanımı. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2), 507-516.
- Guang, W.Y., (2002). The Effect of Chitosan and Its Derivatives on the Dyeability of Silk, Ph. D. Tezi, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong .

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., and Imamoglu, M. (2012). Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(10), 2733-2743.
- Gupta, V. K. (1998). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(1), 192-202.
- Gupta, N., Amritphale, S.S. and Chandra, N. (2008). Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull, *Journal of Hazardous Materials*, 163:1194- 1198.
- Güneş, S. (2016). Portakal (Citrus sinensis L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Hammond, C.R. (2007). The Element (Lide, D.R. Editör). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88. Edition , CRC Press, 4:1-42.
- Hashim MA, Chu KH. (2004). “Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds” , *Chemical Engineering Journal*, 97:249-255.
- He, J., and Chen, J. P. (2014). A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource technology*, 160, 67-78.
- Hequet, V., Ricou, P., Lecuyer, I., and Le Cloirec, P. (2001). Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash. *Fuel*, 80(6), 851-856.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1998). “Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat”, *Chemical Engineering Journal*, 70(2): 115-124.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (2000). “The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat”, *Water Res.*, 34 (3): 735-742.
- Illanes, A., Ruiz, A., Zuniga, M.E., Aquirre, C., O'Reilly, S., Curotto, E. (1992). “Immobilization of lactase for the Continuous Hydrolysis of Whey Permeate”, *Journal of Biomedical Materials Research*, 5; 257-262.
- İmamoğlu, O. (2011). Biyokontrolde doğal ürünlerin kullanılması; Kitosan. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68(4), 215-222.
- Jaerger, S., dos Santos, A., Fernandes, A.N., Almeida, C.A.P. (2015). “Removal of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies”, *Water Air Soil Pollut*, 226-236.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technology*, 76:63-65.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2003). Metallerin Çevresel Etkileri-I. *Metalurji Dergisi*, 136: 47-53.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri-II. *Metalurji Dergisi*, 137: 46-51.
- Karim, N. (2018). Copper and Human Health-A Review. *JBUMDC*, 8(2):117-122.
- Kaushik, C. P., Kaushik, N., & Sharma, J. K. (2005). Studies on the role of adsorbents in removal of direct dyes from textile effluent. *Nature, Environment and Pollution Technology*, 4(2), 163-166.
- Ke, J. J. (1992). Adsorption of heavy metals on bentonite clay mineral. *Minerals, Metals and environment. Manchester: Anthony*.
- Keçeli G. (2004). Sezyum ve Stronsiyum İyonlarının Toprak Bileşenleri Üzerinde Adsorpsiyonunun Kinetiği ve Termodinamiği, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keller J.U., Staudt R. (2005). Gas Adsorption Equilibria Experimental Methods And Adsorptive Isotherms, Springer Science and Business Media, Inc., USA.
- Khummongkol D, Canterford GS, Fryer C. (1982). “Accumulation of heavy Metals in unicellular algae”, *Biotechnology and Bioengineering*, 24: 2643-2660.
- Köse, T.E., Demiral, H., Öztürk, N. (2011). “Adsorption of Boron from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Olive Bagasse”, *Desalination and Water Treatment*, 29: 110-118.
- Kruger, T. (2002). Effects of Zinc, Copper and Cadmium on *Oreochromis mossambicus* Free-Embryos and Randomly Selected Mosquito Larvae as Biological Indicators During Acute Toxicity Testing. Master of Science Thesiss, Rand Afrikaans University, Faculty of Science, Johannesburg S.A., 156p.
- Kumar, V.K. and Porkodi, K., (2007). “Batch Adsorber Design for Different Solution Volume/Adsorbent Mass Ratios Using the Experimental Equilibrium Data with Fixed Solution Volume/Adsorbent Mass Ratio of Malachite Green onto Orange Peel”, *Dyes and Pigments*, 74: 590-594.
- Largerion, M., and Fleury, M. B. (2015). A Metalloenzyme-Like Catalytic System for the Chemoselective Oxidative Cross-Coupling of Primary Amines to Imines under Ambient Conditions. *Chemistry–A European Journal*, 21(9), 3815-3820.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Lim, S.H., (2002). "Synthesis Of A Fiber-Reactive Chitosan Derivative And its Application to Cotton Fabric as an Antimicrobial Finish and a Dyeing-Improving Agent", Doktora Tezi, North Carolina State University, Raleigh.
- Lin, C-J., Chang, J.E. (2000). Effect of fly ash characteristics on the removal Cu(II) from aqueous solution, *Chemosphere* 44, 1185-1192.
- Lozano-Bilbao, E., Gutiérrez, Á. J., Hardisson, A., Rubio, C., González-Weller, D., Aguilar, N., and Lozano, G. (2018). Influence of the submarine volcanic eruption off El Hierro (Canary Islands) on the mesopelagic cephalopod's metal content. *Marine pollution bulletin*, 129(2), 474-479.
- Lyubchik, S.I., Lyubchik A.I., Galushko O.L. (2004). "Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. Colloids and Surfaces A: Pysicochem.Eng. Aspects 242, 151-158.
- Maghami, G.G., Roberts, G.A.F., (1988). "Evaluation of Viscometric Constants of Chitosan", *Macromolecular Chemistry*, 189: 195-200.
- Malik, UR., Hasany, SM, and Subhani, MS. (2005). Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, *Talanta*, 66:166-173.
- Malkoc, E., and Nuhoglu, Y. (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 120-128.
- Markovski, J. S., Marković, D. D., Đokić, V. R., Mitrić, M., Ristić, M. Đ., Onjia, A. E., & Marinković, A. D. (2014). Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chemical Engineering Journal*, 237, 430-442.
- Martins, J. I., Orfao, J. J. M., and Soares, O. S. G. P. (2017). Sorption of copper, nickel and cadmium on bone char. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(4), 618-627.
- McKay, G., and Porter J. F. (1997). Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 69, 309.
- Muzzarelli, R., (1977). "Chitin", *Pergamon Press*, Oxford, UK.
- Mustafa, G., Islam, M. U., Zhang, W., Anwar, A. W., Jamil, Y., Murtaza, G., and Ahmad, M. (2015). Influence of the divalent and trivalent ions substitution on the structural and magnetic properties of Mg_{0.5-x}Cd_xCo_{0.5}Cr_{0.04}Tb_yFe_{1.96-y}O₄ ferrites prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 387, 147-154.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Nasri, I., Hammouda, A., Hamza, F., Zrig, A., and Selmi, S. (2017). Heavy metal accumulation in lizards living near a phosphate treatment plant: possible transfer of contaminants from aquatic to terrestrial food webs. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(13), 12009-12014.
- Nazir, R., Khan, M., Masab, M., Rehman, H. U., Rauf, N. U., Shahab, S., and Shaheen, Z. (2015). Accumulation of heavy metals (Ni, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Fe) in the soil, water and plants and analysis of physico-chemical parameters of soil and water collected from Tanda Dam Kohat. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 7(3), 89.
- Örnek, A., Özacar, M., and Şengil, İ. A. (2007). Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: equilibrium and kinetic studies. *Biochemical engineering journal*, 37(2):192-200.
- Özer A, Özer D. (1998). “Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kapta *C.crispata* ile giderilmesi”, *Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, 22: 305-313.
- Panayotova, M. I. (2001). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*, 21(7), 671-676.
- Papadimitriou, C. A., Krey, G., Stamatis, N., and Kallianiotis, A. (2017). The use of waste mussel shells for the adsorption of dyes and heavy metals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(8), 1943-1947.
- Paradelo, R., Conde-Cid, M., Cutillas-Barreiro, L., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Álvarez-Rodríguez, E., and Núñez-Delgado, A. (2016). Phosphorus removal from wastewater using mussel shell: Investigation on retention mechanisms. *Ecological Engineering*, 97, 558-566.
- Parida, K., Satapathy, P. K., and Das, N. (1996). Studies on indian ocean manganese nodules: IV. adsorption of some bivalent heavy metal ions onto ferromanganese nodules. *Journal of colloid and interface science*, 181(2), 456-462.
- Patniak, P. (2010). Handbook of Environmental Analysis. Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes. Second Addition, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, 770p.
- Pesic, B., Oliver, D. J. Raman, R. and Lasko, C. L. (1993). Application of Natural Polymers for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: Sorption of Copper by the Modified Chitosan, *Proc. of EPD Congress 1994*, G. Warren, ed., The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, p. 257.
- Pierzak, M. (2018). Chromium and its role in the human body including the antidiabetic action. *Journal of Education, Health and Sport*, 8(9), 1740-1746.
- Quek, S. Y., Wase, D. A. J., & Forster, C. F. (1998). The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water Sa*, 24(3), 251-256.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Rainbow, P. S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?. *Environmental Pollution*, 120(3), 497-507.
- Rajeshkumar, S., Liu, Y., Zhang, X., Ravikumar, B., Bai, G., & Li, X. (2018). Studies on seasonal pollution of heavy metals in water, sediment, fish and oyster from the Meiliang Bay of Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 191, 626-638.
- Razali, M. N., Yunus, R. M., Jemaat, Z., & Alias, S. (2010). Monoethanolamine wastewater treatment via adsorption method: A study on comparison of chitosan, activated carbon, alum and zeolite. *Journal of Applied Sciences(Faisalabad)*, 10(21), 2544-2550.
- Rout, S.K., (2001). "Phsicochemical, Functional, and Spectroscopic Analysis of Crawfish Chitin and Chitosan as Effected by Process Modification", PhD. Tezi, *Louisianan State University, USA*, 3-6.
- Sabnis, S., Black, L.H., (1997). "Improved Infrared Spectroscopic Method for the Analysis of Degree of N- deacetylation of Chitosan", *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 39:51-69.
- Sahoo, R. N., Das, S. C., Reddy, B. R., Rath, P. Cand Das, R. P. (2001). Adsorption of copper on manganese nodule residue obtained from NH₃-SO₂ leaching. *Hydrometallurgy*, 62(3), 185-192.
- Samuels, R.J., (1981). "Solid-State Characterization of the Ctructure of Chitosan Films", *Journal of Polymer Science*, 19: 1081-1105.
- Sankhla, M. S., Kumari, M., Nandan, M., Kumar, R., and Agrawal, P. (2016). Heavy metals contamination in water and their hazardous effect on human health: a review. *Int J Curr Microbiol Appl Sci*, 5, 759-766.
- Schiewer, S., and Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6):1896-1903.
- Seco-Reigosa, N., Cutillas-Barreiro, L., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Álvarez-Rodríguez, E., Fernández-Sanjurjo, M. J., & Núñez-Delgado, A. (2015). Adsorption, desorption and fractionation of As (V) on untreated and mussel shell-treated granitic material. *Solid Earth*, 6(1), 337-346.
- Sepulveda, L.A. and Santana, C.C. (2013). "Effect of Solution Temperature, pH and Ionic Strength on Dye Adsorption onto Magellanic Peat", *Environmental Technology*, 34(8): 967-977.
- Shaari, H., Raven, B., Sultan, K., Mohammad, Y., & Yunus, K. (2016). Status of heavy metals concentrations in oysters (*Crassostrea* sp.) from Setiu Wetlands, Terengganu, Malaysia. *Sains Malaysiana*, 45(3), 417-424.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Shahidi, F., Arachchi J.K.V., Jean, Y.J., (1999). ‘‘Food Applications of chitin and chitosans’’, *Trends in Food Science & Technology*, 10: 37-51.
- Shahkarami, S., Khoshnoud, M. J., & Akbarzadeh, S. (2018). Evaluation of heavy metals Copper, Zinc, Cadmium and Lead) in 2 medicinal plants *Marinara Chamomilla* and *Lavandula Angustifolia* in Shiraz city. *Trends in Pharmaceutical Sciences*, 4(2).
- Shekinah, P., Kadirvelu, K. ve Kanmani, P. (2002) Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from *Eichhornia*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 458–464.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263.
- Soydan, B.A., Aroğuz, A.Z., Saraç, S.A., Yıldırım, H., Kilislioğlu, A., Bereket, G. (2013). *Fizikokimya Çözümlü ve Yanıtlı Problemleri*, Der Yayınları, İstanbul.
- Stättermayer, A. F., Traussnigg, S., Dienes, H. P., Aigner, E., Stauber, R., Lackner, K., and Datz, C. (2015). Hepatic steatosis in Wilson disease—Role of copper and PNPLA3 mutations. *Journal of hepatology*, 63(1), 156-163.
- Stefanova, R. Y. (2001). Removal of metal ions from water solutions by iron/cobalt oxide coated keramzite. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(7), 1287-1301.
- Sülkü, A.S., (2012). *Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şencan, A., Karaboyacı, M., & Kılıç, M. (2015). Determination of lead (II) sorption capacity of hazelnut shell and activated carbon obtained from hazelnut shell activated with ZnCl₂. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3238-3248.
- Şereflişan, HO. (2003). Gölbaşı Gölü (Hatay)’nde Bulunan *Unio terminalis delicatus*’sun Üreme Biyolojisi ve Yetiştiricilik Potansiyelinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Şereflihasan, H. (2005). Hatay ilinde mevcut olan tatlı su midyeleri ve bunların sedef kakmacılığında kullanılması. *Ekonomik Rapor Dergisi*, İskenderun.
- Şereflişan, H. (2014). Gölbaşı Gölü (Hatay) tatlı su midyelerinin ekonomik değer taşıyan özelliklerinin araştırılması. *Aquaculture Studies (Eski Yunus Araştırma Bülteni)*, 2014(3), 43-49.
- Taşlıgil, N., & Şahin, G. (2015). Chrome in Türkiye in Terms of Economic Geography. *Eurasian Academy of Sciences Social Sciences Journal*, 4:82-108.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Tezcan, R., Tezcan, H. (2007). *Metaller Kimyası*. Nobel Yayınevi, Ankara.
- Trasnea, P. I., Marckmann, D., Utz, M., and Koch, H. G. (2016). Measurement of cellular copper in *Rhodobacter capsulatus* by atomic absorption spectroscopy. *Bio-Protoc*, 6, e1948.
- Trivedi, R. K. (1995). *Encyclopaedia of Environmental Pollution and Control*, Vol. 1, Enviromedia, Karad, India, p. 392.
- TSE, (1997). *Sular-İçme ve Kullanma Suları*, Standart No: 266 Ankara, 27s.
- Tümsek, F., ve Karabacakoğlu, B. (2016). Nikel (II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(2), 1-6.
- Türkmen, A. (2003). İskenderun Körfezi'nde Deniz Suyu, Askıdaki Katı Madde, Sediment ve Dikenli Taş İstiridye'sinde (*Spondylus spinosus* Schreibers, 1793) Oluşan Ağır Metal Birikimi Üzerine Araştırma. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Uluçlu, M.U. (2007). İlk Bulgusu Ekstrapiramidal Semptom Olan Wilson Hastalığı: Olgu Sunumu. *Dicle Tıp Dergisi*, 34(2): 127-130.
- USEPA, (2006). *Edition of The Drinking Water Standarts and Health Advisories*. Office of Water. Washington, DC. USA. 18p.
- Ünlü, N. (2004). *Bazı toksit metallerin fonksiyonel gurup bağlanmış sporopellenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerin incelenmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Wang, YH., Lin, SH., Juang, RS. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, B102: 291-302.
- Wang, XS, Tang, YP, Tao, SR, (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed, *Chemical Engineering Journal*, 148:217-225.
- Weber, T. J. (1996). "Wastewater Treatment Metal Finishing Guide Book Directory," Michael Murphy, ed., 94(1), AB Publishers, 734.
- WHO, (2017). *Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*. WHO Press, Geneva, Switzerland, 631p.
- Wu, Q., Chen, J., Clark, M., & Yu, Y. (2014). Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Applied Surface Science*, 311, 264-272.
- Xia, Lu., Hu, Yi-Xu., Zhang, Bo-han., (2013). "Kinetics and equilibrium adsorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solution using sawdust xanthate modified with ethanediamine". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 868-875.

KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Yağız, A. (2016). *Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Yan, N., and Chen, X. (2015). Sustainability: Don't waste seafood waste. *Nature News*, 524(7564), 155.
- Yıldırım, Ö. (2016). Sulu Ortamdan 4-Nitrofenolün XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Adsorpsiyon ve Desorpsiyonunun Deneysel Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, N. (2007). Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Zahoor, M. (2011). Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, Y., Zhong, L., Wang, H., Gao, P., Li, X., Xiao, S., and Sun, Y. (2016). Catalytic performance of spray-dried Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalysts for slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 15, 72-82.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Melike ÖZSOY

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy / 1989



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Marmara Üniversitesi/ Fen-Edebiyat Fakültesi /Kimya

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyetleri : Iremcon Uluslararası Çevre Konferansı /Poster Sunumu

İş Deneyimi

Stajlar : GATA Eğitim Araştırma Hastanesi/ Tıbbi Biyokimya

Çalıştığı Kurumlar : Fankim Kimyevi Maddeler /Ar-Ge
MEB /Kimya Öğretmenliği

İletişim

Adres : Esenevler mah. Atmaca Sok. No:14 Ümraniye/İSTANBUL

E-Posta Adresi : melikeozsoysmt@hotmail.com

Tarih:06/08/2019