

EKİM, 2017

Yüksek Lisans – Biyoloji Bölümü

BAYRAM BOZKUŞ

**GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAL KABAĞI (*Cucurbita moschata*) KABUĞU İLE Cu^{+2} ARITIMININ
ADSORPSİYON KİNETİĞİ**

**BİYOLOJİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

BAYRAM BOZKUŞ

EKİM 2017

**Bal Kabağı (*Cucurbita moschata*) Kabuğu İle Cu⁺² Arıtımının
Adsorpsiyon Kinetiği**

**Gaziantep Üniversitesi
Biyoloji Bölümü
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ**

**Bayram BOZKUŞ
Ekim 2017**



© 2017 [Bayram BOZKUŞ]

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

Tezin Adı: Bal Kabağı (*Cucurbita moschata*) Kabuğu İle Cu^{+2} Arıtımının Adsorpsiyon Kinetiği

Öğrencinin, Adı Soyadı: Bayram BOZKUŞ

Tez Savunma Tarihi: 30.10.2017

Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Ahmet Necmeddin YAZICI

FBE Müdürü

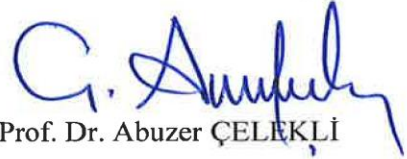
Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof. Dr. Filiz ÖZBAŞ GERÇEKER

Biyoloji ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Doç. Dr. Muhittin DOĞAN

Doç. Dr. Zafer ÇETİN

İmzası



İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Bayram BOZKUŞ

ABSTRACT

Adsorption Kinetics of Copper Arrangement with Honeysuckle Shell (*Cucurbita moschata*)

BOZKUS, Bayram

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Prof. Dr. Abuzer CELEKLI

October 2017

67 pages

Adsorption of copper by KOH pretreated *Cucurbita moschata* was investigated to determine copper removal capacity. Adsorption of copper ions on KOH pretreated *C. moschata* was studied as a function of initial pH regimes, temperature, initial metal concentration and contact time. Characterization of the adsorbent was confirmed by FTIR-ATR and SEM spectrum. Adsorption process was supported at 0.5 g/L adsorbent dose and at pH 6. Adsorption value was found to increase with increase temperature, thereby indicating the process was endothermic. The adsorption capacity of metal ions was significantly increased with increasing initial metal concentration. The experiments showed that metal ions adsorbed in first 10 minutes and adsorption equilibrium was attained in 30 minutes. Pseudo-second order and Logistic kinetic models were applied to the experimental data. Logistic was the best model to describe experimental kinetic data. Langmuir and Freundlich isotherms were used in the present study. According to values of correlation coefficient (R^2) and sum of squares errors (SSE), the Langmuir model was more appropriate to describe the adsorption of copper ions on pretreated *C. moschata*. The maximum adsorption capacity of Cu^{+2} was determined as 473,36 mg g⁻¹. Results indicated that KOH pretreated *C. moschata* had a great potential for removing of copper as an eco-friendly process.

Keywords: Adsorption, *Cucurbita moschata*, Copper, KOH pretreated, Modeling.

ÖZET

Bal Kabağı (*Cucurbita moschata*) Kabuğu ile Cu^{+2} Giderim Adsorpsiyonu

BOZKUŞ, Bayram

Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Ekim 2017

67 sayfa

KOH ön işlenmiş *Cucurbita moschata* ile bakır metalinin arıtımında adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi araştırılmıştır. KOH ön işlenmiş *C. moschata* ile bakır gideriminde başlangıç pH değerinin, sıcaklığın, başlangıç metal konsantrasyonunun ve etkileşim zamanının etkileri çalışılmıştır. FTIR-ATR ve SEM ile adsorbent karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemi 0,5 g/L adsorbent miktarında ve pH 6'da desteklenmiştir. Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon düzeyinde artış gözlenmiştir ve süreç ekzotermiktir. Başlangıç metal miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon işlemi etkileşim zamanının ilk 10 dakikasında büyük ölçüde tamamlanmıştır ve 30 dakikada sabitlenmiştir. Pseudo ikinci derece ve Logistik kinetik modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Logistik modelin, elde edilen adsorpsiyon verilerini mükemmel bir şekilde tanımladığı görülmüştür. Denge modellemesi için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Korelasyon katsayıları (R^2) ve toplam hataların karesi (SSE) değerleri doğrultusunda, Langmuir denge modelinin *C. moschata* ile bakır adsorpsiyonunu açıklamak için uygun olduğu görülmüştür. *C. moschata* ile 473,37 mg g⁻¹ maksimum bakır arıtım kapasitesi elde edilmiştir. Sonuçlar, çevre ile dost bir işlem olan bakır arıtımında KOH ön işlenmiş *C. moschata*'nın yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, *Cucurbita moschata*, Bakır, KOH ön işlemi, Modelleme.



BİRİCİK EŞİM NAZLI

ÇOCUKLARIM EMİNE VE HASAN

TÜM AİLEME

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda destek olan ve tezimde büyük emeği olan Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Analiz çalışmalarında yardım ve desteklerinden dolayı çok kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin BOZKURT'a çok teşekkür ederim.

Çalışma süresince beni hep destekleyen ve güvenen çok sevdiğim anneme, babama, eşime, çocuklarıma ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Fen Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na ve Biyoloji Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Gıda mühendisliği bölümü öğrencilerinden Sayın Ayşe Selcan SEMERCİÖZ'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ABSTRACT	v
ÖZET	vi
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	x
TABLO LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1. Su Kirliliği.....	2
1.2. Ağır Metal Kirliliği	3
1.3. Ağır Metal ve Özellikleri.....	5
1.4. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	8
1.5. Atık Suların Genel Özellikleri.....	14
1.6. Bakır Arıtım Yöntemleri	15
BÖLÜM 2	21
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
2.1. Bakır Arıtımında Tarımsal Artıkların Kullanımı	21
2.2. Bakır Arıtımında Alglerin Kullanımı	24
2.3. Bakır Arıtımında Mantarların Kullanımı.....	27
2.4. Bakır Arıtımında Bakterilerin Kullanımı	29
BÖLÜM 3	30
MATERYAL VE METODLAR	33

3.1. Adsorbentin Hazırlanması	30
3.2. Metal Çözeltilisinin Hazırlanması	31
3.3. Adsorbentin KOH ile Modifikasyonu	31
3.4. Adsorbentin Karakterizasyonu	31
3.4.1 FTIR-ATR Analizi.....	31
3.4.2 SEM Analizi	32
3.4.3 Adsorbentin pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi.....	32
3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	32
3.6. Kinetik Modelleme	33
3.7. Denge Modellemesi.....	34
3.8. Modellerin Hata Analizi	35
3.9. İstatistiksel Yöntemler.....	35
BÖLÜM 4	36
BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. KOH aktivasyonun etkisi	36
4.2. Adsorbentin Karakterize Edilmesi	37
4.2.1. FTIR Analizi... ..	37
4.2.2. SEM analizi	40
4.2.3. Adsorbentin pH sıfır yük noktası.....	41
4.3. Başlangıç pH Değerinin Etkisi	42
4.4. Adsorbent Miktarının Etkisi	43
4.5. Sıcaklığın Etkisi	44
4.6. Başlangıç Cu^{+2} Konsantrasyon ve Etkileşim Zamanının Etkisi	45
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği	47
4.8. Adsorpsiyon Denge Modellemesi	50
BÖLÜM 5	53
SONUÇLAR	53

BÖLÜM 6	54
ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	55



TABLÖLAR LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1.1. İnsan tarafından besin, su ve hava ile alınan metaller.....	11
Tablo 1.2. Atık sulardan Cu^{+2} arıtıma yöntemlerinin karşılaştırması.....	18
Tablo 2.1. Cu^{+2} arıtımında kullanılan tarımsal atıklar.....	23
Tablo 2.2. Alg türleri ile Cu^{+2} arıtımı.....	26
Tablo 2.3. Farklı mantar türleri ile Cu^{+2} arıtımı	28
Tablo 2.4. Farklı bakteri türleri ile Cu^{+2} arıtımı	29
Tablo 3.1. Kinetik modellerin eşitlikleri	34
Tablo 3.2. Denge modellerinin Eşitlikleri	34
Tablo 4.1 FTIR-ATR analizi	40
Tablo 4.2. Kinetik model sonuçları	48
Tablo 4.3. Tarımsal ürünlerin modifiye iyi sonuçlanmış etkileri.....	51
Tablo 4.4. KOH ile modifiye edilen Cu^{+2} pH iyonları üzerindeki emilim ve parametre değeri	51

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. Doğada iz elementlerin taşınma yolları	4
Şekil 3.1. Bal kabağı	30
Şekil 4.1. Bal kabağı kabuğunun Cu^{+2} 'lu giderimi.....	37
Şekil 4.2. Bal kabağı kabuğunun FTIR-ATR sonuçları.....	39
Şekil 4.3. Bal kabağı kabuğunun biyokütleleri.....	41
Şekil 4.4. Adsorbentin pH sıfır yük noktası (pHsyn)	42
Şekil 4.5. Başlangıç pH düzeyinin Cu^{+2} arıtımı üzerine etkisi	43
Şekil 4.6. Adsorbent dozun Cu^{+2} üzerindeki etkisi(50 mg/L)	44
Şekil 4.7. Sıcaklığın Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerindeki etkisi	45
Şekil 4.8. Başlangıç Cu^{+2} miktarının 298'deki tutma etkisi	46
Şekil 4.9. <i>C. moschata</i> ile Cu^{+2} adsorpsiyonun kinetik modellemesi	49

SEMBOLLER/KISALTMALAR LİSTESİ

ANOVA	Varyans analizi
<i>B</i>	Langmuir sabiti
<i>C_{eq}</i>	Dengede çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/l)
<i>C_t</i>	<i>t</i> zamanında çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/l)
<i>C₀</i>	Başlangıç metal konsantrasyonu (mg/L)
<i>C_a</i>	Adsorban tarafından tutulan metal konsantrasyonu (mg/L)
<i>C_e</i>	Çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/L)
FTIR-ATR	Fourier transform infrared equipped with an attenuated total reflection spectrometer
<i>k₂</i>	Pseudo ikinci derece kinetik model sabiti (g mg/dak)
<i>K_F</i>	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g) (mg/l) ^{-1/n}]
<i>N</i>	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
<i>pH_{syn}</i>	pH sıfır yük noktası
<i>R²</i>	Korelasyon katsayısı
<i>R_L</i>	Langmuir modeli, adsorpsiyon işlemi uygunluk sabiti
<i>SSE</i>	Hataların kareleri toplamı
<i>q_{max}</i>	Adsorbent kütlesi tarafından tutulan maksimum metal miktarı (mg/g)
<i>q₀</i>	Maksimum metal adsorpsiyonu (Langmuir model) (mg/g)
<i>q_t</i>	<i>t</i> zamanında adsorplanan metal miktarı
<i>q_{exp}</i>	Birim alg başına tutulan metal miktarı (mg/g)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
ΔH^0	Standart entalpi (kJ/mol)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile oluşan atıklar su, hava ve toprak gibi ekosistemlerin kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıkların (metaller, boyalar, tuzlar ve çeşitli kimyasallar kozmetik gibi) alıcı sulara deşarjı sonucunda ekosistemlerin ekolojik dengesi bozulmaktadır. Endüstriyel sıvı atıkların sebep olduğu renk değişimi su kirliliğinin ilk göstergesidir. Doğal su kütleleri içerisinde renk değişimi nedeniyle estetik bozulma meydana gelmektedir. Suyun renginin değişmesi sonucu suyun ışık geçirgenliği azalmaktadır. Hızla gelişen endüstri, sanayi, nüfus artışı, çevrenin bilinçsizce kirlenmesi ve plansız kentleşme gibi etkenler su kirliliğine neden olmaktadır. Su kirliliği problemi çok eskiden beri en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Fabrikaların kurulması ile bu sayıların artması ve atıklarını gelişmiş bir şekilde sulara bırakmaları ile problem daha da artmıştır. Kimyasal üretim, kozmetik, tekstil ve otomotiv gibi bazı endüstriyel üretimler sonucunda ortaya çıkan atık sularındaki ağır metal iyonlarının belli bir seviye üzerine çıkması sonucu oluşan çevresel kirlilik meydana gelmektedir.

Bu kirlilik gerek içinde yaşayan sucul biyotayı gerekse bu sular ile sulanan endüstriyel bitkileri etkilemektedir. Ayrıca, bu kirlenici moleküller besin ağı yoluyla insana ulaşmakta ve insan sağlığına zarar vermektedir. Ayrıca, endüstriyel atık sularla kirlenen tarım alanlarında yetişen bitkilerin ürün miktarı da önemli oranda azalmaktadır. Gelişmiş ülkelerde özellikle kadınlarda ve çocuklarda görülen tüm hastalıkların % 70-80'i su kirliliği ile ilgilidir. Su kirliliği artık önüne geçilmesinin bir gereksinimden çok gereklilik olduğu bir problem haline gelmiş olup, suların bu kirlenicilerden arındırılması gerekmektedir. Aksi halde, içilebilecek sudan daha çok kullanılacak temiz su bulunması imkânsız bir durum haline gelecektir.

1.1. Su Kirliliği

Yeryüzünün yaklaşık % 70'ini sular oluşturmaktadır. Dünyada çok fazla miktarda su olmasına rağmen bu suyun ancak % 2-3'lük kısmı tatlı sular oluşturmaktadır (Inglezakis ve Pouloupoulos, 2006). Tatlı suların büyük bir bölümü (% 77) kutuplarda buz halindedir. Kalan kısmı ise yeraltı ve yer üstü sularını oluşturmaktadır. Yer üstü suların çoğunlukla göller ve akarsular oluşturmaktadır.

Yeryüzünde çok az miktarda bulunan tatlı sular canlılar için çok önemlidir. Bu kadar önemli olan bu doğal kaynaklar; sanayinin gelişmekte olduğu yerleşim alanlarında, endüstriyel atıklar başta olmak üzere çeşitli kaynaklardan dolayı çevre kirlenmektedir. Güneş ışığının suya geçişinin engellenmesi, fotosentez miktarı ve sulu ortamdaki çözünmüş oksijen miktarının azalmasına neden olmaktadır (Karim vd., 2009).

Atık sular, besin ağı yoluyla birikerek insanlara ulaşmakta ve birçok sağlık problemlerinin oluşmasına neden olmaktadır. İnsanlar endüstri atıklar ve evsel atıklardan dolayı çevreyi kötü yönden etkilemektedir. İz metal kirlenmesi, su ve çevre sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Kabata-Pendias ve Pendias, 1992). Düşük konsantrasyonlarda bile toksik olan bu metaller sinir sistemi ve iç organlara zarar verebilmektedir (Lohani vd., 2008). Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn gibi temel mikro elementler de zararlı etkileri daha yüksek konsantrasyonlarda canlı dokular arasında saptanmıştır.

Su organizmaların varlığında hayati bir rol oynayan önemli bir doğal kaynaktır (Bruins vd., 2000). Tatlı sular yaşam ve enerji kaynağı olarak son derece önemli bir yere sahiptir. Ülkelerin akarsu, nehir, göl ve baraj gibi tatlı su ekosistemler ve civarı yaşam ihtiva eden ortamlardır. İçilebilir su temin etmek için, dünyanın her yerinde mücadele edilmektedir. İnsanlar sanayi gelişmesine paralel olarak aşırı su tüketmekte bunun sonucunda su kirliliği probleminin ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Sanayi ve endüstriyel üretim sonucunda metal, boya ve tuz gibi bileşikler gelişmiş güzel bir şekilde doğal sulara bırakılmaktadır. Bu atık sular sadece birleştiği suları kirliletmekle kalmayıp ekosisteme de katılıp, ekolojik döngünün bozulmasına da neden olmaktadır.

1.2. Ağır metal kirliliği

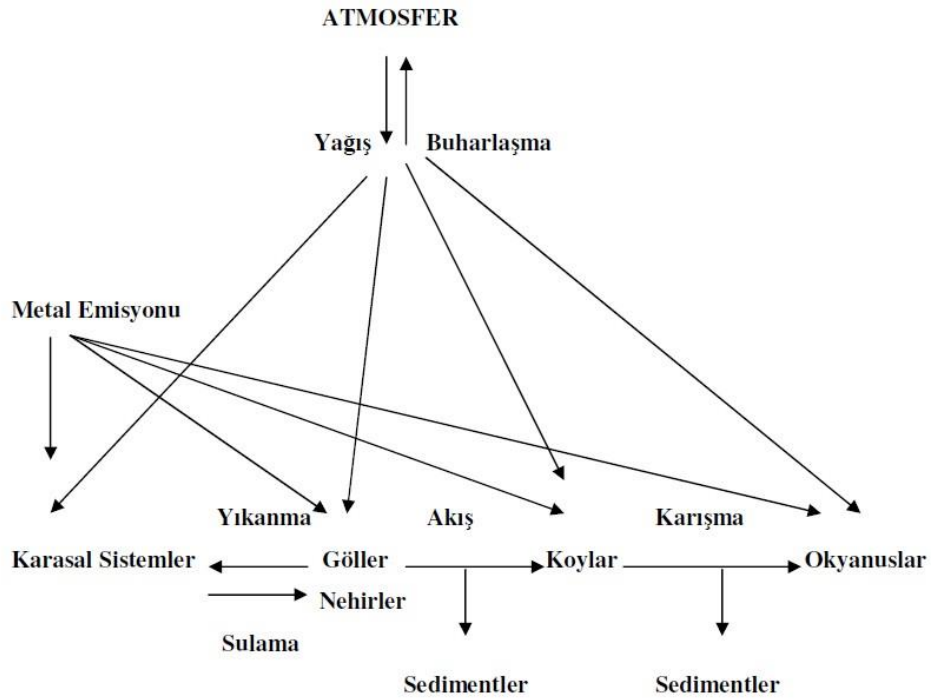
Ağır metaller, erozyon ile taşınan büyük ve küçük kaya parçalarıyla, rüzgârların taşıdığı tozlarla, volkanik patlamalarla, ormanların yok olmasıyla ve vejetasyon ile sulara taşınmaktadır. Kimyasal atıklar atmosfer ile birlikte de önemli ölçüde sucul ortamlara karışmaktadır. Çünkü atmosferin kirlenmesi sonucu zamanla rüzgar ve yağışlarla suya geçmekte ve sucul ortam üzerinde etkili olmaktadır (Tümen vd., 1992). Ağır metaller, otomotiv, elektrik, kâğıt, plastik, boya, kozmetik, metal kaplama ve cam sanayi gibi çeşitli endüstri alanlarında ve tarımsal yapay gübrelerin bileşiminde kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucunda ortaya çıkan atık sular alıcı sulara verilmekte ve doğal suların kirlenmesine neden olmaktadır (Celiloğlu-Begenirbaş, 2002).

Su kirliliğine neden olan başlıca etmenler organik ve inorganik maddeler, tuzlar, mikroorganizmalar, deterjanlar, pestisitler, ağır metaller, askıda katı maddeler, radyoaktivite, yağlar, petrol ürünleri ve atık ısıdır (Ellis vd., 1989). Suların bu kadar kirlenmesinin sebebi, ağır metallerin madencilik endüstrisinde kullanılmasıdır. Maden yataklarında metallerin çıkarılması sırasında meydana gelen atıklar, çoğu kez işlendikleri sırada aktifleşip kirlilik kaynağı haline gelmektedir (Tümen vd., 1992). Metal kaynaklı bu atıklar daha sonra atmosferin etkileriyle çözünerek yeryüzü ve yeraltı sularına geçmektedir (Salomans vd., 1987). Metaller sularda serbest iyonlar halinde, organik ve inorganik bileşikler halinde ve partikül maddelere adsorbe olmuş bir halde bulunmaktadır (Egemen, 1999). Adsorbent içerisinde çöken ağır metal iyonları ve bileşiklerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal tepkimelerden dolayı değişik yükseltgenme basamaklarına sahip iyonik değişimlere uğruyarak toksik etki yapmaktadır. Metal iyonlarının çoğu 1 ppm sınırında bile öldürücü etkiye sahiptir (Engel vd., 1981).

Su kirliliğine neden olan etmenlerin kaynakları, etkileri ve kimyasal yapıları çok değişken olduğu belirtilmiştir (Bruzzone vd., 2000). Özellikle içme suyu, genel kullanıma ve tarımsal sulama gibi farklı amaçlarla kullanılan yüzeysel sular; atmosferden kaynaklanan alımların yanı sıra, endüstriyel atıklar, tarımsal atıklar, sanayi atıkları ve çevresel atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığından, görsel ve bilimsel olarak zarar görmektedir (Burak vd., 1997).

Yeryüzündeki doğal su kaynaklarında sulama ve elektrik elde etmek için baraj ve göllerde toplanması, sanayi ve evsel atıkların arıtma işleminde geçmemesi, tarımsal

mücadelede kullanılan ağır metal içeren ilaçların (fungusitler vb.) çeşitli yollarla sulara karışması (Karadede, 1997). Ağır metaller, erozyonla, volkanik aktivitelerle, asit yağmurları ile göllere, nehirlere ve denizlere doğru taşınır. Asit yağmurları sonucunda ağır metaller sucul ekosistemlere dahil olmaktadır. Asit yağmurları, suların pH değerini düşürmekle birlikte, toprağa bağlı olan alüminyum, kadmiyum ve civa gibi zehirli metallerin topraktan süzülerek sucul ortama girmesine neden olmaktadır. Yüksek konsantrasyonda asidik göllerde toplanan civa, kadmiyum gibi ağır metaller sucul canlıların sayısı ve çeşitliliğinin azalmasında rol oynamaktadır (Özdemir, 2005). İz elementlerin taşınım yolları Şekil 1.1.'de verilmiştir. Deniz ve göletlerdeki metal birikimi, genelde nehirler aracılığıyla olur. Özellikle nehrin göl veya denizle birleştiği geniş kısımlarda ağır metallerin sedimentasyonu daha yoğundur (Karadede, 1997).



Şekil 1.1. Doğada iz elementlerin taşınım yolları (Karadede, 1997)

Doğal yapısı bozulan bir akarsuyun veya bir gölün kendini yenileme süreci insan yaşamını çevre şartlarını etkileyecek kadar uzundur. Bu yüzden akarsuların ve göllerin tabi yapılarını etkileyici ve kirletici etkenlere karşı sürekli izlenmesi ve kirlilik derecelerinin belirlenmesi gerekmektedir (Dikmen ve Yörükoğulları, 2001). Konya

ovası ana tahliye şebeke suyunun kalitesini araştırılmış ve kış aylarında kanal suyu kalitesinin yaz aylarındakinden daha iyi olduğunu, yüksek tuzluluk ile bor toksisitesinden dolayı toprakların sulanmasında sakınca doğuracağını açıklamışlardır (Karadede, 1997). Konya ana tahliye kanalı ağır metal konsantrasyonlarının tespit edilmesi, kanal üzerinde tespit edilen noktalardan numuneler alınmış ve ağır metal etkileri belirlenmiştir (Yıldız, 2004). Ergene Havzası'nda yapılan araştırmada ağır metallerden Zn, Pb, Cu ve Cd'nun Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce belirlenen sınır değerlerin altında kaldığını, ancak Mn'nın yıl boyunca sınır değerlerin üstüne çıktığını bildirilmiştir (Gidirişlioğlu vd., 1996).

1.3. Ağır metal ve özellikleri

Ağır metaller, atom ağırlığı 50'den fazla olan ve eksenindeki elektron dağılımı benzerlik gösteren metalik elementler veya özgül ağırlığı 5 g/cm^3 'ten fazla olan elementlerdir. Ağır metaller iz element olarak da isimlendirilir (Bat vd., 1998; 1999). Bu gruba alüminyum, arsenik, kurşun, kadmiyum, selenyum, mangan, krom, bakır ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dâhildir. Bu elementler doğaları gereği, genellikle sülfür kararlı, oksit, silikat ve karbonat bileşikleri veya silikatlar içinde bulunmaktadır (Camelo vd., 1997).

Alüminyum (Al)

Alüminyum dünyanın yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden birisidir ve yer kabuğunun yaklaşık % 10'unu oluşturmaktadır. Doğal toprak erozyonu, madencilik, volkanik püskürme, tarımsal çalışmalar ve kömür karbondioksit çıkarması havada bulunan alüminyumun başlıca kaynaklarıdır. Alüminyum, otomotiv, cep telefonu ve uçak endüstrisinde, yemek kaplarının yapımında, gıda kaplamada, gıda katkı maddesi olarak, antasit ve terleme önleyici olarak kullanılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Ayrıca alüminyum tuzları, organik maddeler, renk, bulanıklık ve mikroorganizma seviyesinin düşürülmesinde koagülant olarak su arıtmada kullanılmaktadır (WHO, 1998).

Arsenik (As)

Arsenik birçok yeraltı kaynaklarında ve toprakta bulunur. Arseniğin su aracılığıyla ekolojik sistemde dağılımı, canlı yapılarda birikimine neden olmaktadır. Yer kabuğunun içerdiği ortalama arsenik miktarı 1,6-3,1 mg/l ve kirlenmiş topraklarda ise 0,1-50 mg/l kadar değerlere ulaşmaktadır. Arsenik yeryüzünde bol olarak bulunan 20 elementten bir kaç tanesidir (Öztürk, 2008). Arsenik, yeraltı kaynaklarında genel olarak gümüş, kurşun, bakır, antimon, kobalt ve demir cevheri ile birlikte arsenik sülfür minareli halinde bulunmaktadır.

Kurşun (Pb)

Kurşun; yumuşak, gri renkli bir ağır metaldir. Genelde maden yataklarında, çinko ile birleşmiş halde bulunur (Kılıçel, 1992). Sıcaklık farkından dolayı çinkodan ayrılır. Kurşun tüketiminin % 44'lük bölümü aküler için, % 12'lik bölümü ise benzinde kullanılır (Kahvecioğlu vd., 2004). Kurşun, çevreye metal veya bileşik olarak yayılmakta ve toksik etkileriyle ekolojik sisteme zarar veren ilk ağır metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun bileşiklerinin benzine katılmaya başlanmasıyla çevreye dağılması artmıştır.

Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum; gümüş beyazlığında, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Doğada çinko ile benzer halde bulunur. Kadmiyum özellikle yeniden şarj edilebilen bataryalarda ve alaşımlarda kullanılmaktadır. Kadmiyum yer kabuğunda 1 mg/kg'dan az miktarda bulunur (Garrido vd., 1998). Kadmiyum; fosforlu gübre endüstrisi, arıtma çamurları, enerji santralleri, ısıtma sistemleri ve metalürji sanayi vb çeşitli yollarla toprağa karışarak kirlilik yaratmakta ve bitkilerin gelişimini olumsuz etkilemektedir (Kahvecioğlu vd., 2004). Kadmiyum; endüstriyel olarak pillerde, gemi sanayinde çeliklerin kaplanması, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde, alaşımlarda, şarj edilebilen bataryalarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2004).

Selenyum (Se)

Selenyum ana üretim kaynağını ise, bakır anot ve sülfürik asit ile birleşmesi sonucu elde edilir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, başta fotoelektrik hücreler olmak üzere, elektrik ve elektronik, cam, metalurji, tarımsal ve biyolojik alanlarda endüstriyel uygulamaya sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda vücut için önemli bir iz element olmakla beraber, yüksek konsantrasyonlarda zehirlidir. Selenyumun en zehirleyici bileşiği, maksimum değeri 0,06 ppm olan hidrojen selenürdür (Kahvecioğlu vd., 2009).

Mangan (Mn)

Mangan insan vücudu için gerekli elementlerden biridir. Başlıca bağ ve kemik doku oluşumu, büyüme, gelişme ve üreme fonksiyonları, karbonhidrat ve yağ metabolizmasıyla ilişkilidir. Günlük gereksinimden fazla miktarda alındığında yüksek düzeyde zehir etkisi göstererek şiddetli kramplar ve farklı derecede kendini gösteren zehirlenmelere neden olur (Şanlı, 2002).

Krom (Cr)

Kromun topraklardaki toplam miktarı ana materyale göre değişmekle birlikte 7- 750 mg/kg⁻¹ arasındadır. Krom yönünden zengin topraklar serpantin ana maddesinden oluşan topraklardır (Bowen 1966). Kromun endüstri sanayisinde, çeliğin sertleştirilmesinde ve paslanmaya karşı korunması için elektro kaplamada, boyacılıkta, fungusitlerde, dericilikte ve başka alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Nikel (Ni)

Nikel; parlak, gümüşümsü, farklı sıcaklıkta su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Alaşım nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak

ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrikli aletlerde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Tosyalı, 2005).

Bakır (Cu)

Bakır, Taş devrinde işlenmeye başlanılan bir element olarak bilinmektedir. O zamandan beri metalleri kendisi için faydalı şekilde kullanırken insanoğlu, diğer taraftan da çevresini gittikçe kirletmeye başlamıştır (Karadede, 1997). Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan 2 metalden biri olan bakır, M.Ö. 500 yılından beri tanınmaktadır. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton civarındadır (Tosyalı, 2005). Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri söylenebilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri elektrik ve elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır. 1931 yılında bakırın bitki gelişimi için gerekli bir besin elementi olduğu belirtilmiştir (Tisdale vd., 1985).

Çinko (Zn)

Çinko; beyazımsı ve kırılgandır. Yerkabuğunda 140 mg/kg civarında bulunur. Başlıca mineralleri çinko blendi (ZnS) ve calamine (ZnCO₃) dir. Akülerde, elektrik malzemelerinde ve lastikte ZnO olarak kullanılır. 1926 yılında çinkonun bitki gelişimi için gerekli bir besin elementi olduğu belirtilmiştir. Çinkonun gübre olarak uygulanması 1932 yılında başlamıştır (Tosyalı, 2005).

1.4. Ağır Metallerin Canlılar Üzerindeki Etkileri

Ağır metaller, biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin, Fe kansızlığı önler, Zn ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır

(Tofan, 2008). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (Duffus ve Worth, 1996).

Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları başlıca etkileri;

- Kimyasal reaksiyonlara etkileri,
- Fizyolojik ve taşınım sistemlerine etkileri,
- Kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etkileri,
- Alerjen olarak etkileri ve
- Spesifik etkileri şekliindedir (Kahvecioğlu vd., 2009).

Metallerin normal olarak vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiği takdirde, vücutta toksik etki yapmaya başlamaktadır. Bunlar vücudumuz tarafından işlem göremez ve vücutta birikirler. Yaşadığımız ortama hava, su, yiyecekler, insanlar tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler ve ürünler vasıtasıyla karışan ağır metaller nefes alma, yutma, ciltten emilme yollarıyla vücudumuza girerler. Eğer ağır metallerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından yüksekse, zaman içinde vücudumuzda birikim yaparlar (Tofan, 2008). Ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır (Kahvecioğlu vd., 2009).

Metaller diğer toksik bileşiklerden farklı özelliklere sahip olup insanlar tarafından kimyasal yöntemlerle sentezlenemez ve ortadan kaldırılamazlar. Metaller ilgi duydukları dokulardaki özel organlara bağlanarak vücutta birikirler. Örneğin, Pb ve Ra kemikte, Hg böbrekte, Cu karaciğerde birirmektedir (Burgaz, 2000). Bazı metal, pestisit, halojenli aromatik hidrokarbon, plastik monomerleri, aromatik hidrokarbonlar, aromatik aminler, hava kaynaklı kirleticiler, fiziksel etmenler insan ve hayvanlarda immün sistem disfonksiyonuna neden olmaktadır (Burgaz, 2000). Bu etkilere neden olan metallerin başlıcaları Arsenik (As), Berilyum (Be), Kurşun (Pb), Civa (Hg), Kadmiyum (Cd), Krom (Cr), Selenyum (Se) ve Çinko (Zn)'dur. Arsenik (As), Bizmut (Bi), Bakır (Cu), Altın (Au), Mangan (Mn), Nikel (Ni), Vanadyum (V) gibi metaller gelmektedir.

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin bedensel, zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter üretimi ve kullanımını ile hormonal faaliyetleri etkileyerek insan

davranışlarını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur (Tofan, 2008). Toksik metaller kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, savunma sistemi ve cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, sinir ve üreme sistemleri ve boşaltım sistemlerinin çalışmasını etkilemektedir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına ve doku hasarına neden olmaktadır (Tofan, 2008). Ağır metaller kanın asitlik oranını arttıırırlar. Vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çekmekte ve böylece zaman içinde osteoporozu ortaya çıkmaktadır (Tofan, 2008).

Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallere maruz kalma oranı son 100 yılda çok ciddi bir şekilde artmıştır. Civalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünler, şampuan, temizlik ürünleri, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır. İnsanlar tarafından alınan ağır meataller Tablo 1.1’de gösterilmiştir. Günümüzün endüstriyel toplumunda bu durumdan kaçış imkanı ne yazık ki, yok gibi görünmektedir (Tofan, 2008).

Tablo 1.1. İnsan tarafından besin, su ve hava ile alınan metaller

Metaller	Ortalama günlük alınan		Zehirleyici	Vücuttaki normal	Yarılama Ömrü
	Besin ve su (mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(gün)
Antimon	0,100	0,0020	100	8	38
Bakır	1,400	0,0015	200-500	70	70
Baryum	0,735	0,0400	250	20	65
Berilyum	0,012	0,0004	-	0,03	180
Bizmut	0,015	0,0008	-	0,25	10
Cıva	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,55	0,0168	-	2,400	900
Demir	15,50	0,0090	-	4,100	850
Gümüş	0,650	-	60	1	5
Kadmiyum	0,200	0,0075	4	60	250
Kalay	7,400	0,0006	2,000	17	40
Kobalt	0,400	0,0015	600	2	10
Kurşun	0,400	0,0450	-	15	1,500
Krom	0,300	0,0015	200	2,2	615
Mangan	4,550	0,0289	-	15	15
Molibden	0,388	0,0070	-	9,4	6
Nikel	0,650	0,0235	-	10	668

Alüminyumun insanlardaki etkisi akut etkiden daha çok kronik olarak görülmektedir. Böbrek yetmezliği olan hastaların uzun süre alüminyumca zengin sulara maruz kalmasının ensefalopati ve/veya kemiklerde mineralizasyon hasarına sebep olabildiği bildirilmiştir (Srinivasan vd., 1999). Alüminyum ile Alzheimer hastalığı arasında ilişki olduğuna dair görüşler bulunmaktadır. Bazı bilim adamları vücutta alüminyum birikiminin Alzheimer'ın bir yan etkisi olduğuna inanmakta iken artan sayıda araştırmacı hastalığın oluşumunda alüminyumun merkezi bir rol oynayabileceğini söylemektedir (WHO, 1998).

Arsenik bileşikler sulara yüksek konsantrasyonlarda olsa dahi tat, koku ve görsel olarak tespit edilemez. Arsenik gastrointestinal sistem, solunum sistemi, immün sistemi ve parantral yollardan absorbe edilmektedir. İnorganik arseniğin gastrointestinal absorpsiyon hızı çok yüksektir. Akut alımda en fazla dağılım karaciğer ve böbrekte olur, daha sonra beyindedir. Ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtisi mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrısıdır. Bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölüme neden olabilmektedir.

Bakır çoğunlukla gıdalar ile insanlara bulaşmaktadır. Karaciğer ve diğer organ etleri, su ürünleri, fındık ve tohumlar gıdalarla alınan bakırın temel kaynaklarıdır. Bakır doğada pek çok meyve ve sebzede bulunur (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Havuzlardaki alglerin gelişmesini önlemek üzere bakır sülfat çözeltisi kullanılmaktadır. Bakırın dezenfektan etkisi suyun pH derecesi ve alkalinite değerine bağlıdır. Ancak bakır zamanla hidroksit halinde çökerek etkisini kaybeder (Tofan, 2008).

Bakır bitkilerin yaşaması ve klorofil oluşumu başta olmak üzere birçok enzimin çalışması için mutlaka eser miktarda bulunması gereken temel elementtir. Bakır, hayvanların metabolizması ve kandaki hemoglobinin içinde az miktarda gerekli olan bir metaldir. Kanın oksijen taşıma mekanizması olayında da bakırın önemli rolü vardır (Belce, 2002).

Bakır zehirlenmesi akut ve kronik olarak iki şekilde görülür. Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışması ile veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme oluşur. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide

ağrıları, bulantı ve ishaldir. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölüm de görülebilir. Kronik bakır zehirlenmesi ise ender rastlanan bir durum olup genellikle uzun süre bakır ile temas halinde olan yiyecek ve içeceklerin ağız yolu ile alınması sonucu ortaya çıkabilir. Bakır zehirlenmesi sonucu karaciğerde leke oluşması ve siroz, sinir sisteminde bozukluk, böbrek fonksiyonlarında zayıflama görülür (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Vücutta gereğinden fazla bakır birikmesi “Wilson Hastalığı” olarak bilinmektedir. Bu hastalığın belirtileri arasında sinir sistemi bozuklukları, karaciğer sirozu, gözde renk halkası oluşması sayılabilir (Baysal, 1999).

Bakır atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546 olan 1B grubu elementidir. Kırmızımsı renkli bir metaldir. Metal işletmelerinde, yakıt olarak kullanılan bazı maddelerde, elektrik kablosu ve ev aleti imalatında kullanılmaktadır. Bakır, proteinlerde, oksijen, kükürt ya da azot atomları içeren bağlanma bölgelerinde sıkıca bağlanır. İnsanların normal beslenme rejimi her gün 2-5 mg arasında bakır gerektirmektedir (Shen vd., 1988; Nielsen vd., 2003; Demireuska Kepoua vd., 2004). Bakır bitki büyüme ve gelişimi için gerekli bir mikro elementtir. Ancak aşırı miktarda bakır; fotosentez, pigment sentezi, nitrojen ve protein metabolizması, membran bütünlüğü, mineral alınımı gibi çok sayıda fizyolojik özellikleri etkilemektedir (Shen vd., 1988; Nielsen vd., 2003; Demireuska Kepoua vd., 2004).

Bakır redoks-aktif bir metal olup süperoksit anyonu ($O_2^{\cdot-}$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hidroksil radikali ($OH^{\cdot-}$), gibi zararlı reaktif oksijen türlerinin (ROT) oluşumunu katalizlemektedir (Schutzendubel ve Polle, 2002). Lipitler, proteinler ve nükleik asitlerle reaksiyona giren bu reaktif oksijen türleri lipid peroksidasyonu, membran hasarı ve enzim inaktivasyonuna neden olabilir. Bakırın karayosunlarında karbonhidrat metabolizmasını ve kloroplastlar içinde gelişen büyük nişasta tanelerini etkilediği, hücre membranları ve organellerinde anomalilere sebep olduğu saptanmıştır (Simola, 1977).

İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan bakırın sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 10 mg/gün, erkeklerde 8 mg/gün, 6-10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün'dür (WHO, 1998). Bakır esansiyel bir element olmasına karşın, yüksek konsantrasyonları (bitki türlerine bağlı olarak) bitkiler için toksik özellik göstermektedir. Ortamda bakır fazlalığı ve kurşun

varlığı bitkilerde kök, gövde ve yaprak gelişimini negatif yönde etkilemektedir (Zengin ve Munzuroğlu, 2004). Oksidatif hasara neden olduklarından lipid peroksidasyonuna (Keller ve Hammer, 2004), hücre ve tilakoit membran yapısının bozulmasına, kloroplast yapısının değişmesine bağlı olarak klorofil miktarının azalmasına veya artmasına dolayısıyla klorozise neden olmaktadır (Braz, 2005). Proteinlerin sülfidril (-SH) gruplarına bağlanarak enzim aktivitesinin inhibe olmasına (Van Assche ve Clijsters, 1990), oksidatif DNA hasarına (Hernandez-Jimenez vd., 2002; Banfalvi, 2011), kromozom anomalilerine (Candan, 2013) ve diğer esansiyel elementlerin eksikliğine neden olmaktadır (Meharg, 1994; Ouzounidou, 1998).

Bakırın canlılar üzerindeki etkisi kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için organizmada temel yapı bileşeni görevi üstlenebilmektedir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı böcek zehiri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Özaşık, 2002).

1.5. Atık Suların Genel Özellikleri

Suyun, endüstriyel, tarımsal, evsel ve diğer kullanımlar sonucunda özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş olan sulara “atık su” denilmektedir. Atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine göre üç başlık altında incelenmektedir (Horne ve Goldman, 1994; Aksu, 1998).

Suların başlıca fiziksel özellikleri; suyun sıcaklığı, rengi, bulanıklığı ve ışık geçirgenliği gibi değişkenlerdir (Horne ve Goldman, 1994).

- ❖ Suyun sıcaklığı; sucul ekosistemde biyolojik faaliyetleri, yeni büyüyüp gelişmesi çözülmüş oksijen miktarını ve suyun termal tabakalanmasını belirleyen önemli bir faktördür.
- ❖ Renk ve suyun bulanıklığı; suyun içerisine giren güneş ışığı miktarını etkileyen, geliş açısı, üreticilerin dağılımlarını ve biyolojik aktivitelerini etkileyen önemli bir değişkendir.
- ❖ Suda bulunan katıların derişimi; suda bulunan çözülmüş ve çözünmemiş (çökebilen ve asılı kalan) katıların oluşturduğu kısımdır.

Atık suyun içerisinde çözünebilen organik maddeler (protein, karbonhidrat ve lipid), toksik maddeler (ağır metaller ve boyalar), inorganik maddeler (NO_3 , NO_2 , PO_4 vb.) ve çözülmüş gazlar (CO_2 , O_2 , CH_4 ve H_2S) atık suların kimyasal özelliklerini oluşturmaktadır (Horne ve Goldman, 1994). Suyun iletkenliği, tuzluluğu ve pH değerleri de kimyasal özellikleri arasında yer almaktadır.

Atık suların fiziksel ve kimyasal özellikleri sucul ekosistemlerde bulunan temel biyolojik elemanları doğrudan etkilemektedir. Bunların çeşitleri ve sayıları, atık suyun biyolojik özelliğini göstermektedir. Su kaynakları organik atıkların etkisiyle aşırı çoğalan alg, küfler ve bakteriler nedeniyle kirlenmektedir (Sundstrom ve Klei, 1979).

Atık sular, genellikle denize, göle ya da akarsulara deşarj edilmektedir. Atık suların ekosistemlere dâhil olması en önemli çevre problemlerine neden olmaktadır. Türkiye’de kullanılabilir suyun % 70’i tarımsal sulamada, % 18’si evlerde ve % 12’si endüstri alanında tüketilmektedir (Okur, 2011). Evsel atık sular, endüstriyel atık sularından miktar olarak daha fazladır. Fakat endüstriyel atık sular, özellikle metal içerikleri nedeniyle daha toksiktir (Ayers ve Westcot, 1976). Endüstriyel atık sularda çoğunlukla bakır (Cu), çinko (Zn), nikel (Ni), civa (Hg), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve krom (Cr) gibi toksik metal bulunmakta ve bunların arıtılması gerekmektedir (Fu ve Wang, 2011).

1.6. Bakır Arıtım Yöntemleri

Atık sulardan Cu^{+2} ’ın uzaklaştırılması, çevre ve sağlık sorunlarına engel olunması açısından çok önemlidir. Günümüzde kullanılan Cu^{+2} uzaklaştırma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Tablo 1. 2’de gösterilmiştir. Cu^{+2} arıtımı için kullanılan başlıca yöntemler:

- 1. Kimyasal Çöktürme:** Kimyasal madde ekleyerek, çözülmüş ve askıda kalan katıların fiziksel halini değiştirmek ve sedimentasyon ile uzaklaştırılmasını sağlamaktır. Kullanılan kimyasal materyaller; hidroksit, sülfid ve jelatindir.
- 2. İyon Değiştirme:** Bir çözeltideki türün iyonlarının başka bir türün iyonlarıyla çözünmeyen materyal yardımıyla yer değiştirmesidir. Sentetik veya doğal iyon değiştirme reçineleri kullanılır.
- 3. Membran Filtrasyonu:** Tanecik büyüklüğü temelli ayırtırmadır. Membranlar ve yüzey gerilimini azaltan aktif maddeler yardımı ile yapılır. Kullanılan yöntemler;

- Ultrafiltrasyon
 - Nanofiltrasyon
 - Ters filtrasyon
 - Elektro-diyaliz
- 4. Koagülasyon/Flotasyon:** Kollodial taneciklerin koagülant eklenerek kararsız duruma getirilmesi ve çözeltide sedimantasyon olmasıdır. Alüminyum tuzu ve demir gibi ayraçlar kullanılır. Başlıca yöntemler;
- Çözünmüş hava flotasyon
 - İyon flotasyonu
 - Çöktürme flotasyonu
- 5. Elektrokimyasal Müdahale:** Toksik etkili kirleticilerin elektrik destekli ultrafiltrasyon yöntemiyle uzaklaştırılmasıdır. Elektrik enerjisiyle oluşmaktadır. Başlıca tipleri;
- Elektro-depozisyonu
 - Elektro-koagülasyonu
 - Elektro-flotasyonu
- 6. Adsorpsiyon:** Biyokütle aracılığıyla sıvı çözeltiden kirleticilerin pasif olarak uzaklaştırılması yöntemidir. Kullanılan materyaller kurutulmuş veya canlı biyokütledir.
- 7. Tersine Osmoz:** Farklı yoğunluktaki iki çözeltinin yarı geçirgen membran yardımıyla birbirinden ayrılmasıdır. Arıtımda yarı geçirgen zar ve polimer materyaller kullanılır.

Belirtilen fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin amacı, sularda istenilmeyen ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılmasıdır (Doğan vd., 2009).

Bu metotların dezavantajları genel olarak şunlardır;

- Pahalı olması,
- Arıtım sırasında kullanılan kimyasallar nedeniyle çevre dostu olmaması,
- Arıtım sonrası çok miktarda ikincil atık ortaya çıkması,
- İşlemlerin çok zaman alması ve
- Düşük ağır metal derişiminde etkili olmamalarıdır (Çelekli vd., 2010).

Son yıllarda kullanılan geleneksel yöntemlerin dezavantajları göz önünde bulundurularak, yeni ve alternatif ağır metal arıtım yöntemleri arayışına odaklanılmıştır (Bilal vd., 2013).



Tablo 1.2. Atık sulardan Cu^{+2} arıtıma yöntemlerinin karşılaştırması (Bilal vd., 2013)

Arıtma Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Çöktürme	Yüksek akış hızına sahip düşük metal konsantrasyonlarında kullanımı, çok miktardaki atık suda uygulama kolaylığı	Çok miktarda kimyasal madde gereksinimi, %50 nem içeren çamur ürünü problemi, çökelmiş madde- nin sıcaklık ve pH kontrol zorluğudur.
İyon Değiştirme	Ağır metal uzaklaştırma hızının yüksek olması, metal iyonlarının seçici olarak ortamdan atılması ve rejeneras- yon kolaylığı	Yüksek akış hızına ve yüksek metal konsantrasyonla- rına sahip çözeltilerde etkisiz olması ve fazla atık ürün oluşmasıdır.
Membran Filtrasyonu	Düşük metal iyonu içeren akımlarda etkili olması, çev- reyle dost yöntem, değerli maddelerin yeniden kazanıl- ması	Yüksek metal konsantrasyonlarında verimin az, iş- letme masraflarının fazla olması ve membranda atık oluşumudur.
Koagülasyon/ Flotasyon	Geniş aralık ağır metal konsantrasyonlarında uygulanabilir olması	Oluşan atık çamurun uzaklaştırılması ve kullanılan ayraçların pahalı olmasıdır.
Elektrokimyasal metotlar	Yüksek miktarda ağır metal içeren atık sularda etkili ol- ması	Pahalı olması ve gelişmiş laboratuvar koşullarına ihti- yaç duyulması ve düşük metal konsantrasyonlarında verimsizliktir.
Adsorpsiyon	Ağır metal arıtımında etkili, çevreyle dost, ekonomik ve kolay uygulanabilir yöntem olması	Canlı biyokütle ile çalışırken besi ortamı ve koşulla- rının sağlanması zorluğu, yüksek metal konsantras- yonlarda uygulanamamasıdır.
Tersine Osmoz	Ağır metal arıtımında etkin bir yöntem olması	Kimyasalların pahalı olması ve tekrar kullanımda zar yapısını bozmasıdır.

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması ve aktif olmayan ortamdan uzaklaştırılması işlemidir (Bilge ve Sevil, 2005). Adsorpsiyon, son yıllarda metallerin arıtım için kullanılan geleneksel yöntemlere alternatif olarak geliştirilen bir yöntem olarak bilinmektedir. Metal arıtımı, biyokütle aracılığıyla sıvı çözeltilerden metallerin uzaklaştırılmasıdır (Mehta ve Gaur, 2005). Bu uzaklaştırma enerjiden bağımsız ve pasif olarak gerçekleştiği için “fiziko-kimyasal birikim” olarak adlandırılır (Çelekli vd., 2009).

Adsorpsiyon işleminde yüzeye tutunan ve birikimi yapılan maddeye adsorbant, ona destek olan alt yüzeye ise adsorbent denir. Adsorpsiyonda, adsorbatın bir yüzeye birikimi ve konsantre olması için süreç gerekmektedir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon işlemi genellikle dört aşamada gerçekleşir:

- ❖ Adsorbant, difüzyon işlemi ile adsorbenti kaplayan bir film tabakası oluşturur.
- ❖ Film tabakasına gelen adsorbant durgun kısma geçerek adsorbentin porlarına doğru ilerler.
- ❖ Adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye ulaşır.
- ❖ Son olarak adsorbentin gözenek yüzeyine adsorbant tutunur ve ortamdan uzaklaştırılmış olur (Balcı, 2007).

Cu^{+2} arıtmalarında farklı adsorbentler tercih edilmiş ve alg biyoadsorbentlerinden sonra en fazla verim genellikle tarımsal atıklardan elde edilmiştir (Çelekli vd., 2010; Bilal vd., 2013). Özellikle tarımsal atıkların lignin ve selüloz varlığının çok önemli rol oynadığı saptanmıştır (Lesmana vd., 2009).

Balkabağı, Kabakgiller (Cucurbitaceae) familyasında yer alan, şekillerine ve yapılarındaki farklılıklara göre *Cucurbita pepo*, *Cucurbita moschata*, *Cucurbita maxima* ve *Cucurbita mixta* gibi türleri bulunmaktadır. Balkabağının meyveleri lifli ve turuncu renklidir (Xanthopoulou vd., 2009). Direkt olarak tüketildiği gibi reçel, püre, şurup, ekmek, kurabiye, çorba yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. 2011 yılının sonunda özellikle Amerika, Rusya, Çin, Mısır, Hindistan, İran olmak üzere tüm dünyada 25 milyon ton üzerinde balkabağı üretildiği belirtilmiştir (FAOSTAT, 2011). Türkiye’de ise 2012 yılında yaklaşık 95.000 ton balkabağı üretimi gerçekleştirilmiştir (Türkiye İstatistik Kurumu, 2013).

Balkabağı bitkisinin taksonomik kategorileri aşağıda verilmiştir.

Alem	: Plantae (Bitkiler)
Bölüm	: Magnoliophyta (Kapalı Tohumlular)
Sınıf	: Magnoliopsida (İki Çenekliler)
Takım	: Cucurbitales
Familiya	: Cucurbitaceae (Kabakgiller)
Cins	: <i>Cucurbita</i>
Tür	: <i>Cucurbita moschata</i>

Bu çalışmada adsorbent olarak *Cucurbita moschata* bitkisi kullanılmıştır.

Tez çalışmasında;

- *C. moschata* kabuğundan adsorbent elde edilmesi,
- KOH ile adsorbentin modifikasyonu ve bakır arıtım üzerindeki etkisinin belirlenmesi,
- KOH modifiye edilen adsorbentin pH sıfır yük noktasının belirlenmesi,
- Adsorbentin yüzey yapılarının SEM ve FTIR-ATR ile karakterize edilmesi,
- *C. moschata*'nın Cu^{+2} arıtım kapasitesinin belirlenmesi,
- Başlangıç pH değerlerinin, adsorbent dozunun, başlangıç metal konsantrasyonunun, etkileşim zamanının ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi, Cu^{+2} arıtımı için en etkili ve ekonomik koşulların oluşmasını belirlenmesi,
- Adsorpsiyon işlemine en uygun kinetik ve denge modelinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Atık sulardan Cu^{+2} arıtımında çok çeşitli biyolojik adsorbentler kullanılmıştır. Cu^{+2} arıtımı için algler, mantarlar, mayalar ve tarımsal atıklar adsorbent olarak yaygın tercih edilmiştir (Bilal vd., 2013). Yüksek arıtım kapasitesine rağmen aktif karbon yönteminin pahalı olması ve yüksek başlangıç enerjisi gerektirmesi nedeniyle son yıllarda daha ucuz ve kolay elde edilebilir alternatif maddelere ihtiyaç duyulmuştur (Çelekli vd., 2010; Rafatullah vd., 2010).

2.1. Bakır Arıtımında Tarımsal Artıkların Kullanımı

Farklı adsorbentlerin kullanıldığı Cu^{+2} arıtımlarında alglerden elde edilen biyoadsorbentlerinden sonra en fazla verim genellikle tarımsal atıkların kullanıldığı arıtımlardan elde edilmiştir (Bilal vd., 2013). Özellikle tarımsal atıkların lignin ve selüloz varlığının çok önemli rolü vardır (Lesmana vd., 2009). Cu^{+2} arıtımında kullanılan tarımsal atıklar Tablo. 2.1’de gösterilmiştir.

Yapılan ön işlemlerde daha çok C-O bağlanma mekanizmaları artırılmaya çalışılmıştır. Soya fasulyesinin kullanıldığı arıtımda bu sayede 92 mg/g arıtım kapasitesi elde edilmiştir. Metal giderim düzeyini arttırmak için ön işlemler yapılmış ve çoğunlukla C-O bağlanma mekanizmaları artırılmaya çalışılmıştır. Ön işleme tabi tutulan soya fasulyesinin 91,51 mg/g metal giderimi yapmış ve arıtım kapasitesi arttığı görülmüştür (Wartelle ve Marshall, 2000).

Şeker kamışı kabuğu ile bakır arıtım çalışmasında pH 5 ile 6 arasında 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmiştir (Başçı vd., 2004). Yer fıstığı kabuğunun kullanıldığı çalışmada pH etkisi ve adsorbent tanecik büyüklüğünün arıtım üzerindeki etkisi çalışılmıştır (Johnson vd., 2002). Buğday kabuğu ile yapılan arıtım çalışmasında pH 5 ile 7 arasında 298 K sıcaklıkta bakır/adsorbent oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmiştir (Başçı vd., 2004).

Fındığın odunsu kabuğunda bulunan polar aldehit, keton ve asit gibi fonksiyonel grupların metal arıtımında çok etkili olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık ve küçük parçacık avantajıyla beraber maksimum Cu^{+2} arıtım kapasitesi kaydedilmiştir. HCl ile ön işlenmiş tütün tozu çalışmasında 36,6 mg/g Cu^{+2} adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir (Demirbaş vd., 2008; Qi ve Aldrich, 2008).

Tarımsal atıkların başlangıç pH değerinin 4'den büyük olduğu arıtlımlarda genellikle daha çok verim elde edilmiştir. Küçük tanecikli adsorbent kullanıldığında, arıtımın ilk 20 dakikasında metalin % 77'inin giderimi tamamlanmıştır (Bilal vd., 2013).

Hurma kabuğundan yapılan aktif karbon ile Cu^{+2} arıtımında pH 6'da 81 mg/g arıtım kapasitesi elde edilmiştir (Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2009).

Aktif karbon yönteminde ceviz kabuğu kullanarak Cu^{+2} arıtımında pH 3 ile 6 arasında 58,27 mg/g arıtım kapasitesi sağlanmıştır (Demirbaş vd., 2009).

Tablo 2.1. Cu⁺² arıtımında kullanılan tarımsal atıklar.

Adsorbentler	pH	Ön işlemleri	Adsorpsiyon (mg/g)	Co Cu ⁺² (mg/L)	Giderim (%)	Kaynak
Şeker kamışı kabuğu	6,5	HNO ₃	98,6	10-100	85	Singh vd., 1993
Hindistan cevizi kabuğu	5	-	152,2	1-30	80	Singh vd., 1993
Palmiye ağacı meyve lifi	5,5	HNO ₃	-	0,1-1	82	Gonzalez vd., 1993
Hurma kabuğu	6	NaOH	65,7	10-50	81	Ideriah vd.,2012
Bahçe çimeni	6	-	58,34	1-500	-	Hossain vd., 2012
Portakal kabuğu	6,5	CaCl ₂	72,74	30-900	-	Fang vd., 2011
Tütün tozu	4,5	HCl	36	-	-	Qi ve Aldrich, 2008
Nil gülü yaprağı	5	-	-	5-50	67,84	Abdel-Ghani vd., 2007
Buğday kabuğu	5	-	8,26	50	99	Başçı vd., 2004
Yer fıstığı kabuğu	5	-	12	0-400	92	Johnson vd., 2002
Soya fasulyesi gövdesi	6	CH ₃ COOH	91,51	1-20	-	Wartelle vd., 2000
Fındığın odunsu kabuğu	4	HCl	36,6			Qi ve Aldrich, 2008

2.2. Bakır Arıtımında Alglerin Kullanımı

Chlorella vullgaris ve *Scenedesmus quadricauda* türlerinin ilk 20 dakikasında % 80-85 Cu^{+2} arıtımı yaptıkları belirtilmiştir (Harris ve Ramelow, 1990). Alg türleri ile Cu^{+2} arıtımı Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Filamentli yeşil bir alg olan *Ulothrix zonata* türünün Cu^{+2} arıtım kapasitesi pH 4,5 ile 20 °C sıcaklıkta 180 mg/g olarak bulunmuştur ve en uygun denge modellemesi Langmuir olmuştur (Nuhoğlu vd., 2002).

Kahverengi bir alg türü olan *Turbinaria ornata*’nın Cu^{+2} arıtım kapasitesi pH 6’da yapılan çalışmada 146,08 mg/g olarak elde edilmiştir (Vijayaraghavan ve Prabu, 2006).

Filamentli bir alg olan *Spirogyra neglecta* kuru biyokütlesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında pH 4 -5 arasında 116,5 mg/g arıtım kapasitesine ulaşılmıştır. Çalışmada etkileşim zamanı, başlangıç pH değeri ve adsorbent miktarı faktörlerinin arıtım kapasitesi üzerindeki etkisi belirlenmiştir (Singh vd., 2007).

Algler ile yapılan metal giderim çalışmalarında optimum pH seviyesinin 2-5 arasında değiştiği ve genellikle sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı tespit edilmiştir (Rajfur vd., 2010).

Alglerin yüzeylerinde bulunan O-H, N-H, C-N, C-H fonksiyonel grupların arıtım sırasında metalleri adsorbent yüzeyine bağlamadan sorumlu oldukları belirlenmiştir (Yu vd., 1999). Algler ile Cu^{+2} arıtımının genellikle ilk 30 dakikasında dengeye ulaşılmıştır (Rajfur vd., 2010).

Algler ile yapılan Cu^{+2} arıtımını çalışmalarında Langmuir, Freundlich ve Temkin denge modellemelerinden genellikle Langmuir en iyi şekilde açıklamıştır (Rajfur vd., 2010).

Filamentli bir alg olan *Pithophora oedogonia* ile yapılan Cu^{+2} arıtım çalışmasında pH 5’de 23,08 mg/g arıtım kapasitesi elde edilmiştir (Singh vd., 2008).

Filamentli bir alg olan *Cladophora glomerata* ile yapılan çalışmada, doğal adsorbent ile pH 5’de 15 mg/g Cu^{+2} arıtımı elde edilmiştir. Adsorbente hidroklorik asit ile ön işlem yapıldıktan sonra arıtım kapasitesi 1,45 kat artmıştır (Yalçın vd., 2008).

Spirulina platensis ile Cu^{+2} giderim kapasitesine etkileşim süresi, başlangıç metal konsantrasyonu ve başlangıç pH düzeyi etkileri belirlenmiştir (Çelekli vd., 2010). Langmuir denge modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 67,96 mg/g olarak tespit edilmiştir. En uygun arıtım, pH 5’de olmuştur (Çelekli vd., 2010).

Çalışmada, pH 3,5 ile 5 arasının adsorpsiyon için en uygun pH aralığı olduğu belirlenmiştir. Hidroliz ön işlenmesinden sonra % 60 Cu^{+2} arıtımı yapılmıştır. Adsorpsiyon işleminde adsorbent yüzeyindeki karboksil gruplarının varlığı önemli rol oynamıştır. *Spirogyra* sp. ile yapılan çalışmada, NaOH ön işlenmiş adsorbent ile yapılan arıtımın kapasitesi doğal adsorbente göre arttığı ifade edilmiştir. Çalışma kinetik verilerini en iyi pseudo ikinci derece kinetik model açıklamıştır (Güler ve Sarioğlu, 2013).

Tablo 2.2. Alg türleri ile Cu⁺² arıtımı

Adsorbent	pH	Ön işlemleri	Adsorpsiyon (mg/g)	Co= Cu ⁺² (mg/L)	Arıtım (%)	Kaynak
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	5	-	75,60	600	-	Dönmez vd., 1999
<i>Ulothrix zonata</i>	4-5	-	176,20	5-50	-	Nuhoğlu vd., 2002
<i>Turbinaria ornata</i>	6	-	147,06	5-50	-	Vijayaraghavan ve Prabu, 2006
<i>Spirogyra neglecta</i>	4,5-5	-	115,3	100	-	Singh vd., 2007
<i>Pithophora oedogonia</i>	4,5-5	-	23,08	100	-	Singh vd., 2008
<i>Cladophora glomerata</i>	5	HCl	15,0	100	-	Yalçın vd., 2008
<i>Spirulina platensis</i>	5	-	67,93	100	-	Çelekli vd., 2010
<i>Spirulina platensis</i>	3,5-5	Hidroliz	-	100	55,5	Fang vd., 2011
<i>Spirogyra</i> sp.	4	NaOH	42,96-	10	93	Güler ve Sarıoğlu, 2013
<i>Spirogyra</i> sp.	4	-	39,27-	10	94	Güler ve Sarıoğlu, 2013

2.3. Bakır Arıtımında Mantarların Kullanımı

Bazı mantar türlerinin Cu^{+2} ile arıtımı Tablo 2.3’de gösterilmiştir. *Aspergillus niger* türünün formalin ön işleminden sonra Cu^{+2} arıtım kapasitesi 27,62 mg/g’a çıkmıştır (Mukhopadhyay vd., 2007). Aynı mantar türü ile herhangi bir ön işlem yapılmadan 17,60 mg/g Cu^{+2} arıtımı yaptığı kaydedilmiştir (Tsekova vd., 2009). Her iki çalışmada uygun model Langmuir olmuştur.

Bhainsa ve D’Souza (2008) çalışmalarında mantar biyokütlelerinde amino, karboksil ve fosfat fonksiyonel gruplarının Cu^{+2} arıtımından gerekli olduğu saptanmıştır. NaOH ön işlemli *Rhizopus oryzae* ile Cu^{+2} arıtım kapasitesinin 21-55 °C sıcaklıkta ve pH 4-6 arasında 43,7 mg/g olduğu tespit edilmiştir. *Penicillium chrysogenum* ve *Penicillium simplicissimum*’da aynı pH’da farklı ön işlemlerin uygulanması Cu^{+2} arıtım kapasitelerinde değişikliğe sebep olmuştur.

P. chrysogenum, polietilenin (PEI) ön işlemi ile 60 mg/g Cu^{+2} adsorpsiyon kapasitesine ulaşırken, Loofa sünger ile ön işlemli *P. simplicissimum* pH 5’de 112,3 mg/g Cu^{+2} arıtım kapasitesine kadar çıkmıştır (Deng ve Ting, 2005; Li vd,2009).

Çalışmalarında mantar türleri ile Cu^{+2} arıtımı pH 5-6 arasında optimum olduğu ifade etmişlerdir. Genellikle Langmuir denge modellemesi arıtıma en uygun modelleme olarak saptanmıştır.

Kinetik modellemenin yapıldığı *Tremella fuciformis* ve *Auricularia polytricha* türlerinde ise Pseudo ikinci derece kinetik modelleme Cu^{+2} arıtımına en uygun kinetik modelleme olarak belirlenmiştir (Pan vd, 2010).

Tablo 2.3. Farklı mantar türleri ile Cu⁺² arıtımı

Mantar Adsorbentler	pH	Ön işlemleri	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Co= Cu ⁺² (mg/L)	Arıtım (%)	Kaynak
<i>Penicillium chrysogenum</i>	5	PEI	60	200	-	Deng ve Ting, 2005
<i>Aspergillus niger</i>	5-6	Formaline	23,62	100		Mukhopadhyay vd, 2007
<i>Aspergillus niger</i>	-	-	17,60	100	-	Tsekova vd, 2009
<i>Bjerkandera</i> sp.	6	-	12,08	100	-	Li vd,2009
<i>Penicillium simplicissimum</i>	5	loofa süngerli	112,3	500	-	Li vd,2008
Canlı mantar hücresi	5-9	NaCl	-	100	95,27	Hemambika vd,2011
Kurutulmuş mantar hücresi	5-9	NaCl	-	100	95,27	Hemambika vd,2011

2.4. Bakır Arıtımında Bakterilerin Kullanımı

Farklı bakteri türleri Cu^{+2} ile arıtmı Tablo 2.4’de gösterilmiştir. Atık sularda Cu^{+2} arıtımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. *Bacillus* sp, *Lactobacillus* sp. ve *Pseudomonas* sp. ile Cu, Pb ve Cd metallerinin arıtımı araştırılmıştır. *Paenibacillus polymyxa* türü bakteri Cu^{+2} arıtımında 115 mg/g arıtım kapasitesine ulaşmıştır (Acosta vd., 2005).

Bacillus sp. türünün 16,75 mg/g Cu^{+2} arıtımı yaptığı kaydedilmiştir (Tunalı vd., 2006). Kurutulmuş *Bacillus* sp. türünde ise daha yüksek oranda % 69,34 arıtım kapasitesi elde edilmiştir (Rani vd., 2010).

Ölü *Bacillus* sp. türünde pH 5 ile 9 arasında çalışabilmesi adsorbentin canlı olmamasından kaynaklanmaktadır. Bakterilerin Cu^{+2} arıtımında biyoadsorbent olarak kullanılması ümit vericidir.. Ancak kompleks biyokimyasal reaksiyonlar, pH ve sıcaklık parametre aralıklarının daraltılmasının çalışmalarda engel teşkil ettiği belirtilmiştir (Bilal vd., 2013).

Farklı bakteri türlerinde Cu^{+2} arıtımında en uygun modelleme genellikle Langmuir modellemesi olmuştur (Bilal vd., 2013).

Tablo 2.4. Farklı bakteri türleri ile Cu^{+2} arıtımı

Bakteri adsorbentler	pH	Adsorbent (mg/g)	Co= Cu^{+2} (mg/L)	Arıtım (%)	Kaynaklar
<i>Pseudomonas putida</i>	5	-	10	80	Pardo vd; 2003
<i>Paenibacillus polymyxa</i>	6	112	50	-	Acosta vd, 2005
<i>Bacillus</i> sp.	5	16,25	100	-	Tunalı vd; 2006
<i>Pseudomonas stutzeri</i>	5	36,2	100	-	Hassan vd; 2009
Kuru <i>Bacillus</i> sp.	5-9	-	100	69,34	Rani vd; 2010

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METODLAR

3.1. Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada, balkabağı (*Cucurbita moschata*) kabuğu kullanılmıştır. *C. moschata*, Gaziantep ilindeki tarım arazilerinden temin edilmiştir. Balkabağının kabuğu Şekil 3.1’de soyularak elde edilmiştir. Elde edilen kabuklar Gaziantep Üniversitesi, Hidrobiyoloji Laboratuvarı’na getirilmiştir. Temin edilen numuneler yıkandıktan sonra, uygun şartlarda kurutulmuştur. Kurutulan kabak kabukları, havanda dövülerek toz haline getirilmiştir. Bu tozlar sırasıyla 500, 250, 125 µm çelik eleklerden geçirilerek farklı parçacık büyüklüklerine (125 µm, 125-250 µm ve 250-500 µm) sahip adsorbentler elde edilmiştir. Adsorbentler önceden hazır edilen steril ve kapaklı plastik kaplara konulmuştur.



Şekil 3.1. Bal kabağı

3.2. Metal Çözeltisinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmasında bakır (Cu^{+2}) (Sigma Aldrich GmbH) kullanılmıştır. Hazırlanan stok Cu^{+2} çözeltisi 1 g/L olarak distile su ile hazırlanmıştır. Stok Cu^{+2} çözeltisi $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Farklı başlangıç Cu^{+2} derişimleri stok metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler distile su eklenerek elde edilmiştir.

3.3. Adsorbentin KOH ile Modifikasyonu

Adsorbentin KOH ile modifiye edilmesi için öncelikle KOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu 1 Molar KOH çözeltisi için 250 ml dH_2O içerisinde 14,026 gr KOH solüsyonu hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi için, 100 ml erlenlere hazırlanan 25 ml KOH çözeltisi 0,15 gr adsorbent karıştırılmış ve bu çözelti 150 devir/dak.'da çalkalanıp bekletilmiştir. Daha sonra KOH ile modifiye edilen adsorbent çözeltiler kurutulmaya bırakılmıştır. Hazırlanan 50 mg/L bakır çözeltilerin pH 6'da 0,05 g/L KOH modifiye edilmiş adsorbent diğerine ise 0,05 g/L normal adsorbent eklenerek 150 dev/dk. da 60 dakika boyunca işlem devam ettirilmiştir. Daha sonra santrifüj yöntemi ile adsorbentler adsorpsiyon çözeltisinden ayrılmıştır. Çözeltide kalan Cu^{+2} atomik absorpsiyon spektrofotometre (Perkin Elmer AA400, USA) ile 324,75 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

3.4. Adsorbentin Karakterizasyonu

3.4.1 FTIR-ATR Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR-ATR; Fourier transform infrared equipped with on attenuated total reflection spectrometer-Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR-ATR spektrofotometre) spektrometre ile bal kabağı kabuğunun yüzey yapısı karakterize edilmiştir. Adsorbentlerin doğal yapıları, KOH ile modifiye edilmiştir. Ayrıca doğal ve KOH modifiye edilen adsorbentlerin Cu^{+2} adsorpsiyonu sonrası yapılan FTIR-ATR analizi yapılmıştır.

3.4.2 SEM Analizi

Numuneler doğal, KOH ile modifikasyonlu ve KOH modifikasyonlu adsorbentin Cu^{+2} uzaklaştırmasından elde edilen biyokütleler incelenmiştir. Numuneler altın kaplamalı ve alüminyum kaplamalı kaplarda yapışkan bir bant üzerinde incelenmiştir. Bu numunelerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopi sisteminde (SEM; JEOL-6390VL) kullanılarak incelenmiştir. İncelendikten sonra örnekleri çeşitli şekillerde hazırlanmıştır.

3.4.3 Adsorbentin pH Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

Toz adsorbent ekleme metoduna göre *C. moschata* kabuğunun pH sıfır yük noktası (pH_{syn} ; pH zero point charge) belirlenmiştir (Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009). Denemelerde 100 ml'lik erlenler içerisinde 50 ml 0,1 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Kesikli deney çözeltilerinin başlangıç pH'ları (pH_i) seyreltik (0,1 M) HCl ve yoğun (1,0 M) NaOH çözeltileri kullanarak ayarlanmıştır. 100 ml'lik 9 tane erlen içerisinde 50 ml 1,0 M NaCl çözeltisine (pH 1-9) 0,25 g adsorbent karıştırılmıştır. Erlenler 150 devir/dak.'da 24 saat orbital çalkalayıcı üzerinde bekletilmiştir. Çalışma sonunda çözeltilerin final pH'ları (pH_f) ölçülmüştür. pH_{syn} düzeyi pH_i 'ye karşı pH_f eğrisinden belirlenmiştir.

3.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

C. moschata ile Cu^{+2} 'in uzaklaştırılması başlangıç pH değerlerinin ($\text{pH}_i = 4, 5, 6$ ve $6,3$), farklı Cu^{+2} konsantrasyonlarının (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg/L), etkileşim zamanlarının (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 ve 90 dak.) ve farklı sıcaklıkların (298, 308 ve 318 K) etkileri araştırılmıştır. Bakır çözeltileri 250 mL'lik erlenler içerisinde 100 mL adsorpsiyon çözeltisi olacak şekilde hazırlanmıştır. Bakır çözeltisine adsorbent eklenerek deneyler başlatılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 ve 90 dak.) 5 mL alınan örnekler 6000 devir/dak.'da 10 dakika santrifüj edilmiştir. Çözeltide kalan Cu^{+2} atomik absorpsiyon spektrofotometre (Perkin Elmer AA400, USA) ile 324,75 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

Çalışma süresinde adsorbent ile adsorplanan bakır miktarı q_t (mg/g) ve q_{eq} (mg/g) aşağıdaki eşitlikler kullanarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

q_t = t zamanında birim kütlesi başına adsorbe edilen metal miktarı (mg/g)

q_{eq} = dengede birim kütlesi başına adsorbe edilen metal miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç miktarı (mg/L)

C_t = Deneyin t zamanında çözeltide kalan metal miktarı (mg/L)

C_e = Dengede çözeltide kalan metal konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

M = Adsorbent miktarı (g)

3.6. Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon işlemi zaman isteyen bir işlemdir. Adsorpsiyon kinetik verileri uygulanan kinetik modellerin eşitlikleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Adsorpsiyon sistemi için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi önemli bilgiler sağlamaktadır (Aksu, 2005). Çalışmada, adsorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır (Aravindhan vd., 2007; Bekçi vd., 2009; Çelekli vd., 2010).

Tablo 3.1. Kinetik modellerin eşitlikleri

Kinetik Model	Eşitlik	Numara	Kaynakça
Pseudo ikinci derece kinetik	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	(3)	Ho ve McKay, 1999
Logistik model	$y = \frac{A}{1 + \left(\frac{x}{b}\right)^c}$	(4)	Çelekli ve vd., 2010

3.7. Denge Modellemesi

Atık sulardaki istenmeyen bazı maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılması işleminde, adsorbentin tasarımı ve değerlendirilmesi için adsorbsiyon ile ilgili bilgiler önemlidir. Dengede, çözeltideki kirletici madde (C_{eq} , mg/L) ile birim biyosorbent ile tutulan miktarı (q_{eq} , mg/g) arasındaki doğrusal durumu tanımlamak için Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906). Çalışmada bal kabağı kabuğu ile Cu^{+2} iyonlarının gideriminde kullanılan denge modelleri Tablo 3.3 te verilmiştir.

Tablo 3.2. Denge Modellerinin Eşitlikleri

Denge modelleri	Eşitlik	Numarası	Kaynakça
Langmuir	$q_{eq} = \frac{b q_0 C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	(5)	Langmuir, 1918
	$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$	(6)	Hameed vd., 2010
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(7)	Freundlich, 1906

Langmuir modeline göre (Langmuir, 1918) adsorbentin yüzeyde sınırlı sayıda tanımlanan homojen bölgeler bulunmaktadır. Freundlich modelinde ise, ne homojen ne de adsorpsiyonun sınırlayıcı düzeninin olmadığını düşünülmektedir (Freundlich, 1906).

3.8. Modellerin Hata Analizi

Balkabağı kabuğu ile Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu açıklayan en iyi modeli bulmak için; deneysel ve modellerden elde edilen verilere hata fonksiyonu uygulanmıştır. Çalışmada, hataların karelerinin toplamı (sum of square errors; *SSE*) kullanılmıştır (Çelekli vd., 2010). Fonksiyon eşitliği;

$$SSE = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}})^2}{N}} \quad (8)$$

q_{exp} ; deneylerden elde edilen birim adsorbent başına tutulan metal miktarı (mg/g)

q_{pred} ; modellemelerden görülen birim adsorbent kütleinde tutulan tahmini metal miktar (mg/g)

N ; örnek sayısıdır.

3.9. İstatistiksel Yöntemler

Çalışmada, adsorbentin farklı parçacık büyüklüklerinde, miktarında, pH düzeylerinde ve sıcaklıklarda *C. moschata* kabuğu tarafından uzaklaştırılan Cu^{+2} miktarları arasındaki farklılıkları belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 16,0 (SPSS Inc. Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ile modellerden tahmin edilen değerler arasındaki uyum ilişkisi SigmaPlot version 11 (Systat Software, Ianc. California, USA) bilgisayar programı Marquardt-Levenberg algoritması yardımıyla hesaplanmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bal kabağının kabuğundan elde edilen adsorbent ile Cu^{+2} iyonlarının uzaklaştırılması,

- (i) KOH aktivasyonu ve Cu^{+2} artım kapasitesi
- (ii) Adsorbenttin FTIR-ATR ve SEM analizleri ile karakterisasyonu
- (iii) Adsorbenttin pH sıfır yük noktasının belirlenmesi,
- (iv) Başlangıç pH değerinin (pH 4, 5 6 ve 6,3),
- (v) Adsorbent dozunun (0,5; 1; 2 ve 4 g/L),
- (vi) Sıcaklık düzeyinin (298, 308 ve 318 K),
- (vii) Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarının (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg/L) ve
- (viii) Etkileşim zamanının ($t=0, 5, 10, 15, 30, 45, 60$ ve 90 dak.) etkileri araştırılmıştır.

4.1. KOH modifikasyon etkisi

Balkabağı kabuğu ile KOH modifiye edildikten sonra Cu^{+2} iyonlarının arıtımında adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışma sonuçları KOH modifiye edilen adsorbent ön işlem yapılmamış ham adsorbente göre yaklaşık iki kat daha etkili olmuştur. Böylelikle bundan sonra tüm deneylerde KOH ile modifiye edilen adsorbent kullanılması uygun görülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bal kabağı kabuğunun (a) Normal, (b) KOH işlenmiş ve (c) KOH modifikasyonlu adsorbent ile Cu^{+2} 'lu giderimi

4.2. Adsorbentin Karakterize Edilmesi

4.2.1. FTIR-ATR Analizi

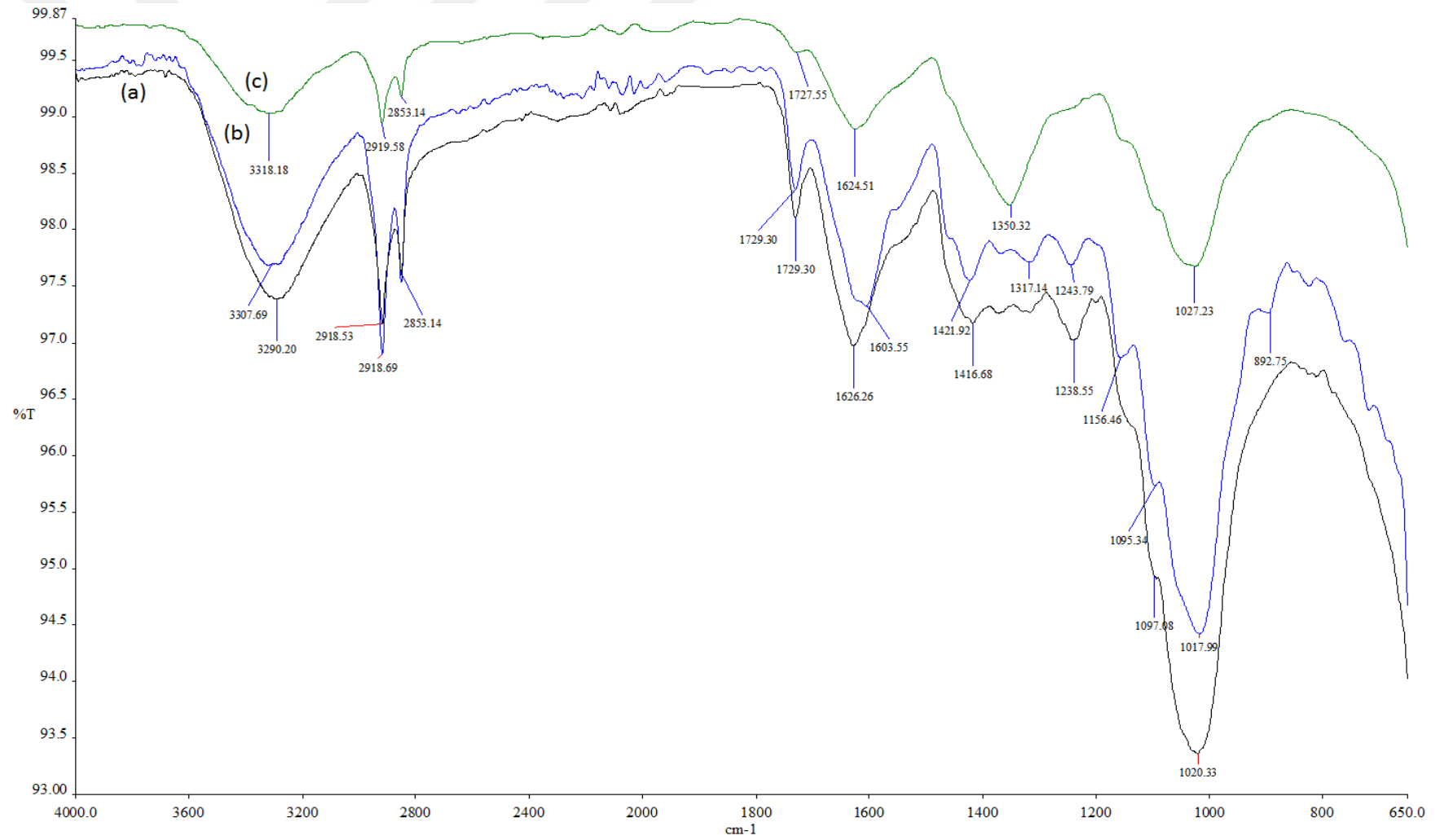
Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent yüzeyinin kimyasal yapısına, yüzey alanına ve bu alandaki gözeneklere bağlı olarak değişmektedir. Adsorbent yüzeyi amino, hidroksil, karboksil, karbonil, sülfat ve fosfat gibi çeşitli fonksiyonel grupları içermektedir. Bu gruplar atık sulardaki istenmeyen molekülleri bağlayabilmektedir. Dolayısıyla, adsorbentin yüzeyinin kimyasal yapısının belirlenmesi adsorpsiyon çalışmaları çok önemlidir.

Çalışmada, adsorbentin doğal, KOH-adsorbent ve KOH-adsorbent+ Cu^{+2} yüklü bal kabağı kabuğunun bakır adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey yapısının karakterizasyonu FTIR-ATR analiz edilmiştir. FTIR-ATR sonuçları Şekil 4.2 ve Tablo 4.1’de verilmiştir. FTIR-ATR ile analizleri sonucunda bal kabağı adsorpsiyonundan sorumlu fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

Normal adsorbentin Cu^{+2} arıtım öncesi sade yüzey yapısı (Şekil 4.2a), KOH’lu arıtım sonrası (Şekil 4.2b) ve Cu^{+2} yüklü adsorbent arıtım sonrası (Şekil 4.2c) fonksiyonel grupların değiştiği görülmüştür. FTIR-ATR analizi sonucunda adsorbentin normal yapısında 3209, 2917, 1729, 1648, 1421, 1311 ve 1095 $1/\text{cm}$ piklerine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 4.1). KOH ile adsorbent modifikasyonu sonucunda adsorbent yüzeyinde bazı fonksiyonel gruplar işaret eden piklerin değiştiği görülmüştür. Adsorbentin KOH ile ön işleme sonrası bal kabağı kabuğu yüzeyinde 3307, 2918, 1729, 1630, 1416, 1312 ve 1097 $1/\text{cm}$ ’deki pikler görülmüştür. FTIR-ATR analizi KOH ile yapılan ön işlem sonucunda adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların tümünün değiştiğini göstermiştir. KOH-adsorbent+ Cu^{+2} arıtımından sonra adsorbent yüzeyinde ise 3318,

2918, 1727, 1632, 1416, 1313 ve 1097 1/cm pikler bulunmuştur. FTIR analiz sonuçları, Cu^{+2} arıtımından sonra özellikle 1630,19 1/cm ($-\text{C}=\text{O}$ amid, N-H), 1312,18 1/cm ($-\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_3$), 1729,30 1/cm ($-\text{C}-\text{O}$) ve 3307,10 1/cm ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) piklerinde değişiklikler olduğunu göstermiştir (Arief vd., 2008). Dolayısıyla, Cu^{+2} arıtımında, amino , karboksil, metil ve amid gibi fonksiyonel gruplar önemli rol oynamıştır (Tablo 4.1). Bakır arıtımının yapıldığı daha önceki çalışmalar vardır.





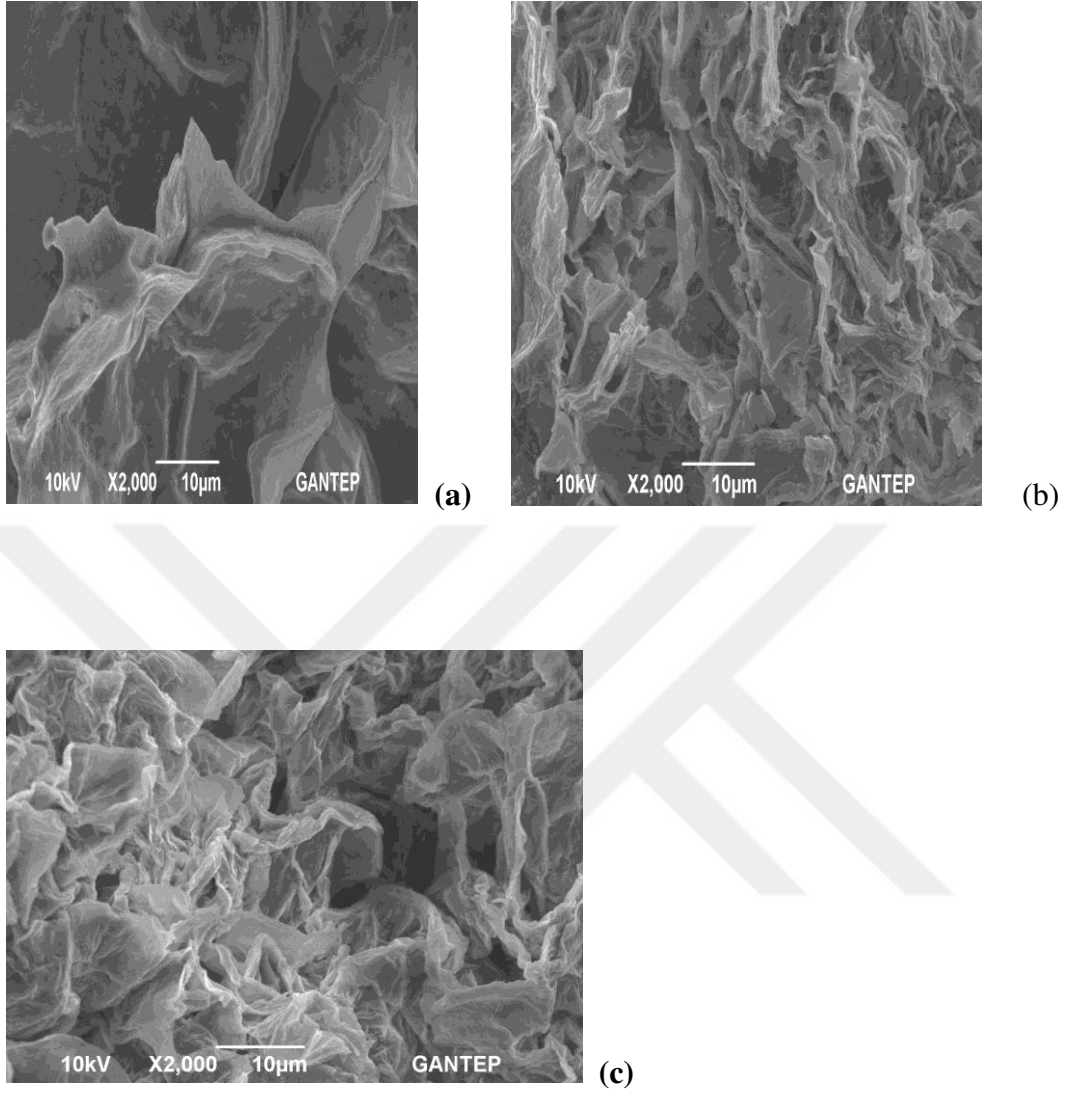
Şekil 4.2. Bal kabağı kabuğunun (a) doğal yapısı, (b) aktive edilmiş adsorbent (c) Cu^{+2} adsorpsiyon sonrası FTIR sonuçları

Tablo 4.1. Normal, KOH'lu ve KOH+Cu⁺²'li arıtım işleminde bal kabağının FTIR-ATR analiz sonuçları

Fonksiyonel grup	Normal	KOH'lu	KOH+Cu ⁺² yüklü
-NH ₂ , -OH	3290,40	3307,10	3318,15
-OH hidroksil	2917,26	2918,20	2918,25
-C-O	1729,18	1729,30	1727,25
-C=O amid, N-H	1648,72	1630,19	1632,17
-C-O-C, -OH	1421,24	1416,92	1416,08
-C-H, -CH ₃	1311,24	1312,18	1313,21
C-N ve Eter	1095,12	1097,16	1097,23

4.2.2. SEM analizi

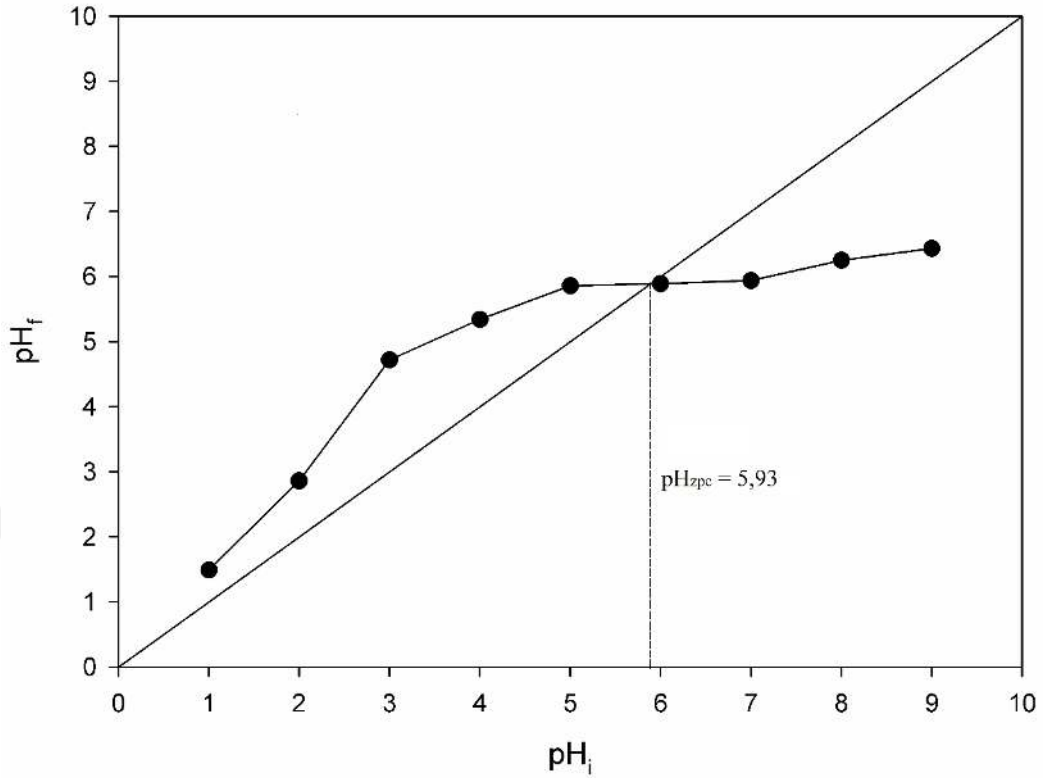
Balkabağı kabuğunun normal, KOH modifikasyonlu ve KOH modifiakasyonlu adsorbentten Cu⁺² gideriminden sonra elde edilen adsorbentlerin yüzey yapılarının SEM görüntüleri Şekil 4.3.a, b ve c'de sırasıyla verilmiştir. Çalışılan üç farklı biyokütlenin yüzeysel morfolojileri arasındaki farklılıklar SEM şekillerinde gösterilmiştir. Kurutulmuş balkabağı kabuğunun doğal görünümünde (Şekil 4.3a) herhangi bir kırılma görülmemiştir. Ancak bu adsorbent KOH ile modifiye edildikten sonra biyokütle üzerinde çeşitli gözenekler ve oval yapıların olduğu bulunmuştur (Şekil 4.3b). Modifikasyon sonrası adsorbent yüzeyinin arttığı ve bu durumun Cu⁺² iyonlarının transferinde ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin artışında önemli rol oynayabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.3c). Adsorbent yüzeyindeki görülen bu değişimler tatlı patates kabuğunda (Asuquo vd., 2016), elma atıkları (Hesas vd., 2013) ve portakal kabuğu (Fernandez vd., 2015) gibi farklı tarımsal atıkların kullanıldığı daha önce yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da rapor edilmiştir.



Şekil 4.3. Bal kabağı kabuğunun (a) normal, (b) KOH modifikasyonlu ve (c) KOH modifikasyonlu Cu^{+2} gideriminden sonra bal kabağı kabuğu biyokütleleri

4.2.3. Adsorbenttin pH sıfır yük noktası

Çözelti pH düzeyinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini anlamak için, adsorbent pH sıfır yük noktasının (pH_{syn}) belirlenmesi gerekmektedir (O'Mahony vd., 2002, Al-Degs vd., 2008; Çelekli vd., 2010). Bu çalışmada adsorbent pH sıfır yük noktası değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu pH düzeyinde balkabağı kabuğu ile Cu^{+2} molekülleri arasındaki etkileşim minimum düzeydedir (Çelekli vd., 2013). Cu^{+2} ile işlenmiş hali ve bununla beraber KOH ile işlenmiş balkabağının kabuğu pH_{syn} 5,93 olarak belirlenmiştir.



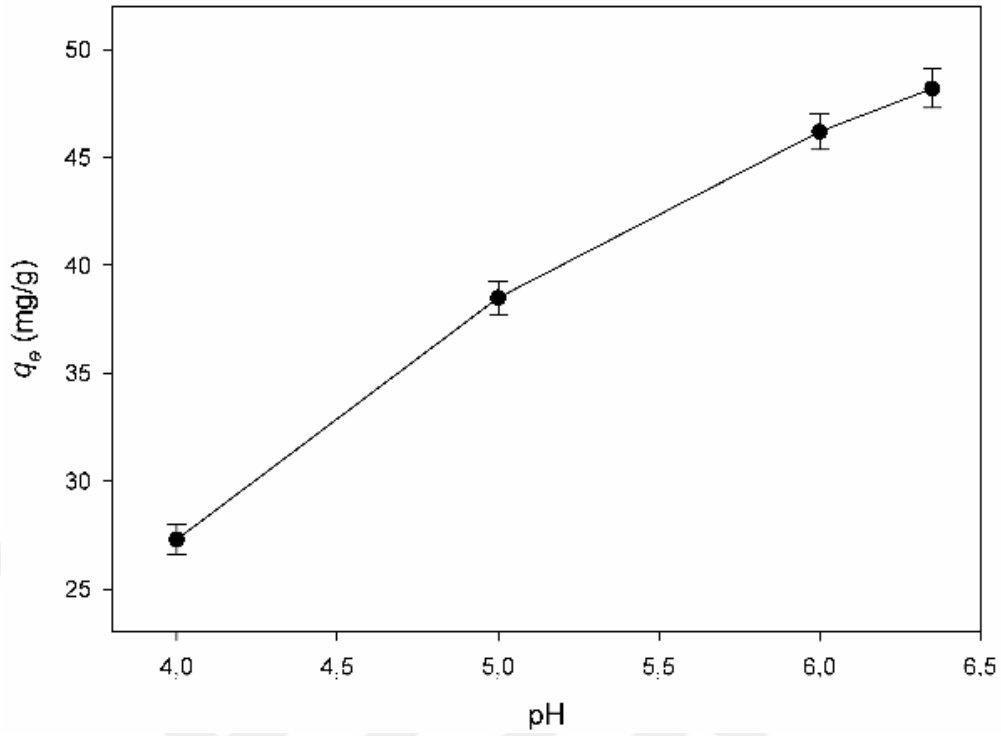
Şekil 4.4. Adsorbentin pH sıfır yük noktası (pH_{syn})

Bir yeşil alg türü olan *Spirulina platensis*'in pH_{syn}'sı 8,5 (Çelekli vd., 2010), *Spirogyra* sp.'nin pH_{syn}'sı 7,36–7,53 arasında (Güler ve Sarıoğlu, 2013) ve *Chara contraria*'nın pH_{syn}'sı 7,9 olarak bulunmuştur (Çelekli vd., 2011).

4.3. Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Çözelti pH değeri, hem adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hem de çözeltideki istenilmeyen molekülün kimyası üzerinde önemli etkilere sahiptir (Aksu ve Tezer, 2005; Çelekli vd., 2010; Salleh vd., 2011). Dolayısıyla, adsorbsiyon süresince, adsorpsiyon kapasitesini artırmak için adsorpsiyon çözeltisinin optimum pH değerinin belirlenmesi çok önemlidir (Saratale vd., 2011).

Çalışmalar, 50 mg/L Cu⁺² çözeltisi içinde, pH 4'ten 6,3'e kadar, 125 µm parçacık büyüklüğündeki adsorbentten 50 mg/L olacak şekilde yapılmıştır. Balkabağı kabuğunun Cu⁺² adsorpsiyon kapasitesi pH 4 ve 5'te düşük iken pH 6-6,3 arasında ise desteklenmiştir. Çalışma sonucunda en iyi adsorpsiyon pH 6,3'te gerçekleşmiştir (Şekil 4.5).

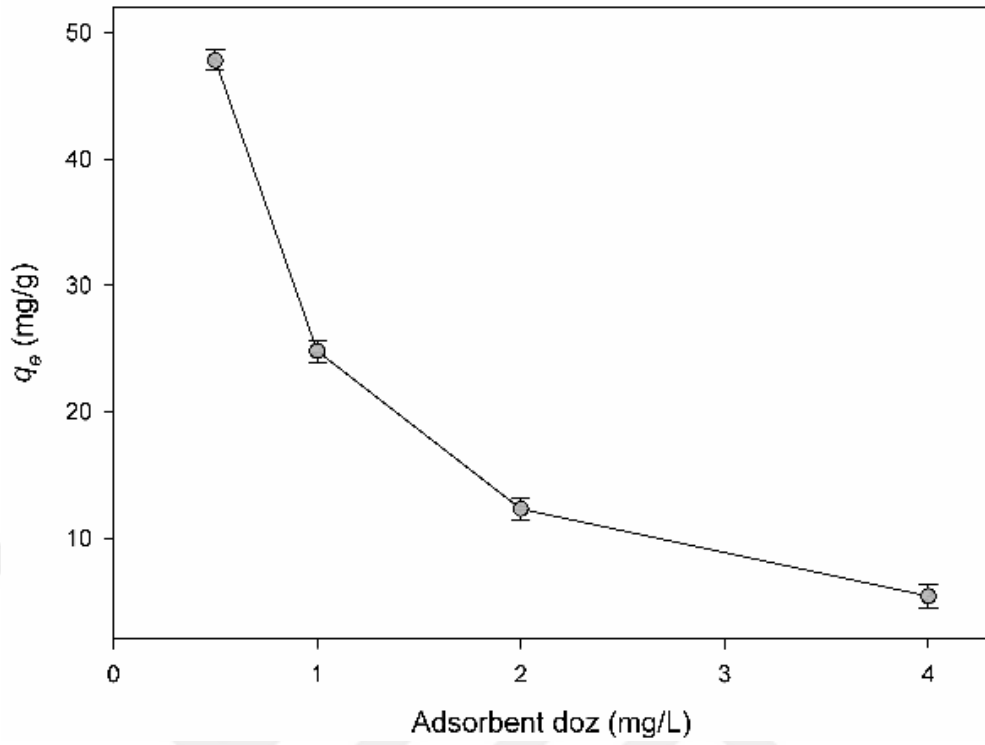


Şekil 4.5. Başlangıç pH düzeyinin Cu^{+2} arıtımı üzerine etkisi ($C_0=50$ mg/L)

4.4. Adsorbent Miktarının Etkisi

Adsorbent miktarının belirlenmesi adsorbent ve adsorbant arasındaki etkileşimin verimli olması açısından önemli rol oynamaktadır (Salleh vd., 2011). Çalışmada 125 μm 'lik parçacık büyüklüğüne sahip 4 farklı adsorbent konsantrasyonu (0,5, 1, 2 ve 4 g/L) 50 mg/L başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonunu içeren çözeltilerde çalışılmıştır.

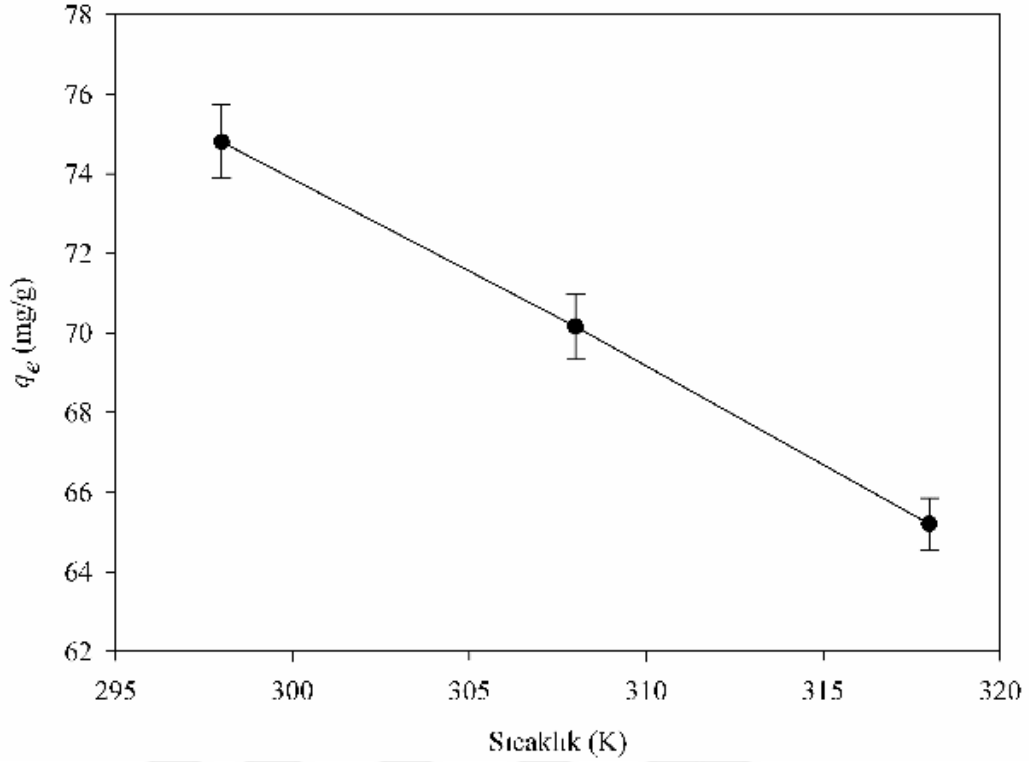
Adsorbent miktarı 4 mg/L'den 0,5 mg/L'ye doğru gidildikçe, adsorbentten bakır giderim düzeyi artmıştır (Şekil 4.6). En iyi adsorbent 0,5 mg/L'de gerçekleşmiştir. Benzer sonuçlar (Arıca vd., 2007) yapmış olduğu adsorbent miktarı çalışmalarında da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Adsorbent dozun Cu²⁺ üzerindeki etkisi (50 mg/L)

4.5. Sıcaklığın Etkisi

Ortam sıcaklık adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli bir faktördür. *C. moschata* kabuğu ile Cu²⁺ 'nın giderimi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için 298, 308 ve 318 K sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığının artması ile Cu²⁺ bal kabağı kabuğu ile arıtım miktarı azalmıştır. Dolayısıyla, adsorpsiyon işleminde sürecin ekzotermik olduğunu göstermiştir (Şekil 4.7).

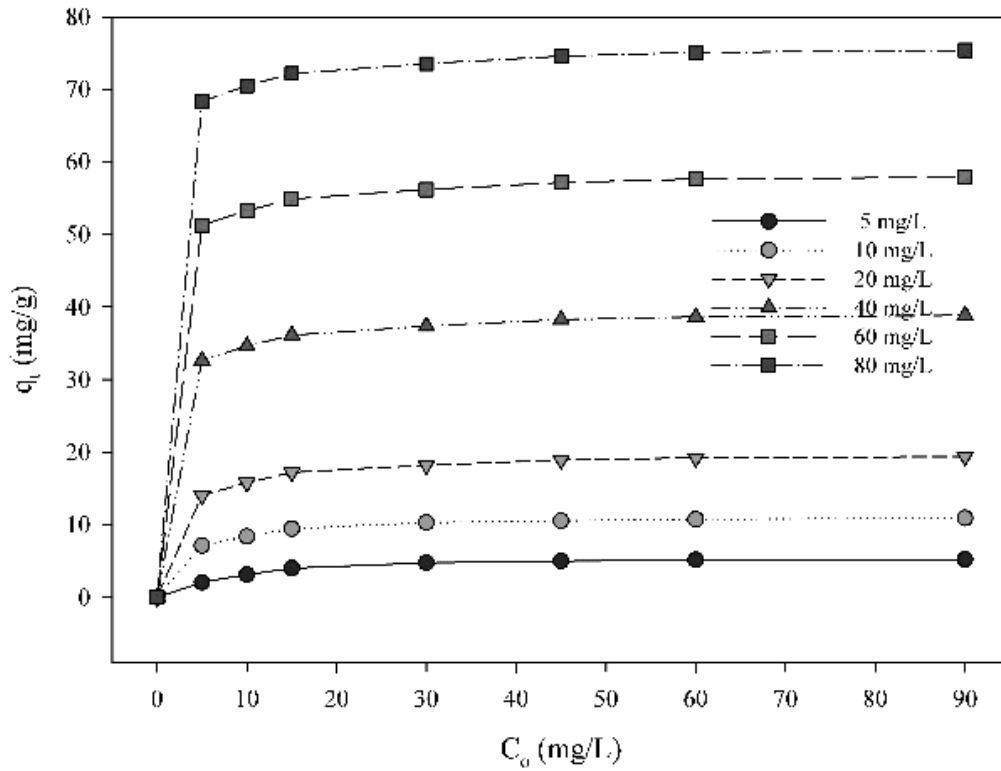


Şekil 4.7. Sıcaklığın Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ($C_0 = 80 \text{ mg/L}$, pH 6)

Yüksek sıcaklık, adsorbentin yüzeyindeki porların içerisine metal moleküllerinin tutulmasını göstermiştir (Saratale vd., 2011). Benzer sonuçlar Arıca vd. (2007) ve Salleh vd. (2011) yaptıkları çalışmada da rapor edilmiştir (Bayramoğlu ve Arıca 2007). 5 ile 35 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışmışlar ve sıcaklık arttıkça arıtımın arttığını dolayısıyla sürecin endotermik olduğunu söylemişlerdir.

4.6. Başlangıç Cu^{+2} Konsantrasyonunun Ve Etkileşim Zamanının Etkisi

Başlangıç Cu^{+2} miktarının (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg/L) adsorpsiyon işlemi üzerine etkisi pH 6,3'te 125 μm 'lik parçacık büyüklüğünde, 0,5 g/L adsorbent düzeyinde ve üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) denemeler yapılmıştır. Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonu ve etkileşim zamanının adsorpsiyonu Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Başlangıç Cu^{+2} miktarının 298'deki tutma kapasitesi üzerine etkisi

Başlangıç Cu^{+2} miktarının 5 mg/L'den 80 mg/L'ye artması ile *C. moschata* kabuğu ile adsorbe edilen Cu^{+2} miktarı istatistiksel olarak önemli derecede ($p < 0,05$) artmıştır. Adsorpsiyon çözeltisindeki başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonunun artması, Cu^{+2} moleküllerinin adsorbent üzerine geçişini artırıcı güç sağlamıştır (Çelekli ve Bozkurt, 2013). Ayrıca, başlangıç Cu^{+2} miktarının artması ile adsorbent ile Cu^{+2} molekülleri arasındaki etkileşimin olasılığını arttırmaktadır (Çelekli ve Bozkurt, 2013). Çalışma sonucunda, balkabağı kabuğu ile Cu^{+2} giderimi en fazla 80 mg/L başlangıç düzeyinde gerçekleşmiştir. Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

C. moschata kabuğu; çalışmanın ilk 5 dakikasında Cu^{+2} ve KOH moleküllerini ortamdan önemli derecede uzaklaştırmıştır ($p < 0,05$). Bu süreden sonra arıtım oranı giderek azalmaktadır ve azalma statik denge durumuna gelinceye kadar sürmüştür. Adsorpsiyon sürecinde, arıtımda etkili olan fonksiyonel gruplar başlangıçta çok miktarda olup zamanla dolmaktadır. Dolayısıyla zamanla, Cu^{+2} moleküllerini tutacak fonksiyonel grup sayısının azalması veya doyması nedeniyle ortamdan Cu^{+2} moleküllerinin uzaklaştırılması zorlaşmaktadır (Çelekli vd., 2012). Adsorpsiyon işlemi çok kısa bir sürede

(30 dak.) tamamlanmıştır. Çalışmada kullanılan balkabağı kabuğu, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentlere göre çok kısa sürede tamamlamıştır (Çelekli vd., 2012). Bu durum adsorpsiyon işlemlerinin maliyeti açısından son derece önemlidir.

4.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Balkabağı kabuğu KOH'lu ve Cu^{+2} li adsorpsiyon kinetiğini değerlendirmek için, Pseudo ikinci derece ve Logistik kinetik modelleri kullanılmıştır. Doğal ve KOH modifikasyonu yapılmış yüklü adsorbent ile adsorpsiyon kinetiği sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Pseudo ikinci derece ve Logistik kinetik modeller deneysel verilere çok iyi uyum göstermiştir.

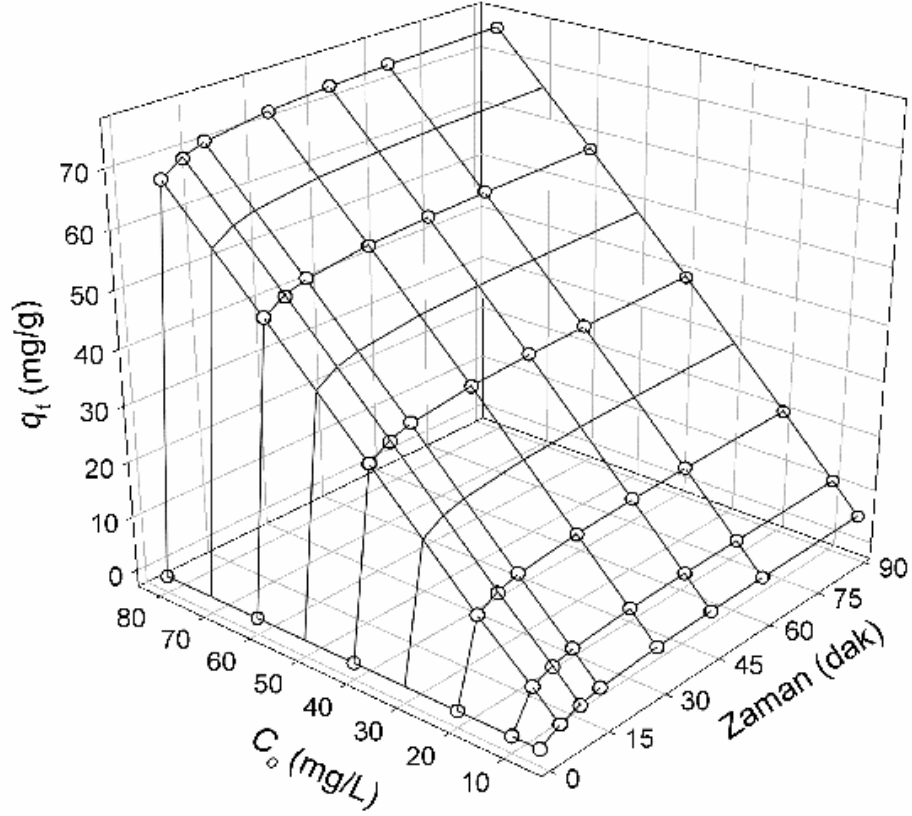
Başlangıç metal konsantrasyonunun, adsorbentin metal kapasitesi üzerinde önemli etkisi vardır (Das, 2010). Çalışmada, 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 mg/L başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonlarının etkisi çalışılmıştır. Çalışmalarda, çözelti pH'sı 6 ve 0,5 g/L adsorbent miktarı ile 3 farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) denemeler yapılmıştır.

298 K sıcaklıkta başlangıç Cu^{+2} miktarı 5 mg/L'den 80 mg/L'ye çıkınca bakır adsorpsiyon miktarı 5,38mg/L'den 78,13 mg/L'ye çıkmıştır. Başlangıç Cu^{+2} konsantrasyonu, *C. moschata* tarafından uzaklaştırılan Cu^{+2} metal miktarını önemli seviyede etkilemiştir. Yüksek metal konsantrasyonları bakırın adsorbant üzerinde tutulmasında baskılayıcı bir güç olarak iş görmüştür. Çözeltideki başlangıç metal konsantrasyonunun artması, adsorbent-metal etkileşimine uygun olarak artışa neden olmuştur (Fujiwara vd., 2007). Başlangıç metal konsantrasyonu 25 mg/L'den 300 mg/L'ye doğru arttıkça ağır metal adsorpsiyon miktarında 3 mg/g'den 29 mg/g'a doğru artış gösterilmiştir (Güler ve Sarıoğlu, 2013).

Adsorpsiyonun ilk 30 dakikasında Cu^{+2} molekülleri büyük ölçüde adsorbent tarafından ortamdaki uzaklaştırılmıştır. (Şekil 4.9). Bunun sebebi olarak adsorpsiyondan sorumlu fonksiyonel grupların adsorpsiyon gerçekleştikçe dolması ve dengelenmesidir.

Tablo 4.2. Kinetik model sonuçları

Sıcaklık	Pseudo ikinci						Logistik			
	C ₀	q_{exp}	k	q_{pred}	R ²	SSE	μ	A	R ²	SSE
		(mg/g)	(g/mg/dak)	(mg/g)			(mg/g/dak)	(mg/g)		
298	5	5,17	0,0195	5,1527	0,9924	0,220	7,56	5,38	0,9983	0,071
	10	10,12	0,0273	9,8203	0,9989	0,317	3,36	10,62	0,9990	0,101
	20	19,84	0,0229	19,0934	0,9988	0,636	1,73	21,07	0,9995	0,128
	40	38,88	0,0238	37,6099	0,9991	0,987	0,44	41,10	0,9998	0,149
	60	57,20	0,0241	55,3217	0,9993	1,423	0,14	60,33	0,9999	0,156
	80	74,80	0,0235	72,5063	0,9996	1,753	0,08	78,13	0,9999	0,153
308	5	4,82	0,0179	4,7178	0,9923	0,257	8,32	5,03	0,9984	0,065
	10	9,44	0,0256	9,0954	0,9988	0,335	3,82	10,11	0,9991	0,089
	20	18,52	0,0226	17,9932	0,9992	0,443	2,02	19,55	0,9997	0,095
	40	36,38	0,0248	35,5258	0,9990	0,646	0,48	38,45	0,9998	0,159
	60	53,56	0,0254	52,7151	0,9994	0,607	0,16	56,28	0,9999	0,169
	80	70,16	0,025	69,815	0,9995	0,496	0,07	73,59	0,9999	0,142
318	5	4,444	0,0156	4,4145	0,9848	0,241	9,27	4,54	0,9983	0,063
	10	8,73	0,0242	8,4553	0,9990	0,268	4,43	9,36	0,9992	0,078
	20	17,16	0,0226	16,6849	0,9992	0,403	2,23	18,12	0,9997	0,093
	40	33,74	0,0244	33,0971	0,9988	0,481	0,54	36,00	0,9998	0,151
	60	49,72	0,0254	48,6682	0,9993	0,758	0,20	52,31	0,9999	0,164
	80	65,20	0,0228	64,7716	0,9997	0,379	0,20	67,33	0,9999	0,120



Şekil 4.9. *C. moschata* ile Cu^{+2} adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece kinetik modellemesi (298 K, $m=0,05$ g). (Daireler deneysel verileri, çizgiler Logistik kinetik model verilerini göstermektedir).

Literatürde, etkileşim zamanının 20 dak. ve pH'ın 5 olduğu mikro alg karışımının adsorbent olarak kullanıldığı Cu^{+2} arıtımı çalışması gösterilmiştir. *Spirogyra* sp. ile Cu^{+2} arıtımında 10 dakikasında arıtımın % 85-90'ının tamamlandığı ve 30 dakika sonunda dengeye ulaşıldığı kaydedilmiştir (Rajfur vd., 2012).

Çalışmada kullanılan KOH'lu *C. moschata* diğer adsorbentlere göre daha hızlı işlem gerçekleştirmiştir. Bu gibi çalışmaları daha hızlı ve ekonomik seviyeye getirmek çok önemlidir.

4.8. Adsorpsiyon Denge Modellemesi

Denge modellemesi, adsorbent tarafından işlenilen adsorbantların madde miktarı ile dengedeki çözelti ile arasındaki etkileşimi gösterir. Adsorpsiyon miktarı ve çözeltini konsantrasyonunda oluşan değişimler bittiği zaman adsorpsiyon dengesi kurulmuş olur. Denge modellemesinde oluşan adsorpsiyon bilgileri; sulu çözeltilerden istenmeyen maddelerin yok edilmesinde, adsorbentin oluşmasından ve değerlendirilmesinde gereklidir (Aravindan vd., 2007).

Langmuir ve Freundlich değerleri denge verilerini açıklamak için kullanılan denge modelleridir (Aksu, 2005; Çelekli vd., 2009). Modelleme ile çözeltide bulunan Cu^{+2} miktarı (C_{eq} , mg/L) ile dengedeki birim adsorbent üzerine adsorbe edilen doz miktarı (q_{eq} , mg/g) arasındaki ilişki belirlenir. Denge model sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Balkabağı kabuğunda KOH ile modifiye edildiğinde çok daha yüksek değerler meydana gelmiştir. Langmuir ve Freundlich değerleri bu oluşan sonuçları farklı değerlerde diğer bitkilerde görülmüştür. Bizim çalışmamızda elde edilen q_{max} (mg/g) değeri 473,37 olarak ölçülmüştür.

Freundlich modeline göre aktif bölgelerin adsorbent yüzeyinde heterojen olarak dağıldığı kabul edilmektedir (Freundlich, 1906). Freundlich modelinin adsorpsiyon denge modeli olarak uygunluğunu açıklamak için adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve adsorpsiyon yoğunluğu (n) değişkenlerin değerleri önemlidir.

Buğday kabuğunun adsorbentinde q_{max} de modifiye işleminden sonra değeri 8,26 mg/g olarak tespit edilmiştir (Başçı vd., 2004). Başka örneklerde ise yenedünya kabuğunda NaOH ile modifiye edildiğinde ise sonuç q_{max} 33,30 mg/g olmuştur (Awwad vd., 2012). Sonuçlarda görüldüğü gibi Langmuir ve Freundlich değerleri modifiye olduklarında farklı değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.3. KOH ile modifiye edilen Cu^{+2} pH iyonları üzerindeki emilimi ve parametre değeri

Sıcaklık(K)		298	308	318
Langmuir	q_L	427,65	448,62	473,37
	b_o	0,0049	0,0041	0,0033
	R^2	0,956	0,950	0,959
	SSE	0,0072	0,0078	0,0071
Freunlich	K_F	2,277	1,974	1,693
	n	1,070	1,062	1,054
	R^2	0,9999	0,9999	0,9999
	SSE	0,0036	0,0031	0,0030

Tablo 4.4. Tarımsal ürünlerin modifiye iyi sonuçlanmış etkileri

Adsorbent	Modifiye olmuş	q _{max} (mg/g)	Kaynakça
Buğday kabuğu	-	8,26	Basci vd., 2004
Pirinç kabuğu	NaOH	10,90	Krishnani vd., 2008
Yenidünya yaprağı	NaOH	33,30	Awwad vd., 2012
Kavak yaprağı	-	10,00	Dundar vd., 2008
Kavak kabuğu	H ₂ O ₂ /MgCl ₂	33,00	Gangi vd., 2005
Yosun	-	11,10	Grim vd., 2008
Yerfıstığı kabuğu	-	12,00	Johnson vd., 2002
<i>Ascophyllum nodosum</i>	-	2,35	Alhakawati vd., 2004
<i>Marruium globosum</i>	NaOH	16,23	Kilic vd., 2009
Sert ağaç yaprağı	-	6,79	Chen vd., 2011
Saman yaprağı	-	12,52	Chen vd., 2011
Karpuz çekirdeği	-	79,40	Cochrane vd., 2006
Kahve çekirdeği	Sitrik asit	60,37	Cordova vd., 2013
Portakal kabuğu	NaOH, sitrik asit	86,73	Izquierdo vd., 2013
Portakal kabuğu	NaOH ve CaCl ₂	72,73	Feng vd., 2009
Balkabağı kabuğu	KOH	473,37	Bu çalışmada

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Çalışma sonucunda ortaya çıkan önemli sonuçlar şunlardır;

Teknolojinin artması ile ağır metal kullanımı sonucunda ortaya çıkan atık sular gelişi güzel doğal sulara bırakılmaktadır. Atık sulardan ağır metal arıtımı hem sağlık hem de çevre ile ilgili konuların engel olması yönünden çok önemlidir.

- KOH ön işlenmiş balkabağı pH_{syn}'sı 5,93 olarak bulunmuştur.
- KOH ön işlenmiş *C. moschata* doğal adsorbente göre çok daha fazla ile Cu⁺² adsorpsiyonu yapmıştır.
- Adsorbentin FTIR-ATR analizi test edilmiş ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Hidroksil ve amid gruplarının Cu⁺² adsorpsiyonundan sorumlu oldukları tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon işlemini, başlangıç pH değeri, başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık ve etkileşim zamanı önemli derecede etkilemiştir.
- En fazla metal arıtımı pH 6,3'te oluşmuştur.
- Ortam sıcaklığının 298 K'den 318 K'e çıkması ile Cu⁺² arıtım kapasitesi azalmıştır. Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermiştir.
- Adsorpsiyonun ilk 10 dakikasında Cu⁺² molekülleri büyük ölçüde adsorbent tarafından ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Adsorpsiyonun ilk 30 dakikasıdan sonra ise statik denge durumuna ulaşmıştır.
- Daha yüksek R^2 ve daha düşük SSE değerlerine sahip olan Logistik model, tüm sıcaklıklarda ve Cu⁺² konsantrasyonlarında deneysel kinetik verileri en iyi şekilde tanımlamıştır.
- Cu⁺² arıtımı için Langmuir denge modellemesinin daha uygun olduğu görülmüştür. Modele göre maksimum adsorpsiyon 473,37 mg/g olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 6

ÖNERİLER

Çalışma sonuçlarına göre bir takım önerilerde bulunabiliriz;

- Tarımsal bir ürün olan *C. moschata* ile atık sulardan Cu^{+2} arıtımında önemli potansiyele sahiptir. Bu sebeple daha sonra yapılacak olan orta ve büyük ölçekli arıtmaların koşullarının belirlenmesi gerekmektedir.
- *C. moschata* sularda bolca bulunması ve kolay edilebilir olması nedeniyle ucuz adsorbent olarak kullanılabilir. Böylece, hem atık sulardan Cu^{+2} metali arıtılıp ekolojik denge korunacak ve olası sağlık problemleri engellenecek hem de adsorbentin düşük maliyeti ile ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Ghani, N., Elchaghab, G. (2007). Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption. *International Journal of Science and Technology*. **4**, 451-456.
- Acosta, M. P., Valdman, E., Leite, S. G. F., Battaglini, F., Ruzal, S. M. (2005). Biosorption of copper by *Paenibacillus polymyxa* cells and their Exopolysaccharide. *World Journal of Microbiological Biotechnology*. **21**, 1157-1163.
- Akesson, A., Berglund, M., Schutz, A. (2002). Cadmium Exposure in Pregnancy and Lactation in Relation to Iron Status. *American Journal Public Health*. **92**, 284-287.
- Aksu, K.A.(1998). The role of input vs. universal predispositions in the emergence of tense aspect morphology. Evidence from Turkish. *First Language*. **18**, 255-280.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*. **40**, 1347–1361.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouti, M.I., El-Sheikh, A.H. ve Walker, G.M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* **77**, 16–23.
- Aravindhana, R., Rao, J. R. Nai, B. U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*. **142**, 68–76.
- Aravindhana, R., Rao, J. R. Nai, B. U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*. *Journal of Hazardous Materials*. **142**, 68–76.
- Arıca, M.Y. ve Bayramoğlu, G. (2007). Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of Hazardous Materials* **149**, 499–507.

Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies: *Clean-Soil, Air, Water*. **36**, 937–962.

Asuquo, E.D., Martin, A.D. (2016). Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterization, kinetic and isotherm studies, *Journal Environmental Chemical Engineering*. **4**(4), 4207-4228.

Aydın, M.E. ve Yıldız, S. (2004). Konya Ana Tahliye Kanalı’nda ağır metal kirliliğinin ICP-AES tekniği ile incelenmesi, I. Ulusal Çevre Kongresi, Sivas, 259-265

Ayers R.S. and Westcot D.W. (1976). Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper 29, FAO, Rome. 97 p.

Balcı, B. (2007). Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Bánfalvi, G (2011). "Heavy Metals, Trace Elements and their Cellular Effects". In Bánfalvi, G. *Cellular Effects of Heavy Metals*. Springer. pp. 3–28.

Başçı, N., Kocadağıstan, E., Kocadağıstan, B. (2004). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*. **164**, 135–140.

Bat, L., Gündoğdu, A. ve Öztürk, M. (1998;1999). Ağır metaller, Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, **6**, 166-175.

Bayramoğlu, G. ve Arıca, M.Y. (2007). Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128 using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*. **143**, 135–143.

Baysal, A. (1999). Beslenme, Hatipoğlu Yayınevi, Ankara, 131-147.

Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 1454-1460.

- Belce, A. (2002). Mineraller, İnsan biyokimyası, Palme Yayıncılık, Ankara, 529-537.
- Bhainsa, K. C., D'Souza, S. F. (2008). Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresources Technology*. **99**, 3829-3835.
- Bilal, M., Shah, J.A., Ashfaq, T., Gardazi, S.M.H., Tahir, A.A., Pervez, A., Haroon, H. ve Mohmood, O. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater an review. *Journal Hazard, Mater.* **263**, 322-333.
- Bilge, A., Sevil, V. (2005). Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment. *Journal of Engineering and Natural Science Sigma*. **3**, 94-105.
- Bowen, M. (1966). The Use of Family Theory in Clinical Practice, *Comprehensive Psychiatry*. **7**, 345-374.
- Braz, R. And Babosa, J.M. (2005). Muscicapines, a new class of guaiane-type sesquiterpene alkaloids from *Croton muscicapa*. *Brazilian Chemical Society*. **16**, 553-557.
- Bruis, M.R., Kapil, S., Oehme, F.W. (2000). Microbial resistance to metals in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*. **45**(3), 198-207.
- Bruzzoniti, M.C., Sarzanini, C. ve Mentasti, E. (2000). Preconcentration of contaminants in wateranalysis, *journal of choromatography*, Department of Analytical Chemistry, University of Turin, Elsevier, A 902, Turin-Italy, 289-309.
- Burak, S., Duranyıldız, İ. ve Yetiş, Ü. (1997). Ulusal Çevre Eylem Planı: Su kaynaklarının yönetimi, DSI, Ankara, 7-8.
- Burgaz, S. (2000). Ağır metal zehirlenmeleri ve kullanılan antidotlar, *Farmakoloji Ders Kitabı*, Gazi Kitabevi, Ankara, 105.
- Camelo, L.G.L., Miguez, S.R. ve Marban, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina, *Journal of The Science of the Total Environment*, Elsevier, 204, UK, 245-250

Celiloğlu-Begenirbaş, A.S. (2002). Porsuk Çayı (Kütahya Bölümü)'ndaki Tatlısu Midyesi (*Unio sp.*)'nde bazı ağır metallerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 47.

Çelekli, A. (2006). Comparative analysis of seasonal water quality changes and alga potential between Lake Abant and Lake Gököy. Ph. D. Thesis. University of Abant İzzet Baysal, Institute of Science.

Çelekli, A. , Birecikligil, S.S., Geyik , F., Bozkurt, B. (2012). *Bioresource Technology*. 103.64.

Çelekli, A., Çelekli, F., Çiçek, E., Bozkurt, H. (2014). Predictive modeling of sorption and desorption of reactive azo dye by pumpkin husk. *Environmental Science and Pollution Research*. **21**, 5086-5097.

Çelekli, A., İlğün, G., Kapı, M., Öztürk, B., Bozkurt, H. (2012). Reaktif Red 120'nin Fil dışkısı ile giderimi. *Ekoloji 2012 Sempozyumu*, Kilis.

Çelekli, A., Tanrıverdi, B., Bozkurt, H. (2011). Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*; kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. **169**, 166-172.

Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2009a). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. **152**, 139–145.

Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Beyazçiçek, E. ve Bozkurt, H. (2009b). Effect of initial reactive red 120 concentrations on the biomass production and dye uptake by *Spirulina platensis*. *Fresenius Environmental Bulletin*. 18, 994–998.

Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Bozkurt, H. (2010). An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*. **173**, 123-129.

Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M. T., Kobya, M. (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. **148**, 480–487.

Demirbaş, O., Karadağ, A., Alkan, M., Doğan, M. (2008). Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials*. **153**, 677–684.

Demireuska-Kepova, K., Simova-Stoilova, L., Stoyanova, Z., Holzer, R., Feller, U. 2004. Biochemical changes in barley plants after excessive supply of copper and manganese. *Environ. Exp. Bot.* **52**, 253-266. Department of Chemistry, Van, Turkey.

Deng, S., Ting, Y. P. (2005). Fungal biomass with grafted poly (acrylic acid) for enhancement of Cu (II) and Cd (II) biosorption. *Langmuir*. **21**, 5940-5948.

Dikmen, S. ve Yörükoğulları, E. (2001). Bigadiç (Balıkesir) yöresi doğal zeolit ve modifiye formlarının N₂ adsorpsiyonu, 10. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya.

Dönmez, G. Ç., Aksu, Z., Öztürk, A., Kutsal, T. (1999). A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry*. **34**, 885-892.

Duffus J.H. ve Worth H.G.J. (1996). Fundamental toxicology for chemists, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge-UK, 327

Egemen, Ö. (1999). Çevre ve su kirliliği, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, 42, İzmir, 120.

Ellis, K.V., White, G. ve Warn, A.E. (1989). Surface water pollution and its control, Antony Rome Ltd., Chippenham, Wiltshire. 382.

Engel, D.W., Sundu, W.G. ve Fowler, B.A. (1981). Factors affecting trace metal uptake and toxicity to estuarine organisms, Academic Press, London.

Erdoğrul Ö, Tosyalı C, Erbilir F. (2005). Kahramanmaraş'ta yetişen bazı sebzelerde demir, bakır, mangan, kadmiyum ve nikel düzeyleri. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 2005. **8**(2): ss 27.

Fang, L., Zhou, C., Cai, P., Chen, W., Rong, X., Dai, K., Liang, W., Gu, J. D., Huang, Q. (2011). Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*. **190**, 810-815.

FAOSTAT (2011) FAO Statistics Division 2011 (accessed 21.07.2014).

Fernandez, M.E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2105) Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants, *Bioresour. Technol.* **183**, 221–228.

Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal.* **156**, 2-10.

Freundlich, H. (1906) Adsorption in solution. *Physical and Chemical Society.* **40**, 1361–1368.

Fu, L. & Wang, Y-G. (2011). Nonparametric rank regression for analyzing water quality concentration data with multiple detection limits, *Environmental Science & Technology.* **45**: 1481–1489.

Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., Ueda, K. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions on l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials.* **146**, 39–50.

Garrido, J.L. and Zapata, M. (1998). Detection of new pigments from Prymnesiophyceae by high-performance liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, visible spectroscopy, and fast atom bombardment mass spectrometry. *J. Phycol.* **34**, 70-78.

Gidirişlioğlu, A., Çakır, R., Tok, H., Ekinci, H. ve Yüksel, O. (1996). Ergene Nehri ve kollarının evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmesi ve toprak üzerine etkileri, *Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Yıllığı*, T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, APK Dairesi Başkanlığı, 102, Ankara, 308-321

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1994). Çevresel etkilere bağlı olarak ortaya çıkan hastalıklar, *Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Müdürlüğü*, Ankara, 22-31.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). Kimyasallar ve çevre, *Sağlık Bakanlığı Temel Kaynak Dizisi*, 50, Ankara.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). Kimyasallar ve çevre, *Sağlık Bakanlığı Temel Kaynak Dizisi*, 50, Ankara.

Güler, Ü. A., Sarioğlu, M. (2013). Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp., Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**, 369-377.

Güler, Ü. A., Sarioğlu, M. (2013). Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra* sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**, 369-377.

Gündüz, T. (1994). Çevre Sorunları, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Harris, P. O., Ramelow, G. J. (1990). Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. *Environmental Science and Technology*. **24**, 220-228.

Hassan, S. H. A., Kim, S.-J., Jung, A. Y. Joo, J. H. Eun, O. S., Yang, J. E. (2009). Biosorptive capacity of Cd (II) and Cu (II) by lyophilized cells of *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of General and Applied Microbiology*. **55**, 27–34.

Hemambika, B., Rani, M. J., Kannan, V. R. (2011). Biosorption of heavy metals by immobilized and dead fungi cells: a comparative assessment. *Journal of Ecology and Natural Environment*. **3**, 168-175.

Hernández-Jiménez MJ, Lucas MM, de Felipe MR. (2002). Antioxidant defense and damage in senescing lupin nodules. *Plant Physiol Biochem*. **40**, 645–657.

Hesas, R.H., Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption, *BioResources*. **8**, 2950–2966.

Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Institution of Chemical Engineers*. **76**, 183-191.

Horne, A.J. and Goldman, C.R. (1994). *Limnology*, McGraw- Hill, New York.

Horne, A.J. and Goldman, C.R. (1994). *Limnology*. McGraw –Hill press United States of America. 133pp.

Hossain, M. I. (2012). "Towards an Evaluation of Ombudsman in Bangladesh", Bangladesh Research Foundation Journal. **1**(1). 183-188.

Ideriah T. J. K., David-Omiema S., Ogbonna D. N. (2012). Distribution of heavy metals in water and sediment along Abonnema shoreline, Nigeria. Resources and Environment; **2**(1): 33-40.

Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier.

Johnson, P. D., Watson, M. A., Brown, J., Jefcoat, I. A. (2002). Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. *Waste Management*. **22**, 471-480.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1992). Trace Element in Soils and Plants 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL 365 pp.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal G, Güven, A. ve Timur, S. (2009). Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf (Ziyaret Tarihi 12 Mart 2011)

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

Karadede, H. (1997). Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 10-72

Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. ve Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. **168**, 304–309.

Keller, C. , Hammer, D. (2004). Metal availability and soil toxicity after repeated croppings of *Thlaspi caerulescens* in metal contaminated soils. *Environ Pollut*. **131**, 243-254.

Kılıçel, F. (2006). "Heavy Metal Contamination in Soils of Garbage Area in Van, Turkey", Asian Journal of Chemistry. **18**(1), 461-468.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of American Chemical Society*. **40**, 1361–1368.

Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*. **44**, 19-41.

Li, X., Xu, Q., Han, G., Zhu, W., Chen, Z., He, X., Tian, X. (2009). Equilibrium and kinetic studies of copper (II) removal by three species of dead fungal biomasses. *Journal of Hazardous Materials*. **165**, 469-474.

Lohani, M.B., Singh, A., Rupainwar, DC., Dhar. (2008). Seasonal variations of heavy metal contaminain in river Gomti of Lucknow City negion. *Environmental Monitoring and 955c 55 mont*. **147**(1-3),253-263.

Meharg AA, Macnair MR. (1994). Relationship between plant phosphorus status and the kinetics of arsenate influx in clones of *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv. in their tolerance to arsenite. *Plant Soil*. **162**, 99–106

Mehta SK, Gaur JP. (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*. **25**, 113–152.

Mukhopadhyay, M., Noronha, S. B., Suraishkumar, G. K. (2007). Kinetic modeling for the biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass, *Bioresource Technology*. **98**, 1781–1787.

Nuhoğlu, Y., Malkoç, E., Gürses, A., Canpolat, N. (2002). The removal of Cu (II) from aqueous solutions by the *Ulothrix zonata*. *Bioresources Technology*. **85**, 331-333.

O'Mahony, T., Guibal, E. ve Tobin, J.M. (2002). Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme and Microbial Technology*. **31**, 456–463.

Okur, Müjgan. (2011). Tekstil Atık sularındaki Metal-Kompleks Boyar Maddelerin ve Krom İyonlarının *Saccharomyces cerevisiae* ve *Candida tropicalis* Mayalarıyla Biyobirikiminin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği. Doktora tezi

Özaşık, A. , Uyanık, A. (2002). Tanık asit kaplı aktif kömür üzerinde bazı ağır metal-lerin adsorpsiyonu. 16. *Ulusal Kimya Sempozyumu*. 10-13 Eylül.

Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A. (2009). Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. **168**, 1118-1125.

Özdemir, O. (2005). Görünmeyen tehlike: Asit yağışları, Sağlık ve Toplum Dergisi, **15**(1), Ankara, 5-6.

Öztürk, M., (2008). İçme suyunda arsenik miktarı ve sağlık üzerine etkileri, Ankara, <http://www.mozturk.net/Upload//arsenik.pdf> , [Ziyaret Tarihi: 2 Nisan 2011].

Pan, R., Cao, L., Huang, H., Zhang, R., Mo, Y. (2010). Biosorption of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by the fruiting bodies of jelly fungi (*Tremella fuciformis* and *Auricularia polytricha*). *Applied Microbiology and Biotechnology*. **88**, 997–1005.

Pardo, R., Herguedas, M., Barrado, E., Vega, M. (2003). Biosorption of cadmium, copper, lead and zinc by inactive biomass of *Pseudomonas Putida*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **376**, 26-32.

Qi, B. C., Aldrich, C. (2008). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions with tobacco dust. *Bioresources Technology*. **99**, 5595-5601.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **177**, 70–80.

Rajfur, M., Klos, A., Waclawek, M. (2010). Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in the surface water. *Bioelectrochemistry*. **80**, 81-86.

Rajfur, M., Klos, A., Waclawek, M. (2012). Sorption of copper (II) ions in the biomass of alga *Spirogyra* sp. *Bioelectrochemistry*. **87**, 65-70.

Rani, M. J., Hemambika, B., Hemapriya, V., Kannan, R. (2010). Comparative assessment of heavy metal removal by immobilized and dead bacterial cells: A biosorption approach. *African Journal of Environmental Science and Technology*. **4**, 77-83.

- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. ve Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. **280**, 1–13.
- Salomans, W., de Rooij, N.M., Kerdijk, H., Bril, j. (1987). Sediments as a source for contaminants. *Hydrobiologia*. **149**(1), 13-30.
- Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S. ve Govindwar, S.P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **42**, 138–157.
- Sarikaya, Y. (1993). Çevre Sorunları. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi. Bilge Yayıncılık. Ankara.
- Shen, Y.R., Zhu, X.D., Rasing, Th. (1980). *Phys. Rev. Lett.* **25**, 2883.
- Simola, K., Salonen, M.L.(1977). Dipeptides and amino acids as nitrogen sources for the callus of *Atropa belladonna*. *Physiologia Plantarum*. **41**, 55-58.
- Singh, A., Kumar, D., Gaur, J. P. (2007). Copper (II) and lead (II) sorption from aqueous solution by non-living *Spirogyra neglecta* *Biosource Technology*. **98**, 3622-3629.
- Srinivasan, R., Russell, D., P., Edelman, G., M., and Tononi, G. (1999). Increased synchronization of neuromagnetic responses during conscious perception. *Journal of Neuroscience*, **19**(13),5435-5448.
- Sundstrom, D.W. and Klei, H.E. (1979). Wastewater Treatment. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 327-330.
- Şanlı, Y. (2002). Veteriner Klinik Toksikoloji, Medipres, Güngör Matbaacılık, 2. Baskı, Ankara.
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L., and Beaton, L.D. (1985). Soil Fertility and Fertilizers. *New York MacMillan*, p. 492.
- Tofan, S. (2008). Konya bölgesindeki içme sularında metal tayini, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 51-70.

Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., Ganeva, S. (2009). Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*. **101**, 1727–1731.

Tunalı, S., Çabuk, A., Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal*. **115**, 203-211.

Tümen, F., Bildik, M., Baybay, M., Cici, M., Solman, B. (1992). “Ergani Bakır İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli”. Doga Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences. **16**, 43-53.

Türkiye İstatistik Kurumu (2013).

Van Assche, F. , Clijsters, H. (1990). Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ*. **13**, 195-206.

Vijayaraghavan, K., Prabu, D. (2006). Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*. **137**, 558-564.

Wartelle, L. H., Marshall, W. E. (2000). Citric acid modified agricultural by- products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*. **4**, 1-7.

WHO-World Health Organization. (1998). Aluminium in Drinking Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 2, World Health Organization, Geneva.

Xanthopoulou, D., Bakker, A. B., Demerouti, E., & Schaufeli, W. B. (2009). Reciprocal relationships between job resources, personal resources, and work engagement. *Journal of Vocational Behavior*, **74**, 235–244.

Yalçın, E., Çavuşoğlu, K., Maraş, M., Bıyıkoglu, M. (2008). Biosorption of Lead (II) and Copper (II) metal ions on *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (Chlorophyta) algae: Effect of algal surface modification. *Acta Chimica Slovenica*. **55**, 228-232.

Yıldız, S. (2004). Konya Ana Tahliye Kanalında ağır metal kirliliğinin ICP- AES tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 23.

Yu, Q., Matheickal, J. T., Yin, P., Kaewsarn, P. (1999). Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Resources*. **33**, 1534-1537.

Zengin, F.K., Munzuroğlu, O. (2004). Effects of some heavy metals on content of chlorophyll, proline and some antioxidant chemicals in bean (*Phaseolus vulgaris L.*) seedlings. *Acta Biol Cracov Ser Bot*. **47**,157-164.

