



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**AĞIR METALLERİN ULTRASONİK ORTAMDA BİYOPOLİMER
KULLANILARAK GİDERİLMESİ VE DENEYSEL ŞARTLARIN
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat ŞENER

DANIŞMAN

Doç. Dr. Berkant KAYAN

AKSARAY-2014

ÖNSÖZ

Sanayileşmenin son derece hız kazandığı günümüzde, doğanın dengesini bozmadan gelişmeyi sağlamak, bunu yaparken de çevreye zarar vermeden faaliyetleri gerçekleştirmek ciddi bir meseledir. Tüm evsel, tarımsal ve fabrika atıkları kirlenmelerin temelini teşkil eder. Üzerinde hassasiyetle durulması gereken, geleceği tehdit eden ve gerek çevre, gerekse insan sağlığı açısından etkileri uzun vadede ortaya çıkan metal kirlenmelerinin önüne geçmek için araştırmacılar bu konu ile alakalı pek çok çalışma yapmakta, yeni yöntem ve teknikleri bulmaya ve geliştirmeye odaklanmaktadır.

Teknolojiyi, en önemlisi toplumu inşaa ederken daha dikkatli çalışılmalı, sonradan bir nesli tehlike altına alabilecek sonuçlardan kaçınılmalıdır. Aksi halde telafisi pek mümkün olmayan hastalıklar ve ölümleri beraberinde getirecektir. Tabiat bazı kirleticileri bir noktaya kadar tolere edici sistemlerle donatılmıştır. Bilim adamları bir takım sistemleri kullanarak, ağır metaller gibi kirleticilerin zararlı etkileri kaldırmak ya da en aza indirmek adına ciddi adımlar atmışlardır. Özellikle bu sistemler içinde kullanılan bitkisel materyallerden iyi sonuçlar alınabilmektedir. Bununla beraber doğal kil ve minerallerde ağır metal kirliliklerini giderebilen önemli kaynaklardır. Yine hurda demirin geri kazanımı sırasında yan ürün olarak elde edilen oksitli metal bileşenlerinden granül formlarında elde edilen adsorbanlar sabit yataklı kolonlarda kullanılarak hibrit sorbentler olarak tarihe geçmiştir. Araştırmacılar, bütün bunlardan yola çıkarak tüm bu kirleticilerin etkilerini azaltmak ve geri kazanımı sağlamak için, organik ve inorganik sorbentler ve biyosorbentlerle sayısız çalışmalar yapmış, amaca en uygun, en ucuz ve kolay temin edilebilir adsorbanları tespit etmeye çalışmışlardır.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Berkant KAYAN'a, çalışmanın gerçekleştirilmesi esnasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Mehmet ODABAŞI, Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ, Arş. Gör. Cem Burak YILDIZ, Arş. Gör. Talat BARAN'a, meslektaşım İdris SARGIN'a, mesai arkadaşım Adem KORKMAZ'a ve laboratuvar arkadaşlarıma, ayrıca bu projeyi destekleyen Aksaray Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Murat ŞENER

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

SAYFA NO

ÖNSÖZ.....	i
TEŞEKKÜR	ii
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Sorbent, Sorbat, Adsorbent.....	4
2.2. Adsorpsiyon	5
2.2.1. Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler	7
2.2.1.1. Yüzey alanı.....	7
2.2.1.2. Adsorplanan maddenin yapısı	8
2.2.1.3. pH'nın etkisi	8
2.2.1.4. Sıcaklık.....	8
2.2.2. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi.....	9
2.2.3. Adsorpsiyon mekanizması.....	9
2.2.3.1. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon.....	9
2.2.3.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon	10
2.2.4. Adsorpsiyon izotermi	10
2.2.5. Adsorpsiyonun termodinamiği	11
2.3. Biyosorpsiyon	12

2.4. Ultrasonik Nedir	13
2.4.1. Ultrasonik ses dalgaları	13
2.4.2. Ultrasonik frekans.....	14
2.4.3. Kavitasyon	14
2.5. Sporopolleninin Yapısı	15
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	18
3.1. Ultrasonik Ortamda Yapılan Çalışmalar	18
3.2. Lycopodium Clavatum Sporları ve Diğer Organik-İnorganik Biyopolimerler İle Yapılan Çalışmalar	20
4. MALZEME VE YÖNTEM	22
4.1. Malzeme	22
4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler	22
4.1.2. Kullanılan malzemeler	22
4.1.2.1. pH metre	22
4.1.2.2. Ultrasonik banyo	22
4.1.2.3. Çalkalama ünitesi.....	22
4.1.3. Kullanılan cihazlar	22
4.1.3.1. Alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi	22
4.1.3.2. FT-IR cihazı	22
4.1.3.3. Taramalı elektron mikroskobu	23
4.1.3.4. Enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi	23
4.2. Yöntem	23
4.2.1. Adsorbanların hazırlanması	23
4.2.1.1. Manyetik sporopollenin sentezi	23
4.2.2. Çözeltilerin hazırlanması	24
4.2.3. Biyosorpsiyon çalışmaları.....	24
4.2.4. Yanıt yüzey yöntemi uygulamaları.....	25

4.2.5. FT-IR ölçümleri.....	28
4.2.6. Yüzey morfolojisi çalışmaları.....	29
4.2.7. Alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi.....	29
4.2.8. Enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi.....	29
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	30
5.1. İşlem Görmüş Sporopollenin İle Biyosorpsiyon Çalışmaları.....	30
5.1.1. Varyans analizi (Anova)	33
5.1.2. 3-Boyutlu grafiksel analizler	34
5.1.3. İşlem görmüş sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu analizleri	37
5.1.4. İşlem görmüş sporopolleninin enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi analizleri	38
5.1.5. İşlem görmüş sporopolleninin FT-IR analizleri	41
5.2. Manyetik Sporopollenin ile Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları	41
5.2.1. Varyans analizleri (Anova)	43
5.2.2. 3-Boyutlu grafiksel analizler	45
5.2.3. Manyetik sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu analizleri	47
5.2.4. Manyetik sporopolleninin enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi analizleri	48
5.2.5. Manyetik sporopolleninin FT-IR analizleri.....	49
6. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AĞIR METALLERİN ULTRASONİK ORTAMDA BİYOPOLİMER KULLANILARAK GİDERİLMESİ VE DENEYSEL ŞARTLARIN OPTİMİZASYONU

Murat ŞENER

T.C

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berkant KAYAN

Bu çalışmada saf sporopollenin yüzeyi iki farklı metot ile modifiye edilmiş ve biyosorpsiyon kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. Modifiye edilmiş sporopollenin biyokütlenin Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'nin sulu çözeltiden giderimi üzerine etkisi kesikli biyosorpsiyon tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Biyosorbentin kimyasal ve morfolojik özellikleri FT-IR, SEM ve EDX teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Biyosorpsiyon sürecini etkileyen, pH, etkileşim zamanı, biyosorbent miktarı ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler, yanıt yüzey yöntemi ve Box-Behnken kuadratik model kullanılarak optimize edilmiştir. Sonuçlar Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'nin işlem görmüş sporopollenin ile biyosorpsiyonunun pH'a oldukça bağlı olduğunu göstermiştir. İşlem görmüş sporopollenin, Pb^{2+} ve Cu^{2+} 'nin biyosorpsiyonunda ekonomik ve çevre dostu bir biyosorbent olduğu kanıtlanmıştır.

2014, 57 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Sporopollenin, Ağır Metal, Bakır, Kurşun, Biyopolimer, Nanopatrikül, Sonikasyon, Adsorpsiyon, Biyosorpsiyon

ABSTRACT

Master of Science

REMOVAL OF HEAVY METALS BY USING BIOPOLYMER IN ULTRASONIC MEDIUM AND OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS

Murat ŞENER

T.R

Aksaray University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Berkant KAYAN

In this study, pure sporopollenin surface was modified by using two different methods and its intended to increase of biosorption capacity. The role of pretreated sporopollenin (PSp) biomass in M(II) (M= Pb, Cu) removal from aqueous solutions was investigated by batch biosorption technique. The chemical properties and morphology of the biyosorbent were characterized by means of FT-IR and SEM and EDX techniques. Influence of various operating parameters like pH, contact time, biyosorbent dose and initial concentration on biosorption process were optimized by using a quadratic model Box-Behnken design using response surface methodology. The results indicated that Pb(II) and Cu(II) sorption on PSp was strongly dependent on pH. The results demonstrated that PSp was a economic and eco-friendly biosorbent possessed strong biosorption characteristics for Pb(II) and Cu(II) ions.

2014, 57 Pages

Keywords: Sporopollenin, Heavy metals, Copper, Lead, Biopolymer, Nonoparticle, Sonication, Adsorption, Biosorption

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkime bölgeleri	15
Şekil 2.2. Sporopolleninin karatonoitlerden türetilen yapısı	16
Şekil 2.3. Lycopodium Clavatum Sporlarının SEM görüntüsü	17
Şekil 4.1. Ultrasonik işlem öncesi ve sonrası Lycopodium Clavatum sporları	23
Şekil 4.2. Mnps yapısına magnetizmanın etkisi.....	24
Şekil 5.1. Pb^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı-pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Biyosorbent miktarı-Başlangıç metal konsantrasyonu; d) pH-Etkileşim süresi; e) pH-Başlangıç metal konsantrasyonu, f) Etkileşim süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu.....	35
Şekil 5.2. Cu^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı-pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Biyosorbent miktarı-Başlangıç metal konsantrasyonu; d) pH-Etkileşim süresi; e) pH-Başlangıç metal konsantrasyonu, f) Etkileşim süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu.....	36
Şekil 5.3. Saf sporopollenin (Sp) ile işlem görmüş sporopolleninin (PSP) SEM görüntüleri.....	38
Şekil 5.4. Biyosorbentin EDX analizleri a) Cu ve b) Pb	40
Şekil 5.5. Saf sporopollenin (Sp) ve işlem görmüş sporopolleninin FT-IR spektrumu...	41
Şekil 5.6. Pb^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı- pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Başlangıç metal konsantrasyonu-Biyosorbent miktarı; d) pH-Etkileşim süresi; e) Başlangıç metal konsantrasyonu-Etkileşim süresi; f) Başlangıç metal konsantrasyonu-pH	46
Şekil 5.7. Saf sporopollenin ile manyetik sporopolleninin SEM görüntüleri.....	47
Şekil 5.8. Manyetik sporopolleninin EDX analiz sonucu.....	48
Şekil 5.9. Manyetik sporopolleninin FT-IR spektrumu	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Bazı malzemelere ait literatürde rastlanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)	4
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	7
Çizelge 4.1. Biyosorpsiyon sürecine etki eden bağımsız değişkenler ve seviyeleri	27
Çizelge 4.2. Box-Behnken deneysel dizayn	27
Çizelge 5.1. Box-Behnken dizayn deneyleri ve deney sonuçları	30
Çizelge 5.2. PSP ile Pb(II) ve Cu(II) için biyosorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi	33
Çizelge 5.3. Box-Behnken deneysel dizayn ve deney sonuçları	42
Çizelge 5.4. Manyetik Sporopollenin kullanarak Pb(II) biyosorpsiyonu varyans regresyon modelinin analizi	44

SİMGELER DİZİNİ

Hz	Hertz, Frekans Birimi
L	Litre
mM	Milimolar
M	Molarite
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
ppm	mg /L
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
v/w	Hacimde Ağırlıkça Yüzde
mL	Mililitre

KISALTMALAR DİZİNİ

Sp	Sporopollenin
PSP	İşlem Görmüş Sporopollenin
Mnsp	Manyetik Sporopollenin
Mnp	Manyetik Nanopartikül
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
IEC	İyon Değişim Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Ray Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Ağır metallerin en önemli özellikleri biyolojik olarak parçalanamaz olmaları, ayrışmaya karşı direnç göstermeleri ve ekosistemde besin zinciri yolu ile canlı sistemine aktarılmalarıdır. Çevre ve insan sağlığı bakımından tehdit oluşturan ağır metallerin su ve atık sulardan istenilen seviyeye indirilmesi büyük önem arz etmektedir. Canlıların, yaşamlarını sürdürebilmek için yapılarında belirli değerlerde olması gereken bir metal miktarı vardır. Bu elementler eser miktarlarda bulunsalar da, yaşamsal açıdan gereklidir. Bu temel elementlerin sağlanmasında yetersizlik söz konusu olması halinde canlı yaşamıyla ilgili sorunların doğması olasıdır. Fazla olduğunda ise bu metallerin bir takım toksik etkileri, dolayısıyla yine canlı yaşamını sınırlayan ya da olumsuz etkileri ortaya çıkabilir. O halde olması gereken metal miktarından fazlası ya da azı, insan sağlığını ciddi oranda etkilemektedir. Yapılan bilimsel çalışmalar bu noktada, büyük önem arzemiş, doğanın da dengesinin bozulmaması yönünde alternatif yöntemler ortaya konmuştur. Bu yöntemler arasında en çok yaygın olanı, adsorpsiyon ve biyolojik parçalanma dikkatleri çekmiştir.

Kirlenilmiş sular ve atık sulardan eser miktarlarda (ppm, ppb) bulunan ağır metallerin seçici giderimi, endüstride ve kamuya açık arıtma işlemlerinde bir ayırma problemi olarak ortaya çıkmıştır. Endüstrinin her alanında çıktının yanında yan ürün ya da atık diye nitelediğimiz yapılar içerisinde metal konsantrasyonunu istenilen düzeyde tutabilmek hem çok zor, hem de her metal için farklılık göstermektedir. Doğanın olağan döngüsü içerisinde sistemin kendi kendine tolere edebileceği metal miktarı olmasına karşın, aksi bir artış söz konusu olduğunda o alandaki tüm organizmaları etkileyecek dolayısı ile tesiri insan yaşamına sirayet edecektir. Özellikle doğada kolay parçalanamayan metal kompleksleri (örneğin Cr, Co) sucul ortamın kirlenmesinde en önemli rolü oynar. Metal iyonları, iyon ya da bileşik formunda suda çözünerek canlı organizmalar tarafından hızla absorblanır. İnsan vücudunda ise olması gereken miktarlarda metal iyonları vardır. Bu değerlerin aşılması durumunda organlar fonksiyonlarını doğal olarak yerine getiremeyeceklerdir. Cr^{+6} oksidasyon basamağına sahip krom, insan vücudunda bu formunda bulunduğu ciddi kansorejen etki oluşturur. Bakır ve demir vücudumuz için önemli iki elementtir. Bakır vücutta 0.075g olmasına karşın, demir yaklaşık 5g kadar olması gerekir. Bu sınır değerleri aşıldığında metal toksisitesi başlar ki buda istenmeyen bir durumdur. Bakırın Cu^{+2} formu proteinlerin histidin yapılarıyla ve azot içerikli bazlarla kuvvetli kompleks yapılar oluşturur. Bundan dolayı gerekenden fazla bakır miktarı protein yapılarını

etkilemektedir. Buna karşın demirin aşırısı radikalik oksijen üretimini katalizler, bakteri oluşumunu artırarak çeşitli enfeksiyonal hastalıklara neden olur (Spiro ve Stigliani, 1996).

Söz konusu riskler karşısında ve hızla büyüyen sanayileşme neticesinde metal kirliliklerini kontrol altına alabilmek hayli zorlaşmış insanların doğanın normal döngüsüne müdahalesi tahribatı daha da ileriye taşımıştır.

Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, Tl, U, V ve Zn elementleri ağır metaller olarak nitelenirler. Bu elementlerden bir kısmı ametal olmasına rağmen ağır metaller gurubu içerisinde değerlendirilir (Uslu, 1987). Bu metaller kaynaklarına göre sınıflandırılırsa; ilk olarak maden ocakları işletmeleridir ki Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, gibi metal içerikli cevherlerin işlenmesi esnasında çok miktarda su kirlenir. Uranyum ve toryum madenciligi, nükleer reaktör ve tesis kazaları ile nükleer denemeler sonucunda birçok radyonüklit (Th, U, Sr, Cs, Np, Pu, Am, Cm vb.) toksik ve radyolojik etki oluşturur. İkinci grup kirleticiler metal endüstrileridir. Demir çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko, endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçler de işleme, soğutma esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu da toksik metallerin suya geçmesine neden olur. Üçüncü grupta ise metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, sanayii, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrilerinden kaynaklanan atık su kaynakları yer alır (Veglio and Beolchini, 1997; Volesky, 1990; Göde, 2002).

Ağır metal kirliliklerini gidermeye yönelik pek çok teknik üzerinde çalışılmaktadır. Bunlar arasında çöktürme, elektro-biriktirme, elektro-koagülasyon, ters osmoz, membran prosesleri, ultrafiltrasyon, solvent ekstraksiyon yöntemi, iyon değişiricili yöntemler gibi konvansiyonel yöntemler sıkça kullanılmış son yıllarda bu yöntemlere ilaveten, biyolojik sistemlerin kullanıldığı adsorpsiyon ve biyosorpsiyon tekniklerinin iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Özellikle ölü biyokütlelerin kolay temin edilebilir ve bol miktarda olmaları alternatif sorbent ihtiyacı bakımından kolaylık sağlamıştır (Francis, 1997; Sahut ve Roux, 1997b).

Son zamanlarda kompleks matris yapılar içinden eser oranda metal tayini yapabilmek için yosun, alg, bakteri, mayalar ve fungi gibi mikroorganizmalar sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip sorbentlerin, özellikle adsorpsiyon ve biyosorpsiyon tekniklerini kullanırken oldukça avantajlı oldukları görülmüştür.

İyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler her geçen gün uygulamalar için geliştirilmekte, amaca en uygun, teknik hale getirilmektedir. Genellikle şelatlaşma olabilmesi için yapıda oksijen, kükürt ve azot atomlarının bulunması gerekir. Bu fonksiyonel guruplar kimyasal olarak veya monomerik ligandların polimerleştirilmesi ile adsorbanın yapısına katılırlar (Kantipuly, 1990). Ligant değiştici reçine seçimi yapılırken, ligant guruplarının diş sayısına, çok sayıda aktif fonksiyonel gurupların olması, bu fonksiyonel guruplar üzerinde donör atom sayısının fazla olması, metal iyonunun liganda ilgisinin fazla olması istenir. Giderimi yapılacak olan zelti içindeki metal iyonu seçiciliği bakımından ise, metalin iyonik çapı ve elektronik dizilişine bağlıdır. En önemlisi ise ligand ve metalin asit-bazlığına bakılmalıdır (Pearson, 1963). rnek vermek gerekirse uranyumun (sert Lewis asidi) giderilmesi ile ilgili bir çalışmada oksijen içerikli fonksiyonel grup içeren bir adsorbanın kullanılması daha doğru olur. Cu, Pb, Cd, Hg, Ag gibi yumuşak Lewis asitlerinin giderilmesi ile ilgili yapılacak bir çalışmada da kükürt içerikli fonksiyonel gurup bulunduran bir şelatlaştırıcı polimerin kullanılması gerekir (Kantipuly, 1990; Spiro ve Stigliani, 1996).

Bu alışmamızda biyopolimerlerin, ultrasonik ortamda uygun frekans ve güçte, sonik bir enerji ile titreştirildiğinde, fiziksel yapılarındaki hareketlilikten yararlanılarak yüzey alanının artırılması, yine Lycopodium Clavatum sporlarından, manyetik nanopartikül sentezleyerek elde edilen yapının, metallere olan ilgisini inceleyerek biyosorpsiyon kapasitelerini artırmak amaçlanmıştır. Bununla birlikte maliyet, zaman, sürecin kolay uygulanabilirliği yani pratik olması ve kullanılan biyosorbentin ulaşılabilirliği üzerinde durulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Sorbent, Sorbat, Adsorbent

Metallerin tutulmasında ya da geri kazanımında kullanılan doğal bitki ekstraktları, endüstriyel malzemeler, tarımsal çıktılar daha çok rol almaktadır. Özellikle bitkisel kökenli biyolojik yapılardaki polimerik kısımlar son derece işlevsel olmuşlardır. Ancak hangi adsorbanın en ideal olduğundan ziyade ortam şartlarına göre kullanılabilen ve kaynağına kolay ulaşılabilen adsorban seçenekleri sunmak araştırmacıların asıl konusu olmuştur. Bu yüzden sorbentlerde aranılan en önemli özellik, kolay temin edilebilmeli, ucuz olmalı, mekanik dayanıklılığa sahip olmalı, üniform ve fiziksel olarak büyüklükleri uygun olmalı, kimyasal kararlılıkları iyi olmalı, yüksek tutma kapasitesine sahip olmalarıdır.

Literatüre bakıldığında konu ile ilgili oldukça fazla çalışmalar yapılmış, amaca göre ve şartlara bağlı olarak çok çeşitli sorbentlerden yararlanılmış. Bunlar belirtilecek olunursa; Deniz yosunu, algler, kitin/kitosan, ksantantlar, ölü biyokütle, kil, lignin, kabuk bakımından zengin malzemeler, küf, hibrit inorganik sorbentler (Demir-oksit kaplı kum), kemik jelatini küreleri, kül, selülozik yapılar, kömür olarak sıralanabilir.

Bu sorbentlerin kimyasal yapılarına bazı fonksiyonel gruplar kazandırılarak daha da etkin kullanımları sağlanmıştır (Bailey ve ark., 1999).

Yapay adsorbentler, maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, kullanım amacına göre istenilen özelliklerde üretilebilen maddelerdir. Bunlar arasında en çok dikkat çeken aktif karbon, silika jel, aktif alümina ve reçinelerdir. Günümüzde en sık kullanılan adsorbentler ve bunların adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Bailey ve ark., 1999).

Çizelge 2.1. Bazı malzemelere ait literatürde rastlanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) (Bailey, 1999)

Sorbent	Cd (II)	Cr (III)	Cr (IV)	Hg (II)	Pb (II)
Kabuk (bark)	32	19,45	-	400	182
CPEI pamuk	-	-	-	1000	-
Kitin	-	-	-	100	-
Kitosan	558	92	-	1123	796

Kil	16,50	-	57	-	58
Ölü biyokütle	28	-	-	-	116
Yaprak küfü	-	-	43,0	-	-
Lignin	-	-	-	150	1587
Modifiye yün	87	-17	-	632	135
Yosun	46,65	-	-	-	-
Turba (peat)	5,058	76	43,9	16,2	230
Talaş	-	-	16,05	-	-
Deniz yosunu	215	-	-	-	344
Ksantat	33,27	19,67	-	1,149	18
Zeolit	-	-	0,65	-	155,4

2.2. Adsorpsiyon

Gaz, sıvı, buhar ve çözültide çözülmüş halde bulunan taneciklerin katı yüzeyinde tutulma olayına adsorpsiyon denir. Bir başka ifade ile bir sıvı ya da katının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde denilmektedir (Berkem, 1986) .

Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözültide çözülmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir (Smith, J.M. 1970).

Adsorpsiyon, adsorbe edilenin yüzeye tutulmasını sağlayan kuvvet çeşitlerine göre iki tip adsorpsiyonun varlığı saptanmıştır; bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur (Berkem, 1986).

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri, adsorplanan madde ile adsorblayıcı arasındaki bağlantıyı sağlar. Bu kuvvetler dipol dipol etkileşim ya da london dağılma kuvvetleri şeklinde olabilir. Yüzey boyunca hareketli molekül giderek enerjisini kaybedip, yüzeye tutunacaktır. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Bir tanecik

fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10 kcal gibi düşük bir adsorpsiyon ısı karakterize edilir. İşlem tersinirdir ve şartlar değiştirilerek adsorbe edilen malzeme yüzeyden kolayca uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorpsiyonun tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” da mümkündür. Bu işlem ise “desorpsiyon” olarak nitelenir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler ya da işlem şartları negatif adsorpsiyona sebep olur. Her iki türden yüzey olayları yani yüzey derişiminin artması ya da azalması “sorpsiyon” olarak ifade edilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon tersinmez olup tek tabakalıdır.

Yüzeyle, en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısa ve fiziksel adsorpsiyona göre sağlamdır. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde gerçekleşir. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molü başına 20-100 kcal arasındadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir. Kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Atkins, 1983). Örneğin hidrojen platin üzerinde parçalandığı zaman hidrojen atomlarına ayrışır. Platin bu sebeple hidrojenlenme tepkimeleri için etkin bir katalizör olarak kullanılır (Mortimer, 2004).

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Berkem, 1986).

Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış ya da azalma gösterebilir. Çizelge 2.2’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 2. 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Sarıkaya 1977)

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Kuvvetler	Van der Waals/elektrostatik	Kimyasal bağ
ΔH_{ads} (kJ/mol)	< 40	50-200
E_a (kJ/mol)	Önemsiz	60-100
İzotermal tersinirlik	Tamamen	Çok yavaş veya hiç
Tabaka	Çok	Tek

2.2.1. Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler

2.2.1.1. Yüzey alanı

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon adsorbanın yüzey alanı yanında bunun kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı güçleri çok fazladır. Örneğin, basınç altında üzerinde su buharı geçirilmek suretiyle ısıtılmış olan kömür bu işlemi görmemiş olan kömüre göre çok daha aktiftir (Bağ, 1998; Berkem, 1986).

2.2.1.2. Adsorplanan maddenin yapısı

Çözeltiden herhangi bir maddeyi adsorplama olayında, adsorplamanın ani bir olay olduğu ve çözünen madde çözünürlüğünün adsorplama dengesini büyük oranda kontrol ettiği bilinmektedir. Adsorplama olayında çözünmüş maddenin adsorplama derecesi ve çözünürlüğü arasında ters bir bağıntı vardır. Çözünürlük adsorplama ilişkilerinde, adsorplama olayı meydana gelmeden önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlük kabiliyeti ve çözünen-çözücü bağ kuvvetlerinin artması ile adsorplama derecesi düşer.

2.2.1.3. pH'nın etkisi

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı birkaç nedenle adsorplama hızını etkileyebilmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorplama prosesi çözeltinin pH'ı tarafından engellenmektedir. Bu nedenle asidik ve bazik bileşenlerin iyonlaşma oranları, dolayısıyla çözeltinin iyonizasyon derecelerini kontrol ettiğinden pH çözeltide meydana gelen adsorpsiyon olayını etkilemektedir.

2.2.1.4. Sıcaklık

Adsorplama reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, sıcaklığın düşmesiyle genellikle adsorplama derecesi artar. Adsorplama prosesindeki entalpinin değişmesi, adsorplama olayının ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon olmasından veya kristallenme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Adsorplama olayındaki ısı değişme miktarı, birim ağırlıkta çözünen maddenin adsorplanmasından yayılan toplam ısı olarak ifade edilir. Gaz fazı adsorplama ısıları, genellikle sıvı fazdaki adsorplama anında açığa çıkan ısı miktarından fazladır. Adsorplama hızının sıcaklığa bağlılığı, aktivasyon enerjisi (E_a) ile ifade edilir. Adsorpsiyon tipi, Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi ile belirlenmektedir. Bununla birlikte enerji parametreleri (ΔE_a , ΔH° ve ΔS°), su ve atık su arıtma sistemlerinde adsorplama prosesine etki eden ve göz önüne alınması gereken önemli parametrelerdir. Bu parametreler aşağıdaki bağıntılarla belirlenir (Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986).

$$\log(k_1/k_2) = (- \Delta H^\circ/R) \cdot (T_1-T_2/ T_1 \cdot T_2) \quad (2.1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (2.2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.3)$$

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

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

k = Adsorpsiyon dağılma sabiti (cm³/g).

Eşitlikleri ile sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde etkili olan parametre değerleri bulunur.

2.2.2. Yapısal özelliklerin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen nedenlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Adsorban maddeler, polar ve apolar olabilir. Polar adsorbanlarda elektriksel kuvvetler etkili olurken, apolar adsorbanlarda dispersiyon kuvvetleri etkili olur. Adsorbanın gözenekli yapıda olması ve tanecik büyüklüğü de, adsorpsiyon olayını etkileyen önemli bir faktördür. Adsorban içinde bulunan safsızlıklar da adsorpsiyon olayını etkiler. Bunlar, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği için adsorplanan madde miktarı da değişir. Adsorpsiyon olayında adsorban maddelerin özellikleri yanında, adsorplananın elektriksel yükleri, polar karakterleri, iyon ve molekül çapları önemli faktörler arasında sayılabilir. Adsorplanan maddenin çözündüğü çözücünün özellikleri, çözücü-adsorplanan madde etkileşimleri, adsorpsiyon verimini etkileyen diğer önemli faktörlerdir (Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986).

2.2.3. Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyon, iki farklı fazın ara yüzeyi arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekteşebilir.

2.2.3.1. Yüzey gerilimindeki değişikliklerden meydana gelen adsorpsiyon

Bir çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

2.2.3.2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek kutuplanmasına neden olur. Fazlardan birisi katı, diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem, 1986).

2.2.4. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde biriken madde miktarı ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşuna kadar devam eder. Cebirsel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile ifade edilmektedir. Bu izotermelere göre adsorpsiyon sonrası elde edilen verileri, farklı konsantrasyon aralıklarında, yorumlamak mümkündür. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonu ile (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermeleri en bilinen modellerdir (Sarıkaya, 1997).

$$q_e = (C_o - C_e)V/m \quad (2.4)$$

q_e : Denge durumunda g adsorbant üzerine adsorplanan mg adsorbat

C_o : Adsorbat giriş konsantrasyonu, mg/L

C_e : Adsorbat denge konsantrasyonu, mg/L

V : Sıvı hacmi, L

m : adsorbantın kütlesi, g

Adsorpsiyon izoterm denklemlerinin bazıları şunlardır.

- Langmuir izoterm denklemi
- Freundlich izoterm denklemi
- Brunauer-Emmett-Teller(BET) izoterm denklemi

- Dubinin-Radushkevich-Kagener(DRK) izoterm denklemi
- Polonyi denklemi

2.2.5. Adsorpsiyonun termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişim (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Singh, 2004).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2.5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.6)$$

Burada;

ΔG^0 = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH^0 = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS^0 = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

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

K_D = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Dağılma sabiti,

$$K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanabilir (Kilislioğlu, 2003).

Burada;

C_0 = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mol/L)

C_s = Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu (mol/L)

V = Çözelti hacmi (cm^3)

m = Adsorban miktarı (g)

Eşitlik (2.5) ve (2.6)'dan ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (2.8)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ değerleri elde edilir. Bu şekilde van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

ΔH° 'nın pozitif değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. ΔG° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun doğasının kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak ΔG° 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir. ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarak ΔS° değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002).

2.3. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon biyolojik materyallerin sulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde akümüle etmesidir. Bu biyolojik materyaller; bakteriler, algler, mantarlar, küfler vb. canlılardır (Sternberg vd, 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyokütleler karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu biyokütleler arasında mikrobiyolojik üretim sonucu ortaya çıkan biyokütleler, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yengeç kabuğu, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları vb maddeler yer almaktadır (Chubar, 2004). Canlı hücrelerin, sulu çevrelerinden metal katyonlarını toplayarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliği üzerindeki çalışmalar yenidir (Sağ vd, 1998). Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta

ve bu endüstrilerden gelen atık sular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu ağır metaller doğal konsantrasyonlarının üzerinde metal temizleme, metal işleme, elektronik kaplama, deri, boya, tekstil, seramik, cam ve fotoğrafçılık gibi çeşitli endüstriyel faaliyetlerden çevreye geçmektedir. Suyu çeşitli yollarla giren birçok kimyasal madde ve ağır metal, suda yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyerek doğanın dengesini bozmaktadır. Bu nedenle atık sularda mevcut ağır metal iyonlarının biyolojik arıtma öncesi giderilmesi gerekmektedir (Tsezos vd, 1981; Temoçin, Z., 2000).

Su kalite kontrolleri çerçevesinde seyreltilerek çevreye verilen bu kirletici maddeler toprakta ve sulak alanlarda doğal yollarla tekrar konsantre olurlar ve bu yüksek konsantrasyon doğal ekosistemi olumsuz yönde etkiler (Torres, 2005). Metal bağlama kapasitesine sahip biyokütle türleri üzerindeki çalışmalar 1985'ten beri hız kazanmıştır. Bazı biyokütle türleri gerçekten ağır metal akümülyasyonunda çok etkilidirler. Arıtma amacıyla kullanılan biyokütlelerin seçiminde kolay elde edilebilirlik önemli bir faktördür. Biyokütlenin doğada kolay bulunabilen hatta atık maddelerde bulunan türleri tercih edilmelidir. Bazı biyosorbentler herhangi bir öncelik olmaksızın ağır metalleri bağlayabilmesine rağmen bazıları sadece belli tip metalleri bağlayabilmektedir. Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyokütleler seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir. Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütlelerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilir (Volesky, 1990; Gök C. ve ark., 2010).

2.4. Ultrasonik Nedir

2.4.1. Ultrasonik ses dalgaları

İnsan kulağının işitemeyeceği frekans (20 kHz - 500 MHz) aralığında olduğu bilinen ses dalgalarının ürettiği ultrasonik enerji, yıllar boyunca mühendislik, bilim ve tıpta çok yaygın olarak kullanılmıştır. Kimyadaki uygulamaları ise oldukça yenidir. Özellikle analitik kimya alanındaki uygulamaları pek çok kolaylıkları da beraberinde getirmiştir. Çok sayıda kimyasal ve endüstriyel proseslerde, ultrases enerjisi büyük bir uygulama alanına sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Bu uygulama alanları; temizleme, sterilizasyon, flotasyon, kurutma, gazlaştırma, köpüksüzleştirme, lehimleme, plastik kaynakçılık, matkapla delme, filitrasyon, homojenlendirme, çözündürme, biyolojik

hücre bölünmesi, ekstraksiyon, kristalizasyon ve kimyasal reaksiyon uyarıcılarını kapsar (Adewuyi, Y.G., 2001). Ultrasesin genel sınıflandırılması, 18 kHz ve 100 MHz arasında iki ayrı alana bölünerek yapılmıştır. Bu sınıflandırma, 20 ile 100 kHz arasında güç olarak, 1-10 MHz arasında ise yüksek frekans olarak isimlendirilmiştir. Aslında bu bölme düşük frekanslı sistemlerde iletilen yüksek ses enerjisinden dolayı meydana gelir. Bu, kavitasyona sebep olur ve sonokimyasal etkilerin orjindir. Bir ısılda 20 kHz frekans meydana geldiğinde insanlar bunu duymaz ve kendilerine fiziksel bir zarar meydana gelmez. Buna rağmen, doğru frekans alanında kimyasal aktiviteyi etkiler (Şayan, 2006; F. Du, 2011).

2.4.2. Ultrasonik frekans

Ultrason frekans aralıklarını 3 ana gruba ayırabilmek mümkündür (Mason vd.,1996 a; Çatalkaya ve Şengül, 2001).

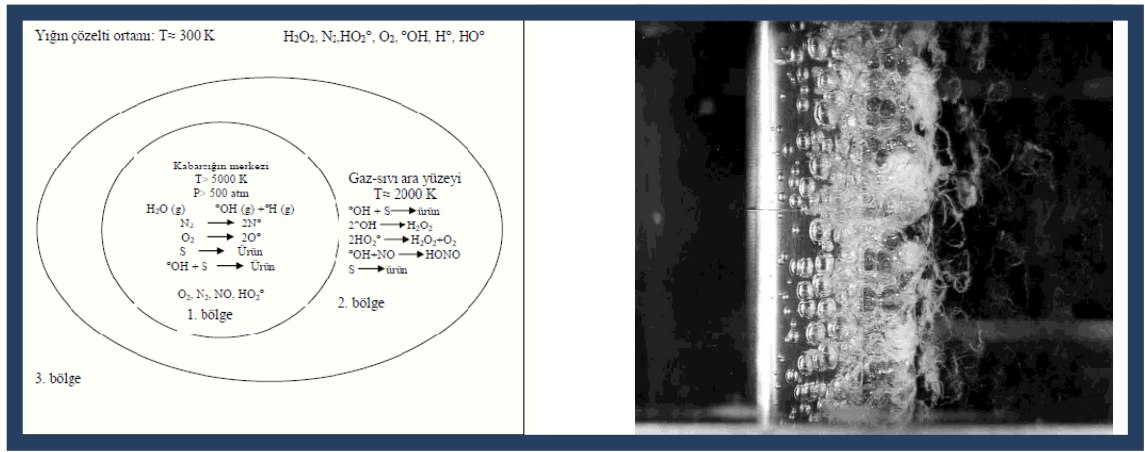
1. Düşük frekans-yüksek güçlü ultrason; (20 ile 100 kHz frekansa sahip konvansiyonel güçte ses aralığı) Temizleme, dispersiyon, partikül boyutu küçültmesi, filtrasyon plastik kaynak, gazdan arındırma gibi işlemlerde,
2. Orta frekans-düşük güçlü ultrason; (300 kHz ile 1 MHz frekansa sahip sonokimyasal prosesi ses aralığı)
3. Yüksek frekans-düşük güçlü ultrason; (2 ile 10 MHz frekansa sahip diagnostik ses aralığı) Bu aralıkta;

absorbsiyon verimi, hız ölçme gibi analitik ve teşhis amaçlar için kullanılır (Mason ve Lorimer, 2002).

2.4.3. Kaviteasyon

Kaviteasyon sıvılar içinde basınç etkisiyle oluşur. Bu süreçte ultrason dalgalarının seyrelme fazında boşluk biçiminde bir kesinti oluşur. Bu boşluk sıvının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır ve boşluk, çeperlerin üst yüzey geriliminin, artan basıncın etkisi ile düşmesi sonucu bozunur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde saniyelik şok dalgaları oluşur (Mason, 1990; M. Entezari, 1996).

Ses ötesi dalgaların kimyasal ve mekanik etkileri, kaviteasyon kabarcıkları tarafından meydana gelmektedir.



Şekil 2.1. Kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkime bölgeleri (Suslick, 1988)

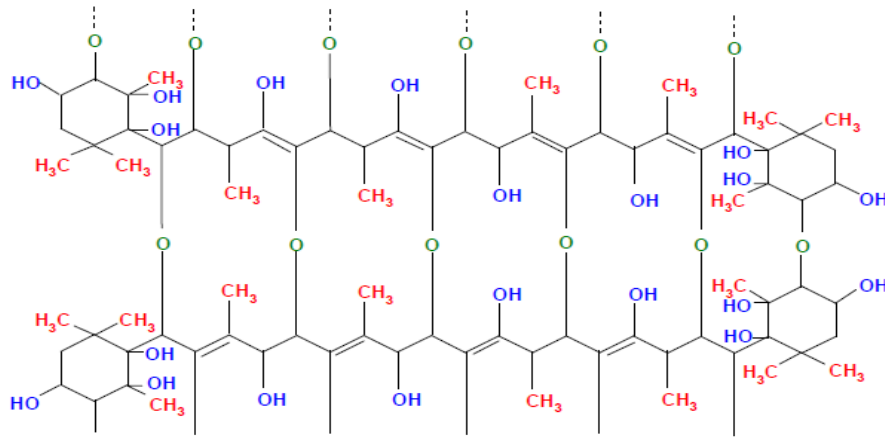
Birbirini takip eden sıkıştırma evrelerinde bu baloncuklar birbirlerine çarparak büyük miktarda enerji açığa çıkarırlar (Kenneth S. Suslick, 1988). “Sıcak Nokta Teorisi”, bu çarpışma boyunca 5,000 K’lık sıcaklıklar ve birkaç bin atmosferlik basıncın oluşturulduğunu öne sürmektedir. Buna alternatif olan “Elektriksel Teori”, daha düşük sıcaklıkların ve basınçların bu olayda yer aldığına, fakat elektriksel deşarjın, çarpışmanın hemen arkasından meydana geldiğini iddia etmektedir. Hangi teori doğru olursa olsun sonokimyanın esasını, kavitasyon olayının teşkil ettiği gerçeğini değiştirmemektedir. Çünkü ultrasonik enerjiye bağlı olarak ortaya çıkan değişimler sadece kavitasyon olayının başlamasıyla oluşmaktadır (Civelekoğlu ve ark. 2007; Kenneth S. Suslick, 1986).

2.5. Sporopollenin Yapısı

Mavi yeşil alg, eğrelti otu yosun gibi bitki kökenli *Lycopodium Clavatum* sporları doğal bir biyopolimer olup dış etkenlere karşı dayanıklı bir malzemedir. En dış tabaka sporoderm, exine adını alır. Selülozik yapıya sahip intine adı verilen spor keselerinin çevrelediği içteki tabakaların ise içleri boşalmıştır (Brooks ve Shaw, 1968; Pehlivan, 1991). Sporopollenin doğal olarak bitki duvarlarında bulunur. Hücrelerin iç kısmını çevreleyen iç içe geçmiş iki ana duvardan oluşan spor duvarlarının içteki kısmı, polisakkaritlerden meydana gelmekte, dış kısmı ise sporopolleninin kendini oluşturmaktadır. Sporopolleninde en önemli özellik spor büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmemesi, dolayısıyla eş boyutlu düzgün, üniform bir yapıda olmasıdır (Ayar, 1991; Pehlivan, 1991). Sporopollenin kuvvetli asidik veya bazik ortamlardaki

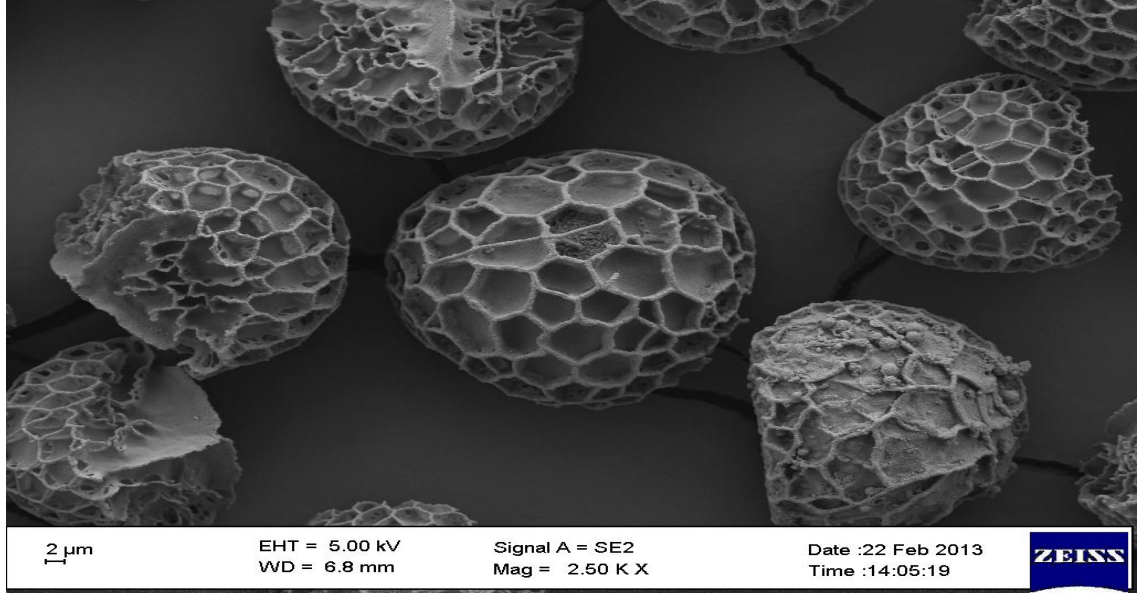
hidrolitik bozunmalara karşı oldukça dayanıklıdır (Martin ve Juniper, 1970). Sporopollenini tek tip bir makromolekül olarak nitelendirmek mümkün değildir. Pteridophyta ve spermatophyta'dan türetilen sporopollenin üzerine yapılan Infrared spektroskopi ve ^{13}C NMR spektroskopisi çalışmaları, sporopolleninin yapısında alifatik, aromatik, hidroksil, karbonil/karboksil ve eter fonksiyonel gruplarının var olduğunu göstermiştir (Wilmesmeier ve ark., 1993). Sporopollenin büyük ölçüde açıl lipit ve fenilpropanoid prekürsörlerden (yapılardan) oluşur (Wierman ve Gubatz, 1992; Piffanelli ve ark., 1998; Ahlers ve ark., 2000). Sporopolleninin polimerik yapısı içerdiği çapraz bağlar da dâhil olmak üzere belirsizliğini hala korumaktadır.

Exine yapı kısmen veya tamamen aminoetanol ile çözünürleştirilebilmektedir (Southworth, 1974). Spor ve polenleri saran çok tabakalı sporopollenin, yapısal olarak çok çeşitlilik gösterir. Ayrıca gözenekli yapısı simetrik (Bohne, G. ve ark., 2003). *Lycopodium Clavatum* yapısında bulunan sporopolleninin $\text{C}_{90}\text{H}_{144}\text{O}_{27}$ şeklinde bir kimyasal yapıya sahiptir. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilen yapısı aşağıda Şekil 2.2.'de verilmiştir (Pehlivan, 1991).



Şekil 2.2. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilen yapısı (Pehlivan, 1991)

Ayrıca saf sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Lycopodium Clavatum sporlarının SEM görüntüsü

Sporopolleninin yüksek pH'lara dayanıklı olmaları, eş boyutlu yapıları ve mekanik dayanıklılıkları, dolayısıyla bir biyosorbent olarak kullanılmalarında avantajlara sahiptir. Sporopollenin içerdiği hidrofilik grup yapısıyla, primer grupların takılmasına ve katıfaz biyopolimerlerin elde edilmesine de elverişlidir (Mackenzie ve Shaw 1980; Adamson ve ark. 1983). Sporopollenin yapısına kromatografik uygulamalar için, uygun ligand immobilizasyonu da mümkün olmaktadır (Ersöz ve ark., 1995; Vural ve ark., 1995; Çengeloğlu ve ark., 1998).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Ultrasonik Ortamda Yapılan Çalışmalar

Francony ve ark. (1996), sucul ortamda ve atık sularda tehlikeli ve kirletici organik maddelerin ultra ses kullanımı ile oksidasyonu konusunda birçok çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalara göre ses ile oksidasyon prosesleri birlikte uygulanmış, reaksiyonun radikaller ve piroliz mekanizması üzerinden yürüdüğü gözlenmiştir. Yapılan bir çalışmaya göre; klorlu organik madde içeren atık suya ultra ses ile kimyasal oksidasyon birlikte uygulandığında 6-8 saatlik alıkonma süresi sonucunda, atık suda klorlu kimyasal maddelerin daha az zararlı organik maddelere dönüştüğü gözlenmiştir. Karbon tetraklorürün 20 ve 500 kHz frekansta ultrasonik oksidasyonunda piroliz mekanizması gerçekleşmektedir. Böylece karbon tetraklorür maddesinin oksidasyon sonunda daha az zararlı olan tetrakloroetilen ve heksakloroetan'a dönüşmektedir.

Jinchuan Deng ve ark. (2009), aktif çamur üzerine, Cu, Pb ve Zn metallerinin adsorpsiyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, sonikasyon süresini 0-20 dk. ve nitrik asit konsantrasyonunu 0-0,65 M arasında inceleyerek, nitrik asit konsantrasyonunun 0,325 M ve etkin sonikasyon süresinin 20 dk. olduğu anda Cu, Zn ve Pb 95.5%, 82.2%, ve 87.3%, oranda tutunmaların arttığını saptamışlar. Ayrıca yalnızca sonikasyon etkisinin tek başına ciddi bir etki oluşturmadığı, nitrik asit destekli bir sonikasyon sisteminde 78–82%, oranında bir artış olduğunu gözlemlemişler.

Julien Laurent ve ark. (2009), sonike edilmiş aktif çamurun, Cd (II) ve Cu (II) metallerini adsorpsiyon kabiliyetlerini incelemiş, çamur floklarının ultrasonik etkiden sonra yüzey özelliklerinin değiştiğini yaptıkları çalışmalarla incelemişlerdir. Sonikasyondan sonra yapı üzerinde negatif alanların ve hidrofilik bölgelerin arttığı gözlenmiş, organik materyallerin çözünübilirliği, aynı zamanda materyalin bakır ve kadminyum iyonlarını tutma karakteristiğinin, verilen spesifik enerji ile bağımlı olduğu anlaşılmıştır.

Maqueda ve ark. (2004), yapmış oldukları çalışmada 20 kHz frekansta kaolinit ve pirofilit mineraline uyguladıkları ultrasonik işlem sonucu yüzey alanlarında artış gözlemişlerdir. 10 saatlik ultrasonik işlem sonucunda kaolinit numunesinin özgül yüzey alanı 8,5 m²/g'dan 45 m²/g'a, 20 saatlik işlem sonucunda ise 67 m²/g'a çıkartılmıştır. 10 saatlik ultrasonik işlem sonucunda pirofilit numunesinin özgül yüzey alanı 4 m²/g'dan 52 m²/g'a, 20 saatlik işlem sonucunda ise 70 m²/g'a çıkartılmıştır.

Mavros ve ark. (1993), adsorban işlemi ile atıksulardan nikel elementinin gideriminde linyit kömürü ile çalışan Kardina ve Megalopous termik santrallerinin yüksek kalsiyum (CaO) içeren uçucu küllerini kullanmışlar ve uçucu küllerin atıksularda nikel iyonlarının gideriminde ticari alanda yaygın halde kullanılan aktif karbon ve sentetik zeolit kadar etkili olduğunu belirtmişlerdir.

A.H.M. Veeken, H.V.M. Hamelers ve ark. (1997), ağır metallerin, sorbentlerle giderimi sırasında ultra ses enerjisi kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edildiği yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Ultrason destekli nitrik asitle, çamur floklarından ağır metallerin ekstraksiyonu çalışılmış, ultrasonik kavitasyonun çamur flokları arasına ve hücre duvarına dağılmasıyla, daha fazla ağır metal ekstrakte edildiği gözlenmiştir.

M. Breitbach, D. Bathen ve ark.(2001), atık sulardan Cd(II) iyonlarının giderilmesinde zeytin ağacı yapraklarının sorbent olarak kullanıldığı bir proste ultrason destekli ve desteksiz çalışmalar yapılmış. Ultrasonla desteklenmiş proseslerde, kadmiyum giderimi veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Çalışmada ultrason etkisinin parçacık morfolojisinde, en iyi ultrason yoğunluğu ve frekans uygulandığı zaman önemli derecede değişiklikler meydana getirdiği de ispatlanmıştır.

Maqueda ve ark. (2005), yapmış oldukları çalışmada 20 kHz frekansta 3 farklı yapıdaki pirofilit numunesine uyguladıkları ultrasonik işlem sonucu yüzey alanlarında artış gözlemişlerdir. 20 saatlik ultrasonik işlem sonucunda %90 pirofilit ve %10 kaolinit yapısındaki örneğin özgül yüzey alanının 4,5 m²/g'dan 70 m²/g'a,%70 pirofilit, %20 kuvars ve %10 kaolinit yapısına sahip pirofilit numunesinin özgül yüzey alanının ise 4,5 m²/g'dan 80 m²/g'a çıktığı tespit edilmiştir.

Mohammad H. Entezari ve ark. (2008), doğal kil üzerine Cd(II) iyonunun adsorpsiyon şartlarını, ultrason destekli ve desteksiz olarak çalışmışlar, sorbat konsantrasyonu temas süresi sonikasyon yoğunluğu parametrelerini incelemişler özellikle sorbent miktarı ve sonikasyon yoğunluğu oranını iki önemli değişken olarak tespit etmişlerdir. Sorbent miktarına bağlı olarak yüksek yoğunluklu ve düşük frekansa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin 25% (53.4 w/cm²), gerçekleştiği, yine sorbent miktarına bağlı olarak düşük yoğunluklu ultrason etkide adsorpsiyon kapasitesinin, 20% (40.9 w/cm²) gerçekleştiği ortaya konulmuştur.

N. Commenges-Bernole ve ark. (2009), yapılan bir çalışmada, kil üzerine yapılan bir adsorpsiyon denemesinde matrisin tespit edilen yüzey alanı miktarının ilk 15 dakikada

% 45 oranında arttığını, metallerin depolanma sırasında bağlanma noktalarındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon miktarlarının da yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

3.2. Lycopodium Clavatum Sporları ve Diğer Organik-İnorganik Biyopolimerler İle Yapılan Çalışmalar

Ünlü ve ark. (2006), yaptıkları çalışmalarda, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının, sporopollenin üzerine adsorpsiyon şartlarını incelemişlerdir. pH, metal iyonu konsantrasyonu, sıcaklık ve temas süresi parametrelerinin adsorpsiyona etkileri üzerinde durmuşlardır. Adsorpsiyonun en iyi Freundlich tip adsorpsiyon izotermine uyduğu ve Cu (II), Pb (II) ve Cd (II) metal iyonlarını tutma kapasitelerini sırasıyla, 0,0195, 0,0411 ve 0,0146 mmol/g olduğu ve adsorpsiyon prosesinin ise pseudo-ikinci tip adsorpsiyon kinetiği ile açıklandığı, parçacık içi difüzyon etkisinin olduğu, ancak hız belirleyici basamak olmadığı anlaşılmıştır.

Ersöz ve ark. (1995), hazırladıkları karboksilli diaminoetil-sporopollenin (DAEC) ve bis-diaminoetil-glioksim-sporopollenin iyon değiştiricilerine Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Al(III) metal iyonlarının adsorpsiyon özelliklerini pH'ın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ele almışlardır. Söz konusu ligandların adsorpsiyon kapasitelerine pH'ın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca iyon değiştiricilerin, çalışılan ağır metal iyonlarına karşı seçicilikleri ve geri kazanım şartları değerlendirilmiştir.

Pehlivan ve ark. (1994), yaptıkları çalışmada Lycopodium Clavatum sporlarından bis-diaminoetil-glioksimli-sporopollenin (DAEG-Sporopollenin) ve karboksilli-diaminoetil-sporopollenin (DAEC-Sporopollenin) adsorbanlarını elde etmişlerdir. Bu yeni ligand değiştirici adsorbanlara Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Al^{3+} gibi bazı metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri değişik pH'larda incelenmiştir. Bu adsorbanlarla ağır metal iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılma ve geri kazanılma olasılıkları kimyasal yapısına ve kompleks özelliklerine bağlı olarak tartışılmıştır.

Pehlivan ve Yıldız (1988), yaptıkları çalışmada sporopollenin yapısına 1,2- diaminoetil fonksiyonel grubu bağlayarak anyon değiştirici, sülfon grubu bağlayarak katyon değiştirici ve karboksil grubu bağlayarak ligand değiştirici reçineler elde etmişler. Hazırladıkları anyon değiştirici reçineyi nükleotidlerin, katyon değiştirici reçineyi aminoasitlerin, ligand değiştirici reçineyi de nükleotidlerin, nükleositlerin, aminlerin ve bazı geçiş elementlerinin ayrılmasında kullanmışlardır.

Cem Gök, Şule Aytaş, Udo Gerstmann ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada, Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri, divalent Ca^{2+} iyonları ile ticari bir ürün olan Na-aljinatın yumurta kabuğu modeline göre (egg-box model) çapraz bağlanması ile elde ettikleri biyosorbent kürecikleri ile hazırlanan Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri ile stronsiyum iyonlarının sulu çözeltilerden farklı koşullarda adsorplama verimleri araştırılmıştır. Elde edilen verilerden, sulu çözeltilerden stronsiyum iyonlarının Ca-aljinat biyopolimer kürecikleri ile biyosorpsiyonunun yüksek verimle mümkün olabileceği gözlenmiştir. Başlangıç pH'ı, başlangıç Sr konsantrasyonu, karıştırma süresi ve biyokütle dozu Sr iyonlarının sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunda etkin parametrelerdir. Optimum koşullarda sulu çözeltilerde Sr iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve denge sabitleri sırasıyla % 99 ± 1 ve 37350 ± 1216 mL/g olarak hesaplanmıştır (pH: 7.00, Sr: 1000 Bq, t: 120 dak, Biyokütle Dozu: 5 g/L).

Tare ve ark. (1987), çözünmez ksantatlarla çözünür ksantatları adsorpsiyon etkinlikleri açısından karşılaştırmak üzere mısır nişastası patates nişastası ve toz selülozdan çözünmez ksantatlar hazırlamışlardır. Çözünür ksantat olarak da çözünür nişasta ksantatı hazırlamışlardır. Burada karşılaştırmada kullanılan metaller Cd (II) ve Cr (VI) iyonlarıdır. Sonuçta çözünmez nişasta ksantatıyla en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Burada kadmiyum için ~60 mg/g reçine, Cr(VI) için ise ~9 mg/g'lık adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

Anjaneyulu ve Sambasiva Rao (2001), yaptıkları çalışmayla, polieter poliüretan köpüğe amonyum prolidinditiyokarbamat selatlaştırıcı katarak endüstriyel atıklardan toksik metallerin giderilmesinde kullanılabilecek yeni bir adsorban geliştirmeyi hedeflemiştir. Prolidinditiyokarbamat selatlaştırıcılı adsorban batch (kesikli) ve kolon reaktörlerin hazırlanmasında kullanılmış ve yapılan deneysel çalışmalarla Hg(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğrudan endüstriyel atıklardan giderilme şartları araştırılmıştır.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzeme

4.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Çalışmalarda biyosorbent olarak Lycopodium Clavatum sporları (Sigma-Aldrich) 20 mesh boyutunda temin edilerek kullanılmıştır. Biyopolimerler yüzeyinin etkinleştirilmesinde kullanılan HNO_3 , ağır metallerin standart çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, metal tuzları, tampon çözelti hazırlanmasında kullanılan CH_3COONa , NaOH , HCl ve manyetik sporopollenin sentezinde kullanılan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

4.1.2. Kullanılan malzemeler

4.1.2.1 pH metre

Deneyisel aşamalarda adsorbe edilecek sulu çözeltinin pH'ının kontrol edilmesinde Hanna 2271 marka ve model pH-metre kullanılmıştır.

4.1.2.2. Ultrasonik banyo

Saf sporopolleninin nitrik asit ile etkinleştirilmesinde ultrasonik ortamı sağlamak amacıyla Sonorex-Bonderin marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Sonikasyon 25kHz sabit frekans ve 275 Watt güce sahip ultrasonik banyo sistemi ile sağlanmıştır.

4.1.2.3. Çalkalama ünitesi

Ağır metal ve biyosorbent arasındaki etkileşimi sağlamak amacıyla laboratuvar tipi hızı ayarlı 100 devir/dk çalkalayıcı cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.3. Kullanılan cihazlar

4.1.3.1. Alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi

Bu çalışmada, adsorpsiyon sonrası sulu çözeltide kalan ağır metallerin analiz edilmesinde Thermo ICE 3000 marka FAAS kullanılmıştır.

4.1.3.2. FT-IR cihazı

Sporopollenin, hazırlanmış sporopollenin ve manyetik sporopollenin yapılarını aydınlatmak için Fourier dönüşümlü infrared spektrumları, Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile çekilmiştir.

4.1.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Saf sporopollenin, işlem görmüş sporopollenin ve manyetik sporopollenin yapılarının yüzey fotoğrafları Zeiss / Supra 55 marka ve model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

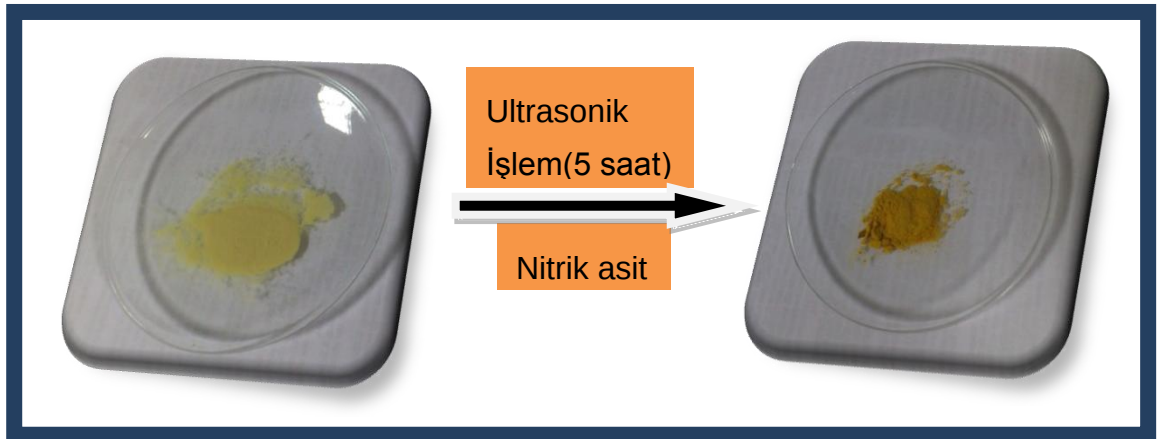
4.1.3.4. Enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi

Sentezlenen manyetik sporopollenin ve adsorpsiyon sonundaki katı biyosorbentin yapısındaki elementlerin analizinde Bruker marka Enerji Dağıtıcı X-Ray Spektrofotometresi kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Adsorbanların hazırlanması

Lycopodium Clavatum sporları, hassas terazide 10 gram tartıldıktan sonra 0,1 M % 5'lik nitrik asitle, havası alınabilen bir cam malzemede 5 saat ultrasonik banyoda etkinleştirildi. Sonikasyon sonrası sporlar önce ultra saf su ile sonra 50 ml etil alkolle ve tekrar saf su ile yıkanarak kirlilikler giderildi. Vakumlu fırında 110°C'de 6 saat kurutuldu. Kurutulan sporlar havada ezilip, elekten geçirilerek adsorpsiyon için kullanıma hazır hale getirildi. Şekil 4.1'de saf sporopollenin ve işlem görmüş sporopollenin resmi görülmektedir.

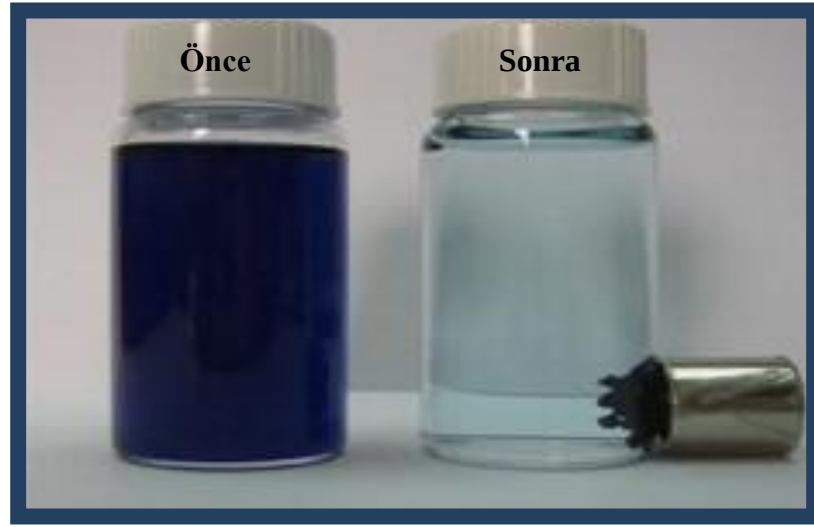


Şekil 4.1. Ultrasonik işlem öncesi ve sonrası Lycopodium Clavatum Sporları

4.2.1.1. Manyetik sporopollenin sentezi

Lycopodium Clavatum sporları, saf olarak alınıp manyetik sporopollenin sentezlemek için, literatüre (Yılmaz ve ark., 2013) göre 13,32 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 19,88 gr $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bir beherde karıştırılıp karışıma, 40 mL ultra saf su, 5 mL 5M HCl, 5 mL etanol

eklenerek manyetik karıştırıcı ile 40 C°'de çözünme işlemi tamamlanincaya kadar karıştırıldı. Daha sonra 1 gr Lycopodium Clavatum sporları tartılarak yukarıdaki karışımın 30 mL'sine ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Oluşan süspansiyon çözeltisi filtre edilerek hızlı bir şekilde saf su ile yıkandı. Süzgeç kâğıdın da kalan kısım, amonyum hidroksit çözeltisi ile oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Karışım süzülerek 70 C°'de 6 saat boyunca vakumlu etüvde kurutuldu. Kurutulan katı uygun partikül boyutunda biyosorpsiyon çalışmaları için hazır hale getirildi. Şekil 4.2'de elde edilen manyetik sporopollenin gösterilmiştir.



Şekil 4. 2 Mnps yapısına magnetizmanın etkisi

4.2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Sırasıyla 3.662 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ ve 1.598 gr $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hassas terazide tartılarak, pH=2, pH=5 ve pH= 8 asetat tamponu içinde 1000ppm'lik stok çözeltiler hazırlandı. Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılacak 10, 35, 60 ppm'lik metal çözeltileri, 1000 ppm'lik stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Asetik asit-asetat tamponu için ise, sodyum asetat trihidrat kullanılarak 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile istenilen pH değerlerine ayarlanmıştır.

4.2.3. Biyosorpsiyon çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmaları, iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'nin nitrik asit ve sonikasyon sonucu elde edilen sporopollenin ile biyosorpsiyonu, ikinci kısım da ise manyetik sporopollenin ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu 50 mL'lik ağzı kapalı plastik deney tüplerinde farklı derişimlerde 40 mL'lik metal çözeltileri kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'nın ayarlanması için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılmıştır.

İki aşamadan oluşan deneysel çalışmalarda, adsorban miktarları Box-Behnken deneysel dizayn metodunda belirtildiği gibi 0.1, 0.3 ve 0.5 gr olacak şekilde seçilmiştir. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında, çözelti-adsorban etkileşim süresi 10, 110, 210 dk olarak belirlenmiş, çalkalama işlemi ise, çalkalama hızı 100 rpm olan çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon sonunda metal derişimleri Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi ile tayin edilmiştir.

4.2.4. Yanıt yüzey yöntemi uygulamaları

Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM), yanıtın çeşitli değişkenlerden etkilendiğini ve bu yanıtın optimize edilmesinin amaçlandığı uygulamalarda modelleme ve analizleme için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplanmış halidir. RSM, kontrollü deneysel bağımsız faktörler ve bir ya da birden çok seçilmiş kritere göre ölçülmüş yanıtlar (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkiyi bulmak için bir grup deneysel tekniği içerir. Bu yöntem ile en çok bilgiye ulaşılabilecek noktalarda deney yapılması sağlanır.

Sürecin optimize edilmesi için etkili bir yöntem olan RSM en küçük kareler yöntemine uyan Box-Behnken tasarımı kullanır. Bu çalışmada, biyosorpsiyon veriminin maksimum olması için biyosorbent miktarı (x_1) ve pH (x_2) değerini bulmak istediği varsayıldığında, biyosorpsiyon verimi biyosorbent ve pH'ın bir fonksiyonudur. (Eşitlik 4.1)

$$Y = f(x_1, x_2) + \epsilon \quad (4.1)$$

Genel bir ifade ile yanıt fonksiyonu Eşitlik 5.2 ile verilmektedir.

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \epsilon \quad (4.2)$$

$x_1, x_2, \dots, x_k$ bağımsız değişkenleri, ϵ ise gürültüyü ya da hatayı ifade etmektedir.

Sistemde bağımsız değişkenlerin yanıtı doğrusal ise yanıt fonksiyonu birinci dereceden verilmektedir. Sistemde doğrusallıktan uzaklaşma varsa yüksek dereceli polinomlar kullanılmaktadır. (Eşitlik 4.3 ve 4.4)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (4.3)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{r=1}^k \beta_r x_r + \sum_{r=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (4.4)$$

Regresyon eşitliğinin geliştirilmesinde, bağımsız değişkenler aşağıdaki eşitliğe göre kodlanmıştır.

$$x_i = (X_i - X_i^*) / \Delta X_i \quad (4.5)$$

Eşitlikte, x_i bağımsız değişkenin kodlanmış değerini, X_i bağımsız değişkenin gerçek değerini, X_i^* bağımsız değişkenin merkez noktadaki gerçek değerini ve ΔX_i basamak değişim değerini göstermektedir (Şanal et al. 2005, Montgomery and Runger 2007).

Box-Behnken yazılım tarafından k bağımsız değişken değişken sayısına ve tasarım için istenilen özelliklere göre değişen alt ve üst uç noktalar (α) belirlenmektedir. (Eşitlik 4.6). Kodlanmış değerlere göre en yüksek seviye +1, en düşük seviye -1 ve merkez noktası 0 ile gösterilmektedir.

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (4.6)$$

Biyosorpsiyon sürecinin optimize edilmesi için etkili bir yöntem olan RSM en küçük kareler yöntemine uyan Box-Behnken gibi deneysel tasarım kullanılmıştır. Deneysel dizaynı gerçekleştirmek için Dizayn Expert 8.1 programı kullanılmıştır. Adsorpsiyon

deneyleri için dört farklı bağımsız değişken belirlenmiş olup, bu parametreler Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Biyosorpsiyon sürecine etki eden bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Değişkenler	Faktör	Aralık ve Seviye		
		-1	0	+1
Adsorban miktarı(g)	X_1	0.1	0.3	0.5
Ph	X_2	2.0	5.0	8.0
Temas süresi (dk)	X_3	10	110	210
Başlangıç metal derişimi (ppm)	X_4	10	35	60

Seçilen bağımsız değişkenler için yapılan Box-Behnken deneysel dizayn yöntemine göre elde edilen Cu^{2+} ve Pb^{2+} için adsorpsiyon deney sıralaması Çizelge 4.2’de belirtilmiştir. Deneysel dizayna göre her bir metal için 29 deney sırasıyla yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Box-Behnken deneysel dizayn

Deney Sırası	Deneysel dizayn (kodlanmış değerler)				Deneysel dizayn (gerçek değerler)			
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1	X_2	X_3	X_4
1	-1	-1	0	0	0.1	2.0	110	35
2	1	-1	0	0	0.5	2.0	110	35
3	-1	1	0	0	0.1	8.0	110	35
4	1	1	0	0	0.5	8.0	110	35
5	0	0	-1	-1	0.3	5.0	10	10
6	0	0	1	-1	0.3	5.0	210	10
7	0	0	-1	1	0.3	5.0	10	60
8	0	0	1	1	0.3	5.0	210	60
9	-1	0	0	-1	0.1	5.0	110	10

10	1	0	0	-1	0.5	5.0	110	10
11	-1	0	0	1	0.1	5.0	110	60
12	1	0	0	1	0.5	5.0	110	60
13	0	-1	-1	0	0.3	2.0	10	10
14	0	1	-1	0	0.3	8.0	10	10
15	0	-1	1	0	0.3	2.0	210	60
16	0	1	1	0	0.3	8.0	210	60
17	-1	0	-1	0	0.1	5.0	10	35
18	1	0	-1	0	0.5	5.0	10	35
19	-1	0	1	0	0.1	5.0	210	35
20	1	0	1	0	0.5	5.0	210	35
21	0	-1	0	-1	0.3	2.0	110	10
22	0	1	0	-1	0.3	8.0	110	10
23	0	-1	0	1	0.3	2.0	110	60
24	0	1	0	1	0.3	8.0	110	60
25	0	0	0	0	0.3	5.0	110	35
26	0	0	0	0	0.3	5.0	110	35
27	0	0	0	0	0.3	5.0	110	35
28	0	0	0	0	0.3	5.0	110	35
29	0	0	0	0	0.3	5.0	110	35

4.2.5. FT-IR ölçümleri

Saf sporopollenin, işlem görmüş sporopolleninin ve manyetik sporopollenin, FT-IR spektroskopisi ile yapı analizi incelenmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} dalga sayısında kaydedilmiştir.

4.2.6. Yüzey morfolojisi çalışmaları

Saf sporopollenin, işlem görmüş sporopolleninin ve manyetik sporopollenin yapılarının yüzey fotoğrafları Taramalı Elektron Mikroskopunda farklı boyutlarda büyütülerek çekilmiştir.

4.2.7. Alevli atomik adsorpsiyon ölçümleri

Biyosorpsiyon sonucu çözeltide kalan metallerin derişiminin ölçülmesi Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinde Pb^{2+} için 217 nm ve Cu^{2+} için 324.8 nm dalga boylarına ayarlanarak ölçülmüştür.

4.2.8. Enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi

Sentezlenen manyetik sporopolleninin ve adsorpsiyon sonundaki katı adsorbanın yapısındaki elementlerin analizinde Enerji Dağıtıcı X-Ray Spektrofotometresi kullanılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. İşlem Görmüş Sporopollenin İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Nitrik asit ile muamele edilmiş ve ultrasonik banyoda sonikasyona maruz bırakıldıktan sonra elde edilen sporopollenini kullanarak Pb^{2+} ve Cu^{2+} metallerinin sulu çözeltiden giderilmesi çalışmalarında, Box-Behnken deneysel dizayna göre gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen biyosorpsiyon sonuçları Çizelge 5.1’de belirtilmiştir. Çizelge 5.1’de Cu^{2+} ve Pb^{2+} için biyosorpsiyon deneyi sonucu elde edilen % biyosorpsiyon değerleri (% Y) ve dizayn programının hesapladığı tahmini % biyosorpsiyon değerleri görülmektedir.

Çizelge 5. 1. Box-Behnken dizayn deneyleri ve deney sonuçları

Deney Sayısı	Deneysel dizayn				% Biyosorpsiyon			
	X_1	X_2	X_3	X_4	Gözlenen % Y(Pb)	Tahmin Edilen% Y(Pb)	Gözlenen % Y(Cu)	Tahmin Edilen% Y(Cu)
1	-1	-1	0	0	7.20	11.37	4.40	6.97
2	1	-1	0	0	25.0	19.23	17.80	12.42
3	-1	1	0	0	24.56	27.83	20.50	20.99
4	1	1	0	0	56.13	49.46	46.10	38.64
5	0	0	-1	-1	95.45	90.90	87.32	81.17
6	0	0	1	-1	72.30	71.18	63.0	61.72
7	0	0	-1	1	80.0	78.61	70.75	67.14
8	0	0	1	1	63.0	65.05	55.20	56.46
9	-1	0	0	-1	85.57	75.67	74.70	67.46
10	1	0	0	-1	90.07	91.82	81.30	81.41
11	-1	0	0	1	74.20	67.86	63.60	60.22
12	1	0	0	1	75.90	81.21	65.40	69.37
13	0	-1	-1	0	20.0	18.30	12.0	11.99
14	0	1	-1	0	47.70	46.86	34.70	36.59
15	0	-1	1	0	10.63	6.88	6.57	1.40

16	0	1	1	0	27.90	20.30	20.30	17.04
17	-1	0	-1	0	63.10	68.19	55.80	59.44
18	1	0	-1	0	78.40	81.79	66.10	70.34
19	-1	0	1	0	46.70	50.40	39.80	43.73
20	1	0	1	0	64.30	66.30	51.40	55.93
21	0	-1	0	-1	24.36	31.25	17.90	25.10
22	0	1	0	-1	44.50	51.42	35.20	42.57
23	0	-1	0	1	18.70	18.87	12.00	12.80
24	0	1	0	1	45.20	45.40	34.60	35.57
25	0	0	0	0	63.10	62.60	51.20	52.46
26	0	0	0	0	62.30	62.60	51.90	52.46
27	0	0	0	0	63.70	62.60	53.40	52.46
28	0	0	0	0	61.90	62.60	52.70	52.46
29	0	0	0	0	62.0	62.60	53.10	52.46

Box-Behnken deneysel dizayna göre yapılan biyosorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar irdelendiğinde, ağır metallerin % biyosorpsiyon değerlerinin pH= 2.0-6.0 değerleri arasında arttığı ve pH değerinin 6.0-8.0 arasında tutulduğu zaman ise azaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek asidik koşullarda en düşük biyosorpsiyon yüzdesi elde edilmiştir. Bu durumun olası nedenleri arasında işlem görmüş sporopolleninin aktif merkezlerinin hidronyum iyonları ile etkileşime girmesi gösterilebilir. pH değerinin 6.0'dan yüksek olduğu durumlarda ise biyosorpsiyon yüzdesinin azalması, belirtilen pH değerlerinde ağır metallerin sulu çözeltide hidroliz ürünlerine dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Başlangıç metal konsantrasyonunun giderim üzerine etkisi oldukça azdır. Biyosorpsiyon kapasitesi başlangıç metal konsantrasyonu ve biyosorbent miktarının birlikte artırılması ile artış göstermektedir. Başlangıç metal konsantrasyonunun artırılması ile biyosorbent verimi artmış, biyosorbent yüzeyinin belirli bir seviyeden sonra doygunluk göstermesi nedeniyle tepe noktası oluşmuş ve bu noktadan sonra sorbent yüzeyi doygunluğa

ulaştığı için metal giderimi devam etmemiştir. Bu durum işlem görmüş sporopollenindeki aktif yüzeylerin sınırlı sayıda olması şeklinde açıklanabilir.

Biyosorpsiyon sürecinde, kullanılan biyosorbent miktarının artması ile biyosorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi metallerin biyosorpsiyonunda 0.1 g biyosorbent, pH= 2, başlangıç metal konsantrasyonu 35 ppm ve etkileşim zamanı 110 dakika alındığında sırasıyla Pb^{2+} ve Cu^{2+} için biyosorbent yüzdeleri % 7.20 ve % 4.40 olarak belirlenmiştir. Aynı şartlarda biyosorbent miktarının 0.5 grama çıkarılmasıyla Pb^{2+} ve Cu^{2+} için biyosorbent yüzdeleri % 25 ve % 17.8 olarak belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon sürecinde etkileşim süresinin biyosorbent verimi üzerine etkisi sınırlıdır. Etkileşim zamanının artması ile birlikte biyosorbent verimi ilk etapda artış göstermekte fakat ilerleyen sürelerde azalma görülmektedir. Bu durum, sınırlı sayıda aktif merkeze sahip olan biyosorbent yüzeyinin metal iyonlarıyla etkileşmiş olması, sonrasında ise tutunan metal iyonlarının tekrar çözeltiye salınımı şeklinde açıklanabilir.

Yüzey yanıt yöntemine göre, polinomal regrasyon modeli dört bağımsız değişken ile sonuç arasında ilişkilendirilerek en iyi sonuç aşağıdaki eşitliklere göre belirtilmektedir.

$$\begin{aligned} Y_{Pb} = & 62.60 + 7.37X_1 + 11.68X_2 - 8.32X_3 - 4.60X_4 \\ & + 3.44X_1X_2 + 0.57X_1X_3 - 0.70X_1X_4 - 2.61X_2X_3 \\ & + 1.59X_2X_4 + 1.54X_3X_4 + 3.39X_1^2 - 39.02X_2^2 + 0.68X_3^2 \\ & + 13.15X_4^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} Y_{Cu} = & 52.46 + 5.77X_1 + 10.06X_2 - 7.53X_3 - 4.82X_4 \\ & + 3.05X_1X_2 + 0.32X_1X_3 - 1.20X_1X_4 - 2.24X_2X_3 \\ & + 1.32X_2X_4 + 2.19X_3X_4 + 3.95X_1^2 - 36.66X_2^2 + 0.95X_3^2 \\ & + 13.21X_4^2 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Denklem katsayılarına bakıldığında, pozitif katsayıya sahip değişkenler deneysel verim üzerine arttırıcı etki, negatif katsayıya sahip değişkenler ise azaltıcı etki yapmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında, biyosorbent miktarı (x_1) ve pH (x_2) değişkenlerinin % biyosorpsiyon oranını arttırma yönünde, etkileşim zamanı (x_3) ve başlangıç metal

derişiminin (x_4) ise % biyosorpsiyon oranını azaltma yönünde etkisi olduğu görölmektedir.

Denklem, bağımsız değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimlerini de kapsamaktadır. Biyosorbent miktarı ve pH tek başına deneysel verim üzerine pozitif etki yaparken, bu bağımsız değişkenlerin başka bir değişkenle deneysel veri üzerine etkileri negatif olabilmektedir.

5.1.1. Varyans analizi (Anova)

Elde edilen sonuçların % 95 güven seviyesinde istatistiksel önemini anlamak ve yanıt yüzey yönteminin doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Yüzey yanıt yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların varyans analiz sonuçları Çizelge 5.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 5.2. PSP ile Pb (II) ve Cu (II) için adsorpsiyon varyans regresyon modelinin analizi

Kaynak	DF	Kareler Toplamı (Pb)	Kareler Toplamı (Cu)	F-Değeri (Pb)	F-Değeri (Cu)	P-Değeri (Pb)	P-Değeri (Cu)
Model	14	16670.3	14609	34.56	32.89	< 0.0001	< 0.0001
X_1	1	652.2	400.21	18.93	12.61	0.0007	0.032
X_2	1	1635.6	1214.64	47.47	38.28	< 0.0001	< 0.0001
X_3	1	830.3	681.01	24.10	21.46	0.0002	0.0004
X_4	1	254.38	279.08	7.38	8.80	0.0167	0.0102
X_1^2	1	74.47	101.08	2.16	3.19	0.1636	0.0960
X_2^2	1	9875.01	8715.77	286.6	274.67	< 0.0001	< 0.0001
X_3^2	1	3.02	5.88	0.088	0.19	0.7716	0.6733
X_4^2	1	1122.23	1131.28	32.57	35.65	< 0.0001	< 0.0001
$X_1.X_2$	1	47.40	37.21	1.38	1.17	62.604	0.2972
$X_1.X_3$	1	1.32	0.42	0.038	0.013	0.8475	0.9098
$X_1.X_4$	1	1.96	5.76	0.057	0.18	0.8149	0.6765

X ₂ X ₃	1	27.20	20.12	0.79	0.63	0.3893	0.4392
X ₂ X ₄	1	10.11	7.02	0.29	0.22	0.5965	0.6453
X ₃ X ₄	1	9.46	19.23	0.27	0.61	0.6086	0.4493
Artık	14	482.38	444.24				
Uyum Eksikliği	10	479.98	440.99	80	54.24	0.0004	0.0008
Teorik Hata	4	2.40	3.25				

$$R^2(\text{Pb}) = 0.9719, \text{CV}\% = 10.96, \text{Doğru Kesinlik} = 20.12$$

$$R^2(\text{Cu}) = 0.9705, \text{CV}\% = 12.58, \text{Doğru Kesinlik} = 19.74$$

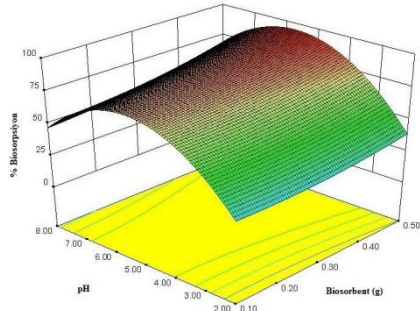
Varyans analizi için Fisher (F-dağılım) modeli uygulanmıştır. Çizelge 5.2 incelendiğinde Pb²⁺ için F-değeri 34.56 ve Cu²⁺ için 32.89 değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler F-dağılım tablosunda (%5) hesaplanan değerlerden ($F_{\alpha, df, (n-df+1)} = F_{0.05, 14, 14} = 2.48$) daha büyük olduğu ve önerilen modelin geçerli olduğu tespit edilmiştir.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranı ölçülmektedir ve bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri Pb²⁺ için 20.12 ve Cu²⁺ için 19.74 olarak bulunmuştur.

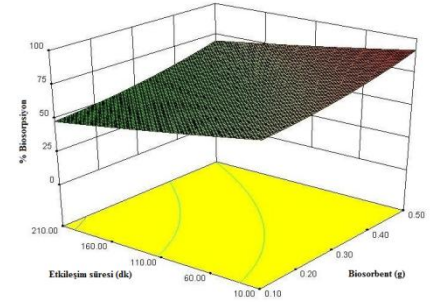
Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği regresyon katsayısı olan R² değerinin Pb²⁺ için 0.9719 ve Cu²⁺ için 0.9705 olduğu görülmüştür.

5.1.2. 3-Boyutlu grafiksel analizler

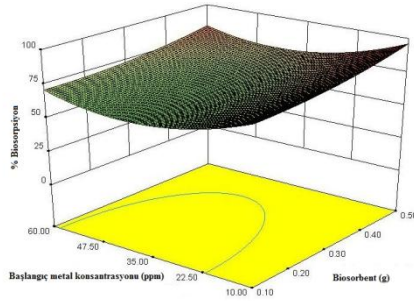
Bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için, 3-boyutlu yüzey yanıtları grafiğe geçirilmiştir. 3-boyutlu yüzey yanıtlarında, biyosorbent miktarı-pH; biyosorbent miktarı-etkileşim süresi; biyosorbent miktarı-başlangıç metal konsantrasyonu; pH-etkileşim süresi; pH-başlangıç metal konsantrasyonu ve etkileşim süresi-başlangıç metal konsantrasyonu ilişkileri % biyosorpsiyon oranına karşı her bir metal iyonu için incelenmiştir. Şekil 5.1'de Pb²⁺ için 3- boyutlu grafikler gösterilmiştir.



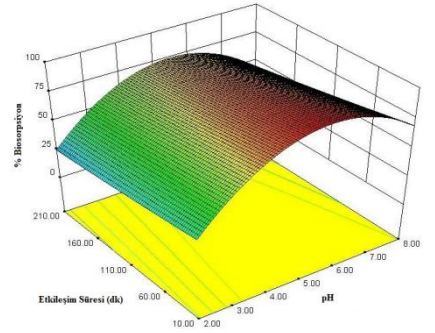
(a)



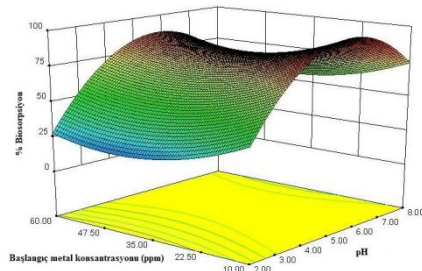
(b)



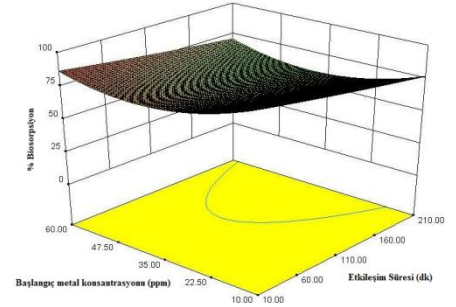
(c)



(d)



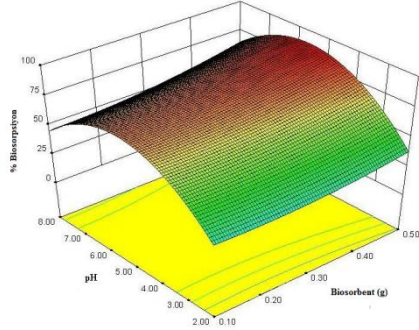
(e)



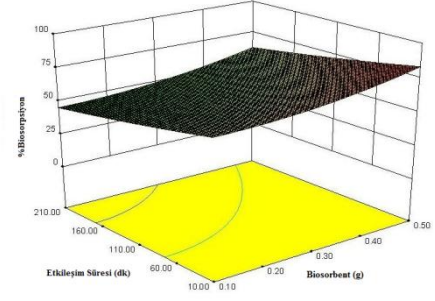
(f)

Şekil 5.1. Pb^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı-pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Biyosorbent miktarı-Başlangıç metal konsantrasyonu; d) pH-Etkileşim süresi; e) pH-Başlangıç metal konsantrasyonu; f) Etkileşim süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu

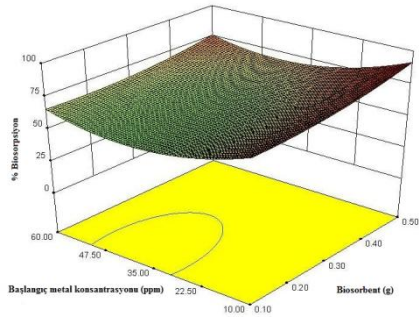
Bağımsız değişkenler arasındaki ikili etkileşimler Şekil 5.2’de Cu^{2+} için 3 boyutlu grafikler şeklinde gösterilmiştir.



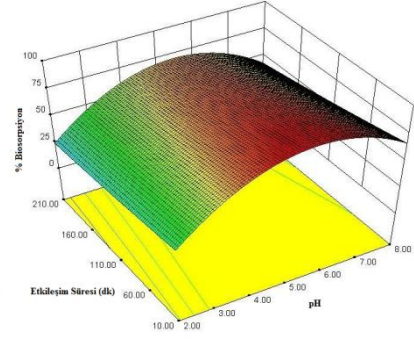
(a)



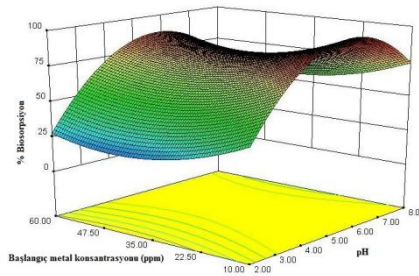
(b)



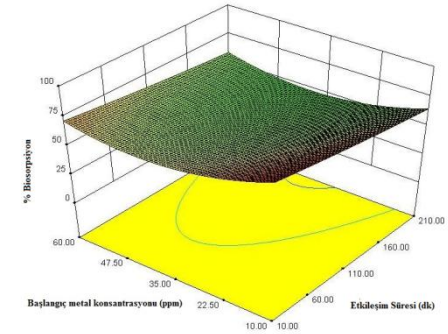
(c)



(d)



(e)



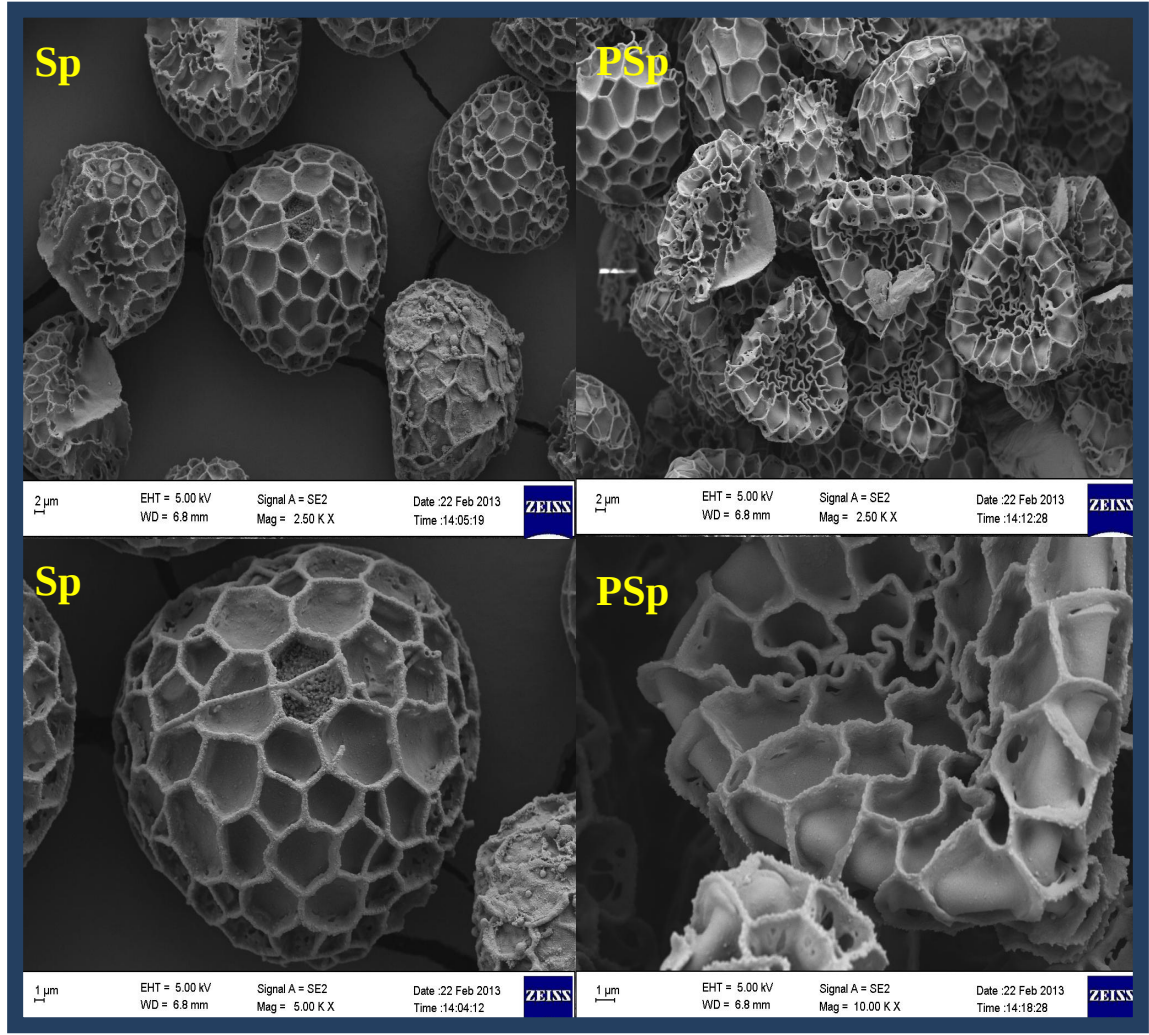
(f)

Şekil 5.2. Cu^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı-pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Biyosorbent miktarı-Başlangıç metal konsantrasyonu; d) pH-Etkileşim süresi; e) pH-Başlangıç metal konsantrasyonu, f) Etkileşim süresi-Başlangıç metal konsantrasyonu

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de 3-boyutlu grafikler incelendiğinde, her iki metal içinde artan biyosorbent miktarı ile biyosorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte pH değerinin belirli bir noktaya kadar verim üzerine etki ettiği ve belirli bir değerden sonra grafik üzerinde bükülmeler meydana geldiği görülmektedir. Başlangıç metal konsantrasyonu ve etkileşim zamanının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisine bakıldığında, belirli değerlere kadar artış gözlemlendiği ve biyosorbent üzerindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasından sonra grafik de bükülmeler olduğu gözlemlenmektedir.

5.1.3. İşlem görmüş sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu analizleri

Saf sporopollenin ve işlem görmüş sporopolleninin yapılarının yüzey morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.3’de belirtilmiştir.

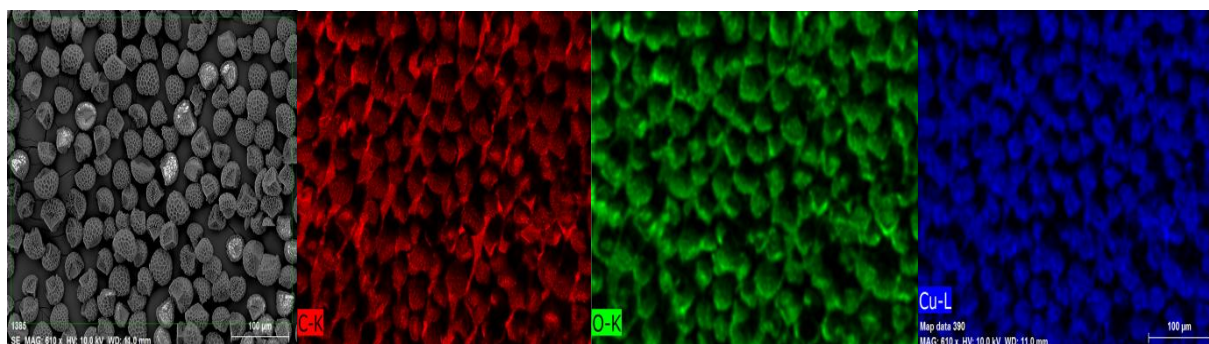
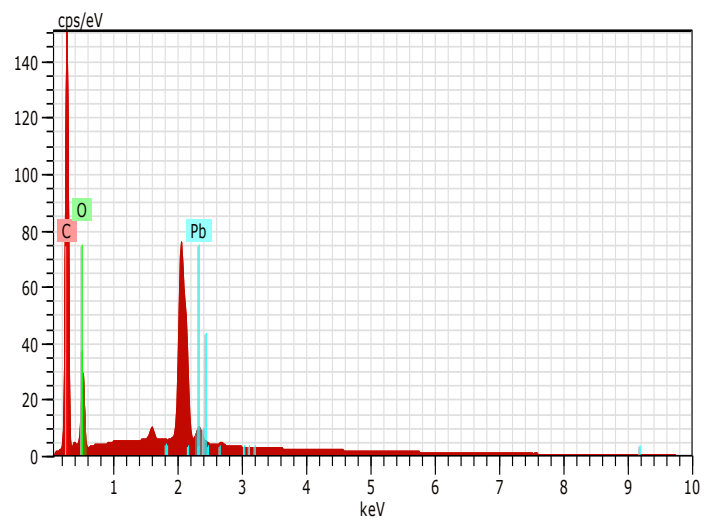


Şekil 5.3. Saf sporopollenin (Sp) ile işlem görmüş sporopolleninin (PSp) SEM görüntüleri

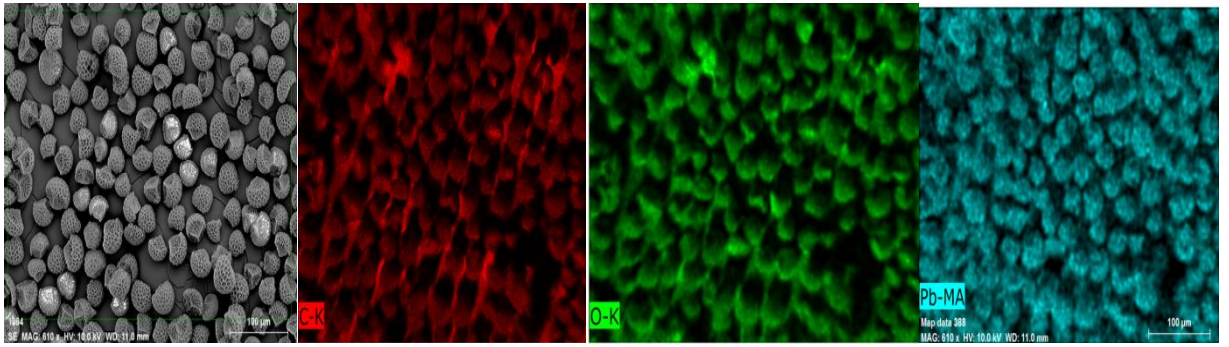
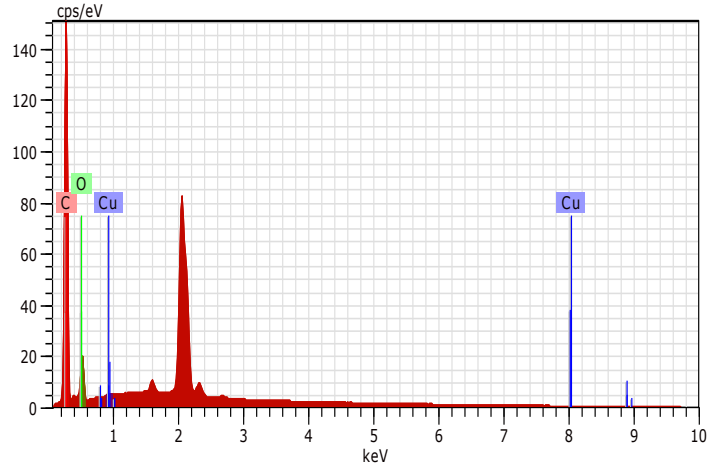
Saf sporopollenin ile işlem görmüş sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizleri sonucunda, saf sporopollenin yığın bir yapı gösterdiği, buna karşılık derişik nitrik asit ile etkinleştirilmiş ve sonikasyona maruz bırakılmış sporopolleninin yüzey yapısı incelendiğinde sporopollenin yüzeyinde bir takım değişiklikler olduğu ve saf sporopollenine ait yüzey morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir.

5.1.4. İşlem görmüş sporopolleninin enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi analizleri

İşlem gömüş sporopollenin ile yapılan biyosorpsiyon çalışmaları sonucunda, ağır metallerin biyosorbent tarafından tutulup tutulmadığını anlamak için, biyosorbent yapısı Enerji Dağıtıcı X-Ray Spektrofotometresi (EDX) ile incelenmiştir. Elde edilen EDX görüntüleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir.



(a)



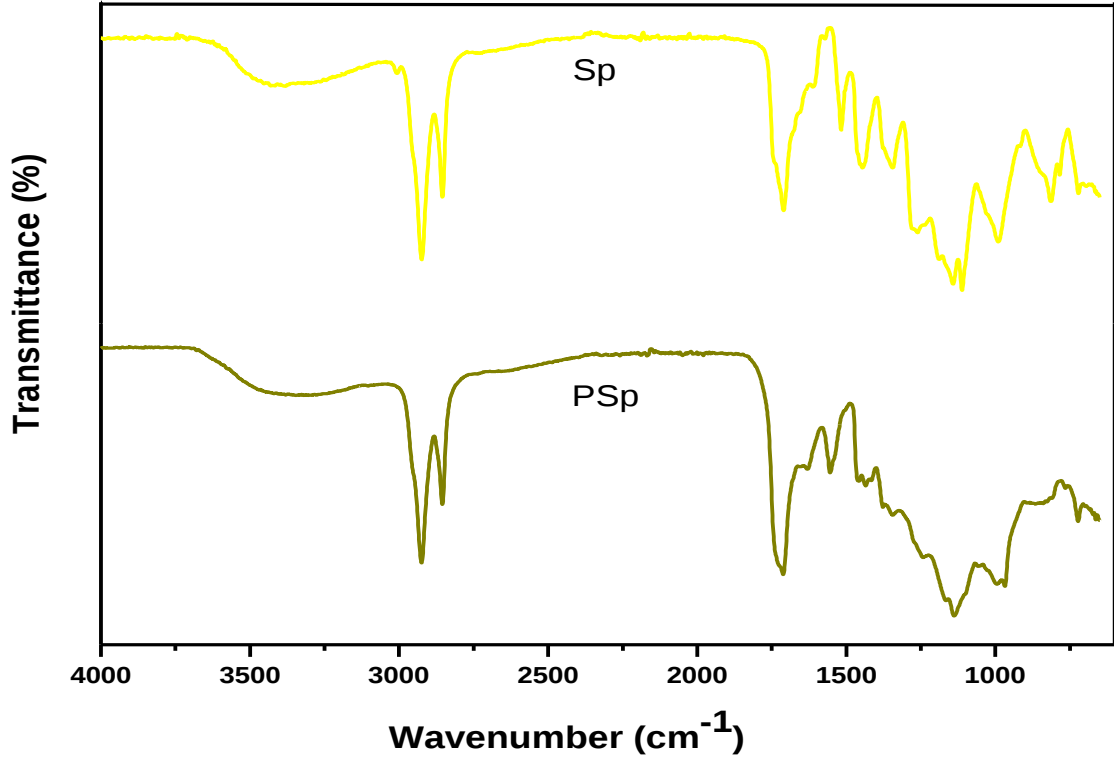
(b)

Şekil 5.4. Biyosorbentin EDX analizleri a) Cu ve b) Pb

Şekil 5.4’ de ağır metallerin biyosorbent tarafından tutulmasına ilişkin EDX ile yapılan element haritalamada Cu^{2+} ve Pb^{2+} ’ın biyosorbent yüzeyine tutuldukları açık bir şekilde görülmektedir.

5.1.5. İşlem görmüş sporopolleninin FT-IR analizleri

Saf sporopollenin ve işlem görmüş sporopolleninin FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.5’de belirtilmiştir.



Şekil 5.5. Saf sporopollenin (Sp) ve işlem görmüş sporopolleninin FT-IR spektrumu

Saf sporopolleninin FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil (–OH) gruplarından dolayı 3200 – 3400 cm^{-1} arasında geniş bir bant gözlemlenmektedir. Yine, 2924 ve 2854 cm^{-1} ’de C=O gerilme titreşimi ve 1140 cm^{-1} ’de C-O bandı ester bağlantısından dolayı gözlemlenmektedir. İşlem görmüş sporopollenin de saf sporopollenine benzer karakteristik bantlar görülmesine rağmen bant yoğunluğunda bir artma veya azalma söz konusu olmaktadır.

5.2. Manyetik Sporopollenin ile Yapılan Biyosorpsiyon Çalışmaları

Manyetik sporopollenini kullanarak Pb^{2+} metalinin sulu çözeltiden giderilmesi çalışmalarında, Box-Behnken deneysel dizayna göre gerçekleştirilen deneyler ile elde edilen biyosorpsiyon sonuçları Çizelge 5.3’de belirtilmiştir. Çizelge 5.3’de Pb^{2+} için

biyosorpsiyon deneyi sonucu elde edilen % biyosorpsiyon değerleri (% Y) ve dizayn programının hesapladığı tahmini % biyosorpsiyon değerleri görülmektedir.

Çizelge 5. 3. Box-Behnken deneysel dizayn ve deney sonuçları

Deney Sayısı	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Gözlenen %Y(Pb ²⁺)	Tahmin Edilen %Y(Pb ²⁺)
1	-1	-1	0	0	13.0	13.13
2	1	-1	0	0	16.8	20.53
3	-1	1	0	0	74.0	72.08
4	1	1	0	0	91.0	92.68
5	0	0	-1	-1	78.0	85.33
6	0	0	1	-1	97.0	97.15
7	0	0	-1	1	64.0	65.66
8	0	0	1	1	84.0	78.48
9	-1	0	0	-1	87.0	81.20
10	1	0	0	-1	95.0	92.20
11	-1	0	0	1	58.0	59.03
12	1	0	0	1	72.0	76.03
13	0	-1	-1	0	18.0	18.23
14	0	1	-1	0	81.0	77.73
15	0	-1	1	0	23.0	24.50
16	0	1	1	0	98.1	96.10
17	-1	0	-1	0	72.0	72.32
18	1	0	-1	0	93.2	86.92
19	-1	0	1	0	79.0	85.24
20	1	0	1	0	99.0	98.64
21	0	-1	0	-1	15.0	12.79
22	0	1	0	-1	94.0	97.34

23	0	-1	0	1	16.0	12.62
24	0	1	0	1	57.0	59.17
25	0	0	0	0	63.0	64.10
26	0	0	0	0	64.0	64.20
27	0	0	0	0	64.0	64.20
28	0	0	0	0	65.0	64.20
29	0	0	0	0	65.0	64.20

Yüzey yanıt yöntemine göre, polinomal regrasyon modeli dört bağımsız değişken ile sonuç arasında ilişkilendirilerek en iyi sonuç aşağıdaki eşitliklere göre belirtildi.

$$\begin{aligned} \%Y = \text{Biyosorpsiyon (Pb)} = & 64.20 + 7.00X_1 + 32.77X_2 + 6.16X_3 - 9.58X_4 + 3.30X_1X_2 - \\ & 0.30X_1X_3 + 1.50X_1X_4 + 3.02X_2X_3 - 9.50X_2X_4 + 0.25X_3X_4 + 8.52X_1^2 - 23.12X_2^2 + \\ & 13.06X_3^2 + 4.40X_4^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Denklem katsayılarına bakıldığında adsorban miktarı (X_1) ve pH (X_2) değişkenlerinin % biyosorpsiyon oranını arttırma yönünde, etkileşim zamanı (X_3) ve başlangıç metal derişiminin (X_4) ise % biyosorpsiyon oranını azaltma yönünde etkisi olduğu görülmektedir.

5.2.1. Varyans analizi (ANOVA)

Elde edilen sonuçların % 95 güven seviyesinde istatistiksel önemini anlamak ve yanıt yüzey yönteminin doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Yüzey yanıt yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçların varyans analiz sonuçları Çizelge 5.4’de belirtilmiştir.

Çizelge 5. 4. Manyetik Sporopollenin kullanarak Pb (II) biyosorpsiyonu varyans regresyon modelinin analizi

Kaynak	DF	Kareler Toplamı	F-değeri	P-değeri
Model	14	21853.10	73.64	<0.0001
X ₁	1	588.00	27.74	0.0001
X ₂	1	12890.41	608.16	<0.0001
X ₃	1	455.10	21.47	0.0004
X ₄	1	1102.08	52.00	<0.0001
X ₁ ²	1	470.95	22.22	0.0003
X ₂ ²	1	3466.25	163.54	<0.0001
X ₃ ²	1	1106.08	52.18	<0.0001
X ₄ ²	1	125.34	5.91	0.0290
X ₁ .X ₂	1	43.56	2.06	0.1736
X ₁ X ₃	1	0.36	0.017	0.8982
X ₁ X ₄	1	9.00	0.42	0.5252
X ₂ X ₃	1	36.60	1.73	0.2099
X ₂ X ₄	1	361.00	17.03	0.0010
X ₃ X ₄	1	0.25	0.012	0.9151
Artık	14	296.74		
Uyum Eksikliği	10	293.94	41.49	0.0013
Teorik Hata	4	2.80		

R^2 (Pb)= 0.9866, CV% = 7.04, Doğru Kesinlik = 25.97

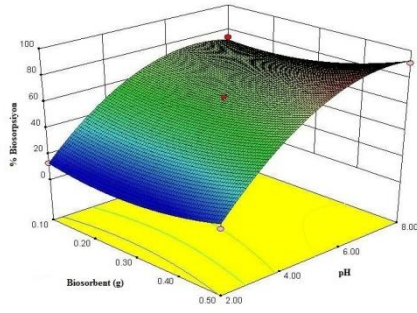
Varyans analizi için Fisher (F-dağılım) modeli uygulanmıştır. Çizelge 5.4’de incelendiğinde Pb^{2+} için F-değeri 73.64 değeri hesaplanmıştır. Bu değerler F-dağılım tablosunda (%5) hesaplanan değerlerden ($F_{\alpha,df,(n-df+1)} = F_{0.05,14,14} = 2.48$) daha büyük olduğu ve önerilen modelin geçerli olduğu tespit edilmiştir.

Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranı ölçülmektedir ve bu değer 4’ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri Pb^{2+} için 25.97 olarak bulunmuştur.

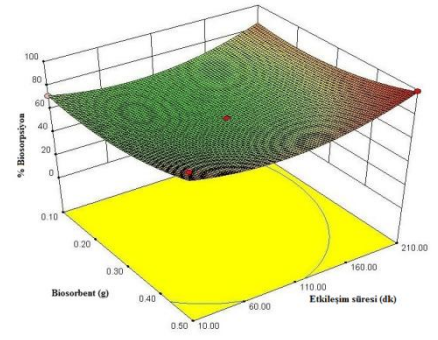
Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği regresyon katsayısı olan R^2 değerinin Pb^{2+} için 0.9866 olduğu görülmüştür.

5.2.2. 3-Boyutlu grafiksel analizler

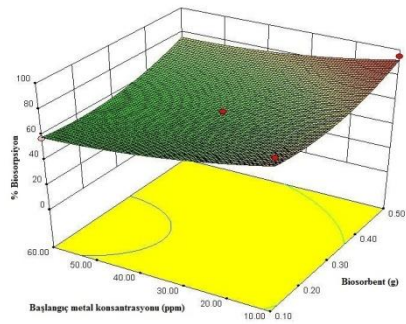
Bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimleri daha iyi anlayabilmek için, 3-boyutlu yüzey yanıtları grafiğe geçirilmiştir. 3-boyutlu yüzey yanıtlarında, biyosorbent miktarı-pH; biyosorbent miktarı-etkileşim süresi; biyosorbent miktarı-başlangıç metal konsantrasyonu; pH-etkileşim süresi; pH-başlangıç metal konsantrasyonu ve etkileşim süresi-başlangıç metal konsantrasyonu ilişkileri % adsorpsiyon oranına karşı Pb^{2+} metal iyonu için incelenmiştir. Şekil 5.6’de Pb^{2+} için 3 boyutlu grafikler gösterilmiştir.



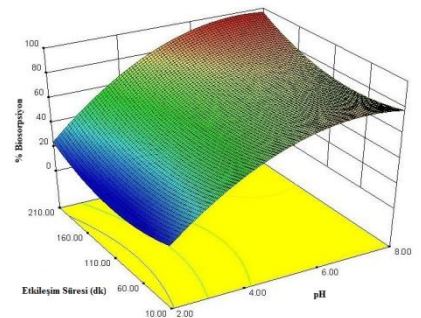
(a)



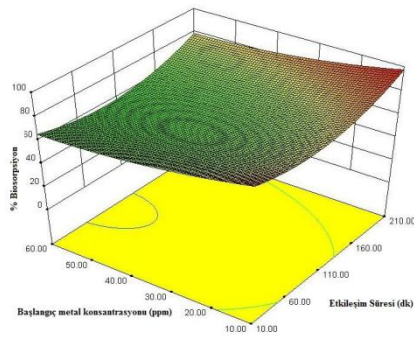
(b)



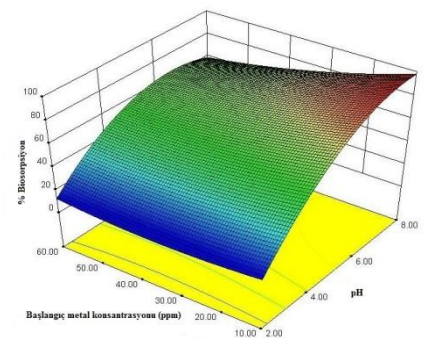
(c)



(d)



(e)



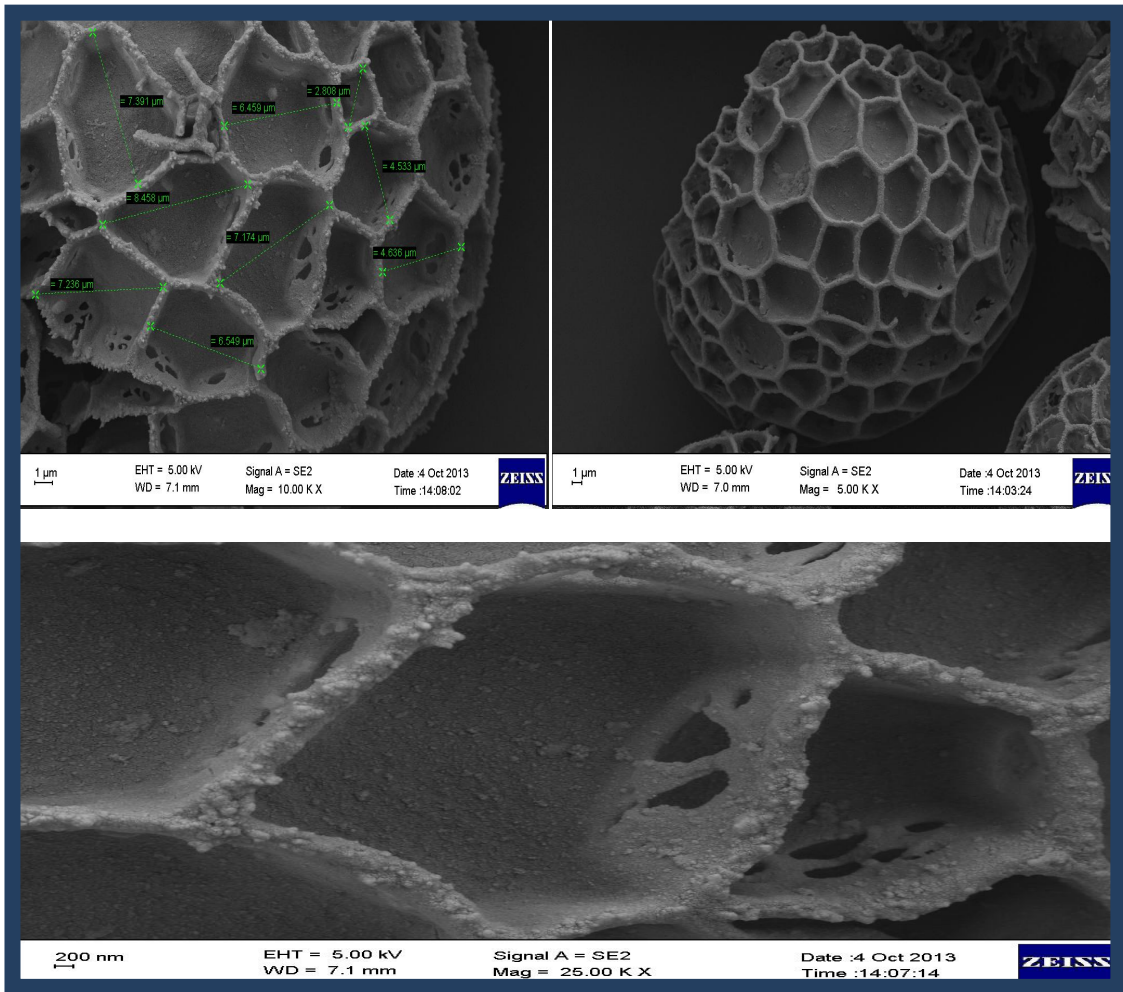
(f)

Şekil 5. 6. Pb^{2+} için bağımsız değişkenler arasında ikili etkileşimler. a) Biyosorbent miktarı-pH; b) Biyosorbent miktarı-Etkileşim süresi; c) Başlangıç metal konsantrasyonu-Biyosorbent miktarı; d) pH-Etkileşim süresi; e) Başlangıç metal konsantrasyonu-Etkileşim süresi; f) Başlangıç metal konsantrasyonu-pH

Şekil 5.6’de 3-boyutlu grafikler incelendiğinde, Pb^{2+} için artan biyosorbent miktarı ile biyosorpsiyon veriminin arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.6. a-b-c). Bununla birlikte pH değerinin belirli bir noktaya kadar verim üzerine etki ettiği ve belirli bir değerden sonra grafik üzerinde bükülmeler meydana geldiği görülmektedir (Şekil 5.6. a-d-f). Başlangıç metal konsantrasyonu ve etkileşim zamanının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisine bakıldığında, (Şekil 5.6. c-e-f) belirli değerlere kadar artış gözlemlendiği ve biyosorbent üzerindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasından sonra grafik de bükülmeler olduğu gözlemlenmektedir.

5.2.3. Manyetik sporopolleninin Taramalı Elektron Mikroskobu analizleri

Saf sporopollenin ve manyetik sporopolleninin yapılarının yüzey morfolojik incelemeleri taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.7’de belirtilmiştir.

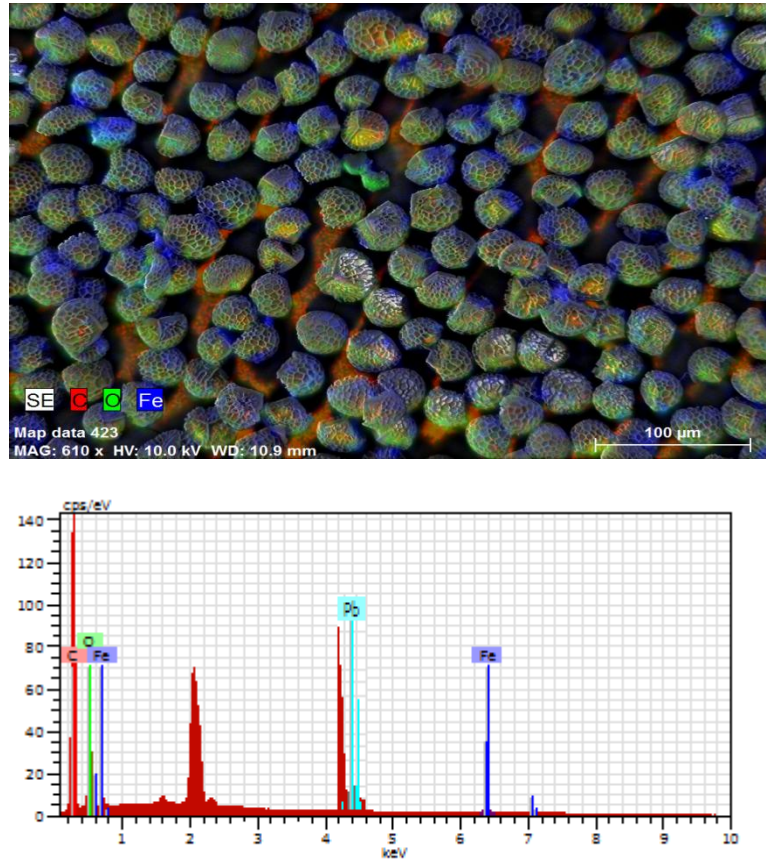


Şekil 5.7. Saf sporopollenin (Sp) ile manyetik sporopolleninin (MSp) SEM görüntüleri

Saf sporopollenin ile manyetik sporopolleninin taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizleri sonucunda, saf sporopollenin yığın bir yapı gösterdiği, buna karşılık manyetik sporopolleninin yüzey yapısı incelendiğinde sporopollenin yüzeyinde bir takım değişiklikler olduğu ve saf sporopollenine ait yüzey morfolojisinin değiştiği tespit edilmiştir.

5.2.4. Manyetik sporopolleninin enerji dağıtıcı X-Ray spektrofotometresi analizleri

Manyetik sporopollenin ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, Pb^{2+} 'nin biyosorbent tarafından tutulup tutulmadığını anlamak için, biyosorbent yapısı Enerji Dağıtıcı X-Ray Spektrofotometresi (EDX) ile incelenmiştir. Elde edilen EDX görüntüleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

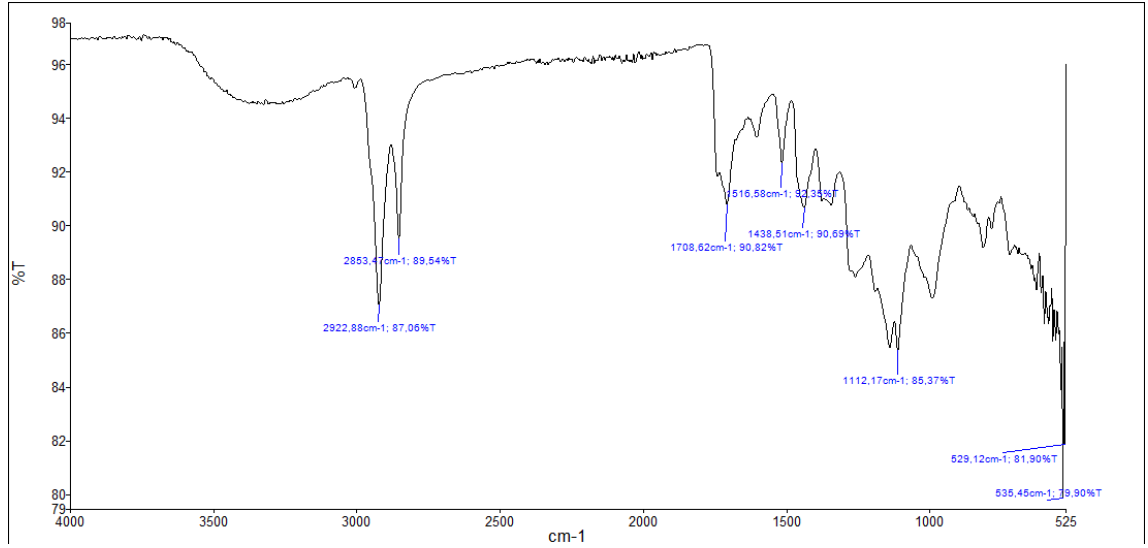


Şekil 5. 8 Manyetik Sporopolleninin EDX analizi sonucu

Şekil 5.8'de, Pb^{2+} 'nin biyosorbent tarafından tutulmasına ilişkin EDX ile yapılan element haritalamada Pb^{2+} adsorbent yüzeyine tutulduğu açık bir şekilde görülmektedir.

5.2.5. Manyetik sporopolleninin FT-IR analizleri

Manyetik sporopolleninin FT-IR analiz sonuçları Şekil 5.9’da belirtilmiştir.



Şekil 5. 9. Manyetik sporopolleninin FT-IR spektrumu

Saf sporopolleninin FT-IR spektrumu incelendiğinde hidroksil (–OH) gruplarından dolayı 3200 – 3400 cm⁻¹ arasında geniş bir bant gözlemlenmektedir. Yine, 2924 ve 2854 cm⁻¹’de C=O gerilme titreşimi ve 1140 cm⁻¹’de C-O bandı ester bağlantısından dolayı gözlemlenmektedir. Manyetik sporopolleninde de saf sporopollenine benzer karakteristik bantlar görülmesine rağmen, sporopollenin yapısına katılan ve manyetik özelliği kazandıran Fe²⁺ elementinin karakteristik pikleri Şekil 5.9’da gösterildiği gibi 500-550 cm⁻¹ bandında gözlemlenmiştir.

6. SONUÇLAR

Gelişen endüstri ile birlikte, çok büyük oranlarda ağır metal iyonları özellikle atık sular yoluyla çevreye salınmakta ve bunun sonucunda ekosistemde telafisi mümkün olmayan hasarlar meydana gelmektedir. Ekosistemdeki bu değişim insanlarla birlikte diğer canlı türlerinin yaşamsal faaliyetlerini bir takım hastalıklar şeklinde kendini göstererek ciddi oranda etkilemektedir. Ağır metallerin endüstriyel atık sulardan giderilmesi için, kimyasal çöktürme, kimyasal indirgeme, iyon değişimi, membran ile ayırma, biyosorpsiyon vs. teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikleri içinde en etkili ve ekonomik olanı, son yıllarda özellikle doğal döngü içerisinde kalmak ve maliyetleri minimum düzeyde tutmak için doğal biyopolimerlerin veya özellikle tarımsal atıkların biyosorbent haline getirilerek ağır metallerin biyosorpsiyonunda tekrar kullanılmasıdır.

Biyosorpsiyon süreci çoğunlukla biyosorbentin gözenek yapısına ve yüzey alanına bağlıdır. Bununla birlikte metal iyonları kimyasal adsorpsiyon sürecinde biyosorbentin aktif bölgelerine tutunabilmektedirler. Bu yüzden, biyosorbent yüzeyinin modifiye edilmesi metal iyonunun biyosorpsiyon sürecini çok güçlü bir şekilde etkilemektedir.

Bu çalışmada sporopollenin yapısı iki farklı metotla modifiye edilerek biyosorpsiyona kullanılır hale getirilmiştir. Birinci metot, sporopolleninin ultrasonik ortamda derişik nitrik asit ile etkinleştirilmesini, ikinci metot ise manyetik sporopollenin nanopartiküllerinin hazırlanmasını kapsamaktadır.

Sporopolleninin biyopolimerik yapısı, polenlerin işlenebilirliği ve modifikasyona elverişli olması sebebiyle avantaj sağlamaktadır. Ayrıca kolay temini ve maliyetinin düşük olması da alternatif bir adsorban olmasında tercih nedeni olmaktadır.

Ultrasonik etki ile özellikle biyolojik adsorbanların işlevselliği yönünde, bu çalışmada da olduğu gibi olumlu sonuçların elde edildiği gözlenmiş, artan yüzey alanı ile birlikte biyosorpsiyon miktarının daha da arttığı deneysel verilerle kaydedilmiştir. Bununla birlikte çok fazla kirletici kimyasal ajanlara ihtiyaç duymadan, sesin yoğunlu ve frekansı kontrol edilerek ortaya çıkardığı anlık akustik enerjiden faydalanarak meydana getireceği etkilerin biyosorpsiyon ya da farklı süreçlerde nasıl kullanılacağı konusunda fikir vermiştir.

Sporopollenin yapısı itibari ile şişme ve genleşme özelliğine bağlı olarak yüzey alanındaki artışın, ağır metallerin biyosorpsiyonu noktasında önemli avantajlar sağladığı görülmektedir. Ayrıca yapıya, demir atomlarının katılarak, kombine yapıya manyetik

özelliik kazandırılması, yine ağır metallerin biyosorpsiyonu sırasında ayrıca bir yetenek sağlamış, manyetizmanın etkisi ile olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Metal oksit nanopartikülleri ile etkinleştirilmiş biyosorbentler ile ağır metallerin sulu çözeltiden biyosorpsiyonunda daha iyi verim ve kinetik değeri elde edilebilmektedir. Ayrıca, bazı uygulamalarda saflaştırma sürecine ve ikincil atık oluşmasına gerek kalmadan işlem gerçekleştirilebilmektedir.

Modifiye edilmiş sporopollenin ile ağır metallerin biyosorpsiyonu süreci, Box-Behnken deneysel dizayn yöntemi ile yüzey yanıt yönteminin birleştirilmesi ile elde edilen deneysel sıralama ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel dizaynda biyosorpsiyon sürecini etkileyen dört kritik deneysel parametre bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bunlar; biyosorbent miktarı, pH, etkileşim süresi ve başlangıç metal konsantrasyonu olarak belirtilebilir.

İşlem görmüş sporopollenin ve manyetik sporopollenin ile yapılan biyosorpsiyon süreci sonrasında, deneysel şartlar optimize edilerek biyosorpsiyon için en uygun koşullar tespit edilmiştir. Buna göre işlem görmüş sporopollenin ile yapılan çalışmalar sonucunda, her iki metal iyonu içinde biyosorbent miktarı 0,5 g hesaplanmıştır. Bunun dışında Pb^{2+} için pH değeri 6,07; etkileşim süresi 49.70 dakika ve başlangıç metal konsantrasyonu 10,37 ppm olarak hesaplanmıştır. Aynı değerler Cu^{2+} için pH değeri 5,63; etkileşim süresi 49.87 dakika ve başlangıç metal konsantrasyonu 10,03 ppm olarak hesaplanmıştır.

Manyetik sporopollenin ile Pb^{2+} 'nin sulu çözeltiden giderilmesi çalışmaları sonucunda yapılan optimizasyon işlemi sonucunda, biyosorbent miktarı 0,5 g pH değeri 6,0 ile 8.0 arasında; etkileşim süresi 120 dakika ve başlangıç metal konsantrasyonu 20 ppm olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- Adamson, R., Gregson, S., Shaw, G., 1983. New Application of Sporopollenin as a Solid Phase Support for Peptide Synthesis and the Use of Sonic Agitation Int. J. Peptide and Protein Research, 22, 560.
- Adewuyi, Y.G., 2001. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Application Industry & Engineering Chemistry Research, 40, 4681-4715.
- Ahlers, F., Bubert, H., Stevernagel, S., Wiermann, K., 2000. The Nature of Oxygen in Sporopollenin from the Polen of *Typha Angustifolia*, Zeitschrift für Naturforschung, 55C, 129.
- Atkins, P.W., 1998. Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo.
- Anjaneyulu, Y., Sambasiva Rao, R.V., 2001. Application of APDC Coupled Polyurethane Foam Sorbent for the Removal and Recovery of Toxic Heavy Metals, Hg, Cd and Pb from Industrial Effluents, Canadian J. of Chem. Eng., 79, 71.
- Ayar, A., 1991. Co(II) yüklü sporopollenin kullanarak aminoasitlerin Ligand Değişirme Kromatografisi ile ayrılması ve bazı parametrelerin tayini, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bailey, E.S., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, Wat. Res. 33(11) 2469.
- Bağ, H., Lale, M. and Türker, A.R., 1999. Determination of Cu, Zn and Cd in water by FAAS after preconcentration by baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized on sepiolite, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 363:224-230.
- Bağ, H., 1998. Bazı elementlerin mikroorganizma immobilize edilmiş sepiolitte zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1986. Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.
- Bohne, G., Richter, E., Woehlecke, E.R., 2003. Exchange of Submicrometer Particles, Polymers and Low-Molecular-Weight Solutes with Tripartite Sporopollenin Microcapsules Prepared from Pine Polen, Annals of Botany, 92, 289.
- Brooks, J., Shaw, G., 1968. Identity of sporopollenin with older kerogen and new evidence for the possible biological source of chemicals in sedimentary rocks, Nature, 220, 678-679.
- Breitbach M., Bathen D., 2001. Influence of ultrasound on adsorption processes, Ultrason. Sonochem., 8, 277-283.

- Bubble dynamics: Am. J. Phys. 68, 211. Review on high energy sonication: High Energy Chemistry, 38, 135.
- Chubar vd, 2004. "Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment", Physicochem. Eng. Aspects, 238, 51-58.
- Civelekoğlu, G., Yiğit, N.Ö., Kitis M., Nickel K., Neis U., 2007. Su ve Atıksu Arıtımında Ultrason Teknolojisi Uygulamaları.
- Commenges-Bernole* N., Marguerie J., 2009. Adsorption of heavy metals on sonicated activated sludge, Ultrasonics Sonochemistry, 16, 83-87.
- Çengeloğlu, Y., Mecimek, B., Kara, H., Ersöz, M., 1998. Sorption of Target Anions by Ligand Exchange, J.Appl. Polym. Sci., 69, 771.
- Du F., Li J., Li X., Zhang Z., 2011. Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid, Ultrason. Sonochem., 18, 389-393.
- Entezari M., Kruus P., 1996. Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects, Ultrason. Sonochem. 3, 19-24.
- Ersöz M., Pehlivan E., Duncan H.J., Yıldız S., Pehlivan M., 1995. Ion-Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on New Chelating Resins of Sporopollenin, Reactive Polym., 24, 195.
- Francony A., Pétrier C., 1996. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500kHz, Ultrasonics Sonochemistry.
- Francis, A.J., 1997. Biotechnology of radioactive wastes: a general overview, Biotechnology for Waste Management and Site Restoration, Ronneau and Bitchaeva (Eds), NATO ASI Series Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2, 19-27.
- Göde, F., 2002. Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Gök.C., 2010. Uranyum ve toryumun adsorpsiyonu için aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniv., İzmir.
- Gök C., Aytaş Ş., 2009. Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, Journal of Hazardous Materials, 168, 369-375.
- Jain C.K., Sharma, K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon : Adsorption Models and Kinetics, Water Air and Soil Pollution, 137, 1.
- Jinchuan D., Xin F., Xinhong Q., 2009. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound-assisted nitric acid, Chemical Engineering Journal, 152, 177-182.

- Julien L.*, Magali C., Christophe D., 2009. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 652-660.
- Kamboh M.A., Yılmaz M., 2010. Synthesis of *N*-methylglucamine functionalized calix[4]arene based magnetic sporopollenin for the removal of boron from aqueous environment, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 178, Issues 1-3, Pages 312-319.
- Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990. Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals, *Talanta*, 37, 491.
- Kenneth S., 1986. Suslick in *Modern Synthetic Methods*, The Chemical Effects of Ultrasound, 4, 1-60.
- Kenneth S., 1988. Suslick VCH Publishers, Chemical Physical and Biological Effects of Ultrasound Inc.
- Kilislioğlu A., Bilgin B., 2003. Appl. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, *Appl. Radiat. Isotopes*, 50, 155.
- Lorimer J.P., Mason T.J. and Kershaw D., 1991. *Colloid and Polymer Science*, "Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry", 269, 392-397.
- Mackenzie, C.T., Shaw G., 1980. Sporopollenin, *Int. J. Peptide and Protein Research*, 15, 298.
- Martin J.T, Juniper B.E., 1970. *The Cuticles of Plants*, R. and R. Clark Ltd., Edinburgh, Great Britain.
- Mason T.J. (Ed.), 1990. *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*, Royal Society of Chemistry.
- Mason T.J., Lorimer J. P., 1988. *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood.
- Mason T.J., Paniwnyk L., Lomier J.P., 1996. The uses of ultrasound in food technology, *Ultrason. Sonochem.*, 3, 253-260.
- Mavros, P., Zouboulis, A.I. Lazaridis, N.K., 1993. Removal of Metal Ion from wastewater the Case of Nickel, *Environmental Technology*, 14, 83-91.
- Mohammad H. Entezari *, Tahereh Rohani Bastami, 2008. Influence of ultrasound on cadmium ion removal by sorption process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 428-432.
- Mortimer, R.G., 2004. *Fizikokimya cilt II*, Palme Yayıncılık, Ankara.

- Pearson, R.G., 1963. Am. Chem. Soc., 85, 3533.
- Perez-Maquede, L.A., Montes, O.M., Gonzalez-Macias, E.M., Franco, F., Poyato, J., Perez-Rodriguez, J.L., 2004. "Thermal Transformations of Sonicated Pyrophyllite", Applied Clay Science, 24(3-4): 201-207.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., Duncan, H., 1994. Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from Lycopodium Clavatum, Sep. Sci. and Technol., 29 (13), 1757.
- Pehlivan, E. and Yıldız, S., 1988. Modified Sporopollenin as a Novel Anion, Cation and Ligand Exchange Medium, Anal. Lett., 21 (2), 297.
- Pehlivan, E., 1991. *Lycopodium Clavatum*'dan Elde Edilen Ligand Değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin incelenmesi' Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Perez-Maqueda, L.A., Franco, F., Perez-Rodriguez, J.L., 2005. "Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays", Journal of the European Ceramic Society, 25: 1463-1470.
- Piffanelli, P., Ross, J.H.E., Murphy, D.J., 1998. Biogenesis and Function of Lipidic Structures of Pollen Grains, Sex Plant Report, 11, 65.
- Sağ, Y., and Kutsal, T., 1998. The simultaneous biosorption of Cr(VI), Fe(III) and Cu(II) on *Rhizopus arrhizus*, Process Biochemistry, 33 (5):571-579. Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Ankara, Gazi Büro Kitapevi, 1151s.
- Sahut, H., and Roux, J.C., 1997b. Biosorption of radioelements, Ronneau and Bitchaeva (Eds), Biotechnology for Waste Management and Site Restoration, NATO ASI Series: 48-50. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, ISBN 0 7923 4769 2.
- Sarıkaya, Y., 1997, Fizikokimya, Ankara, Gazi Büro Kitapevi, 1151s.
- Smith, J.M., 1970. "Chemical Engineering Kinetics", 2nd ed., Kogakusha, Japan.
- Sternberg ve Dorn, 2002. "Cadmium removal using Cladophora in batch, semi batch and flow reactors" Biosource Technology.
- Singh, T.S., Pant, K.K., 2004. Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, Sepn. and Purif. Technol., 36(2), 139.
- Suslick, K.S., 1988. "Ultrasound", VCH Publishers, 1, 129-130, 144.
- Suslick, K. S., 1990. Sonochemistry, Science, 247, 1439.
- Spiro, G.T., Stigliani, W.M., 1996. Chemistry of the Environment, Prentice Hall, New Jersey.

- Şanal İ.S., Bayraktar E., Mehmetoğlu Ü., Çalılımlı A., 2005. Determination of optimum conditions for SC-(CO₂ + ethanol) extraction of β -carotene from apricot pomace using response surface methodology, *The Journal of Supercritical Fluids*.
- Şayan E., 2006. *Chem.Eng.J.* 115, 213-218.
- Tare, V. Chaudhari, S. and Jawed M., 1992 Comparative Evaluation of Soluble Xanthate Process for Heavy Metal Removal from Waste Waters, *Water Sci. Technol.* 26, 237.
- Temoçin, Z., 2000, Bazı ağır metallerin mikroorganizma immobilize edilmiş ponza taşında adsorpsiyon şartlarının araştırılması, Yüksek Tisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Torres, E., Mata, Y.N., Blázquez, M.L., Munôz, J.A., Gonz lez, F., and Ballester, A., 2005, Gold and silver uptake and Nanoprecipitation on calcium alginate beads, *Langmuir*, 21:7951-7958.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and thorium, *Biotechnology and Bioengineering*, 23:583-604.
- Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications. Edited by Jos -Luis Capelo-Mart nez Copyright _ 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Uslu, O., Türkman A., 1987. Su kirliliği ve kontrolü,336, T.C. Başbakanlık  evre Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Dizisi1, Ankara.
-  nl  N., Ersöz M*, 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 272-280.
-  nl  N., 2004. Bazı toksit metallerin fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerin incelenmesi, Doktora Tezi, Sek uk  nv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Wilmesmeier, S., Steuernagel, S., Wiermann, R., 1993. Comparative FTIR and ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopic Investigations on Sporopollenin for Different Systematic Origins, *Zeitschrift f r Naturforschung*, 48, 697.
- Wiermann, R., Gubatz, S., 1992. Polen Wall and Sporopollenin, *International Review of Cytology*, 140, 35.
- Vajnhandl, S., Marechal, A. M., 2005. Ultrasound in textile dyeing and the colouration/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments*, 65: 89-101.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Veeken, A.H.M., Hamelers, H.V.M., 1999. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids, *Water Sci. Technol.*, 40, 129-136.

Vural, U.S., Ersöz, M., Pehlivan, M., 1995. Ligand Sorption Kinetics of Aromatic Amines on New Ligand-Exchanger Sporopollenin in Cobalt Form, J.Appl. Poly. Sci., 58, 2423.

Volesky, B., 1990. Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Florida.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat ŞENER

Doğum Yılı : 15.03.1977

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Selçuk Üniversitesi; 1996-2000

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi; 2012-2014

Haberleşme Bilgileri

Adres : Paşacık Mah. Atatürk Blv. Anıt Apt. Kat: 2 No: 5 AKSARAY

Telefon : 0505 292 17 25

E-posta : murat_kan77@hotmail.com