

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN SULU ÇÖZELTİDEN
BAZI KİRLİTİCİ TÜRLERİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE
YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çevre Müh. Nurcan ÖZTÜRK

**ARALIK 2014
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN SULU ÇÖZELTİDEN
BAZI KİRLLETİCİ TÜRLERİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE
YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ**

Çevre Müh. Nurcan ÖZTÜRK

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“DOKTOR (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.11.2014
Tezin Savunma Tarihi : 15.12.2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK
İkinci Danışman : Doç. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

Nurcan Öztürk Tarafından Hazırlanan

İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN SULU ÇÖZELTİDEN
BAZI KİRLİTİCİ TÜRLERİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE
YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 25/12/2014 gün ve 1578 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda

DOKTORA TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ



Üye : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK



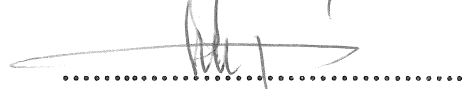
Üye : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ



Üye : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN



Üye : Doç. Dr. Hasan GENÇ



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak gerçekleştirilmiştir.

İçme suyu arıtımında bir yan ürün olarak oluşan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)'nın karakterize edildikten sonra üzerine organik ve inorganik karakterli bazı sulu ortam kirleticilerinin adsorpsiyon karakteristiklerinin incelendiği bu çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren ve tezin şekillenmesinde yaptıkları katkılardan dolayı Doktora birinci danışmanım Prof. Dr. Sayın Hasan Basri ŞENTÜRK'e ve Doktora ikinci danışmanım Doç. Dr. Sayın Ali GÜNDOĞDU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı bana önererek yoğun çalışma programına rağmen çalışmamı başlangıcından yazımına kadar sürekli takip edip, bu süre içinde bana bilimsel düşünce disiplini kazandıran, tezimin her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Doç. Dr. Sayın Celal DURAN'a minnet ve şükranlarımı sunmayı önemli bir görev sayarım.

Çalışmamı inceleyerek bilgi ve tavsiyelerini paylaştan tez izleme komitesindeki değerli hocalarım Prof. Dr. Sayın Mehmet TÜFEKÇİ ve Doç. Dr. Sayın Hasan GENÇ'e ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar uygulamaları esnasında desteğini gördüğüm çalışma arkadaşım Doktora öğrencisi Murat YAZAR'a teşekkür etmek isterim.

Çalışmamı 8767 kodlu proje çerçevesinde destekleyen Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Biriminin yöneticilerine de teşekkür ederim.

Öğrenimim boyunca bana emeği geçen tüm hocalarımı saygı ile anarken, çalışmam süresince bana her türlü imkan ve desteği sağlayan eşim Yrd. Doç. Dr. Hasan Tahsin ÖZTÜRK'e, varlığıyla beni mutlu eden küçük kızım Ayla Pelin ÖZTÜRK'e teşekkür eder, ömrünü benim yetişmeme adayan, fedakârlıklarını asla unutamayacağım annem Ayşe HACISALİHOĞLU'na ve babam Hamdi HACISALİHOĞLU'na müteşekkir olduğumu belirtir çalışmamın bilimsel gelişmeler için yararlı olmasını gönülden dilerim.

Nurcan ÖZTÜRK
Trabzon, 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurunun Sulu Çözeltiden Bazı Kirlenici Türlerin Adsorpsiyonla Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK’ün sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarında yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

15.12.2014

Nurcan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	X
SUMMARY	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SİMGELER DİZİNİ.....	XIX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Su Kirliliği	3
1.3. Ağır Metaller.....	6
1.4. Boyar Maddeler.....	14
1.4.1. Metilen Mavisi	16
1.5. Adsorban	17
1.6. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)	18
1.6.1. İSATAÇ'ın Oluşumu	20
1.6.2. Trabzon Kenti İçme Suyu Arıtımı	21
1.7. İSATAÇ'ın Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler	25
1.7.1. Elementel Analiz.....	25
1.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi Elementel Analiz	25
1.7.3. Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları.....	27
1.7.4. FT-IR Analizleri.....	28
1.7.5. Isıl Analiz Yöntemleri.....	29
1.7.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	30
1.7.5.2. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)	31
1.7.6. X-Işını Floresans (XRF) Analizi.....	31

1.7.7.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	33
1.7.8.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayini	33
1.8.	Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS)	34
1.9.	Mikrodalga Plazma- Atomik Emisyon Spektrometri (MP-AES).....	35
1.10.	Ultraviyole (UV) ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometri.....	36
1.11.	Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	37
1.11.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	40
1.11.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	40
1.11.3.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	41
1.11.4.	Gaz Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri.....	41
1.11.5.	Adsorpsiyon İzotermi	44
1.11.5.1.	Langmuir İzoterm Modeli	45
1.11.5.2.	Freundlich İzoterm Modeli.....	47
1.11.6.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	48
1.11.6.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model	49
1.11.6.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model.....	50
1.11.6.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli	50
1.11.7.	Adsorpsiyon Termodinamiği	51
1.12.	Yapay Sinir Ağları (YSA)	53
1.12.1.	Yapay Sinir Ağının Yapısı	57
1.12.2.	Çok Katmanlı Algılayıcılar	58
1.13.	Literatür Bilgisi.....	61
1.13.1.	İSATAÇ'ın Farklı Alanlarda Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar	61
1.13.2.	Adsorpsiyon Deneilerinin Modellenmesinde Yapay Sinir Ağları (YSA)'nın Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar	63
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	66
2.1.	Deneysel Çalışmalar	66
2.1.1.	Materyal ve Metot	66
2.1.1.1.	İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ).....	66
2.1.1.2.	Kullanılan Kimyasallar	67
2.1.1.3.	Kullanılan Cihazlar	67
2.1.1.4.	İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)'nın Karakterizasyonu	68

2.1.1.4.1.	Nem Miktarı Tayini	68
2.1.1.4.2.	Kül Miktarı Tayini.....	69
2.1.1.4.3.	Uçucu Madde Miktarı Tayini	70
2.1.1.4.4.	Yoğunluk Tayini.....	70
2.1.1.4.5.	pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc}) Tayini	71
2.1.1.4.6.	Boehm Titrasyonu	72
2.1.1.4.7.	Yüzey Karakterizasyon Analizleri.....	73
2.1.1.4.8.	İyot ve Metilen Mavisı Sayısı Tayini	73
2.1.1.4.9.	Elementel Analiz	74
2.1.1.4.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi	75
2.1.1.4.11.	FT-IR Analizleri	76
2.1.1.4.12.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	76
2.1.1.4.13.	X-Işını Floresans (XRF) Analizi	76
2.1.1.4.14.	Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)	77
2.1.1.5.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları.....	77
2.2.	Yapay Sinir Ağları ile Modelleme Çalışmaları	78
2.2.1.	Materyal ve Metot	78
2.2.1.1.	Kullanılan Cihaz	79
2.2.1.2.	Yapay Sinir Ağları Yaklaşımı ile İSATAÇ Üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisı Adsorpsiyonunun Modellenmesi	79
3.	BULGULAR VE İRDELEMELER	82
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları.....	82
3.1.1.	Nem, Yoğunluk, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Tayini	82
3.1.2.	pH ve pH_{pzc} Tayini	82
3.1.3.	Boehm Titrasyonu	84
3.1.4.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları	84
3.1.5.	İyot ve MM Sayısı Tayini.....	89
3.1.6.	Elementel Analiz	90
3.1.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi	90
3.1.8.	FT-IR Analizleri	94
3.1.9.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	98

3.1.10.	X-Işını Floresans (XRF) Analizi	99
3.1.11.	Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)	100
3.2.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	102
3.2.1.	Sulu Çözeltiden İSATAÇ Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonu	102
3.2.1.1.	İSATAÇ Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	102
3.2.1.2.	İSATAÇ Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği.....	105
3.2.1.3.	İSATAÇ Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	109
3.2.1.4.	Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	112
3.2.1.5.	Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	120
3.2.1.6.	İSATAÇ Üzerinde Adsorplanan Metallerin Desorpsiyonu.....	123
3.2.1.7.	İSATAÇ Üzerinde Metallerin Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi	125
3.2.2.	Sulu Çözeltiden İSATAÇ ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	131
3.2.2.1.	İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	131
3.2.2.2.	Metilen Mavisinin İSATAÇ Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği.....	132
3.2.2.3.	İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	135
3.2.2.4.	Adsorpsiyona Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	136
3.2.2.5.	Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	140
3.2.2.6.	İSATAÇ Üzerinde Adsorplanan Metilen Mavisi Moleküllerinin Desorpsiyonu	142
3.2.2.7.	İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna İyonik Şiddetin Etkisi ..	143
3.3.	Yapay Sinir Ağları Yaklaşımı ile İSATAÇ Üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Modellenmesi.....	144
3.3.1.	İSATAÇ Üzerinde Cu(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi	145
3.3.2.	İSATAÇ Üzerinde Ni(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi	147
3.3.3.	İSATAÇ Üzerinde Pb(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi	148
3.3.4.	İSATAÇ Üzerinde Cd(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi.....	150
3.3.5.	İSATAÇ Üzerinde Hg(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi.....	152
3.3.6.	İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi	153
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	156

5.	KAYNAKLAR.....	161
	ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

ÖZET

İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN SULU ÇÖZELTİDEN
BAZI KİRLETİCİ TÜRLERİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI VE
YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ

Nurcan ÖZTÜRK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK
2014, 183 Sayfa

Bu çalışmada içme suyu arıtma tesislerinde arıtım aşamaları sonucu oluşan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ) atık sularda yer alan çeşitli organik ve inorganik kökenli kirleticilerin (Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen mavisi) uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan İSATAÇ fiziksel ya da kimyasal ön işleme tabi tutulmamıştır. Öncelikle İSATAÇ'ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon, kül, pH-pH_{pzc}, yüzey asidik grupları, iyot ve Metilen mavisi sayısının tayini yanı sıra yüzey karakterizasyonu (BET yüzey alanı, gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları), elementel, SEM-EDS, FT-IR, XRD, XRF ve TGA/DTA analiz gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir. Sonrasında adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle gerçekleştirilmiş ve İSATAÇ'ın sulu çözeltiden bu kirletici türleri uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen mavisinin uzaklaştırılmasında Langmuir izoterm modelinden elde edilen maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 28,27; 26,86; 47,82; 20,55; 27,72; 62,50 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Daha sonra, bazı deneysel parametrelerin İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen mavisi adsorpsiyonuna etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir.

Sonuç olarak İSATAÇ'ın atık sulardan bazı organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Atık çamur, Karakterizasyon, Adsorpsiyon, Kinetik ve termodinamik, Yapay Sinir Ağı

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF DRINKING WATER TREATMENT SLUDGE'S USABILITY FOR REMOVAL OF VARIOUS POLLUTANT SPECIES FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION AND MODELING USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

Nurcan ÖZTÜRK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Prof. Hasan Basri ŞENTÜRK
2014, 183 Pages

In this work, it was investigated usability of Drinking Water Treatment Sludge (DWTS), obtained as end product at the end of treatment stages, as an adsorbent for removal of the organic and inorganic pollutants (Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Methylene blue) present in wastewaters. DWTS used for the adsorption experiments were not subjected to physical or chemical pre-treatment. Firstly, DWTS was characterized employing various analytical procedures including determination of moisture, density, volatiles, fixed carbon, ash, pH-pH_{pzc}, surface acidic functional groups, iodine and methylene blue number, as well as surface characterization (BET's surface area, pore area, pore volume and pore size distribution), elemental, SEM-EDS, FT-IR, XRD, XRF and TGA/DTA analysis. Then, adsorption experiments were carried out in a batch system and DWTS's removal potential of these pollutant species from aqueous solution was investigated in terms of equilibrium, kinetics and thermodynamics. DWTS's maximum adsorption capacities obtained from Langmuir model for Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Methylene blue were found to be 28.27, 26.86, 47.82, 20.55, 27.72, 62.50 mg g⁻¹, respectively. Artificial Neural Network (ANN) models were developed considering the effects of certain experimental parameters for adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) and Methylene blue on DWTS.

As a result, it was shown DWTS can be used for removal of organic and inorganic pollutants from wastewaters.

Key Words: Waste Sludge, Characterization, Adsorption, Kinetic and Thermodynamic, Artificial Neural Network

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Metilen mavisi'nin molekül yapısı	17
Şekil 1.2. İSATAÇ'ın yeniden kullanım alanları (Amini, 2012).....	20
Şekil 1.3. Trabzon içme suyu arıtma tesisi	22
Şekil 1.4. Atasu barajından genel görünüş (URL-2, 2014)	22
Şekil 1.5. Trabzon kenti içme suyu arıtma tesisi su akış şeması (Karagüzel vd.,2003) ..	24
Şekil 1.6. Kirletici türlerin sulu çözültiden adsorpsiyonunun aşamaları (URL-7,2014)	39
Şekil 1.7. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri (Gündoğdu, 2010)	42
Şekil 1.8. Sinir hücrelerinin şematik yapısı (URL-8, 2014)	54
Şekil 1.9. Yapay sinir hücresinin elemanları (Öztemel, 2003).....	55
Şekil 1.10. Örnek bir yapay sinir ağı (Öztemel, 2003)	57
Şekil 2.1. İSATAÇ'ın genel görünümü	66
Şekil 2.2. Kullanılan Yapay Sinir Ağı modeline ilişkin akış diyagramı (Yetilmezsoy ve Demirel, 2008)	80
Şekil 3.1. İSATAÇ'ın (a) Başlangıç pH'ına karşı denge pH'ı grafiği, (b) pH _{pzc} tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği	83
Şekil 3.2. İSATAÇ'ın BJH yöntemiyle belirlenen gözenek boyutu dağılımı.....	88
Şekil 3.3. İSATAÇ'ın N ₂ adsorpsiyon izotermi	89
Şekil 3.4. İSATAÇ'ın (a) 1000 kat (b) 2000 kat (c) 5000 kat (d) 10000 kat (e) 20000kat (f) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	92
Şekil 3.5. İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	92
Şekil 3.6. Cu(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	93
Şekil 3.7. Ni(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	93
Şekil 3.8. Cd(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	93
Şekil 3.9. Pb(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	94
Şekil 3.10. Hg(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu	94
Şekil 3.11. İSATAÇ için FT-IR spektrumu	95

Şekil 3.12. (a) İSATAÇ, (b) Ni(II) adsorplamış İSATAÇ, (c) Cd(II) adsorplamış İSATAÇ, (d) Pb(II) adsorplamış İSATAÇ, (e) Cu(II) adsorplamış İSATAÇ, (f) Hg(II) adsorplamış İSATAÇ 'ın FT-IR spektrumu.....	96
Şekil 3.13. (a) İSATAÇ, (b) Metilen mavisi adsorplamış İSATAÇ (c) Metilen mavisinin FT-IR spektrumu.....	97
Şekil 3.14. İSATAÇ'ın X-Ray difraktogramı.....	98
Şekil 3.15. İSATAÇ'ın hava ortamında DTA/TGA grafiği	100
Şekil 3.16. İSATAÇ'ın N ₂ ortamında DTA/TGA grafiği.....	101
Şekil 3.17. Sulu çözülden Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) için 100 mg L ⁻¹ , Hg(II) için 50 mg L ⁻¹ ; İSATAÇ kons.: 5,0 g L ⁻¹ ; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm, çalkalama süresi: 8,0 saat)	103
Şekil 3.18. Sulu çözeltide değişen pH'larda metal türlerinin dağılımı (Faur-Brasquet vd., 2002; Dolye ve Liu, 2003; Srivastava vd., 2009; Gupta vd., 2011; Cataldo vd., 2013)	105
Şekil 3.19. Sulu çözülden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Başlangıç pH'ları: Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için 6,0; başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) için 100 mg L ⁻¹ , Pb(II) için 180 mg L ⁻¹ ; İSATAÇ miktarı tüm metaller için 5,0 g L ⁻¹ , İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm, sıcaklık: 25 °C)	106
Şekil 3.20. İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu için kinetik modeller: (a) Yalancı birinci mertebeden hız grafikleri, (b) Yalancı ikinci mertebeden hız grafikleri, (c) Tanecik içi difüzyon modeli grafikleri..	109
Şekil 3.21. Sulu çözülden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç metal kons.: Pb(II) için 200 mg L ⁻¹ , Cd(II) için 230 mg L ⁻¹ , Cu(II) için 250 mg L ⁻¹ ve Ni(II) için 290 mg L ⁻¹ ; başlangıç pH'sı: Cu(II) ve Ni(II) için 5,0, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5, Cd(II) için 6,0; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat; sıcaklık: 25 °C).....	111
Şekil 3.22. Başlangıç metal konsantrasyonları (C ₀) ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarları (q _e) arasındaki ilişki (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) için 100–1000 mg L ⁻¹ , Hg(II) için 50–400 mg L ⁻¹ ; başlangıç pH'ı: Cu(II) ve Ni(II) için 5,0, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5, Cd(II) için 6,0; İSATAÇ miktarı 5,0 g L ⁻¹ ; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat; sıcaklık: 25 °C)	112
Şekil 3.23. Dengedeki metal iyonları ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal iyonları arasındaki ilişki: (a) C _e 'ye karşı q _e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm modeli; C _e 'ye karşı C _e /q _e grafiği, (c) Doğrusal Freundlich izoterm modeli; lnC _e 'ye karşı lnq _e grafiği, (d) R _L 'ye karşı C ₀ grafiği	113
Şekil 3.24. Eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri	115

- Şekil 3.25. (a) Sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 250 mg L⁻¹ ve Hg(II) için 50 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için 6,0; İSATAÇ miktarı 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 121
- Şekil 3.26. İSATAÇ üzerinde adsorplanan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin desorpsiyonu (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 200 mg L⁻¹; Hg(II) için 50 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹)..... 124
- Şekil 3.27. Cu(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 5,0; Cu(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 125
- Şekil 3.28. Cu(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 5,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Cu(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 126
- Şekil 3.29. Ni(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 5,0; Ni(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 126
- Şekil 3.30. Ni(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 5,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Ni(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 127
- Şekil 3.31. Pb(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 3,5; Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 127
- Şekil 3.32. Pb(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 3,5; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 128
- Şekil 3.33. Cd(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 6,0; Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 128
- Şekil 3.34. Cd(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 6,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 129
- Şekil 3.35. Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 3,5; Hg(II) kons.: 50 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 129
- Şekil 3.36. Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 3,5; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Hg(II) kons.: 50 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat) 130

- Şekil 3.37. Sulu çözeltilerden İSATAÇ üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1100 mg L^{-1} ; İSATAÇ miktarı: $5,5 \text{ g L}^{-1}$; çalkalama süresi: 12 saat; adsorban tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$)..... 132
- Şekil 3.38. Sulu çözeltilerden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli (Başlangıç pH'ı: 7,0; başlangıç MM kons.: 520 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $5,0 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$).. 134
- Şekil 3.39. Sulu çözeltilerden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1045 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; İSATAÇ miktarları: 10, 30, 50, 75, 100, 200 mg; çalkalama süresi: 4,0 saat; tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$) 135
- Şekil 3.40. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç pH'ı: 7,0; başlangıç MM kons.: $50\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 4,0 saat) 136
- Şekil 3.41. Dengedeki MM molekülleri ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) C_0 'a karşı R_L grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği (Başlangıç MM kons.: $50\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$; başlangıç pH'ı: 7,0; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4,0 saat) 138
- Şekil 3.42. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği..... 139
- Şekil 3.43. (a) Sulu çözeltilerden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 550 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; seçilen sıcaklık aralığı: $5\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 4,0 saat)..... 141
- Şekil 3.44. İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM'nin desorpsiyonu (Başlangıç MM kons.: 550 mg L^{-1} ; İSATAÇ üzerinde adsorplanan ort. MM miktarı: 330 mg g^{-1} ; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; çalkalama süresi: 4,0 saat)..... 143
- Şekil 3.45. MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 7,0; her bir tuz kons.: 100 mg L^{-1} ; MM kons.: 400 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4,0 saat) 144
- Şekil 3.46. İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi..... 145
- Şekil 3.47. İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması..... 146
- Şekil 3.48. İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi..... 147
- Şekil 3.49. İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması..... 148

Şekil 3.50. İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi.....	149
Şekil 3.51. İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması.....	150
Şekil 3.52. İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi.....	150
Şekil 3.53. İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması.....	151
Şekil 3.54. İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi.....	152
Şekil 3.55. İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması.....	153
Şekil 3.56. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi.....	154
Şekil 3.57. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması.....	155

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Eysel ihtiyaçlar için kullanılan su miktarları (Yalçın ve Gürü, 2002).....	4
Tablo 1.2. İşyeri ve kamu kuruluşlarının içme ve kullanma suyu ihtiyaçı (Yalçın ve Gürü, 2002)	4
Tablo 1.3 Dünya su rezervlerinin dağılımı (Yalçın ve Gürü, 2002)	4
Tablo 1.4. Farklı endüstrilerin ortama yaydığı metaller (Pamukoğlu, 2008).....	7
Tablo 1.5. USEPA tarafından standardize edilen atık sulardaki bazı zararlı ağır metallerin maksimum kirletici seviyeleri ve bu metallerin insanlar üzerindeki toksik etkileri (Barakat, 2011)	8
Tablo 1.6. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre endüstriyel atık suların metal deşarj standartları (T.C. Resmi Gazete, 2004).....	8
Tablo 1.7. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında metaller için öngörülen atıksu standartları (T.C. Resmi Gazete, 2004).....	13
Tablo 1.8. Endüstrilerde kullanılan temel adsorbent tipleri (Dabrowski, 2001).....	18
Tablo 1.9. Koagülant olarak kullanılan maddeler (Göknil ve Ark. , 1984)	21
Tablo 1.10. Adsorpsiyon bağlantılı tipik çevresel konular (Dabrowski, 2001)	37
Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar	67
Tablo 3.1. İSATAÇ'ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı değerleri.....	82
Tablo 3.2. İSATAÇ'ın Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey asidik grupların nicel miktarları.....	84
Tablo 3.3. İSATAÇ'ın yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları	85
Tablo 3.4. Bazı adsorbanların BET yüzey alanları (S_{BET}).....	85
Tablo 3.5. Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması.....	87
Tablo 3.6. Bazı adsorbanların S_{BET} yüzey alanları, İyot ve MM sayıları.....	90
Tablo 3.7. İSATAÇ'ın elementel analiz sonuçları.....	90
Tablo 3.8. İSATAÇ'ın XRF analizi sonuçları.....	99
Tablo 3.9. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri	108
Tablo 3.10. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri..	109
Tablo 3.11. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	115
Tablo 3.12. Çeşitli adsorbanların Cu(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	116
Tablo 3.13. Çeşitli adsorbanların Ni(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	117

Tablo 3.14.	Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	118
Tablo 3.15.	Çeşitli adsorbanların Cd(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	119
Tablo 3.16.	Çeşitli adsorbanların Hg(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	120
Tablo 3.17.	Farklı sıcaklıklarda İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	122
Tablo 3.18.	İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	134
Tablo 3.19.	Tanecik içi difüzyon model sabitleri.....	134
Tablo 3.20.	İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	139
Tablo 3.21.	Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması.....	139
Tablo 3.22.	Farklı sıcaklıklarda İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	142
Tablo 3.23.	İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	146
Tablo 3.24.	İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	148
Tablo 3.25.	İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	149
Tablo 3.26.	İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	151
Tablo 3.27.	İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	153
Tablo 3.28.	İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları.....	154

SİMGELER DİZİNİ

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
A_i	: Yapay sinir ağına gelen girdi değerinin ağırlık değeri
AKM	: Askıda katı madde
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
BDDT	: Brunauer-Deming- Deming-Teller
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda
cal	: Kalori
$^{\circ}\text{C}$: Santrigrat derece
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit (mg g^{-1})
C_a	: Adsorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg L^{-1})
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_o	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
DA	: Dubinin Astakhov
DTA	: Diferansiyel Isıl Analiz
DR	: Dubinin Radushkevich
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
D_p	: Ortalama gözenek çapı
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometri
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometri
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometri
G_i	: Yapay sinir ağına gelen girdi değeri
HK	: Horvath-Kawazoe
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
IR	: İnfrared
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İSATAÇ	: İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})

k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
m	: Madde miktarı
mg	: Miligram
m_o	: Nem tayininde kullanılan boş krozenin kütlesi (g)
m_p	: Piknometri kütlesi (g)
m_{pn}	: Piknometre ve numune kütlesi (g)
m_{pns}	: Piknometre, numune ve saf su kütlesi (g)
m_{ps}	: Piknometre ve saf su kütlesi (g)
m_1	: Nemli numune bulunduran kroze kütlesi (g)
m_2	: 105 °C’de kurutulmuş numunenin kroze ile birlikte kütlesi (g)
M_A	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
ME	: Ortalama hata
MM	: Metilen mavisi
MM_s	: Metilen mavisi sayısı (mg g^{-1})
MP-AES	: Mikrodalga Plazma- Atomik Emisyon Spektrometri
MSE	: Karesel ortalama hata
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
nm	: Nanometre
N	: Normalite, Deney sayısı
NET	: Yapay sinir ağına gelen net girdi
o_i	: Geliştirilen modelin (ağın) tahmin ettiği çıkış değeri
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün H_3O^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
P	: Basınç
P/P_o	: Bağıl basınç
P_o	: Doygunluk buhar basıncı
q_e	: Adsorbanın 1 g’ında tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
rpm	: Dakikada devir sayısı

R	: Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R²	: Belirleme katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü ya da denge parametresi
RMSE	: Karesel ortalama hatanın karekökü
S_{BET}	: BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
SK	: Sabit karbon miktarı (%)
t	: Zaman
\bar{t}	: Hedeflenen değerlerin ortalaması
t_i	: Hedeflenen değer (deney sonucu belirlenen değer)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
TCD	: Isıl İletken Dedektör
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TK	: Toplam kül miktarı (%)
TOK	: Toplam organik karbon
TS 266	: Türk içme suyu standardı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
USEPA	: Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
UV-GB	: Ultraviyole-Görünür Bölge
V	: Hacim
V_{mezo}	: Mezogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{mikro}	: Mikrogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{toplam}	: Toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
x'	: Normalize olmuş değer
x_i	: Gerçek değer
x_{min}	: En küçük değer
x_{maks}	: En büyük değer
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometri
XRD	: X-Işını Kırınım Spektrometri
YAFG	: Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g^{-1})
YSA	: Yapay sinir ağları
ΔG^0	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH°	: Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS°	: Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
ΔT	: Sıcaklık farkı
μm	: Mikrometre

Not: Simgeler dizininde verilmeyen simgeler metnin içinde geçtikleri yerde tanımlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanoğlunun yüzyıllar boyunca çevresindeki doğal kaynakları düzensiz ve kötü kullanımı sonucu doğa kendini yenileyemez ve dengesini koruyamaz hale gelmiştir. Nüfus artışı, kentleşme ve endüstrileşmenin sonucu olarak canlı ve cansız çevrenin olumsuz yönde etkilenmesi, ekosistemdeki madde ve enerji döngülerinin bozulması sonucu ortaya çıkan çevre sorunları su, hava, toprak ve gürültü kirliliği şeklinde sınıflandırılır (Hacısalıhoğlu, 2008).

Kirleticiler için alıcı ortam olarak bilinen “hava, su ve toprak” kirliliğinin temel nedeni, insan faaliyetlerinden kaynaklanan atıkların çevreye düzenli olmayan bir şekilde atılmasıdır. Atıklar içindeki kimyasalların toksik özelliklerine bağlı olarak, küçük miktarlardaki derişimlerinin dahi çevreye salınması, alıcı ortamların bozularak kirlenmesine yol açabilmektedir. Çevreye salınan atıkların doğanın fiziksel, biyolojik ve kimyasal olarak arıtabilme kapasitesini aşması durumunda ise kirlilik etkin bir duruma gelmekte ve zararlı etkilerini göstermektedir. Doğanın kabul etmediği bir yöntemle bertaraf edilen atıkların ortaya çıkardığı çevre sorunları hava, toprak ve yer altı ve yüzey suları ile karışarak uzun yıllar sonra da ortaya çıkabilmektedir (Zeydan ve Yıldırım, 2007).

Dünya çevre sorunlarının ağırlaştığı günümüzde gerek bilimsel araştırmalarda gerekse mühendislik araştırmalarında çevre sorunlarına daha çok önem verilmesi gerektiği kaçınılmaz bir gerçektir. Yaklaşık 30 yıl önce sorun olmaktan uzak görünen bir takım endüstriyel atıklar günümüzde insanlığın başına çevre sorunu olup çıkmıştır. Artan dünya nüfusu ve insanların gereksinimleri üretimin yıldan yıla fazla olmasını birlikte getirmektedir. Artan üretim, atık maddelerin de artmasını ortaya çıkarmaktadır ve tüm atıklar için zamanında önlem alınmalıdır (Uçar, 1997).

Çevre kirliliğinin en önemli kısmını evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi atıkları oluşturmaktadır. Bunların dışında, hidrolojik havzadaki tarım sularından taşınan, azot ve fosfor bakımından zengin sulama suyu sızıntıları, erozyon toprakları taşıyan yağış suları, gemi söküm yerleri, sahil doldurmaları, katı atık boşaltılması ve fabrika deşarj suları gibi kirletici kaynaklar sayılabilir. Özellikle su kirliliği, insanların ve diğer canlıların suya bağımlı bir hayat sürmelerinin kaçınılmaz olmasından dolayı çevre kirliliğinin en önemli

kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle çeşitli aktivitelerle kirletilmiş suların temizlenmesi için ekonomik ve etkili arıtma işlemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüzde atık suların çeşitli adsorpsiyon temelli yöntemlerle temizlenmesine yönelik çalışmalar oldukça fazladır (Gündoğdu, 2010).

Yer altı veya yüzey suyu kaynaklarından alınan ham suyun insan sağlığına zarar vermeyecek düzeyde arıtıldığı ve içilebilir kıvama getirildiği içme suyu arıtma tesislerinde kaçınılmaz bir yan ürün olarak elde edilen arıtma çamurlarının Katı Atıkların Kontrol Yönetmeliği'ne göre bertaraf edilmeleri zorunludur. Arıtma tesisleri için bu atıkların bertarafı zor ve pahalıdır. Dolayısıyla işlenmeleri ve bertaraf edilmeleri gittikçe büyüyen bir problem haline gelmiştir. Bu atıkların sadece küçük bir kısmı katı madde, önemli kısmı su içeriğine sahip olduğundan büyük hacimler işgal ederler ve dolayısıyla depo edilmeleri güçtür. Arıtım sırasında suyun geldiği kaynağa bağlı olarak çeşitli mineraller, kum, kil, silt gibi materyaller ile çeşitli katı maddeleri içermektedirler. Bu atıkların hammadde değeri göz önüne alındığında ekonominin gereksinimi olan malzemelerin üretilmesinde arıtma çamuru gibi atıkların yeniden değerlendirilmesi (geri dönüşüm) önem kazanmaktadır (Hacısalıhoğlu, 2008).

Atıksu arıtımında önemli bir rol oynayan adsorbanlar; zeolitler, reçineler, killer, aktif karbonlar, çapraz bağlı kopolimerler ve biyosorbentlerdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu adsorbanlara alternatif olarak atık çamurlardan düşük maliyetli adsorbanların üretilmesi hedeflenmektedir. Atık suların arıtılmasında kullanılan adsorbanların pahalı olması, işletmelerin kendi atık sularını arıtmaya yeterli hassasiyeti göstermemesine neden olmaktadır. Bu nedenle arıtmada kullanılan maddelerin hem ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları hem de atık maddelerden üretiliyor olmaları çevreye olan duyarlılığı arttıracaktır.

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de içme suyu arıtma tesisleri yaygınlaşmaktadır. Dolayısıyla bu tesislerin arıtım aşamaları sonucu oluşturduğu arıtma çamuru miktarları artmaktadır.

Kontrollü olarak bu arıtma çamurları çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. İçme suyu arıtma çamuru ticari potansiyeli yüksek yeniden kullanılabilir bir materyal olarak değerlendirilmektedir (Amini, 2012).

Bu temel düşüncelerden hareketle bu tez çalışması kapsamında; Trabzon İçme Suyu Arıtma Tesisinde suyun arıtılması sonucu oluşan arıtma çamurunun atık sulardan ağır metal ve boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla arıtma çamuru farklı tekniklerle karakterize edildikten sonra sulu

çözümlenmeden söz konusu kirletici türleri adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırma potansiyeli çeşitli şartlar incelenerek test edilmiş ve bu kirletici türlerin adsorpsiyonuna bazı deneysel parametrelerin etkileri birlikte incelenerek Yapay Sinir Ağı modelleri geliştirilmiştir.

1.2. Su Kirliliği

Su insanlar ve hayvanlar için temel gıda maddesi olarak kullanılır. Yiyecek ve içeceklerdeki su bir gıda hammaddesi olarak kabul edilebilir. İnsan vücudunun günde 5 litre suya ihtiyacı vardır. Genellikle bir kişi günde 1-1,5 litre su içer ve vücudun geri kalan su ihtiyacı da yiyeceklerin içerdiği su ile karşılanır. Vücudun yüzde 70'i sudur. İnsan 80 güne kadar aç durabilir fakat birkaç gün susuz yaşayabilir. Zamanımızın israf ekonomisine dalan insan, gelecek nesillerin hakkı olan tabii kaynakları insafsızca harcamış ve dünyayı bir krizin eşiğine getirmiştir. İnsan için en hayati bir madde olan su da artık yetmeyen ve yavaş yavaş elden çıkan kaynaklar arasındadır (Yalçın ve Gürü, 2002; Muslu, 2001).

Bunun dışında insanların temizlik ve diğer evsel kullanımları için de temiz suya ihtiyacı vardır. Kullanım suları terimi genellikle banyo, bulaşık ve temizlik gibi evsel ihtiyaçlar için gerekli olan suları kapsar. Şehirlerde yaşayan bir insan, değişik ülkelerde farklı olmakla beraber, günde ortalama 190 litre suyu kişisel ve ev işlerinde kullanır. İçme, çamaşır yıkama, yemek hazırlama, bulaşık yıkama bu miktara dahildir. Şehirlerde büyük miktarlardaki su, çimen ve bahçelerin sulamasında, ev, dükkan ve ofislerin temizliğinde ve havalandırma ve ısıtma sistemlerinde kullanılır. Ayrıca yangın söndürme amacıyla yeterli miktarda suyun depolanarak hazır miktarda bekletilmesi gerekir. Çeşitli günlük gereksinimler için kullanılan su miktarları Tablo 1.1 ve çeşitli kamu kuruluşlarında bir günde kişi başına harcanan su miktarları Tablo 1.2'de verilmiştir. Kişi başına su kullanım miktarları, toplumların gelişme düzeyleri ve geleneklerine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir (Yalçın ve Gürü, 2002).

Önemli bir çevre sorunu olan su kirliliği bilindiği gibi insanların içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi ihtiyaçlarını karşıladıktan sonra suyun kirletilerek değişik oranlarda doğaya yeniden verilmesiyle oluşmaktadır. Yeryüzünde bulunan suyun tüm insanlığın ihtiyaçlarını karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla hiçbir zaman tükenmez bir kaynak oluşturacağını düşünmek yanlıştır. Dünyadaki temiz su kaynakları gittikçe azalmaktadır. Diğer taraftan nüfus artışı, kentleşme ve endüstriyelleşme sonucu

temiz su tüketiminde hızlı bir artış olmaktadır. Temiz su kaynakları yeterli olsa bile, bunların yeryüzündeki dağılımı eşit değildir.

Tablo 1.1. Evsel ihtiyaçlar için kullanılan su miktarları (Yalçın ve Gürü, 2002)

Su kullanım alanı	Su miktarı, Litre/gün.kişi
İçme ve yemek suyu	3-6
Ev temizliği, çiçekler	5-15
Bulaşık yıkama	10-15
El-yüz temizliği	10-15
Çamaşır yıkama	20-40
WC	20-40
Duş-banyo	30-50
Toplam	98-181

Tablo 1.2. İşyeri ve kamu kuruluşlarının içme ve kullanma suyu ihtiyacı (Yalçın ve Gürü, 2002)

Kuruluş	Su miktarı, Litre/gün.kişi
Okullar	10-20
Askeri tesisler	250-300
Hastaneler	250-600
Yüzme havuzları	300-380

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervlerinin ancak %2,6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, atmosferde buhar, yerkabuğunda yüzey ve yeraltı suyu şeklindedir. Dünyamızda mevcut suların yaklaşık miktarı ve dağılımı Tablo 1.3'te verilmektedir (Yalçın ve Gürü, 2002).

Tablo 1.3. Dünya su rezervlerinin dağılımı (Yalçın ve Gürü, 2002)

Su kaynağı	Miktar, km³	%
Denizler	1.384.000.000	97,39
Tatlı sular		
Kutuplardaki buzullar	27.820.000	2,01
Yeraltı suları	8.062.000	0,58
Göller ve nehirler	225.000	0,02
Atmosferdeki buhar	13.000	0,0001
Toplam	1.384.120.000	100

Geçtiğimiz yüzyılın sonlarına doğru yeryüzü ikliminde hissedilir değişimler ortaya çıkmış ve temiz su kaynaklarının zamanla azalacağına dair kuşku ortaya atılmıştır. Diğer taraftan su kaynaklarındaki önlenemeyen kirlenmeler de, yakın zamanda bütün dünyada bir su sorununun ortaya çıkacağına işaretleri olarak görülmektedir (Hacısalıhoğlu, 2008).

Kullanılan sudaki kirleticilerin insanlara zarar vermeyecek biçimde uzaklaştırılması zorunludur. Atık sular zararlı türlerin üremesine olanak sağlamayacak, birikinti ve kirlilik etkeni olmayacak, yine içme ve kullanma sularını kirletmeyecek biçimde temizlenmeli ya da uzaklaştırılmalıdır. İnsan atıklarının ve sanayi kuruluşlarının atıklarının uzaklaştırılmasında da sudan yararlanılır. Bu suların insanların toplu yaşadığı bölgelerden uzaklaştırılarak zararsız duruma getirilmesi gerekir. Kentsel bölgelerde yerel yönetimler kanalizasyon sistemleri ile bunları sağlarken, kırsal bölgelerde kuru ve sulu çukurlardan yararlanılabilmektedir. Ancak bazı bölgelerde bu atıkların doğrudan akarsulara, denizlere, hatta göllere akabilmesi mümkündür. Bu gibi elverişsiz alt yapıya sahip olan bölgelerde yüzeysel ve yer altı suları kolayca kirlenmektedir. Bu durumda hayat için vazgeçilmez bir sıvı olan su, sağlık için tehlikeli bir taşıyıcı ya da aracı durumuna gelebilir. Tifo, dizanteri, kolera ve diğer birçok bağırsak enfeksiyonu insan ve hayvan dışkıları ile kirlenmiş sularla yayılabilir. Çeşitli nedenlerle sular fabrika atıkları ile de kirlenebilir. Bu atıkların içinde insan sağlığına doğrudan zararlı kimyasal maddeler bulunabildiği gibi, diğer canlıların yetişme ve üremelerini de olumsuz etkileyerek doğal dengeyi bozabilirler. İnsanların temel besin maddelerini de sağlığa zararlı hale getirebilirler.

Sulardaki kirleticiler organik ve inorganik yapıları olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İnorganik türler olarak kurşun (Pb), bakır (Cu), nikel (Ni), kadmiyum (Cd), krom (Cr), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi toksik metal ve metalloidler sayılabilir. Organik türlere de çeşitli yüzey aktif maddeler, fenolik bileşikler ile çeşitli anyonik ve katyonik boyar maddeler örnek olarak gösterilebilir. Çeşitli endüstriyel aktiviteler sonucunda çevreye, özellikle de suya karışan bu kirletici türler tüm canlı organizmalara önemli derecede zararlar verebilmektedir. Bu nedenle canlı sağlığını tehdit eden bu durum için çeşitli önlemler alınmakta ve hatta yasalar çıkartılmaktadır. Ancak bu çözümler yeterli olmamakla birlikte özellikle temiz su kaynakları da giderek azalmaktadır.

Temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı çeşitli aktivitelerle kirlenmiş suların temizlenmesi kaçınılmaz olmaktadır. Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan organik ve inorganik kökenli iyonların ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına da yardımcı olmaktadır. Ancak bu

temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve çeşitli endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir. Kirliliğe neden olan bu kirleticilerin doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda çok sayıda bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve pek çok değişik analitik teknik ve yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu teknik ve yöntemlere kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyona dayalı teknikler, elektroliz ve biyolojik yöntemler örnek olarak verilebilir. Bu teknik ve yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyona dayalı olanlardır (Gündoğdu, 2010).

Ülkemizde, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ile yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esaslar belirlenmektedir. Bu Yönetmelik, 2872 sayılı Çevre Kanununun ilgili maddeleri ile 4856 sayılı Bakanlık Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun ilgili maddesi hükmüne dayanılarak hazırlanmış ve 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı resmi gazetede yayımlanmıştır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atık suların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atık su altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsamaktadır (T.C. Resmi Gazete, 2004).

1.3. Ağır Metaller

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozunmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı metaller (örneğin bakır, demir, çinko vs.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda vücuda girmeleri halinde toksik olup, insan sağlığına ciddi zararlar da verebilirler. Ağır metallerin yaşayan organizmalar üzerindeki etkileri; çevresel, jeolojik, biyolojik ve denizel ortamlarla doğrudan ilişkilidir. Örneğin topraktaki ağır metallerden etkilenen sebze, meyve ve tahıl ürünleri beslenme yoluyla insan ve hayvan doku ve sıvılarını, dolayısıyla metabolizmalarını önemli ölçüde etkiler. Ağır metallerin hepsi az ya da çok çevremizde

mevcuttur. Ancak çeşitli insan aktiviteleri neticesinde miktarlarında artış olur (Aktay, 2001; Gündoğdu, 2010).

Tablo 1.4. Farklı endüstrilerin ortama yaydığı metaller (Pamukoğlu, 2008)

	Al	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt hamuru, kağıt fabrikaları					X	X		X	X	X		X
Organik kimyasallar, petrokimya	X		X	X	X		X	X	X		X	X
Klor, inorganik kimyasallar	X		X	X	X		X	X	X		X	X
Gübreler	X		X	X	X	X	X	X	X	X		X
Petrol rafinasyonu	X		X	X	X	X	X		X	X		X
Bazlı çelik fabrikaları, dökümhaneler			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Motorlu taşıtlar, cilalama	X	X		X	X	X		X		X		
Tekstil ürünleri					X							
Deri tabaklama					X							

Genel olarak ağır metaller, yoğunluğu 5 g cm^{-3} 'ten büyük metaller olarak tanımlanırlar. Bu kategoriye giren, çevresel açıdan önem arz eden bazı elementler Tablo 1.4'te verilmiştir. Arsenik yarı metal olmasına rağmen, zehirli bir ağır metal olarak kabul edilir. Ağır metaller sinir sistemi ve organ hasarları, kanser, büyüme ve gelişimi azaltma gibi bazı durumlarda ise ölümlerle sonuçlanan ciddi sağlık etkilerine sebep olurlar. Cıva ve Kurşun gibi bazı metallere maruz kalmak kişinin bağışıklık sisteminin kendi hücrelerine saldırması olarak tanımlanan otoimmünite gelişimine de sebep olabilir. Bu durum sinir sistemi, dolaşım sistemi, böbrek hastalıkları, romatizmal eklem iltihabı gibi eklem hastalıkları ve ölümcül beyin hasarlarına sebep olabilir. Yüksek dozda ağır metaller geri dönüşü olmayan beyin hasarlarına sebebiyet verebilir. Çocuklar, vücut ağırlıklarına oranla yetişkinlerden daha fazla yiyecek tükettiği için bünyelerine yetişkinlerden daha yüksek dozlarda metal alabilirler. İnsanların ve çevrenin maruz kaldığı zararlı kimyasalları minimuma indirmek için atık su yönetmelikleri yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelikler deşarj edilen atık sulara bulunabilecek ağır metallerin konsantrasyonunu ve çeşitlerini belirler. Ağır metallerin maksimum kirletici seviye standartları Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından standardize edilmiş ve Tablo 1.5'te verilmiştir

(Barakat, 2011). Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü yönetmeliği ile endüstrilerin deşarj edeceği atık sularda bulunması istenen metal miktarları standardize edilmiştir (Tablo 1.6).

Tablo 1.5. USEPA tarafından standardize edilen atık sulardaki bazı zararlı ağır metallerin maksimum kirletici seviyeleri ve bu metallerin insanlar üzerindeki toksik etkileri (Barakat, 2011)

Ağır metal	Toksik etkisi	Maksimum kirletici seviye (mg L ⁻¹)
Arsenik	Deri rahatsızlıkları, iç organ kanserleri, damar hastalıkları	0,050
Kadmiyum	Böbrek hasarı, böbrek yetmezliği, kanserojen etki	0,01
Krom	Baş ağrısı, ishal, bulantı, kusma, kanserojen etki	0,05
Bakır	Karaciğer yetmezliği, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0,25
Nikel	Deri iltihabı, bulantı, kronik astım, öksürük, kanserojen etki	0,20
Çinko	Depresyon, uyuşukluk, nörolojik belirtiler ve aşırı susuzluk	0,80
Kurşun	Ölümcül beyin hasarı, böbrek, dolaşım sistemi ve sinir sistemi hastalıkları	0,006
Cıva	Romatizmal eklem iltihabı, böbrek, dolaşım sistemi ve sinir sistemi hastalıkları	0,00003

Tablo 1.6. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre endüstriyel atık suların metal deşarj standartları (T.C. Resmi Gazete, 2004)

Sektör	Metaller (2 saatlik kompozit numunedeki), mg L ⁻¹										
	Pb ²⁺	Toplam CN ⁻	Toplam Fe	Zn ²⁺	Toplam Hg	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Cr ⁶⁺	Toplam Cr
Maden sanayi (Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Madencilik, Rafine Tesisleri, Cevher Hazırlama)	0,5	0,1	3,0	3,0	-	-	5,0	-	-	-	2,0
Maden Sanayii (Seramik ve Toprakta Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	1,0	-	-	3,0	-	0,1	-	-	-	-	-
Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Cam Sanayii	1,0	-	-	-	-	-	-	3,0	1,0	-	-

Tablo 1.6'nin devamı

Sektör	Metaller (2 saatlik kompozit numunedeki), mg L ⁻¹										
	Pb ²⁺	Toplam CN	Toplam Fe	Zn ²⁺	Toplam Hg	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Cr ⁶⁺	Toplam Cr
Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)	-	-	-	12,0	-	-	-	-	-	-	-
Petrol Sanayii (Petrol Rafinerileri ve Benzerleri)	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
Petrol Sanayii (Petrol Dolum Tesisleri ve Benzerleri)	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1,0	1,0	10,0	1,0	-	0,15	1,0	-	-	0,5	-
Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayileri	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	3,0
Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)	2,0	2,0	30,0	4,0	-	-	-	-	-	0,5	2,0
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tes.)	1,0	1,0	-	1,0	-	0,15	1,0	-	-	0,5	-
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	2,0	0,5	3,0	5,0	0,05	0,5	3,0	3,0	0,1	0,5	2,0
Metal Sanayii (Galvanizleme)	1,0	0,2	3,0	5,0	-	0,5	2,0	3,0	0,1	0,5	2,0
Metal Sanayii (Dağlama İşlemi)	-	-	3,0	5,0	-	-	2,0	2,0	-	0,5	2,0
Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	0,5	1,0
Metal Sanayii (Metal Renklendirme)	-	-	3,0	-	-	-	-	2,0	-	0,5	1,0
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	1,0	0,2	3,0	-	-	-	2,0	3,0	0,1	0,5	1,0

Tablo 1.6'nın devamı

Sektör	Metaller (2 saatlik kompozit numunedeki), mg L ⁻¹										
	Pb ²⁺	Toplam CN	Toplam Fe	Zn ²⁺	Toplam Hg	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ag ⁺	Cr ⁶⁺	Toplam Cr
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet ve Benzeri Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0,3	-	3,0	2,0	0,005	0,05	0,3	1,0	-	0,05	0,5
Tersaneler ve Gemi Söküm Tesisleri	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler	2,0	1,0	10,0	5,0	-	0,1	3,0	-	-	0,5	2,0
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2,0	1,0	10,0	5,0	-	0,1	3,0	-	-	0,5	2,0
Su Yumuşatma, Demineralizasyon ve Rejenerasyon, Aktif Karbon Yıkama ve Rejenerasyon Tesisleri	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Biodizel Tesisleri	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Ağır metallerin doğada veya endüstriyel atık sularda bulunmasını çevre bilimciler dünya çapında en önemli çevresel problem olarak kabul etmektedirler (Axtell vd., 2003).

Ağır metaller, toksik etkilerinden dolayı toplum sağlığının ve çevrenin korunması adına sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmalı veya miktarları istenen seviyelere çekilmelidir (Ünlu ve Ersöz, 2006).

Tablo 1.7. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında metaller için öngörülen atıksu standartları (T.C. Resmi Gazete, 2004)

Metal, mg L⁻¹	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Arsenik (As)	3	10
Toplam siyanür (CN ⁻)	10	10
Toplam kurşun (Pb)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd)	2	2
Toplam krom (Cr)	5	5
Toplam civa (Hg)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu)	2	2
Toplam nikel (Ni)	5	5
Toplam çinko (Zn)	10	10
Toplam kalay (Sn)	5	5
Toplam gümüş (Ag)	5	5

Ağır metallerce kirlenmiş atık suların arıtımında geleneksel olarak kullanılan bazı yöntemler vardır. Bu yöntemleri şu şekilde sıralayabiliriz (Eren vd., 2009).

- Kompleksleştirme
- Kimyasal oksidasyon veya indirgeme
- Çözücü ekstraksiyonu
- Kimyasal çöktürme
- Ters osmoz
- İyon değiştirme
- Filtrasyon
- Membran prosesler
- Buharlaştırma
- Koagülasyon

Bu yöntemlerin yetersiz metal giderimi, yüksek enerji ve reaktif giderimi, düşük seçicilik, yüksek sermaye ve işletme maliyeti, bertarafı zor olan ikincil atıkların oluşumu gibi önemli dezavantajları vardır (Aksu vd., 2009).

Örneğin geleneksel yöntemlerden biri olan çöktürme işleminin ardından koagülasyon işlemi uygulanarak sulardan ağır metaller kısmen güvenilir bir şekilde uzaklaştırılır. Fakat bu süreçte, büyük hacimli çamur çökelekleri oluşacağından büyük çöktürme tankları

gerekmektedir.. Dolayısıyla bu işlemlerin ardından oluşan çamurların da artırılması gerekmektedir. Membran filtrasyonu ise ağır metal gideriminde kendini ispatlamış bir yöntemdir fakat yüksek maliyeti bu yöntemin kullanımını sınırlamaktadır (Corbitt, 1999).

Geleneksel arıtım teknikleri, atık sularda yüksek ağır metal konsantrasyonunda etkili olurken düşük metal konsantrasyonunda etkili olmamaktadır (Yu ve Kaewsarn, 2000).

Klasik atık su arıtım tekniklerinin yanı sıra ağır metal adsorpsiyonu, adsorbanın tekrar kullanılabilmesi, çok az miktarda biyolojik veya kimyasal çamur oluşumu, daha az işletme maliyeti, yüksek seçicilik, kolay uygulanabilirlik, seyreltik çözeltilerden düşük miktarlardaki ağır metallerin gideriminde yüksek verim gibi birçok önemli üstünlüğe sahiptir. Dolayısıyla adsorpsiyon gelecek vaat eden ayırma ve arıtma tekniğidir (King vd., 2007).

1.4. Boyar Maddeler

Kirletici sınıfına giren boyar maddeler suya bulaştıklarında artık su eski haline dönmez ve bu maddeler sentetik kaynaklı, kompleks molekül yapılarına sahip olduklarından arıtılmaları zordur. Bu kompleks molekül yapısı onları daha kararlı yapar ve biyolojik olarak bozunurluklarını zorlaştırır (Forgacs vd., 2004; Rai vd., 2005).

İnsanoğlu boyar maddeleri binlerce yıldır kullanmaktadır (Christie, 2007). İlk kullanımlarının kaba taş devrine kadar dayandığı düşünülmektedir. Fakat ilk organik boyar madde daha sonra kullanılmıştır. Yaklaşık 4000 yıl önce Mısır mezarlıklarındaki mumyalarda indigo mavisi boyasına rastlanmıştır (Gordon ve Gregory, 1983; Gupta ve Suhas, 2009). 19. yüzyılın sonlarına kadar tüm boyar maddelerin/pigmentlerin ana kaynakları bitkiler, böcekler ve yumuşakçalardır. Perkin'in ilk organik boyar madde olan mauveini tarihi keşfi ile 1856'dan sonra boyar maddeler büyük miktarlarda üretilmiştir (Venkataraman, 1965; Travis, 1990; Hunger, 2003).

Boyar madde molekülleri iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar renk oluşumunu sağlayan kromoforlar ve boyar maddenin liflere ilgisini arttıran oksokromlardır (Gupta ve Suhas, 2009). Tekstil endüstrisinde yaygın olarak bazik, asidik, reaktif, direkt, azo, mordan, vat, dispers ve sülfür boyar maddeleri kullanılmaktadır (Demirbaş, 2009). Günümüzde endüstrilerce kullanılan boyar maddelerin büyük bir kısmı azo kaynaklıdır (Forgacs vd., 2004). Boyar maddeler anyonik, katyonik ve iyonik olmayan boyar maddeler

olarak sınıflandırılabilir. Bazik boyar maddeler anyonik sınıfa girerken asidik, direkt ve reaktif boyar maddeler katyonik sınıfa girmektedirler (Mishra ve Tripathy, 1993).

Sentetik boyar maddelerce kirletilen suların hem insan hem de sucul hayat üzerimde kanserojenik, teratojenik (doğumsal bozukluklar) ve mutajenik etkileri olduğundan dolayı uygun şekillerde arıtılması gerekmektedir (Feng vd., 2011; Vargas vd., 2012; Feng vd., 2013). Örneğin içme suyunda $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ 'nin altındaki boyar madde konsantrasyonu bile rahatsız edici bir renk oluşturur ve içme suyunu insani tüketim için uygunsuzlaştırır (Banat vd., 1996; Robinson vd., 2001; Malik vd., 2007). Renkli atıksular sulara karıştığında, güneş ışığının su içerisine ulaşması engellenerek yüksek yapılı bitkilerin fotosentez aktivitesi geciktirilir, flora gelişimi engellenir (Bhattacharyya ve Sharma, 2005; Vuc'urovic' vd., 2012). Boyar maddeler, insanlarda ise böbrek, üreme, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sistemi bozukluklarına sebep olabilir (Kadirvelu vd., 2003; Dinçer vd., 2007; Shen vd., 2009). Her yıl milyonlarca ton, oldukça renkli atık sular, plastik, tekstil, deri, kozmetik, kağıt yapımı, matbaacılık, boya üretimi gibi endüstrilerden ortama verilmektedir (Sharma vd., 2010; Yao vd., 2010; Feng vd., 2011; Liu vd., 2012).

Sentetik boyar maddeler dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya üzerinde yaklaşık 100.000 çeşit ticari boyar madde ve pigment mevcuttur ve yıllık boyar madde üretimi 7×10^5 ton'dur (McMullan vd., 2001; Pearce vd., 2003; Crini, 2006; Murugesan vd., 2007; Gündoğdu, 2010; Rafatullah vd., 2010). Kullanılmayan boyar maddelerin yaklaşık %10-20'si yani yıllık $(0,7-1,4) \times 10^5$ ton boyar madde sulara karışmaktadır (Hussain, 2006; Hai vd., 2007; Dawood ve Sen, 2012). Sadece tekstil endüstrisi yıllık $1,5 \times 10^8 \text{ m}^3$ boyar madde atığı ortama vermektedir (Ip vd., 2010). Boyar maddeler tarafından kirlenen atık suların, maliyetli ve etkin teknolojilerle arıtımı, kamu yararı ve yüksek bilimle ilişkilidir (Mitter vd., 2012).

Boyar maddeler sularda çok az miktarda bulduklarında bile toksik ve oldukça görünür olabilirler (Chiou vd., 2004; Salleh vd., 2011). Bu sebeple atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması çevresel bir mesele gibi düşünülmeli ve tekstil atıksularının arıtımı resmi kanunlarla zorunlu hale getirilmelidir. Bu atıkların etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için etkin bir yönteme sürekli ihtiyaç vardır (Lee vd., 2006; Salleh vd., 2011).

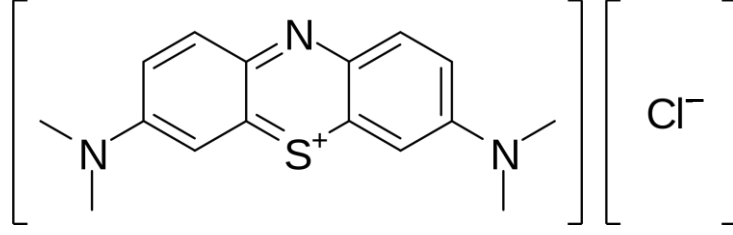
Boyar maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyon, ters osmoz, iyon değişimi, ileri oksidasyon, mikrobiyolojik veya enzimatik ayrıştırma, koagülasyon, flokülasyon, membran filtrasyon ve adsorpsiyon gibi birçok teknoloji son

yıllarda kullanılmaktadır (Bayram ve Ayrancı, 2010; Somasekhara Reddy vd., 2012; Yu vd., 2012).

1.4.1. Metilen Mavisi

Katyonik boyar maddelerden biri olan metilen mavisi (MM) heterosiklik aromatik bir bileşik olup bitki, hayvan ve sucul ekosistem üzerinde önemli yan etkilere sahiptir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). MM, solunduğunda nefes alma güçlüğüne neden olurken direkt temas edilmesi durumunda ise gözlerde kalıcı hasara ve yanma hissine, bulantı, ishal, aşırı terleme, zihin bulanıklığı, mavi hastalığı, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi vakalara neden olabilir (Gündoğdu, 2010; Vucurovic' vd., 2012). MM'nin en yaygın kullanım alanları medikal, pamuk, yün, ahşap, ipek, kağıt ve deri boyamadır (Ponnusami vd., 2008). Ayrıca MM, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde model (indikatör) olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Bestani vd., 2008). Dolayısıyla MM'nin atık sulardan giderimini araştırmak uygulama açısından da önem taşımaktadır (Feng vd., 2011). Boyar madde içeren atık sularının arıtımında, rahat kullanımı, yüksek verimliliği, basit tasarımı, yenilenme kabiliyeti, hızlı ayırma özelliği, makul ilk yatırım maliyeti ve güvenilirliği sebebiyle adsorpsiyonun diğer fiziko-kimyasal veya biyolojik yöntemlerden daha üstün olduğu düşünülmektedir (Ponnusami vd., 2008; Rafatullah vd., 2010).

MM kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ olan (Şekil 1) amorf yapılı ve tiyazin bazlı sentetik bir boyarmaddedir. Aynı zamanda 'bazik mavi 9' olarak da adlandırılır. Kimyasal ya da renk indeks sayısı 52015'dir. MM toz halinde koyu yeşil renkte iken suda çözüldüğünde koyu mavi renk oluşturur. Sulu çözeltide MM katyonu ve Cl^- anyonu oluşturur. Susuz MM'nin mol kütlesi 320 g mol^{-1} , üç boyutlu olarak molekül genişliği 1,43 nm, derinliği 0,61 nm, kalınlığı 0,4 nm, molekül hacmi $241,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ve molekül çapı 0,8 nm'dir. MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır; $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık % 14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur (Gündoğdu, 2010).



Şekil 1.1. Metilen mavisi'nin molekül yapısı

1.5. Adsorban

Endüstride farklı kullanım amaçlarına hizmet eden çok sayıda adsorban çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Doğal adsorbanlar (kömür, kitosan, moleküler elek (zeolit), kil, selüloz...v.b) kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Bunlardan kömür, yeraltındaki bitki artıklarının, çok uzun bir süre içinde, sıcaklık ve basıncın etkisiyle çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucunda oluşan kompleks ve heterojen bir katıdır. Yapısındaki fonksiyonel grupların çeşitliliği sebebiyle çeşitli adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı söz konusudur. Bir diğer doğal adsorban olan Kitosanın hammaddesi kitindir ve biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Ağır metaller için etkin bir tutucudur. Zeolit ise doğal kristal aminosilikatlardır. Stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir. Selüloz yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır. Killer, doğada bol miktarda bulunan minerallerdir. Killeri meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır ve ağır metal gideriminde etkindirler.

Yapay adsorbanlar (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler...vb) maliyeti doğal adsorbanlara göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilebilen maddelerdir. Bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar (kül, atık çamur, talaş v.b.) dışında belli başlı birkaç yapay adsorbana şu örnekler verilebilir. Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında en önemlisi aktif karbondur. Silika jel, endüstride genelde kurutma proseslerinde kullanılır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, düşük rejenerasyon enerjisi ihtiyacı en önemli avantajlarıdır. Aktif alümina, bir cins alüminyum oksit olup, hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır. Reçineler ise içme suyu arıtma, su yumuşatma,

demineralizasyon proselerinde kullanılabilen kuvvetli asidik katyon değiştiricilerdir (Gürten, 2008).

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli adsorban maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Endüstride şu anda kullanılan ticari adsorban çeşitlerinin birçoğu Tablo 1.8’de verilmiştir. Kullanılan adsorbanın ucuz olması, bir arıtım metodu olan adsorpsiyonu daha da cazip hale getirmekte ve mühendislik alanında çok amaçlı kullanımına olanak sağlamaktadır.

Tablo 1.8. Endüstrilerde kullanılan temel adsorban tipleri (Dabrowski, 2001)

Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif karbon	Zeolit	Sentetik polimer
Aktif karbon lifi	Silika jel	Kompozit adsorbentler:
Mezokarbon mikrotaneler	Aktif alüminyumoksit	(kompleks mineral-
Karbonlu nanometaryeller	Metal oksitler	karbon, Zn, Ca içerikli)
	Metal hidroksitler	Karışık sorbentler
	Kil mineralleri	
	İnorganik maddeler	
	Nanomateryaller	

1.6. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık amuru (İSATAÇ)

İçme sularının arıtılmasında ham sudan çöktürülerek giderilen kimyasal ve diğer maddeler çamur olarak adlandırılır. Su arıtma tesislerinde bu çamurların bertarafı oldukça zor ve pahalıdır. Su ve atıksu arıtım süreçleri sonucu oluşan, kullanılan işleme bağlı olarak kütlece % 0,25-12 oranında katı madde içeren ve genellikle sıvı veya yarı katı-sıvı haldeki atıklar “Arıtma Çamuru” olarak tanımlanır (Metcalf ve Eddy, 2003).

İçme suyu arıtımında, özellikle yüzeysel su kaynaklarından temin edilen suların arıtımında koagölasyon temel bir yöntemdir. İçme suyu arıtımında kolloid, renk, bakteri, alg ve çözünmüş organik maddeler gibi istenmeyen çeşitli safsızlıkların gideriminde koagölant ve polimer maddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu tesislerden çıkan çamurlar çok yüksek miktarda su içermektedir. Çamurun yaklaşık %98’i sudan oluşmakta ve 20 kg katı kimyasal çökeltiye 980 kg su eşlik etmektedir. En kötü yaklaşımla suyun ve çökeltinin yoğunluklarının eşdeğer kabul edildiğinde suya eklenen her 20 kg kimyasal için yaklaşık olarak 1m³ çamur üretilecektir.

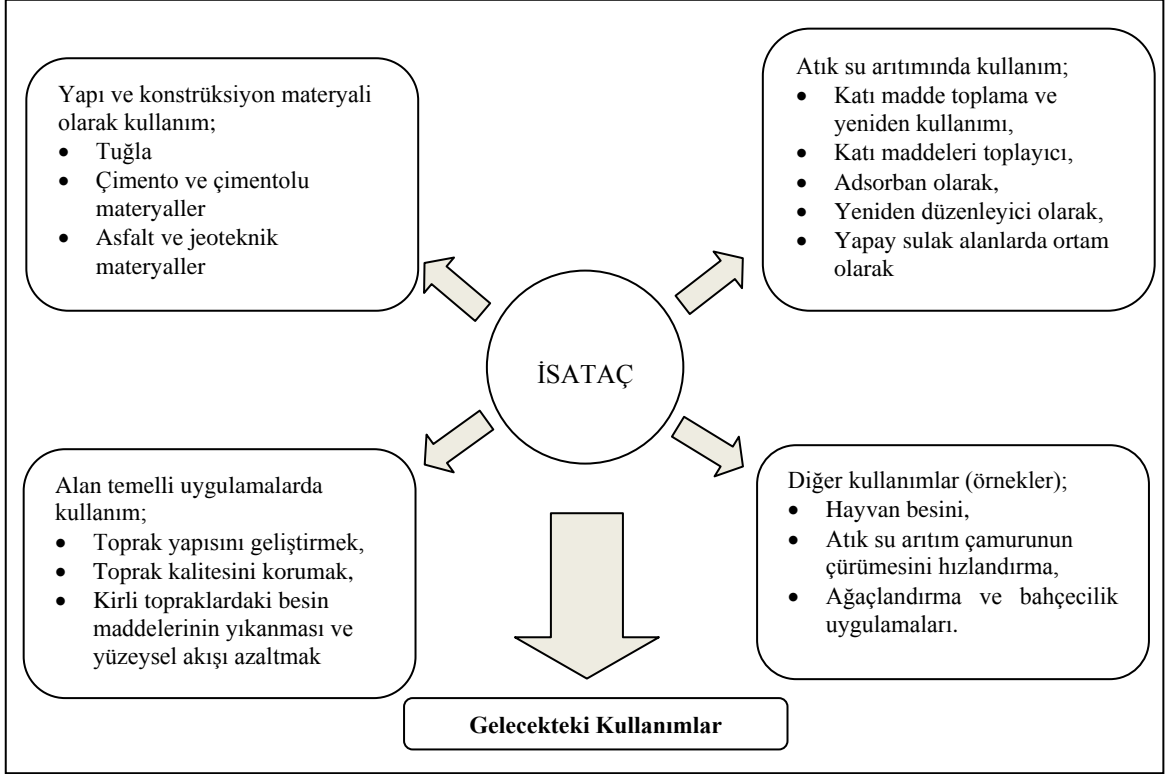
Bu rakam en küçük bir su arıtma tesisi (yaklaşık 0,05 m³/s) için bile yılda 800 m³ çamur üretimi anlamına gelmektedir. Bu rakamların büyüklüğü söz konusu çamurun hammadde değeri göz önüne alındığında daha da büyük önem kazanmaktadır (Kayranlı, 2001).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre içme suyu arıtma tesisine sahip belediye sayısı 411 olup bu tesisler 35 868 415 kişiye hizmet vermektedir (URL-1, 2014). İçme suyu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları genelde kurutulularak düzenli olarak depolanmaktadır. Depolama işlemi çöp depolama alanlarında yapılabildiği gibi tesisin kendi bünyesinde ve yakın alanlardaki vadi içlerinde de yapılabilmektedir. Bu tesislerde alüminyum ve demir bazlı mineraller kullanılmaktadır (Amini, 2012).

Avrupa'da içme suyu arıtma tesislerinde yılda 4 milyon ton çamur üretilmekte ve bu miktarın önümüzdeki yıllarda ikiye katlanması beklenmektedir (Albertin vd., 1990). İçme suyu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları bu tesisler açısından bir atık olarak değerlendirilip atılmaktadır.

İçme suyu arıtma çamurlarının bileşimi uygulanan yöntemlere göre değişmektedir. Ayrıca ana kayaya bağlı olarak da bazı mineraller çamur içinde bulunmaktadır. Kontrollü olarak bu arıtma çamurları çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. İçme suyu arıtma tesisi atık çamuru (İSATAÇ) ticari potansiyeli yüksek yeniden kullanılabilir bir materyal olarak değerlendirilmektedir (Babatunde ve Zhao, 2007).

İSATAÇ'ın bir çok kullanım alanı vardır (Şekil 1.2). En yaygın kullanımı tarımsal amaçlı kullanımdır. Bu yönde yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda bu çamurun çim alanlarında kullanılabilceği görülmektedir. Bir hektar çim alanı başına 55 m³'ü aşmayacak şekilde her yıl en fazla üç kez uygulanması gerektiği yönünde öneriler getirilmektedir (Verlicchi ve Masotti, 2000). Arıtma çamurunun içerdiği minerallere bağlı olarak özellikle alüminyum içerenlerinin kentsel atıksu içindeki fosforun giderimi amacıyla kullanılabilceği bazı araştırmalarla ortaya konmuştur (Yang vd., 2006; Razali vd., 2007; Zhao vd., 2007; Li ve Zhao, 2010). Ayrıca tekstil endüstrisi atıksularındaki boyaların arıtımında, bitki yağı rafinerisi atıksuyunun arıtımında, kanalizasyon suyunda topaklaşma ve yoğunlaşmanın sağlanmasında ve perklorat ile arseniğin arıtılmasında da İSATAÇ'tan yararlanılabilmektedir (Razali vd., 2007)



Şekil 1.2. İSATAÇ'ın yeniden kullanım alanları (Amini, 2012)

1.6.1. İSATAÇ'ın Oluşumu

İçme suyu arıtımında koagülasyon-flokülasyon proseslerinin kullanımı içme suyu atık çamurunu oluşturur. Tüm yüzey suları, evsel, endüstriyel atıksular kendiliğinden çökemeyen ve stabil halde olan bu taneciklerin fiziksel ve kimyasal etkilerle stabilliğinin bozulması işlemi pıhtılaştırma (koagülasyon) olarak tanımlanır. Yumaklaştırma (flokülasyon) işlemi ise, pıhtılaşmış taneciklerin yumaklar teşkil ederek çökebilir büyüklüğe ulaşmasıdır.

Doğal suların içerdiği askıda ve kolloidal katı maddeler negatif yüklü kil ve silt türünden mineral parçacıklardır. Bunlar hidrofobik yapıda olup, floklaşmayı sağlamak üzere suya pozitif yüklü, yüksek değerlikli Al^{3+} veya Fe^{3+} tuzları eklenir. Bunlar suyun alkalitesi ile birleşerek metal hidroksitleri oluşturur. Koagülasyonda yaygın olarak kullanılan tuzlar Tablo 1.9'da verilmiştir.

Tablo 1.9. Koagülant olarak kullanılan maddeler (Göknil ve Ark., 1984)

Bileşik Adı	Formülü	Mol kütlesi	Özelliği
Alüminyum Sülfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	Asidik
Sodyum Alüminat	$NaAlO_2$	82	Alkali
Demir III Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270	Asidik
Demir III Sülfat	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562	Asidik
Demir II Sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	Asidik
Sönmemiş Kireç	CaO	56	Alkali
Sönmüş Kireç	$Ca(OH)_2$	74	Alkali

Flokülasyon, koagülasyondan sonra yapılan yavaş karıştırma işlemidir. Bu yavaş karıştırma sayesinde destabilize olmuş tanecikler çarpışarak daha büyük ve çökebilir floklar (yumaklar) haline gelir. Suyun pH değerinin yumaklaştırma işleminde önemi büyüktür. Negatif kolloidleri gidermede optimum pH aralığı suyun bileşimine bağlı olarak değişiklikler gösterebilir. Fakat genelde pH 5,0 ile 6,5 arasında olmaktadır.

Pıhtılaştırma ve yumaklaştırma işlemi, su ve atıksu arıtımında anyonik ve organik bileşiklerin, renk, bulanıklık ve askıda katı maddelerin, zararlı bakterilerin ve proteinlerin, tad ve koku oluşturan maddelerin, alg ve planktonların giderilmesinde kullanılır (Şengül ve Küçükgül, 1995).

1.6.2. Trabzon Kenti İçme Suyu Arıtımı

Trabzon şehri; arıtma tesisleri hizmete girinceye kadar içme suyu ihtiyacını, şehrin Değirmendere mevkiinde bulunan keson kuyulardan, terfilî sistemle karşılıyordu. Şehrin artan nüfusu, mevcut kuyuların ömrünün dolması ve daha kaliteli içme suyu ihtiyacı yeni su kaynaklarının araştırılmasını gerekli kılmıştır. Bu sebeple 1981 yılı başlarında harekete geçen yetkililer çalışmalara başlamış ve 1984 yılında arıtma tesisi proje ihalesini gerçekleştirmişlerdir. 1987 yılında inşaatına başlanan arıtma tesisleri 1992 yılında tamamlanarak hizmete alınmıştır.



Şekil 1.3. Trabzon içme suyu arıtma tesisi

04.05.1992 tarihinden itibaren Trabzon şehri ve çevresinin su ihtiyacını karşılayan tesisin suyu, Esiroğlu beldesi Değirmendere regülatöründen sağlanıyordu. Değirmendere deresinin Maçka ilçesi şehir merkezi üzerinde bulunması ve Trabzon-Erzurum karayoluna çok yakın mesafede olması riski ve şehrin artan su ihtiyacı yeni arayışları gerekli kılarak, Atasu barajının yapımını gündeme getirmiş ve 10.03.1998 tarihinde söz konusu barajın temeli atılarak çalışmalara başlanmıştır (Karagüzel vd., 2003).



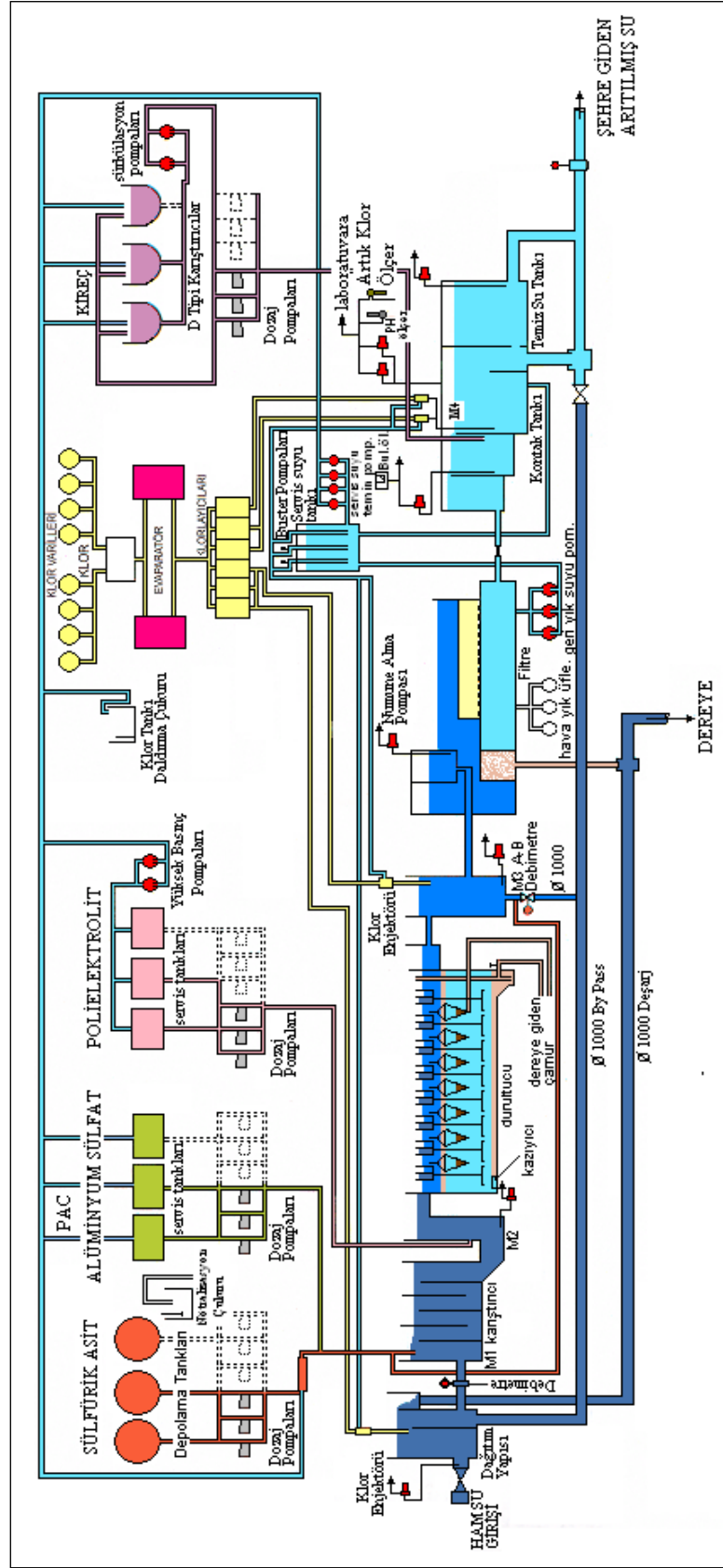
Şekil 1.4. Atasu Barajından genel görünüş (URL-2, 2014)

Değirmendere'nin bir kolu olan Galyan deresi üzerinde kurulan Atasu barajı 17 Mayıs 2011 tarihinden itibaren içme suyu depolamak ve enerji üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 35 milyon 750 bin m³ su depolayabilen Atasu barajı yaklaşık 40 yıl Trabzon ve civarındaki 1 milyonu aşkın nüfusa içme suyu kaynağı olarak hizmet sürdüreceği düşünülmektedir. Şehrin ihtiyacı olan kaliteli içme ve kullanma suyu Atasu Barajından temin edilerek arıtma tesisi tarafından içme suyu

standartlarına (TS 266) uygun olarak üretilmekte ve halka sunulmaktadır. Tesis, Arsin'den Mersin'e kadar olan yerleşimlerin su ihtiyacını karşılayacak şekilde planlanmış olup, halen doğuda Yomra, batıda Darıca, güneyde ise Esiroğlu beldesine kadar su verilmektedir (Karagüzel vd., 2003; URL-2, 2014).

Regülatörlerden temin edilen ham su, tesis dağıtım yapısından girdikten sonra, sırasıyla aşağıdaki ünite ve işlemlerden geçerek arıtılıp şehre gönderilmektedir.

1. Su alma yapıları (Regülatörler)
2. Ham su iletim hatları
3. Su dağıtım yapısı ve bypass hattı
4. Debimetre
5. Kimyasal dozlama
6. Karıştırma yapısı
7. Durultucular (4 adet)
8. Filtreler (7adet)
9. Kontak tankı
10. Temiz su deposu
11. Temiz su isale hattı (Karagüzel vd., 2003)



Şekil 1.5. Trabzon kenti içme suyu arıtma tesisi su akış şeması (Karagüzel vd., 2003)

1.7. İSATAÇ'ın Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler

1.7.1. Elementel Analiz

Elementel analiz, homojen ve az miktarda örnek kullanılarak organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) elementleri aynı anda, hızlı ve sürekli biçimde tayin edilmesi yöntemine dayalı bir analiz türüdür. Elementel analiz cihazı 950-1000 °C'de yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakarak örnekteki element yüzdelerini tayin etmektedir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum (He), yakıcı gaz olarak ise oksijen (O₂) gazı kullanılmaktadır.

Elementel Analiz cihazı 4 kısımdan oluşmaktadır.

- Kromatografi kolonu
- Adsorpsiyon filtreleri
- Reaktörler
- Otomatik örnekleyici

Elementel analiz cihazı ile petrokimya endüstrisi (yağlar ve türevleri), endüstriyel kimya (polimer), çevre (toprak, sediment, su), ilaçlar ve protein analizi gibi homojen olan tüm bileşiklerin analizi yapılabilmektedir.

Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada numune kalay (Sn) bir kapsüle konulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir kromatografi kolonuna gönderilir. Burada oksijen (O₂) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir ısı iletken dedektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir (URL-3, 2014).

1.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi

Kimya, malzeme bilimi, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır.

Taramalı Elektron Mikroskobu ile yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzeme analiz edilir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Mikroskopta yapılacak incelemelerde numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal-olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Mevcut sistemlerde genellikle her iki kaplama ünitesi de bulunmaktadır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmaktadır (Birdi, 2003).

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), SEM aracılığıyla kullanılan ve SEM' unda görüntüsü incelenen numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi edinilmesini sağlayan bir spektroskopi çeşidi olarak bilinmektedir. EDS analizinin SEM görüntüsü alımı ile aynı anda gerçekleştirilebilir olması ve numuneyi herhangi bir yöntemle çözündürmeden analizinin yapılması dolayısıyla bu şekilde çözündürme sırasında gelebilecek safsızlık veya hata olasılığının engelleniyor olması aynı amaçla kullanılan diğer spektroskopik tekniklere kıyasla EDS'nin önemli avantajları olarak kabul edilmektedir (Karpuz, 2010).

Elementel içeriği tanımlamak için kullanılan ve analitik bir teknik olan EDS analizi, örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilmektedir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanmaktadır. Boşalan pozisyonlar X-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurularak yayılan X-ışınları analiz edilmektedir. Yayılan X-ışınlarının özelliklerine göre numunenin elementel içeriği tespit edilebilir.

1.7.3. Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denilmektedir. Derinlikleri genişliklerinden daha büyük olan boşluk veya kanallar bulunduran katılar gözenekli katılar olarak tanımlanmaktadır (Rouquerol et al. 1999). Gözenekli katıların en önemli özelliklerinden biri adsorplama güçlerinin yüksek oluşudur.

Genişliği 2 nm' den küçük olan gözeneklere mikro gözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm' den büyük olanlara ise makro gözenek denir. Çoğu katılarda makro, mezo ve mikro gözenekler birlikte bulunmaktadır. Bazı katılarda makro gözenekler, bazılarında mezo gözenekler, bazılarında ise mikro gözenekler çoğunluktadır. Kimyasal işlem ve ısıl işlemlerden daha çok mikro ve mezo gözenekler etkilenir. Makro gözenekler ise yüksek basınçtan etkilenmektedir. Belli sıcaklıklarda partiküllerin birbirine kaynarak sinterleşmesi ile önce mikro gözenekler sonra da mezo gözenekler ortadan kalkar. Yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler mezo ya da mikro gözenek boyutuna inerler (Tosun, 2005).

Katılardaki atomlar, komşu atomların elektriksel çekim kuvvetleri ile sabit konumda yerleşmişlerdir. Ancak katı maddenin yüzeyindeki atomlarda, kendilerinden daha altta olanlara göre az sayıda komşu atom vardır. Yüzey atomları bu elektriksel kuvvet dengesizliğini telafi edebilmek için, çevredeki gaz atomlarını çekmeye çalışırlar. Bu da katıların karakterizasyonu için yararlı bilgiler sağlayan adsorpsiyon sürecine yol açar. Fiziksel adsorpsiyon çalışmaları, asıl olarak bir örneğin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla yapılmaktadır (URL-4, 2014).

Gaz adsorpsiyonu toz ve gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tek tip gözenek yapı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti gibi nedenlerle, gözenekli katı malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere; t-plot yöntemi, Dubinin Radushkevich (DR) denklemi, Dubinin Astakhov (DA) denklemi, Horvath-Kawazoe (HK) denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ve DFT yöntemi örnek olarak gösterilebilir. Malzemelerin birçok yüzey özellikleri BET denkleminin bağlı kalınarak verilmektedir. BET analiz cihazlarında

yüzey alanı N₂, CO₂, He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir. Bu analizler ile yüzey alanı dışında gözenek hacimleri, gözenek çapları, izoterm tipleri ve gözenek boyutu dağılımları gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir (Marsh, 1987; Fernandez-Colinas vd., 1991; Rouquerol vd., 1994; Webb ve Orr, 1997; Gündoğdu, 2010).

1.7.4. FT-IR Analizleri

İnfrared spektrometri (IR), molekül yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan bir yöntemdir. Adsorbanların yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle FT-IR (Fourier Transform IR) spektrometrik yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir.

Elektromanyetik spektrumun dalgaboyu 0,75 µm ile 1000 µm arasında kalan bölgeye ‘infrared bölgesi’ adı verilir. İnfrared bölgesi, yakın (0,75 µm–2,5 µm), orta (2,5 µm–15 µm) ve uzak (15 µm–1000 µm) infrared olarak üçe ayrılır.

Infrared absorpsiyon spektroskopisine ‘titreşim spektroskopisi’ de denilebilir. Bunun sebebi, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışınları UV ve görünür bölge ışınları gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.

Bir molekülün infrared ışınlarını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınlarının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. O₂, N₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışınlarını absorplayamazlar.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spektrumunda 3600–1200 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200–600 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin

spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir.

Eğer örnek katı ise spektroskopik saflıkta potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınır. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir. Bu çözücülerden uygun olanı herhangi biri ile örneğin % 0,1–10'luk bir çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti infrared hücrelerine konulur. Ayrıca kullanılan çözücünün hücrenin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir. Sıvılar ve gazlar için ise havası boşaltılmış hücreler kullanılmaktadır (Rouqureol vd., 1999; Stuart, 2004; Silverstein vd., 2005).

1.7.5. Isıl Analiz Yöntemleri

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine ısıl analiz metotları denir (URL-5, 2014).

Isıl analiz, sıcaklıkla maddenin özelliklerinde oluşan değişimleri inceleyen bir grup yöntemi içermektedir. Isı ile maddenin fiziksel özelliklerindeki değişimleri belirleyen birçok yöntem vardır. Bu yöntemler incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin kontrollü bir ısıtma sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farkları incelerler. Bunlardan en yaygın kullanılanları Diferansiyel Isıl Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç termal eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir. Isıl analiz metotları polimerlerin,

alaşımın, killerin, minerallerin, komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır (Mackenzie, 1979; Gündoğdu, 2010; Klančnik vd., 2010; URL-5, 2014).

1.7.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşenlerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örneğin koyulduğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir. Termogravimetrik tayin ile tartılan saf kütlede maddenin hangi yapısı olduğu hakkında bilgi edinilebilir (URL-5, 2014; URL-6; 2014).

1.7.5.2. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TGA'daki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon (adsorbe edilmiş veya yapıda bağlı suyun H₂O veya OH olarak uzaklaşması) ve indirgenme olayları ise endotermiktir.

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

Örneğin sıcaklığı ve referans maddesinin sıcaklığı arasındaki ΔT farkı sürekli olarak kaydedilir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen ΔE potansiyel farkı yükseltilecek ΔT sıcaklık farkına dönüştürülür ve böylelikle termogram elde edilir.

Diferansiyel ısıl analiz yöntemi inorganik maddelerin silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunması amacıyla ve polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesi amacı ile kullanılmaktadır (Smykatz-Kloss, 1974; Küçükbayrak, 1998; URL-5, 2014).

1.7.6. X-Işını Floresans (XRF) Analizi

Bu yöntemle numune X-ışınları tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetiyle ışınlanır. Bu durumda birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından absorplanırlar ve kendi karakteristik X-ışını floresansları yayarlar. Bu işlem "X-ışınları

floresans” veya “emisyon” yöntemi olarak adlandırılır. X-ışınları floresansı (XRF), atom numarası oksijenden büyük (>8) olan elementlerin kantitatif analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir. Ayrıca yarı kantitatif ve kantitatif elementel analiz için sıkça kullanılmaktadır. XRF’in en önemli avantajlarından biri diğer birçok elementel analiz tekniğinin tersine numunenin tahrip edilmemesidir. XRF cihazları dalga boyu ayırımı, enerji ayırımı ve ayırsız olmak üzere üç temel gruba ayrılır.

Matriks etkilerinin uygun bir şekilde düzenlenmesi halinde XRF spektrometrisi hafif elementler dışında karmaşık numunelerin hızlı kantitatif analizi için en uygun tekniklerden biridir. Jeolojik malzemelerin XRF analizleri ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır.

XRF yöntemleri metal ve alaşım üretiminde kalite kontrolü için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

XRF yöntemleri sıvı numunelere kolayca adapte edilebilir. Örneğin uçak yakıtındaki kurşun ve bromun doğrudan kantitatif tayini için uygun bir sistem geliştirilmiştir. Benzer şekilde floresansla sıvı hidrokarbon numunelerinde çözülmüş gres yağındaki kalsiyum, baryum ve çinko tayin edilmiştir. Yöntem aynı zamanda boya numunelerinde pigment tayini için uygundur.

XRF yöntemleri atmosfer kirleticilerinin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, havadaki kirleticilerin tespit ve tayininde uygulanan işlemlerden birinde bir hava numunesi, tanecikleri tutmak için emilerek mikrogözenekli bir filtreden ve ayrıca sırasıyla orto toludin, gümüş nitrat ve sodyum hidroksitle muamele edilmiş filtre kağıdından yapılmış disklerden geçirilir. Reaktifler verilen sırada kloru, sülfürleri ve kükürt dioksidi tutarlar. Filtreler daha sonra XRF analizinde numune olarak kullanılır.

XRF’nin diğer bir pratik ve ilginç kullanım yeri Mars gezegenine indirilen Pathfinder adlı kapsülün indiği bölgenin yakınlarındaki kaya ve toprak numunelerindeki sodyumdan ağır elementlerin kantitatif analizi için kullanımındadır.

XRF yöntemleri birçok optik yöntemle göre hassas değildir. En iyi şartlarda milyonda bir (ppm) seviyesindeki derişimler ölçülebilir. Ayrıca XRF yöntemleri hafif elementler için uygun değildir ve XRF cihazları yüksek fiyatlıdır. Bununla birlikte XRF bazı önemli üstünlüklere sahiptir. Spektrumlar nispeten basit olduğundan, spektral çizgi girişimlerine (spektral çizgilerin çakışması) pek rastlanmaz. X-ışınları genellikle numuneye zarar vermediğinden, resimlerin, arkeolojik eserlerin, mücevherlerin, madeni paraların ve diğer kıymetli eserlerin tahrip edilmeden analizinde kullanılabilir. Ayrıca, gözle zor

görülebilecek kadar küçük veya büyük her ebatta numunenin analizi (makro ve mikro analiz) yapılabilir. Diğer üstünlükleri, çoklu element analizinin birkaç dakika içinde yapılabilecek kadar hızlı olması; kesinlik ve doğruluğun diğer yöntemlerle aynı ve hatta daha iyi olmasıdır (Skoog vd., 1998).

1.7.7. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla tayin edilmiştir. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında çok önemli rol oynamaktadır.

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyarsa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir. XRD analizi; optik mikroskopik yöntemler ile kesin olarak tanımlanamayacak nitelikte olan doğal minerallerin tanımlanabilmeleri için uygulanır (Skoog vd., 1998).

1.7.8. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayini

Adsorbanların karakterizasyonunda önemli testlerden olan metilen mavisi ve iyot sayısı, 1 g adsorbanın mg cinsinden adsorpladığı maksimum metilen mavisi ve iyot miktarı olarak tanımlanır. İyot sayısı, aynı zamanda gözenekliliğin bağlı bir göstergesidir. Dolayısıyla yüzey alanının büyüklüğü hakkında yaklaşık bir bilgi verebilir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasında herhangi bir ilişki genelleştirilemez. İyot sayısı, numunenin

standart iyot çözeltisi ile muamelesinden sonra adsorplanmadan kalan iyotun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu neticesinde tayin edilir (ASTM D 4607, 2006; Raposo vd., 2009; Gündoğdu, 2010).

1.8. Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS)

Yaklaşık yarım asırdır, analitik numunelerde tek element tayini için kullanılan en yaygın yöntemdir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, ultraviyole ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometri (FAAS) yöntemi; basitliğı, güvenilirliğı ve diğler spektrofotometrik yöntemlere göre düşük maliyeti nedeniyle atomik spektrometrik metotlar arasında en yaygın kullanılanıdır. FAAS, izole ve temel haldeki atomların elektromagnetik ışını absorplaması ilkesine dayandığından yöntemde nicel analizin esası Lambert-Beer Kanunlarına dayanır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedici olmak üzere 5 temel parçadan oluşur. Işın kaynağı olarak AAS'de oyuk katot lamba ve elektrotsuz boşalım lambaları olmak üzere iki tür lamba kullanılır. AAS'de en sık kullanılan ışın kaynağı oyuk katot lambadır. AAS'de ikinci önemli kısım analit atomlarının oluştuğı ve ışın absorplanmasının gerçekleştiğı atomlaştırıcılarıdır. AAS'de alevli ve alevsiz olmak üzere iki tip atomlaştırma tekniğı vardır.

Alevli atomlaştırıcılar; numuneyi bir bulut veya aerosol şekline dönüştürdükten sonra alev başlığına yollayan eş merkezli borulardan oluşan bir sisleştirciden ibarettir. Günümüzde en sık kullanılan alevsiz atomlaştırıcı grafit fırındır. Grafit fırın, grafiten yapılmış 2-3 cm uzunluğunda ve 0,5-0,8 cm iç çapında boru şeklinde bir tüptür. Alevsiz atomlaştırmanın diğler bir türü hidrür oluşturma tekniğı olarak da düşünülebilir. Hidrür oluşum teknikleri; arsenik, antimon, kalay, selenyum, bizmut ve kurşun elementlerinin gaz halinde atomlaştırıcıya verilmesi için bir yöntem oluşturur. Bu işlem, bu elementler için gözlenebilme sınırını 10 veya 100 kat düşürür. Bu türlerin oldukça toksik olmaları sebebiyle, düşük derişim düzeylerinde tayinleri oldukça önemlidir.

Monokromatör; spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmış sistemler olup absorpsiyon ölçülmesi sırasında ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek dalga boyunda (monokromatik) ışığın seçilerek örneğe gönderilmesini sağlar. Ultraviyole,

görünür ve infrared ışınları için kullanılan monokromatörler mekanik açıdan aynı şekilde tasarlanmış olup, yapılarında slitler, mercekler, pencereler ve optik ağ veya prizmalar içerirler.

Dedektör; ışın enerjisini elektrik sinyallerine çeviren cihazlardır. İdeal bir dedektör yüksek duyarlılık göstermeli, sinyal/gürültü oranı yüksek olmalı ve geniş bir dalga boyu aralığında sabit, orantılı cevap verme özellikleri gösterebilmelidir.

Kaydedici; dedektörden çıkan sinyallerin belli bir düzende anlaşılabilir şekilde gösterildiği düzeneklerdir. Bu bir yazıcı, dijital bir ortam veya bir bilgisayar olabilir (Merritt ve Setle, 1981; Ebden, 1982; Skoog vd., 1998; Özdeş, 2012).

1.9. Mikrodalga Plazma-Atomik Emisyon Spektrometri (MP-AES)

Günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır. Plazma, yoğun bir elektro manyetik alanda argon gazının ateşlenmesiyle elde edilir. Plazma oluşumu esnasında yüklü parçacıklar ve nötr argon gazı arasında çarpışmalar meydana gelir. Bu çarpışmalar sıcaklığı 10.000 °C'ye varan plazmaları oluşturur. Sürekli argon gazı sağlanmasını gerektiren böyle bir plazmanın kullanımı uzun vadede maliyetli olabilir. Plazma oluşturma ve plazma sürekliliğinin sağlanması, düşük maliyetli bir magnetron ve dalga kılavuzu sayesinde gücünü sağlayan mikrodalga plazma kullanarak da gerçekleştirilmektedir. Yaklaşık 30 yıl önce icat elden mikrodalga plazma sistemleri o tarihten bu yana spektroskopik analizlerde kullanılmıştır ve mikrodalga plazma enstrümanlarındaki gelişme birçok araştırmaya konu olmuştur. Mikrodalga plazmanın, optik emisyon spektroskopisi, gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi ile birlikte kullanılabilirliği mikrodalga plazma teknolojisinin birçok alanda kullanımına olanak sağlamıştır. Mikrodalga plazma, optik emisyon spektrometrisi için bir uyarma kaynağı, kütle spektrometrisi için ise bir iyonlaştırma kaynağı olarak kullanılmaktadır. 1995'te bir helyum mikrodalga kaynaklı plazma, mikro ve nano parçacıkların kimyasal yapısının belirlenmesine olanak sağlamıştır. Mikrodalga plazma-optik emisyon spektrometre ticaretine 80'lerde ve 90'larda karşılığsak da bu cihazlar yaygın bir şekilde kullanılmamışlardır.

Farklı matrikslerde çeşitli uygulamalarla spektroskopik analiz için argon ve helyum plazmalar kullanılmış olsa da azot ve havanın plazma gazı olarak kullanıldığı çalışmalar da vardır. Bu çalışmalarda, birçok mikrodalga plazma sistemleri ile ICP kaynaklarının tayin

sınırları karşılaştırılmış ve mikrodalga plazma performansının ICP kaynaklarının performansına ulaştığı görülmüştür.

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında plazma emisyon spektrometri bazı üstünlüklere sahiptir. Üstünlüklerden birincisi uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha düşük olmasıdır. İkincisi, belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelere elementin spektrumunun aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özellik, çok az miktardaki numunelerde çok sayıda elementin analizini mümkün kılacağından ayrı bir önemi vardır. Mikrodalga plazma-atomik emisyon spektrometre kullanılırken pahalı ve yanıcı gazlara ihtiyaç duyulmadığından, bu cihazlar laboratuvar güvenliği ve işletme maliyeti açısından önemli üstünlüklere sahiptir (Skoog vd., 1998; Broekaert ve Siemens, 2004; Hammer, 2008; Balaram vd., 2013; Li vd., 2013).

1.10. Ultraviyole (UV) ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometri

Ultraviyole (UV veya Mor ötesi) ve görünür bölgeye (Vis) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur. Bu uyarılma, temel haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerinden uyarılmış haldeki titreşim ve dönme enerji seviyelerine olacak şekilde de gerçekleşir.

UV bölgesi, 10-200 nm aralığında uzak Ultraviyole (vakum bölgesi) ve 200-400 nm aralığında ise Ultraviyole (yakın Ultraviyole) olarak adlandırılır. Görünür bölge ise 400-800 nm aralığında yer almaktadır.

UV ve görünür bölgelerinin her ikisinde de elektromanyetik ışın, maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı bu iki bölge ayrı ayrı kullanılabilirdiği gibi her iki bölge birlikte de kullanılmaktadır. En yaygın olarak 190 - 900 nm arasındaki UV ve görünür bölge kullanılır

Ultraviyole bölgesine karşılık gelen elektromanyetik ışın maddenin bileşimindeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olduğundan dolayı Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi olarak adlandırılır (Ersöz, 2010).

Ultraviyole ve görünür bölgeye dayanan absorpsiyon ölçümleri, on binlerce inorganik ve organik bileşiğin tanınmasında ve tayininde yaygın kullanım alanı bulur.

Moleküler ultraviyole/görünür bölge adsorpsiyon yöntemleri belki de dünyada kimya ve klinik laboratuvarlarında en çok kullanılan kantitatif analiz teknikleridir (Skoog vd., 1998).

1.11. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Ruthven, 1984).

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Biriken maddeye “adsorbat”, adsorplayan maddeye de “adsorbent” ya da “adsorban” denir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz-katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak isimlendirilir.

İnsan ve çevresi arasındaki dengeyi korumak için, yeraltı ve yerüstü su kaynakları, toprak ve hava yapısının sürekliliğini ve gelişimini sağlamak adına itici güç olacak uygun teknolojiler kullanılmalıdır. Bu teknolojilerden biri olan adsorpsiyonun kullanıldığı çevre konuları Tablo 1.10’da verilmiştir.

Tablo 1.10. Adsorpsiyon bağlantılı tipik çevresel konular (Dabrowski, 2001)

Bölgesel Çevre Sorunları	
Baca gazı artımı	SO _x , NO _x ve civa emisyonlarının uzaklaştırılması
Çözünmüş madde giderimi	Uçucu organik bileşiklerin çevre ortamından uzaklaştırılması
Atık su artımı	Organikler, azot ve fosfat giderimi, atık sulardan besi maddesi uzaklaştırılması veya giderimi
İçme suyu artımı	İçme suyu arıtımı, ileri atık su arıtımı
Kurutucu nemsizleştirme teknolojileri	İç hava kalitesi geliştirilmesi, hava kirleticilerinin uzaklaştırılması ve kurutucular tarafından direkt olarak mikroorganizmaların adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması ya da öldürülmesi
Global Çevre Sorunları	
Global tehlike kontrolü	Sera etkisi yaratan gazların (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O) emisyon kontrolü
Ozon tabakasının boşalması	Ozon tabakasını zayıflatan emisyonların kontrolü çerçevesinde kloroflorokarbon gazlarının iyileştirilmesi

Son yıllarda adsorpsiyon, ağır metal içeren atık suların arıtımına alternatif bir yöntem olmuştur. Temel olarak adsorpsiyon, sıvı fazdan katı bir yüzeye maddenin transferi şeklinde gerçekleşen bir kütle transfer sürecidir ve bağlanma fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimlerle gerçekleşir. Metallerce kirletilmiş atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde endüstriyel yan ürünler, doğal maddeler veya modifiye biyopolimerler gibi birçok düşük maliyetli adsorbanlar son zamanlarda üretilmekte ve kullanılmaktadır. Genelde katı yüzeye kirleticinin tutunması üç ana basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta kirletici çözüldüğü ortamdan adsorban yüzeyine geçer, ikinci basamakta partikül yüzeyine adsorplanır ve üçüncü basamakta ise adsorban partikülleri içerisinde geçer. İnorganik atık suları arıtmak için en uygun adsorbanın seçiminde yöntemin uygulanabilirliği ve düşük maliyet önemli bir rol oynamaktadır (Barakat, 2011).

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- Toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)'nin azaltılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon, katı bir maddenin (adsorbent-adsorban) yüzeyine kirli sulardan çözülmüş bileşenlerin (adsorbat) bağlanmasını içeren fiziko-kimyasal bir işlemdir. Adsorpsiyon sadece mevcut katının yüzeyinde değil aynı zamanda gözeneklerinde de olmaktadır. Bağlanma, adsorbent yüzeyine adsorbatın tasınması ile ve kendi kendine bağlama olmak üzere iki adımda olmaktadır.

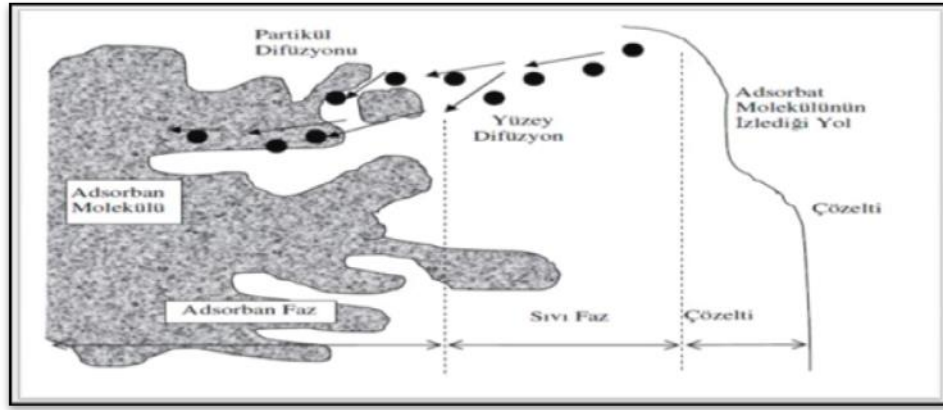
Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözülmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon işlemi esnasında adsorban tarafından tutularak çözüldüğü ortamdan uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbent gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı

yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorban madde üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözeltide kalan çözülmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözülmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

- Adsorban yüzeyine tutunacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle adsorban etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe ‘film difüzyonu’ adı verilmektedir.

- Adsorbanın yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için ‘tanecik içi difüzyon’ adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.

- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, adsorban üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması sonucu adsorpsiyon işleminin ön koşulları tamamlanır. Bu aşamalar Şekil 1.6’da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Kirletici türlerin sulu çözeltiden adsorpsiyonunun aşamaları (URL-7,2014)

Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanacak maddenin çözücünden ayrılma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler ile çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur.

Çözünmüş tanecikler ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Adsorplanan maddeler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir (Weber Jr ve Morris, 1963; Şengül ve Küçükgül, 1995; Gündoğdu, 2010; Mustafaoğlu, 2011).

1.11.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki düşük çekim gücü veya “Van der Waals” kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Elektrostatik etkileşimlerin katkısı yalnızca adsorbanın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken Van der Waals kuvvetleri daima etkilidir. Adsorbe olan iyon yada molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir olup, enerji ihtiyacı azdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak $2-5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ’dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler aracılık ederler. Bu tip adsorpsiyonlarda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Fiziksel adsorpsiyonlar oldukça hızlı olup çoğunlukla çok tabakalı gerçekleşirler (Ruthven, 1984; Barrow, 1996; Atkins, 1998; Sarıkaya, 2003).

1.11.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların genelliklede kovalent bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50 \text{ kcal mol}^{-1}$ ’dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da

adlandırılmaktadır. Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması (rejenerasyon) gibi işlemler uygulanır (Atkins, 1998; Sarıkaya, 2003; Sydney ve James, 2005; Gündoğdu, 2010).

1.11.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

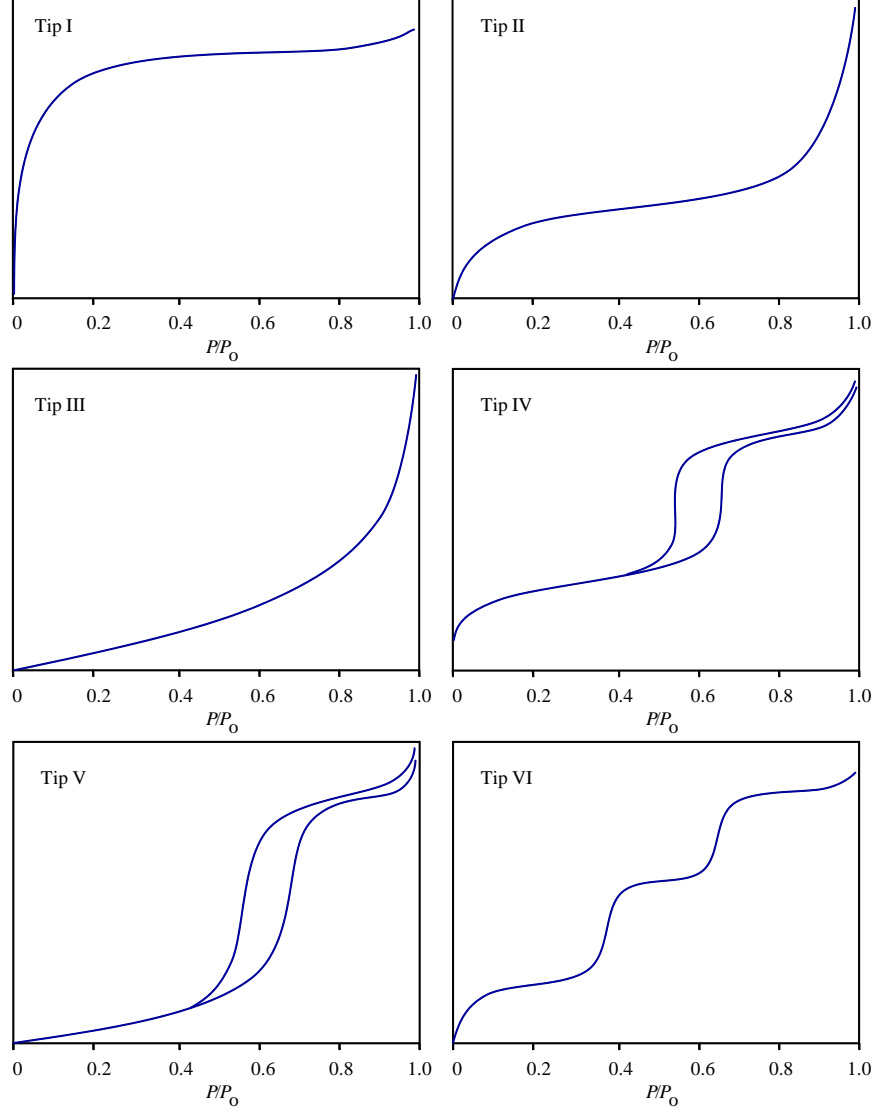
Adsorpsiyona etki eden faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı, tanecik boyutu, adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri, yüzey alanı) adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (sıvı içerisindeki çözünürlüğü, moleküler yapısı ve büyüklüğü, sıvı içerisindeki derişimi) ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiği (sıcaklık, pH, zaman, ortamdaki diğer çözünmüş maddeler) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Sönmezay, 2011).

1.11.4. Gaz Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri

Bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiye ‘gaz adsorpsiyon izotermi’ denmektedir.

Adsorpsiyon izotermiyle uyum sağlayacak matematiksel ifadeler türetmek için sayısız girişimde bulunulmuş fakat tüm adsorpsiyon verilerini açıklamak için tek bir izoterm denklemi bulunamamıştır. Bu izotermilerin ortak özellikleri ise, tüm izotermilerin düşük basınçta doğrusal olma eğiliminde olup düşük adsorpsiyon değerlerine karşılık gelmesidir. Literatürde çok değişik katılar üzerinde ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz fizisorpsiyon izotermi IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (Şekil 1.7). Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming ve E.

Teller tarafından önerilmiştir. Bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir.



Şekil 1.7. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri (Gündoğdu, 2010)

I. Tip izoterm, P/P_0 ekseninde konkav yani içbükeydir ve P/P_0 , 1'e yaklaştığında belli bir limit değere yaklaşır (Şekil 1.7). Bu tür izotermeler nispeten küçük dış yüzeylere sahip olan mikrogözenekli katılarda gözlenir. Çünkü bu tip izotermeler “mikrogözenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikrogözeneklerde adsorban-adsorbat etkileşimi yüksektir. Eğer bir adsorban mikrogözenekler içeriyorsa, gözenegin birbirine komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durumda,

özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikrogözenek genişliği daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogözenek dolununun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzotermin daha sonra yatay bir düzliğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir.

II. tip izoterm gözeneksiz veya mikrogözenekli bir adsorban ile elde edilmiş normal bir izoterm şeklindedir. Çünkü bu özellikte katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir. İkinci tip izoterm sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. İzotermin hemen hemen lineer olan orta kısmının başlangıcı çoğu zaman tek tabaka örtülmesinin tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başladığı durumu göstermek için kullanılır.

III. tip izoterm P/P_0 ekseninde dışbükeydir. Böylece bu tür izoterm herhangi bir büküm noktası sergilemez. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorbat etkileşimini işaret eder. Adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olması, düşük bağıl basınçta adsorplanan miktarın çok az olmasına neden olur. Adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkileşime girip onların adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Yani adsorban-adsorbat etkileşimine ek olarak adsorbat-adsorbat etkileşimi de devreye girer. Bu da izotermin konveks oluşunu açıklar. Bu tür izoterm yaygın değildir.

IV. Tip izoterm, çoğu mezogözenekli endüstriyel adsorbanlar için elde edilir. IV. Tip izotermde yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birleşen iki kol mevcuttur. Bu şekle adsorpsiyon histerizi denilmektedir. Alttaki kol sisteme sürekli gaz verilirken yapılan ölçümleri, üstteki kol ise sistemden sürekli gaz uzaklaştırılırken yapılan ölçümleri temsil etmektedir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini göstermektedir.

V. Tip izoterm, basınç eksenine dışbükey olması ile karakterize edilir. Bu tip izoterm, adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğu III. Tip izoterm ile ilgilidir. Bu tip izotermelere çok yaygın olarak rastlandığı söylenemez.

VI. tip izoterm, değişmez gözeneksiz bir yüzeyde çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. Basamakların yüksekliği, adsorplanmış her tabakanın tek tabaka kapasitesini gösterir. İzotermdeki basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır (Braunauer vd., 1940; Greig ve Sing, 1982; Khalfaoui vd., 2003; Condon, 2006; Gündoğdu, 2010; Zahoor, 2011).

1.11.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Denge anında adsorplanan gazın miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Diğer bir deyişle sabit sıcaklıkta dengede sulu çözülide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu C_e ile adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkileri inceler. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözümlerini dengeye ulaştırarak elde edilir.

Varolan adsorpsiyon süreçlerine bağlı olarak çözülden adsorpsiyon izotermi C, L, H ve S olmak üzere dört sınıfa ayrılmıştır. Bu sınıflandırma izoterm şekline dayalıdır. S ve L tipi izoterm en önemlileridir. L Tipi izotermde çözütle içinde kalan ve adsorbe bileşimin konsantrasyonu arasındaki oran, çözütle konsantrasyonu arttıkça azaltır ve sonuçta içbükey bir eğri sağlar. Bu, katının kademeli bir doygunluğa ulaştığını gösterir. S Tipi izoterm ise konsantrasyon eksenine başlangıçta dışbükey daha sonra içbükeydir. S izotermde eğri sigmoidal olup bundan dolayı dönüm noktası vardır. Bu tür izoterm her zaman en az iki zıt mekanizmanın bir sonucudur. L Tipi izoterm, genellikle tek katman adsorpsiyonu ve çözütle ile minimum düzeyde rekabet sonucunda oluşan uzun bir düzlüğe sahiptir. S Tipi izotermde, adsorbat-adsorban ve adsorbat-adsorbat etkileşimleri arasında farklı bir denge vardır.

Adsorpsiyon bir denge sürecidir ve adsorbatın çözütlede kalan konsantrasyonu ile katı yüzeye tutunan konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. . Burada bahsedilen dinamik denge durumunda moleküllerin yüzeye adsorplanma hızı ile yüzeyden desorplanma hızı birbirine eşittir. Denge durumunda ne adsorbanın yüzeyinde ne de çözütlede konsantrasyon değişimi olmaz. Adsorbanın bir adsorbat için adsorpsiyon kapasitesi genellikle üç özelliğın ilişkisini kapsar; adsorbatın akışkan fazdaki konsantrasyonu, C_e , adsorbatın adsorban üzerindeki konsantrasyonu, q_e , sistemin sıcaklığı, T . Eğer sistemin sıcaklığı sabit tutulursa C_e ve q_e , denge durumunu ifade eden bir grafik oluşturmakta kullanılabilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermidir. İzoterm, alternatifler

arasından en uygun adsorbanı seçmek, bir filtre içindeki adsorbanın ömrünü tespit etmek ve amaç adsorplayıcının geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılmaktadır.

Matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Birçok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Başlıca kullanılanları Langmuir, Freundlich, BET (Brunaur-Emmet-Teller), Temkin, Harkins-Jura, Redlich-Peterson, Dubinin-Kaganer, Polonyi, Kiselev, De Boer-Lippens (BL), Sylgin-Frumkin adsorpsiyon izotermidir. Bu adsorpsiyon izotermilerinden en çok kullanılanları ilk üç modeldir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafikte ifade edilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve belirleme katsayısı R^2 'nin 0,95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Giles vd., 1960; Sarıkaya, 2003; Bektaş ve Engin, 2006; Qada vd., 2006; Abak, 2008; Gündoğdu, 2010).

1.11.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Bilim adamı Irving Langmuir tarafından teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izoterm denklemdir. Bu modele göre, bir kristal yüzeyinin aktif bölgelerine (fonksiyonel gruplar) doğru hareket eden atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın tek bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi tek bir tabaka ile kaplanır. Langmuir belli varsayımlara dayanarak bu denklemi türetmiştir. Bu varsayımların en önemlileri;

- Adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Adsorban yüzeyi homojendir.
- Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye gelen bütün maddeler adsorplanır fakat daha sonra gelen maddeler sadece boş olan yüzeylere tutunabilir.

- Her aktif merkez yalnız bir molekül adsorplar ve adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon olayında dinamik bir denge vardır yani adsorplanan madde miktarı adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir (Langmuir, 1918; Hall vd., 1966; Adamson, 1967; Doğan, 1989; Akikol, 2005).

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{bC_e q_{maks}}{1 + bC_e} \quad (1.1)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{bq_{maks}} \quad (1.2)$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği bir doğru teşkil eder, grafiğin eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_{maks} ve b tayin edilebilir.

q_e :1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı ($mg\ g^{-1}$)

q_{maks} :Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$)

C_e : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı ($mg\ L^{-1}$)

b :Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit ($L\ mg^{-1}$)

Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttığında b sabiti de artar.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan " R_L " aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.3)$$

Burada;

C_0 : Sulu çözeltilerde adsorbatın başlangıç konsantrasyonu (mg L^{-1})

b : Langmuir sabiti (L mg^{-1})'dir.

R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur.

- $0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.
- $R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.
- $R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.
- $R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir (Hall vd., 1966).

1.11.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından 1926 yılında geliştirilen ve birçok adsorpsiyon verisi tanımlayan bir empirik eşitlik olup yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modelde, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Freundlich, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde cereyan ettiğini öne sürmüştür. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. q_e 'nin basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich modeline göre aşağıdaki gibi verilir.

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

K_f : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit (mg g^{-1})

C_e : Dengede çözeltilerde adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})

n : Adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren sabittir.

K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. n değeri adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. n değeri uygun adsorpsiyon işlemi için adsorbanın heterojenliği ile değişim gösterir. Ayrıca adsorpsiyonun uygunluğu açısından seçilen adsorban-adsorbat

ikilisi için n değeri 1–10 arasında olmalıdır. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

Freundlich denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak bu eğrisel eşitlik doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Elde edilen bu eşitlikten yola çıkarak çizilen $\ln q_e$ ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı grafiğinden K_f (doğrunun kesim noktasından) ve n (doğrunun eğiminden) sabitleri bulunabilir (Freundlich, 1926; Aksu, 2001; Gündoğdu, 2010).

1.11.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması ve adsorbanların performansını değerlendirmek için önemlidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması zamana bağlı olarak 4 ana basamağı içerebilir.

- Gaz yada sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (film tabakası difüzyonu). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabaka difüzyonu).
- Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık difüzyonu).
- En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorplananın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. Basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma

olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. Basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir (Ho vd., 2002; Başbüyük and Forester, 2003; Keskinan vd., 2003).

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte en yaygın olarak kullanılan kinetik eşitlikler, yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir.

1.11.6.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

Lagergren tarafından 1898'de türetilen yalancı birinci mertebeden kinetik model, bir sıvı çözültiden çözünenin adsorpsiyonu için en sık kullanılan adsorpsiyon hız eşitliklerinden biridir. Bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir. Yalancı birinci dereceden kinetik model, genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898; Yavuz vd., 2003).

Lagergren'in birinci mertebeden kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.6)$$

(1.6) eşitliği $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse eşitlik (1.7)'ye dönüşür.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte, q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği bir doğru teşkil eder ve bu kinetik modelin adsorpsiyon verilerine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. q_e ve k_1 grafiğın kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.11.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model, yalancı birinci mertebeye kinetik modelin aksine tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci dereceden kimyasal sorpsiyon kinetik modeli, aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve Mckey, 1999; Ho, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

(1.8) eşitliği $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse eşitlik (1.9)'a dönüşür.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

Bu eşitlikte, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebeye kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

1.11.6.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Tanecik içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir. Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen kontrol adımlarını belirlemek için geliştirilen tanecik içi difüzyon modeli, yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile tam olarak açıklanamayan difüzyon mekanizmalarında kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile verilir (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (1.10)$$

Bu eşitlikte, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir.

k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir. q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafikte çoklu lineer korelasyonu gözlemlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya adsorpsiyonunu gösterir. İkinci bölüm daha ileri bir adsorpsiyon bölümü, yani tanecik içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise denge bölümüdür ve bu bölümde tanecik içi difüzyon, çözültide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar. İkinci bölümdeki doğrusal kısım, yani tanecik içi difüzyonu temsil eden doğrunun kesim noktası (C) şayet orijinden geçiyorsa, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamağın sadece tanecik içi difüzyon olduğu sonucuna varılır. Şayet orijinden geçmiyorsa, adsorpsiyon hızının birden fazla mekanizma tarafından kontrol edildiği söylenebilir (Gupta vd., 1990; Orumwense, 1996; Kavitha ve Namasivayam, 2008; Gündoğdu, 2010).

1.11.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıl olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısıl özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez.

Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir. Bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde ise dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile

getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgidaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişimleri incelenebilir. Bir sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

Bir reaksiyonun itici gücü olan Gibbs serbest enerjisi ΔG° , denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılır. Negatif ΔG° değerlerinde işlemin mümkün olduğunu ve tepkimenin doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise tepkime endotermiktir. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Genel olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir tepkime, ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° ve ΔS° değeri pozitif ise, tepkime istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise tepkime istemsizdir (Smith and Van Ness, 1987; Gündoğdu, 2010; Sönmezay, 2011).

Eşitlik 1.11'de entalpi (H), serbest enerji (G), entropi (S) ve sıcaklık (T) arasındaki ilişki verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.11)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS° : Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değerini belirlemek için, denge sabiti olan K_d ve Esitlik 1.13 kullanılır.

$$K_d = C_a / C_e \quad (1.12)$$

K_d : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1.13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.14)$$

Daha sonra Eşitlik 1.14 kullanılarak, $\ln K_d$ ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir. Burada R , gaz sabiti (8,314 J/mol K)'dir. (Liu, 2006; Liu, 2009).

1.12. Yapay Sinir Ağları (YSA)

Çok değişkenli analiz alanında, bilgisayarların güç ve hızlarındaki artışa paralel olarak her geçen gün yeni yöntemler geliştirilmektedir. Çok değişkenli analiz yöntemleri uygulanırken, modern bilgisayarlar tüm değişkenleri aynı anda göz önüne alarak gelişmiş değerlendirme yöntemlerinin kullanılmasına olanak sağlamaktadırlar. Örneğin üç değişkenin bulunduğu bir durumun grafiksel gösterimi zorken, dört veya daha fazla değişkenin gösterimi mümkün değildir. Böyle durumlarda bilgisayarlarla yapılan analizler, ilişkilerin değerlendirilmesinde oldukça önem kazanmaktadır.

Kemometrik yöntemler üzerine yazılmış modern bir bölüm Yapay Sinir Ağları (YSA)'ndan bahsedilmeden tamamlanmış sayılmaz. YSA'nı en basit şekilde anlatmak gerekirse beyindeki nöronların çalışma prensibini taklit eder. Çoklu doğrusal regresyon, esas bileşenler regresyonu ve kısmi en küçük kareler regresyonunun aksine, sinir ağı yöntemi girdi ve çıktı değişkenleri arasında belirli türden bir matematiksel ilişki olduğunu varsayarak işe başlar. Bu nedenle, geçerli matematiksel model bilinmediğinde veya modelin kesin olmadığı durumlarda kullanılması özellikle faydalıdır. YSA bir çok alanda; örneğin sınıflandırma, desen tanınması ve süreç kontrolünde uygulama alanı bulmaktadır. YSA, değişkenler arasındaki karmaşık ilişkileri modellemekte kullanılan çok yönlü ve oldukça esnek yöntemlerdir (Uyanık, 2008).

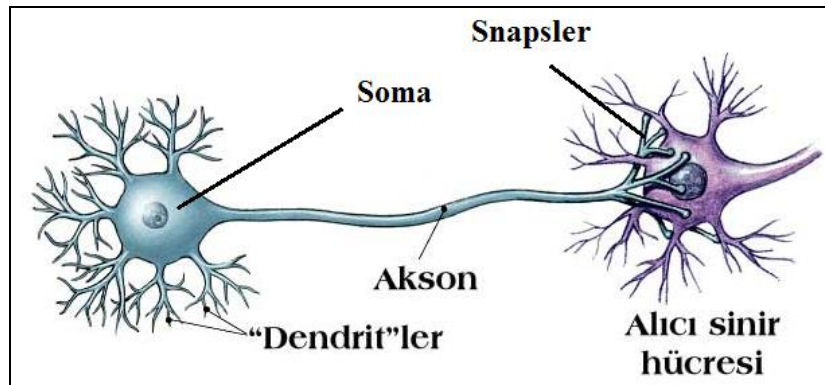
Her geçen gün daha da gelişen yapay zeka teknolojisiyle yeni ürünler ortaya çıkmakta ve bu ürünler günlük hayata girmektedir. Yapay zeka teknolojilerinden Uzman Sistemler; bir uzmanın problemleri çözdüğü gibi problemlere çözüm üretmekte, Yapay Sinir Ağları; örneklerden olaylar arasındaki ilişkileri öğrenerek daha sonra hiç görmediği

örnekler hakkında öğrendikleri bilgileri kullanarak karar vermekte, Genetik Algoritmalar; geleneksel optimizasyon teknikleriyle çözülemeyen problemleri çözmekte, Bulanık Önermeler Mantığı; belirsiz bilgileri işleyebilmeyi ve kesin rakamlar ile ifade edilemeyen durumlarda karar vermeyi kolaylaştırmaktadır.

Bunlardan Yapay Sinir Ağları, bilgisayarın öğrenmesini sağlamaktadır. Değişik öğrenme kuralları geliştirilmiş olup bunlardan en çok bilinenleri; öğretmenli öğrenme, destekli öğrenme ve öğretmensiz öğrenmedir. Sinir ağları söz konusu öğrenme teknikleriyle eğitilerek belirli bir girişe karşılık verilen arzu edilen çıkışı elde etmektedirler. Ağın çıkışı arzu edilen hedefe ulaşmaya kadar çıkış ile hedef karşılaştırılarak ağın eğitimi (ağırlık değerlerinin ayarlanması) gerçekleştirilmektedir. En basit tanımıyla Yapay Sinir Ağları, en iyi “eğri uydurma” tekniklerinden birisidir.

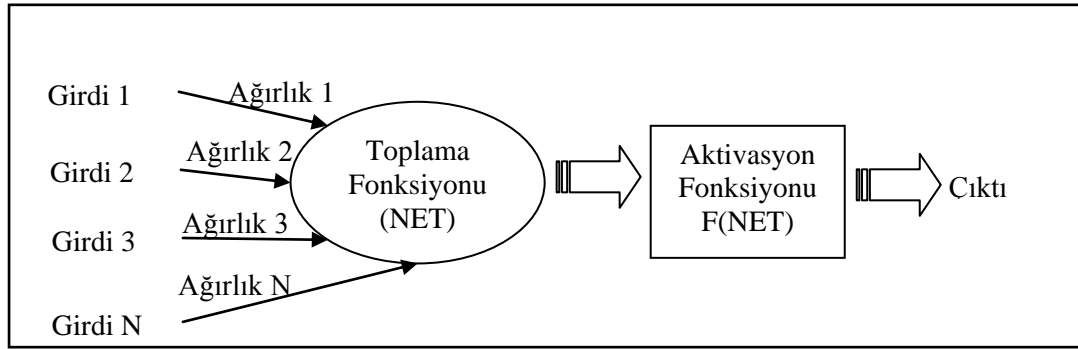
Yapay sinir ağlarının başta mühendislik olmak üzere diğer birçok alanda başarılı uygulamaları bulunmaktadır. Özellikle; sınıflama, tahmin etme, tanıma, yorumlama ve teşhis etme konularında tıp biliminden finans dünyasına kadar birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır (Öztemel, 2003).

Temel bir biyolojik sinir hücresi sinapslar, soma, akson ve dentritlerden oluşmaktadır (Şekil 1.8). Sinapslar sinir hücreleri arasındaki bağlantılar olarak düşünülebilmektedir. Aslında bu bağlantılar fiziksel bir bağlantı olmayıp bir hücreden diğerine elektrik sinyallerinin geçmesini sağlayan boşluklardır. Bu sinyaller somaya ulaşmakta, soma ise bu sinyalleri işleyerek sinir hücresinin kendi elektrik sinyalini oluşturmakta ve bu sinyalleri akson aracılığıyla dentritlere göndermektedirler.



Şekil 1.8. Sinir hücrelerinin şematik yapısı (URL-8, 2014)

Yapay sinir ağlarının, insan beyninin en temel özelliği olan öğrenme fonksiyonunu yerine getiren bilgisayar sistemleri olduğu bilinmektedir. Öğrenme işlemini örnekler yardımıyla gerçekleştirmektedirler. Ağlar birbirine bağlı yapay sinir hücrelerinden oluşmaktadır. Biyolojik sinir hücrelerinde olduğu gibi yapay sinir ağlarının da yapay sinir hücreleri vardır. Yapay sinir hücreleri mühendislik biliminde süreç elemanları olarak adlandırılmaktadır. Her süreç elemanı, Şekil 1.9'da görüldüğü gibi; girdiler, ağırlıklar, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktı olmak üzere 5 temel elemandan oluşmaktadır.



Şekil 1.9. Yapay sinir hücresinin elemanları (Öztemel, 2003)

Girdiler, yapay sinir hücresine dış dünyadan gelen bilgilerdir. Bunlar ağırlık öğrenmesi istenen örnekler tarafından belirlenmektedir. Ağırlıklar, bir yapay sinir hücresine gelen bilginin önemini ve hücre üzerindeki etkisini göstermektedir. Yukarıdaki Şekil 1.9'da Ağırlık 1, Girdi 1'in hücre üzerindeki etkisini temsil etmektedir. Ağırlıkların büyük yada küçük olması önemli yada önemsiz olduğu anlamına gelmez. Bir ağırlık değerinin sıfır olması o ağı için en önemli olay olabilmektedir. Toplama fonksiyonu (1.15), bir hücreye gelen net girdiyi hesaplamaktadır. En yaygın olanı, ağırlıklı toplamı bulmaktır. Burada her gelen girdi değeri kendi ağırlığı ile çarpılarak toplanmaktadır. Böylece ağa gelen net girdi (NET) bulunmuş olmaktadır. Toplama fonksiyonu,

$$NET = \sum_i^n G_i A_i \quad (1.15)$$

şeklinde ifade edilmekte ve burada G_i , gelen girdi değerlerini, A_i ise buna karşılık gelen ağırlık değerlerini göstermektedir. Teknik literatürde değişik toplama fonksiyonları da kullanılmaktadır.

Aktivasyon fonksiyonu hücreye gelen net bilgiyi işleyerek hücrenin bu girdiye karşılık üreteceği çıktıyı belirler. Toplama fonksiyonunda olduğu gibi aktivasyon fonksiyonu olarak da kullanılan değişik fonksiyonlar bulunmaktadır. Bir problem için en uygun fonksiyon yine tasarımcının denemeleri sonucunda belirlenebilmektedir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan çok katmanlı algılayıcı modelinde genellikle aktivasyon fonksiyonu olarak;

$$F(NE T) = \frac{1}{1 + e^{(-NE T)}} \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilen sigmoid aktivasyon fonksiyonu kullanılmaktadır. Çokça kullanılan diğer aktivasyon fonksiyonları ise;

$$F(NE T) = NE T \quad (1.17)$$

ile ifade edilen doğrusal fonksiyon,

$$F(NE T) = \begin{cases} NE T > Eşik Değer & ise & 1 \\ NE T \leq Eşik Değer & ise & 0 \end{cases} \quad (1.18)$$

ile ifade edilen adım fonksiyonu,

$$F(NE T) = Sin(NE T) \quad (1.19)$$

ile ifade edilen sinüs fonksiyonu,

$$F(NE T) = \begin{cases} NE T \leq 0 & ise & 0 \\ 0 < NE T < 1 & ise & NE T \\ NE T \geq 1 & ise & 1 \end{cases} \quad (1.20)$$

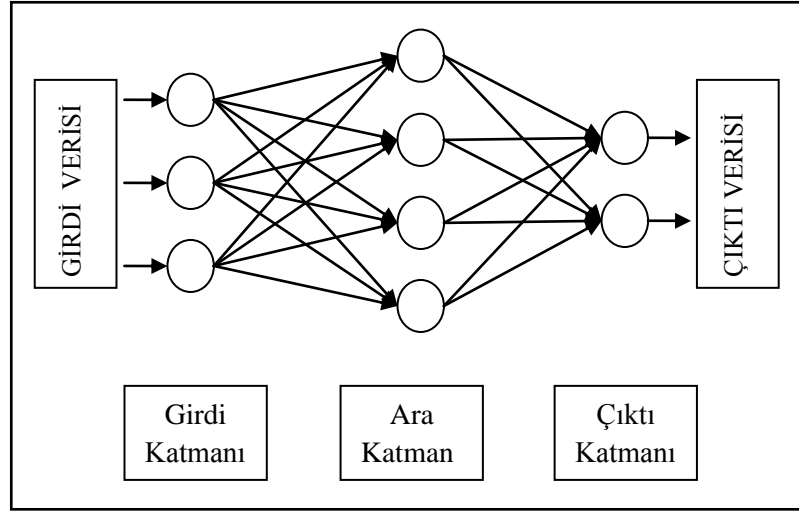
ile ifade edilen eşik değer fonksiyonu ve

$$F(NE T) = \frac{e^{(NE T)} + e^{(-NE T)}}{e^{(NE T)} - e^{(-NE T)}} \quad (1.21)$$

ile ifade edilen tanjant fonksiyonudur (Öztemel, 2003).

1.12.1. Yapay Sinir Ağının Yapısı

Yapay sinir hücreleri bir araya gelerek yapay sinir ağlarını oluşturmaktadır. Genellikle hücreler üç katman halinde bir araya gelerek ağı oluştururlar. Bu katmanlar; girdi katmanı, ara katmanlar ve çıktı katmanı olarak üç katmadan oluşmaktadır (Şekil 1.10)



Şekil 1.10. Örnek bir yapay sinir ağı (Öztemel, 2003)

Şekildeki yuvarlak simgeler süreç elemanlarını bunları birbirine bağlayan çizgiler ise ağı bağlantılarını göstermektedir. Süreç elemanları ve bağlantıları bir yapay sinir ağını oluşturmaktadır. Bu bağlantıların ağırlık değerleri öğrenme sırasında ayarlanmaktadır.

Süreç bu şekilde açıkça ifade edilebilse de, bir yapay sinir ağı herhangi bir girdi vektörünü çıktı vektörüne nasıl dönüştürdüğü konusunda bir bilgi verememektedir. Mühendislik açısından bakıldığında yapay sinir ağları kara kutu gibi görülebilmektedir. Kara kutu dışarıdan bilgiyi alıp ürettiği bilgileri yeniden dışarıya vermektedir. İçeride neler

olduğu ise bilinmemektedir. Bu durum yapay sinir ağlarına olan güveni sarsar gibi gözükse de başarılı uygulamalar bunlara olan ilgiyi her geçen gün artırmaktadır (Öztemel, 2003).

Yapay sinir ağlarındaki bağlantıların ağırlık değerlerinin belirlenmesi işlemine ağırlık eğitilmesi adı verilmektedir. Başlangıçta bu değerler rastgele olarak atanmakta ve ağırlık örnekler gösterildikçe doğru çıktıyı verecek şekilde ağırlık değerleri değiştirilmektedir. Ağırlık doğru ağırlık değerine ulaşmasıyla ağırlık, örneklerin temsil ettiği olaylar hakkında genellemeler yapabilme yeteneğine kavuşmakta, buna ağırlık öğrenmesi denilmektedir. Ağırlık değerlerinin değiştirilmesi belirli öğrenme kurallarına göre gerçekleşmektedir. Öğrenme kuralları ise kullanılan ağırlık modeline göre farklılık göstermektedir. Yapay sinir ağı modellerinden pratikte en çok kullanılanları; Algılayıcılar, Çok Katmanlı Algılayıcılar, Vektör Kuantizasyon Modelleri, Kendi Kendini Organize Eden Modeller, Adaptif Rezonans Teorisi Modelleri, Hopfield Ağları, Counterpropagation Ağı, Neocognition Ağı, Probabilistik Ağlar, Elman Ağı ve Radyal Temelli Ağlardır. Bunlardan, girdilere ilişkin bir çıktı değerinin tahmini işinde genellikle Çok Katmanlı Algılayıcılar kullanılmaktadır.

Ağırlık eğitimi tamamlandıktan sonra başarımını ölçmek üzere ağırlık test edilmesi gerekmektedir. Test etmek için ağırlık öğrenme sırasında gösterilmemiş olan örnekler kullanılmakta ve test işlemi esnasında ağırlık değerleri değiştirilmektedir. Test verileri için elde edilen çıktıların doğruluğu ne kadar iyi ise ağırlık başarımı da o kadar iyi demektir. Eğitimde kullanılan veri setine eğitim seti, test işleminde kullanılan veri setine ise test seti adı verilmektedir (Öztemel, 2003).

1.12.2. Çok Katmanlı Algılayıcılar

Bu tür ağlar doğrusal olmayan ilişkileri öğrenmekte ve tahmin işlerinde kullanılabilir. Rumelhart vd. (1986) tarafından geliştirilen sözkonusu çok katmanlı algılayıcı modeliyle (hata yayma modeli yada geriye yayılım modeli) doğrusal olmayan problemlerin çözümü mümkün olmuştur. Günümüzde hemen her mühendislik problemine çözüm üretebilecek bu modelle Yapay Sinir Ağlarıyla ilgili çalışmalar hız kazanarak günümüze kadar gelmiştir. Bu model Delta öğrenme kuralı denilen bir öğrenme yöntemi kullanılmaktadır.

Çok katmanlı algılayıcılar; girdi katmanı, gizli katmanlar ve çıktı katmanı olmak üzere 3 katmandan oluşmaktadır. Girdi katmanı dış dünyadan bilgileri almakta ve herhangi bir bilgi işleme olmaksızın bilgileri gizli katmana aktarmaktadır. Gizli katmanlar girdi

katmanından gelen bilgileri işlemektedir. Bir gizli katmanla birçok problemi çözmek mümkün olsa da birden çok gizli katman da kullanılabilir. Çıktı katmanı gizli katmandan gelen bilgileri işleyerek ağı girdi katmanından sunulan veri için ağı ürettiği çıktıyı bulmaktadır.

Ağın başarımını etkileyen en önemli hususlardan biri örneklerin seçilmesidir. Seçilen örnekleri problem uzayını temsil edebilecek nitelikte olması çok önemli olmaktadır. Ağın başarımını etkileyen diğer önemli konular ise girdi ile çıktıların ölçeklendirilmesi (normalizasyonu) ve durdurma ölçütünün belirlenmesidir. Girdi ve çıktıların ölçeklendirilebilmesi için çeşitli ölçeklendirme yöntemlerine başvurulmaktadır. Bunlardan bazıları; Z-score (istatistiksel) Normalizasyon, Min-max, Medyan, Sigmoid ve D-Min-Max Normalizasyonu olarak sıralanabilmektedir. Teknik literatürde bunlardan D-min-max Normalizasyon yönteminin yapay sinir ağlarında en yüksek başarıyı gösterdiği savunulmaktadır. Bu normalizasyon yönteminde tüm veriler 0,1 ile 0,9 arasında ölçeklenmektedir (Yavuz ve Deveci, 2013).

Diğer taraftan yapay sinir ağının fazladan eğitilmesini engellemek üzere bir durdurma ölçütünün seçilmesi de gerekmektedir. Çünkü ağ, problem uzayına çözüm üretecek ağırlıkları bulduktan sonra eğitime devam ederse bu ağırlık değerlerinde fazla değişikliklere neden olabilmekte ve daha düşük performanslı ağların belirlenmesine neden olabilmektedir. Durdurma ölçütü, hatanın bütün eğitim seti için kabul edilebilir bir değerin altına düşmesi durumunda yada ağın önceden belirlenmiş bir döngü sayısını tamamlaması sonucunda eğitimin durdurulmasıdır. Geliştirilen YSA modellerinde hataları ifade etmek için ortalama hata (ME), karesel ortalama hata (MSE) yada karesel ortalama hatanın karekökü (RMSE) kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla:

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |t_i - o_i| \quad (1.22)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |t_i - o_i|^2 \quad (1.23)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |t_i - o_i|^2} \quad (1.24)$$

bağıntılarıyla ifade edilmektedir.

N : Deney sayısı

t_i : Hedflenen değeri (deney sonucu belirlenen değeri)

o_i : Geliştirilen modelin (ağın) tahmin ettiği çıkış değeri

Yapay sinir ağı oluşturulurken kullanılacak gizli katman sayısının yada bu gizli katmandaki nöron sayısının belirlenmesinde ise belirlenmiş bir yöntem bulunmamaktadır. Bu işlem genellikle deneme yanılma yöntemiyle gerçekleştirilmektedir.

Bir modelin gerçeğe en yakın değeri verip vermediğini belirleyebilmek için R^2 belirleme katsayısının hesaplanması gerekmektedir. R^2 değeri bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenleri açıklama gücünü göstermekte ve R^2 değeri arttıkça standart hata azalmaktadır. R^2 değerlerinin 1'e yakın olması gözlem değerlerinin regresyon doğrusunun etrafında dağılmakta olduğunu göstermektedir. R^2 belirleme katsayısı;

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (t_i - \bar{t})^2 - \sum_{i=1}^N (t_i - o_i)^2}{\sum_{i=1}^N (t_i - o_i)^2} \quad (1.25)$$

ifadesiyle belirlenmektedir.

N : Deney sayısı

t_i : Hedflenen değeri (deney sonucu belirlenen değeri)

\bar{t} : Hedflenen değerlerin ortalaması

o_i : Geliştirilen modelin (ağın) tahmin ettiği çıkış değeri

Çok katmanlı ağların, eğitim başarımını ölçmek için eğitim bittikten sonra ağın eğitim sırasında görmediği örnekler ağa gösterilmek suretiyle, ağın bunlar hakkındaki kararına bakılmaktadır. Eğer ağ görmediği örneklere doğru cevaplar üretiyorsa o zaman başarımının iyi olduğu kanısına varılmaktadır (Garip, 2011).

1.13. Literatür Bilgisi

1.13.1. İSATAÇ'ın Farklı Alanlarda Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar

Hacısalihoglu (2008) atıkların yeniden değerlendirilmesi gerektiği fikrinden yola çıkarak çalışmasında İSATAÇ ve İSATAÇ'ın farklı sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen aktifleştirilmiş arıtma çamurlarının çimentoda kullanılabilirliğini araştırmıştır. Bu çalışmada, Trabzon içme suyu arıtma tesisinde suyun arıtılması sonucu elde edilen jelimsi içme suyu arıtma çamurunun öncelikle fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenerek daha sonra bu atığın farklı sıcaklıklarda (500, 600 ve 700 °C) pişirilmesiyle elde edilen aktifleştirilmiş arıtma çamurlarının değişen madde bileşimi ve özellikleri incelenmiştir. Farklı oranlarda (%5, 10, 15, 20) arıtma çamuru ve aktifleştirilmiş arıtma çamuru ihtiva eden çimento harçları üretilerek 1., 2., 7. ve 28. günlerdeki basınç dayanımı, priz alma ve hacim genişmesi değerleri ölçülmüştür. Elde edilen bulgular arıtma çamuru ve aktifleştirilmiş arıtma çamuru içermeyen kontrol örnekleriyle, birbirleriyle ve Türk Standartlarıyla karşılaştırılarak irdelenmiştir. Sonuç olarak, belli oranlarda (%5-10) arıtma çamuru ve aktifleştirilmiş arıtma çamurunun katkı malzemesi olarak kullanılması halinde çimento özelliklerini bozmadığı görülmüştür (Hacısalihoglu, 2008)

Yapılan diğer bir çalışmada Trabzon içme suyu arıtma tesisinde suyun arıtılması sonucunda atık olarak oluşan çamur, katkı maddesi olarak kullanılarak killerin geoteknik özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Katkı maddesinin seçimindeki en önemli etken, bu maddenin bir atık malzeme olması ve günümüzde atık maddenin tekrar kullanımının çevresel ve ekonomik açıdan çok büyük önem taşımasıdır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre zemine değişik oranlarda (%7,5, %10, %12,5, %15) katılan atık çamur, şişen killerin plastisite, geçirimsizlik ve şişme basıncı özelliklerinde azalmaya neden olmuştur. Atık çamur ile gerçekleştirilen iyileştirme, günümüzde sıkça uygulanan diğer katkı maddeleri kadar yüksek iyileştirme sonuçları vermese de maliyetinin çok az olmasından dolayı kullanımının tercih edilebilecek bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır (Angın ve Angın, 2005).

Gülay (2002), Trabzon içme suyu arıtma tesisinden elde edilen atık çamuru, Portland çimentosuna değişik oranlarda katarak basınç, priz süresi, % su, özgül kütle, hacim genişmesi vb. özelliklerine bakmıştır. Atık çamur katkılı çimento örneklerinde atık çamur katkı miktarları arttıkça çimento yoğunluğunda fazla bir değişim olmadığı görmüştür. Atık

çamur %5 + Çimento örneklerinin basınç dayanım değerlerinin (1, 2, 7 ve 28 günlük) Portland çimentosu 42,5 değerlerinden daha büyük olduğunu belirlemiştir. Atık çamur katkılı çimento örnekleri içerisinde en uygun katkı oranının ise %10-%15 arasında olduğunu belirlemiştir. Ayrıca petri kaplarında mısır ve fasulye tohumlarını saf su ve atık çamur suyu ile ayrı ayrı beslemiş, çim ve kök boylarını ölçerek atık çamur suyu ile beslenen tohumların saf suya göre çim ve kök kısımlarının daha fazla uzadığını görmüştür. Bu atığın tarımsal açıdan mahsurunun ve çevreye zararlı etkisinin olmadığını tespit etmiştir (Gülay, 2002).

Kayranlı (2001), içme suyu atık çamurunu boyar maddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde koagülant olarak kullanım potansiyeli ve adsorbsiyon özelliğini incelemiştir. Çamuru, koagülant olarak tekstil atıksularına uygulamıştır. 2000-4000 mg L⁻¹ çamur dozu Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) giderim verimi açısından demir üç klorür ve alüm kadar etkili olduğunu görmüştür. Çamurun bazik, dispers ve direkt boyar maddelerin koagülasyonunda çok iyi sonuçlar verdiğini görmüş ve optimum şartları pH 5 ve 2000 mg L⁻¹ çamur dozu olarak bulmuştur (Kayranlı, 2001).

Kalat (2002), Adana organize Sanayi Tesislerine içme ve kullanma suyu sağlayan arıtma tesisinde koagülanat olarak demir üç klorürün kullanımı sonucu oluşan atık çamuru bitkisel yağ endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında koagülant olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Bu amaçla atık çamurun optimum dozu ve pH değeri, KOİ, yağ ve gres ve Askıda Katı Madde (AKM) giderimi açısından incelemiştir. Buna göre çamurun koagülant gibi davrandığını gözlemlemiş, yüksek KOİ ve AKM giderimi sağladığını belirlemiştir. 1900 mg L⁻¹ çamur dozunda ve pH 8,5'te % 74 KOİ, % 99 yağ-gres, % 84 AKM giderimi sağlanmıştır (Kalat, 2002).

Ünlü (2003), içme suyu arıtımında koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinin kullanımı sonucu oluşan içme suyu atık çamurunu koagülasyon işleminde kullanılan koagülanta göre demir çamuru, alüm çamuru vs. olarak adlandırmıştır. Yaptığı çalışmada iki farklı demir çamurunun hurda kağıttan kağıt üreten bir tesisin atıksularından AKM ve KOİ giderilmesinde koagülant olarak kullanım potansiyelini incelemiştir. Çamuru, koagülant olarak kağıt sanayi atıksularına uygulamıştır. 2000-4000 mg L⁻¹ çamur dozu KOİ giderim verimi açısından demir üç klorür ve alüm kadar etkili olduğunu görmüş ve optimum pH 6 ve çamur dozu 500 mg L⁻¹ bulmuştur (Ünlü, 2003).

Amini (2012) çalışmasında içme suyu arıtma çamurunun bertarafında *Stenotaphrum secundatum* (Walter) Kuntze ile kurulmuş çim alanlarda kullanılabilirliğini araştırmıştır.

Çamur ve kum, parsellere yılda dört kez ve 2 cm kalınlığında kapak malzemesi olarak serilmiştir. Kontrol parsellerine uygulama yapılmamıştır. Araştırmada renk, boy, örtülülük, birim alandaki sürgün sayısı, birim alandaki sürgün çapı, stolon çapı, stolon sayısı, biçim ağırlığı, yabancı ot oranı ile bitki ve topraktaki Ni ve Zn birikimleri değerlendirilmiştir. Sonuçta içme suyu arıtma çamurunun kullanımı, yukarıda belirtilen bitkisel kriterlerde önemli olumsuz etki oluşturmamıştır (Amini, 2012).

Aslan (2007), odunsu hammadde olarak Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve kontrplak fabrikasında atık olarak ortaya çıkan Kızılağaç türü (*Alnus glutinosa*) tomruk çekirdekleri kullanmıştır. Bağlayıcı olarak çimento ve çimento kullanım oranını azaltmak amacıyla %0-5-10-15 oranlarında içme suyu arıtma çamuru kullanmıştır. Üretilen çimentolu yonga levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemiştir. Laboratuvar düzeyinde gerçekleştirilen çalışmada standart Portland çimentosu 32,5 ve 42,5 çimentosu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; üretilen çimentolu yonga levhaların fiziksel özellikleri standart değerlerde iken, mekanik özellikleri standart değerleri karşılamamaktadır. Ancak uygulanan ön işlemler ile levha gruplarının bazıları standartlara uygun sonuçlar vermiştir (Aslan, 2007).

1.13.2. Adsorpsiyon Deneylerinin Modellenmesinde Yapay Sinir Ağları (YSA)'nın Kullanımına İlişkin Yapılan Çalışmalar

Yetilmezsoy ve Demirel (2008), kesikli yöntemle elde edilen 66 deney verisinden Antep fıstığı kabuğuyla sulu çözeltilerden Pb(II) giderim verimini belirlemek için bir YSA modeli geliştirmiştir. Maksimum Pb(II) giderim şartlarını optimize etmek amacıyla adsorban miktarı, başlangıç Pb(II) konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkisini incelemiştir. Optimum deney koşullarını (başlangıç pH'ı 5,5, adsorban miktarı 1,0, başlangıç Pb(II) konsantrasyonu 30 mg L⁻¹, denge temas süresi 45 dak.) belirledikten sonra adsorpsiyon etkinliğini belirlemek amacıyla YSA modelini uygulamıştır ve ortalama karesel hatayı (MSE) 0,000227875 olarak bulmuştur. Beş model değişkeni kullanılan bu çalışmada, YSA çıktıları ile deney çıktıları arasındaki doğrusal regresyon 0,936 gibi tatminkar bir korelasyon sabiti ile kanıtlanmıştır (Yetilmezsoy ve Demirel, 2008).

Prakash vd. (2008), adsorpsiyon verimliliği, maliyeti, kolay bulunabilirliği bakımından ilgi çekici bir adsorban olan ve biyosorbent olarak yaygın olarak kullanılan

Talaş'ı sulu çözeltilerden Cu(II)'nin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde kullanmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon verimi yüzdesinin tahmininde başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve adsorbanın tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi dikkate alınarak YSA modeli tasarlanmıştır. YSA'nın tahmin ettiği sonuçlar ile deneysel değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Çalışmalarda $\pm 1\%$ 'lik hata bile uygun kabul edilirken bu çalışmada ortalama karesel hata 0,002139579 olarak belirlenmiştir. Talaş'ın Cu(II) adsorplama veriminin tahmininde, YSA'nın başarısı oldukça ilgi çekici bulunmuştur. Bu çalışma ile biyosorpsiyon sürecinin belirlenmesi, tahmini ve modellenmesinde YSA'nın etkin bir şekilde kullanılabileceği önerilmiştir (Prakash vd., 2008).

Dlamini vd. (2013), polimer-kil kompozitler kullanarak YSA ile Pb(II)'nin adsorpsiyonunu modellemiştir. Bu YSA, çeşitli polimer-kil kompozitlerin Pb(II)'yi adsorplama kapasitesinin tahmininde kullanılmıştır. Başlangıç Pb(II) konsantrasyonu, başlangıç pH'ı ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametreleri etkisinin tahmininde, geliştirilen model kullanılmıştır. Modelden elde edilen yüksek korelasyon ve düşük MSE değerleri, tahmin edilen ve gerçek adsorpsiyon verimi sonuçlarının örtüştüğünü göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışmada YSA modeli Pb(II) adsorpsiyon veriminin tahmini için başarılı bir şekilde geliştirilmiştir (Dlamini vd., 2013).

Hassani vd. (2014), ucuz ve bol bulunan bir malzeme olan Türk linyitinin adsorpsiyon özelliğini, Metilen Mavisi (MM) giderimi için incelemiştir. Temas süresi, başlangıç MM konsantrasyonu, adsorban miktarı, çalkalama hızı, pH ve sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi incelenerek adsorpsiyon sürecini modellemek için bir YSA kullanılmıştır. Bu çalışma atık sulardan katyonik boyar madde olan MM'nin gideriminde etkili bir adsorban olduğunu ortaya koymuştur. Linyitle MM adsorpsiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve tepkime yaklaşık 10 dakikada dengeye ulaşmıştır. MM giderimi başlangıç MM konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık arttıkça artarken adsorban miktarı arttıkça azalmıştır. Optimum pH ve çalkalama hızı sırasıyla 11 ve 150 rpm olarak bulunmuştur. Çalışmada elde edilen yüksek belirleme katsayısı ($R^2=0,9634$) YSA'nın makul sonuçlar sağladığını göstermiştir (Hassani vd., 2014).

Yurtsever vd. (2014), palamut reçinesini sulu çözeltilerden Cd(II)'nin gideriminde kullanarak reçinenin adsorpsiyon özelliklerini ve kinetiğini araştırmıştır. Öncelikle temas süresi, başlangıç iyon konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklık gibi parametreleri optimize etmiştir. Kesikli deney sonuçlarından optimum deney şartları (pH=4,0, adsorban miktarı=1,0 g, başlangıç Cd(II) konsantrasyon=10 mg L⁻¹ ve sıcaklık=293 \pm 2K)

belirlenmiştir. Daha sonra reçine üzerine adsorplanan Cd(II)'nin denge verilerinin modellenmesinde YSA kullanılmıştır. Cd(II) giderimi için geliştirilen YSA modelinden elde edilen MSE ve korelasyon sabiti değeri sırasıyla $6,51 \times 10^{-6}$ ve 0,9997 olup, model kesin ve etkili bir tahmin yapmıştır. Sonuç olarak, laboratuvar çalışmalarından elde edilen deneysel sonuçlar ve kinetik-izoterm eşitliklerinden hesaplanan sonuçlar ile YSA'ndan elde edilen sonuçların tamamen örtüştüğü görülmüştür (Yurtsever vd., 2014).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Çalışmalar

2.1.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Trabzon İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ) adsorban madde olarak kullanılmıştır. İSATAÇ; nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon, kül, pH-pH_{pzc}, yüzey asidik grupları, iyot ve Metilen mavisi sayısının tayini yanı sıra yüzey karakterizasyonu (BET yüzey alanı, gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları), elementel, SEM-EDS, FT-IR, XRD, XRF ve TGA/DTA analiz gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edildikten sonra İSATAÇ'ın sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi (MM) gibi kirletici türleri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırma potansiyeli çeşitli şartlar incelenerek test edilmiştir.

2.1.1.1. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)

Adsorban olarak kullanılan atık çamur Trabzon içme suyu arıtma tesisinden temin edilmiştir. Çalışma öncesinde atık çamur laboratuvar ortamında bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra öğütülmüştür. Öğütülen malzeme 200 numaralı (0,074 mm) elekten elenmiş 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiş ve desikatörde saklanmıştır.



Şekil 2.1. İSATAÇ'ın genel görünümü

2.1.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt/Germany) ve Fluka (Buch/Switzerland) firmalarından temin edilmiştir. Deneyley boyunca destile/deiyonize ve duruma göre ultra saf su kullanılmıştır.

2.1.1.3. Kullanılan Cihazlar

Yapılan analizlerin büyük bir kısmı Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Elementel, yüzey karakterizasyon analizleri (BET yüzey alanları, mikrogözenek alanları, gözenek hacimleri ve gözenek dağılımları) ve SEM-EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır. XRD ve XRF analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğünde gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden adsorpsiyon deneylerinde Hg(II) ölçümleri MP-AES (Mikrodalga Plazma-Atomik Emisyon Spektrometri) ile Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Çalışmalar boyunca yapılan analizler için kullanılan tüm cihazlar Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar

		Kullanılan cihaz, marka ve model
Karakterizasyon Analizleri	Yüzey Karakterizasyonu	AUTOSORP-6B
	Nem miktarı tayini	Nüve FN 500 marka etüv
	IR Analizleri	Perkin Elmer Frontier ATR/FT-IR spektrofotometre
	Elementel analiz	LECO CHNS-932
	SEM-EDS analizleri	Zeiss Evo LS-10/BRUKER ve QUANTA 400F Field Emission
	XRD analizi	Rigaku D/MAX-3C
	XRF analizi	Thermo ARL marka UQ programı
	Isıl analiz işlemleri	Seteram Labsys TG/DTA Termal Gravimetrik Analizör
	Kül ve uçucu madde tayinleri	Heatech 4851-1 kül fırını (maks. sıcaklık 1200 °C)

Tablo 2.1'in devamı

		Kullanılan cihaz, marka ve model
Adsorpsiyon Analizleri	Metal tayinleri	Perkin Elmer AAnalyst 400 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS) Agilent Tech. 4100 Mikrodalga Plazma-Atomik Emisyon Spektrometre (MP-AES)
	MM tayinleri	Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spektrometre (Çift ışın demetli)
	Adsorpsiyon testleri	Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı Nuve BD 402 kriyostat (sıcaklık aralığı: -10 ila +40 °C)
	Santrifüjleme	Nüve NF 815 santrifüj cihazı
	pH analizleri	Hanna pH-211 masaüstü pH metre
	Numune tartımları	Sartorius BP1106 analitik terazi
	Saf su sistemi	Sartorius arium® 611VF ultra saf su sistemi

2.1.1.4. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ)'nın Karakterizasyonu

İSATAÇ çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Bu amaçla nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül tayinlerinin yanı sıra pH-pH_{pzc}, yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu) ve yüzey karakterizasyonu (BET yüzey alanı, gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları) yapılmış, iyot ve MM (Metilen Mavisi) sayıları belirlenmiş ve ilave olarak elementel (C, H, N, S ve O tayinleri), SEM-EDS, FT-IR, XRD, XRF ve TG/DTA analizleri de gerçekleştirilmiştir.

2.1.1.4.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı kütle esasına göre tayin edilmiştir. Kurutma ve tartma yöntemi olarak bilinen bu yöntemle orijinal numune önce kütlesi belli kroze içerisinde tartılmış, sonra etüvde (105 ± 5) °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemine, birbirini izleyen iki tartım arasındaki fark en çok % 0,1 oluncaya kadar devam edilmiştir. Numune, her kurutma işleminden sonra ortamdan etkilenmemesi ve soğutulması amacıyla, içerisinde nem tutucu olan desikatörler içerisinde muhafaza edilmiştir. Numune burada soğumaya bırakıldıktan sonra yine ortamdan etkilenmeyecek şekilde, 0,1 mg hassasiyete sahip terazi

kullanılarak aynı kroze ile beraber tekrar tartımı alınmıştır (TS ISO 11465, 1997). Elde edilen iki tartım değerinden numunedeki nem miktarı aşağıdaki formülle (Eşitlik 2.1) hesaplanmıştır.

$$\% Nem = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100 \quad (2.1)$$

m_0 : Boş kroze kütlesi (g)

m_1 : Orjinal numune bulunduran kroze kütlesi (g)

m_2 : 105 °C’de kurutulmuş numunenin kroze ile birlikte kütlesi (g)

2.1.1.4.2. Kül Miktarı Tayini

Kül miktarının belirlenmesi amacıyla kapaklı boş platin kroze bir kül fırınında 650 ± 25 °C’de 1 saat bırakılarak içerdiği muhtemel safsızlıklardan temizlenmiş, daha sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra analitik terazide 0,1 mg hassasiyette tartılmış ve tartım değeri kaydedilmiştir. 1 g kadar numune yine 0,1 mg hassasiyette tartılarak platin krozeye ilave edilmiş, kroze 650 ± 25 °C’de kül fırınında 16 saat bırakılmış, kül miktarında herhangi bir değişme olmayıncaya kadar bu işleme devam edilmiştir (TS ISO 1171, 2006). Numunedeki kül miktarı içeriği Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% TK = [(D - B) / (C - B)] \times 100 \quad (2.2)$$

TK : Toplam kül miktarı (%)

B : Boş kroze kütlesi (g)

C : Numune içerikli kroze kütlesi (g)

D : Kül içerikli kroze kütlesi (g)

2.1.1.4.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde tayini için öncelikle platin kroze 950 °C’de kapağı ile birlikte boş olarak kül fırınında 30 dakika kadar bekletilmiş ve desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 0,1 mg hassasiyetle tartılmıştır. Daha sonra krozeye kuru maddeden 0.1 mg hassasiyette 1 g kadar tartılmış ve numune içerikli kroze tartımı kaydedilmiştir. Kroze, kapağı iyice kapatılarak 950 ± 25 °C’de 7,0 ± 0,2 dak. bekletilmiştir. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartılmış ve tartım sonucu kaydedilmiştir (TS 711 ISO 562, 2002). Uçucu madde miktarı Eşitlik 2.3 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% UM = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (2.3)$$

UM : Uçucu madde miktarı (%)

B : Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

C : Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D : Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

Uçucu madde ve kül miktarlarından yararlanarak numunenin sabit karbon miktarları da hesaplanabilmektedir. Bu hesaplama için Eşitlik 2.4 kullanılmıştır.

$$\% SK = 100 - (UM + TK) \quad (2.4)$$

SK : Sabit karbon miktarı (%)

2.1.1.4.4. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk değerinin belirlenmesinde piknometre şişesi kullanılarak deneyler yapılmıştır. Piknometre kuru ve temiz olarak tartılmış (m_p) daha sonra ince boyun kısmındaki kalibrasyon çizgisine dek saf su ile doldurularak tekrar tartılmıştır(m_{ps}). Piknometre içerisinde hava kabarcığı olmamasına özen gösterilerek tartım (0,1 mg hassasiyette) işlemi yapılmıştır. Piknometre, içerisinde çok az su kalacak şekilde boşaltılarak etüvde kurutulmuş 10 g kadar numune piknometre içerisine dikkatlice ilave edilerek tekrar tartılmıştır (m_{pn}). Piknometre, numune içerisinde olabilecek havayı çıkarmak için bir kaç kez sallanmıştır. Piknometre içerisinde hava kabarcığı olmamasına

özen gösterilerek ince boyun kısmındaki kalibrasyon çizgisine dek tekrar saf su ile doldurulmuştur (TSE CEN ISO/TS 17892-2/AC, 2007). İçerisinde su ve numune olan piknometre tartılarak (m_{pns}) Eşitlik 2.5 yardımıyla numunenin yoğunluğu hesaplanmıştır.

$$\text{Numunenin yoğunluğu} = (m_{pn} - m_p) / [(m_{pn} + m_{ps}) - (m_p - m_{pns})] \quad (2.5)$$

m_p : Piknometri kütlesi (g)

m_{pn} : Piknometre ve numune kütlesi (g)

m_{ps} : Piknometre ve saf su kütlesi (g)

m_{pns} : Piknometre, numune ve saf su kütlesi (g)

2.1.1.4.5. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc}) Tayini

Adsorban olarak kullanılan İSATAÇ'ın pH değeri, 0,1 g İSATAÇ'ın kaynama noktasına kadar ısıtılmış 10 mL ultra saf su ile 24 saat çalkalanmasından sonra süzütünün pH'sının ölçülmesi ile belirlenmiştir (Girods vd., 2009). Ultra saf su, olası CO₂ içeriğini ortamdaki uzaklaştırmak için kaynatıldıktan sonra kullanılmıştır.

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{pzc}) diğer bir deyişle izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelmektedir (Noh ve Schwarz, 1989).

Bir adsorban üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, pH'nın pH_{pzc} 'den büyük olduğu ($pH > pH_{pzc}$) durumlarda çok daha yüksek, anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi $pH < pH_{pzc}$ durumunda daha yüksek olmaktadır (Radovic vd., 1997; Karagöz vd., 2008). pH_{pzc} değerinin bilinmesi ile katyonik ya da anyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun pH değeri seçimi yapılabilmektedir. Katyonik türler için bu değer üzerinde, anyonik türler için de bu değer altında bir pH'da çalışmak daha uygundur. Çünkü pH_{pzc} 'nin altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir (Gündoğdu, 2010).

İSATAÇ'ın pH_{pzc} değerinin tayini için, 0,100 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–12 arasında değişen 0,100'er M bir seri NaCl çözeltisi ile 24 saat çalkalanmıştır. NaCl çözeltilerinin pH'ları 0,100 M NaOH ya da 0,100 M HNO₃ ile ayarlanmıştır. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjlenerek ayrılmış ve çözeltilerin denge pH değerleri bir pH metre ile ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri

çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizilmiştir (Şekil 3.1). Grafiğin x eksenini, y 'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedilmiştir.

2.1.1.4.6. Boehm Titrasyonu

Boehm titrasyonu ile çeşitli adsorbanların yüzey fonksiyonel grupları tespit edilebilir. Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların (karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar) belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin (hidroksil grupları) belirlenmesinde çok etkili bir yöntem olmadığı bilinmektedir (Boehm,1966; Gündoğdu, 2010).

Bu amaçla adsorban olarak kullanılacak İSATAÇ'ın laktonik, fenolik ve karboksilik gruplarının mmol cinsinden miktarları Boehm titrasyonu ile belirlenmiştir. Bunun için, 1'er g adsorban ile ayrı ayrı 0,1 N 50 mL NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ çözeltileri, 400 rpm karıştırma hızında bir çalkalayıcı üzerinde 24 saat muamele edilerek çalkalanmıştır. 0,1 N NaOH ile toplam yüzey asidik grupların (laktonik, fenolik ve karboksilik) hepsi nötralleştirilerek tayin edilmiştir. Laktonik ve karboksilik gruplar Na₂CO₃ ile, sadece karboksilik gruplar da NaHCO₃ ile nötralleştirilerek belirlenmiştir. Çalkalama işlemi sonunda adsorban, vakum filtrasyon düzeneğine yerleştirilen 0,45 µm gözenek boyutlu selüloz nitrat membrandan süzöldükten sonra süzüntü bir erlene toplanmış ve 0,1 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutulmuştur (Boehm vd., 1966; Duman vd., 2009; Gündoğdu, 2010).

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesinde Eşitlik 2.6 kullanılmıştır (Sarıcı-Özdemir, 2008; Gündoğdu, 2010).

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2,5) / m \quad (2.6)$$

$YAFG$: Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g⁻¹)

N : Titrant (HCl) normalitesi

T_k : Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (mL)

T : Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

2.1.1.4.7. Yüzey Karakterizasyon Analizleri

Toz halindeki katı numuneden yüzey karakterizasyon analizi için alınan 0,1g örneğe gaz adsorpsiyon cihazında 77 K'de 10^{-5} -1 arasındaki bağıl basınçta (P/P_0) N_2 (sıvı azot) gazını adsorplama ve desorplama testleri uygulanmıştır. Ölçümlerden önce örnekler 105 °C'de 4 saat süre ile degaz edilmiştir. BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı (S_{BET}), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yüzey alanı (S_{BJH}), DH (Dollimore-Heal) yüzey alanı (S_{DH}), DR (Dubinin Radushkevich) mikro gözenek alanları (S_{mikro}), BJH ve DH metotlarına göre de toplam gözenek hacimleri (V_{toplam}) çizilen N_2 adsorpsiyon izotermelerinden elde edilmiştir. Ortalama gözenek çapları (D_p) da BJH, DH, DA (Dubinin Astakhov) ve HK (Horvarth-Kawazoe) metotlarına göre belirlenmiştir. Mezo gözenek hacimi ve alanı, toplam gözenek hacmi ve alanından, mikro gözenek hacim ve alanının çıkartılmasıyla belirlenmiştir. Gözenek boyutu dağılımları da BJH metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri (V_{mikro}) ve mikro gözenek yüzey alanları (S_{mezo}) da DR metoduna göre hesaplanmıştır (Deboer vd., 1965; Lippens ve DeBoer, 1965; Condon, 2006).

2.1.1.4.8. İyot ve Metilen Mavisi Sayısı Tayini

Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu (metilen mavisi sayısı) TS 11572 standardına göre yapılmıştır. MM sayısının belirlenmesi için, 0,02 g adsorban 10 mL 1000 mg L^{-1} MM çözeltileriyle 12 saat süre ile çalkalandıktan sonra karışım 0,45 μm nitroselüloz membrandan süzülmüştür. Süzüntüde kalan MM konsantrasyonu UV-GB spektrofotometrede 668 nm dalga boyunda ölçülerek belirlenmiş ve MM sayısı Eşitlik 2.7 yardımıyla hesaplanmıştır (TS 11572, 1995; Raposo vd., 2009; Gündoğdu, 2010).

$$MM_s = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.7)$$

MM_s = metilen mavisi sayısı (mg g^{-1})

C_o = başlangıç MM konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e = dengedeki MM konsantrasyonu (mg L^{-1})

V = çözelti hacmi (mL)

m = adsorban miktarı (g)

Adsorbanın iyot sayısını belirleme işlemi şu sırayla gerçekleştirilmiştir. 50 mL hacimli plastik santrifüj tüpüne 0,2 g adsorban tartılmış, üzerine 40 mL 0,1 N standart iyot çözeltisi (12,700 g iyot ve 19,100 g potasyum iyodür toplam 1 L suda çözülmüştür) ilave edilmiş ve 30 ± 1 s kadar dikkatlice çalkalanmıştır. Karışım süzöldükten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. Yeni bir 40 mL daha iyot çözeltisi alınmış, adsorban ilave etmeden ve çalkalamadan 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat kör olarak kaydedilmiştir. Adsorbanın iyot sayısı Eşitlik 2.8 yardımıyla hesaplanmıştır (ASTM D4607-94, 1999; Gündoğdu, 2010; URL-9, 2014).

$$\text{İyot sayısı (mg g}^{-1}\text{)} = F \times C \quad (2.8)$$

$$F = \frac{126,93 \times N_{\text{iyot}} \times V_F}{m \times V_K} \quad (2.9)$$

$$C = V_K - V_T \quad (2.10)$$

N_{iyot} = İyot çözeltisinin normalitesi

V_F = Filtrat hacmi (mL)

V_K = Tanık için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

V_T = Numune için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

2.1.1.4.9. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda numune kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilmiştir. Adsorbanın elementel analizi için yaklaşık 2 mg civarında hassas tartımı alınan numune kalay kapsüle yerleştirildikten sonra numune 950–1000 °C civarında elementel analiz cihazında yakılmak suretiyle yükseltgenmiştir. N₂, CO₂, H₂O ve SO₂'den ibaret gaz karışımı taşıyıcı gaz olan helyum yardımıyla kromatografik kolona gönderilmiş, burada oksijen yardımıyla tekrar yakılarak oluşan ve ayrılan gaz karışımları ısıl iletken detektöre yönlendirilerek ayrılan her

bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilmiştir. Aynı işlemler, içerisinde element miktarları bilinen standart numunelere de uygulanmış, onlardan da miktarları oranında elektrik sinyalleri elde edilmiştir. Standartlarla elde edilen spektrumdaki eğri alanlarıyla karşılaştırılmak suretiyle numunenin C, H, N ve S içerikleri aynı anda belirlenmiştir.

2.1.1.4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilmiştir.

Numunelerin SEM’unda görüntülerinin alınabilmesi için numuneler bir takım hazırlama aşamasından geçmiştir. İlk olarak numuneler özel cımbızlar yardımıyla örnek tutucu disklere yapıştırılmıştır. Vakumlu püskürtme (Sputtering) cihazı ile iletken olmayan numunelere iletken özellik kazandırarak daha yüksek kaliteli görüntüler elde etmek için numuneler Au iletken tabaka ile kaplanmıştır. Numune bu aşamada vakum altına alınmıştır.

Adsorbanın hem adsorpsiyondan önce hem de adsorpsiyondan sonra SEM fotoğrafları 1000, 2000, 5000, 10000 ve 20000 kat büyütülerek çekilmiştir. Çekilen fotoğraflarla adsorbanın tane büyüklükleri ve yüzey morfolojisi incelenmiştir.

EDS analizinde numune üzerine gönderilen elektron demeti, numunenin atomları ile etkileştiği zaman, enerjisinin 10–20 keV civarında olması, numune üzerinden X-ışını fotonlarının yayılmasına neden olmaktadır. Yayımlanan bu fotonların dedeksiyon işlemi enerji ayırmalı spektrometre yardımıyla gerçekleştirilmektedir. EDS, üretilen X-ışınlarının, enerjinin bir fonksiyonu olarak ölçülmesi prensibine dayanmakta ve numuneden yayılan x-ışınlarının özelliklerine göre, incelenecek olan numunenin kimyasal bileşimi tayin edilmektedir. Böylelikle görüntü alımı sırasında istenilen herhangi bir bölgenin kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir

SEM ile görüntü alma işleminden sonra EDS analizi ile adsorbanın hangi metalleri adsopladığı kalitatif olarak kanıtlanmıştır.

2.1.1.4.11. FT-IR Analizleri

İyice kurutulmuş çok az numunenin ATR (Azaltılmış Toplam Yansıma) örnekleme tekniği ile IR spektrumları alınmıştır.

ATR tekniğinin kullanımı geleneksel tekniklerden daha basittir. Her çeşit örnek (katı, sıvı, toz, macun, toprak, bulamaç, lif gibi) herhangi bir işlem görmeden olduğu gibi ATR kristali üzerine yerleştirilmekte ve ölçümler birkaç saniye içerisinde gerçekleştirilmektedir (URL-10, 2014).

Adsorbanın IR spektrumları adsorpsiyondan hem önce hem de sonra alınarak spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

2.1.1.4.12. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Numunenin içerisinde bulunması muhtemel minerallerin kesin bilgi ve sonuçlarını elde etmek için bu analiz yapılmıştır. Çok az miktardaki toz numune özel numune tutucularına konularak X-Işını Kırınım cihazının örnek tutucusuna yerleştirilmiş ve 2 θ tarama yöntemiyle analiz edilmiştir.

2.1.1.4.13. X-Işını Floresans (XRF) Analizi

Herhangi bir tahribata uğramaksızın baskı tablet yapılan toz numune 105 °C'de kurutulmuş ve numune içerisindeki; Si, Al, Ti, Mn, Mg gibi ana element oksitleri yüzde (%) ağırlık cinsinden (MnO, MgO gibi) X-Işınları Floresans Spektrometresinin UQ (Uni Quant) bilgisayar programı tarafından verilmiştir.

X-Işını Floresans analiz metodu ile numune tarafından yayınlanan ikincil X-ışınının dalga boyu ve şiddeti ölçülerek nicel (kantitatif) analiz yapılmıştır (URL-11, 2014).

2.1.1.4.14. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

Adsorban için TG ve DTA eğrilerinin çizilebilmesi için hassas olarak tartılan birkaç mg örnek hem N₂ hem de hava ortamında yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak kütledeki kayıplar kaydedilmiştir. Isıtma işlemlerine oda sıcaklığında başlanmış, 10 °C/dak ısıtma hızıyla 1200 °C'ye kadar ulaşılmıştır. Kütle miktarında değişme olmayıncaya kadar bu sıcaklıkta bir müddet daha bırakıldıktan sonra işlem sonlandırılmıştır (TS ISO EN 11358-1, 2001). Zamanın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen değişimlere karşı TG ve DTA grafikleri çizilerek yorumlanmıştır.

2.1.1.5. Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Çalışmaları

İSATAÇ'ın sulu çözeltilerden çeşitli kirletici türleri (Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) ve MM) adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırma potansiyeli çeşitli şartlar incelenerek test edilmiştir. Bu amaçla denge, kinetik ve termodinamik açıdan çeşitli analizler uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlanmıştır. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemi uygulanmıştır. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine adsorbandan belli miktarlarda tartılmıştır. Üzerlerine pH'ları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ veya 0,1 mol L⁻¹ NaOH ile ayarlanmış değişik konsantrasyonlarda ayrı ayrı 10'ar mL adsorbat çözeltileri ilave edilmiş ve adsorbat-adsorban karışımları 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde değişik zaman aralıklarında çalkalanmıştır. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 0,45 µm nitroselüloz membrandan (Sartorius Stedim Biotech. GmbH) süzülerek ya da 3000 rpm hızda santrifüj edilerek ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Cu (II), Ni(II), Cd (II) ve Pb(II) konsantrasyonları Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometrik (FAAS)yöntemle, Hg(II) konsantrasyonu MP-AES yöntemiyle, Metilen Mavisi ise UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg g⁻¹ cinsinden Eşitlik 2.11 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.11)$$

1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mmol g⁻¹ cinsinden Eşitlik 2.12 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{[(C_o - C_e)]/M_A \times V}{m} \quad (2.12)$$

Yüzde adsorpsiyon ise Eşitlik 2.13 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.13)$$

q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g⁻¹)

C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L⁻¹)

C_e : Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L⁻¹)

V : Adsorbat hacmi (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

M_A : Atom ya da mol kütlesi (g mol⁻¹)

2.2. Yapay Sinir Ağları ile Modelleme Çalışmaları

2.2.1. Materyal ve Metot

İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ) ile sulu çözültiden çeşitli kirletici türlerin (Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) ve metilen mavisi) adsorpsiyonuna bazı deneysel parametrelerin (başlangıç adsorbat konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi) etkileri birlikte incelenerek Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir.

2.2.1.1. Kullanılan Cihaz

YSA modelinin oluşturulmasında MATLAB 2008a versiyonunda bulunan Neural Fitting Tool (nftool) adlı araç kutusu kullanılmıştır (MATLAB, 2008). Yazılım Intel Core i5-3470 CPU 3.20 GHz işlemciye ve 8 GB belleğe sahip bilgisayarda Microsoft Windows 8 (64 bit) işletim sistemi altında çalıştırılmıştır.

2.2.1.2. Yapay Sinir Ağları Yaklaşımı ile İSATAÇ Üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Modellenmesi

Geliştirilen YSA modelinin girdi ve çıktı katmanlarındaki işlem elemanı sayıları problemin geometrisine bağlı olarak oluşturulmuştur. Her bir metal (Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)) ve Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyon deneyleri için geliştirilen YSA modellerinin girdi katmanında, adsorbat konsantrasyonu, başlangıç pH'sı, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi verilerine ilişkin bilgileri içeren 5 adet işlem elemanı ve çıktı katmanında ise yüzde adsorpsiyona ilişkin veriyi içeren 1 adet işlem elemanı bulunmaktadır (Şekil 2.2). Ancak gizli (ara) katman sayısının ve gizli katmanlardaki işlem elemanı sayılarının belirlenmesinde herhangi bir kural yoktur. Literatürde genellikle gizli katman ve bu katmanlardaki işlem elemanı sayıları deneme ve yanılma yöntemi ile belirlenmektedir (Çağlar vd., 2010). Bu çalışmada, YSA modelinin oluşturulmasında kullanılan MATLAB 2008a versiyonunda bulunan Neural Fitting Tool adlı araç kutusu bir adet gizli katman kullanmakta olup, bu gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilebilmektedir. Nöron sayısının belirlenmesinde literatürde kullanılan deneme yanılma yöntemi kullanılmıştır. Gizli katmanda sigmoid transfer fonksiyonu (tansig), çıkış katmanında ise doğrusal transfer fonksiyonu (purelin) kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen verilerden girdi matrisi [G] ve çıktı vektörü {C} oluşturulmuştur. Girdi ve çıktı verileri ağa normalizasyon tekniği kullanılarak tanıtılmıştır.

Girdi ve çıktılarının ölçeklenmesinde (normalizasyonunda), Eşitlik 2.14 kullanılmıştır.

$$x' = 0,8 \frac{(x_i - x_{\min})}{(x_{\max} - x_{\min})} + 0,1 \quad (2.14)$$

x' : Normalize olmuş değer

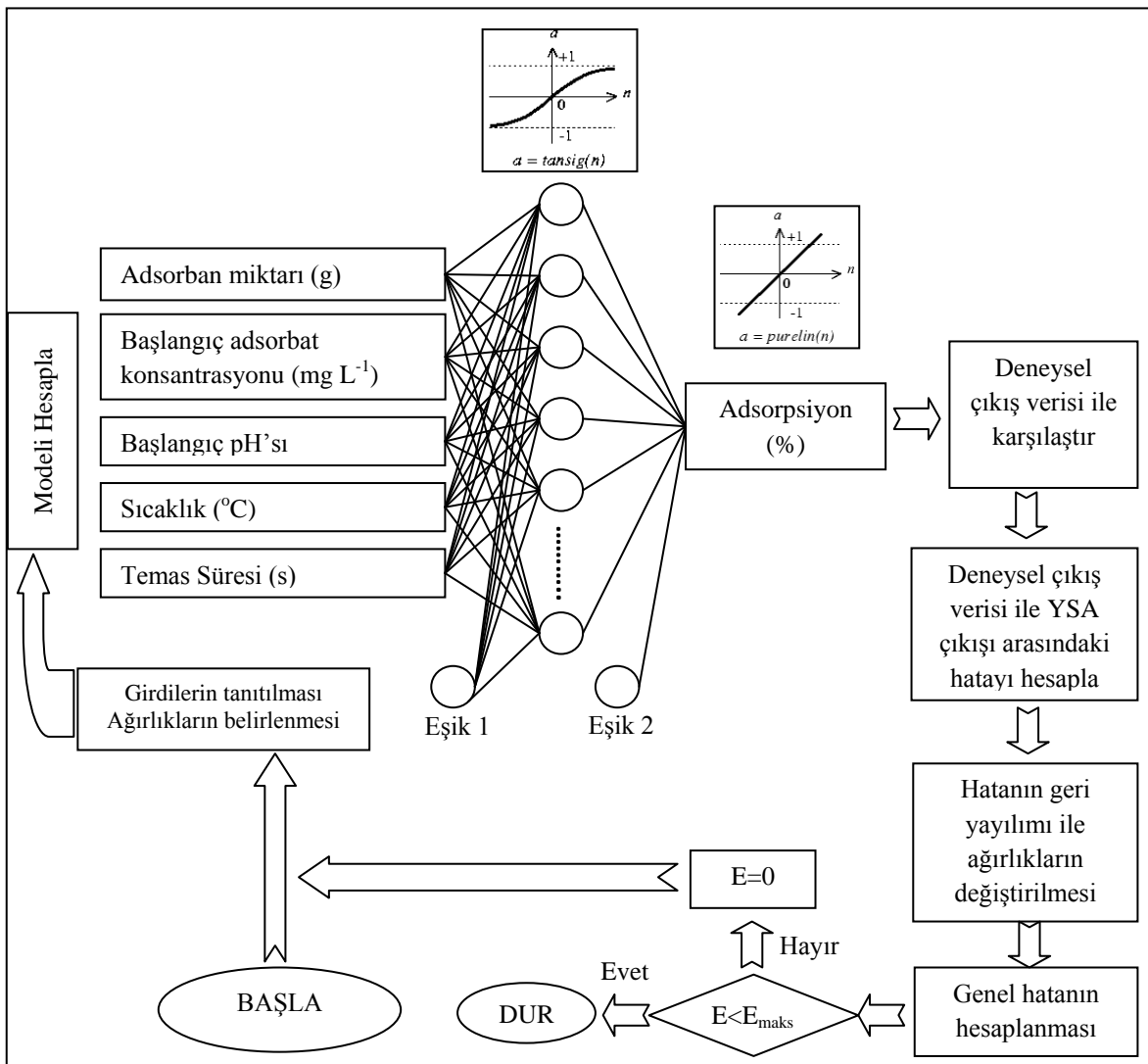
x_i :Gerçek değer

x_{\min} : En küçük değer

x_{\max} : En büyük değer

Yavuz ve Deveci (2013) tarafından gerçekleştirilen ve normalizasyon tekniklerinin yapay sinir ağlarının performansına etkilerinin değerlendirildiği çalışmada, bu tip normalizasyonun gerçeğe en yakın sonuçlar verdiği belirtilmektedir.

Ağın eğitilmesinde Levenberg-Marquardt geri yayılım algoritması kullanılmıştır. Bu algoritmanın ileri beslemeli ağlarda sıkça kullanılan, hızlı bir algoritma olduğu bilinmektedir (Daliakopoulos, 2005).



Şekil 2.2. Kullanılan Yapay Sinir Ağı modeline ilişkin akış diyagramı (Yetilmezsoy ve Demirel, 2008)

Gizli katmandaki nöron sayısını belirlemek için kullanılan deneme yanılma yönteminde, nöron sayısı 8'den 20'ye kadar ikişer artırılarak değiştirilmiştir. Her bir durumda 100'er eğitim yapılarak en iyi ağırlar belirlenmiştir. YSA modelinin gizli katmanındaki uygun nöron sayısının belirlenmesinde, eğitim, doğrulama ve test seti için elde edilen R^2 değerleri incelenmiş ve seçim yapılırken eğitim, doğrulama ve test seti R^2 değerlerinin birbirine yakınlığı ve 1'e yakınlığı dikkate alınmıştır. Burada R^2 değerinin 1'e yaklaşması durumunda ortalama karesel hatanın (MSE) azaldığı belirtilmelidir.

3. BULGULAR VE İRDELEMELER

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. Nem, Yoğunluk, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Tayini

Trabzon içme suyu arıtma tesisinden temin edilen ve adsorban olarak kullanılan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ) için elde edilen nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. İSATAÇ’ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı değerleri

Parametre	Değer
Nem (%)	1,78
Yoğunluk (g cm ⁻³)	2,46
Kül (%)	84,77
Uçucu madde (%)	10,46
Sabit karbon (%)	4,76

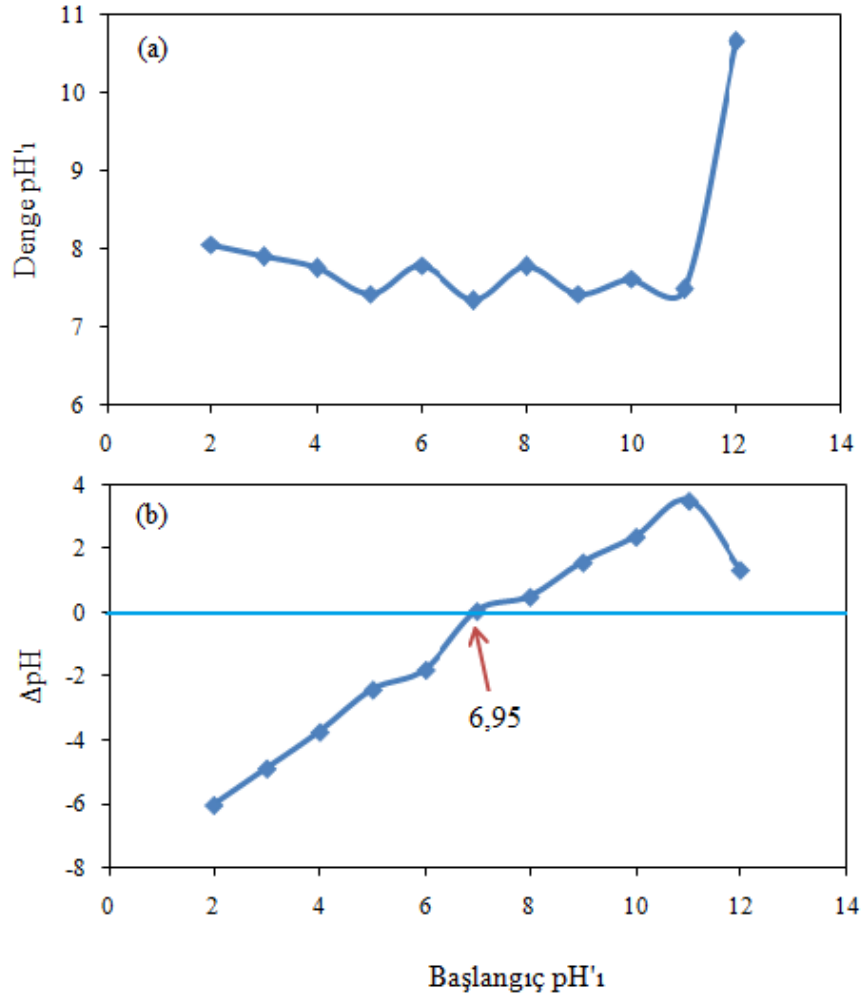
Tablo 3.1’den de görüldüğü üzere, sabit karbon ve uçucu madde miktarlarının düşük, kül miktarının ise yüksek oluşu, adsorbanın (İSATAÇ) yapısının daha çok inorganik içeriğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu da beklenen normal bir sonuçtur. Çünkü İSATAÇ inorganik madde içeriği çok yüksek adsorbanlar sınıfındadır (Bölüm 3.1.9 ve 3.1.10).

3.1.2. pH ve pH_{pzc} Tayini

Şekil 3.1’de pH_{pzc}’nin belirlenmesi için çizilen grafikler görülmektedir. pH_{pzc}, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir. Bu değer adsorban için grafikten 6,95 olarak belirlenmiştir. Adsorbanın pH değeri ise 6,65’tir. Adsorbanın pH değerinin hafif asidik bölgede olduğu görülmekte olup, pH_{pzc} değerlerinin de 7’den düşük çıkması asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret eder. Boehm

titrasyonundan da adsorbanın yüzeyinde asidik grupların kantitatif miktarları tespit edilmiştir. (Tablo 3.2).

pH_{pzc} değerinin altında adsorbanın net yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Dolayısıyla bu değer bilinmesi, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur (Gündoğdu, 2010).



Şekil 3.1. İSATAÇ'ın (a) Başlangıç pH'ına karşı denge pH'ı grafiği, (b) pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği

İSATAÇ'ın pH_{pzc} değeri 6,95 olarak belirlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde ve özellikle de yüksek metal konsantrasyonlarında sulu çözeltilerden metal iyonlarının adsorpsiyonunda metal iyonlarının hidroliz olma ihtimaline karşı optimum pH değerleri, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için ise 6,0 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerlerinde adsorbanın net yüzey yükü hala pozitif olmasına rağmen sulu çözeltide

bu metal iyonlarının İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonu yüksek bir verimle gerçekleşmiştir (Bölüm 3.2.1.1). Bu pH değerlerinde adsorbanın yüzey fonksiyonel grupları hafifçe protonlanmış olmasına rağmen, proton ile metal katyonlarının yer değiştirme ve adsorbanın seçimli olarak metal iyonlarını tercih etme olasılığı yüksek olmaktadır.

İSATAÇ üzerinde bir organik adsorbat olan MM adsorpsiyonuna bakıldığında, hemen hemen her pH değerinde yüksek adsorpsiyon yüzdesi elde edildiğinden pH_{pzc} değerinin bilinmesinin çok önemli olmadığı ayrıca söylenebilir.

3.1.3. Boehm Titrasyonu

Yüzey asidik fonksiyonel grupların belirlenmesi için uygulanan Boehm titrasyonu neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.2’de verilmektedir. Tabloda İSATAÇ üzerinde mevcut asidik gruplar olan karboksilik, fenolik ve laktonik grupların mmol cinsinden nicel değerleri mevcuttur. Tablo incelendiğinde adsorban yüzeyinde asidik gruplar içerisinde karboksilik grupların daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 3.2. İSATAÇ’ın Boehm titrasyonu ile belirlenen yüzey asidik grupların nicel miktarları

Asidik gruplar ($mmol g^{-1}$)			
Toplam asidik gruplar	Karboksilik gruplar	Fenolik gruplar	Laktonik gruplar
2,09	1,93	0,11	0,05

3.1.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları

Adsorbanların yüzey alanları adsorpsiyon yeteneği açısından son derece önem arz etmektedir. İSATAÇ’ın BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı (S_{BET}), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yüzey alanı (S_{BJH}), DH (Dollimore-Heal) yüzey alanı (S_{DH}), DR (Dubinin Radushkevich) mikro gözenek alanı (S_{mikro}), mezo gözenek alanı (S_{mezo}), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}), BJH ve DH metotlarına göre de toplam gözenek hacimleri ($V_{toplam-BJH}$ ve $V_{toplam-DH}$); BJH, DH, DA (Dubinin Astakhov) ve HK (Horvarth-Kawazoe) metoduna göre belirlenmiş ortalama gözenek çapı (D_{p-BJH} , D_{p-DH} , D_{p-DA} ve D_{p-HK}) sonuçları Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.3. İSATAÇ'ın yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları

Fiziksel özellik	Değer
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	15,53
S_{BJH} ($m^2 g^{-1}$)	22,51
S_{DH} ($m^2 g^{-1}$)	23,08
S_{mikro} ($m^2 g^{-1}$)	16,15
S_{mezo} ($m^2 g^{-1}$)	6,93
$V_{toplam-BJH}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,041
$V_{toplam-DH}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,040
V_{mikro} ($cm^3 g^{-1}$)	0,006
V_{mezo} ($cm^3 g^{-1}$)	0,035
D_{p-BJH} (nm)	2,80
D_{p-DH} (nm)	2,80
D_{p-HK} (nm)	3,62

Tablo 3.4. Bazı adsorbanların BET yüzey alanları (S_{BET})

Adsorban	Yüzey alanı (S_{BET}) ($m^2 g^{-1}$)
Kaolinit kili (Jiang vd., 2009)	3,7
Kestane kabuğu (Özçimen vd., 2009)	7,01
Modife edilmiş kaolinit kili (Jiang vd., 2009)	10,2
Üzüm çekirdeği (Özçimen vd., 2009)	10,59
İSATAÇ* (Öztürk vd., 2014)	15,53
Oksijen fırını çamuru (Naiya vd., 2009)	78,5
Alum (su arıtmımdan elde edilen) (Zhou ve Haynes, 2011)	97,3
Aktif Alumina(Naiya vd., 2009)	126
Ticari aktif karbon (Srivastava vd., 2008)	171,05
Talaş tozu aktif karbonu (Ayyappan vd., 2005)	226,5
Küspe aktif karbonu (Ayyappan vd., 2005)	312
Kayısı çekirdeği aktif karbonu (Demirbaş vd., 2008)	560
Üzüm çekirdeği aktif karbonu (Özçimen vd., 2009)	916
Palmiye kabuğu aktif karbonu (Issabayeva vd., 2006)	957
Aktifleştirilmiş fabrika çay atığı aktif karbonu (Gündoğdu, 2010)	1141
Hurma çekirdeği aktif karbonu (Abdulkarim ve Al-Rub, 2004)	1322

*Bu tez çalışması kapsamında adsorban olarak kullanılmıştır

Tablo 3.4'ten de görüldüğü üzere farklı adsorbanların BET yüzey alanları (S_{BET}) ile İSATAÇ'ın BET yüzey alanı karşılaştırıldığında İSATAÇ'ın BET yüzey alanının aktif karbonlara göre düşük, kil ve bazı biyosorbentlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Aktif karbonlar kadar gözenekli bir yapıya sahip olmayan İSATAÇ'ın aktif karbonlara göre düşük yüzey alanına sahip olması beklenen bir sonuçtur. SEM görüntüleri (Şekil 3.4) de İSATAÇ'ın aktif karbonlar kadar gözenekli bir yapıya sahip olmadığını destekler niteliktedir. Ancak, bir adsorbanın adsorpsiyon özelliklerini sadece yüzey alanı ve gözenekliliği belirlemez. Bilindiği üzere İSATAÇ gibi inorganik oksit içerikli (Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi) adsorbanlar sulu çözülden oldukça yüksek adsorpsiyon yeteneği sergilerler (Jiang vd., 2009; Naiya vd., 2009; Zhou ve Haynes, 2011).

Diğer taraftan adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde toplam spesifik yüzey alanı da önemli bir parametredir. Bunun yanında gözenek yapısı ve gözenek yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığı da dikkate alınmalıdır. Adsorban yüzeyinin gözenek büyüklüğü, kimyasal yapısı (adsorplanması istenen polar ve polar olmayan molekül ile onun etkileşimini etkiler), aktif konumlar (diğer moleküller ile kimyasal reaksiyonun tipini belirler) ve yüzey gruplarının elektriksel yükü, adsorban yüzeyinde adsorplanması istenen hedef moleküllerin adsorpsiyonuna engel olabilir veya artırabilir. Eğer adsorplanması istenen molekül, adsorban yüzeyi ile aynı yüke sahipse, moleküller arası itme meydana gelerek adsorpsiyon prosesi engellenir. Bununla birlikte, eğer adsorplanması istenen molekül ile adsorban yüzeyi zıt yükler taşıyorsa bu moleküllerin adsorpsiyonu artacaktır. Bu yüzden, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi sadece yüzey alanı temelinde açıklanamaz. Aynı yüzey alanına sahip fakat farklı yöntemlerle veya farklı aktivasyon işlemleri ile hazırlanmış adsorbanlar çoğu kez belirgin şekilde farklı adsorpsiyon özelliği gösterirler. Etkin bir adsorban, giderilmesi istenen hedef molekülü tutacak uygun gözenek büyüklüğüne sahip büyük spesifik yüzey alanlı ve giderilmesi istenen molekül ile zıt yüzey yüküne sahip olmalıdır (Genç, 2005; Gürten, 2008).

Bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıdadırlar. Katılar içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Gözenekler, gerçekte ideal bir geometrik yapıya sahip değildirler. Silindir, şişe, koni ya da "V" şeklinde gözeneklerin olabileceği ileri sürülmektedir (Gregg ve Sing, 1982).

Gözenekler, Dubinin vd. (1979) tarafından belirtildiği gibi ortalama genişliklerine göre sınıflandırılır. Gözeneklerin genişliklerine (açıklıklarına) göre sınıflandırılması Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından yapılmış ve bu sınıflandırma Tablo 3.5'te verilmiştir (Collins ve Jameson, 1972).

Tablo 3.5. Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması

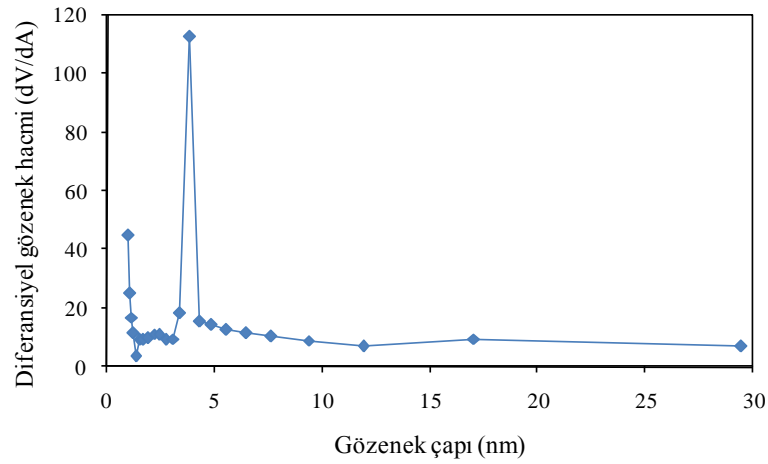
Gözenek Tipi	Genislik (Açıklık)
Mikrogözenek	< 2 nm
Mezogözenek	2–50 nm arasında
Makrogözenek	> 50 nm

Her gözenek boyut aralığı tipik adsorpsiyon etkilerine karşılık gelir ve bunlar elde edilen eşsıcaklık (izoterm) eğrilerinin tipinden anlaşılabilirler. Makrogözenekler, adsorpsiyon prosesinde çok önemli bir rol oynamamakla birlikte, mezo ve mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olmasını sağlarlar. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikro gözenekler etkinken, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler de etkili olmaktadır (Gürten, 2008).

Adsorbanların gözenek (özellikle mikro ve mezo gözenekler) boyut dağılımının belirlenmesi, adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliği açısından çok önemlidir. Gözenek boyut dağılımının belirlenmesiyle ilgili, varsayımları ve uygulamaları farklı bir çok yöntem bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, İSATAÇ'ın gözenek boyut dağılımları BJH yöntemi ile belirlenmiştir (Şekil 3.2).

Makro gözenekler, adsorpsiyon prosesinde çok az etkilidirler, ancak çok büyük molekülleri ayırmada önemli rol oynarlar. Bu yüzden, adsorpsiyon işleminde yüksek oranda mezo ve mikro gözenekler tercih edilir. Mezo gözenekler, organik bileşiklerin adsorpsiyonu için çok önemli gözenek gurubudur, oysa uçucu bileşiklerin giderimi, mikro gözenekler ile sağlanır (Gürten, 2008).

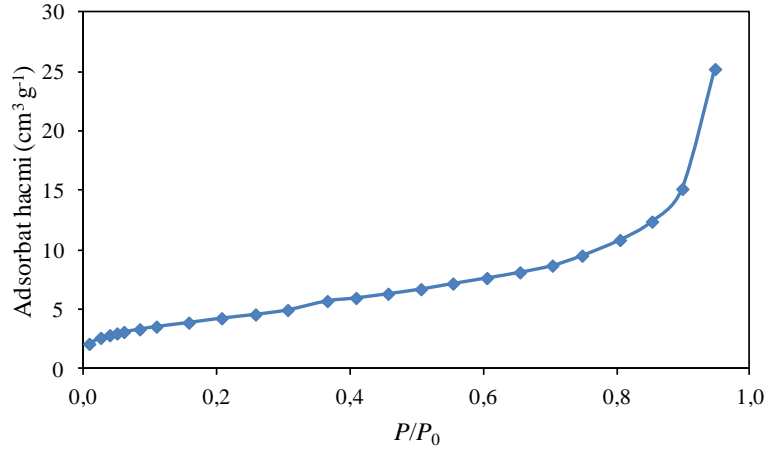
İSATAÇ'ın BJH yöntemine göre belirlenmiş gözenek boyut dağılımlarına bakıldığında (Şekil 3.2), adsorbanın mikro (< 2 nm) ve mezo (2–50 nm) gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Mezo gözenek çapları, ağırlıklı olarak 2–5 nm arasında değişmekte olup, yapı genel olarak küçük mezo gözeneklerden oluşmaktadır.



Şekil 3.2. İSATAÇ'ın BJH yöntemiyle belirlenen gözenek boyutu dağılımı

Bir adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmek için en yaygın kullanılan metot Gaz Adsorpsiyon Analizi Metodu'dur ve genellikle yüzey alanı, gözenek dağılımı ve gözenek hacmi fizisorpsiyon işlemi uygulanarak tayin edilmektedir. Genel olarak gaz adsorpsiyon analizi, 77 K'de azot adsorpsiyonu ile yapılmaktadır (77 K'de azot sıvı halde bulunur). Ancak N₂ dışında Ar (77 K), Kr (77 K), Xe (77 K), alkanlar (298 K), CO₂ (195 K) ve O₂ (90 K) gibi küçük moleküller de ayrıca kullanılabilir. Sabit sıcaklıkta bağıl basınca (P/P_0) karşı adsorplanan N₂ hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısı gibi genel karakteristik özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır. İzoterm tipi, adsorbanın başlıca gözenek yapısına bağlıdır (Gündoğdu, 2010).

Bölüm 1.11.4'te belirtildiği gibi temel olarak 6 izoterm tipi vardır. İSATAÇ için adsorpsiyon izotermi Şekil 3.3'te verilmektedir. Adsorban düşük yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olduğundan adsorpsiyon izotermi yorumlamak güçleşmektedir. Ancak 6 izoterm tipinden Tip III izotermine benzerlik göstermektedir. Zira Tip III izotermi hemen hemen hiç gözeneğe sahip olmayan ya da oldukça yüksek oranda mikrogözenekliliğe sahip olan adsorbanlarda gözlenmektedir.



Şekil 3.3. İSATAÇ'ın N₂ adsorpsiyon izotermi

3.1.5. İyot ve MM Sayısı Tayini

İyot ve MM sayısı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarının, dolayısıyla da gözenek yapılarının gelişimi hakkında bir ön fikir verir. İSATAÇ'ın MM ve iyot sayıları Tablo 3.6'da verilmiştir. İyot (I₂), 0,56 nm boyutunda küçük bir moleküldür. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılan İSATAÇ, yüksek ortalama gözenek çapına (2,80 nm) sahiptir. Dolayısıyla kapasitesi oranında iyot molekülünü adsorplayabilir.

Normal olarak iyot sayısı bir adsorbanın mikro gözenek miktarı, MM sayısı da mezo gözenek miktarı hakkında bir fikir verir. Yüzey alanı ve aktif grupların artması iyot ve MM adsorpsiyonunu artırıcı bir unsurdur. Fakat aralarında her zaman doğrusal bir ilişki olmayabilir. Örneğin bir adsorban düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen yüksek iyot ve MM sayısına sahip olabilir (Tablo 3.6). Bu durum adsorbanın homojen veya yüksek mikrogözenekliliğe sahip olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca yüzey fonksiyonel gruplarının zenginliği ile de ilişkilidir.

Tablo 3.6. Bazı adsorbanların S_{BET} yüzey alanları, İyot ve MM sayıları

Adsorban	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	İyot sayısı ($mg g^{-1}$)	MM sayısı ($mg g^{-1}$)
Karayosunu (İpek, 2014)	<5	266,0	-
İSATAÇ	15,53	235,8	256,9
Fabrika çay atığı (Gündoğdu, 2010)	35,20	253,0	153,0
Fabrika çay atığı aktif karbon- Sülfürik asit(Gündoğdu, 2010)	45,50	167,9	39,1
Fabrika çay atığı karbonu (Gündoğdu, 2010)	118,10	119,2	27,8

3.1.6. Elementel Analiz

Elementel analizden elde edilen sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde görülen düşük C içeriği İSATAÇ’ın inorganik yapıda olduğunu kanıtlamıştır.

Tablo 3.7. İSATAÇ’ın elementel analiz sonuçları

Numune	Element içerikleri (%)			
	C	H	N	S
İSATAÇ	2,37	0,91	0,60	0,25

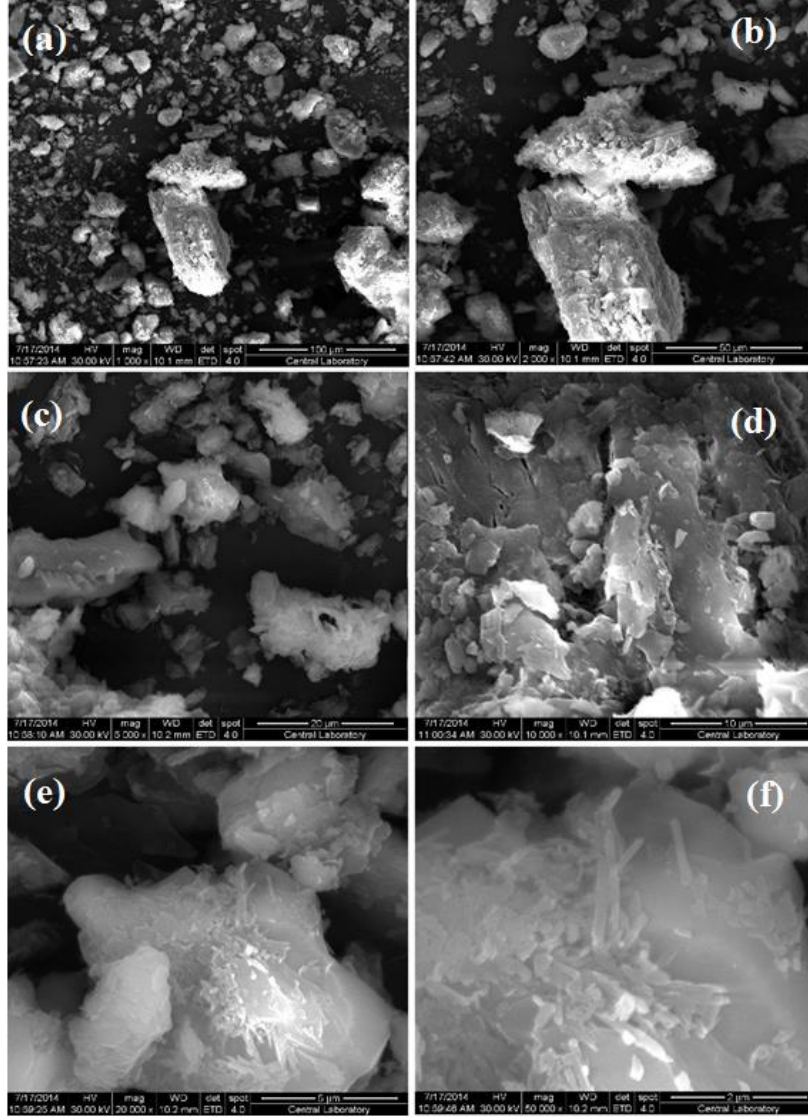
3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işınları (EDS) Analizi

İSATAÇ’ın yüzey şekillerinin görüntülenebilmesi için adsorpsiyondan önce ve sonra, SEM ile çekilen fotoğraflar Şekil 3.4-3.10 arasında gösterilmektedir. SEM ile yalnızca yüzeydeki boşluklar, yarıklar ya da kanallar görülebilir. Ancak gözenek yapısı hakkında oldukça yararlı bilgiler de elde edilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Şekil 3.4’te adsorbanın adsorpsiyondan önce belli oranlarda büyütülerek çekilmiş SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflarla adsorbanın mikroyapı incelemesi yapılmış ve adsorbanın değişen büyüklüklerde topaklanmış, köşeli ve yapraksı tanecikler içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında materyalin yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti

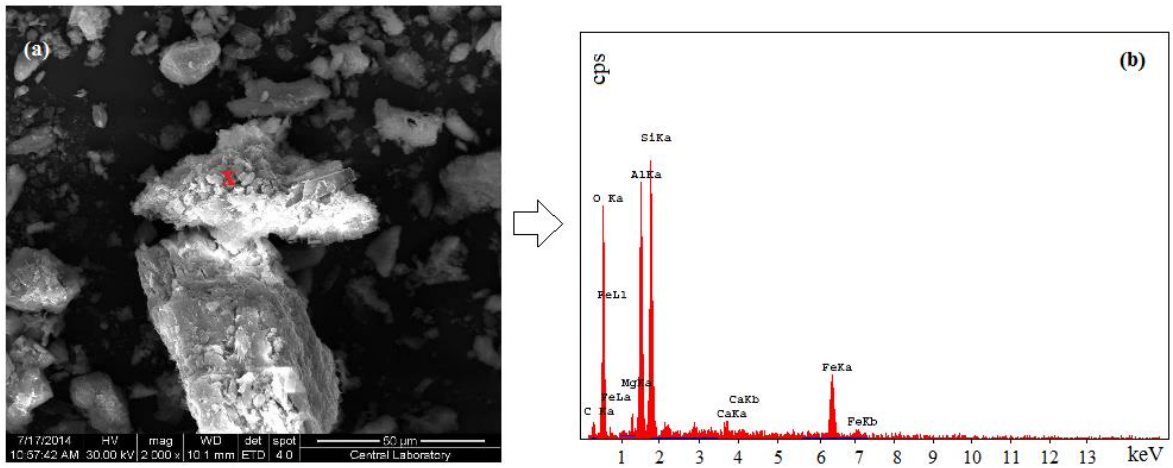
çıkıntılara sahip olduğu, yüzeyde gözenek yapılarının ve kanalların fazla olmadığı görülmektedir.

Adsorpsiyondan sonra çekilen SEM fotoğraflarına (Şekil 3.6.a-3.10.a) bakıldığında adsorbanın yüzey şekillerinde gözle görülür bir değişim gözlenmemektedir. Adsorbanın bazı kirletici türleri (Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II)) adsorplayıp adsorplamadığını kanıtlamak amacıyla SEM analizi ardı sıra EDS analizi yapılmıştır. Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)'yi adsorpladığı düşünülen İSATAÇ'ın EDS analiz sonuçları Şekil 3.7.b-Şekil 3.10.b arasında verilmiştir. Bu metalleri adsorpladığı düşünülen İSATAÇ'ın EDS analizleri (Şekil 3.6.b-Şekil 3.10.b), İSATAÇ'ın adsorpsiyondan önceki (metal adsorplamamış) EDS analizi (Şekil 3.5.b) ile karşılaştırılarak incelenmiş ve şekillerde metallere ait belirgin pikler görülmüştür.

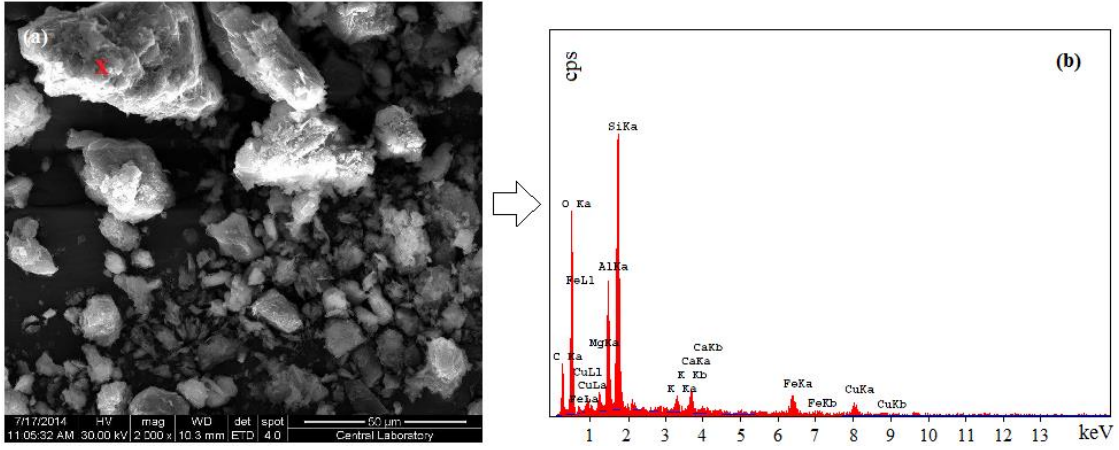
Elementel analiz sonuçlarından adsorbanın % 2,37 oranında karbon içerdiği bilinmektedir. İSATAÇ üzerinde metilen mavisinin adsorplandığını kanıtlamak için EDS analizi uygulanamamıştır. Metilen mavisi (MM) C içerikli organik bir moleküldür. Dolayısıyla MM adsorpsiyonundan sonra İSATAÇ'ın karbon yüzdesi artacaktır. Ancak EDS sadece kalitatif sonuçlar verdiği için başlangıçtaki C yüzdesinin arttığı hakkında bir sonuç vermeyecektir.



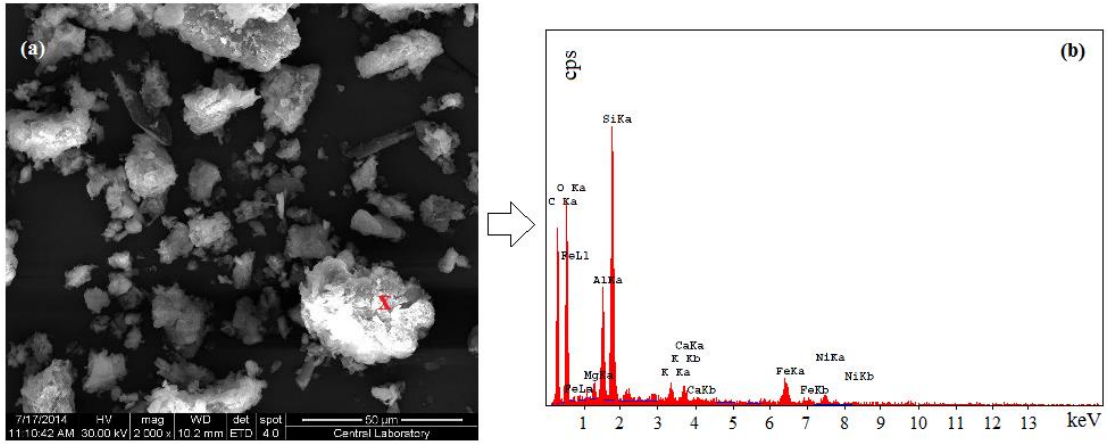
Şekil 3.4. İSATAÇ'ın (a) 1000 kat (b) 2000 kat (c) 5000 kat (d) 10000 kat (e) 20000 kat (f) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



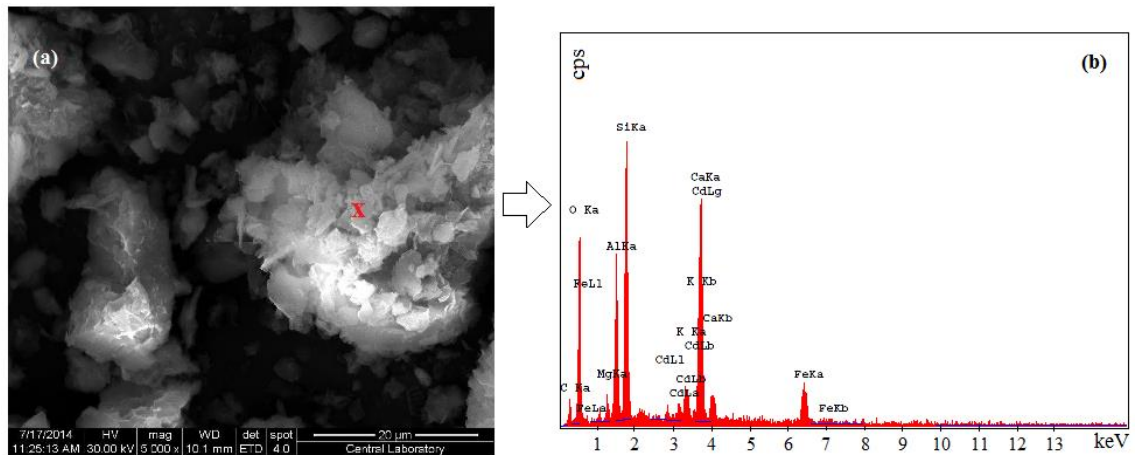
Şekil 3.5. İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu



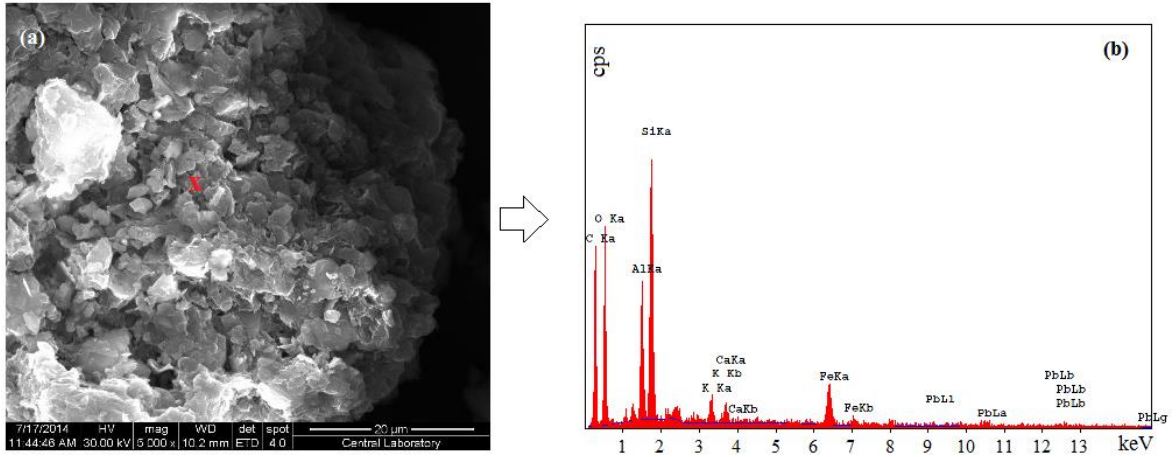
Şekil 3.6. Cu(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu



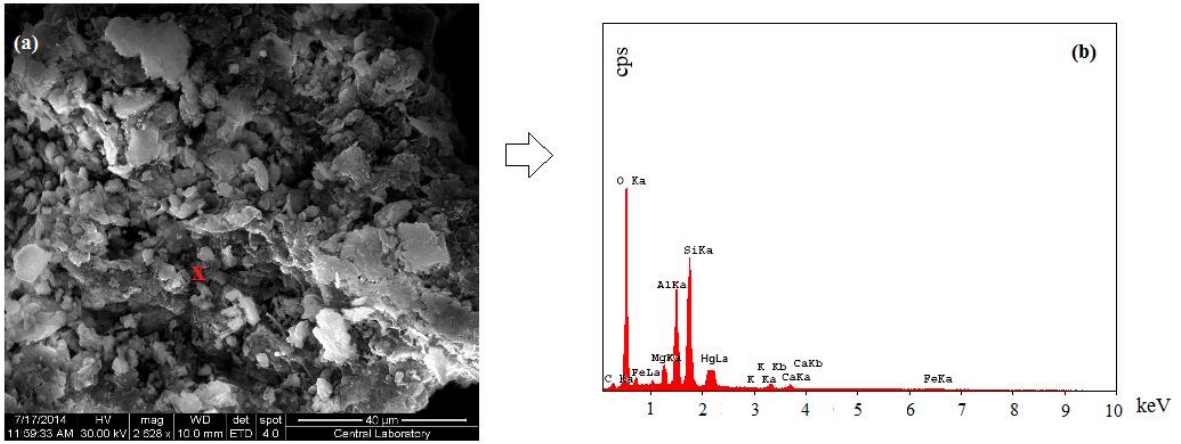
Şekil 3.7. Ni(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu



Şekil 3.8. Cd(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu



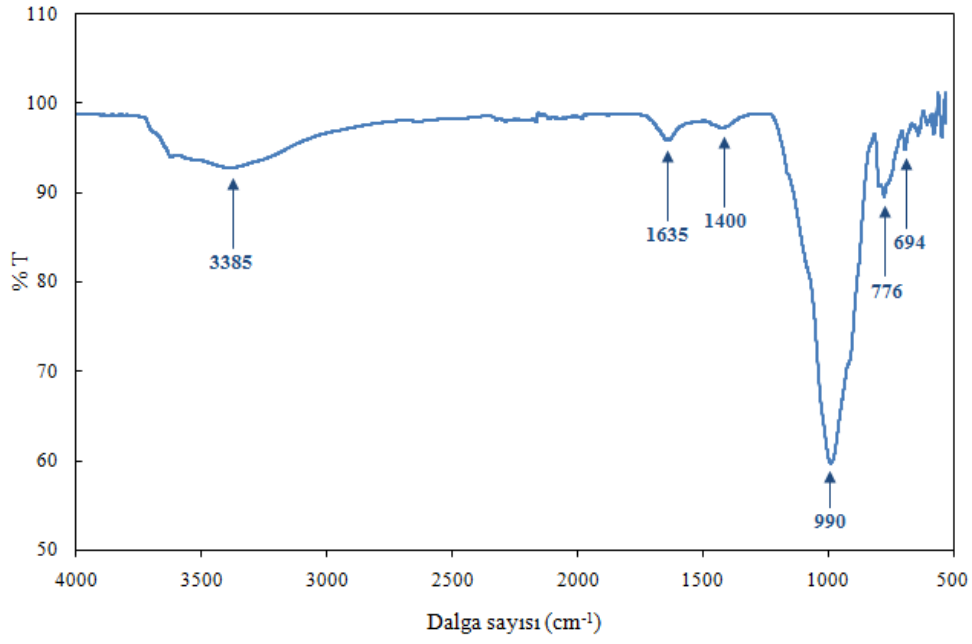
Şekil 3.9. Pb(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu



Şekil 3.10. Hg(II) yüklü İSATAÇ'ın (a) 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü ve (b) EDS analiz sonucu

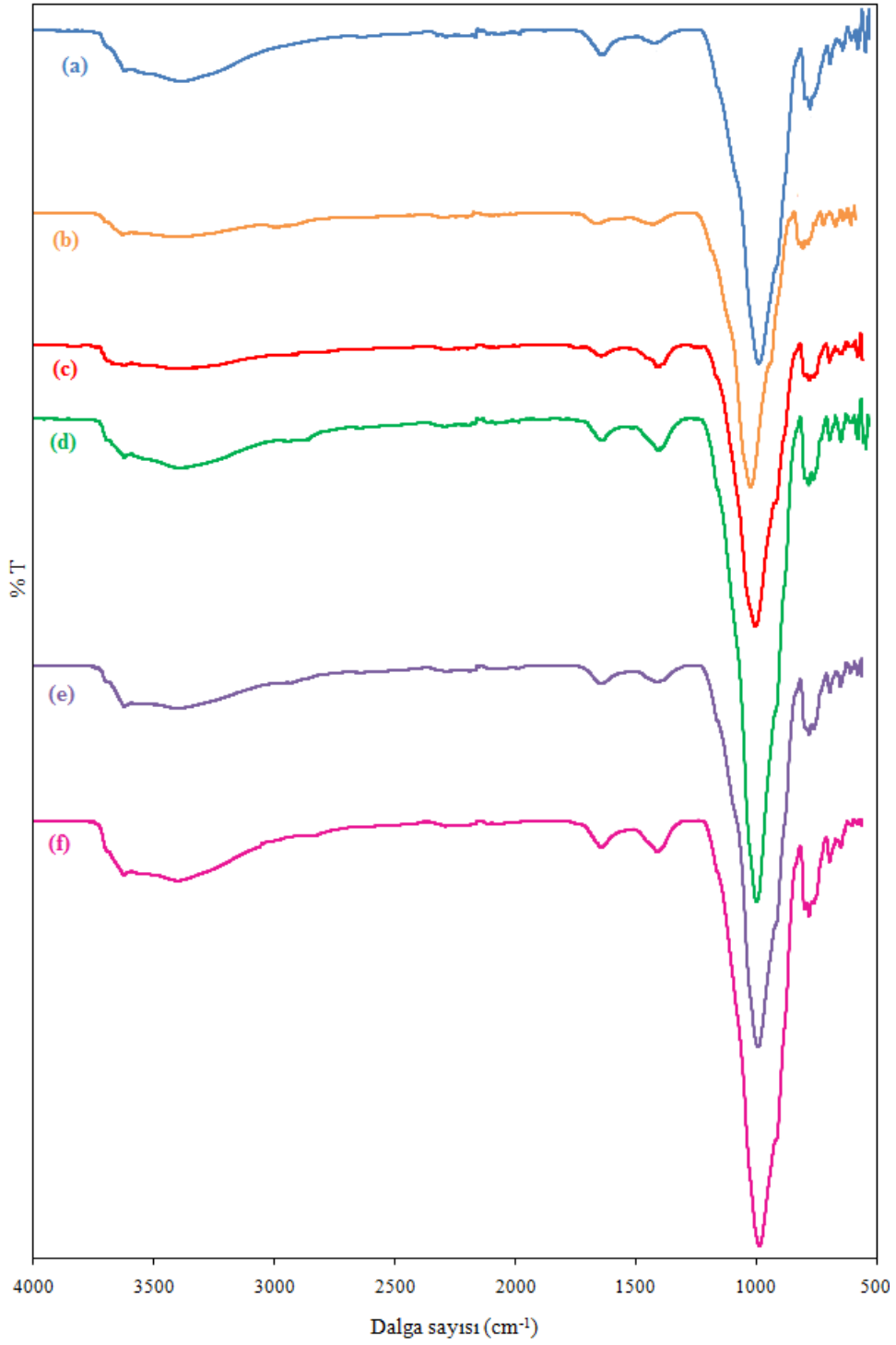
3.1.8. FT-IR Analizleri

Adsorbanların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan yöntemlerden biri de infrared spektroskopisidir. Asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle bu yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir. Adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve ayrıca sulu çözeltilerden adsorpsiyondan sonra yapı üzerindeki değişikliklerin gözlenmesi amacı ile alınan adsorbanların FT-IR spektrumları Şekil 3.11-3.13 aralığında gösterilmektedir.



Şekil 3.11. İSATAÇ için FT-IR spektrumu

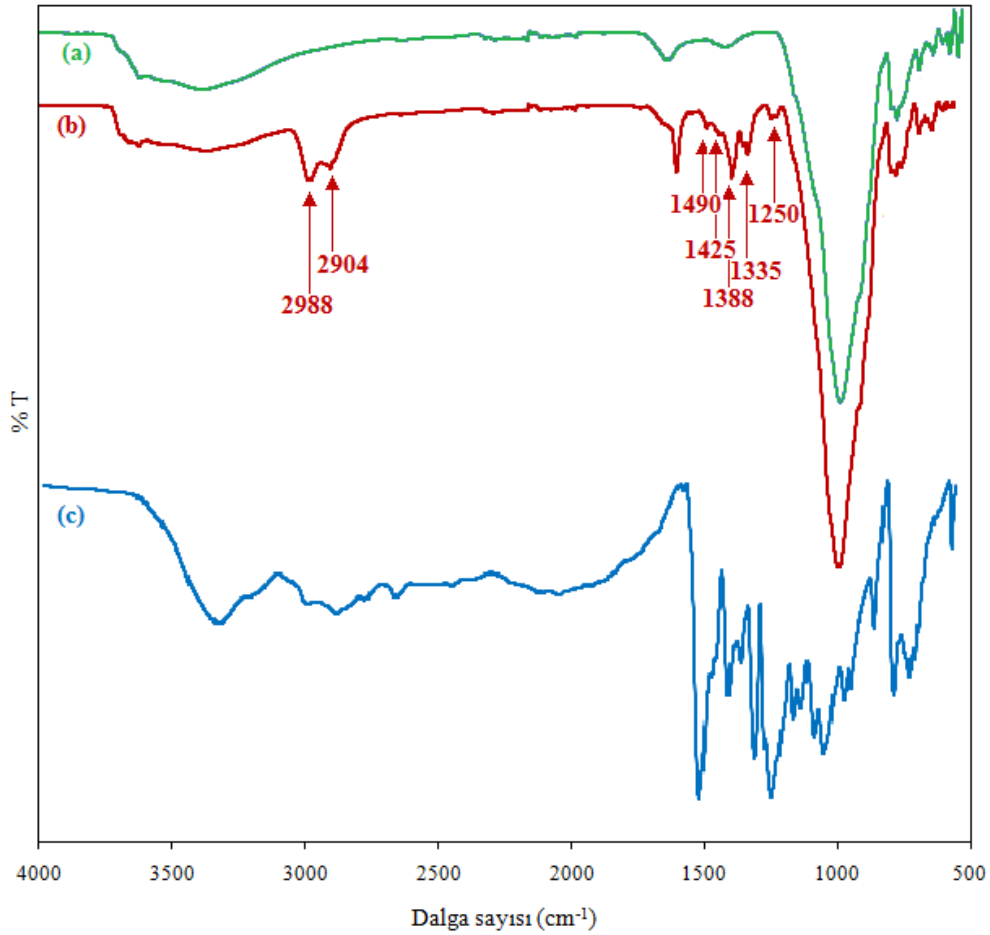
İSATAÇ için alınan IR spektrumundaki (Şekil 3.11) 990 ve 694 cm^{-1} 'deki pikler Si–O piklerini, 776 cm^{-1} 'deki pik Al–O–H pikini, 3385 cm^{-1} 'deki pik O–H ve 1635 cm^{-1} 'deki pik de C=C ve/veya suyun hidroksil deformasyonunu işaret edebilir. 1400 cm^{-1} 'deki pik ise C–H gerilme titreşim pikinden ileri gelebilir.



Şekil 3.12. (a) İSATAÇ, (b) Ni(II) adsorplamış İSATAÇ, (c) Cd(II) adsorplamış İSATAÇ, (d) Pb(II) adsorplamış İSATAÇ, (e) Cu(II) adsorplamış İSATAÇ, (f) Hg(II) adsorplamış İSATAÇ 'ın FT-IR spektrumu

Metallerin (Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)) adsorpsiyondan sonra alınan FT-IR spektrumlarına bakıldığında, fonksiyonel grupların frekanslarında ve sayısında bir

değişme gözlenmezken, geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 3.12). Adsorpsiyondan sonra fonksiyonel grupların bir kısmı adsorbat iyonları ile işgal edildiğinden geçirgenliğin azalması normal bir sonuçtur. Bu sonuca dayanarak sulu çözeltilerden söz konusu metallerin İSATAÇ üzerinde adsorplandığı anlaşılmaktadır.



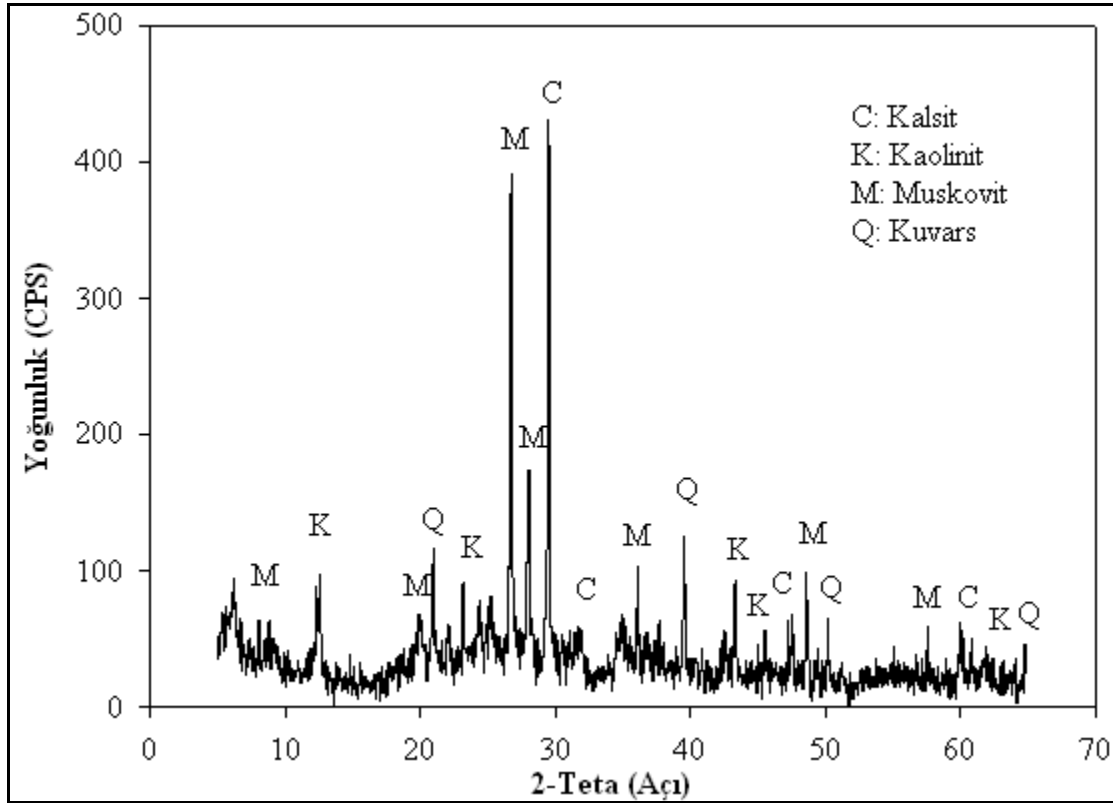
Şekil 3.13. (a) İSATAÇ, (b) Metilen mavisi adsorplamış İSATAÇ (c) Metilen mavisinin FT-IR spektrumu

İSATAÇ üzerinde organik bir molekül olan MM'nin adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumunda (Şekil 3.13(b)) piklerin adsorpsiyondan önceki IR spektrumundaki piklerle hemen hemen aynı bölgelerde çıktığı görülmektedir. Ancak bu piklere ilaveten 2988 cm^{-1} ve 2904 cm^{-1} 'de görülen yeni $-\text{C}-\text{H}$ gerilme, 1425 cm^{-1} ve 1388 cm^{-1} 'de görülen $-\text{C}-\text{H}$ bükülme pikleri (Zong vd., 2011) İSATAÇ'ın yüzeyindeki organik grupların varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, 1490 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$, 1335 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{N}$ ve 1250 cm^{-1} 'de $\text{C}-\text{O}$ gerilme pikleri görülmektedir. MM organik bir molekül olduğundan ve IR spektrumunda organik moleküllere ait fonksiyonel gruplar teşhis

edildiğinden spektrumda MM'ye ait fazlardan pikler görülebilir. Aynı zamanda hem bu fazla piklerin varlığı, hem de geçirgenliğin düşmesi MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır.

3.1.9. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

XRD metodu ile İSATAÇ'ın mineralojik yapısı kalitatif olarak belirlenmiş, elde edilen veriler Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Bu verilere göre numune tipik kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerine ait pikler verdiği için İSATAÇ'ın kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerini yoğun olarak içerdiği kabul edilmiştir.



Şekil 3.14. İSATAÇ'ın X-Ray difraktogramı

Dört önemli kil mineral grubundan biri olan kaolinit $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8]$ kil mineralleri içerisinde en yaygın ve önemli olanlarından biridir. Kimyasal bileşimi ortalama olarak, %41,2 Al_2O_3 , %48 SiO_2 ve %10,8 H_2O 'dur. Kaolinit, saf halde beyaz, kirli sarı renkli, plastik özellikte, toprağımsı kitleler halinde bir görünüme sahiptir ve asitlerle

çözünmeyen bir mineraldir. Küçük pulcuklar halinde bulunur. Sertliği 2, yoğunluğu 2,6-2,7 g cm⁻³'tür. 390-450 °C'de suyunu kaybeder. 800 °C'de sertleşir, 1850 °C sıcaklıkta erir.

Kuvars (SiO₂) mineralinin kimyasal bileşimi ise; % 46,75 Si, % 53, 25 O'dir. Sertliği 7, yoğunluğu 2,5-2,8 g cm⁻³'tür. Mor ötesi ışınları geçirir. Rengi çoğunlukla beyazdır. Mekanik etkenler altında elektriklenme gösterir. Eriyiğinin 715 °C'de soğutulmasıyla kuvars camı oluşur.

Kimyasal bileşimi % 56 CaO ve % 44 CO₂ olan kalsit (CaCO₃), renksiz, beyaz veya renkli olabilir. Sertliği 3, yoğunluğu 2,6-2,8 g cm⁻³'tür. 900 °C'de kirece dönüşür. Cam parlaklığı gösterip saydam ve mattır. Kalsit çok kolaylıkla tanınabilir. Soğuk HCl ile köpürmesi tanınması için önemli bir kriterdir.

Muskovit [KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂] mineralinin kimyasal bileşimi; % 11,8 K₂O, % 38,5 Al₂O₃, % 45,2 SiO₂, % 4,5 H₂O'dur. Az miktarda Fe(II), Fe(III), Mg, Ca, Na, Li, F, Ti içerebilir. Genellikle renksiz olup, sarı, yeşil ve kırmızı olabilir. Sertliği 2,5-3, yoğunluğu 2,76-2,88 g cm⁻³'tür. Muskovit asitlerden etkilenmeyen ve yaygın bir kayaç yapıcı mineraldir (Kurt ve Arık, 2003).

3.1.10. X-Işını Floresans (XRF) Analizi

X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik X-ışınları analiz edilerek İSATAÇ'ın kimyasal analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. İSATAÇ'ın XRF analizi sonuçları

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO
Değer (%)	52,50	17,70	7,30	4,60	2,70	1,90	1,80	0,6	0,25	0,2

Bileşen	P ₂ O ₅	BaO	SrO	V ₂ O ₅	ZnO	ZrO ₂	CuO	Kızdırma Kaybı	Toplam
Değer (%)	0,2	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	9,70	99,6

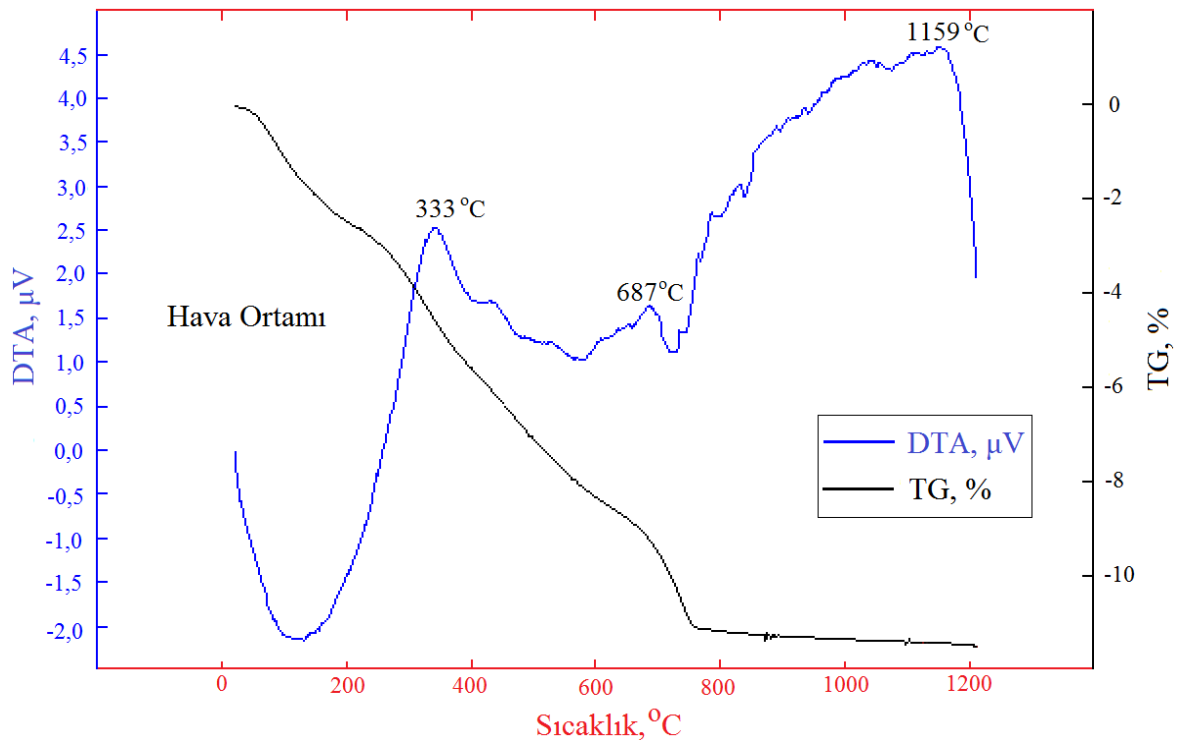
İSATAÇ'ın XRF analiz sonucu (Tablo 3.8) incelendiğinde ana bileşenlerin %52,50 oranında SiO₂, % 17,70 oranında Al₂O₃, % 7,30 oranında Fe₂O₃ olduğu görülmektedir.

SiO₂ kaynağının arıtma tesisinde içme suyu arıtımı sırasında filtrasyon ünitesinde farklı dane çaplarında kullanılan silisli kumdan kaynaklandığı, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ kaynağının ise tesiste arıtım esnasında koloidal maddelerle askıdaki çok küçük taneciklerin çökmesini kolaylaştırmak için suya ilave edilen koagülant (pıhtılaştırıcı) maddelerden kaynaklandığı, diğer bileşenlerin ise içme suyu kaynağından geldiği düşünülmektedir.

3.1.11. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

DTA-TGA teknikleri ile İSATAÇ'ın termal davranışı izlenmiştir. İSATAÇ'a hava ve N₂ ortamında ısıl işlem uygulanarak yapılarında meydana gelen değişimler, sıcaklığa karşı DTA ve TG grafikleri çizilerek incelenmiştir (Şekil 3.15-3.16).

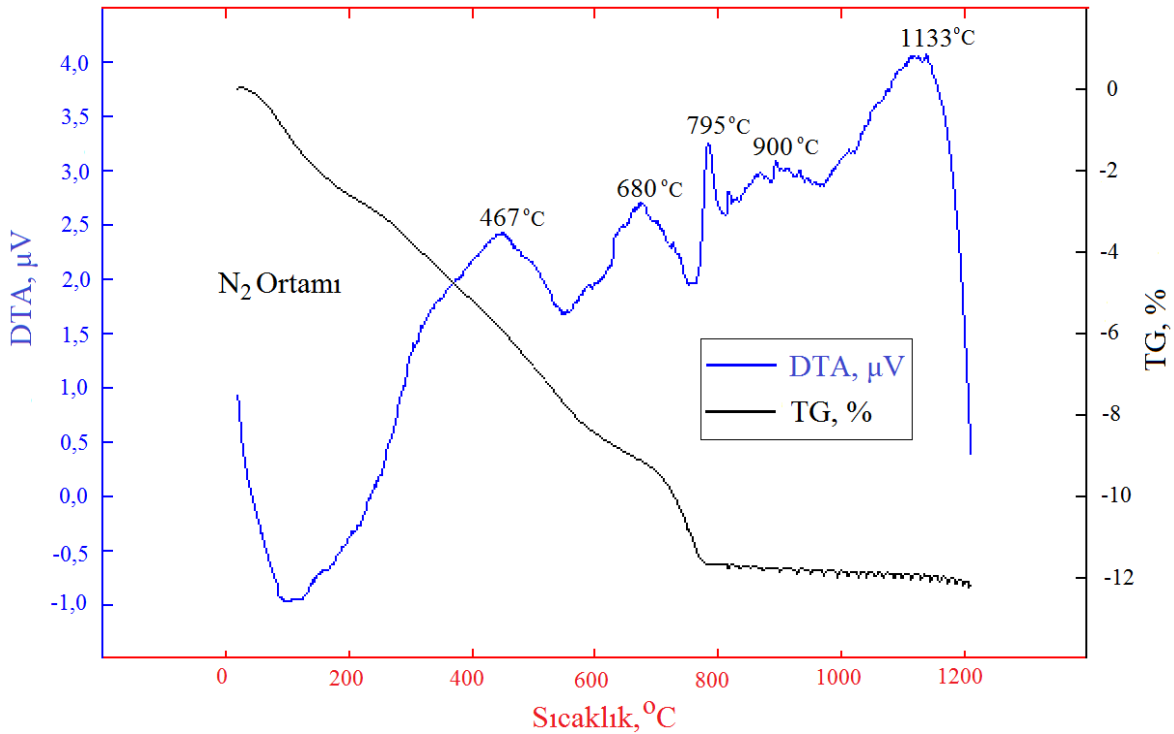
DTA ve TGA eğrilerinde görülen, literatürdekilere benzer endotermik veya ekzotermik pikler, kütle değişimleri hangi reaksiyonların hangi sıcaklık aralığında meydana geldiğini ifade edebilmektedir (Sargsyan ve Hovhannian, 2010).



Şekil 3.15. İSATAÇ'ın hava ortamında DTA/TGA grafiği

Sıcaklığın yükselmesi ile DTA/TGA eğrilerinden (Şekil 3.15-3.16) de görüldüğü üzere, kütle değişim hızı düşüş eğilimine geçmektedir. Bu düşüş TGA eğrilerinde 0-750°C aralığında görülmekte olup hava atmosferinde %11, N₂ atmosferinde ise %12 civarında kütle kaybı meydana gelmektedir. 750-1200°C aralığında ise kütle kaybının yok denecek kadar az olduğu görülmektedir.

Hava ortamındaki DTA eğrisinde (Şekil 3.15) düşük sıcaklık aralığında (0-200°C) görülen endotermik pik ($T_1=100^\circ\text{C}$) fiziksel su kaybına yani numunedeki nemin uzaklaşmasına işaret etmektedir. TGA eğrisinde bu sıcaklık aralığında %2 civarında bir kütle değişimi gözlenmektedir. Aynı atmosferde 200-470°C aralığındaki belirgin ekzotermik pik ($T_2=333^\circ\text{C}$) uçucu bileşenlerin CO₂ ve H₂O'ya parçalandığını, 650-700°C aralığındaki ekzotermik pik ($T_3=687^\circ\text{C}$) alfa beta kuvars (SiO₂) dönüşümüne (mullite), 750-1180°C aralığındaki ekzotermik pik ($T_4=1159^\circ\text{C}$) ise numunenin yeniden kristallendiğine işaret etmektedir.



Şekil 3.16. İSATAÇ'ın N₂ ortamında DTA/TGA grafiği

İnert N₂ atmosferindeki DTA/TGA eğrileri (Şekil 3.16) incelendiğinde ekzotermik piklerin daha yaygın ve belirgin hale geldiği görülmektedir. DTA eğrisinde düşük sıcaklık aralığında (0-200°C) görülen endotermik pik ($T_1=100^\circ\text{C}$) hava ortamında görülen pik gibi

suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve TGA eğrisinde bu sıcaklık aralığında %2 civarında bir kütle değişimi gözlenmektedir. 367-533°C aralığındaki belirgin ekzotermik pik ($T_2=467^\circ\text{C}$) ortamda kalan uçucu bileşenlerin ayrıldığına, 634-767°C aralığındaki ekzotermik pik ($T_3=680^\circ\text{C}$) alfa beta kuvars (SiO_2) dönüşümünü (mullite), işaret etmektedir. Hava ortamında görülemeyen 770-800°C ($T_4=795^\circ\text{C}$) , 867-967°C ($T_5=900^\circ\text{C}$) aralığındaki ekzotermik pikler ve 1033-1200°C ($T_6=1133^\circ\text{C}$) aralığındaki ekzotermik pik sıcaklık artışıyla numunenin yeniden kristallendiğini göstermektedir.

3.2. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

İSATAÇ'nun sulu çözeltiden çeşitli kirletici türleri (adsorbat molekülleri ya da iyonları) adsorplama ya da uzaklaştırma yetenekleri çeşitli parametreler açısından incelenmiştir. Bu amaçla sırasıyla başlangıç pH'sı, çalkalama süresi, denge, kinetik, adsorban miktarı, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyona etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir.

3.2.1. Sulu Çözeltiden İSATAÇ Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

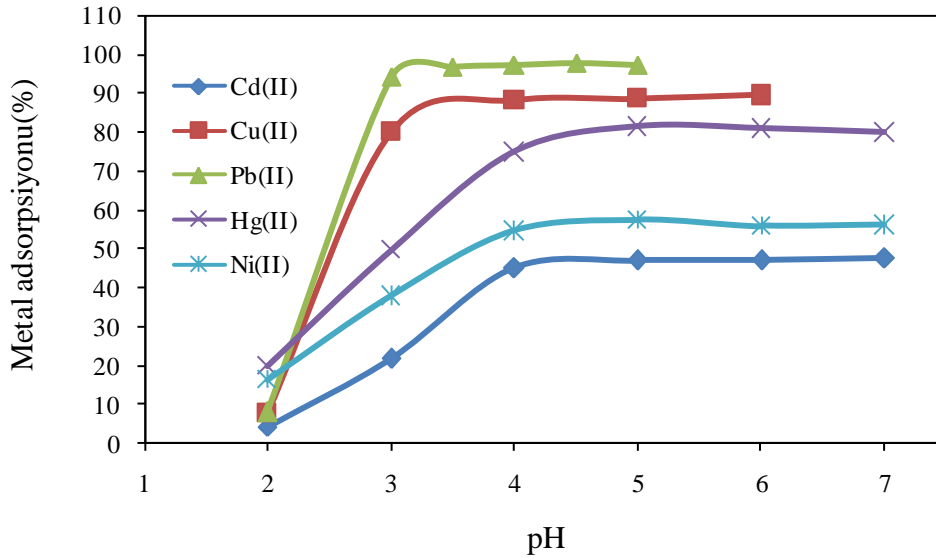
İSATAÇ'ın sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)'yi adsorpsiyonla uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir. Bunun için adsorpsiyon verimine başlangıç pH'sının, çalkalama süresinin, başlangıç metal ve adsorban konsantrasyonlarının, ortamdaki çeşitli tuzların ve çözelti sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Ayrıca İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal iyonlarının uygun sıyırma çözeltileri ile desorpsiyonu için de denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. İSATAÇ Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelenmiş, bu amaçla başlangıç metal konsantrasyonları Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) için 100 mg L^{-1} , Hg(II) için 50 mg L^{-1} ve pH'ları 2-7 arasında ayarlanan bir seri metal çözeltileri hazırlanmıştır. İSATAÇ miktarları da (birim hacim metal çözeltisi (mL) içerisine ilave edilen adsorban miktarı (g)) tüm

metaller için 5.0 g L^{-1} olarak seçilmiştir. pH'ları ayarlanmış çözeltilerin 10'ar mL'si 15 mL hacimli kapaklı polipropilen tüplere ilave edilmiş ve tüp içerikleri doğrusal olarak çalışan bir mekanik çalkalayıcı üzerinde 8 saat çalkalanmış, çalkalamadan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Pb(II) konsantrasyonları (C_e) FAAS ile Hg(II) konsantrasyonları (C_e) ise MP-AES ile belirlenmiştir. Daha sonra Bölüm 2.1.5'te verilen 2.11, 2.12 ve 2.13 numaralı formüller yardımıyla 1 g İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarı (mg g^{-1} ve mmol g^{-1}) ile % uzaklaştırma miktarları hesaplanmıştır.

Elde edilen verilerden pH'ya karşı % metal adsorpsiyonu grafikleri Şekil 3.17'de görülmektedir. Metal iyonları içeren sulu çözeltinin pH'sı, adsorpsiyon işleminde en önemli kontrol parametrelerinden biridir. Çözeltide, adsorbat cinsine ve adsorbantın karakterine bağlı olarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri değişebilmektedir.



Şekil 3.17. Sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) için 100 mg L^{-1} , Hg(II) için 50 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $5,0 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \text{ }\mu\text{m}$, çalkalama süresi: 8,0 saat)

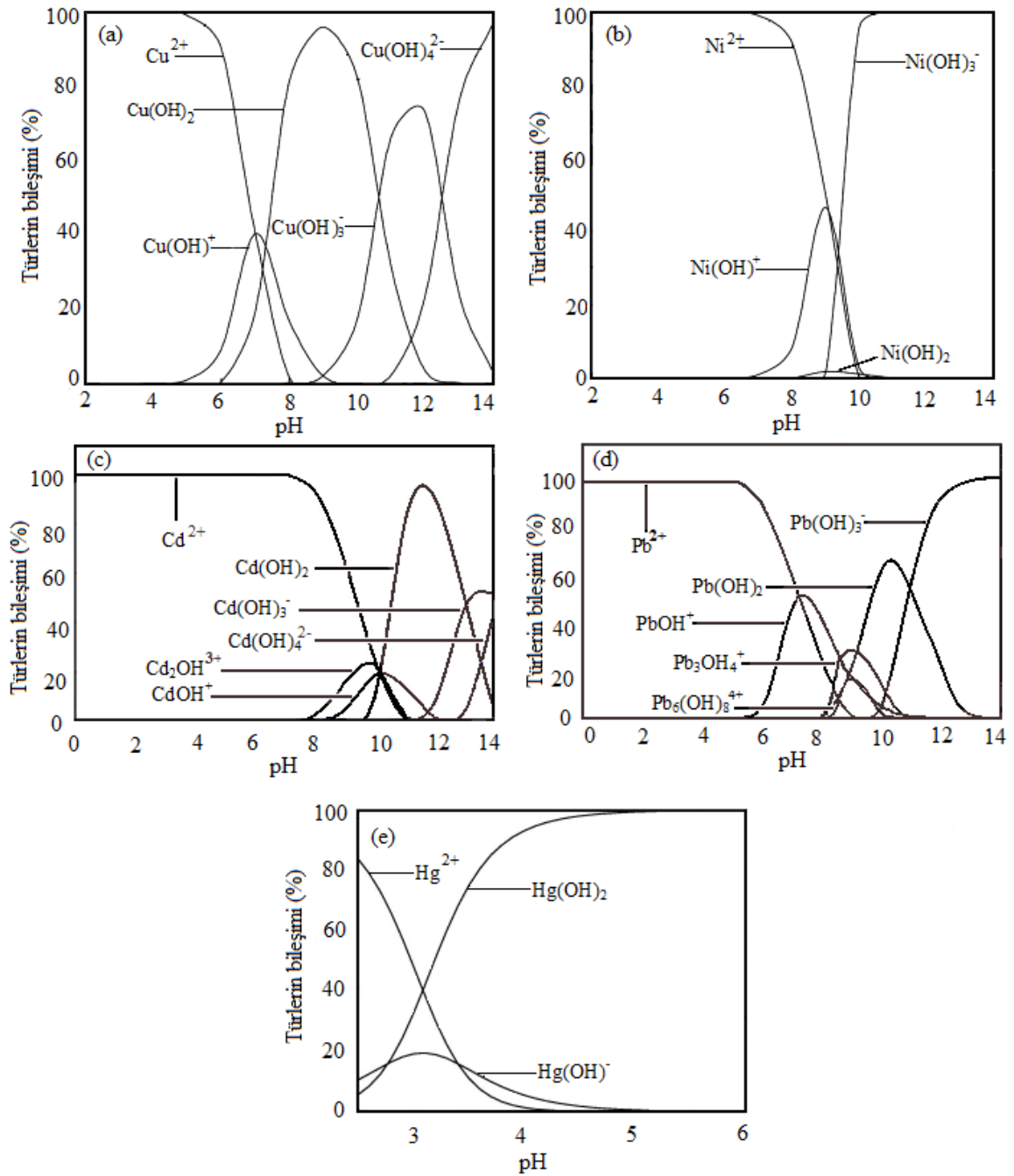
Çözeltide pozitif yüklü katyon halinde bulunan metal iyonları ile adsorpsiyon çalışmalarında genellikle hafif asidik ortamlar seçilmektedir. Artan pH ile çözeltide katyonik halde bulunan çoğu metal iyonu ya hidroksitleri halinde çökme eğiliminde ya da

anyonik hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimindedirler (Bae ve Mesmer, 1976; Burgess, 1978; Mohan vd., 2007). Bu nedenle metal iyonları ile çalışırken optimum bir pH değerinin belirlenmesi son derece önemlidir.

Düşük pH değerlerinde adsorbanın çevresi H_3O^+ iyonlarıyla çevrelenmiş durumdadır ve dolayısıyla adsorbanın fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür. Bu nedenle H_3O^+ iyonları, aynı yüklü Cu(II), Ni(II) Cd(II), Pb(II) ve Hg(II) kationlarının adsorban yüzeyine yanaşmasını engellemektedir. Dolayısıyla kationik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi Şekil 3.17’de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde çok azdır. pH’nın artmasıyla kationik formdaki metal iyonlarının İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon veriminin artması, H_3O^+ iyonları ile metal türlerinin adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine olan yarışmasının azalmasıyla ve aynı zamanda adsorban yüzeyindeki pozitif yükün azalması neticesinde yüzey ile metal türleri arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasıyla açıklanabilir (Bailey vd., 1999; Rao vd., 2008; Gündoğdu, 2010).

Aynı zamanda optimum pH’nın belirlenebilmesi için adsorbanın pH_{pzc} değerinin bilinmesi de önemlidir. Bölüm 3.1.2’de belirtildiği gibi İSATAÇ’nun pH_{pzc} değeri 6,95’tir. Bu değer altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Şekil 3.17’de görüleceği gibi Cu(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon verimi pH 3,0’e kadar, Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) için ise 4,0’e kadar artmış bu değerlerden sonra adsorpsiyon verimi biraz daha artmış ve sonra sabit kalmıştır. Bölüm 3.1.2’de de belirtildiği gibi metal kationları için optimum pH’nın aslında adsorbanın pH_{pzc} değerinin üzerinde bir değer seçilmesi, maksimum verim elde etme açısından daha uygundur. Ancak yüksek konsantrasyonlardaki Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) gibi kationların yüksek pH değerlerinde hidroksitleri halinde çökmeler meydana geldiğinden ve ayrıca negatif yüklü hidroliz ürünlerinin oluşma ihtimalinden dolayı pH’nın çalışılabilecek bir değere optimize edilmesi gerekmektedir (Şekil 3.18).

Bu nedenle optimum pH değerleri, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için ise 6,0 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm adsorpsiyon testleri için bu pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

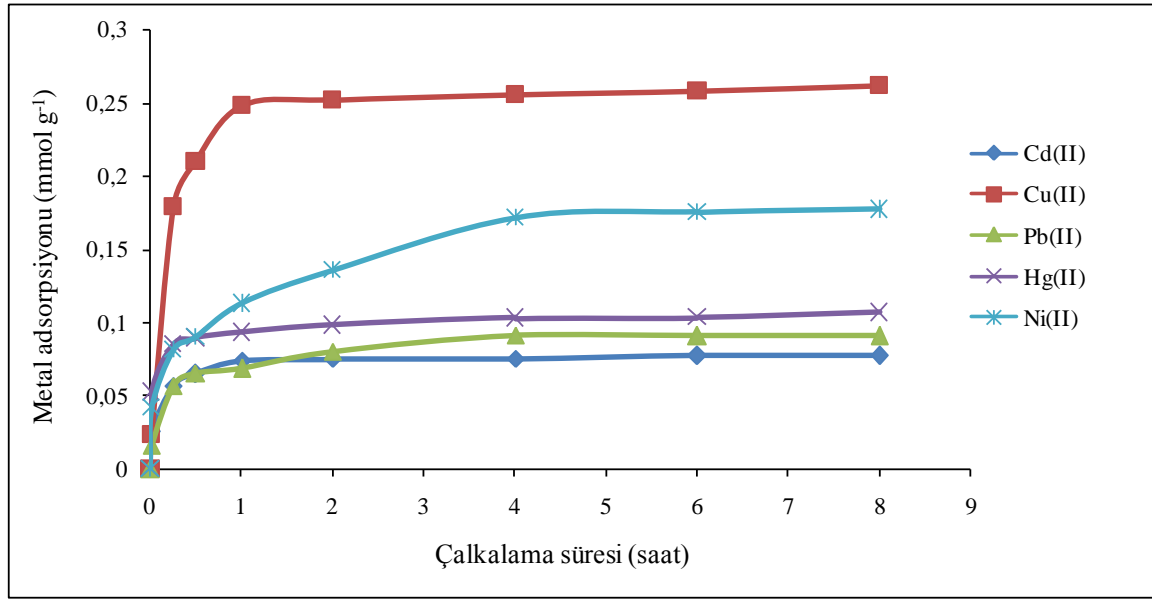


Şekil 3.18. Sulu çözeltilerde değişen pH'larda metal türlerinin dağılımı (Faur-Brasquet vd., 2002; Dolye ve Liu, 2003; Srivastava vd., 2009; Gupta vd., 2011; Cataldo vd., 2013)

3.2.1.2. İSATAÇ Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin adsorpsiyonuna dengeye ulaşma sürelerinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla PP santrifüj tüplerine İSATAÇ'ndan 50 mg tartım alınarak üzerlerine pH'ları optimum değerlere ayarlanmış 100

mg L⁻¹ Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Hg(II), 180 mg L⁻¹ Pb(II) çözeltilerinden ayrı ayrı 10'ar mL ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında (~25 °C) değişik sürelerde çalkalamalardan sonra çözelti ve adsorban birbirinden 3000 rpm'de santrifüjle ayrıldıktan sonra çözeltide kalan Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile Hg(II) konsantrasyonları ise MP-AES ile belirlenmiştir. Belirlenen konsantrasyonlar yardımıyla 1 g adsorbanın değişik zaman aralıklarında tuttuğu metal miktarları (q_t) hesaplanmıştır.



Şekil 3.19. Sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Başlangıç pH'ları: Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için 6,0; başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Cd(II) ve Hg(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 180 mg L⁻¹; İSATAÇ miktarı tüm metaller için 5,0 g L⁻¹, İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm, sıcaklık: 25 °C)

Zamana karşı metal adsorpsiyonu grafiklerinden (Şekil 3.19) görüldüğü gibi, Cu(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin bir saatlik çalkalamanın ardından Ni(II) ve Pb(II) ise dört saatlik çalkalamanın ardından dengeye ulaşmaya başlamıştır. İlk dakikalarda adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu, daha sonra yavaşladığı ve son olarak da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. Dolayısıyla İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon hızının temelde 3 aşamada kontrol edildiği anlaşılmaktadır. İlk 60 dakika içerisinde Cu(II), Cd(II) ve Hg(II) denge adsorpsiyonunun neredeyse % 95'inin tamamlandığı görülmekte olup, Ni(II) ve Pb(II) için ise bu süre içinde adsorpsiyonun sadece % 20'sinin tamamlandığı görülmektedir.

Denge süresinin kısalığı, özellikle atık suların kirleticilerden fazla zaman almadan ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından son derece önemlidir. Denge süresinin uzaması adsorpsiyonun kimyasal olduğuna işaret etse de kesin bir sonuca varmak için diğer parametrelerin incelenmesi gerekmektedir. Aynı şekilde denge süresinin kısalığı da adsorpsiyonun fiziksel olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir (Alberty ve Silbey, 1992; Kadirvelu vd., 2002; Gündoğdu, 2010).

Elde edilen veriler ışığında dengeye ulaşma süreleri Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) için 4,0 saat olarak optimize edilmiştir.

Adsorpsiyon hızının tanımlanması için yalancı birinci mertebeden kinetik, yalancı ikinci mertebeden kinetik ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç tip kinetik hız modeli kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebeden hız denklemi yardımıyla (Denklem 1.7) t' 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden (Şekil 3.20(a)) k_1 hız sabiti ve q_e (den.) değerleri bulunmuştur (Tablo 3.9). Aynı şekilde Denklem 1.9 kullanılarak t' 'ye karşı t/q_t grafiği yardımı ile de ikinci dereceden kinetik model için k_2 ve q_e (den.) değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.20'deki grafiklere ve Tablo 3.9'daki değerlere bakıldığında, İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin adsorpsiyonu, r^2 değerlerinin büyüklüğünden ve q_e (den.) ile q_e (hes.) değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) için çalkalama süresine karşılık İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarı grafiklerinden q_e (den.) değerleri sırasıyla 16,70; 10,41; 18,90; 8,68 ve 21,41 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık ikinci mertebeden hız denklemi yardımıyla bulunan q_e (hes.) değerleri de sırasıyla 16,86; 10,94; 19,34; 8,77 ve 21,41 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.9). Sonuçlardan da görüldüğü gibi İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyon hızı ikinci mertebeden hız modeli ile oldukça yüksek uyumluluk göstermektedir. Ayrıca elde edilen r^2 değerleri de son derece yüksek korelasyonun olduğunu kanıtlamaktadır.

Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olması, adsorbanın öncelikle dış yüzeyinin, yani film tabakasının dolduğuna işaret etmektedir. Dış yüzeyin dolmasından sonra daha yavaş bir şekilde takip eden süreler içerisinde adsorbat iyonlarının gözenek içlerine doğru hareketi söz konusudur. Bu hareket, adsorpsiyon hızını sınırlayıcı basamak olan adsorbat moleküllerinin tanecik içlerine doğru difüzyonu olarak düşünülmektedir. Son basamakta ise adsorpsiyonun dengeye ulaştığı basamaktır ve bu aşamada doygunluğa

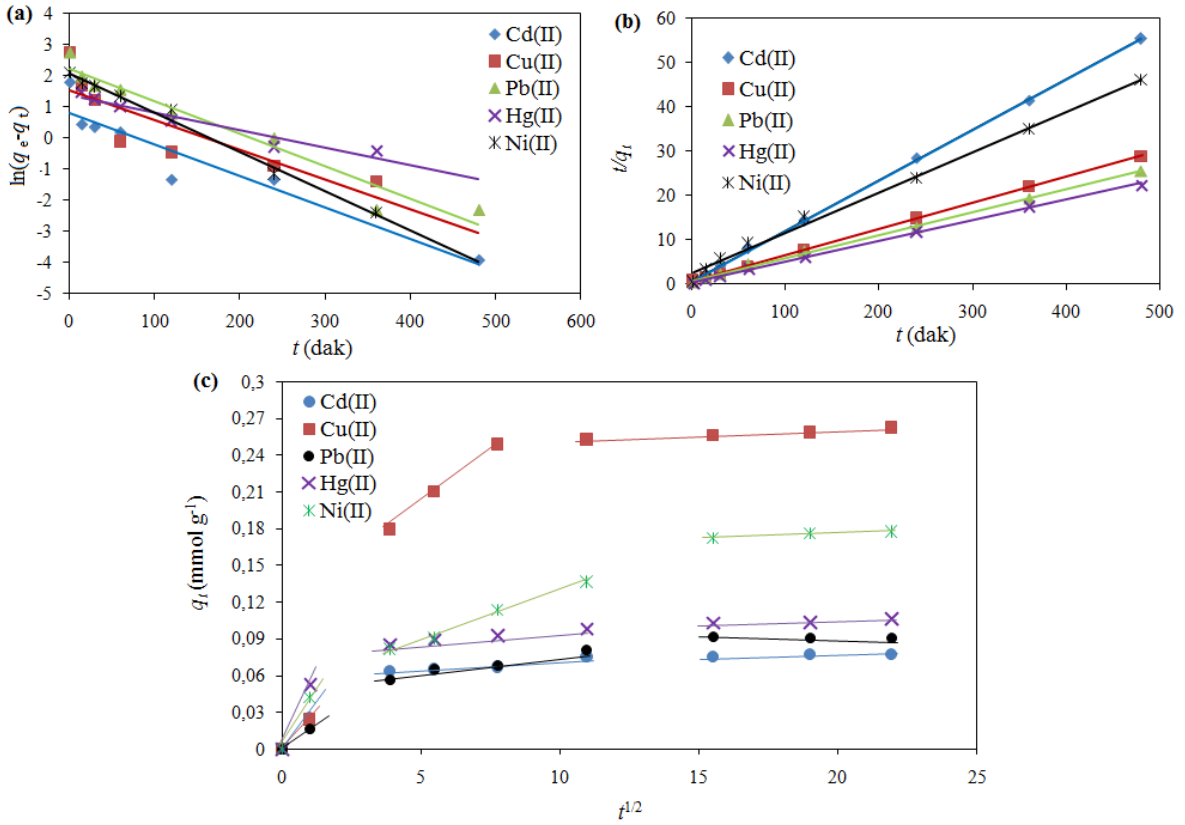
ulaşıldığından çok daha az adsorbat molekülü adsorplanmaktadır. Dolayısıyla çok yavaş cereyan etmektedir (Cheung vd., 2007; Gündoğdu, 2010).

Tablo 3.9. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

Metal	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model		
	q_e (den) (mg g ⁻¹)	q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_1 (dak ⁻¹)	r^2	q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	r^2
Cu(II)	16,67	4,52	0,009	0,728	16,86	0,008	0,999
Ni(II)	10,41	7,85	0,013	0,990	10,94	0,004	0,995
Pb(II)	18,90	9,27	0,011	0,950	19,34	0,004	0,999
Cd(II)	8,68	2,22	0,010	0,901	8,77	0,021	0,999
Hg(II)	21,41	3,90	0,006	0,933	21,41	0,008	0,999

Denklem 1.10 kullanılarak $t^{1/2} - q_t$ grafiği tanecik içi difüzyon modeli için çizilmiştir. Şekil 3.20(c)'de görülen bu grafik eğimi birbirinden farklı üç doğru içermektedir. Bu da adsorpsiyonu birden fazla işlemin etkilediğine işaret etmektedir. İkinci doğru tanecik içi difüzyonu temsil etmektedir. Grafikten elde edilen sabitler de Tablo 3.10'da verilmiştir. Eğer hız kontrol basamağı sadece tanecik içi difüzyon ise, doğrunun orijinden geçmesi gerekmektedir. Eğer geçmiyorsa hız kontrol işlemi yalnızca tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edilemez, hızı ilk kısımdaki sınır tabaka difüzyonu da belli oranda kontrol etmektedir. Yani bu durumda tanecik içi difüzyon tek başına hız belirleyen basamak olamaz. Dolayısıyla bu beş metal için de tanecik içi difüzyon grafikleri (2. doğrular) orijinden geçmediğinden hızı belirleyen basamak sadece tanecik içi difüzyonla açıklanamamaktadır.

Tanecik içi difüzyonun, adsorpsiyon hızını kontrol derecesi, C sabiti değerinin küçüklüğüne bağlı olduğu bilinmektedir (Cheung vd., 2007). Tablo 3.10'a bakıldığında, dört metal içerisinde C değeri en küçük olan Ni(II) grafiğine aittir. Dolayısıyla tanecik içi difüzyonun Ni(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna katkısının diğer metallere göre daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 3.20. İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu için kinetik modeller: (a) Yalancı birinciden hız grafikleri, (b) Yalancı ikinciden hız grafikleri, (c) Tanecik içi difüzyon modeli grafikleri

Tablo 3.10. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri

Metal	Tanecik içi difüzyon modeli		
	k_{id} (mmol g ⁻¹ dak ^{-1/2})	C (mmol g ⁻¹)	r^2
Cu(II)	0,007	0,178	0,737
Ni(II)	0,008	0,046	0,991
Pb(II)	0,003	0,048	0,949
Cd(II)	0,001	0,053	0,942
Hg(II)	0,002	0,081	0,999

3.2.1.3. İSATAÇ Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin sulu çözeltilerden İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla, 1-20 g L⁻¹ arasında İSATAÇ ile optimum pH değerlerinde her bir metalin belli

konsantrasyonlardaki çözeltileri muamele edilmiştir. Artan adsorban miktarı ile toplam yüzey alanının ve adsorpsiyon bölgelerinin artmasıyla çözeltiden adsorplanan metal iyonu miktarında artış gözlenmektedir. Ancak bu artış doğrusal olmayan bir artıştır. Dolayısıyla gram adsorban başına adsorplanan metal miktarı, İSATAÇ miktarının artmasıyla azalma göstermiştir (Şekil 3.21). Bu durumu Denklem 2.11 ve 2.13'ün birleştirilmesiyle elde edilen yeni eşitlik (Eşitlik 3.1) yardımıyla matematiksel olarak açıklanmaktadır.

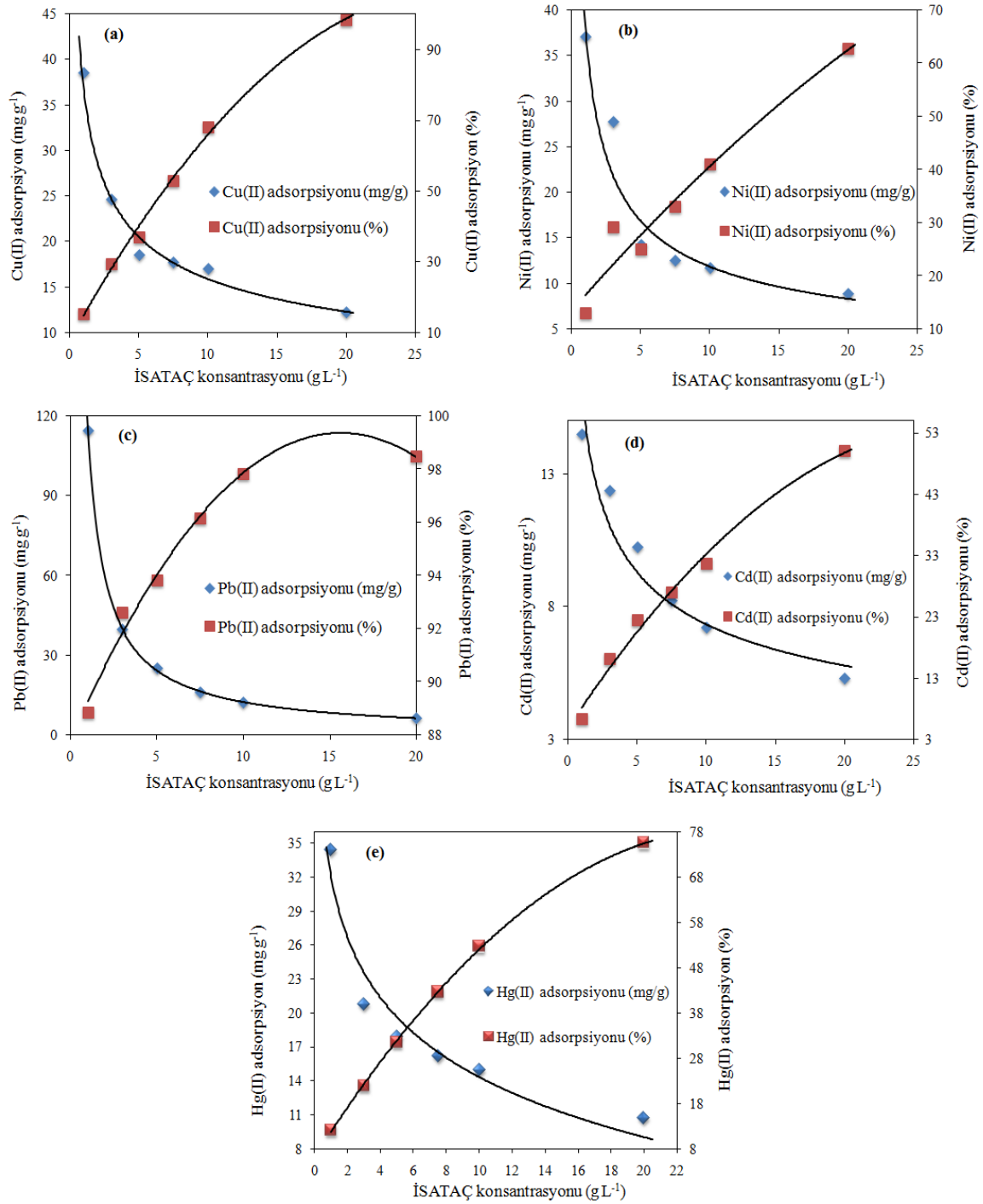
$$q_e = \frac{\% \text{ Ads.} \times C_o \times V}{100m} \quad (3.1)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, C_o ve V sabit kalmak koşuluyla, q_e ile m arasında ters bir ilişki vardır. Yani adsorban miktarının artmasıyla 1 g adsorban üzerinde tutulan adsorbat miktarında azalma olmaktadır.

Adsorban miktarının artmasıyla gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarındaki azalışı matematiksel ifade ile açıklamanın dışında, iki durumla da açıklanabilmektedir.

Birinci durumda, sabit adsorbat konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşumuna yol açmaktadır.

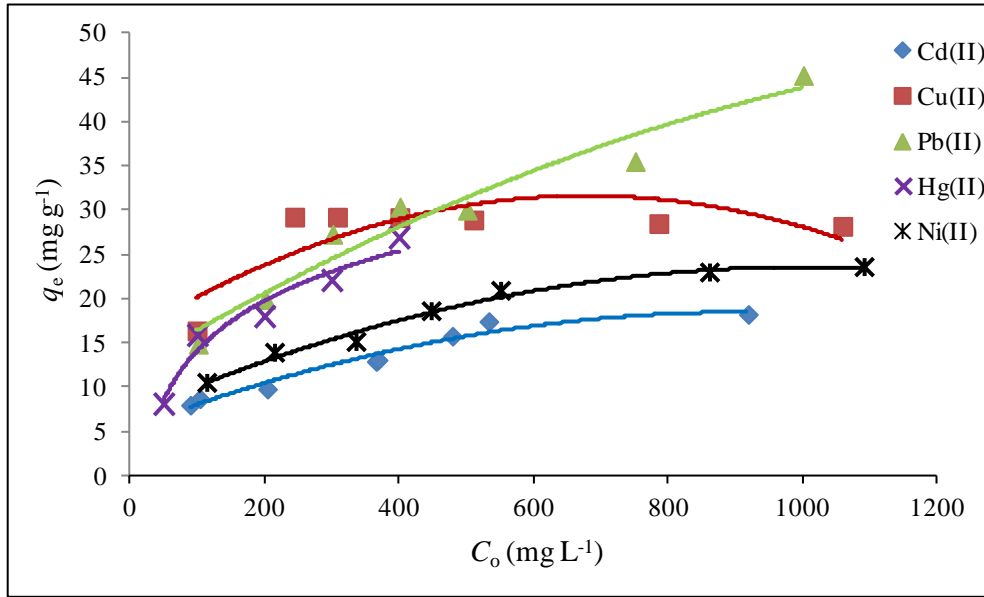
İkinci durumda ise, yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açmakta dolayısıyla adsorbanın kapasitesi düşmektedir (Shukla vd., 2002; Calvete vd., 2009; Li vd., 2009; Gündoğdu, 2010).



Şekil 3.21. Sulu çözeltiden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç metal kons.: Pb(II) için 200 mg L⁻¹, Cd(II) için 230 mg L⁻¹, Cu(II) için 250 mg L⁻¹ ve Ni(II) için 290 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: Cu(II) ve Ni(II) için 5,0, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5, Cd(II) için 6,0; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat; sıcaklık: 25 °C)

3.2.1.4. Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

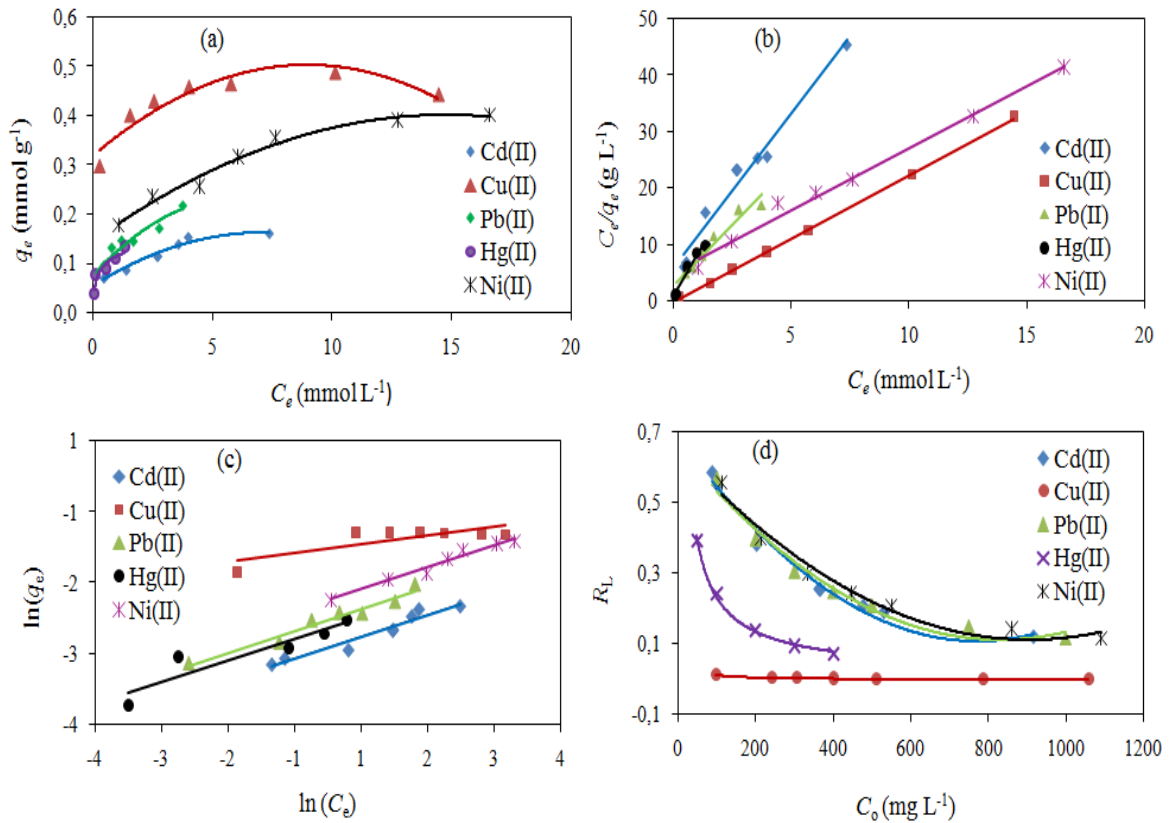
İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için, konsantrasyonları belli aralıklarda (Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) için 100–1000 mg L⁻¹, Hg(II) için 50–400 mg L⁻¹) olan ve pH'ları optimum değerlere ayarlanan bir seri metal çözeltisi (10'ar mL) 50 mg İSATAÇ içeren PP santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında (~25 °C) İSATAÇ ve metal çözeltilerini içeren PP santrifüj tüpleri 400 rpm hızda dengeye ulaşmaya kadar çalkalanmıştır. 3000 rpm'de santrifüj edildikten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) konsantrasyonları FAAS ile Hg(II) konsantrasyonları ise MP-AES ile tayin edilmiştir. Daha sonra 2.11, 2.12 ve 2.13 denklemleri yardımıyla İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarları belirlenmiştir.



Şekil 3.22. Başlangıç metal konsantrasyonları (C_0) ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişki (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) için 100–1000 mg L⁻¹, Hg(II) için 50–400 mg L⁻¹; başlangıç pH'ı: Cu(II) ve Ni(II) için 5,0, Pb(II) ve Hg(II) için 3,5, Cd(II) için 6,0; İSATAÇ miktarı 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecek boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat; sıcaklık: 25 °C)

Başlangıç Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) konsantrasyonlarına (C_0) karşı sabit miktarda adsorban üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişki Şekil 3.22’de görülmektedir. Başlangıçta düşük başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğu, daha sonra adsorban kapasitesinin yavaş yavaş dolmasından dolayı artış hızında azalmaların olduğu dikkati çekmektedir. Dolayısıyla artan metal konsantrasyonu ile adsorpsiyon yüzdesinde düşmeler olmuştur.

Artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşı İSATAÇ’nun adsorpsiyon davranışını açıklamak için adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bunun için elde edilen verilerle en çok bilinen ve uygulanan izoterm modelleri olan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bölüm 1.9.5.1 ve 1.9.5.2’deki Denklem 1.1, 1.2, 1.4 ve 1.5’ten faydalanarak Langmuir ve Freundlich izotermi için hem doğrusal (Şekil 3.23), hem de eğrisel (Şekil 3.24) formlarda grafikler çizilmiş ve bu grafikler yardımıyla da sabitler hesaplanmıştır (Tablo 3.11).

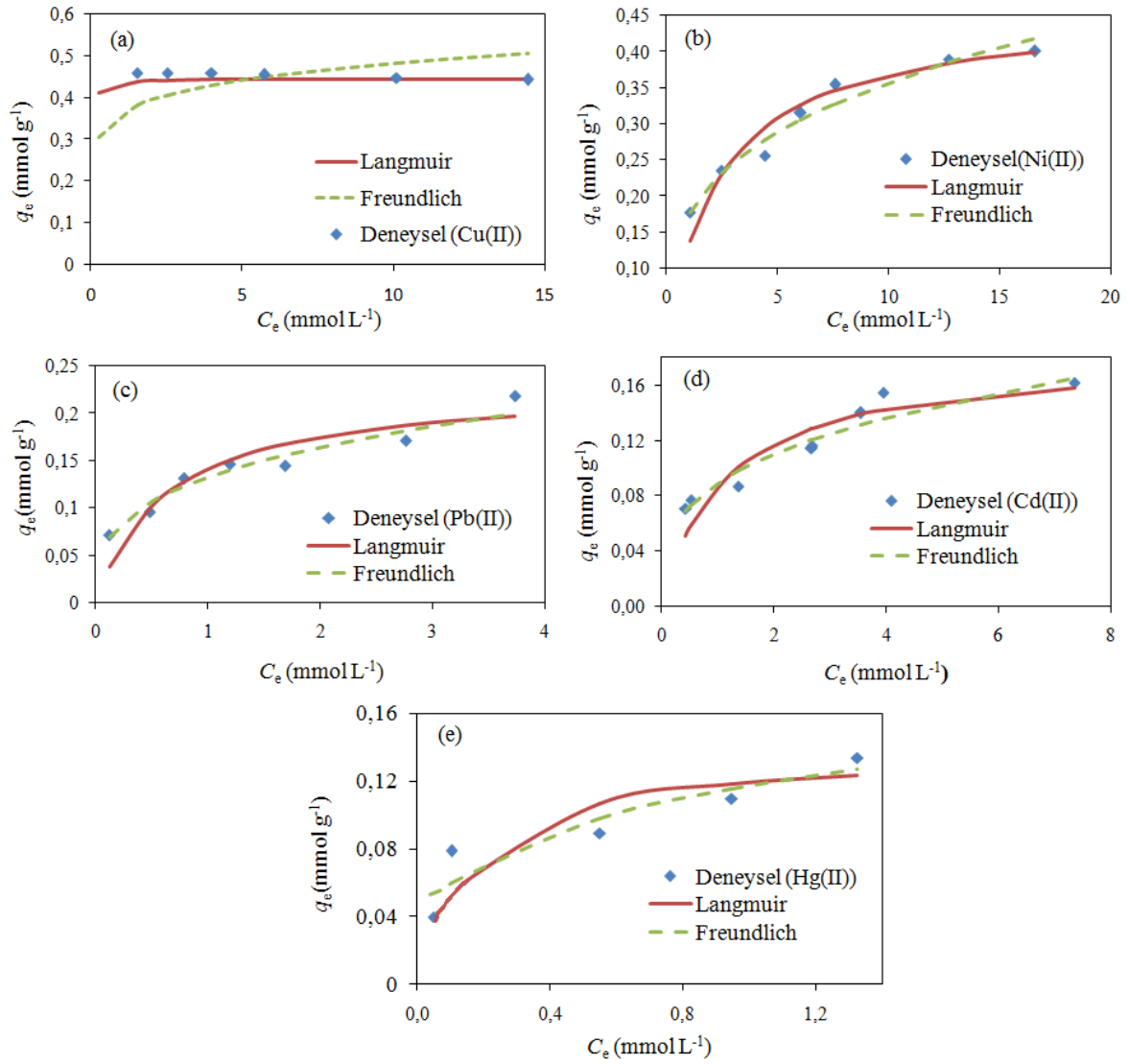


Şekil 3.23. Dengedeki metal iyonları ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal iyonları arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm modeli; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) Doğrusal Freundlich izoterm modeli; $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği, (d) R_L 'ye karşı C_0 grafiği

Adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesinde, çözeltilerde adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişkiyi faydalanılmıştır. Önce C_e 'ye karşı q_e grafikleri (Şekil 3.23(a)), daha sonra da doğrusal Langmuir (Şekil 3.23(b)) ve Freundlich (Şekil 3.23(c)) grafikleri elde edilmiştir. Doğrusal grafiklere bakıldığında, Cu(II) ve Hg(II) hariç diğer üç metalin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonunun her iki izoterm modeliyle de uyum içerisinde olduğu Tablo 3.11'deki r^2 değerlerinin yüksek olmasından anlaşılmaktadır. Cu(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu daha çok Langmuir modele uyum göstermektedir. Ancak hangi modele daha iyi uyum gösterdiklerinin tespiti için eğrisel Langmuir ve Freundlich grafiklerinin çizilmesi daha uygun olabilir. Bu amaçla, doğrusal grafiklerin denklemlerinden elde edilen q_{maks} ve b sabitleri (Tablo 3.11) izotermelerin eğrisel denklemlerinde (Denklemler 1.1 ve 1.4) kullanılarak, C_e değerleri zaten bilindiği için bu şekilde yeni q_e değerleri hesaplanmış ve C_e 'ye karşı q_e eğrisel grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.24'ten açıkça görülmektedir ki; İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan eğri Langmuir, Hg(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunu ise her iki izoterm modeli de tanımlamaktadır.

Elde edilen izoterm sonuçlarından İSATAÇ'nun Cu(II) adsorpsiyonu için homojen, Hg(II), Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonu için homojen ve heterojen yüzeye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Langmuir izoterm modelinden elde edilen İSATAÇ'nun metal adsorpsiyon kapasitesi literatürde bazı çalışmalarda kullanılan adsorbanların kapasiteleriyle karşılaştırılmıştır. Beş metalin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon kapasiteleri mmol cinsinden birbirleriyle karşılaştırıldığında Ni(II)'nin en yüksek olduğu görülmektedir. Oysaki kütle cinsinden değerlendirildiğinde Pb(II) daha fazla adsorplanıyor gibi görünmektedir (Tablo 3.11). Ancak karşılaştırmanın mmol cinsinden yapılması daha doğrudur.

Çalışılan adsorban-adsorbat ikilisi için desorpsiyonun uygun olup olmadığına işaret eden birimsiz ve boyutsuz parametre olan R_L değerleri de hesaplanmış ve çizilen R_L-C_0 grafiği Şekil 3.23(d)'de verilmiştir. Tüm metaller için elde edilen R_L değerlerinin 0-1 arasında olduğu ve artan C_0 ile değerlerin sifıra yaklaştığı görülmektedir. Dolayısıyla İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyonunun son derece uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 3.24. Eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri

Tablo 3.11. İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri				
	q_{maks} (mmol g ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	r^2	K_f (mmol g ⁻¹)	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2
Cu(II)	0,445	28,27	48,431	0,762	0,999	0,362	23,00	7,987	0,618
Ni(II)	0,458	26,86	0,411	0,007	0,990	0,175	10,28	3,224	0,971
Pb(II)	0,231	47,82	1,581	0,008	0,948	0,132	27,45	3,198	0,958
Cd(II)	0,182	20,55	0,908	0,008	0,970	0,089	10,05	3,233	0,939
Hg(II)	0,138	27,72	6,274	0,031	0,961	0,117	23,46	3,356	0,856

Tablo 3.12–3.16, literatürde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin sulu çözülden uzaklaştırılmasında kullanılan çeşitli adsorbanların Langmuir kapasite (q_{maks}) sonuçlarını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir boyutta olup İSATAÇ'ın bazı adsorbanlardan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca sonuçlar arasında bir karşılaştırma yapılırken kullanılan adsorban miktarları (g L^{-1}) göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çünkü adsorban miktarı düştükçe 1 g adsorban başına adsorplanan metal miktarı artar, dolayısıyla kapasite artmaktadır (Bölüm 3.2.1.3).

Tablo 3.12. Çeşitli adsorbanların Cu(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L^{-1})	q_{maks} (mg g^{-1})	Referans
Talaş tozu (<i>Acacia arabica</i>)	10,0	5,64	Meena vd., 2008
Kauçuk ağacı talaşı aktif karbonu	5,0	5,72	Kalavathy vd., 2005
Fındık zulu aktif karbonu	12,0	6,64	İmamoğlu ve Tekir, 2008
Doğal zeolit	20,0	8,96	Erdem vd., 2004
Maya (<i>Rhodotorula rubra</i>)	10,0	13,30	Salinas vd., 2000
Beyşehir Linyit	4,0	18,90	Pehlivan ve Arslan, 2007
<i>Phaseolus aureus</i> aktif karbonu	6,5	19,50	Rao vd., 2009
<i>Ceiba pentandra</i> aktif karbonu	5,0	20,80	Rao vd., 2006
Lignin	2,5	22,90	Guo vd., 2008
İSATAÇ	5,0	28,27	Bu çalışma
Fabrika çay atığı aktif karbon-sülfürik asit (FÇAAK-SA)	5,0	28,30	Gündoğdu, 2010
Mantar	2,0	38,13	Yin vd., 1999
Fındık kabuğu aktif karbonu	3,0	48,64	Demirbaş vd., 2009
Yengeç kabuğu	1,0	62,30	An vd., 2001
Kestane kabuğu aktif karbonu	2,5	98,04	Özçimen ve Ersoy-Meriçboyu, 2009

Tablo 3.13. Çeşitli adsorbanların Ni(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Yumurta kabuğu	2,0	2,36	Ghazy vd., 2011
Modifiye hindistan cevizi lifi	20,0	4,33	Shukla vd., 2006
Pirinç kabuğu külü	6,0	4,97	Totlani vd., 2012
Demir nanopartikül	5,0	9,24	Wang vd., 2014
Amin fonksiyonelize edilmiş mezo gözenekli slika	5,0	12,36	Heidari vd., 2009
İSATAÇ	5,0	26,86	Bu çalışma
Alümina	5,0	30,82	Srivastava vd., 2011
Nilüfer çiçeği sapı aktif karbonu	1,0	31,0	Huang vd., 2011
Yosun	0,7	40,9	Gupta vd., 2010
Krizantem çiçeği atığı aktif karbonu	1,0	54,35	Kadirvelu vd., 2002
Hindistan cevizi aktif karbonu	0,4	62,50	Kadirvelu vd., 2001
Şelatlayıcı sünger	1,0	65,39	Cheng vd., 2014
<i>Citrus reticulata</i> (Portakal kabuğu)	10,0	80	Ajmal vd., 2000
Silikaya tutturulmuş karbon	6,0	90,90	Totlani vd., 2012
Nijerya doğal kili	2,0	166,67	Dawodu ve Akpomie, 2014

Tablo 3.14. Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Fındık zulu aktif karbonu	12,0	13,05	İmamoğlu ve Tekir, 2008
<i>Phaseolus aureus</i> aktif karbonu	6,5	21,8	Rao vd., 2009
Atık çamur	10,0	24,4	Özdeş vd., 2009
<i>Cebia pentandra</i> aktif karbonu	10,0	25,5	Rao vd., 2008
İSATAÇ	5,0	47,82	Bu çalışma
Talaş tozu (<i>Acacia arabica</i>)	10,0	52,38	Meena vd., 2008
Amin fonksiyonelize edilmiş mezo gözenekli slika	5,0	57,74	Heidari vd., 2009
MnO kaplı bentonit	2,5	58,88	Eren vd., 2009
Kahve kalıntısı aktif karbonu	1,0	63,29	Boudrahem vd., 2009
Çay atığı	5,0	65,0	Amarasinghe ve Williams, 2007
Lignin	2,5	89,4	Guo vd., 2008
Palmiye ağacı kabuğu aktif karbonu	5,0	95,2	Issbayeva vd., 2006
Fabrika çay atığı aktif karbon-sülfürik asit (FÇAAK-SA)	5,0	97,41	Gündoğdu, 2010
<i>Spartina alterniflora</i> aktif karbonu	1,0	99,50	Li ve Wanga, 2009
Fıstık kabuğu aktif karbonu	10,0	195,2	Wilson vd., 2006

Tablo 3.15. Çeşitli adsorbanların Cd(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Kitin	2,0	14,70	Benguella ve Benaissa, 2002
<i>Phaseolus aureus</i> aktif karbonu	6,5	15,7	Rao vd., 2009
Amin fonksiyonelize edilmiş mezo gözenekli slika	5,0	18,25	Heidari vd., 2009
<i>Ceiba pentandra</i> aktif karbonu	5,0	19,5	Rao vd., 2006
İSATAÇ	5,0	20,55	Bu çalışma
Modifiye mısır koçanı	10,0	22,17	Zheng vd., 2010
Lignin	2,5	25,4	Guo vd., 2008
Mısır koçanı aktif karbonu	5,0	36,4	Youssef vd., 2004
Fabrika çay atığı aktif karbon-sülfürik asit (FÇAAK-SA)	5,0	41,30	Gündoğdu, 2010
Fıstık kabuğu aktif karbonu	10,0	48,7	Wilson vd., 2006
Deniz yosunu	2,0	59,57	Kaewsarn ve Yu, 2001
Mantar	2,0	62,94	Yin vd., 1999
SO ₂ katkılı aktif karbon	1,0	70,3	Macías-García vd., 2003
Hindistan cevizi lifi aktif karbonu	0,4	93,4	Kadirvelu ve Namasivayam, 2003
Yengeç kabuğu	1,0	199	An vd., 2001

Tablo 3.16. Çeşitli adsorbanların Hg(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

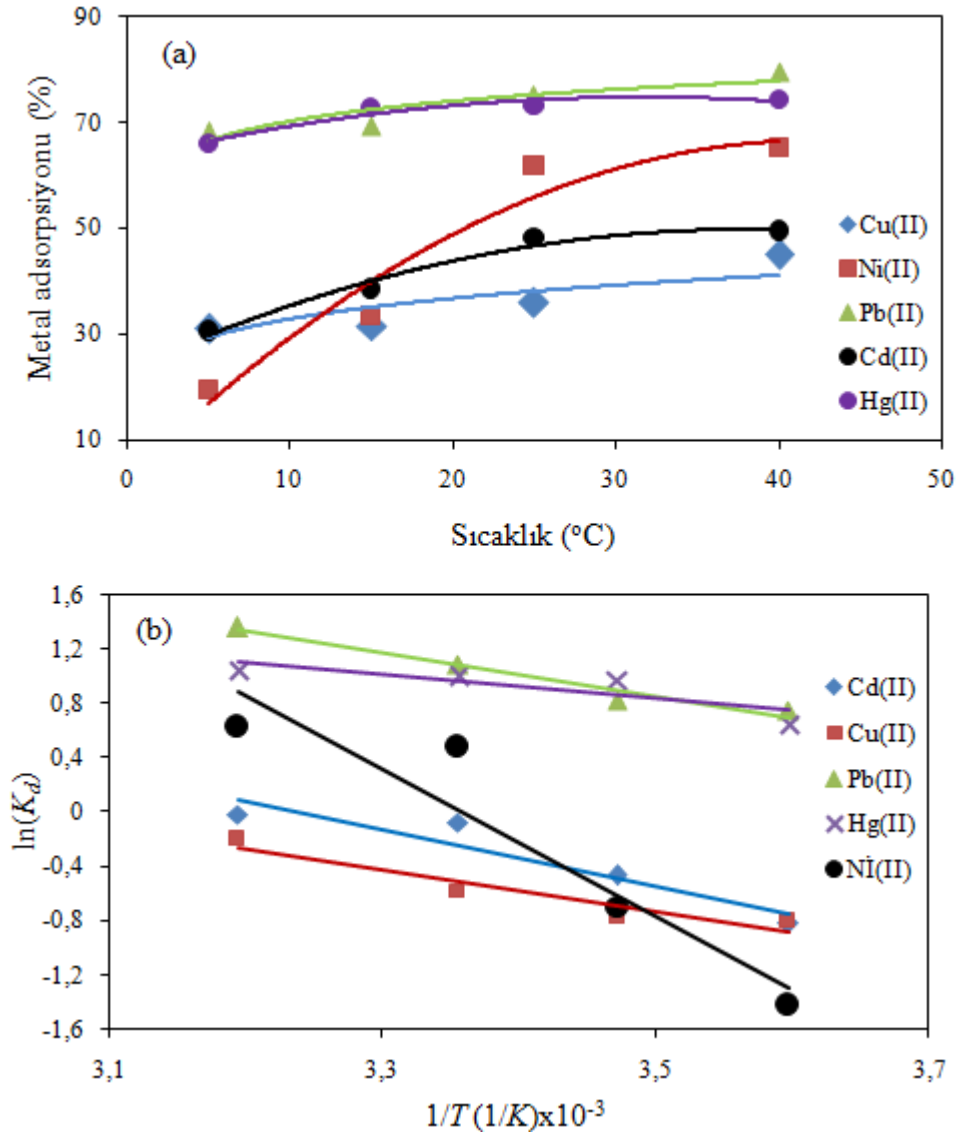
Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Orman toprağı	40	6,20	Xue vd., 2013
Mn(III) – Cl nanopartikül	16,67	7,23	Arshadi, 2015
<i>Casurina equisetifolia</i> yaprağı aktif karbonu (425°C)/H ₂ SO ₄	1,0	12,3	Ranganathan, 2003
<i>Casurina equisetifolia</i> yaprağı aktif karbonu (425°C)/ZnCl ₂	1,0	20,3	Ranganathan, 2003
İSATAÇ	5,0	27,72	Bu çalışma
Tiyol fonksiyonelize edilmiş silis reçine	2,5	48,14	Niu vd., 2014
Fosfat immobilize kil	2,0	50,98	Anirudhan vd., 2012
<i>Aspergillus versicolor</i>	0,1	75,6	Das vd., 2007
Lignin	2,0	77,7	Lv vd., 2012
Palmiye kabuğı aktif karbonu	2,0	79,92	Ismail vd., 2013
Fe ₃ O ₄ /Hümik asit kompozit	0,1	97,7	Liu vd., 2008
Silika jel	1,0	154,45	Chen vd., 2012
Nano-TiO ₂	5,0	166,66	Ghasemi vd., 2012
Polianilin	0,2	600	Wang vd., 2009
Polianilin/Hümik asit kompozit	0,5	671	Li vd., 2011

3.2.1.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Sulu çözeltilerden İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, 5–40 °C arasında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Başlangıç metal konsantrasyonları, Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 250 mg L⁻¹, Hg(II) için ise 50 mg L⁻¹ olarak seçilmiş ve optimum şartlarda adsorpsiyon testleri uygulanmıştır.

Elde edilen sonuçlarla çizilen sıcaklık – % metal adsorpsiyonu grafiğine bakıldığında (Şekil 3.25(a)), beş metalin de İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Şekil 3.25(a) biraz daha detaylı incelendiğinde; sıcaklığın 5 °C'den 40 °C'ye çıkmasıyla adsorpsiyon verimi Cu(II) için % 31,0'dan 44,9'a, Ni(II) için % 19,5'ten 65,3'e, Pb(II) için % 68,0'den 79,6'ya, Cd(II) için 30,5'ten 49,5'e ve Hg(II)

için de 65,9'dan 74,1'e çıkmıştır. Sıcaklık artışının adsorpsiyon verimine net olarak katkısı Cu(II) için % 13,7, Ni(II) için % 45,8, Pb(II) için % 11,6, Cd(II) için % 19,0 ve Hg(II) için % 8,24 olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre sıcaklık artışı en fazla Ni(II) adsorpsiyonunu arttırmıştır.



Şekil 3.25. (a) Sulu çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d-1/T$ grafikleri (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 250 mg L⁻¹ ve Hg(II) için 50 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: Pb(II) ve Hg(II) için 3,5; Cu(II) ve Ni(II) için 5,0; Cd(II) için 6,0; İSATAÇ miktarı 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)

Elde edilen sonuçlar, İSATAÇ üzerinde beş metalin adsorpsiyon davranışının endotermik bir işlem olduğunu göstermektedir. Yani adsorpsiyon olayı sistem dışarıdan ısı alarak daha yüksek bir verimle gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona pozitif etkisi, sıcaklıkla adsorban-adsorbat etkileşiminin daha fazla artması, pasif sitelerin daha aktif hale gelmesi ve/veya adsorbanın gözenek yapılarının genişlemesi neticesinde tanecik içi difüzyonun daha etkin rol alması gibi sebeplere bağlanabilir (Kalavathy vd., 2005; Karthikeyan vd., 2005; Kalavathy vd., 2010; Gündoğdu, 2010).

Termodinamik parametreler olan ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri (Şekil 3.25(b)) çizilmiş ve grafikten hesaplanan değerler Tablo 3.17'de verilmiştir. Tablodaki ΔG değerlerine bakıldığında, artan sıcaklıkla ΔG değerlerindeki azalma adsorpsiyonun uygunluğunu ve kendiliğinden oluşum ihtimalini artırmaktadır. Seçilen başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyonun uygunluğu yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Düşük metal konsantrasyonlarında ise oda sıcaklığı adsorpsiyonun kendiliğinden oluşumu için yeterli olmaktadır.

Tablo 3.17. Farklı sıcaklıklarda İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	T (K)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (j mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
Cd(II)	278	0,44	1,90	55,65	17,19
	288	0,63	1,12		
	298	0,93	0,18		
	313	0,98	0,05		
Cu(II)	278	0,45	1,85	38,41	12,72
	288	0,46	1,85		
	298	0,56	1,43		
	313	0,82	0,53		
Ni(II)	278	0,24	3,28	150,82	44,90
	288	0,50	1,65		
	298	1,61	-1,18		
	313	1,88	-1,64		
Pb(II)	278	2,12	-1,74	53,31	13,20
	288	2,27	-1,96		
	298	2,97	-2,70		
	313	3,89	-3,54		
Hg(II)	278	1,93	-1,52	32,91	7,41
	288	2,65	-2,34		
	298	2,73	-2,48		
	313	2,86	-2,74		

Beş metal için de ΔH değerlerinin pozitif çıkması, İSATAÇ üzerinde metal adsorpsiyonunun endotermik bir işlem olduğuna işaret etmektedir. ΔH aynı zamanda adsorpsiyonun kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğuna karar vermede yardımcı olmaktadır. Adsorpsiyon kompleks bir olaydır ve pek çok yönden ele alınarak açıklanması gerekmektedir. Adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyindeki kimyasal gruplarla sulu çözeltideki adsorbat molekülleri arasında bir kimyasal etkileşimle olabileceği gibi, elektrostatik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağlarıyla bağlanma, iyon değişimi ve hidrofobik etkileşimler gibi farklı fiziksel etkileşimlerle de gerçekleşebilmektedir (Altenor vd., 2009; Gündoğdu, 2010). Fiziksel adsorpsiyonun entalpi değeri genel olarak 1 kcal mol^{-1} ($4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$)'den daha büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon içinse $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($21,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)'den daha küçük değildir (Khormaei vd., 2007). Tablo 3.17'deki ΔH değerlerine bakıldığında, İSATAÇ üzerinde özellikle Ni(II) adsorpsiyonunun kimyasal yolla ilerlediği söylenebilir. ΔS değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinin, rastgele oluşum ihtimalini artırmaktadır. Daha düzgün bir ifade ile kullanılamayan enerji miktarında artışa, yani sistemin düzensizliğinde bir artışa işaret etmektedir.

3.2.1.6. İSATAÇ Üzerinde Adsorplanan Metallerin Desorpsiyonu

Adsorbanın zarar görmeden rejenerasyonuna izin veren uygun desorpsiyon çözeltilerinin kullanımı; seçilen yöntemin etkinliğini, adsorbanın tekrar kullanımını ve dolayısıyla yöntemin ekonomik olmasını sağlamaktadır. Desorpsiyon çalışmaları; adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına, adsorbat ve adsorbanın geri kazanımına yardımcı olması açısından son derece önem arz etmektedir (Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Gad ve El-Sayed, 2009; Gündoğdu vd., 2009; Gündoğdu, 2010).

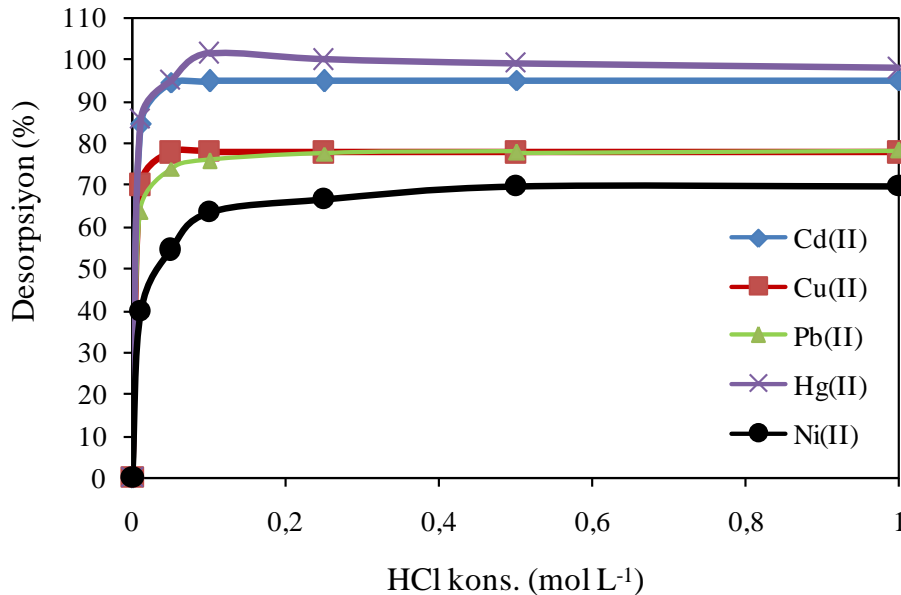
Desorpsiyon çözeltisi olarak kullanılan HCl, literatürde çeşitli adsorbanlardan metal iyonlarının desorpsiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada da adsorbanın tekrar kullanımını sağlayabilmek için desorpsiyon çözeltisi olarak seçilmiş ve adsorbana zarar vermeyecek en uygun derişimi optimize edilmiştir.

Metal iyonlarının HCl ile tatmin edici düzeyde desorpsiyonu ya da başka bir ifade ile adsorbanın zarar görmeden rejenerasyonu için seçilecek desorpsiyon çözeltisi tipinin yanı sıra konsantrasyonunun da çok büyük önemi vardır (Al-Asheh ve Duvnjak, 1997;

Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Gündoğdu, 2010). Bu nedenle bu çalışmada beş metal için maksimum verimin alındığı en düşük HCl konsantrasyonları optimize edilmiştir.

İki aşamada gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasının ilk aşamasında; başlangıç konsantrasyonu Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L^{-1} , Pb(II) için 200 mg L^{-1} , Hg(II) için 50 mg L^{-1} olan 10'ar mL hacimli bir seri metal çözeltileri $5,0 \text{ g L}^{-1}$ İSATAÇ ile optimum şartlarda ayrı ayrı muamele edilmiş ve İSATAÇ üzerinde adsorplanan metal miktarları hesaplanmıştır. İkinci aşamada ise; İSATAÇ üzerinde adsorplanan metaller $0,01\text{--}1,00 \text{ mol L}^{-1}$ arasındaki HCl çözeltilerinin 10'ar mL'si ile desorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. HCl fazına geçen metal iyonu konsantrasyonları belirlenerek her bir metal için desorpsiyon yüzdeleri hesaplanmıştır (Şekil 3.26).

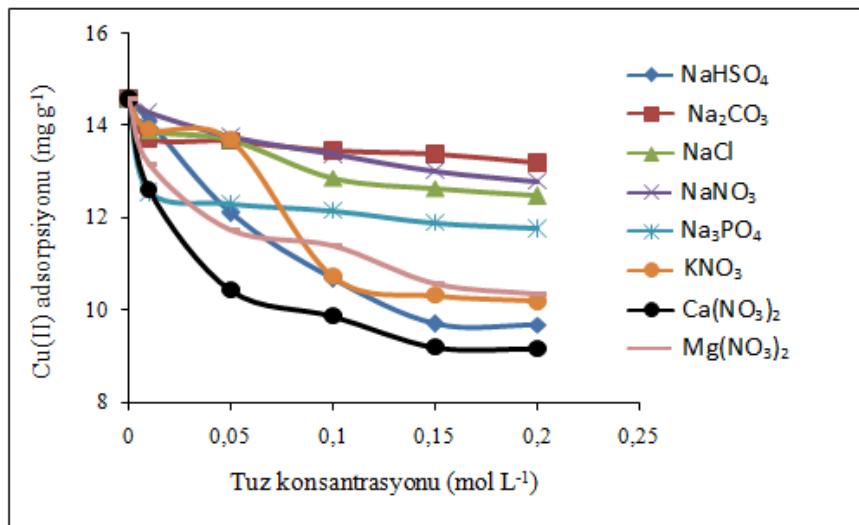
Elde edilen sonuçlara bakıldığında; Cd(II),ve Hg(II)'nin HCl ile etkili bir şekilde desorbe edilebildiği görülmektedir. Sonuçlardan maksimum verimlerin alındığı en düşük HCl konsantrasyonları belirlenmiştir. Buna göre beş metal için de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ HCl optimum desorpsiyon çözeltisi olarak belirlenmiştir. $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ile Cu(II) % 78, Ni(II) % 63,6, Pb(II) %76, Cd(II) %94,9, Hg(II) %100 oranlarında desorbe edilmiştir. Bu konsantrasyonlardan daha düşük HCl çözeltileriyle yapılan desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon verimlerinin pek değişmediği gözlenmiştir.



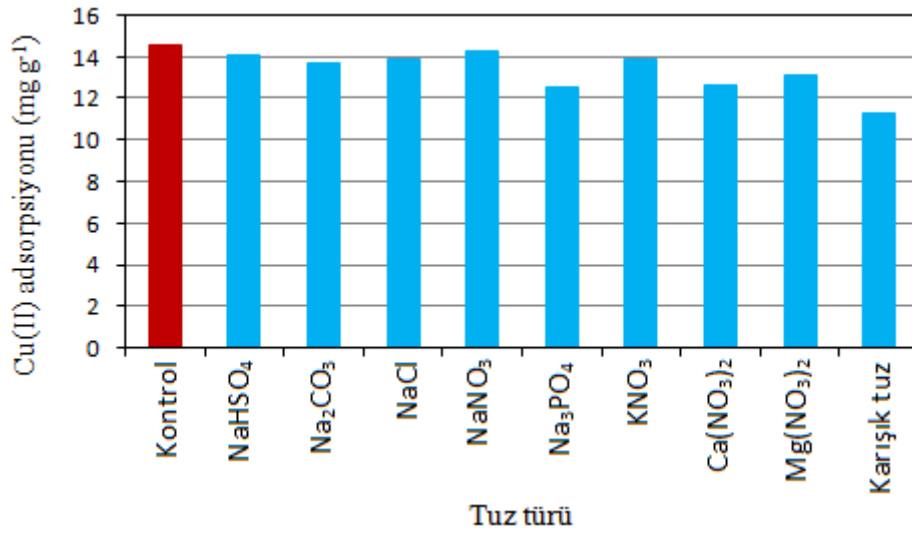
Şekil 3.26. İSATAÇ üzerinde adsorplanan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II)'nin desorpsiyonu (Başlangıç metal kons.: Cu(II), Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L^{-1} , Pb(II) için 200 mg L^{-1} ; Hg(II) için 50 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $5,0 \text{ g L}^{-1}$)

3.2.1.7. İSATAÇ Üzerinde Metallerin Adsorpsiyonuna Tuz Konsantrasyonu Etkisi

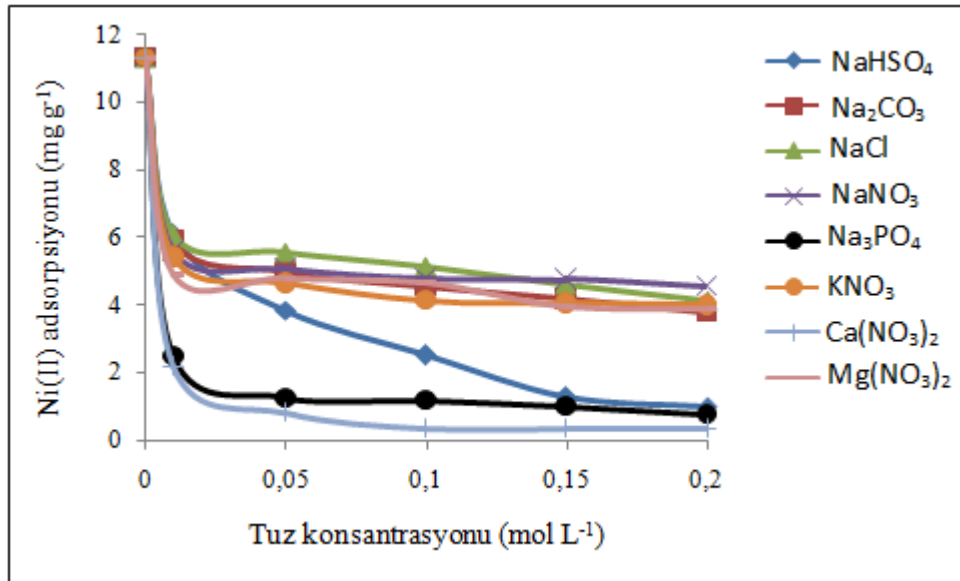
Evsel ve endüstriyel atıksular metal iyonlarının yanı sıra belli miktarda çeşitli iyonları da bünyelerinde barındırmaktadırlar. Bu iyonlar gerçek su numunelerinden metal iyonlarının gideriminde (adsorpsiyonunda) etkili olmaktadır. Adsorbanın endüstriyel ya da evsel atıksuların arıtılmasında etkili bir şekilde kullanılabilmesi için metal iyonlarının adsorpsiyonuna iyonik şiddetin negatif ya da pozitif etkilerinin olup olmadığının araştırılması gerekmektedir. Bu amaçla $5,0 \text{ g L}^{-1}$ İSATAÇ içeren başlangıç konsantrasyonu Cu(II) , Ni(II) ve Cd(II) için 100 mg L^{-1} , Pb(II) için 200 mg L^{-1} , Hg(II) için 50 mg L^{-1} olan metal çözeltileri ile farklı konsantrasyonlardaki ($0-0,20 \text{ mol L}^{-1}$) tuz çözeltileri hem ayrı ayrı hem de karışık ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) olarak muamele edilmiştir. İSATAÇ üzerinde Cu(II) , Ni(II) ve Hg(II) adsorpsiyonuna NaHSO_4 , Na_2CO_3 , NaCl , NaNO_3 , Na_3PO_4 , KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Mg(NO}_3)_2$ tuzlarının, Cd(II) adsorpsiyonuna NaHSO_4 , Na_2CO_3 , NaCl , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Mg(NO}_3)_2$ tuzlarının, Pb(II) adsorpsiyonuna ise NaCl , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{Mg(NO}_3)_2$ tuzlarının etkisi incelenmiştir. Optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon işlemlerinden sonra Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) , Cd(II) ve Hg(II) 'nin adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir. Bu tuzların farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hem tek tek hem de karışım halinde metal çözeltileri ile muamele edilerek tuzların metal adsorpsiyonuna etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.



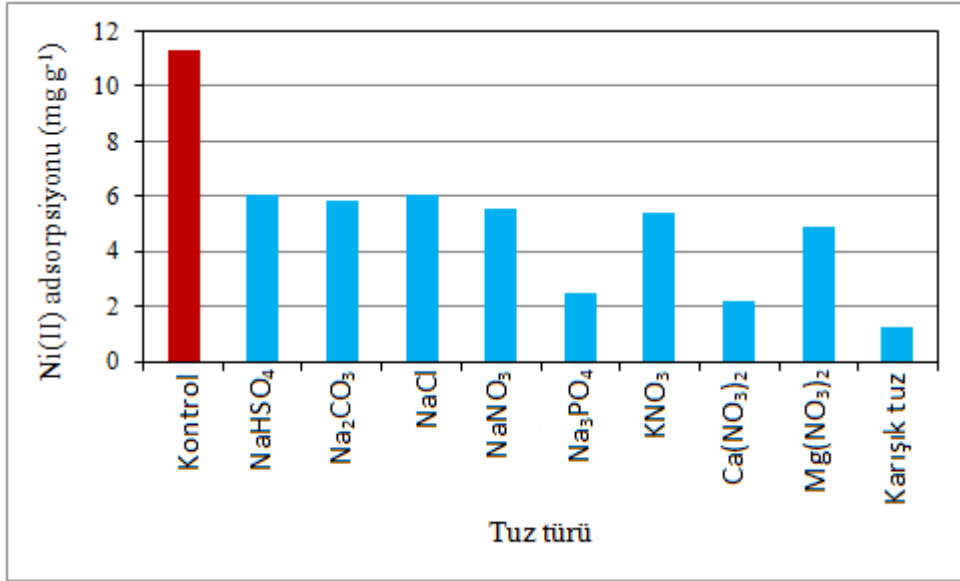
Şekil 3.27. Cu(II) 'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 5,0; Cu(II) kons.: 100 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $5,0 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \text{ }\mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4,0 saat)



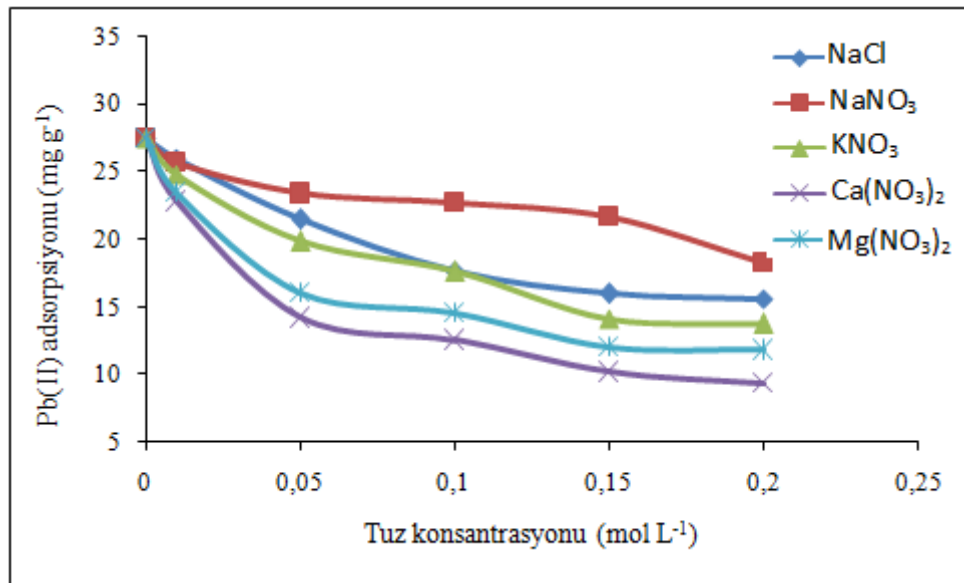
Şekil 3.28. Cu(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 5,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Cu(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



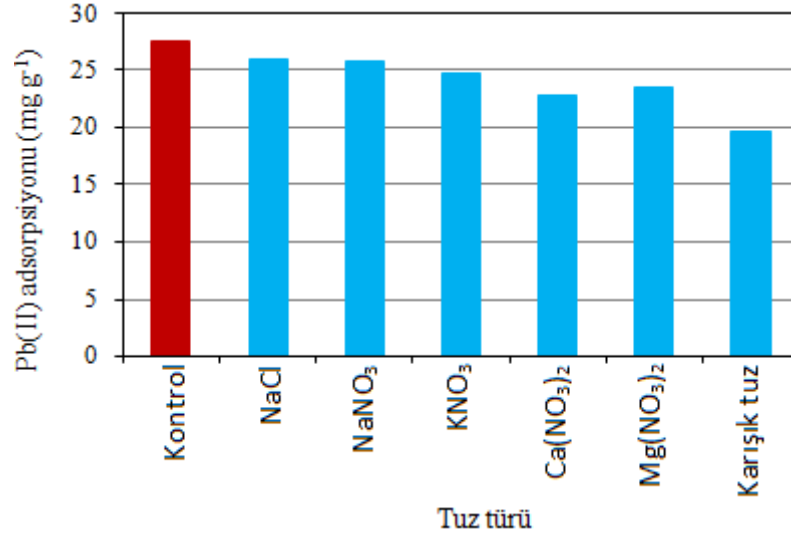
Şekil 3.29. Ni(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 5,0; Ni(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



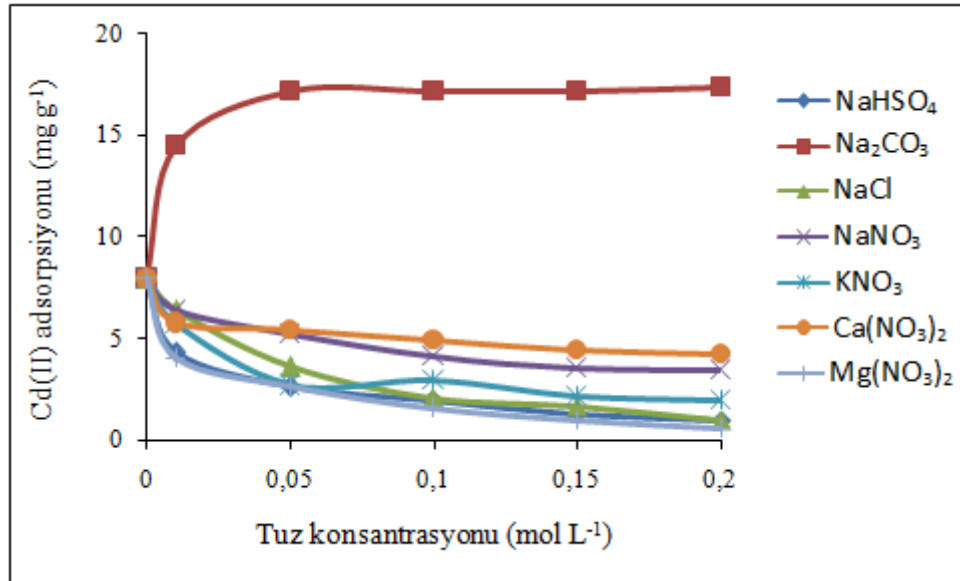
Şekil 3.30. Ni(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 5,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Ni(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



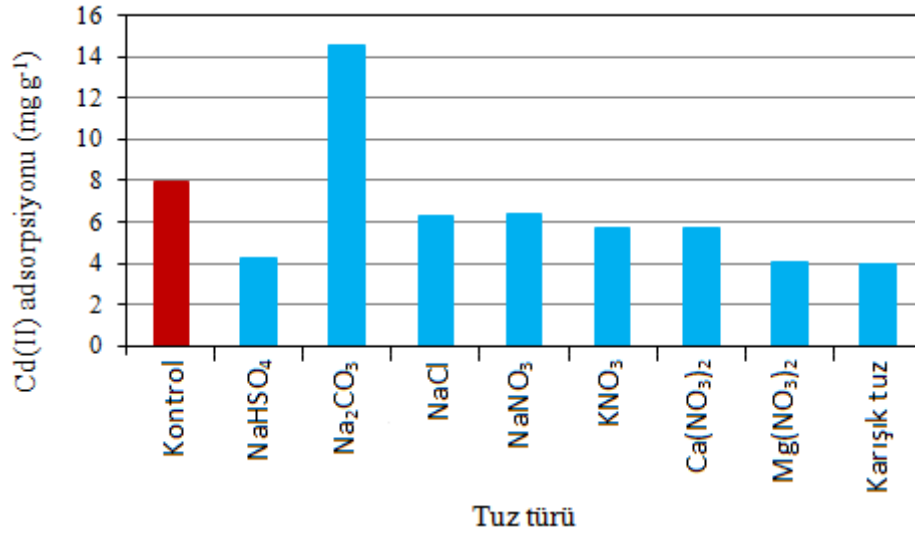
Şekil 3.31. Pb(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 3,5; Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



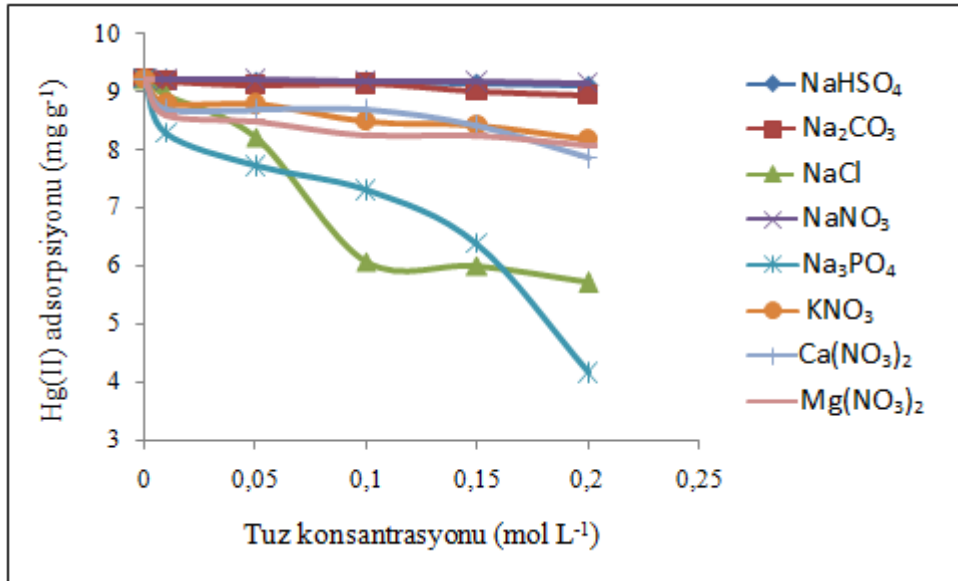
Şekil 3.32. Pb(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 3,5; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



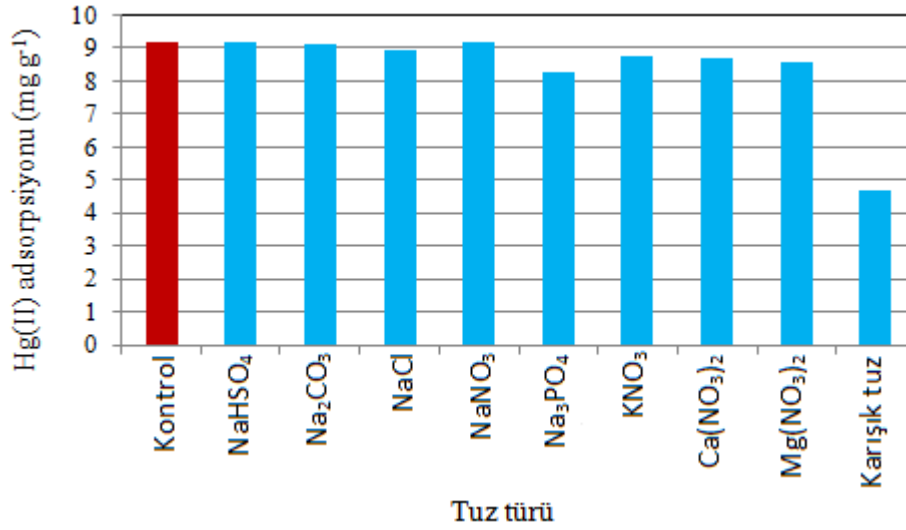
Şekil 3.33. Cd(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 6,0; Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



Şekil 3.34. Cd(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 6,0; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



Şekil 3.35. Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi (pH: 3,5; Hg(II) kons.: 50 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)



Şekil 3.36. Hg(II)'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 3,5; her bir tuz kons.: 0,01 mol L⁻¹; Hg(II) kons.: 50 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm; çalkalama süresi: 4,0 saat)

Çizilen grafiklerden Na₂CO₃ varlığında Cd(II) hariç tüm metal iyonlarının İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna tuzların belli oranlarda negatif etkilerinin olduğu görülmektedir (Şekil 3.27–3.36). İSATAÇ üzerindeki metal adsorpsiyonuna negatif yöndeki etki, tuz konsantrasyonlarının artması ile genelde daha da artmaktadır. Tuzların adsorpsiyona etkileri tek tek incelendiğinde, özellikle Ni(II) adsorpsiyonuna etkilerinin diğer metallere göre daha yüksek, Cu(II) adsorpsiyonuna etkilerinin ise daha az olduğu görülmektedir.

Alkali ve toprak alkali katyonların birçok adsorban üzerinde metal iyonlarının alımını negatif yönde baskıladığına dair pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Deshkar vd., 1990; Al-Asheh ve Duvnjak, 1997; Serencam vd., 2008; Gündoğdu vd., 2009). +2 değerlikli iyonların adsorban üzerinde bir miktar tutunduğunu ve +2 değerlikli Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Hg(II) gibi katyonlarla yer değiştirdikleri, dolayısıyla adsorban kapasitesinin azalması nedeniyle incelenen metal iyonlarının adsorpsiyon veriminin düştüğü düşünülmektedir (Gündoğdu, 2010). Örneğin 0,01 mol L⁻¹ Ca(NO₃)₂ ortamında, Cu(II) adsorpsiyonu % 8,9, Ni(II) adsorpsiyonu % 33,4, Pb(II) adsorpsiyonu % 13,5, Cd(II) adsorpsiyonu % 12,4, Hg(II) adsorpsiyonu da % 5,0 oranında azalmaktadır.

İncelenen metal iyonu ile girişim yapan tüm iyonların aynı anda bulunduğu karışık tuz çözeltisinin adsorpsiyon verimine etkisi en yüksektir. Girişim yapan iyonların karışık olarak aynı anda bulunduğu ortamda incelenen her bir metalin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna net negatif etki; Cu(II) için % 13,1, Ni(II) için % 38,7, Pb(II) için % 31,8,

Cd(II) için % 18,5 ve Hg(II) için % 44,9 olarak hesaplanmıştır. Burada da en büyük negatif etkinin Hg(II) adsorpsiyonunda olduğu görülmektedir. Cu(II) tek tek olduğu gibi karışım halindeki iyonlardan en az etkilen metaldir.

Metal iyonlarının adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi genellikle çözelti ile adsorbanın pH'sındaki değişikliklerle ilişkilendirilmektedir. Elektrolitlerin, adsorpsiyon yüzeyindeki potansiyeli pozitif yönde artırarak etkilediği düşünülmektedir. Metal iyonlarının adsorpsiyonuna elektrolitlerin iyonik şiddet artışının negatif etkisi yüzey yükü etkisinden ziyade, elektrolitlerin adsorpsiyon yüzeyindeki elektrostatik potansiyele direkt etkisinden kaynaklanmaktadır. Elektrolitlerin iyonik şiddetlerinin artmasıyla metal iyon adsorpsiyonunda meydana gelen düşüş, artan iyonik şiddetin adsorban yüzeyindeki potansiyeli daha az negatif yaptığı anlamına gelir (yani adsorpsiyon yüzeyindeki potansiyelin pozitifliği gittikçe artar) ve bu metal iyon adsorpsiyonunu düşürür (Unuabonah vd., 2008).

3.2.2. Sulu Çözeltiden İSATAÇ ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

İSATAÇ'nun sulu çözeltiden Metilen mavisi (MM) moleküllerini uzaklaştırma potansiyeli pH, denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelenmiştir.

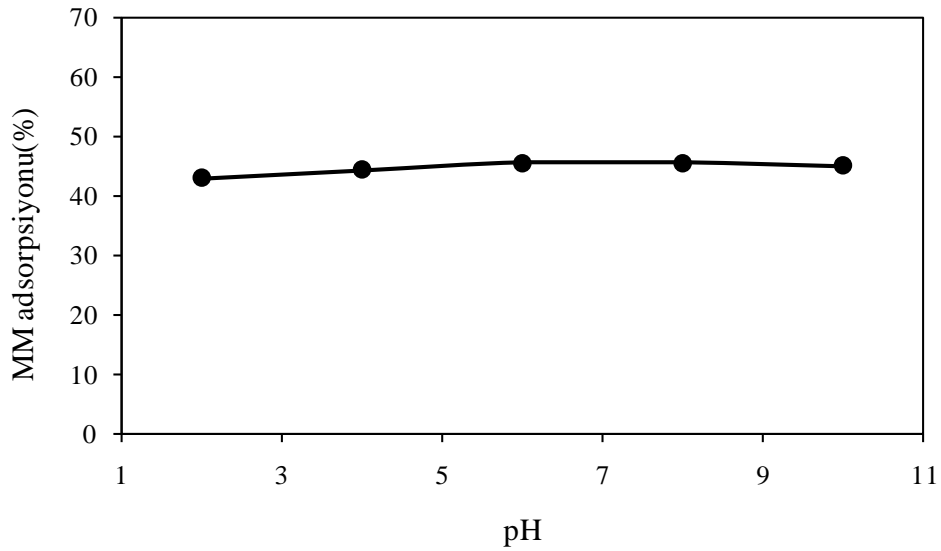
3.2.2.1. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Sulu çözeltiden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, başlangıç konsantrasyonları 1100 mg L^{-1} ve pH'ları 2–10 arasına ayarlanan bir seri MM çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 10'ar mL alınarak içerisinde belli miktarda ($5,5 \text{ g L}^{-1}$) İSATAÇ bulunan 15 mL hacimli PP tüplere ilave edilmiş ve tüp içerikleri oda sıcaklığında ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 12 saat süre ile çalkalanmıştır. Dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti ve adsorban birbirinden 3000 rpm'de santrifüjle ayrılmış ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonları 668 nm'de UV-GB spektrofotometrede ölçülerek tayin edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan başlangıç pH'sına karşı MM adsorpsiyonu (%) grafiği çizilmiştir. Şekil 3.37'de İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun pH'dan bağımsız

olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun pH ile değişimi kullanılan adsorbanın pH_{pzc} değeri ile yakından ilişkilidir. İSATAÇ'nun pH_{pzc} değeri Bölüm 3.1.2'de belirtildiği gibi 6.95'tir. Bu değer altındaki pH değerlerinde adsorbanın net yükü pozitifdir. Ancak MM katyonik bir boyar madde olmasına rağmen pH_{pzc} değerinin altındaki pH değerlerinde de İSATAÇ üzerinde adsorplanmaktadır. Çoğu boyar maddenin çeşitli adsorbanlar üzerinde pH_{pzc} değerinden bağımsız olarak geniş bir pH aralığında adsorbe olduğu pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır (Yener vd., 2008; Altenor vd., 2009; Luo ve Zhang, 2009; Gündoğdu, 2010).

MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonunun incelenen tüm pH değerlerinde çok fazla değişmediği görülmektedir. Herhangi bir pH optimizasyonu gerekmemesine rağmen sonraki çalışmalar pH 7,0'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.37. Sulu çözeltiden İSATAÇ üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1100 mg L^{-1} ; İSATAÇ miktarı: $5,5 \text{ g L}^{-1}$; çalkalama süresi: 12 saat; adsorban tanecik boyutu: $< 74 \text{ }\mu\text{m}$)

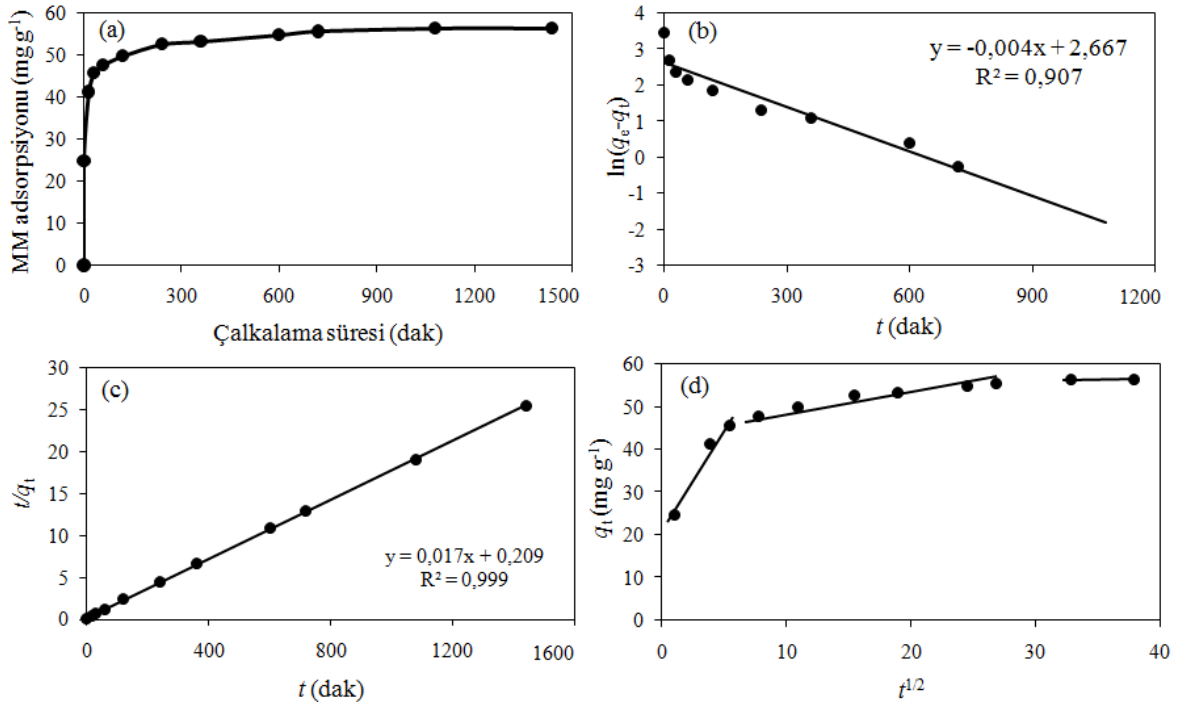
3.2.2.2. Metilen Mavisinin İSATAÇ Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için denge süresinin tayini 0–24 saat aralığında çalışılmıştır. Bunun için pH'ları 7,0'ye ayarlanmış 520 mg L^{-1} konsantasyonlarındaki bir seri MM çözeltileri, $5,5 \text{ g L}^{-1}$ miktarındaki İSATAÇ ile değişik sürelerde çalkalanmıştır. Çalkalamalardan sonra çözelti ve adsorban birbirinden 3000 rpm'de santrifüjle ayrılmış,

çözeltide kalan MM konsantrasyonları 668 nm’de UV-GB spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan çalkalama süresi (dak)’ne karşı MM adsorpsiyonu (mg g^{-1}) grafiği çizilmiştir (Şekil 3.38(a)). Şekil 3.38(a)’ya bakıldığında, İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun ilk 240 dakika içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir.

Denge kinetik verilerle adsorpsiyon hızı, yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı mekanizmayla incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon hızının yalancı birinci mertebeden hız modeliyle uyum içerisinde olmadığını fakat yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. $q_e(\text{den.})$ değerleriyle teorik $q_e(\text{hes.})$ değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin ikinci mertebeden hız ifadesiyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca r^2 değerleri de bunu desteklemektedir (Tablo 3.18). Yalancı birinci mertebeden hız grafiğine bakıldığında (Şekil 3.38(b)), korelasyonunun ($r^2=0,907$) ikinci mertebeden kinetik model kadar uyum göstermediği görülmektedir. Buradan yalancı birinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığı sonucu çıkarılmıştır.

Tanecik içi difüzyon modeli için çizilen $t^{1/2}-q_t$ grafiği (Şekil 3.38(d)) eğimi birbirinden farklı üç doğru içermektedir. Bu da adsorpsiyonu birden fazla işlemin etkilediğine işaret etmektedir. İkinci doğru tanecik içi difüzyonu temsil etmektedir. Grafikten elde edilen sabitler de Tablo 3.19’da verilmiştir. Eğer hız kontrol basamağı sadece tanecik içi difüzyon ise, doğrunun orijinden geçmesi gerekmektedir. Eğer geçmiyorsa hız kontrol işlemi yalnızca tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edilemez, hızı ilk kısımdaki sınır tabaka difüzyonu da belli oranda kontrol etmektedir. Yani bu durumda tanecik içi difüzyon tek başına hız belirleyen basamak olamaz. Dolayısıyla tanecik içi difüzyon grafiği (2. doğru) orijinden geçmediğinden hızı belirleyen basamak sadece tanecik içi difüzyonla açıklanamamaktadır. Tanecik içi difüzyon modeli (Şekil 3.38(d)) ile üç farklı aşamanın her birinin adsorpsiyon verimine katkısına bakıldığında, adsorpsiyonun % 43,8’i sınır tabaka difüzyonu (1.doğru) ile % 10,2’si tanecik içi difüzyonla (2. doğru), % 1’den az bir kısmı ise denge durumunda (3. doğru) gerçekleşmektedir. Dolayısıyla başta sınır tabaka difüzyonu olmak üzere, adsorpsiyon hızı iki basamakla kontrol edilmektedir.



Şekil 3.38. Sulu çözeltiden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli (Başlangıç pH'ı: 7,0; başlangıç MM kons.: 520 mg L⁻¹; İSATAÇ kons.: 5,0 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm)

Tablo 3.18. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

İSATAÇ (g L ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik model				İkinci mertebeden kinetik model		
	q_e (den) (mg g ⁻¹)	q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_1 (dak ⁻¹)	r^2	q_e (hes) (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ dak ⁻¹)	r^2
5,0	56,4	14,40	0,004	0,907	56,8	0,001	0,999

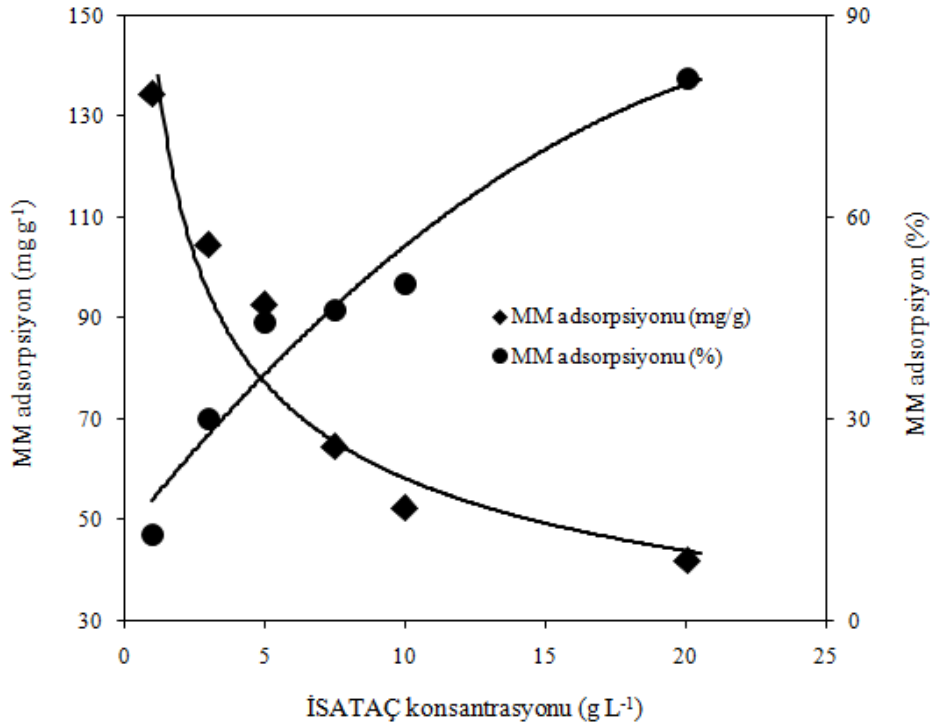
Tablo 3.19. Tanecik içi difüzyon model sabitleri

İSATAÇ (g L ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ dak ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r^2
5,0	0,392	45,5	0,954

3.2.2.3. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna İSATAÇ miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlarda 1045 mg L^{-1} MM çözeltisinin 10'ar mL'lik kısımları 10–200 mg arasında 6 farklı miktardaki İSATAÇ ile ayrı ayrı muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan İSATAÇ konsantrasyonuna karşı MM adsorpsiyonu grafiği çizilmiştir (Şekil 3.39). Şekilden görüldüğü gibi artan İSATAÇ miktarıyla % MM adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MM miktarında düşme gözlenmiştir.

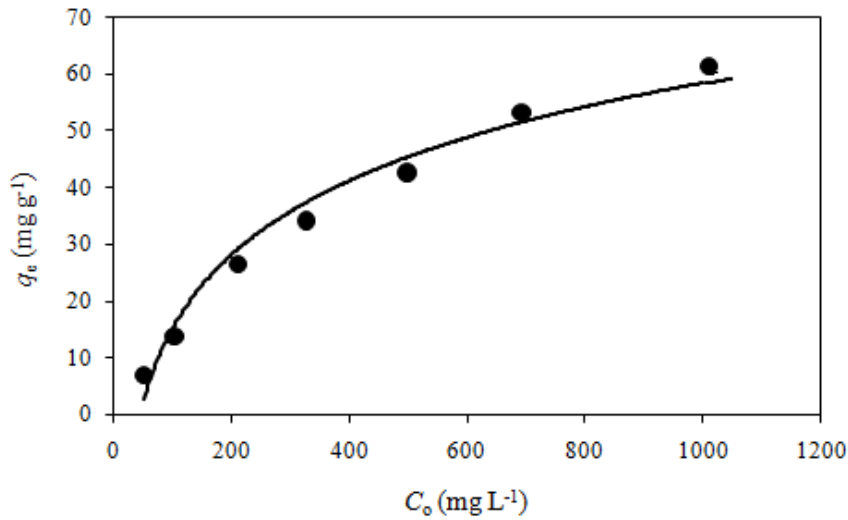
Bu düşüşler iki sebebe bağlanabilir. Birincisi, sabit MM konsantrasyonunda artan İSATAÇ miktarının, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış bölgelerin oluşumuna yol açmasıdır. İkincisi ise yüksek miktardaki İSATAÇ taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından İSATAÇ'nun adsorpsiyon kapasitesinin azalmasıdır (Gündoğdu, 2010).



Şekil 3.39. Sulu çözeltiden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1045 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; İSATAÇ miktarları: 10, 30, 50, 75, 100, 200 mg; çalkalama süresi: 4,0 saat; tanecik boyutu: $< 74 \text{ }\mu\text{m}$)

3.2.2.4. Adsorpsiyona Başlangıç Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Metilen mavisinin (MM) sulu çözeltilerden İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisini araştırmak üzere sabit miktarda İSATAÇ (7,5 g L⁻¹) ile 50–1000 mg L⁻¹ aralığında bir seri MM çözeltileri optimum şartlarda muamele edilmiştir. Veriler ışığında çizilen $C_o - q_e$ grafiği (Şekil 3.40), başlangıçta adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğunu, daha sonra artışın yavaşladığını göstermektedir. Bu tip bir adsorpsiyon izotermi IUPAC'ın sınıflandırmasına göre Tip II izotermine benzemektedir. Tip II izotermi gözeneksiz veya mikrogözenekli bir adsorban ile elde edilmiş normal bir izoterm şeklindedir. İkinci tip izoterm sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunu temsil etmektedir. İzotermi hemen hemen lineer olan orta kısmının başlangıcı çoğu zaman tek tabaka örtülmesinin tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başladığı durumu göstermek için kullanılmaktadır (Braunauer vd., 1940; Greag ve Sing, 1982; Khalfaoui vd., 2003; Condon, 2006; Gündoğdu, 2010; Zahoor, 2011). Adsorpsiyon mekanizmasının başlıca sınır tabaka difüzyonu mekanizması üzerinden yürümesi (Bölüm 3.2.2.2) de MM moleküllerinin büyük ölçüde yüzeyde tabaka halinde adsorplanmış olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.40. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç pH'ı: 7,0; başlangıç MM kons.: 50–1000 mg L⁻¹; İSATAÇ miktarı: 7,5 g L⁻¹; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 µm, çalkalama süresi: 4,0 saat)

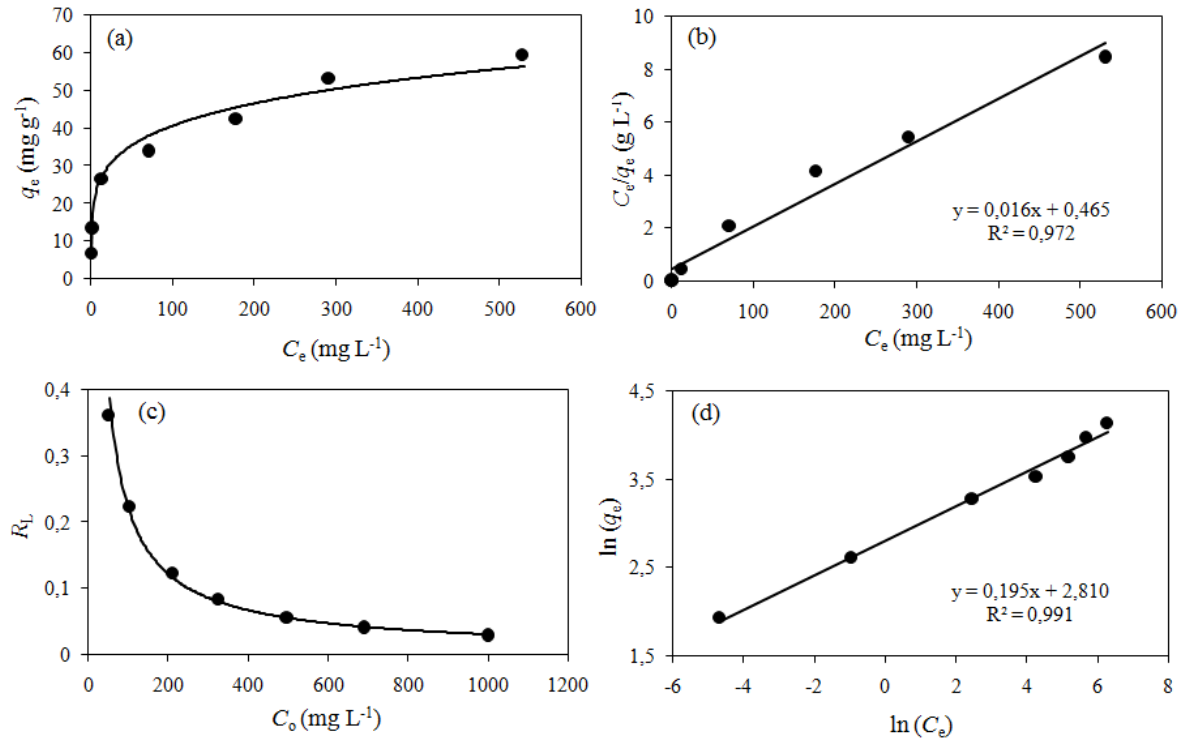
Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için kullanılan en yaygın iki izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir. Bu izoterm modelleri dengede çözültide kalan adsorbat molekülleri (C_e) ile adsorban üzerinde tutunan adsorbat molekülleri (q_e) arasında bir ilişki kurarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklamaktadırlar.

İzoterm için çizilen C_e ' ye karşı q_e grafiği bir temel teşkil etmekte ve çözültide adsorplanmadan kalan miktarla (mg L^{-1}) adsorban üzerinde adsorplanan (mg g^{-1}) miktar arasında doğrusal olmayan bir ilişki kurmaktadır (Şekil 3.41(a)). Homojen yüzeylerde gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Langmuir izoterm modeli için C_e ' ye karşı q_e grafiği adsorpsiyonda başlangıçta hızlı bir artışı ve hemen sonra dengenin kurulmasını ön görmektedir. Bu anlamda İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için C_e ' ye karşı q_e grafiği Langmuir modele uyumlu gibi görünmektedir. Heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Freundlich izoterm modeli için C_e ' ye karşı q_e grafiği, adsorpsiyonun başında hızlı bir artışın oluştuğunu ve daha sonra artış hızının yavaşladığını, ancak ikinci tabaka adsorpsiyonu anına kadar az da olsa adsorpsiyonda yine bir artışın olduğunu ön görmektedir. Çoklu tabaka adsorpsiyonu genelde gazların adsorpsiyonunda görülürken sulu çözültiden organik ve inorganik türler için tek tabakalı adsorpsiyon gözlenmektedir. Bu anlamda C_e ' ye karşı q_e grafiğine bakıldığında Freundlich izoterm modeliyle de uyumlu görünmektedir.

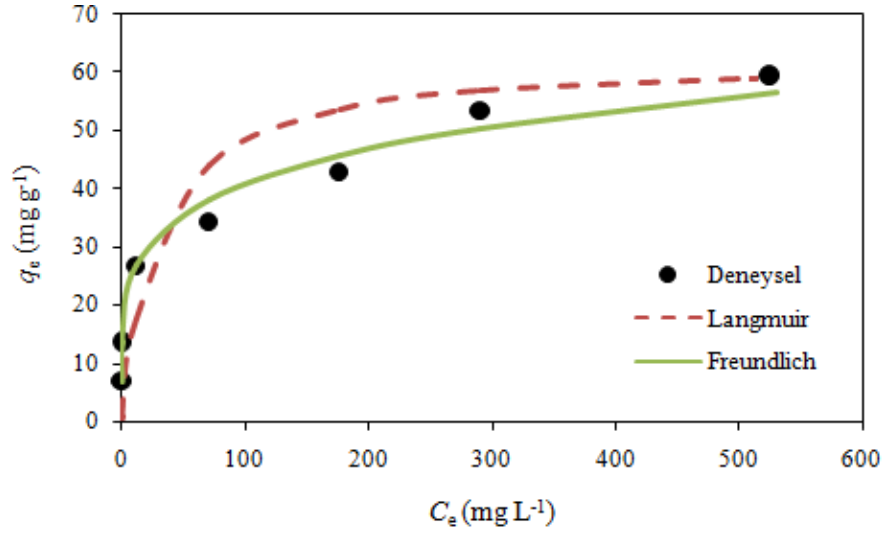
Doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich modellerinin kullanımı sonuçların daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Şekil 3.41(b) ve (d) İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerini göstermektedir. r^2 değerlerine bakıldığında verilerin Freundlich modeline daha yüksek korelasyonla uyduğu görülmektedir ($r^2=0,991$). İki izoterm tipi arasındaki uyumu ya da farkı daha iyi görebilmek için eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri de çizilmiştir (Şekil 3.42). Doğrusal izoterm için kullanılan denklemler (Denklem 1.2 ve 1.5) yardımıyla çizilen grafiklerden Tablo 3.20'de verilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Langmuir için bulunan q_{maks} ve b , Freundlich için bulunan K_f ve n değerleri izotermilerin eğrisel form denklemlerinde (Denklem 1.1 ve 1.4) yerine konularak iki izoterm için de eğrisel formda C_e 'ye karşı q_e grafiği yeniden çizilmiştir. Şekil 3.42'ye bakıldığında Freundlich izotermi için çizilen eğrinin deneysel noktaları daha iyi temsil ettiği görülmektedir. Doğrusal grafiklerde de Freundlich için doğrunun r^2 değeri Langmuir'a göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Dolayısıyla eğrisel formda grafiklerin de türetilmesi verilerin değerlendirilmesi açısından daha yararlı olmaktadır.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi olan ve adsorpsiyonun uygunluğunu tanımlayan R_L değerleri de Denklem 1.3 kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 3.41(c)'deki C_o 'a karşı R_L grafiği çizilmiştir. R_L değerlerinin 1'den çok küçük olması artan başlangıç MM konsantrasyonu ile daha da düşmesi İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun son derece uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

MM'nin İSATAÇ üzerinde maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesine (q_{maks}) bakıldığında (Tablo 3.20) $62,5 \text{ mg g}^{-1}$ ($0,195 \text{ mmol g}^{-1}$) olduğu görülmektedir. Tablo 3.21'de literatürde MM adsorpsiyonu için kullanılan çeşitli adsorbanların maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitelerini (q_{maks}) gösterilmektedir.



Şekil 3.41. Dengedeki MM molekülleri ile İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) C_o 'a karşı R_L grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_o)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 50–1000 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; İSATAÇ tanecik boyutu: < 74 μm ; çalkalama süresi: 4,0 saat)



Şekil 3.42. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği

Tablo 3.20. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

İSATAÇ (g L ⁻¹)	Langmuir sabitleri				r^2	Freundlich sabitleri			
	q_{maks} (mmol g ⁻¹)	b (mg g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)		K_f (mmol g ⁻¹)	n (mg g ⁻¹)	n	r^2
7,5	0,195	62,50	10,88	0,034	0,972	0,052	16,62	5,1	0,991

Tablo 3.21. Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Alg biyokütle	1,0	6,00	Sarat Chandra vd., 2014 Sharma ve Uma, 2010
Pirinç kabuğu aktif karbonu	10,0	9,83	
NaOH ile aktifleştirilmiş diatomit	5,0	27,86	Jian vd., 2013
Hurma ağacı yaprağı	10,0	43,10	Gouamid vd., 2013
Sarı çarkıfelek meyvesi	10,0	44,70	Pavan vd., 2008
İSATAÇ	7,5	62,50	Bu çalışma
Modifiye montmorillonit kil	2,0	69,11	Cottet vd., 2014
Fındık kabuğu	10,0	76,30	Ferrero, 2007
Doğal paligorskit (asbest)	2,0	77,92	Zhang vd., 2015
Polidopamin mikroküreler	0,5	88,89	Fu vd., 2015

Tablo 3.21'in devamı

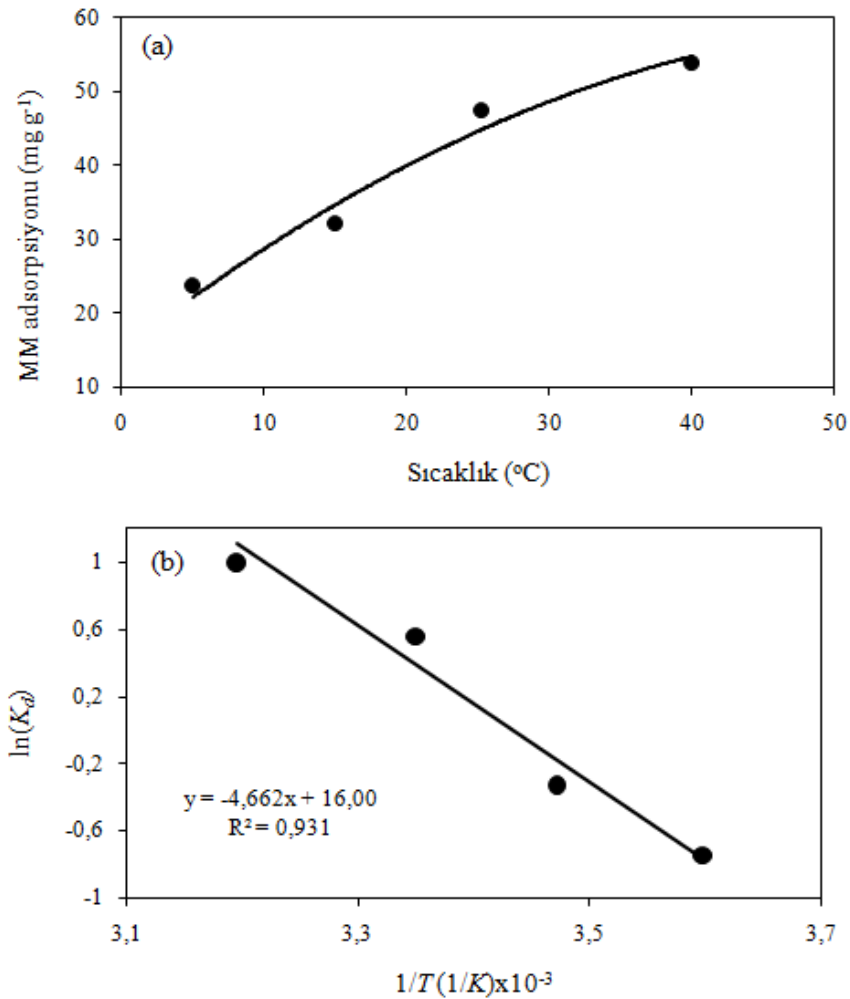
Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Polidopamin mikroküreler	0,5	88,89	Fu vd., 2015
Yerfıstığı aktif karbonu	10,0	164,90	Kannan ve Sundaram, 2001
Hindistan cevizi aktif karbonu	10,0	277,90	Kannan ve Sundaram, 2001
Modifiye bambu bazlı aktif karbon	1,0	286,10	Liu vd., 2010
Atık çay yaprağı	3,5	300,05	Hameed, 2009
KOH ile aktifleştirilmiş fabrika çay atığı aktif karbonu	1,0	344,80	Gündoğdu, 2010

3.2.2.5. Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu etkileyen dolayısıyla incelenmesi gereken önemli bir parametredir. Bu amaçla bir kriyostatla sıcaklığı 5–40 °C arasına ayarlanmış 550 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki bir seri MM çözeltileriyle 7,5 g L⁻¹ miktarındaki İSATAÇ optimum şartlarda muamele edilmiştir. Çözeltide kalan MM konsantrasyonları UV-GB spektrofotometrik olarak belirlendikten sonra her sıcaklık için İSATAÇ üzerinde adsorplanmış MM miktarları hesaplanmıştır. Çizilen Sıcaklık–MM miktarı grafiğine bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.43(a)).

Sıcaklık artışı, MM adsorpsiyonu üzerinde bazı etkiler oluşturmaktadır. Sıcaklığın artışıyla çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin dış sınır tabakasından adsorban taneciklerinin iç gözeneklerine doğru difüzyon hızında bir artış olmaktadır. Buna ilaveten sıcaklık değişimi belli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesini değiştirecektir. Çözelti sıcaklığının artışı adsorpsiyon hızını, dolayısıyla İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM miktarını artırmaktadır. Adsorpsiyon hızındaki artış, sıcaklığın etkisi ile çözeltide dimerik türlerin daha fazla monomerik türlere dönüşmesi sonucunda adsorbat boyutunda bir azalmadan, dolayısıyla adsorbe edilebilir türlerinin sayısında bir artışın olmasından kaynaklanabilmektedir (El-Halwany, 2010; Gündoğdu, 2010).

Sıcaklık değişimi ile belirlenebilen termodinamik parametreler; ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için Denklem 1.14 yardımıyla $\ln K_d - 1/T$ grafiği çizilmiştir (Şekil 3.43(b)). Grafikten hesaplanan değerler Tablo 3.22'de verilmiştir. Tablodaki ΔG değerlerine bakıldığında, 5 ve 15 °C hariç artan sıcaklıkla değerler negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret etmektedir. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için toplam entalpi değişimi de $38,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kimyasal adsorpsiyon için ΔH değerinin $21,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha büyük olduğu düşünüldüğünde, İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun daha çok kimyasal bir işlemle yürüdüğü düşünülmektedir.



Şekil 3. 43. (a) Sulu çözeltilerden MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 550 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7,0; seçilen sıcaklık aralığı: 5–40 °C; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 4,0 saat)

Tablo 3.22. Farklı sıcaklıklarda İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

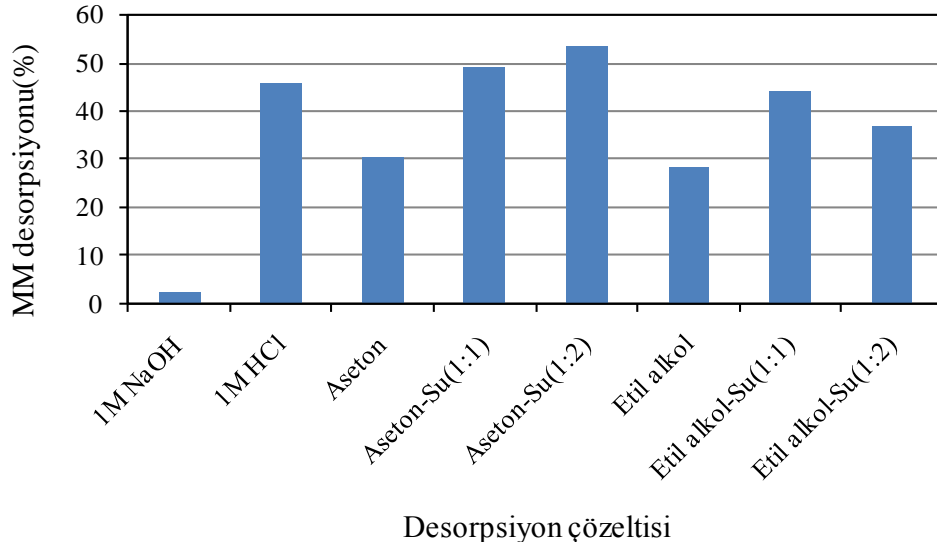
T (K)	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (j mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
278	0,47	1.732		
288	0,68	0.925	133,05	38,76
298	1,92	-1.613		
313	2,69	-2.580		

3.2.2.6. İSATAÇ Üzerinde Adsorplanan Metilen Mavisi Moleküllerinin Desorpsiyonu

Adsorpsiyondan sonra adsorbanın tekrar kullanımı için adsorbat molekülleri ile yüklü adsorbanın rejenerasyonu ya da başka bir ifade ile adsorbat moleküllerinin uygun bir reaktifle veya işlemle desorpsiyonu yöntemin ekonomikliği ve etkinliği açısından son derece önemlidir (Luo ve Zhang, 2009; Gündoğdu, 2010). Bu amaçla İSATAÇ üzerinde adsorplanmış MM moleküllerinin desorpsiyonu için NaOH, HCl, aseton, etil alkol ve bunların saf su ile hazırlanmış karışımlarından toplam 8 farklı desorpsiyon çözeltisi hazırlanmış ve performansları test edilmiştir.

550 mg L⁻¹ MM çözeltisi 0,75 g L⁻¹ İSATAÇ ile optimum şartlarda muamele edilmiştir. Karışım süzöldükten sonra İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM miktarı hesaplanmıştır. MM yüklü İSATAÇ saf su ile yıkanmış ve havada bırakılarak kurutulmuştur. Kurutulan MM yüklü İSATAÇ belirlenen desorpsiyon çözeltilerinin 10'ar mL'si ile her biri 3'er paralel olarak 4,0 saat çalkalanmıştır. Çözeltiye desorbe olan MM miktarları UV-GB spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla çizilen desorpsiyon çözeltisi tipine karşı % MM desorpsiyonu grafiğinden en yüksek desorpsiyon verimini organik yapılu çözeltilerin sağladığı görülmüştür (Şekil 3.44). Bazik çözelti (1 M NaOH) MM desorpsiyonunda son derece düşük bir performans göstermiştir. En yüksek desorpsiyon verimi 1:2 oranında aseton-su karışımı ile elde edilmiştir. Benzer benzeri çözer ilkesi ile organik bir molekül olan MM için desorpsiyon çözücüsünün yine organik bir çözelti olması doğal bir sonuçtur. Ancak desorpsiyon veriminin en fazla % 53,3 olması İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunun başlıca kimyasal bir mekanizma ile ilerlediğini göstermektedir. Bu sonucu ΔH 'ın 38,76 kJ mol⁻¹ olan değeri de desteklemektedir.



Şekil 3.44. İSATAÇ üzerinde adsorplanan MM'nin desorpsiyonu (Başlangıç MM kons.: 550 mg L^{-1} ; İSATAÇ üzerinde adsorplanan ort. MM miktarı: 330 mg g^{-1} ; İSATAÇ miktarı: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; çalkalama süresi: 4,0 saat)

3.2.2.7. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonuna Tuz Konsantrasyonunun Etkisi

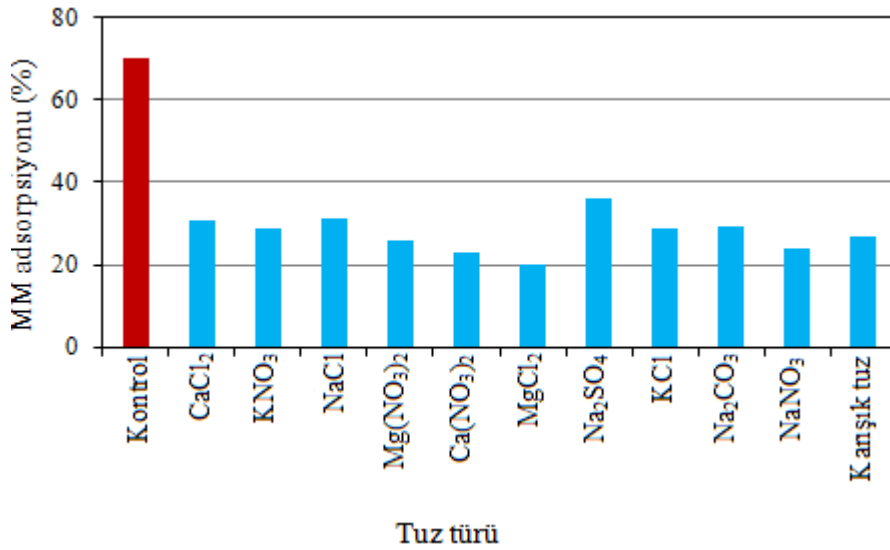
Tekstil imalatı veya boya üretim endüstrisinden açığa çıkan atıksular, boyarmaddelerden başka boyarmadde giderim proseslerinde kirlilik olarak nitelendirilen çeşitli tiplerde süspanse olmuş ve çözülmüş kirlilikleri de içermektedirler. Bu kirlilikler asitler, alkaliler, tuzlar veya metal iyonları olabilir. Çözeltinin iyonik şiddeti, adsorban ve adsorbat yüzeyi arasındaki elektrostatik ve elektrostatik olmayan etkileşimleri kontrol eden faktörlerden biridir (Maurya vd., 2006; Abak, 2007; Ferrero, 2007). Bu sülardan kirlitici türler uzaklaştırılırken bazı iyonların etkilerinin de araştırılması gerekmektedir. Bu amaçla İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonunu iyonik şiddetin nasıl etkilediği araştırılmıştır. $7,5 \text{ g L}^{-1}$ İSATAÇ içeren başlangıç konsantrasyonu 400 mg L^{-1} olan MM çözeltisi ile 100 mg L^{-1} tuz çözeltileri hem ayrı ayrı hem de karışık olarak muamele edilmiştir. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonuna iyonik şiddetin etkisi 100 mg L^{-1} CaCl_2 , KNO_3 , NaCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , Na_2SO_4 , KCl , Na_2CO_3 ve NaNO_3 çözeltileri kullanılarak araştırılmıştır. Optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon işlemlerinden sonra MM'nin adsorpsiyon verimi belirlenmiştir.

Çözeltide tuz iyonlarının varlığı birbirine zıt iki etkiye neden olmaktadır. Birincisi tuz, adsorban yüzeyi ve boyarmadde moleküllerinin zıt değişimlerinin elektrostatik

etkileşimleri engellediği için adsorplanmış miktar, tuz konsantrasyonunun artmasıyla azalır. İkincisi ise tuz, boyarmadde moleküllerinin protonlanmasını kolaylaştırarak ayrışma derecesinde bir artışa neden olmaktadır (Abak, 2007; Doğan vd., 2007).

Elde edilen verilerle çizilen grafik (Şekil 3.46) adsorpsiyon üzerine iyon şiddetinin etkisini göstermektedir. Denge adsorpsiyon miktarı üzerine iyon şiddetinin etkisini gösteren Şekil 3.45'ten görüldüğü gibi ortamın iyon şiddetinin artırılması MM'nin adsorplanan miktarı üzerinde negatif bir etkide bulunmaktadır. Ortama CaCl_2 , KNO_3 , NaCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , Na_2SO_4 , KCl , Na_2CO_3 ve NaNO_3 ilavesi ile adsorpsiyonda bir azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

Bunun nedeni sulu ortamda iyonlaşan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının pozitif yüklü MM ile etkileşmesi ve bu iyonların adsorban yüzeyine adsorplanma eğiliminde olmasından dolayı MM'nin adsorpsiyonunu engellemesinden kaynaklanabilir. Adsorpsiyondaki bu azalma MgCl_2 varlığında daha fazla gözlenmiştir.



Şekil 3.45. MM'nin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 7,0; her bir tuz kons.: 100 mg L^{-1} ; MM kons.: 400 mg L^{-1} ; İSATAÇ kons.: $7,5 \text{ g L}^{-1}$; İSATAÇ tanecik boyutu: $< 74 \text{ } \mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4,0 saat)

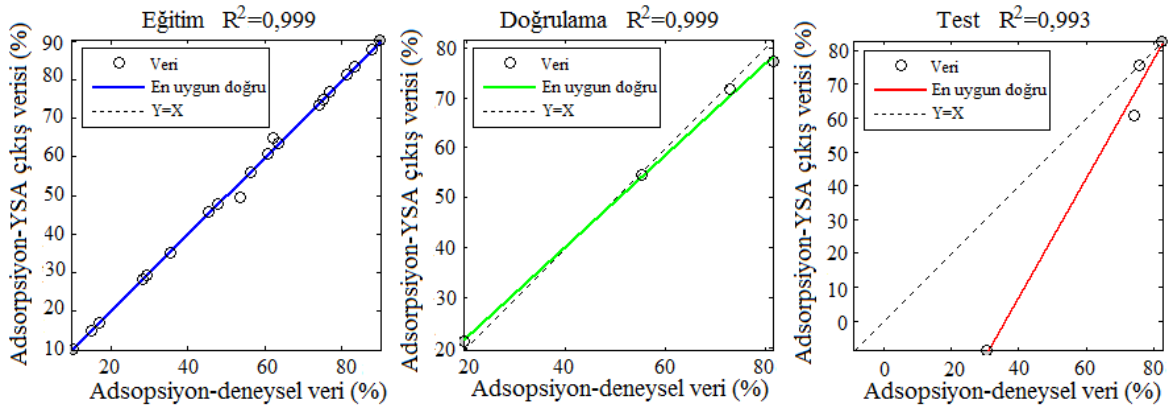
3.3. Yapay Sinir Ağları Yaklaşımı ile İSATAÇ Üzerinde $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ ve MM Adsorpsiyonunun Modellenmesi

Çalışmanın bu aşamasında başlangıç adsorbat konsantrasyonu, başlangıç pH'sı,

sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonuna etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir. Geliştirilen YSA modelleri ile söz konusu kirleticilerin İSATAÇ üzerinde adsorplanan miktarları tahmin edilmiştir. Modellerden elde edilen çıkış verileri ile deneysel veriler karşılaştırılarak irdelenmiştir.

3.3.1. İSATAÇ Üzerinde Cu(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 20 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,0001229 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,999 ve test veri kümesi için ise 0,993 olduğu Eşitlik 1.25 yardımıyla belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.46'da verilmiştir.



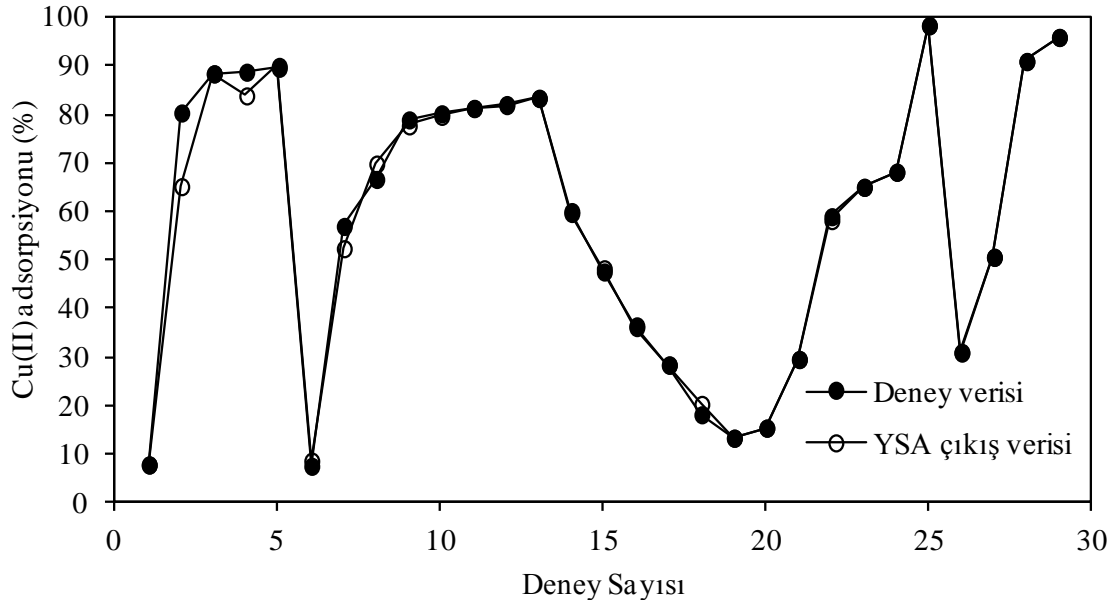
Şekil 3.46. İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.23'teki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut Cu(II) adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.47'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla

deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.23. İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

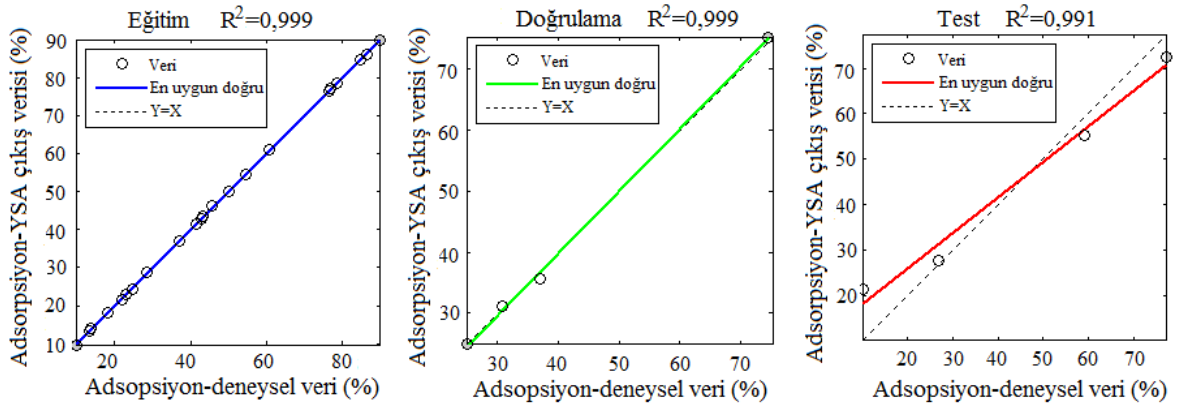
Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L^{-1})	1,0 – 20,0
Başlangıç Cu(II) konsantrasyonu (mg L^{-1})	92,8 – 1058,4
Başlangıç pH'sı	2,0 – 6,0
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 8,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	7,5 – 98,3



Şekil 3.47. İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.2. İSATAÇ Üzerinde Ni(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 14 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,00000764 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,999 ve test veri kümesi için ise 0,991 olduğu Eşitlik 1.25 yardımıyla belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.48'de verilmiştir.

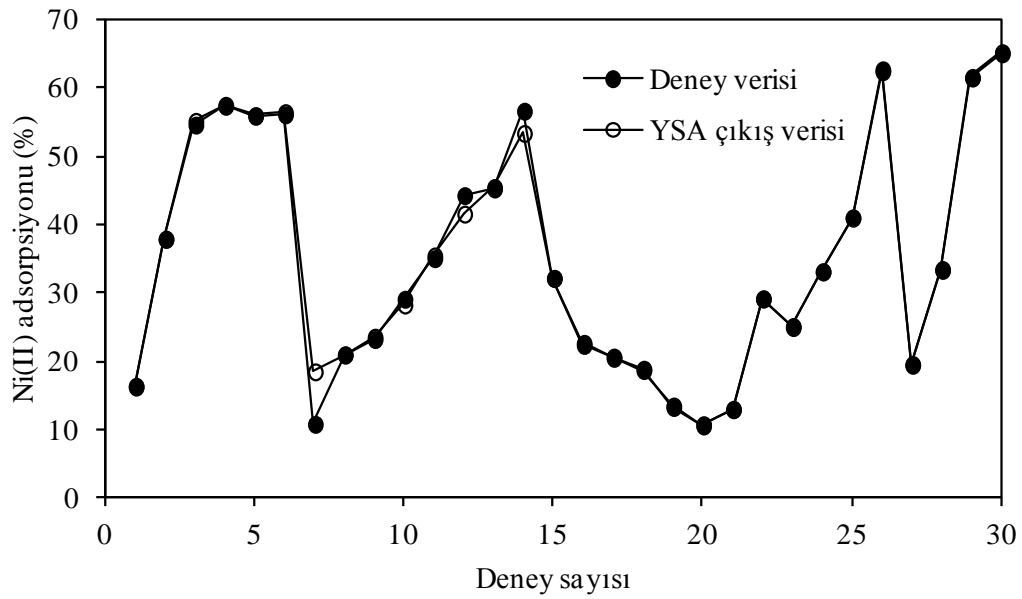


Şekil 3.48. İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.24'teki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut Ni(II) adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.49'da gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.24. İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0 – 20,0
Başlangıç Ni(II) konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	94,2 – 1091,6
Başlangıç pH'sı	2,0 – 7,0
Sıcaklık (°C)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 8,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	10,8 – 65,3

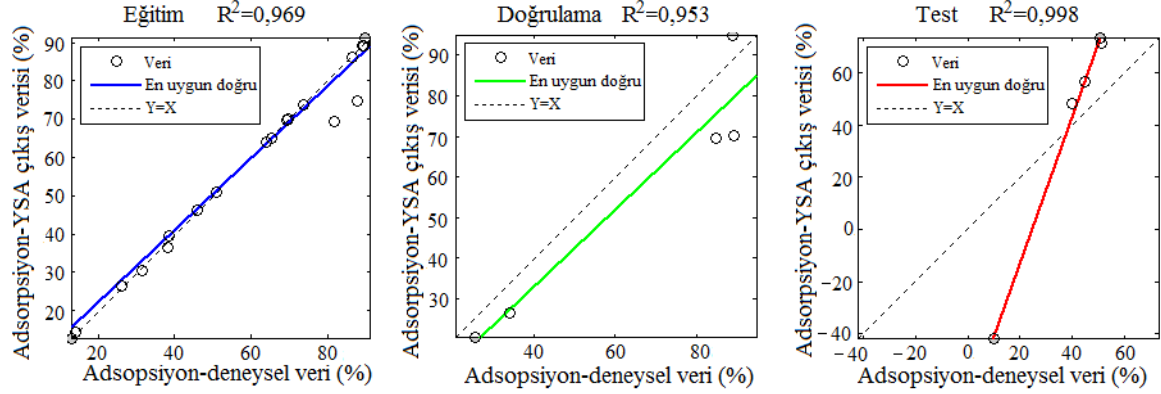


Şekil 3.49. İSATAÇ üzerinde Ni(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.3. İSATAÇ Üzerinde Pb(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 18 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,003891 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,969, doğrulama veri kümesi için 0,953 ve test veri kümesi için ise 0,998 olduğu Eşitlik 1.25 yardımıyla

belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.50'de verilmiştir.

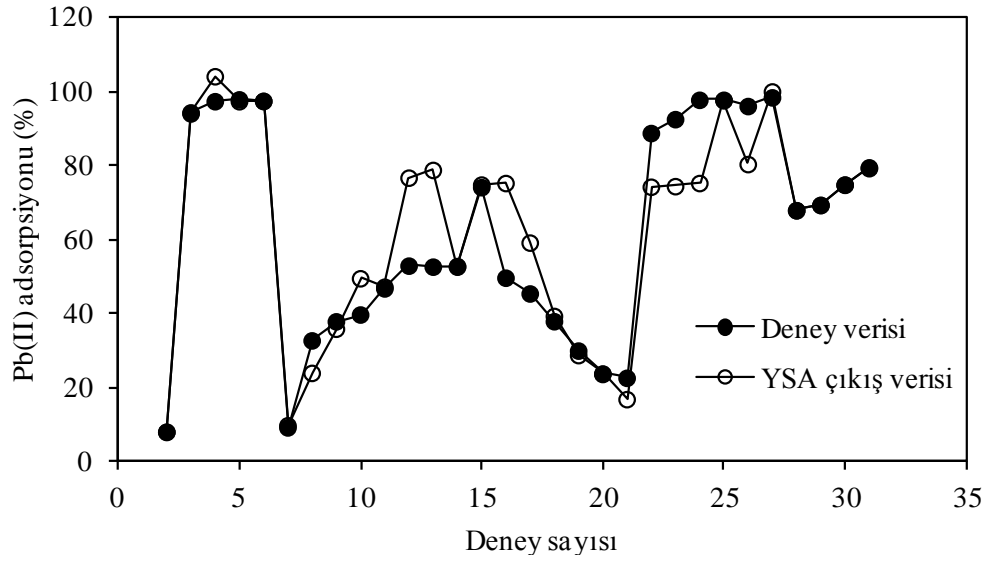


Şekil 3.50. İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.25'teki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut Pb(II) adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.51'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlardan bazılarının deneysel sonuçlardan saptığı, ancak büyük bir kısmının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmekte olup geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.25. İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

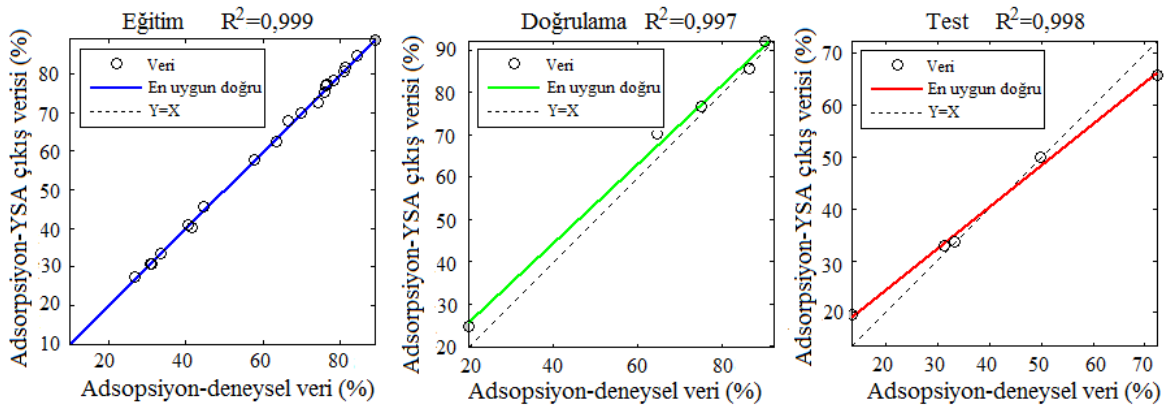
Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L^{-1})	1,0 – 20,0
Başlangıç Pb(II) konsantrasyonu (mg L^{-1})	72,4 – 1000
Başlangıç pH'sı	1,0 – 5,0
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 8,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	4,6 – 98,5



Şekil 3.51. İSATAÇ üzerinde Pb(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.4. İSATAÇ Üzerinde Cd(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 8 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,00006075 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,997 ve test veri kümesi için ise 0,998 olduğu Eşitlik 1.25 yardımıyla belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.52’de verilmiştir.

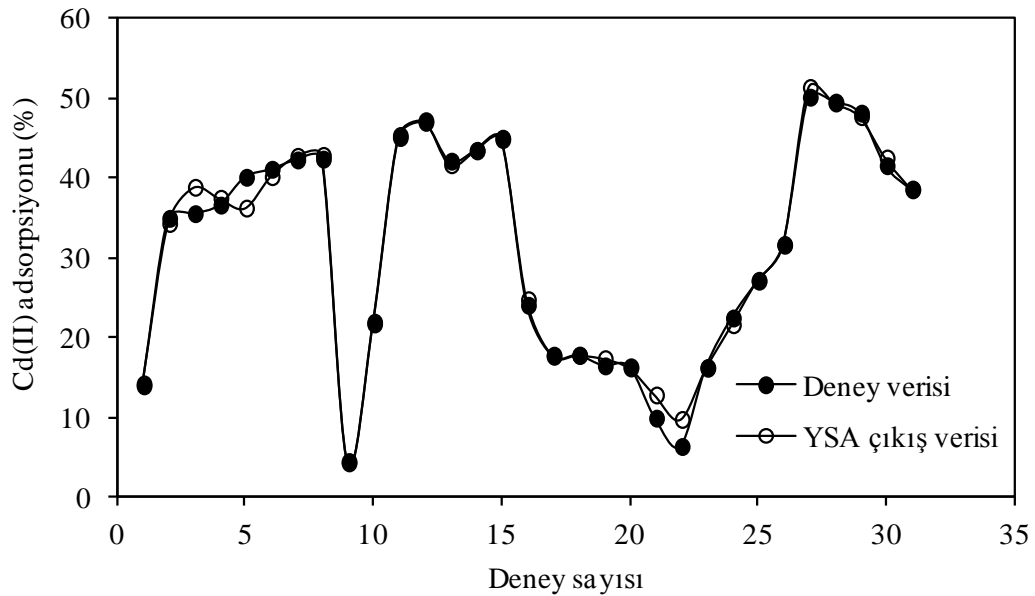


Şekil 3.52. İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.26'daki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut Cd(II) adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.53'te gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.26. İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

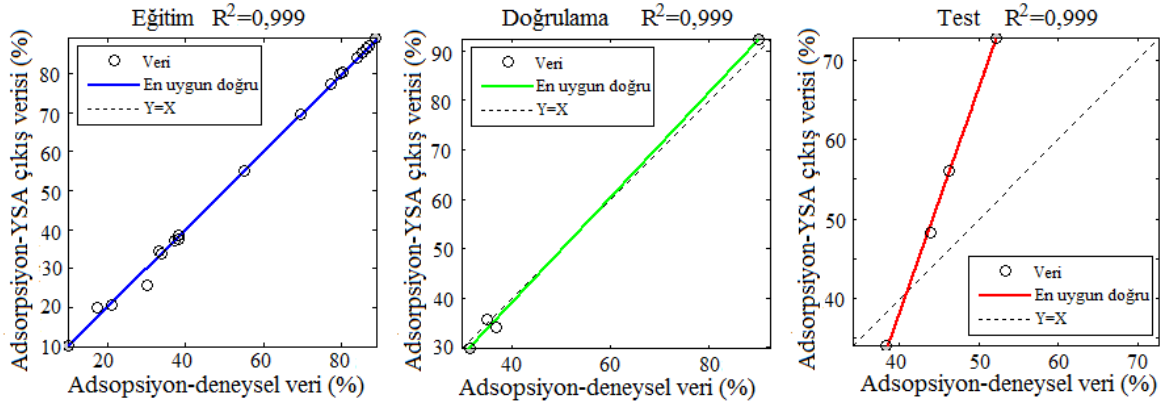
Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L^{-1})	1,0 – 20,0
Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu (mg L^{-1})	82,4 – 918,0
Başlangıç pH'sı	2,0 – 7,0
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 8,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	4,3 – 50,1



Şekil 3.53. İSATAÇ üzerinde Cd(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.5. İSATAÇ Üzerinde Hg(II) Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 10 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,00001483 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,999 ve test veri kümesi için de 0,999 olduğu Eşitlik 1.25 yardımıyla belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.54'te verilmiştir.

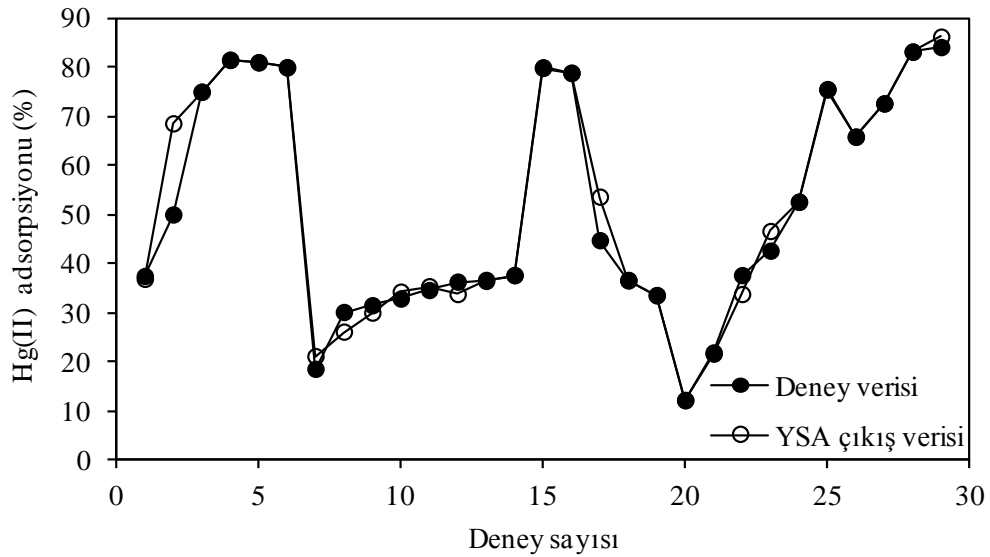


Şekil 3.54. İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.27'deki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut Hg(II) adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.55'te gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.27. İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0 – 20,0
Başlangıç Hg(II) konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	50 – 400
Başlangıç pH'sı	2,0 – 7,0
Sıcaklık (°C)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 8,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	12,1 – 84,1

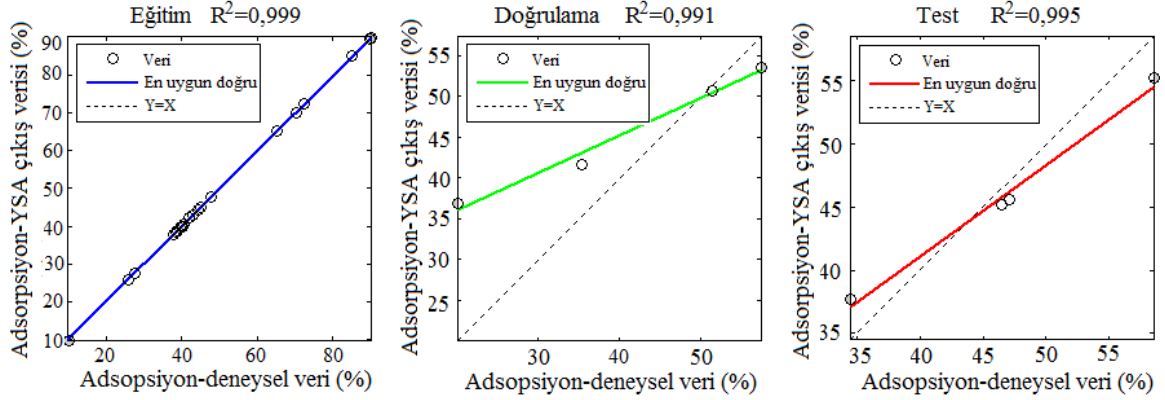


Şekil 3.55. İSATAÇ üzerinde Hg(II) adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

3.3.6. İSATAÇ Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

İSATAÇ üzerinde Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu için gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin 12 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Bu YSA modelinde ortalama karesel hata (MSE) Eşitlik 1.23 yardımıyla 0,00000028 olarak elde edilmekle birlikte, eğitim verisi için R^2 değeri 0,999, doğrulama veri kümesi için 0,991 ve test veri kümesi için 0,995 olduğu Eşitlik 1.25

yardımla belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama ve test verilerine ilişkin regresyon analizi Şekil 3.56’da verilmiştir.

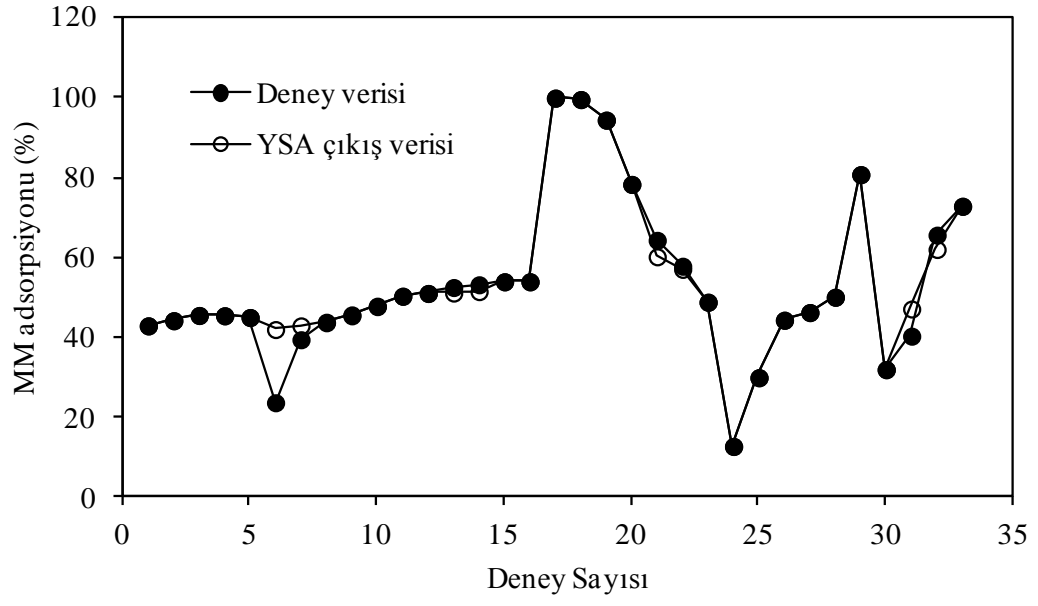


Şekil 3.56. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, doğrulama ve test verileri için regresyon analizi

Tablo 3.28’deki değişken aralıkları kullanılarak geliştirilen YSA modelinin, mevcut MM adsorpsiyonunun deney verilerine uygulanmasıyla elde edilen adsorpsiyon değerleri ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri arasındaki uyum Şekil 3.57’de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere YSA modelinin tahmin ettiği sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve geliştirilen YSA modelinin deneyleri temsil ettiği kanısına varılmıştır.

Tablo 3.28. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin değişken aralıkları

Değişkenler	Aralık
Girdi Katmanı	
Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	1,0 – 20,0
Başlangıç MM konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	51,8 – 1197,7
Başlangıç pH'sı	2,0 – 10,0
Sıcaklık (°C)	5 – 40
Temas süresi (saat)	0,02 – 24,00
Çıktı Katmanı	
Adsorpsiyon (%)	12,9 – 99,9



Şekil 3.57. İSATAÇ üzerinde MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atıkların yeniden değerlendirilmesi gerektiği fikrinden yola çıkarak içme suyu arıtımında koagülasyon-flokülasyon işlemlerinin kullanımı sonucu kaçınılmaz bir yan ürün olarak ortaya çıkan İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru (İSATAÇ), bu çalışmada sulu çözültiden çeşitli kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Herhangi bir fiziksel veya kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmayan İSATAÇ, çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra sulu çözültiden adsorpsiyon performansı organik ve inorganik karakterli bazı kirletici türler üzerinde test edilmiş ve İSATAÇ üzerinde bu kirletici türlerin adsorpsiyonuna deneysel parametrelerin etkileri birlikte incelenerek Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bazı önemli sonuçlar kısaca aşağıda sıralanmıştır.

Adsorban olarak kullanılan İSATAÇ'ın nem, yoğunluk, uçucu madde, sabit karbon ve kül tayinlerinin yanı sıra pH-pH_{pzc}, yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu), yüzey karakterizasyonu (BET yüzey alanı, gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları) yapılmış, iyot ve MM (Metilen Mavis) sayıları belirlenmiş, elementel, SEM-EDS, FT-IR, XRD, XRF ve TGA/DTA analiz gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir.

Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında İSATAÇ'ın sabit karbon ve uçucu madde miktarlarının düşük, kül miktarının ise yüksek oluşu yapısının daha çok inorganik içeriğe sahip olduğunu göstermiştir. İSATAÇ'ın pH değerinin hafif asidik bölgede olduğu görülmüş, pH_{pzc} değerlerinin de 7'den düşük çıkması asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret etmiştir. Boehm titrasyonundan da İSATAÇ'ın yüzeyinde asidik grupların olduğu görülmüştür. Farklı adsorbanların BET yüzey alanları (S_{BET}) ile İSATAÇ'ın BET yüzey alanı karşılaştırıldığında İSATAÇ'ın $15,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan BET yüzey alanı değerinin aktif karbonlara göre düşük, kil ve bazı biyosorbentlere göre yüksek olduğu görülmüştür. İSATAÇ'ın BJH yöntemine gözenek boyut dağılımları belirlenmiş ve adsorbanın mikro (< 2 nm) ve mezo (2–50 nm) gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. Mezo gözenek çapları, ağırlıklı olarak 2-5 nm arasında değiştiğinden yapının genel olarak küçük mezo gözeneklerden oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bazı adsorbanlara göre düşük yüzey alanına sahip olan İSATAÇ'ın İyot ve MM sayısı belirlenmiş ve yine bu adsorbanlarla karşılaştırıldığında İSATAÇ'ın daha yüksek İyot ve MM sayısına sahip olduğu

görülmüştür. Bu durum İSATAÇ'ın homojen veya yüksek mikrogözenekliliği ile açıklanmıştır. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde düşük C içeriği İSATAÇ'ın inorganik yapıda olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyondan önce çekilen SEM fotoğraflarıyla adsorbanın mikroyapı incelemesi yapılmış ve adsorbanın değişen büyüklüklerde topaklanmış, köşeli ve yapraksı tanecikler içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında İSATAÇ yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti çıkıntılara sahip olduğu, yüzeyde gözenek yapılarının ve kanalların fazla olmadığı görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra çekilen SEM fotoğrafları incelendiğinde İSATAÇ'ın yüzey şekillerinde gözle görülür bir değişim gözlenmemiştir. İSATAÇ'ın bazı kirletici türleri (metalleri) adsorplayıp adsorplamadığını kanıtlamak amacıyla EDS analizi yapılmış, İSATAÇ'ın adsorpsiyondan önceki (metal adsorplamamış) EDS analizi ile karşılaştırılarak incelenmiş ve metallere ait belirgin pikler görülmüştür. Dolayısıyla İSATAÇ'ın metalleri adsorpladığı kanıtlanmıştır. İSATAÇ'ın ve kirletici türleri adsorpladığı düşünülen İSATAÇ'ın FT-IR spektrumlarına bakıldığında geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra fonksiyonel grupların bir kısmı adsorbat iyonları ile işgal edildiğinden geçirgenlik değerleri azalmıştır. Azalan bu değerler sulu çözülden kirletici türlerin İSATAÇ üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır. Ayrıca MM adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumunda da İSATAÇ'ın IR spektrumuna ilaveten MM'nin varlığına işaret eden ilave pikler gözlenmiştir. İSATAÇ'ın mineralojik yapısı XRD metodu ile kalitatif olarak belirlenmiş ve İSATAÇ'ın kaolinit, kuvars, muskovit ve kalsit minerallerini yoğun olarak içerdiği görülmüştür. XRF analizi sonucu İSATAÇ'ın ana bileşenlerinin %52,50 oranında SiO₂, % 17,70 oranında Al₂O₃, %7,30 oranında Fe₂O₃ olduğu görülmüştür. DTA-TGA teknikleri ile İSATAÇ'ın termal davranışı izlenmiş ve termel kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür.

İSATAÇ'ın sulu çözülden Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisini(MM) adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırma potansiyeli, adsorpsiyon verimine başlangıç pH'sının, çalkalama süresinin, başlangıç metal ve adsorban konsantrasyonlarının, ortamdaki çeşitli tuzların, çözelti sıcaklığının etkileri incelenerek belirlenmiştir. Ayrıca İSATAÇ üzerinde adsorplanan bu kirletici türlerin uygun sıyırma çözülteleri ile desorpsiyonu için denemeler gerçekleştirilmiştir. İSATAÇ üzerinde kirletici türlerin adsorpsiyonu için optimum başlangıç pH'sı değerleri; Pb(II) ve Hg(II) için 3,5, Cu(II) ve Ni(II) için 5,0, Cd(II) için 6,0, MM'si için ise 7,0 olarak belirlenmiştir. İSATAÇ üzerinde kirletici türlerin adsorpsiyonunun dengeye ulaşma süreleri 4,0 saat olarak

belirlenmiştir. Denge kinetik verilerle incelenen tüm kirletici türlerin İSATAÇ üzerinde adsorpsiyon hızları incelendiğinde hepsinin adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğu, tanecik içi difüzyon modeli ile de adsorpsiyon hızının sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyonla kontrol edildiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonla söz konusu kirletici türlerin uzaklaştırılma verimine İSATAÇ miktarının etkisi incelendiğinde, artan İSATAÇ miktarı ile toplam yüzey alanının ve dolayısıyla toplam adsorpsiyon bölgelerinin artmasından dolayı çözeltilerden adsorplanan kirletici miktarında artış gözlenmiştir. Ancak bu artış doğrusal olmayıp azalan ivmeli bir artış olduğundan gram adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı, İSATAÇ miktarının artmasıyla azalma göstermiştir.

İSATAÇ üzerinde kirletici adsorpsiyonuna başlangıç kirletici konsantrasyonunun etkisi incelenmiş başlangıçta düşük başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonda hızlı bir artış olmuş, daha sonra adsorban kapasitesinin yavaş yavaş dolmasından dolayı artış hızında azalmalar, dolayısıyla artan kirletici konsantrasyonu ile adsorpsiyon yüzdesinde düşmeler olmuştur. İSATAÇ'ın adsorpsiyon davranışı Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile açıklanmış, İSATAÇ üzerinde Cu(II) adsorpsiyonunu en iyi temsil eden Langmuir, Hg(II) ve MM adsorpsiyonunu Freundlich, Ni(II), Pb(II) ve Cd(II) adsorpsiyonunu ise her iki izoterm modeli de temsil etmiştir. Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi olan ve adsorpsiyonun uygunluğunu tanımlayan R_L değerlerinin 0–1 arasında olması ve artan başlangıç adsorbat konsantrasyonu ile daha da düşmesi İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve MM adsorpsiyonunun son derece uygun olduğunu kanıtlamıştır. Yine Langmuir izoterm modelinden elde edilen İSATAÇ'ın Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve MM'ni maksimum adsorplama kapasitesi sırasıyla 28,27; 26,86; 47,82; 20,55; 27,72; 62,50 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, İSATAÇ'ın bir çok adsorbandan daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür.

Sulu çözeltilerden İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiş adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmüştür. ΔH değerlerinin pozitif çıkması, İSATAÇ üzerinde bu kirletici türlerin adsorpsiyon davranışının endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

0,10 mol L⁻¹ HCl ile Cu(II) % 78,0; Ni(II) % 63,6; Pb(II) %76,0; Cd(II) %94,9; Hg(II) %100 oranında, MM ise 1:2 oranında aseton-su karışımı ile % 53,3 oranında desorbe edilmiştir. Adsorpsiyona iyonik şiddetin negatif ya da pozitif etkilerinin olup

olmadığı araştırılmış, Na_2CO_3 varlığında Cd(II) adsorpsiyonu hariç bu kirletici türlerin adsorpsiyonunu iyonik şiddet negatif yönde etkilemiştir.

Yapay Sinir Ağları (YSA) yaklaşımı ile bazı deneysel parametrelerin İSATAÇ üzerinde Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonuna etkileri göz önüne alınarak Yapay Sinir Ağı (YSA) modelleri geliştirilmiştir. Gizli katmandaki nöron sayıları değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmada en iyi YSA modelinin Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi (MM) adsorpsiyonu için sırasıyla 20, 14, 18, 8, 10, 12 nöronlu ağ olduğu belirlenmiştir. Eğitim, doğrulama, test veri kümesi için R^2 değerlerinin 1'e çok yakın, ortalama karesel hata (MSE) değerlerinin çok küçük ve modellerin tahmin ettiği çıkış verileriyle deneysel verilerin uyum içerisinde oluşu geliştirilen bu YSA modellerinin söz konusu kirletici türlerin İSATAÇ üzerindeki adsorpsiyonunu temsil ettiğini göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, İSATAÇ ile atık sulardan Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) ve Metilen Mavisi (MM)'nin uzaklaştırılmasında hiçbir fiziksel ve kimyasal aktifleştirme gerekmeksizin bir adsorban olarak kullanılabileceği görülmüştür. Atık su arıtımında önemli bir rol oynayan adsorbanlar zeolitler, reçineler, killer, aktif karbonlar, çapraz bağlı kopolimerler ve biyosorbentlerdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bu adsorbanlara alternatif olarak İSATAÇ gibi düşük maliyetli bir atık maddenin atık su arıtımında kullanımı birçok açıdan önemlidir. İçme suyu arıtma tesisleri yer altı ve yüzey suyu kaynaklarından aldıkları ham suyu insan sağlığına zarar vermeyecek düzeyde arıtır ve içilebilir kıvama getirirken kaçınılmaz bir yan ürün olarak bu atık (İSATAÇ)'ları oluştururlar. Bu tesisler için kimyasal içerikli ve Katı Atıkların Kontrol Yönetmeliğine göre bertaraf edilmesi zorunlu İSATAÇ'ın işlenmesi ve bertaraf edilmesi gittikçe büyüyen bir problem haline gelmiştir. Bu atıkların sadece küçük bir kısmı katı madde ve önemli bir kısmı da su içerdiğinden büyük hacimler işgal ederler ve dolayısıyla depo edilmeleri güçtür. Uygun koşullarda depo edilemediklerinde yada direkt olarak alıcı ortamlara deşarj edildiklerinde bazı çevre sorunlarına yol açmaktadırlar. Atık bir madde olan İSATAÇ'ın arıtım aşamalarının kaçınılmaz bir yan ürünü olmasından dolayı sıfır maliyetinin oluşu ve kolay elde edilişi onu kullanışlı bir adsorban yapmaktadır. Bu atıkların hammadde değeri göz önüne alındığında Türk ekonomisinin gereksinimi olan malzemelerin üretilmesinde İSATAÇ gibi atıkların yeniden değerlendirilmesi (geri dönüşüm) önem kazanmaktadır. Ayrıca atıkların işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması insan ve çevre sağlığını koruma açısından da son derece önemlidir. Ekonomik değeri olmayan İSATAÇ'ın atık suların

arıtımında bir adsorban olarak kullanımıyla içme suyu arıtma tesislerinin bir külfetten kurtarılması, ekonomiye yeni bir adsorbanın kazandırılması ve önemli bir çevre sorununun çözümüne yardımcı olunması bu çalışmayı anlamlı kılmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda İSATAÇ, tesisten temin edildiği şekliyle kullanılmış ve bu atığa herhangi bir fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmamıştır. Sonraki çalışmalarda, İSATAÇ'ın aktivasyon işlemi ile kapasitesi artırılarak farklı özellikte adsorbanlar üretilebilir.

Mevcut deney verileriyle söz konusu kirleticiler için geliştirilen modeller YSA'nın adsorpsiyon deneylerinin modellenmesinde etkili bir teknik olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Bu çalışmanın devamında YSA'nın, yapılacak deneyleri yönlendirmesi bakımından bir tahmin aracı olarak kullanılması düşünülmektedir. Böylece daha az sayıda deney, deneysel parametrelerin optimizasyonunun gerçekleştirilmesi ve İSATAÇ'ın sulu çözümlerden kirletici türleri maksimum giderme veriminin belirlenmesi hedeflenmektedir.

5. KAYNAKLAR

- Abak, H., 2008. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir. □
- Adbulkarim, M. ve Al-Rub, F. A., 2004. Adsorption of Lead İons from Aqueous Solution onto Activated Carbon and Chemically-Modified Activated Carbon Prepared from Date Pits, Adsorption Science Technology, 22,2, 119-134.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad,R. ve Ahmad, J., 2000. Adsorption Studies on *Citrus Reticulata* (Fruit Peel of Orange): Removal and Recovery of Ni(II) from Electroplating Wastewater, Journal of Hazardous Materials, B79, 117–131.
- Akikol, İ., 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Journal of Biochemical Engineering, 7, 79-84.
- Aksu, Z., Gönen, F. ve Demircan, Z., 2002. Biosorption of Chromium(VI) İons by Mowital® B30H Resin Immobilized Activated Sludge in A Packed Bed: Comparison with Granular Activated Carbon, Process Biochemistry, 38, 175-186.
- Aktay, Y., 2001. Ağır metallerin Kitin ve Kitosan üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Albertin, P., Babato F., Faccni G., Mastella C. ve Navazivo, G., 1990. Caratteristiche e Possibilita di Smaltimento dei Fanghi di Potalbilizzaione, Inquinamento 1.
- Alberty, R.A. ve Silbey, R.J., 1992. Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J. ve Gaspard, S., 2009. Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation, Journal of Hazardous Materials, 165, 1029–1039.
- Al-Asheh, S. ve Duvnjak, Z., 1997. Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark, Journal of Hazardous Materials, 56, 35–51.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K. ve Williams, R.A., 2007. Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu and Pb from Wastewater, Chemical Engineering Journal, 132, 299–309.

- Amini, P., 2012. *Stenotaphrum Secundatum* (Walter) Kuntze ile Kurulu Çim Alanlarda Kapak Malzemesi Olarak İçme Suyu Arıtma Çamuru Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- An, H.K., Park, B.Y. ve Kim, D.S., 2001. Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, Water Research, 35, 3551–3556.
- Angın, Z. ve Angın, A., 2005. Şişen Killerin Geoteknik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Eylül, Adana, Bildiriler Kitabı: 365-379.
- Anirudhan, T.S., Bringle, C.D. ve Radhakrishnan, P.G. 2012. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay: Kinetic and Equilibrium Studies, Chemical Engineering Journal, 200–202, 149–157.
- Arshadi, M., 2015. Manganese Chloride Nanoparticles: A Practical Adsorbent for the Sequestration of Hg(II) Ions from Aqueous Solution, Chemical Engineering Journal, 259, 170–182.
- Aslan, M., 2007. İçme Suyu Arıtma Çamurunun Yonga Levha Üretiminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- ASTM D 4607, 2006. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards.
- Atkins, P.W., 1998. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York. Çeviri: Fizikokimya, Çeviri Ed.: Yıldız, S., Yılmaz, H. ve Kılıç, E., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1014s.
- Axtell, N.R., Sternberg, S.P.K. ve Claussen, K., 2003. Lead and Nickel Removal Using *Microspora* and *Lemna Minor*, Bioresource Technology, 89, 41-48.
- Ayyappan, R., Carmalin-Sophia, A., Swaminathan, K. ve Sandhya, S., 2005. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution using Carbon Derived from Agricultural Wastes, Process Biochemistry, 40, 1293-1299.
- Babatunde, A. O. ve Zhao, Y. Q., 2007. Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: An International Review of Beneficial Reuses, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37, 2, 129-164.
- Bae Jr., C.F. ve Mesmer, R.E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, Water Research, 33, 2469–2479.

- Balaram, V., Vummiti, D., Roy, P., Taylor, C., Kar, P., Raju, A.K. ve Abburi, K., 2013. Determination of Precious Metals in Rocks and Ores by Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometry for Geochemical Prospecting Studies, Current Science, 104,9, 1207–1215.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., 1996. Microbial Decolourization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, Bioresource Technology, 58, 217–227.
- Barakat, M.A., 2011. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, Arabian Journal of Chemistry, 4, 361-377.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G. ve Halenda, P.H., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances: I. Computation from Nitrogen Isotherms, Journal of the American Chemical Society, 73, 373.
- Barrow, G.M., 1996. Physical Chemistry, McGraw-Hill Inc, Boston.
- Başbüyük, M. ve Forester, C. F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristic of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System, Process Biochemistry, 38, 1311-1316.
- Bayram, E. ve Ayranci, E., 2010. Electrochemically Enhanced Removal of Polycyclic Aromatic Basic Dyes from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Cloth Electrodes, Environmental Science & Technology, 44, 6331–6336.
- Bektaş, N., ve Engin, G., 2006. Adsorpsiyon Proseslerinde Kullanılan Genel Amaçlı İzoterm Modellerinin İncelenmesi, CEVKOS, Gebze.
- Benguella B. ve Benaissa, H., 2002. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies, Water Research, 36, 2463–2474.
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M. ve Addou, A., 2008. Methylene Blue and İodine Adsorption onto An Activated Desert Plant, Bioresource Technology, 99, 8441–8444.
- Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., 2005. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) Leaf Powder, Dyes and Pigments, 65, 51–59.
- Birdi, K.S., 2003. Scanning Probe Microscopes Applications in Science and Technology, CRC Press.
- Boehm, H.P., 1966. Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 179–274.

- Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. ve Sappok, R., 1966. Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot and Other Carbons, Chemie International Edition, 3, 669–675.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F. ve Ait-Amar, H., 2009. Batch Sorption Dynamics and Equilibrium for the Removal of Lead Ions from Aqueous Phase Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Zinc Chloride, Journal of Environmental Management, 90, 3031–3039.
- Braunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. ve Teller, E., 1940. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases, Journal of American Chemical Society, 62, 1723–1732.
- Broekaert, J.A.C. ve Siemens, V., 2004. Recent Trends in Atomic Spectrometry with Microwave-Induced Plasmas, Spectrochimica Acta Part B, 59, 1823–1839.
- Burgess, J., 1978. Metal Ions in Solution, Ellis Horwood, New York.
- Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Dias, S.L.P. ve Pavan, F.A., 2009. Application of Carbon Adsorbents Prepared from the Brazilian Pine-Fruit-Shell for The Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution—Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, Chemical Engineering Journal, 155, 627–636.
- Cataldo, S., Gianguzza, A., Pettignano, A. ve Villaescusa, I., 2013. Mercury(II) Removal from Aqueous Solution by Sorption onto Alginate, Pectate and Polygalacturonate Calcium Gel Beads. A Kinetic and Speciation Based Equilibrium Study, Reactive and Functional Polymers, 73, 207–217.
- Chen, J., Qu, R., Zhang, Y., Sun, C., Wang, C., Ji, C., Yin, P., Chen, H. ve Niu, Y., 2012. Preparation of Silica Gel Supported Amidoxime Adsorbents for Selective Adsorption of Hg(II) from Aqueous Solution, Chemical Engineering Journal, 209, 235–244.
- Cheng, C., Wanga, J., Yang, X., Li, A. ve Philippe, C., 2014. Adsorption of Ni(II) and Cd(II) from Water by Novel Chelating Sponge and the Effect of Alkali-Earth Metal Ions on the Adsorption, Journal of Hazardous Materials, 264, 332–34.
- Cheung, W.H., Szeto, Y.S. ve McKay, G., 2007. Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption onto Chitosan, Bioresource Technology, 98, 2897–2904.
- Chiou, M.S., Ho, P.-Y. ve Li, H.-Y., 2004. Adsorption of Anionic Dyes in Acid Solutions Using Chemically Cross-Linked Chitosan Beads, Dyes and Pigments, 60, 69–84.
- Christie, R.M., 2007. Environmental Aspects of Textile Dyeing, Woodhead, Boca Raton, Cambridge.

- Collins, G.L. and Jameson, G.J. 1972. Experiments on the Flotation of Fine Particles, The Influence of Particle Size and Charge, *Colloid and Surface Chemistry Pure Applied Chemistry*, 31, 578.
- Condon, J.B., 2006. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, Elsevier, UK.
- Crini, G., 2006. Non-conventional Low-cost Adsorbents for Dye Removal: A Review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- Corbitt, R.A., 1999. Standard Hand Book of Environmental Engineering, Second Edition, McGraw Hill.
- Cottet, L., Almeida, C.A.P., Naidek, N., Viante, M.F., Lopes, M.C. ve Debacher N.A., 2014. Adsorption Characteristics of Montmorillonite Clay Modified with Iron Oxide with Respect to Methylene Blue in Aqueous Media, *Applied Clay Science*, 95, 25–31.
- Çağlar, N., Garip, Z. Ş., ve Pala, M., 2010. Neural Network Based Seismic Assessment Model for Existing Reinforced Concrete Buildings, 9th International Congress on Advances in Civil Engineering, Eylül, Trabzon, Bildiriler Kitabı: 27-30.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption- From Theory to Practise Advances in Colloid and Interface Science. 93, 135-224.
- Daliakopoulos, I.N., Coulibaly, P. ve Tsanis, I.K., 2005. Groundwater Level Forecasting using Artificial Neural Networks, *Journal of Hydrology*, 309, 229–240.
- Das, S.K., Das, A.R. ve Guha, A.K., 2007. A study on the adsorption mechanism of mercury on *Aspergillus versicolor* biomass, *Environmental Science and Technology*, 41, 8281–8287.
- Dawodu, F.A. ve Akpomie, K.G., 2014. Simultaneous Adsorption of Ni(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution unto A Nigerian Kaolinite Clay, *Journal of Materials Research and Technology*, 3, 2, 129–141.
- Dawood, S ve Sen, T.K., 2012. Removal Of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution by Raw Pine and Acid-Treated Pine Cone Powder as Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetics, Mechanism and Process Design, *Water Research*, 46, 6, 1933–1946.
- Deboer, J.H., Linsen, B.G. ve Osinga, Th.J., 1965. Studies on Pore Systems in Catalysts: VI. The Universal t Curve, *Journal of Catalysis*, 4, 643–648.
- Demirbas, A., 2009. Agricultural Based Activated Carbons for The Removal of Dyes from Aqueous Solutions: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1–9.

- Demirbas, E., Kobya, M. ve Sulak, M. T., 2008. Adsorption Kinetics of A Basic Dye from Aqueous Solutions onto Apricot Stone Activated Carbon, Biosource Technology, 99, 5368-5373.
- Deshkar, A.M., Bokade, S.S. ve Dara, S.S., 1990. Modified Hardwickia Binata Bark for Adsorption of Mercury(II) from Water, Water Research, 24, 1011–1016.
- Diñer, A.R., Günes, Y., Karakaya, N. ve Günes, E., 2007. Comparison of Activated Carbon and Bottom Ash for Removal of Reactive Dye from Aqueous Solution, Journal of Bioresource Technology, 98, 834–839.
- Dlamini, D. S., Mishra, A. K. ve Mamba, B. B., 2013. ANN Modeling in Pb(II) Removal from Water by Clay-Polymer Composites Fabricated via the Melt-Blending, Journal of Applied Polymer Science, 130, 3894-3901.
- Doğan, A., 1989. Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dogan, M., Özdemir, Y. ve Alkan, M., 2007. Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite, Dyes and Pigments, 75,3, 701.
- Doyle, F. M. ve Liu, Z., 2003. The Effect of Triethylenetetraamine (Trien) on the Ion Flotation of Cu^{2+} and Ni^{2+} , Journal of Colloid and Interface Science, 258, 396–403.
- Dubinin, M.M., Gregg, S.J., Sing, K.S.W. ve Stoeckli, H.F., 1979. In Characterisation of Porous Solids, Society of Chemical Industry.
- Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. ve Yanik, J., 2009. Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, Energy & Fuels, 23, 2197–2204.
- Ebden, L., 1982. An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, A self Teaching Approach, Hayden, London.
- El-Halwany, M.M., 2010. Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II), Desalination, 250, 208–213.
- Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, Journal of Colloid and Interface Science, 309–314.
- Eren, E., Afsin, B. ve Onal Y., 2009. Removal of Lead İons by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite, Journal of Hazardous Materials, 161, 677-685.
- Ersöz, A., 2010. Aletli Analiz, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 370s.

- Faur-Brasquet, C., Reddad, Z., Kadirvelu, K. ve Cloirec, P. L., 2002. Modeling the Adsorption of Metal Ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) onto ACCs using Surface Complexation Models, Applied Surface Science, 196, 356–365.
- Fernandez-Colinas, J., Denoyel R. ve Rouquerol, J., 1991. Characterization of the Porosity of Activated Charcoals by Adsorption from Solution, Studies in Surface Science and Catalysis, 62, 399–408.
- Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G. ve Yang, L., 2011. Basic Dye Adsorption onto An Agro-Based Waste Material – Sesame Hull (*Sesamum Indicum* L.), Bioresource Technology, 102, 22, 10280–10285.
- Feng, Y., Dionysiou, D., Wub, Y., Zhou, H., Xue, L., He, S., ve Yang, L., 2013. Adsorption of Dyestuff from Aqueous Solutions Through Oxalic Acid-Modified Swede Rape Straw: Adsorption Process and Disposal Methodology of Depleted Bioadsorbents, Bioresource Technology, 138, 191–197.
- Ferrero, F., 2007. Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison With Wood Sawdust, Journal of Hazardous Materials, 142, 144–152.
- Forgacs, E., Cserhati, T. ve Oros, G., 2004. Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters: A Review, Environment International, 30, 953–971.
- Freundlich, H.M.F., 1926. Über die Adsorption in Lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57, 385–470.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R. ve Xu, Q., 2015. Adsorption of Methylene Blue by a High-Efficiency Adsorbent (Polydopamine Microspheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis, Chemical Engineering Journal, 259, 53–61.
- Gad, H.M.H. ve El-Sayed, A.A., 2009. Activated Carbon from Agricultural By-Products for the Removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 168, 1070–1081.
- Garip, Z.Ş., 2011. Yapay Sinir Ağları ile Mevcut Yapıların Deprem Riski Açısından Durum Tespiti, Doktora Tezi, SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Genç, N., 2005. Applicability of Agricultural By-product as Adsorbent in Wastewater Treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences, 101-116.
- Ghasemi, Z., Seif, A., Ahmadi, T.S., Zargar, B., Rashidi, F. ve Rouzbahani, G.M., 2012. Thermodynamic and Kinetic Studies for the Adsorption of Hg(II) by Nano-TiO₂ from Aqueous Solution, Advanced Powder Technology, 23, 148–156.
- Ghazy, S.E-S., El-Asmy, A.A-H. ve El-Nokrashy, A.M., 2011. Batch Removal of Nickel by Eggshell as a Low Cost Sorbent, International Journal of Industrial Chemistry, 1–11.

- Ghosh, D. and Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite, Applied Clay Science, 20, 295–300.
- Giles, C. H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N. ve Smith, D., 1960. Studies in adsorption. Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, Journal of Chemical Society, 30, 3973-3993.
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., 2009. Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, Journal of Hazardous Materials, 166, 491–501.
- Gordon, P.F. ve Gregory, P., 1983. Organic Chemistry in Colour, Springer, Berlin.
- Gouamid, M., Ouahrani, M.R. ve Bensaci, M.B., 2013. Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Date Palm Leaves, Energy Procedia, 36, 898 – 907.
- Göknil, H., Toröz, İ. ve Çimşit, Y., 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Araştırma Merkezi.
- Gregg, S.J. ve Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 303s.
- Guo, X., Zhang, S. ve Shan, X.-Q., 2008. Adsorption of Metal Ions on Lignin, Journal of Hazardous Materials, 151, 134–142.
- Gupta, G.S., Prasad, G. ve Singh, V.N., 1990. Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, Water Research, 24, 45–50.
- Gupta, V.K. and Suhas., 2009. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A Review, Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342.
- Gupta, V.K., Agarwal, S. ve Saleh, T.A., 2011. Synthesis and Characterization of Alumina-Coated Carbon Nanotubes and Their Application for Lead Removal, Journal of Hazardous Materials, 185, 17–23.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. ve Nayak, A., 2010. Biosorption of Nickel onto Treated Alga (*Oedogonium hatei*): Application of Isotherm and Kinetic Models, Journal of Colloid and Interface Science, 342, 533–539.
- Gülay, M., 2002. İçmesuyu Arıtma Tesislerinden Çıkan Çamur Atıklarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Gundogdu, A., Ozdes, D., Duran, C., Bulut, V.N., Soylak, M. ve Senturk, H.B., 2009. Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solution by Pine Bark (*Pinus brutia Ten.*), Chemical Engineering Journal, 153, 62–69.
- Gürten, İ. I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hacısalıhoğlu, N., 2008. Farklı Sıcaklıklarda Aktifleştirilmiş İçme Suyu Arıtma Çamurunun Çimentoda Kullanılabilirliğini Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Hai, F.I., Yamamoto, K. ve Fukushi, K., 2007. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater, Critical Reviews in Environmental Science Technology, 37, 315–377.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., 1966. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212–223.
- Hameed, B.H., 2009. Spent Tea Leaves: A New Non-Conventional and Low-Cost Adsorbent for Removal of Basic Dye From Aqueous Solutions, Journal of Hazardous Materials, 161, 753–759.
- Hammer, M.R., 2008. A Magnetically Excited Microwave Plasma Source for Atomic Emission Spectroscopy with Performance Approaching that of the Inductively Coupled Plasma, Spectrochimica Acta Part B, 63, 456–464.
- Hassani, A., Vafaei, F., Karaca, S. ve Khataee, A.R., 2014. Adsorption of a Cationic Dye from Aqueous Solution using Turkish Lignite: Kinetic, Isotherm, Thermodynamic Studies and Neural Network Modeling, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, 2615–2624.
- Heidari, A., Younesi, H. ve Mehraban, Z., 2009. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a Ternary Aqueous Solution by Amino Functionalized Mesoporous and Nano Mesoporous Silica, Chemical Engineering Journal, 153, 70–79.
- Ho, Y.S., 2004. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions, Scientometrics, 59, 171-177.
- Ho, Y.S., ve McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, Process Biochemistry, 34, 451-465.
- Ho, Y. S., Porter, J. F. ve McKay, G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems, Water, Air, and Soil Pollution, 141, 1-33.

- Huang, L.H., Sun, Y.Y., Yang, T. ve Li, L., 2011. Adsorption Behavior of Ni (II) on Lotus Stalks Derived Active Carbon by Phosphoric Acid Activation, Desalination, 268, 12–19.
- Hunger, K., 2003. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge.
- Husain, Q., 2006. Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review, Critical Reviews in Biotechnology, 26, 201–221.
- Ip, A.W.M., Barford, J.P. ve McKay, G., 2010. A Comparative Study on the Kinetics and Mechanisms of Removal of Reactive Black 5 by Adsorption onto Activated Carbons and Bone Char, Chemical Engineering Journal, 157, 434–442.
- Ismail, A.A., Aroua, M.K. ve Yusoff, R., 2013. Palm Shell Activated Carbon Impregnated with Task-specific Ionic-liquids as a Novel Adsorbent for the Removal of Mercury from Contaminated Water, Chemical Engineering Journal, 225, 306–314.
- Issabayeva, G., Aroua, M. K. ve Sulaiman, N. M. N., 2006. Removal of Lead from Aqueous Solutions on Palm Shell Activated Carbon, Biosource Technology, 97, 18, 2350-2355.
- İmamoğlu, M. ve Tekir, O., 2008. Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks, Desalination, 228, 108–113.
- İpek, B., 2014. Kadmiyum(II) ve Nikel(II) İyonlarının Karayosunu (Homalothecium Sericeum) Üzerinde Adsorpsiyonla Su ve Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Jian, Z., Qingwei, P., Meihong, N., Haiqiang, S. ve Na, L., 2013. Kinetics and Equilibrium Studies from the Methylene Blue Adsorption on Diatomite Treated with Sodium Hydroxide, Applied Clay Science, 83–84, 12–16.
- Jiang, M-Q., Wang, Q-P., Jin, X.Y. ve Chen, Z.L., 2009. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution using Modified and Unmodified Kaolinite Clay, Journal of Hazardous Materials, 170, 332-339.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. ve Pattabhi, S., 2003. Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions, Journal of Bioresource Technology, 87, 129–132.
- Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K. ve Subburam, V., 2002. Activated Carbon Prepared from Biomass as Adsorbent: Elimination of Ni(II) from Aqueous Solution, Bioresource Technology, 81, 87–90.

- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. ve Namasivayam, C., 2001. Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Coirpith, Separation and Purification Technology, 24, 497–505.
- Kadirvelu, K. ve Namasivayam, C., 2003. Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution, Advances in Environmental Research, 7, 471–478.
- Kaewsarn, P. ve Yu, Q., 2001. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp., Environmental Pollution, 112, 209-213.
- Kalat, D., 2002. İçme Suyu Arıtma Tesisi Çamurlarının Bitkisel Yağ Sanayii Atıksularının Arıtılmasında Koagülant Olarak Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kalavathy, H., Karthik, B. ve Miranda, L.R., 2010. Removal and Recovery of Ni and Zn from Aqueous Solution Using Activated Carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and Column Studies, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 78, 291–302.
- Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., 2005. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Adsorption onto H₃PO₄-Activated Rubber Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 292, 354–362.
- Kannan, N. ve Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons—A Comparative Study, Dyes and Pigments, 51, 25–40.
- Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S. ve Erdem, M., 2008. Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption, Bioresource Technology, 99, 6214–6222.
- Karagüzel, O., Akkaya, H. ve Tezgel, İ., 2003. Trabzon Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisleri, Trabzon
- Karpuz, A., 2006. Fe - Cu Alaşım Filmlerin Büyütülmesi, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, B.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., 2005. Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea brasiliensis* Sawdust Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 124, 192–199.
- Kavitha, D. ve Namasivayam, C., 2008. Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Brilliant Blue: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters, Chemical Engineering Journal, 139, 453–461.
- Kayranlı, B., 2001. İçme Suyu Arıtma Tesisi Çamurlarının Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Koagülant Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Basıbüyük, M. ve Forster, C. F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of submerged aquatic plant, Process Biochemistry, 39, 2, 179-183.
- Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M.A. ve Lamine, A.B., 2003. New Theoretical Expressions For the Five Adsorption Type Isotherms Classified by BET Based on Statistical Physics Treatment, Journal of Colloid and Interface Science, 263, 350–356.
- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M. ve Eslamzadeh, T., 2007. Copper Biosorption From aqueous Solutions by Sour Orange Residue, Journal of Hazardous Materials, 149, 269–274.
- King, P., Rakesh, N., Beenalahari, S., Prasanna Kumar, Y. ve Prasad, V.S.R.K., 2007. Removal of Lead from Aqueous Solution Using *Syzygium Cumini* L.: Equilibrium and Kinetic Studies, Journal of Hazardous Materials, 142, 340-347.
- Klančnik, G., Medved, J. ve Mrvar, P., 2010. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) as A Method of Material Investigation, Materials and Geoenvironment, 57, 1, 127–142.
- Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün Isıl Analizi, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Ed. Orhan Kural, Bölüm 7, 113–125.
- Kurt, K. ve Arık, F., 2003. Mineraloji, Atlas Yayın Dağıtım, Yayın No: 31, İstanbul.
- Lagergren, S., 1898. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlinga, 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361–1403.
- Lee, J.W., Choi, S.-P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W.-G. ve Moon, H., 2006. Evaluation of the Performance of Adsorption and Coagulation Processes for The Maximum Removal of Reactive Dyes, Dyes and Pigments, 69, 196–203.
- Li, K. ve Wanga, X., 2009. Adsorptive Removal of Pb(II) by Activated Carbon Prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, Bioresource Technology, 100, 2810–2815.
- Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J. ve Zhang, J., 2009. Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies on the Adsorption of 2-Nitroaniline onto Activated Carbon Prepared from Cotton Stalk Fibre, Journal of Hazardous Materials, 166, 213-220.
- Li, Q., Sun, L., Zhang, Y., Qian, Y. ve Zhai, J., 2011. Characteristics of Equilibrium, Kinetics Studies for Adsorption of Hg(II) and Cr(VI) by Polyaniline/Humic acid Composite, Desalination, 266, 188–194.

- Li, W. C. ve Zhao, Y. Q., 2010. Phosphorus Immobilization in Al-Drinking Water Treatment Sludge (Al-DWTS) and Soil Under Laboratory Conditions, Centre of Water Resources Research, School of Architecture, Landscape and Civil Engineering, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland. 29s.
- Li, W., Simmons, P., Shrader, D., Herrman, T.J. ve Dai, S.Y., 2013. Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy as a Tool for the Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc in Animal Feed and Fertilizer, Talanta, 112, 43–48.
- Lippens, B.C. ve DeBoer, J.H., 1965. Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method, Journal of Catalysis, 4, 319–323.
- Liu, J.F., Zhao, Z.S. ve Jiang, G.B., 2008. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water, Environmental Science and Technology, 42, 6949–6954.
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Li, N., Wang, P. ve Abulikemu, G., 2010. Modification of Bamboo-Based Activated Carbon Using Microwave Radiation and Its Effects on the Adsorption of Methylene Blue, Applied Surface Science, 256, 3309–3315.
- Liu, Y., 2006. Some Consideration on the Langmuir Isotherm Equation, Colloid Surface, 274, 34.
- Liu, Y., 2009. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?, Journal of Chemical and Engineering Data, 54, 7, 1981-1985.
- Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y. ve Wang, A., 2012. Adsorption of Methylene Blue by Kapok Fiber Treated by Sodium Chlorite Optimized with Response Surface Methodology, Chemical Engineering Journal, 184, 248–255.
- Luo, X. ve Zhang, L., 2009. High Effective Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Cellulose Beads Entrapping Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 171, 340–347.
- Lv, J., Luo, L., Zhang, L., Christie, P. ve Zhang, S., 2012. Adsorption of Mercury on Lignin: Combined Surface Complexation Modeling and X-ray Absorption Spectroscopy Studies, Environmental Pollution, 162, 255–261.
- Macías-García, A., Gómez-Serrano, V. Alexandre-Franco, M.F. ve Valenzuela-Calahorro, C., 2003. Adsorption of Cadmium by Sulphur Dioxide Treated Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 103, 141–152.
- Mackenzie, R.C., 1979. Nomenclature in Thermal Analysis, Part IV, Thermochimica Acta, 28.
- Malik, R., Ramteke, D.S. ve Wate, S.R., 2007. Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon, Waste Management, 27, 1129–1138.

- Marsh, H., 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, Carbon, 32, 49–58.
- Marsh, H. ve Rodriguez-Reinoso, F., 2006. Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- MATLAB, 2008. The Language of Technical Computing, MathWorks, Massachusetts, ABD.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P., Rother, E., 2006. Biosorption of Dyes using Dead Macro Fungi: Effect of Dye Structure, Ionic Strength and pH”, Bioresource Technology, 97, 512.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R. ve Smyth, W.F., 2001. Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes, Applied Microbiology and Biotechnology, 56, 81–87.
- Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C. ve Nagar, P.N., 2008. Adsorptive Removal of Heavy Metals From Aqueous Solution by Treated Sawdust (*Acacia arabica*), Journal of Hazardous Materials, 150, 604–611.
- Metcalf ve Eddy, 2003. Wastewater Engineering : Treatment and Reuse, McGraw-Hill, 4th ed., Boston.
- Merritt, W. ve Setle, D., 1981. Instrumental Methods of Analysis, International Student Edition, New York.
- Miller, J.N. ve Miller, J.C., 2005. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Pearson Education. Çeviri: Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri, Çeviri Ed.: Uyanık, A., 2008. İlke Yayınevi, Ankara, 312s.
- Mishra, G. ve Tripathy, M., 1993. A Critical Review of the Treatment for Decolorization of Textile Effluent, Colourage, 40, 35–38.
- Mitter, E., dos Santos, G., de Almeida, É., Morão, L., Rodrigues, H. ve Corso, C., 2012. Analysis of Acid Alizarin Violet N Dye Removal Using Sugarcane Bagasse as Adsorbent, Water Air Soil Pollution, 223, 2, 765–770.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. ve Gong, H., 2007. Sorption of Arsenic, Cadmium, and Lead by Chars Produced from Fast Pyrolysis of Wood and Bark During Bio-Oil Production, Journal of Colloid and Interface Science, 310, 57–73.
- Murugesan, K., Dhamija, A., Nam, I.-H., Kim, Y.-M. ve Chang, Y.-S., 2007. Decolourization of Reactive Black 5 By Laccase: Optimization by Response Surface Methodology, Dyes and Pigments, 75, 176–184.

- Muslu, Y., 2001. Su ve Atıksu Mühendisliği- Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, Türkiye Su Vakfı, İstanbul.
- Mustafaoğlu, D., 2011. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. ve Das, S. K., 2009. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions on Activated Alumina, Journal of Colloid and Interface Science, 333, 14-26.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. ve Das, S. K., 2009. Clarified Sludge (Basic Oxygen Furnace Sludge) – An Adsorbent for Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions – Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies, Journal of Hazardous Materials, 170, 252-262.
- Niu, Y., Qu, R., Liu, X., Mu, L., Bu, B., Sun, Y., Chen, H., Meng, Y., Meng, L. ve Cheng, L., 2014. Thiol-functionalized Polysilsesquioxane as Efficient Adsorbent for Adsorption of Hg(II) and Mn(II) from Aqueous Solution, Materials Research Bulletin, 52, 134–142.
- Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130, 57–64.
- Orumwense, F.F.O., 1996. Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinitic Clay, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 65, 363–369.
- Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., 2009. Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chesnut Shell and Grapeseed Activated Carbons, Journal of Hazardous Materials, 168, 1118-1125.
- Özdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C., Senturk, H.B. ve Soylak, M., 2009. Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution by a Waste Mud From Copper Mine Industry: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, Journal of Hazardous Materials, 166, 1480–1487.
- Özdeş, D., 2012. Taşıyıcı Element İlavesiz Birlikte Çöktürme Yöntemiyle Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Uygulamalar, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Öztemel, E., 2003. Yapay Sinir Ağları, Papatya Yayıncılık, İstanbul, 232 s.
- Öztürk, N., Şentürk, H. B., Gündoğdu, A. ve Duran, C., 2014. Cd(II)'nin İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamuru Üzerine Adsorpsiyonu: Modelleme ve Optimizasyon, 7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Eylül, Kahramanmaraş, Bildiriler Kitabı, 180.
- Pamukoğlu, M. Y., 2008. Toz Arıtma Çamuru Kullanılarak Biyosorpsiyonla Atıksulardan Ağır Metallerin Giderimi, Doktora Tezi, D.E.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P. ve Mazzocato, A.C., 2008. Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste, Journal of Hazardous Materials, 150, 703–712.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R. ve Guthrie, J.T., 2003. The Removal of Colour from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: A Review, Dyes and Pigments, 58, 179–196.
- Pehlivan, E. ve Arslan, G. 2007. Removal of Metal Ions Using Lignite in Aqueous Solution—Low Cost Biosorbents, Fuel Processing Technology, 88, 99–106.
- Ponnusami, V., Madhuram, R., Krithika, V. ve Srivastava, S.N., 2008. Effects of Process Variables on Kinetics of Methylene Blue Sorption onto Untreated Guava (*Psidium guajava*) Leaf Powder: Statistical Analysis, Chemical Engineering Journal, 140–609.
- Prakash, N., Manikandan, S.A., Govindarajan, L. ve Vijayagopal, V., 2008. Prediction of Biosorption Efficiency for the Removal of Copper(II) using Artificial Neural Networks, Journal of Hazardous Materials, 152, 1268–1275.
- Qada, E.N.E., Allen, S.J. ve Walker, G.M., 2006. Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm, Chemical Engineering Journal, 124, 103–110.
- Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menendez, J.A., Leon, C.A., Leon, Y. ve Scaroni, A.W., 1997. An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron-donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons, Carbon, 35, 1339–1348.
- Rafatullah, M., Sulaimana, O., Hashima, R. ve Ahmadb, A., 2010. Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review, Journal of Hazardous Materials, 177, 70–80.
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P. ve Banerjee, U.C., 2005. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques with Reference to Biological Treatment, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 35, 219–238.
- Ranganathan, K., 2003. Adsorption of Hg(II) Ions from Aqueous Chloride Solutions using Powdered Activated Carbons, Carbon, 41, 1087–1092.
- Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M.C. ve Chien, S.W.C., 2009. Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from *Phaseolus aureus* Hulls, Journal of Hazardous Materials, 166, 1006–1013.

- Rao, M.M., Ramesh, A., Rao, G.P.C. ve Sessaiah, K., 2006. Removal of Copper and Cadmium from the Aqueous Solutions by Activated Carbon Derived from *Ceiba pentandra* Hulls, Journal of Hazardous Materials, 129, 123–129.
- Rao, M.M., Rao, G.P.C., Sessaiah, K., Choudary, N.V. ve Wang, M.C., 2008. Activated Carbon from *Ceiba Pentandra* Hulls, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions, Waste Management, 28, 849–858.
- Raposo, F., De La Rubia, M.A. ve Borja, R., 2009. Methylene Blue Number as Useful Indicator to Evaluate the Adsorptive Capacity of Granular Activated Carbon in Batch Mode: Influence of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio and Particle Size, Journal of Hazardous Materials, 165, 291–299.
- Razali, M., Zhao, Y. Q. and Bruen, M., 2007. Effectiveness of a Drinking-Water Treatment Sludge in Removing Different Phosphorus Species from Aqueous Solution, Separation and Purification Technology, 55, 300–306.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textiles Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with A Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, 247–255.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J.D.F., Sing, K.S. ve Unger, K.K., 1994. Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Technical Paper, Pure & Applied Chemistry, 66, 1739–1758.
- Rouqureol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London.
- Rumelhart, D. E., Hinton, G. E. ve Williams, R.J., 1986. Learning Representations by Backpropagation Errors, Nature, 323, 533-536.
- Ruthven, D.W., 1984. Principles of Adsorption, John Wiley and Sons, New York.
- Salinas, E., de Orellano, M.E., Rezza, I., Martinez, L., Marchesvky, E. ve de Tosetti, M.S., 2000. Removal of Cadmium and Lead from Dilute Aqueous Solutions by *Rhodotorula rubra*, Bioresource Technology, 72, 107–112.
- 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.
- Sarat Chandra, T., Mudliar, S.N., Vidyashankar, S., Mukherji, S., Sarada, R., Krishnamurthi, K. ve Chauhan, V. S., 2014. Defatted Algal Biomass as a Non-Conventional Low- Cost Adsorbent: Surface Characterization and Methylene Blue Adsorption Characteristics, Bioresource Technology, Basımda.

- Sargsyan, L. Y. ve Hovhannisyanyan, A. M., 2010. Investigation of Chalcopyrite Cuprum Concentrate Roasting by Thermogravimetric and Differential-Thermal Analysis, Metallurgical and Mining Industry, 2, 3.
- Sarıcı-Özdemir, Ç., 2008. Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya.
- Sarıkaya, Y., 2003. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151s.
- Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M. ve Tufekci, M., 2008. Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, Bioresource Technology, 99, 1992–2000.
- Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C. ve Chung, W.-J., 2010. Removal of Methylene Blue from Aqueous Waste Using Rice Husk and Rice Husk Ash, Desalination, 259, 249–257.
- Sharma, Y.C. ve Uma, 2010. Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon, Journal of Chemical Engineering Data, 55, 435–439.
- Shen, D., Fan, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q. ve Kang, Q., 2009. Adsorption Kinetics and Isotherm of Anionic Dyes onto Organo-Bentonite from Single and Multisolute Systems, Journal of Hazardous Materials, 172, 99–107.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave J.L. ve Shukla, S.S., 2002. The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water, Journal of Hazardous Materials, 95, 137–152.
- S.R. Shukla, S.R., Pai, R.S. ve Shendarkar, A.D., 2006. Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on Modified Coir Fibres, Separation and Purification Technology, 47, 141–147.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. ve Kiemle, D., 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons.
- Skoog, D.A., Holler, J.F. ve Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, Fifth Ed.; Saunders, Philadelphia. Çeviri: Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Ed.: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 849s.
- Smith, J.M. ve Van Ness, H.C., 1987. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, Singapore.
- Smykatz-Kloss, W., 1974. Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, Heidelberg.

- Somasekhara Reddy, M.C., Sivaramakrishna, L. ve Varada Reddy, A., 2012. The Use of An Agricultural Waste Material, Jujuba Seeds for The Removal of Anionic Dye (Congo Red) from Aqueous Medium, Journal of Hazardous Materials, 203–204, 118–127.
- Sönmezay, A., 2011. Mangan Oksit Minerali Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Kadmiyum ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü , Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmit.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D. ve Mishra, I. M., 2008. Adsorption of Toxic Metal Ions onto Activated Carbon Study of Sorption Behaviour Through Characterization and Kinetics, Chemical Engineering and Processing, 47, 1269-1280.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D. ve Mishra, I. M., 2009. Competitive Adsorption of Cadmium(II) and Nickel(II) Metal Ions from Aqueous Solution onto Rice Husk Ash, Chemical Engineering and Processing, 48, 370–379.
- Srivastava, V., Weng, C. H., Singh, V. K. ve Sharma, Y. C., 2011. Adsorption of Nickel Ions from Aqueous Solutions by Nano Alumina: Kinetic, Mass Transfer, and Equilibrium Studies, Journal of Chemical and Engineering Data, 56, 1414-1422.
- Stuart, B.H., 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons.
- Sydney R. ve James P., 2005. Surface Chemistry, Science, 3650(146), 145s.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1995. Çevre Mühendisliği Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- T.C. Resmi Gazete, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Başbakanlık Basımevi, 25687.
- Travis, A.S., 1990. Perkin's Mauve: Ancestor of the Organic Chemical Industry, Technology and Culture, 31, 1, 51–82.
- Tosun, N., 2005. Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Totlani, K., Mehta, R. ve Mandavgane, S.A., 2012. Comparative Study of Adsorption of Ni (II) on RHA and Carbon Embedded Silica Obtained from RHA, Chemical Engineering Journal 181–182, 376–386.
- TSE CEN ISO/TS 17892-2/AC, 2007. Geoteknik Etüt ve Deneylemler- Zemin Laboratuvar Deneylemleri- Bölüm 2:İnce taneli zeminde yoğunluk tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS ISO EN 11358-1, 2001. Plastikler - Polimerlerin Termogravimetrik Analizi (TG) - Genel Prensipler, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS ISO 1171, 2006. Katı Mineral Yakıtlar-Kül Miktarı Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS ISO 11465, 1997. Toprak Kalitesi - Kütle Esasına Göre Kuru Madde ve Su Muhtevasının Tayini - Gravimetrik Metot, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 711 ISO 562, 2002. Taş Kömürü ve Kok - Uçucu Madde Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 11572, 1995. Aktif Kömür- Toz- Deney Metotları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Uçar, G., 1997. Şehir İçme Suyu Arıtma Tesislerinde Çamur Atıklarının Değerlendirme Yollarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Olu-Owalabi, Yang, L.Z. ve Kong, L.X., 2008. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions onto Sodium Tetraborate-modified Kaolinite Clay: Equilibrium and Thermodynamic Studies, Hydrometallurgy, 93, 1-9.

URL- 1 <http://tuikapp.tuik.gov.tr/cevredagitimapp/belediyeicme.zul>, 20 Ağustos 2014.

URL-2 <http://www.trabzon.bel.tr/Gazete/2012/1212Atasu.html>, 20 Ağustos 2014.

URL-3 <http://ttm.istanbul.edu.tr/?p=8671>, 22 Ağustos 2014.

URL-4 <http://merlab.metu.edu.tr/yuzey-karakterizasyon-cihazii-autosorb-6b>, 25 Ağustos 2014.

URL-5 <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm>, 26 Ağustos 2014.

URL-6 http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf, 26 Ağustos 2014.

URL-7 <http://biyokure.org/adsorpsiyonu-etkileyen-faktorler/6481>, 31 Ağustos 2014.

URL-8 http://www.estanbul.com/merkezi-sinir-sistemi-yapisi-ve-isleyisi-188454.html#.U9GdwFV_uq Y, 10 Temmuz 2014.

URL-9 <http://water-chemistry.blogspot.com/2008/12/determination-of-iodine-value-of.html>, 10 Ağustos 2014.

URL-10 http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-4844_TCH_FTIR_ATR.pdf, 10 Ağustos 2014.

- URL-11 <http://www.madencilik-turkiye.com/pdfler/mak-1379162256.pdf>, 10 Ağustos 2014.
- Ünlü, N ve Ersöz, M., 2006. Adsorption Characteristics of Heavy Metal İons onto A Low Cost Biopolymeric Sorbent from Aqueous Solutions, Journal of Hazardous Materials, 136, 272-280.
- Ünlü, S., 2003. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Arıtımında İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurlarının Koagülant Olarak Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C., Moraes, J.C.G., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F. ve Almeida, V.C., 2012. Kinetic and Equilibrium Studies: Adsorption of Food Dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on Activated Carbon from Flamboyant Pods, Chemical Engineering Journal, 181–182, 243–250.
- Verlicchi, P. ve Masotti, L., 2000. Reuse of Drinking Water Treatment Plants Sludges in Agriculture: Problems, Perspectives and Limitations, FAO European Cooperative Research. Report of the Ninth International Workshop of the European Cooperative Research Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture, September, Italy, 19-25.
- Vijayaraghavan, K. ve Yun, Y.-S., 2008. Bacterial Biosorbents and Biosorption, Biotechnology Advances, 26, 266–291.
- Vucurovic', V.M., Razmovski, R.N. ve Tekic, M.N., 2012. Methylene Blue (Cationic Dye) Adsorption onto Sugar Beet Pulp: Equilibrium İsotherm and Kinetic Studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43, 108–111.
- Wang, J., Deng, B.L., Chen, H., Wang, X.R. ve Zheng, J.Z., 2009. Removal of Aqueous Hg(II) by Polyaniline: Sorption Characteristics and Mechanisms, Environmental Science and Technology, 43, 5223–5228.
- Wang, J., Liu, G., Zhou, C., Li, T. ve Liu, J., 2014. Synthesis, Characterization and Aging Study of Kaolinite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles and its Application for Ni(II) Adsorption, Materials Research Bulletin, 60, 421–432.
- Webb, P.A. ve Orr, C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, USA.
- Weber Jr., W.J. ve Morris, J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89, 31–59.
- Wilson, K., Yang, H., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., 2006. Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made from Peanut Shells, Bioresource Technology, 97, 2266–2270.

- Xue, T., Wang, R-Q., Zhang, M-M. ve Dai, J-L., 2013. Adsorption and Desorption of Mercury(II) in Three Forest Soils in Shandong Province, China, Pedosphere, 23(2), 265–272.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002. Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Yang, Y., Zhao, Y. Q., Babatunde, A. O., Wang, L., Ren, Y. X. ve Han, Y., 2006. Characteristics and Mechanisms of Phosphate Adsorption on Dewatered Alum Sludge, Separation and Purification Technology, 51, 2, 193-200.
- Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z. ve Zhu, Z., 2010. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes, Bioresource Technology, 101, 3040.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F., 2003. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite, Water Research, 37, 948–952.
- Yavuz, S. ve Deveci, M., 2013. İstatiksel Normalizasyon Tekniklerinin Yapay Sinir Ağın Performansına Etkisi, Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 40, 167-187.
- Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. ve Dogu, T., 2008. Dynamic Analysis of Sorption of Methylene Blue Dye on Granular and Powdered Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 144, 400–406.
- Yetilmezsoy, K. ve Demirel, S., 2008. Artificial Neural Network (ANN) Approach for Modeling of Pb(II) Adsorption from Aqueous Solution by Antep Pistachio (Pistacia Vera L.) Shells, Journal of Hazardous Materials, 153, 1288–1300.
- Yin, P., Yu, Q., Jin, B. ve Ling, Z., 1999. Biosorption Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Using Pretreated Fungal Biomass Cultured from Starch Wastewater, Water Research, 33, 1960–1963.
- Youssef, A.M., El-Nabarawy, Th. ve Samra, S.E., 2004. Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons 1. Sorption of Cadmium(II) Ions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235, 153–163.
- Yörükogulları, E., 1997. Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Yu, J., Chi, R., Zhang, Y., Xu, Z., Xiao, C. ve Guo, J., 2012. A Situ Co-Precipitation Method to Prepare Magnetic PMDA Modified Sugarcane Bagasse and Its Application for Competitive Adsorption of Methylene Blue and Basic Magenta, Bioresource Technology, 110, 160–166.
- Yu, Q. ve Kaewsarn, P., 2000. Adsorption of Ni²⁺ from Aqueous Solutions by Pretreated Biomass of Marine Macroalga *Durvillaea Potatorum*, Separation Science and Technology, 35, 689-701.

- Yurtsever, U., Meral Yurtsever, M., Şengil, İ. A. ve Kıratlı Yılmazçoban, N., 2014. Fast Artificial Neural Network (FANN) Modeling of Cd(II) İons Removal by Valonia Resin, Desalination and Water Treatment, 1-14.
- Zahoor, M., 2011. Bazı Organik Maddelerin Adsorpsiyon-Filtrasyon ve Adsorpsiyon-Membran Hibrid Sistemleri ile Sulardan Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, İ.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zeydan, Ö. ve Yıldırım, Y., 2007. Zonguldak Bölgesinde Çevre Sorunlarının Nedenleri ve Çözüm Önerileri, 1. Karadeniz'de Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu, Trabzon, Kasım, Bildiriler Kitabı: 329-342.
- Zhang, Y., Wang, W., Zhang, J., Liu, P. ve Wang, A., 2015. A Comparative Study about Adsorption of Natural Palygorskite for Methylene Blue, Chemical Engineering Journal, 262, 390–398.
- Zhao, Y. Q., Razalı, M., Babatunde, A. O., Yang, Y. ve Bruen, M., 2007. Reuse of Aluminium-based Water Treatment Sludge to Immobilize a Wide Range of Phosphorus Contamination: Equilibrium Study with Different Isotherm Models, Centre of Water Resources Research, School of Architecture, Landscape and Civil Engineering, University College Dublin, Earlsford Terrace, Dublin 2, Ireland. 30s.
- Zheng, L., Dang, Z., Zhu, C., Yi, X., Zhang, H. ve Liu, C., 2010. Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solution by Corn Stalk Graft Copolymers, Bioresource Technology, 101, 5820–5826.
- Zhou, Y.F. ve Haynes, R. J., 2011. Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from Aqueous Solutions using Alum-Derived Water Treatment Sludge, Water Air and Soil Pollution, 215, 631-643.
- Zong, G.X., Hou Chen, Qu, R.J., Wang, C.H. ve Ji, N.Y., 2011. Synthesis of polyacrylonitrile-grafted cross-linked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ARGET ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification, Journal of Hazardous Materials, 186, 614–621.

ÖZGEÇMİŞ

Nurcan ÖZTÜRK 1982 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini 1987-1992 yılları arasında bu ildeki İsmetpaşa ilkokulunda, orta öğrenimini 1992-1995 yılları arasında Yunus Emre Ortaokulunda, lise öğrenimini ise 1995-1998 yılları arasında Trabzon Lisesinde tamamladı. Yüksek öğrenimine 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde başlayarak, bu bölümü 2002-2003 Eğitim-Öğretim yılı Haziran döneminde tamamladı. 2004 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans öğrenimine başladı. Kasım 2005'te Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Çevre Bilimleri Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2008 yılında yüksek lisans öğreniminden mezun olup aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora öğrenimine başladı. Evli ve bir çocuk annesi olan Nurcan ÖZTÜRK, iyi derecede İngilizce bilmektedir.