

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

**MİKROPLASTİKLER ÜZERİNE AĞIR METAL
ADSORPSİYONU ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökşin KADIZADE

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nurtaç ÖZ

Nisan 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROPLASTİKLER ÜZERİNE AĞIR METAL
ADSORPSİYONU ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökşin KADIZADE

Enstitü Anabilim Dalı

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 25.04.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Nurtaç ÖZ
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Saim ÖZDEMİR
Üye



Dr. Öğr. Üyesi
Bengü SÜNBÜL
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gökşin KADIZADE

26.03.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, beni teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Nurtaç ÖZ 'e teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni her zaman destekleyen babama, anneme ve abime saygı ve sevgilerimi sunarım.

Ayrıca; bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-01-069) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon Tanımı.....	3
2.2. Adsorpsiyon Türleri	4
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	4
2.2.3. Değişim adsorpsiyonu	5
2.3. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler.....	5
2.3.1. Adsorbat özellikleri	6
2.3.2. Adsorban özellikleri	7
2.3.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri.....	7
2.3.3.1. pH	7
2.3.3.2. Sıcaklık.....	8
2.3.3.3. Karıştırma Hızı	8
2.4. Adsorban Türleri ve Özellikleri	8

2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	9
2.5.1. Langmiur izoterm modeli.....	9
2.5.2. Freundlich izoterm modeli	10
2.6. Adsorpsiyon Kinetikleri	11
2.6.1. Hayali birinci mertebeye kinetik denklem	11
2.6.2. Hayali ikinci mertebeye kinetik denklem	12

BÖLÜM 3.

AĞIR METALLER VE ADSORPSİYONU	13
3.1. Ağır Metaller	13
3.1.1. Ağır metallerin alıcı ortamdaki etkileri.....	13
3.2. Kurşun	14
3.2.1. Kurşun kullanım alanları.....	14
3.2.2. Kurşun kirliliğinin etkileri ve kaynakları	15
3.2.3. Kurşun kirliliği standartları	16
3.3. Alüminyum.....	16
3.2.1. Alüminyum kullanım alanları	17
3.2.2. Alüminyum kirliliğinin kaynakları ve etkileri	17
3.3. Literatür Çalışmaları	18

BÖLÜM 4.

METARYEL VE YÖNTEM.....	23
4.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.....	23
4.1.1. pH metre.....	23
4.1.2. Manyetik karıştırıcı	23
4.1.3. Çalkalamalı inkübatör	23
4.1.4. Etüv	24
4.1.5. Hassas terazi.....	24
4.1.6. Saf su cihazı	24
4.2. Kullanılan Materyaller	25
4.2.1. Adsorban	25
4.2.1.1. Polietilen tereftalat (PET).....	25

4.2.1.2. Poliamid (PA).....	26
4.2.1.3. Etilen vinil asetat (EVA)	27
4.2.2. Kurşun (Pb ⁺²) ve Alüminyum (Al ⁺³) İyonlarının Stok Çözeltileri.....	28
4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	29
BÖLÜM 5.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	30
5.1. pH Değişiminin Etkisi	30
5.2. Temas Süresinin Etkisi.....	31
5.3. Başlangıç Konsantrasyonu Değişiminin Etkisi	33
5.4. Sıcaklığın Etkisi	37
5.5. Numune Analizi (ICP-OES).....	39
5.6. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması	41
5.6.1. Kurşun (II) adsorpsiyon izotermleri.....	41
5.6.2. Alüminyum (III) adsorpsiyon izotermleri	43
5.7. Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi	46
5.7.1. Kurşun (II) adsorpsiyon kinetiği	46
5.7.2. Alüminyum (III) adsorpsiyon kinetiği	48
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a_L	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olarak sabit (L/mg)
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
C_e	: Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/L
C_o	: Bařlangıçtaki metal iyon konsantrasyonu
dak	: Dakika
g	: Gram
q_e	: Adsorplanan miktar, mg/g
q_{max}	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili Langmuir izotermine ait sabit, mg/g
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
K	: Langmuir izotermine ait sabit, L/mg
k_1	: Birinci derece kinetik hız sabiti (dak ⁻¹)
k_2	: İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg.dak)
K_f	: Freundlich izotermine ait sabit (mg/g)
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
n	: Freundlich izotermine konsantrasyona bağlı bir sabit
ppm	: Milyonda bir kısım
r	: Regresyon Katsayısı
t	: Karıştırma süresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Katı adsorban yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon ve desorpsiyon	3
Şekil 4.1. PET ham plastiğin SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4.2. PA ham plastiğin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.3. EVA ham plastiğin SEM görüntüsü	28
Şekil 5.1. Kurşun(II) iyonunun adsorplanan miktarının pH ile değişimi.....	30
Şekil 5.2. Alüminyum(III) iyonunun adsorplanan miktarının pH ile değişimi	31
Şekil 5.3. Kurşun(II) iyonunun adsorplanan miktarının temas süresi ile değişimi	32
Şekil 5.4. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının temas süresi ile değişimi	32
Şekil 5.5. Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	35
Şekil 5.6. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi	37
Şekil 5.7. Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklık ile değişimi	38
Şekil 5.8. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklık ile değişimi	39
Şekil 5.9. ICP-OES Cihazının Yapısı	40
Şekil 5.10. ICP-OES Cihazında uyarılma ve atomlaşmanın şematik gösterimi	40
Şekil 5.11. Kurşun (II) iyonu langmiur adsorpsiyon izotermi	42
Şekil 5.12. Kurşun (II) iyonu freundlich adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 5.13. Alüminyum (III) iyonu langmiur adsorpsiyon izotermi	44
Şekil 5.14. Alüminyum (III) iyonu freundlich adsorpsiyon izotermi	45
Şekil 5.15. Kurşun (II) iyonu için hayali birinci mertbe adsorpsiyon kinetiği.....	47

Şekil 5.16. Kurşun (II) iyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği.....	48
Şekil 5.17. Alüminyum (III) iyonu için hayali birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği.....	49
Şekil 5.18. Alüminyum (III) iyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği.....	50

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1. Kurşun için Langmiur Eşitliği Değerleri	41
Tablo 5.2. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri.....	42
Tablo 5.3. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri	42
Tablo 5.4. Kurşun için Freundlich İzoterm Sabitleri	43
Tablo 5.5. Alüminyum için Langmiur Eşitliği Değerleri.....	44
Tablo 5.6. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri.....	44
Tablo 5.7. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri	45
Tablo 5.8. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri.....	45
Tablo 5.9. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için hayali 1. mertebe kinetik model eşitliği değerleri	46
Tablo 5.10. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için hayali 2. mertebe kinetik model eşitliği değerleri.....	47
Tablo 5.11. Hayali 1. mertebe ve hayali 2. mertebe kinetik model sabitleri	48
Tablo 5.12. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için hayali 1. mertebe kinetik model eşitliği değerleri.....	49
Tablo 5.13. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için hayali 2. mertebe kinetik model eşitliği değerleri.....	49
Tablo 5.14. Hayali 1. mertebe ve hayali 2. mertebe kinetik model sabitleri	50

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Mikroplastik, Ağır metal, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon Kinetiği, Adsorpsiyon İzotermi

Mikroplastikler ve ağır metaller sucul ekosistemlere olumsuz etkileri olan iki kirletici madde sınıfını temsil etmektedir. Su ekosistemindeki canlılar, sulara taşınan mikroplastikleri kolaylıkla yutabilmektedir. Böylece mikroplastikler, kirleticilerin besin zinciri boyunca taşınmasına neden olurlar. Dolaylı olarak ise çevredeki canlıların sağlığı için bir tehdit oluştururlar.

Bu çalışmanın amacı, mikroplastiklerin ağır metaller için vektör olarak rolünü incelemektir. Bunun için; laboratuvar koşulları altında 3 farklı tipte mikroplastik [polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA), etilen vinil asetat (EVA)] üzerine 2 ağır metalin [Kurşun (Pb)II ve Alüminyum (Al)III adsorpsiyonu araştırıldı. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizi mikroplastiklerin farklı yüzey karakteristiklerine sahip olduğunu gösterdi. Adsorbat çözeltisinin pH'ı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine olan etkiler, deneyler yapılarak incelendi. Prosesin açıklanması Freundlich ve Langmiur adsorpsiyon modelleri ile yapıldı ve Freundlich modelinin Langmiur modelinden daha uygun olduğu belirlendi. Ayrıyeten, adsorpsiyon kinetikleri hesaplandı ve hayali ikinci kinetik modelin uygun olduğu görüldü. Adsorpsiyon yüzdeleri mikroplastik türü ve çalışma şartlarına göre değişti. Sonuç olarak, mikroplastiklerin ağır metalleri besin zincirine aktardığı ve biyobirikimi için bir araç olarak hareket etme potansiyeli olduğu görüldü.

INVESTIGATION OF HEAVY METAL ADSORPTION ON MICROPLASTICS

SUMMARY

Keywords: Microplastics, Heavy metal, Adsorption, Kinetics of Adsorption, Adsorption Isotherms

Microplastics and heavy metals represent two pollutant classes having negative effects on aquatic ecosystems. Living creatures in aquatic ecosystems can easily swallow the microplastics in waters. In this way, microplastics cause pollutants to be transferred through the food chain. And they indirectly become a threat for the health of surrounding creatures.

The aim of this study is to analyze role of the microplastics as a vector for heavy metals. For this aim, adsorption of two heavy metals [Lead (Pb)II and Aluminium (Al)III] on three different type of microplastics [polyethylene tereftalat (PET), polyamide (PA), ethylene vinyl acetate (EVA)] has been researched. The analysis of Scanning Electron Microscopy (SEM) shows that the microplastics have different surface characteristics. The effects of parameters like pH degree of adsorbate solution, contact time, initial concentration and temperature on adsorption capacity have been experimentally analyzed. In order to clarify adsorption mechanism, Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models have been applied and Freundlich model has been seen more suitable than Langmuir model. In addition, kinetic parameters representing adsorption time have been calculated. Imaginary-second kinetic model has been seen more suitable than imaginary-first model. Adsorption percentages have been observed to change according to microplastics type and study conditions. In conclusion, microplastics cause heavy metals to join food chain and potentially act as a means for bioaccumulation of them.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Mikroplastik terimi ilk kez 2004 yılında yaklaşık 20 mikron çapında olan mikroskobik plastik parçalarını tanımlamak için kullanılmıştır [1]. Zamanla bu tanım genişleyerek; mikroplastik terimi çapı 5 mm'den küçük plastik parçaları olarak tanımlanmıştır [2]. Günümüzde 268.940 ton ağırlığındaki en az 5.25 trilyon mikroplastığın denizde mevcut olduğu öngörülmektedir. Mikroplastikler, genellikle nehir akıntılarıyla denizlere ve okyanuslara taşınmaktadır [3]. Okyanuslardaki plastiklerin %10' unun gemiler ve balıkçılık faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca; deterjanlar, temizlik maddeleri, kozmetik ürünleri de mikroplastik içermektedir [4].

Deniz ve tatlı su ekosistemlerinde bulunan plastik parçalarının küçük deniz canlıları aracılığı ile küçük partiküllere bölündüğü bilinmektedir. Kalıcı özelliklerinden dolayı mikroplastikler, su ortamında akıntılar ve hidrodinamik süreçler ile geniş çapta yayılabilir [5]. Yoğunluğu yüksek olan parçacıklar, çökeliş birikirken; düşük yoğunluklu parçacıklar ise su üzerinde yüzer [6]. Ayrıca; yüzmeye özelliği olanların yutulma ve besin zincirine aktarılma ihtimali daha fazladır [7]. Mikrometre boyutlu plastik partikülleri balık, solucan, deniz kuşları, kabuklular, midye gibi deniz canlıları tarafından yutulurlar [8]. Bu beslenme şekli, beslenme kanalını tıkayıp sınırlı beslenmeye yol açabilir ve hatta bağırsak duvarından dolaşım sistemine aktarılabilirler. Mikroplastik yutulması canlıların yaşamsal işlevlerine ciddi zarar verebilir [7].

Mikroplastikler, spesifik yüzey alanlarından dolayı buldukları sucul ortamlardaki ağır metali adsorbe edebilen potansiyel taşıyıcılardır. Hatta mikroplastik üzerine adsorbe olan ağır metallerin yutma sonucu hem deniz hem de tatlı sudaki çok çeşitli sucul organizmalara aktarılması mümkündür [9]. Böylece ağır metallerin besin zinciri boyunca, biyoakümülyasyon potansiyelleri vardır [10].

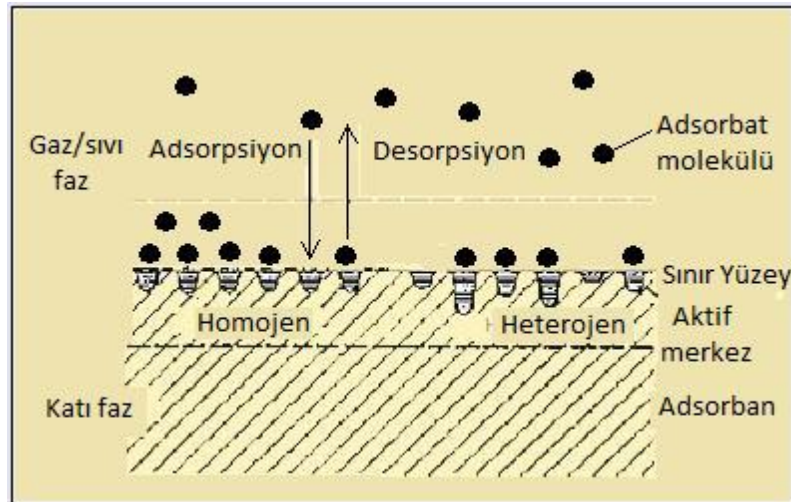
Metal kirliliği; endüstriyel atıklar, metal içeren boyalar ve yakıt yanması gibi sebeplerden denizlerde ve tatlı sularda oldukça fazladır [11,12,13]. Aynı şekilde denizlerde ve tatlı sularda insan aktivitelerinden dolayı mikroplastik bolluğu olduğu da bilinmektedir [12]. Yakın zaman kadar, plastikler ve metaller arasındaki etkileşimler önemsenmemiştir. Muhtemelen polimerlerin metallere karşı etkisiz olduğu düşünölmektedir. Oysaki mikroplastikler, sucul ekosistemlerde metallerin taşınması için önemli bir araçdır ve tatlı sularda mikroplastikler ağır metalleri daha fazla adsorplama eğilimi göstermektedirler [14].

Ağır metallerin, mikroplastikler tarafından adsorbe edilebilmesi; mikroplastığın fiziksel özellikleri, gözenek büyüklüğu, yüzey alanı mikroplastik çeşitlerine göre farklılık gösterebilir. Bu yüzden mikroplastik türü, adsorpsiyon veriminde etkilidir. Bu deneysel çalışmada, deniz ekosisteminde bulunan üç farklı tür Polietilen tereftalat (PET), Poliamid (PA), Etilen vinil asetat (EVA) mikroplastikler kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı, mikroplastikler üzerine ağır metallerin adsorpsiyonunu araştırmaktır.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon Tanımı

Atom, molekül ya da iyonların bir yüzey veya ara kesit üzerinde tutunmasına adsorpsiyon; tutunan maddenin ortama geri verilmesine desorpsiyon; yüzeyde tutunan malzemeye adsorplanan ya da adsorbat, adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise adsorplayıcı ya da adsorban denir (Şekil 2.1.) [15].



Şekil 2.1. Katı adsorban yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon ve desorpsiyon [20].

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşir: Adsorpsiyon konsantrasyonunun artması "pozitif adsorpsiyon"; konsantrasyonun azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" olur [16].

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektriksel çekim ile olabilir. Çözelti içindeki maddenin yüzeyindeki ve içindeki dağılımı farklıdır. Adsorpsiyonda, iki fazın birbiriyle ilişki halinde olmasından kaynaklanan bir elektriksel potansiyel fark oluşmaktadır. Bunun sonucunda, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının

negatif yüklenmesine sebep olarak yük uzaklaşması olmaktadır. Bu safhalardan birisi katı, diğeri sıvı ise fazla olan tarafta çift tabaka oluşması gerçekleşebilir. Katı yüzey ve çözeltideki iyonlar arasında oluşan çekim gücü çift tabakanın yapısını gösterir. Bundan dolayı, katı ve sıvı temas ederse elektriksel yük kazanmış olur [16].

Adsorbat ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetine bağlı olarak; farklı adsorpsiyon türleri tanımlanmaktadır.

2.2. Adsorpsiyon Türleri

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Bu adsorpsiyonda adsorban yüzeyi ve adsorban molekülleri arasındaki fiziksel etkileşimler vardır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arası zayıf çekim kuvvetinden veya Van Der Waals türü etkileşimden oluşur. Katı adsorban yüzeyinde bir yere bağlanmayan adsorbant molekülleri, hareketli olduğu için proses tersinirdir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, fiziksel adsorpsiyon da artış gösterir. Fiziksel adsorpsiyonda; adsorblanmış katman birden çok molekül kalınlığında da olması mümkündür [16,17].

Düşük sıcaklıklarda gerçekleşme ve tersinir olması sebebiyle fiziksel adsorpsiyon işlemi, endüstriyel uygulamalarda çokça kullanılır. Böylece adsorpsiyon bittiğinde, desorpsiyon sayesinde; adsorban yenilenerek diğeri kullanım için hazır olur ve uzaklaştırılan moleküller de tekrar kazanılabilir [18].

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine daha kuvvetli olan kovalent ya da iyonik bağlar ile bağlanırlar. Bu iki adsorpsiyon, genellikle reaksiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılıp ayırt edilirler. Genellikle bir adsorpsiyon prosesinin reaksiyon entalpisi, 35 kJ/mol' den fazla ise buna "Kimyasal Adsorpsiyon" denir. Kimyasal tepkime ile gerçekleştiğinden ve adsorbatla adsorbent arasındaki bağ çok kuvvetli

olduğundan olay, tersinmezdir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte, kimyasal adsorpsiyon da artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, bir tabakadan oluşur. Kimyasal adsorpsiyon; adsorban ile adsorplanan madde yüzeyi arasındaki işlevsel grupların etkileşmesi ile oluşan adsorpsiyon çeşididir. Bu adsorpsiyon da adsorban ve adsorplanan madde arasında kimyasal tepkime ısıları kadar enerji ortaya çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, 10-20 kat fiziksel adsorpsiyona göre daha çoktur (20-400 kJ/mol).

Kimyasal adsorpsiyon gerçekleşen bir molekülün faaliyeti, bu ısı sebebiyle artar. Bu sebeple, farklı bir bileşen ile gaz safhasındaki tepkimede gerekli olan aktivasyon enerjisini kendisinde tuttuğundan tepkime oluşabilir [16,18].

2.2.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorbent ile çözücü içindeki adsorplanan maddenin yüzeylerindeki farklı elektrik iyonlarının elektrostatik çekme kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmasıdır. Küçük çaplı iyonlar ile elektrik yükü çok olan iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır [16,18].

Bu adsorpsiyon türlerinden bir veya birkaç tanesiyle adsorpsiyon prosesleri açıklanmaktadır.

2.3. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyonda birçok parametre, adsorpsiyon prosesini etkilemektedir. Adsorbent seçimi ve sonrasında seçilmiş olan adsorbentin optimum çalışma koşullarının seçilmesinde hangi parametrelerin nasıl etkili olduğunun bilinmesi önemlidir [18].

Bu parametreler ana başlıklar şeklinde aşağıdaki gibi gösterilebilir:

A. Adsorbantın Özellikleri

- Kimyasal yapısı
- Sıvı içerisindeki derişimi

- Moleküllerin büyüklüğü
- Çözünürlük
- İyonizasyon etkisi

B. Adsorbanın Özellikleri

- Kimyasal ve fiziksel özellikleri
- Yüzey alanı, tanecik boyutu, gözenek yapısı
- Parçacık çapı

C. Ortamın Özellikleri

- pH
- Zaman
- Sıcaklık
- Diğer çözülmüş maddeler [16,18].

2.3.1. Adsorbat özellikleri

Adsorbatın özellikleri adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesi için mühim parametrelerden birisidir. Çözünürlük, sadece adsorplanacak moleküllerle ilişkili olmayıp; sıvı safhadan adsorpsiyon ele alındığında çözücüye ait bir durum gibi de düşünülebilir. Başka bir adsorbata ait özellik ise; adsorblanan maddenin büyüklüğüdür. Endüstriyel çalışmalarda modele en uygun olan adsorbanın seçiminde ilk olarak önemsenmesi gereken durumlardan birisi, geri kazanılmak veya ortamdan uzaklaştırılmak istenilen moleküllerin boyutlarıdır. Molekül büyüklüğü seçilmiş olan adsorbentin, gözenek yapısı büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma şansı azdır. Diğer bir adsorplanan maddenin özelliği olan iyonizasyon etkisi, ortamın pH'ı ile doğrudan ilişkilidir. Nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış haline kıyasla daha çok adsorbe olurlar. İyonizasyon etkisi, kompleks moleküllerde basit moleküllerdeki kadar mühim değildir [19,20].

2.3.2. Adsorbant özellikleri

Adsorbanttaki gibi adsorbentın fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorpsiyonu direkt etkileyen parametrelerdir.

Adsorbentın gözenek yapısı, tanecik boyutu ve yüzey alanı, adsorpsiyonu önemli bir şekilde etkiler. Adsorpsiyon, maddenin yüzeyinde gerçekleştiği için geniş yüzey alanı olan bir adsorbent, uygun adsorpsiyon şartları oluştuğunda daha çok molekülü yüzeyinde tutacak; yani adsorpsiyon kapasitesinde artış olacaktır.

Gözenek yapısı, adsorpsiyon prosesini yönlendiren önemli bir parametredir. Gözenek yapısından; gözeneklerin boyutu, toplam adsorbent hacmi içindeki oran ve gözeneklerin boyutlarının dağıtımını anlaşılabilir.

Adsorbent için seçilen maddeler gözeneklerine göre dört sınıfa ayırır (IUPAC).

Bunlar:

- Makro gözenekli (<25 nm),
- Mezo gözenekli (1-25 nm),
- Mikro gözenekli (0.4-1 nm),
- Submikro gözeneklidir (>0.4 nm).

Mikro gözenek, moleküllerin tutulmasını; mezo gözenekler, daha iç bölgelere ilerlemesini; makro gözenekler ise, adsorbant molekülünün adsorbant içerisine girmesini sağlarlar. Adsorbantı çeken güçlerin büyüklüğü fonksiyonel grupların cinsine bağlıdır [18,20].

2.3.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

2.3.3.1. pH

pH, adsorpsiyon prosesinde önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları; kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu; çözeltinin pH'ından

etkilenmektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonları, adsorpsiyonun olduğu çözelti ortamında kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ını etkileyebilir. Organik asitler; düşük pH'larda, organik bazlar ise; yüksek pH'larda adsorplanarak daha iyi verim sağlarlar [16].

2.3.3.2. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olması, sıcaklığın etkisini değiştirmektedir. Ekzotermik adsorpsiyon tepkimelerinde, sıcaklığın azalmasıyla adsorbanın bir molekülü adsorplama kapasitesi azalırken; endotermik adsorpsiyonda, adsorpsiyon kapasitesinde artış olmaktadır [18].

2.3.3.3. Karıştırma hızı

Por yayılması (difüzyon) veya film yayılması, prosesin karıştırma hızında etkisi olan önemli bir faktördür. Bu yayılma türleri kontrol edilip, adsorpsiyon verimi ayarlanır. Yayılma yüzeyindeki film tabakası kalınlaştırılıp ve karıştırma hızı düşürülerek adsorpsiyon verimi artırılabilir. Karıştırma hızı, adsorpsiyon prosesi ile ters orantılıdır. Ayrıca; karıştırma hızıyla beraber adsorbant olarak kullanılan maddenin türü de önemlidir [16].

2.4. Adsorbanların tür ve özellikleri

Adsorpsiyon da gözenekli bütün katı maddeler adsorban olarak kullanılamaz. Katı bir maddeyi adsorban kullanılabilmek için;

- Kolay ve ucuz elde edilebilir olmalı,
- Zehirsiz olmalı,
- Çok miktarda bulunabilmeli,
- Fiziksel olarak dayanıklı olup yenilenerek tekrar tekrar kullanılabilinmeli,
- Adsorpsiyon ortamlarında kararlı yapıda olup, çözücü içinde çözünmemeli.
- Çevreyi karşı zararsız olmalı,

- Geri dönüşümü ya da ortamdan uzaklaştırılmak istenilen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekir [18].

Günümüzde endüstriyel uygulamalar ve laboratuvar çalışmalarında kullanılan adsorbanlar, doğal adsorbanlar ve yapay adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal adsorbanlar arasında; linyit, kok, doğal zeolit örnek verilebilir. Alümina silikatlar olarak bilenen silika jel, yapay zeolitler ve karbon içeriği fazla olan maddelerin aktifleştirilmeleriyle ulaşılan aktif karbonlar, yapay adsorban sınıfına girmektedir [18].

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesini yorumlamak için oluşturulan matematiksel modellere adsorpsiyon izotermi denir [18]. Adsorpsiyonun daha aktif ve az maliyetli olması için birçok araştırmacı maliyeti düşük ve yenilenebilir adsorbentler elde etmeye çalışmaktadır. Bunun için öngörülen yollardan bir tanesi, adsorpsiyonun yapısının anlaşılmasıdır. Bir adsorpsiyon işleminin performansının ölçülebilmesi için en çok başvurulan yöntem; izoterm çalışmalarıdır.

Adsorplanabilen madde dozu, bu maddenin çözelti içerisindeki konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir işlevi olarak kabul edilir. Bu işleve, “adsorpsiyon izotermi” denir.

Adsorpsiyon izotermilerinin matematiksel olarak ifade edilmesi için birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri geliştirmişlerdir [21].

2.5.1. Langmiur izoterm modeli

Langmiur izotermi, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır. Langmiur izotermi, ampiriktir ve aşağıdaki eşitlikler kullanılarak (Denklemler 2.1, 2.2, 2.3) ifade edilir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.2)$$

Doğrusal bir biçimde yazarsak;

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{a_L}{K_L} \quad (2.3)$$

Burada;

q_{\max} : Ağır metalin tek tabaka kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge anında çözültide kalan ağır metal moleküllerinin konsantrasyonu (mg/L)

K_L : Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olarak sabit (L/mg)

q_e : Birim adsorban üzerindeki adsorbe edilen materyal miktarı (mg/g)

C_e/q_e nin C_e ye karşı grafiği çizildiğinde, doğrusal olan grafiğin eğimi a_L/K_L yi ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L$ yi verir. R^2 sabiti, adsorpsiyonun uygunluğunu bulmak için hesaplanmıştır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değer alması, adsorpsiyon elverişlilik durumunu belirtir [22].

2.5.2. Freundlich izoterm modeli

Geliştirilmiş olan denklem, adsorpsiyon yüzeyinde olan heterojen yapıdaki fiziksel adsorpsiyonu açıklar. Denkleme uyan adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyonun yüzey enerji dağılımı heterojendir. Freundlich eşitliği, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde bir birleşme ya da ayrışma olmadığı kabul edilerek türetilmiştir [18].

Freundlich izotermi (Denklem 2.4) aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

C_e : adsorpsiyon sonrası kalan materyalin konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Birim adsorban üzerindeki adsorbe edilen materyal miktarı (mg/g),

K_f : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g),

n : Heterojenlik faktörü (birimsiz)

Freundlich izoterminde, eşitliğin (Denklem 2.5) her iki tarafının logaritması alınır ve doğrusallaştırılır.

$$q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

K_f ve n sabitleri, $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişimi çizerek bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y ekseninin kesme noktası, $\log K_f$ 'yi ve eğimini $1/n$ verir [23].

2.6. Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon proseslerinin yapılacağı sistemlerin tasarımının yapılması için; adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını bilmek gerekir. Kinetik modeller, adsorpsiyon süresini ve mekanizmasını belirlemek için kullanılır. Adsorpsiyon süresi ile adsorpsiyon mekanizması, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerine ve adsorpsiyone etki eden parametrelere de bağlıdır. Adsorpsiyon süreci, kinetik modeller sayesinde denetlenebilir. Hatta adsorplanacak bileşenin giderilmesi için lazım olan sürenin veya adsorpsiyon veriminin tespit edilebilmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerini bilmek gerekir [18].

2.6.1. Hayali birinci mertebe kinetik denklem

Katı sıvı sistemlerde kullanmak için adsorban veriminin zamana bağlı değişimi hayali birinci mertebe kinetik denklem ile (Denklem 2.6) ifade edilebilir [18].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.6)$$

q_t : Herhangi bir zamanda adsorban üzerindeki bulunan adsorbat miktarı (mg/g),
 k_1 : Birinci derece kinetik hız sabiti (dak^{-1})

$\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında grafik çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k_1 sabitini y eksenini kestiği nokta ise $\ln q_e$ değerini verir [24].

2.6.2. Hayali ikinci mertebe kinetik denklem

Hayali ikinci mertebe kinetik modele göre; adsorban veriminin zamana bağlı varyasyonu aşağıdaki denklemle (Denklem 2.7) ifade edilebilir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir.

Burada k_2 ; ikinci derece kinetik hız sabiti (g/mg.dak)'dir.

t/q_t ile t arasında grafik çizildiğinde düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/q_e$ değerini y eksenini kestiği nokta ise $1/k_2 \cdot q_e^2$ değerini verir [25].

Deneylerden elde edilen verilerin grafikleri çizilerek, adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorpsiyon deneylerinde dikkat edilmesi gereken en önemli etkenler:

- Sıcaklığın etkisi,
- Çözeltinin ilk pH'sı ,
- Başlangıç adsorbat konsantrasyonu,
- Çalkalama hızı,
- Çalkalama süresi [17].

BÖLÜM 3. AĞIR METALLER VE ADSORPSİYONU

3.1. Ağır Metallerin Kaynakları

Su ekosistemlerinde ağır metallerin kaynakları;

- Atmosferik taşınım,
- Akarsularla olan karasal girdiler,
- Yüzeysel akışa geçmiş olan yağmur,
- Kar suları ile taşınım,
- Volkanik aktiviteler,
- Doğal ve jeokimyasal olaylar,
- İnsan aktiviteleri ile olabilir [27].

3.1.1. Ağır metallerin alıcı ortamdaki etkileri

Ağır metallerin canlı ve cansız ortam olarak biyolojik sürece katılmalarına göre gruplandırılırlar. Organizmalar, canlı yapısında çok az ölçüde bulunması gerekli olup bu ağır metaller, biyolojik reaksiyonla belirli döngülerle besinlerle alınmalıdır. Örnek olarak; bakır, hayvan ve insanlarda, ve oksidasyon, kırmızı kan hücresi ve indirgeme prosesi için mühim bir parçadır. Ağır metaller çok az konsantrasyonlarda bile canlılara zarar verip, önemli hastalıklara neden olabilirler. Buna örnek olarak, kükürtlü enzime bağlanan cıvayı verebiliriz. Ağır metalin az miktarda olup olmadığı o canlıyla ilgilidir. Mesela nikel; bitkiler için zehirli olurken hayvanlarda iz element olarak gereklidir [16].

3.2. Kurşun

Kurşun; doğada fazla bulunan, yaygın kullanılan, işlenmesi kolay yumuşak bir maddedir. Kurşunun atom numarası 82 ve 206Pb, 207Pb ve 208Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Nemli havada oksitlenme sonucu parlak mavimsi beyaz rengi kurşun (II) oksit oluşumu nedeniyle parlaklığını yitirir [28].

Kurşun, yer kabuğunda yaklaşık olarak 15 mg/kg yer almaktadır. Element halindeki kurşuna doğada ender rastlanır. Çoğunlukla oksijen ve kükürt elementleriyle bileşik halde bulunmaktadır. Galen (PbS), anglezit (PbSO₄) ve serüsit (PbCO₃) doğada en fazla bulunan kurşun mineralleridir. Dünyada nehir ve göllerde yaklaşık kurşun miktarı, litrede 1-10 µg dır. Endüstriyel faaliyetler ile bu değer daha yükseğe çıkabilir [28,29,30].

3.2.1. Kurşun kullanım alanları

Kurşun, eski zamanlardan beri birçok ürün ve alanda rolü olan kullanışlı bir metaldir. Kurşun; ana kullanım alanı olan akü ve pil üretiminde kullanılmasından başka çeşitli alaşımlar, radyasyon yalıtımı, lehim, televizyon tüpleri, mühimmat, metal, yüzey kaplama elemanı, boyalar, lastik üretimi, mıknaş, askeri sistemler, dişçilik, uçak pervaneleri, sır, seramik, gibi pek çok sanayi dalında kullanılmaktadır [29].

Elektrik iletkenliği az olduğu için kabloları kaplamada, X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerin kaplanmasında da radyasyonun korunmak amacıyla kullanılır. [28,29,32].

Geçmiş tarihlerde kurşun su boruları için en çok kullanılan malzemeydi. Artık PVC boruların kullanılmasının yaygınlaşmasıyla birlikte kurşun boru kullanımı bırakılsa da eski binalarda kurşun borularla karşılaşılmaktadır. Bu yüzden içme suyundan bünyemize almış olduğumuz kurşun, yiyecek ve havadan aldığımızı kıyasla daha fazladır. Su borularından çözünerek içme sularına giren kurşun ölçütü; su sertliği, pH, sıcaklık, suyun boru içerisinde kalma zamanı gibi nedenlere göre değişir [28,29,32].

3.2.2. Kurşun kirliliğinin etkileri ve kaynakları

Kurşun, yer kabuğunda az miktarda mevcuttur. Bileşikleri çıkartma, arıtma, geri kazanma gibi madencilik çalışmalarıyla ortaya çıkıp suda, hava ve toprak üzerinde birikir [28,29].

Kurşun, endüstriyel kullanımla ortaya çıkmış olan atık suların işlemden geçmeden doğaya salınımı da doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğinin de artış göstermektedir. Başta metal endüstrileri ve kurşun madenleri olmak üzere petrol rafinerileri, akü ve pil fabrikaları ve boya endüstrisi atık suyunda fazla oranda kurşun kirliliği mevcuttur [33].

Endüstride atık, kömür ve yağların yanması ile havaya giden kurşun ufak partiküller şeklinde uzun bir süre atmosferde dolaşıp yağmur sayesinde yeryüzüne tekrar inip doğaya yayılır. Farklı olarak motorlu taşıtların artışıyla ve geçtiğimiz yıllarda kurşunlu benzin kullanılmış olması atmosferdeki kurşun kirliliğini oldukça artırmıştır. Ayrıca yiyecekler ve suda da kurşun bulunabilir. Şehir merkezi ve sanayi bölgelerine yakın çevrede büyüyen yiyeceklerde de kurşun mevcut olabilir [18,29].

Yaşamlarını kurşun kirliliğinin olduğu çevrede geçiren insanlar; su, besin, solunum ve temas yoluyla kurşunu bünyelerine alırlar. Kurşun; vücutta kana girerek doku, kemik ve organlarımıza ulaşır zehirlenmektedir. Zehirlenme kemiklerde çabucak görülmez fakat ilerleyen zamanlarda etkisini göstermektedir. Kurşun, vücutta öncelikle sinir sistemine zarar vermektedir. Kurşuna fazla maruz kalmış olan insanlarda; kas ve baş ağrısı, tansiyon bozukluğu, ruhsal bozukluk, anemi, zayıflama, kanser olma ve ölüme neden olan beyin ve böbrek hasarları olmaktadır. Gebelerde düşük olmasına, erkeklerde ise kısırlığa neden olur. Vücudumuzdaki mevcut kurşun miktarı kan tahlili ile görülebilmektedir. Ayrıca hayvanlar ve bitkilerde de zehirlenmelere yol açmaktadır [28, 32, 34].

3.2.3. Kurşun kirliliği standartları

- 1963 'te izin verilen Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartları için içme suyunda kurşunun 0,05 mg/L olan sınır değeri 2003 yılında 0,02 mg/L'ye düşürülmüştür.
- Ülkemizde TS-266 standardına göre , içme sularında kabul edilebilir kurşun sınır değeri 0,01 mg/L'dir.
- EPA'ya göre içme suyunda kurşun konsantrasyonunun sınır değeri 0,015 mg/L, havadaki kurşun konsantrasyonunun sınır değeri 1,5 mg/L'dir [34].

3.3. Alüminyum

Saf alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir ve Al ile gösterilmektedir. Alüminyumun atomik ağırlığı 26.981 g/mol'dür. İlk kez Sir Humprey Davy tarafından 1807 yılında oksit halindeki bileşiğinden ayrıştırılarak bulunmuştur. Yeryüzünde konsantrasyon açısından silisyum ve oksijenden sonra en fazla mevcut olan üçüncü elementtir. Alüminyum, yer kabuğunun %7,5-8,1' ini oluşturur. Alüminyum bileşiklerinin çok kararlı olması, çok hızlı oksitlenmesi sebebiyle alüminyumun endüstri üretimine ancak Charles Martin Hall ve Paul T. Heroult'un 1886 yılında birbirinden haberleri olmadan ürettikleri elektroliz yönteminin kullanılması ile başlanmıştır. Bu şekilde, elektroliz yöntemi ile üretimin başlanılmasından sonra bugüne dek alüminyum üretimi dünyada, yıllık 13 tondan, 50 milyon tonun üzerine çıkmıştır. Alüminyum ilk üretildiği yıllarda kıymetli metaller sınıfında yer alırken, üretimin artışıyla bugün bakır ile karşılaştırılabilir seviyeye inmiştir [35,36].

Demirden sonra üretim miktarı yönünden alüminyum ikinci sırayı alır. Hafif olması, kolay işlenebilmesi, iletkenliği, sağlam yapısı ve korozyona dirençli olması gibi özelliklerinden alüminyum birçok alanda seçilen bir metal olmuştur. Alaşım ve saf olarak kullanılabilir. Sıcak çekmeyi azaltmak, korozyondan etkilenmemesi, akışkanlık, işlenebilirlik ve kaynak edilebilme özelliklerini arttırmak için alüminyuma alaşım elementleri eklenebilir [35,37].

3.2.1. Alüminyum kullanım alanları

Alüminyum metali, çok yeni bir metal olmasına rağmen günlük hayatımızın her alanına girmiştir. Alüminyum; çok yönlü, esnek ve yeniden değerlendirilebilme yeteneğinden dolayı enerji depolayan bir metaldir. Bu özellikleri; işlevselliği, ekonomikliği ve kolay işlenebilirliği ile birleştiğinde birçok ürün alüminyum metalinden ve alüminyum alaşımlarından üretilebilir [35,38].

Ayrıca çevre yönünden hafifliği sebebiyle başta taşımacılık olmak üzere birçok endüstriyel uygulamada enerji tüketiminin azalmasını sağlar. Enerji tüketiminin azalması, enerji üretim süreçlerinde oluşan CO₂ salınımında azalması demektir [35,38].

3.2.2. Alüminyum kirliliğinin kaynakları ve etkileri

Alüminyumun canlı hücreler için yararlı bir işlevi yoktur. İnsanlarda, herhangi bir alüminyum formundan olabilen temas dermatiti (deri iltihabı), stiptik (kan durdurucu) veya ter önleyici ürünlerin kullanılmasıyla oluşan kaşıntılı kızarıklık, alüminyum tencerelerde yapılan yemeklerin yenmesiyle olan sindirim bozuklukları ve besinlerin emiliminin durması, asit giderici ilaçların kullanılmasıyla oluşan kusma vb. zehirlenme belirtileri şeklinde alerjik reaksiyonlar görülebilir. Alüminyum, diğer ağır metaller kadar zehirli değildir. Alüminyumdan yapılmış mutfak malzemelerinin kullanılmasının zararlı olduğu kanıtlanmamış olsa da, yüksek dozlarda alüminyum alımında zehirlenme belirtileri gözlenebilir. Eğer alüminyum zehirlenmesi olmuşsa, bunun spesifik bir mekanizma ile olması gerekir. Çünkü insanların yaşamı boyunca, toprakta doğal kil mineralinin içindeki alüminyum ile olan teması yeterince fazladır [21].

Alüminyumun; bazı kimyasallarla temas etmesi, hızla korozyona uğramasına sebep olduğundan, engellenmelidir. Örnek olarak; bir miktar alüminyumun üzerine çok küçük bir miktar damlatılan cıva, oksit tabakasını kolay bir şekilde deler ve çok kısa bir süre içinde devasa yapı kırıları bile ciddi derecede zayıflayabilir. Bu sebepten

havayolu şirketleri, uçakların yapısında alüminyum bulunduğu için cıvalı termometrelerin kullanılmasına izin vermezler [21].

3.3. Literatür Çalışmaları

Jia ve arkadaşları, mikroplastikleri adsorban olarak kullanmış ve antibiyotiklerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada; adsorpsiyon kapasitelerinin antibiyotikler, plastik tipleri ve çevresel koşullara (örneğin, iyonik kuvvet ve pH) bağlı olduğunu göstermişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada tüm antibiyotiklerin, tatlı suda deniz suyunda olduğundan daha fazla miktarda adsorpsiyon olduğunu belirtmişlerdir. Hidrojen bağı; hidrofobik etkileşim, van der Waals kuvveti ve elektrostatik etkileşim, antibiyotikler ve MP'ler arasındaki ana bağlayıcı mekanizma olduğu görülmüştür. Denge verileri Lineer, Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Deneysel sonuçlarının, farklı reaksiyon mekanizmalarının, MP'lerde antibiyotiklerin adsorpsiyonunda önemli olduğunu belirtmişlerdir [39]. Marta ve arkadaşları perfloroalkil (PFAS) maddelerin mikroplastikler (MPL) üzerine çevresel koşullar altında adsorpsiyonunu incelemiştir. Deneysel, bir perfloroalkil karışımı ile takviye edilmiş doğal sular kullanılarak oda sıcaklığında (20 °C) bir parti yöntemi ile yapılmıştır. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polistiren (PS) ve polistiren karboksilat (PS-COOH) MPL'lerinin, çevresindeki sularda bulunan PFAS kalıntılarını adsorbe edip stabilize edebileceği sonucuna varmışlar. Aynı malzemeler ile yapılan deneylerde, yaşlanmış MPL'ler ve / veya daha küçük parçacıklar daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşmışlar. Bu çalışmada incelenen MPL'lerin adsorpsiyon kapasitesi, bireysel PFAS'ları göz önüne aldıklarında PS > PS-COOH > HDPE olarak belirlemişler. PFAS'lar adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve çoğu durumda Freundlich denkleminin uygunluk göstermiş [40].

Jian-Qiang ve arkadaşları, yağlama yağının mikroplastiklerle adsorpsiyonunu incelemişler. Reaksiyon süresi, pH, tuzluluk ve konsantrasyonun 20-140 µm büyüklüğündeki polistiren (mikro-PS) ve 50 nm polietilen (nano-PE) üzerine yağlama yağının adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini gözlemlemişler. Yağlama yağının nano-PE ve mikro-PS'de adsorpsiyonu, artan tuzluluk derişimiyle birlikte önemli ölçüde

artmıştır. Nano-PE ve micro-PS'de yağlama yağının maksimum adsorpsiyon kapasitesini pH 5.0 ve 293 K'da yapılan deneylerde sırasıyla 6.8 ve 5.2 g / g bulmuşlar. Sonuçların çevre temizlemede yağlama yağının sulu çözeltilerden yüksek etkili bir şekilde çıkarılması için mikroplastik bazlı kompozitlerin uygulanması için çok önemli olduğunu savunuyorlar [8].

Dennis ve arkadaşları, yapmış oldukları 14 günlük deneyler sırasında, zehirli bir boyadan deniz suyuna sızan iki ağır metalin, bakır (Cu) ve çinko (Zn), yeni polistiren (PS) ve yaşlı polivinil klorür (PVC) ile adsorpsiyonunu incelemişler. Bu çalışma sonucunda; ağır metallerin zehirli boyadan suya salındığını ve her iki mikroplastik tipin iki ağır metali adsorbe ettiğini gösterdiler. Cu adsorpsiyonu, PVC parçalarında PS'den, yüzey alanı ve PVC polaritesi nedeniyle, daha fazla bulunmuştur. Deniz yaşamı ve çevre için etkileri olabilecek bu tür mikroplastikler ve ağır metaller arasında ciddi bir etkileşim olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu sonuçlar ile; plastiklerin deniz sistemindeki ağır metal iyonları için vektörler olarak kilit rol oynayabileceğini güçlü bir şekilde desteklemişlerdir [12].

Pengfei ve arkadaşları, PVC mikro plastikler üzerinde beş bisfenol analogunun (BPA, BPS, BPF, BPB ve BPAF) adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek için sistematik bir çalışma yapılmıştır. Deneyler sonucunda maksimum adsorpsiyon verimlerini $0.19 \pm 0.02 \text{ mg g}^{-1}$ (BPA), $0.15 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$ (BPS), $0.16 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$ (BPF), $0.22 \pm 0.01 \text{ mg g}^{-1}$ (BPB), ve $0.24 \pm 0.02 \text{ mg-g}^{-1}$ (BPAF) $1.5 \text{ g} \cdot \text{L PVC dozajda}^{-1}$ bulmuşlar. İzoterm modelleme çalışmaları sonucunda Langmuir modeline kıyasla Freundlich izotermi adsorpsiyon sonuçlarına daha iyi bir uyum göstermiştir. Kinetik çalışma ise; hayali ikinci mertebe modele uyum sağlamıştır. Ek olarak, partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyonun, harici kütle taşınımı, intrapartikül difüzyonu ve dinamik denge aşamaları gibi üç aşamaya ayrılabilirliğini göstermişlerdir. Termodinamik çalışma yaparak ayrıca, mikroplastikler üzerinde bisfenol adsorpsiyonunun ekzotermik yapısını incelemişlerdir. Mekanizma yorumları yaparak, hidrofobik etkileşimlerin elektrostatik olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, hidrofobik etkileşimlerin bisfenol adsorpsiyonu üzerine olumlu bir etkisi olduğunu; ancak elektrostatik itme tarafından bariz bir inhibisyon olduğuna ulaşmışlardır [41].

Mathwe ve arkadaşları, biyofilm ile mikroplastiklerin yüzeylerine Cs ve Sr adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada ~ 100 um çaplı olarak mikroküreler , yüksek yoğunluklu bir polietilen(HDPE) (90-106 um mikro küreler, 0.96 gr cc⁻¹ Cospheric LLC kaynaklı) kullanılmıştır. Mikroküreleri , uzun vadeli çevresel olarak maruz kalan plastiklerin yüzey özelliklerini simüle etmek için gama ışımasıyla (1.17 MeV, ⁶⁰ Co kaynağı) ön koşullandırmışlar ve Gama ışımalarının polimer yüzeyi üzerindeki etkisi, Zayıflatılmış Toplam Yansıma Fourier-dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR) kullanarak ölçmüşlerdir. Genel olarak; çevresel maruziyet, göreceli olarak hızlı biyofilm gelişimi ve buna bağlı olarak, yamalı mineral bakımından zengin birikimlerin varlığıyla ilgili kavramsal plastik yüzeyler modeli ile tutarlı olduğu sonucuna varmışlardır. Katyonik C'ler ve Sr radyo nüklidlerin metallere için gözlemlenene benzer şekilde adsorpsiyonu ile gösterildiği gibi plastiklere Cs ve Sr adsorpsiyon derecesi, K_{ds} , nehir ağzı koşullarında Sr için gerekli daha fazla veri, tortu için daha düşük büyüklük olarak 2-3 kat olduğuna ulaşmışlardır [42].

Adil ve arkadaşları, organik kirleticilerin deniz ortamında mikroplastiklerle adsorpsiyonunu inceleyen bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bir karışımda, fenantren ve 4,40-DDT'nin, ilave katkı maddesi içermeyen (plastikleştirilmemiş PVC veya uPVC) ve Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı polietilen içermeyen sorpsiyon bölgeleri için rekabet edip etmediğini incelemişler. UPVC ve UHMW PE parçacıklarını 3H ve 14C radyoaktif etiketli pH ve DDT karışımlarına maruz bırakarak etkileşimlerini araştırmışlar. Emme kapasitesindeki değişiklikleri Freundlich izotermi uygulanarak modellenmiştir. Ayrıca kirleticilerin plastik üzerindeki denge konsantrasyonlarını tahmin etmek için bir Langmuir Modeli ve Etkileşim Faktörü Modeli de uygulanmıştır. Bu çalışma ile çift çözünmüş bir sistemde DDT'nin, tek çözünmüş sistemlerden anlamlı derecede farklı bir emilim davranışı göstermediği sonucuna ulaşmışlardır [43].

Adil ve arkadaşları, benzetilmiş fizyolojik koşullar altında kalıcı organik kirleticilerin mikroplastiklerle desorpsiyonunu araştırmışlardır. Polivinilklorür (PVC) ve polietilen (PE) 'nin 14C-DDT, 14C-fenantren (Phe), 14Cperflorooktanoik asit (PFOA) ve 14C-di-2-etilheksil ftalat (DEHP) 'nin desorpsiyon deneylerini gerçekleştirmiş ve çalışma

da bağırsak yüzey aktif maddelerin rolünün, sorbed kirlenici maddelerin desorpsiyon oranlarının plastikler üzerine artırılmasında önemli bir etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir. KOK'ların desorpsiyon oranları, deniz suyunda ve bağırsak koşullarında belirlemişler. Soğuk ve sıcak kanlı organizmalarda pH ve sıcaklığın etkisi incelemişler. Sıcaklık ve pH gibi faktörlerin bağırsak koşullarında, desorpsiyon oranlarını arttıran ve dolayısıyla deniz organizmalarına potansiyel biyoyararlanımı arttıran çok önemli faktörler olduğunu belirtmişlerdir [44].

Zhiwei ve arkadaşları, 3,3',4,4'-tetraklorobifenilin mikroplastiklerle adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Mikro organizmaların deniz organizmaları tarafından alınması, toksik kimyasalların taşınmasını ve biyoyararlanımını potansiyel olarak artıracağını gözlemlemişlerdir. Deniz suyunda PCB'lerin mikroplastikler tarafından emilimi, sırasıyla polipropilen (PP) ve 3,3',4,4'-tetraklorobifenilin (PCB77) model plastik ve PCB'yi dengeleme tekniği kullanılarak incelemişlerdir. Partikül büyüklüğü, sıcaklık ve çözelti ortamı içeren faktörler araştırılmıştır. Sonuçlar, denge emme zamanının yaklaşık 8 saat olduğu, parçacık boyutunun ve sıcaklığın azalmasıyla emme kapasitesinin arttığını göstermiştir. Çalışma Langmuir adsorpsiyon modeline çok iyi uyumuş ve üç çözelti ortamındaki denge verileri, kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermiştir [45].

Adil ve arkadaşları, kalıcı organik kirlenici mikroplastiklerle nehir ağzına taşınması konusunda bir çalışma gerçekleştirmişler. Bu çalışmada tuzluluk adsorpsiyon dengesi kinetiğinin fenantren (Phe) ve 4,4'-DDT'nin dağılım katsayıları (K_d), polivinil klorür (PVC) ve polietilen (PE) üzerindeki etkileri araştırılmış. 0'a (MilliQ su, 690 mS / cm), 8.8, 17.5, 26.3 ve 35'e tekabül eden tuzlu sular ile tatlı su, deniz ağzı ve deniz koşullarını temsil eden bir tuzluluk derecesi kullanmışlar. Tuzluluk PVC veya PE üzerinde dengeye gelmek için gereken zaman üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamış ve kirlenici maddelerin plastikten desorpsiyon oranlarını da etkilememiş. Tuzluluğun, Phe'nin plastikler üzerinde emme kapasitesi üzerinde hiçbir etkisi olmamasına rağmen, tuzluluk ile DDT için emme kapasitesinde hafif bir azalma gözlenmiş. Tuzluluğun adsorpsiyon üzerinde çok az etkisi olmuş ve POP / plastik kombinasyonunun daha önemli bir faktör olduğu gözlenmiş. Bu nedenle Phe ve

DDT'nin nehirde acı ve deniz sularına plastikle taşınması, tuzlu suya göre sulu POP konsantrasyonuna çok daha fazla bağlı olduğunu savunuyorlar. Polimerin fiziksel özellikleri ve yerel çevresel koşullar (örneğin plastik yoğunluğu, haliçlerde partikül kalma süresi) kirlenmiş plastiklerin fiziksel taşınmasını etkilemiş. Phe ve DDT'nin PVC ve PE ile taze ve acı sudan tamamen deniz koşullarına doğru taşınması, kirletici madde taşınımı için şu sıralamada olmuş: Phe-PE >> DDT-PVC = DDT-PE >> Phe-PVC [46].

BÖLÜM 4. METARYEL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

4.1.1. pH metre

pH metre, pH'ın değerini ölçen laboratuvar cihazıdır [47].

Deneysel çalışmadaki tüm çözeltilerin pH ölçümlerinde Milwaukee marka Mi 150 model pH metre kullanıldı.

4.1.2. Manyetik karıştırıcı

Erlen içerisine koyulan sulu çözücünün, içindeki çözünen maddeyi daha fazla verim ile çözmek ya da çözünen maddeleri başka bir katı/sıvı tarafından tutulmasını kolaylaştırmak amacıyla karıştırır. Cihazın iç kısmındaki manyetik bölgesinin dönmesi, cihaz üzerine konmuş olan erlen içerisindeki metal balıkları döndürüp karıştırma işlemi gerçekleşir [16].

Bu çalışmada “Boeco” marka “MSH 300” model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

4.1.3. Çalkalamalı inkübatör

Cihazın içerisindeki ısı kontrol mikro işlemcisi, sıcaklığı kontrol edip sabit tutar. Cihaz çalıştığında cihazın içindeki ısıtılmış olan hava sirkülasyonu ile sıcaklığın sabit kalması sağlanır [48].

Bu çalışmadaki sıcaklık deneyleri “İKA: marka “KS 4000 i kontrol” model çalkalamalı inkübatör ile yapılmıştır.

4.1.4. Etüv

Etüv; belirli sıcaklıklarda sterilize etmekte, mikrop üretme, pişirme, ısıtma veya kurutma için kullanılan laboratuvar aletidir. Etüvler; farklı hacimlerde olup, sıcaklık 60 °C ile 250 °C arasında dijital yada analog termostat ile ayarı yapılabilen iki kat saç levhadan oluşmuştur. Etüvler, hava geçirmez yapısı vardır.

Genel kullanım alanları:

- Mikrop öldürmede,
- Tıbbi cerrahi aletlerin dezenfekte edilmesi,
- Deneysel mikroorganizma üretiminde,
- Çeşitli kürk, kumaş, kauçuk, gibi alanlarda dezenfekte amaçlı kullanılırlar [49].

Deneysel çalışma boyunca “Heraeus” marka etüv kullanıldı.

4.1.5. Hassas terazi

Maddeleri hassas bir şekilde tartmak amacıyla kullanılan terazilerdir. Genellikle kuyumculukta, eczacılıkta ve kimyasal maddelerin tartımında kullanılır. Tamir edilmesi zor olan bir cihazdır [16].

Deneylein tartım işlemleri “Ohaus” marka hassas terazi ile yapıldı.

4.1.6. Saf su cihazı

Saf su cihazı, saf su üretmek için laboratuvar çalışmalarda kullanılan su arıtma cihazıdır [16].

Bu çalışmada “Millipore” marka saf su cihazı kullanıldı.

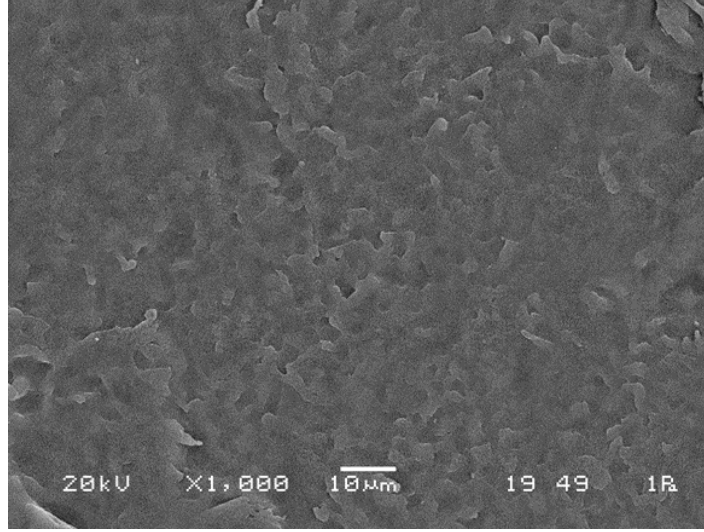
4.2. Kullanılan Materyaller

4.2.1. Adsorban

4.2.1.1. Polietilen tereftalat (PET)

PET, tereftalik asit ve etilen glikolün polimerizasyonu ile üretilir. Etilen glikol, etilenden yapılan renksiz bir sıvıdır ve tereftalik asit ise ksilen'den elde edilen kristalimsi bir katıdır. Kimyasal katalizörler ile birlikte ısıtıldığında, etilen glikol ve tereftalik asit, elyaflara doğrudan dönüştürülebilen veya sonradan plastik olarak işlenebilecek şekilde eritilmiş, yapışkan bir kütle şeklinde PET üretir. Meşrubat, yiyecek ve içecek kaplarında kullanılır. Ayrıca endüstriyel kullanımları arasında otomobil lastiği iplikleri, konveyör bantları ve tahrik kayışları, bahçe ve yangın hortumları için takviye, drenaj hendekleri, emniyet kemeri, menfezler ve demiryolu yatakları bulunmaktadır. PET, üretilen ve değer verilen insan yapımı lifler arasında en önemlisidir. Isıl işlenmesine bağlı olarak, amorf (şeffaf) ve yarı-kristal (opak ve beyaz) malzeme olarak çeşitleri mevcuttur. Geri dönüşümü en çok yapılan plastik türüdür [50].

Bu çalışmada kullanılan polietilen tereftalat granül halde satın alındı. 0.5-1 mm boyutlara sahiptir. Deneyde kullanılan PET'in Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü (Şekil 4.1.) gösterilmektedir.



Şekil 4.1. PET ham plastiğin SEM görüntüsü

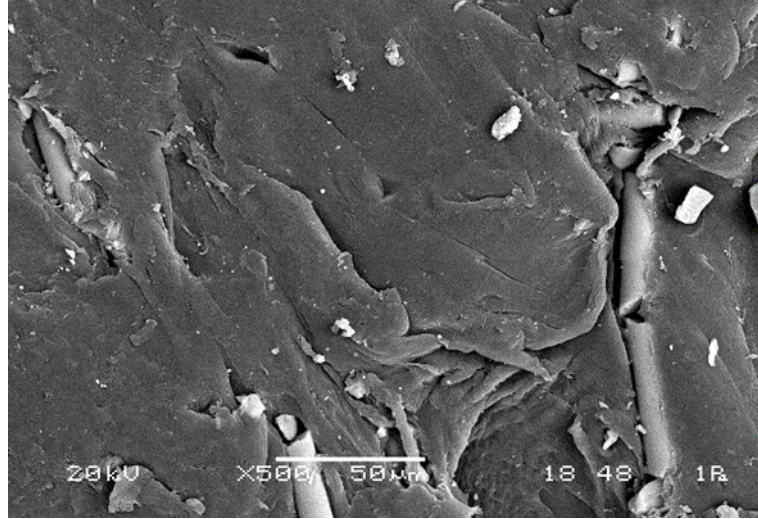
4.2.1.2. Poliamid (PA)

Makina endüstrisinde oldukça kullanılan bir plastiktir. Oldukça sert rijit, kaygan ve iyi mekanik dayanımı olan bir malzemedir. Ancak döküm poliamid kadar sert ve aşınmaya dayanıklı, poliasetal (POM) kadar kaygan bir plastik değildir. Kimyasal mukavemeti orta seviyededir, bazı asit ve bazlara karşı mukavemeti vardır.

Poliamitlerin;

- Otomotiv,
- Elektrik & elektronik,
- Elektrikli güç aletleri,
- Spor; Kayak tutturucuları, iç hat patenleri,
- Raylar; Ray pedleri,
- Döküm tekerler,
- Mobilya gibi temel kullanım alanları vardır [51].

Bu çalışmada kullanılan poliamid granül halde satın alındı. 0.5-1 mm boyutlara sahiptir. Denejde kullanılan PA'in Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü (Şekil 4.2.) gösterilmektedir.



Şekil 4.2. PA ham plastiğin SEM görüntüsü

4.2.1.3. Etilen vinil asetat (EVA)

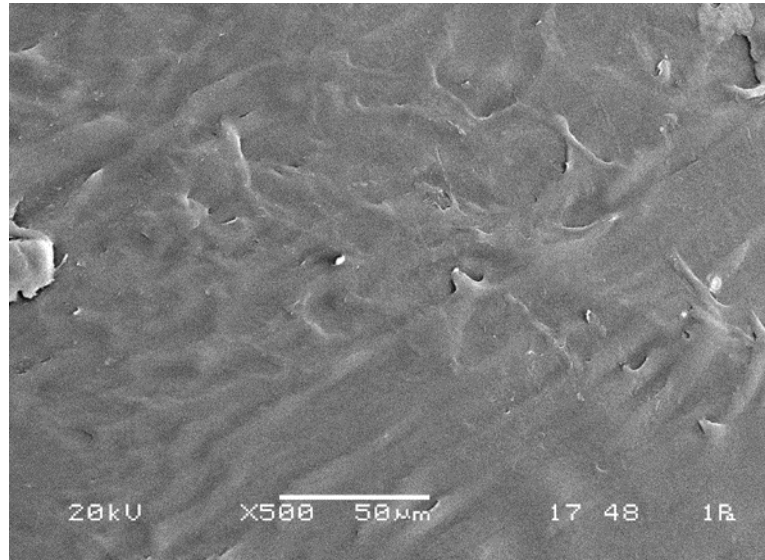
Etilen vinil asetat, darbelere karşı dayanıklılığı ve esnek yapısı ile geniş çaplı bir kullanım alanına sahiptir. Etilen vinil asetat ısı ve soğuk geçirmeme özelliğine sahiptir ve doğaya dostu olduğu için geri dönüşümü yapılabilir. Endüstride yaygın olarak kullanılan etilen vinil asetatın ne nasıl özellikler göstereceğini, içeriğinde bulunan vinil asetat oranı belirler. Vinil asetat oranı fazlaştıkça, etilen vinil asetat'ın sertliği azalır. Sertlik azaldığı için oluşan esnek yapı, sert olan polimerlerin toklaştırılması işleminde çok sık kullanılmaktadır. Yüzey kalitesi yüksek olan plastik, şeffaf ve renksiz bir görünüme sahiptir. Kolay işlenebilir ve ikincil işlem kolaylığı avantajlarındandır. Başka bir önemli özelliği boyutsal olarak sabit olmasıdır. Düşük yoğunluklu poliüretandan üretimi olduğu için hafif tabanlıdır ve bu durum kullanım oranını fazlaştırmaktadır.

Etilen Vinil Asetatın;

- Otel terlikleri,
- Promosyon ürünler,
- Ayakkabı – terlik şirketleri,
- Otomotiv yan sanayi firmaları,
- Taşımacılık,
- Çanta imalatı,
- Ambalaj sanayisi,

- İzolasyon,
- Spor malzemesi,
- Ağır yük taşımak için uygun olan torba imalatı,
- Bahçe aletleri üretimi temel olarak kullanıldığı alanlardır [52].

Bu çalışmada kullanılan etilen vinil asetat granül halde satın alındı. 0.5-1 mm boyutlara sahiptir. Deneyde kullanılan EVA'nın Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü (Şekil 4.3.) gösterilmektedir.



Şekil 4.3. EVA ham plastiğin SEM görüntüsü

4.2.2. Kurşun (Pb^{+2}) ve alüminyum (Al^{+3}) iyonlarının stok çözeltileri

Çalışmada kurşun (II) stok çözeltisi olarak, 1000 mg/L konsantrasyonu olan Merck marka $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi kullanıldı. Deneyde kullanılan çözeltiler ve standart çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı.

Çalışmada alüminyum (III) stok çözeltisi olarak, 1000 mg/L konsantrasyonu olan “Merck” marka $Al(NO_3)_3$ çözeltisi kullanıldı. Deneyde kullanılan çözeltiler ve standart çözeltiler stok çözeltiden hazırlandı.

4.3. Deneysel Çalışma Yöntemi

Yapmış olduğumuz çalışmada adsorpsiyon mekanizmasında çözeltiye etkisi olan parametrelerden; pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediği incelenmiş ve sağlanan optimum şartlar bulunmaya çalışılmıştır. Tüm adsorpsiyon deneylerinde 1000 mL' lik çözelti hacmi kullanıldı. Farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler Pb veya Al standart stok çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Çözeltilerin içine sırasıyla 1 gr PET, PA ve EVA ilave edilip manyetik karıştırıcı üzerinde sabit karıştırma hızı (180 rpm'lik) ile karıştırıldı. Süzüntü suyu 50 mL' lik falkon tüplerine koyuldu. Tüm deneyler üç tekrarlı yapıldı. Süzüntüdeki metal konsantrasyonu ICP-OES ile incelendi ve sonuçlara bağlı olarak adsorpsiyon giderim verimleri tespit edildi.

Adsorpsiyon yüzdesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı (Denklem 4.1).

$$\%Ads = 100 - \frac{[A]_t}{[A]_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada;

% ads, adsorpsiyon yüzdesi,

$[A]_t$, t zamanından sonra çözelti içinde kalan ağır metal konsantrasyonu,

$[A]_0$, 0 zamanında ağır metal konsantrasyonunu ifade eder.

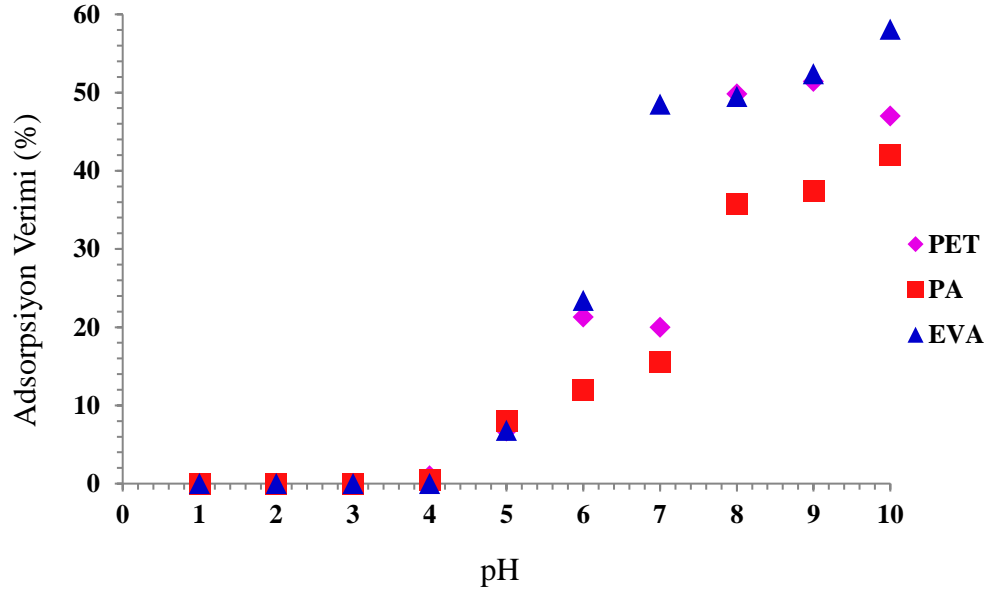
Konsantrasyon etkisi, farklı sıcaklıklarda çalışılarak bu deneylerden elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulandı.

Ayrıca Pb (II) ve Al (III) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği, karıştırma süresi ile ilgili deneysel sonuçların yalancı 1. mertebe modeli ve yalancı 2. mertebe modeline uygulanmasıyla incelendi.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. pH Değişiminin Etkisi

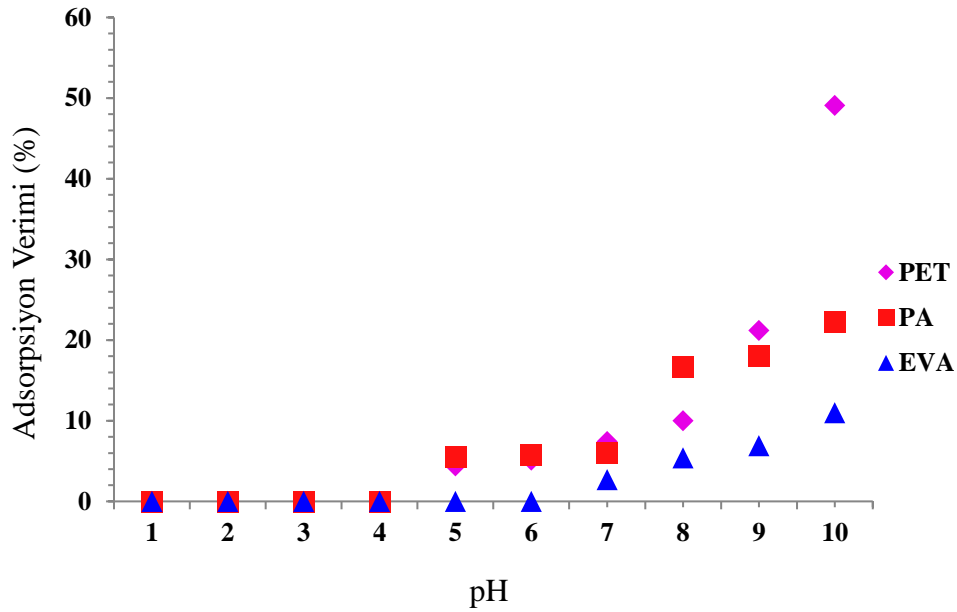
Kurşun (II) ve alüminyum (III) iyonlarının adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek üzere pH'sı 2-10 aralığında 1 mg/L konsantrasyonda ve 1000 mL hacimde ayrı ayrı Pb (II) ve Al (III) iyonu çözeltileri hazırlandı. pH ayarı 0.1 M HCl veya 0,1 M NaOH solüsyonları ile yapıldı. pH ayarlandıktan sonra hacim 1000 mL'ye tamamlandı. pH'ı ayarlı çözeltilere 1 gr PET, PA veya EVA koyuldu. Oda sıcaklığında 30 dak. süreyle karıştırılarak deneyler yapıldı. Süzüntülerdeki Pb (II) veya Al (III) konsantrasyonları ICP-OES ile belirlendi. Kurşun (II) ve Alüminyum (III) iyonlarının adsorplanan miktarının pH ile değişimi Şekil 5.1. ve Şekil 5.2. de gösterildi.



Şekil 5.1. Kurşun(II) iyonunun adsorplanan miktarının pH ile değişimi

Yapılan çalışmada Pb^{+2} iyonu için pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Ancak ağır metallerin adsorpsiyon prosesiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılması konusundaki literatür çalışmalarında, çözeltinin pH değerinin 6'dan büyük olmasıyla bu ağır metallerin çökme eğilimi gösterdiği görülmüştür [53,54].

Bu nedenle en iyi adsorpsiyon verimi pH 5.5 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki Pb^{+2} çalışmalarında pH 5.5 olacak şekilde devam edilmiştir.



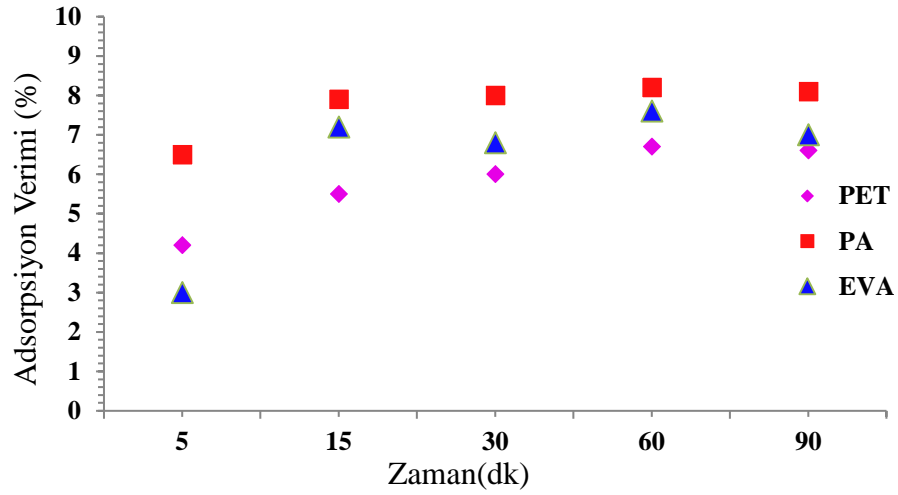
Şekil 5.2. Alüminyum(III) iyonunun adsorplanan miktarının pH ile değişimi

Yapılan çalışmada Al^{+3} iyonu için pH değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür. Ancak ağır metallerin adsorpsiyon prosesiyle sulu çözeltilerden uzaklaştırılması konusundaki literatür çalışmalarında, çözeltinin pH değerinin 6'dan büyük olmasıyla bu ağır metallerin çökme eğilimi gösterdiği görülmüştür [53,54]. Bu nedenle en iyi adsorpsiyon verimi pH 5.5 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki Pb^{+2} çalışmalarında pH 5.5 olacak şekilde devam edilmiştir.

5.2. Temas Süresinin Etkisi

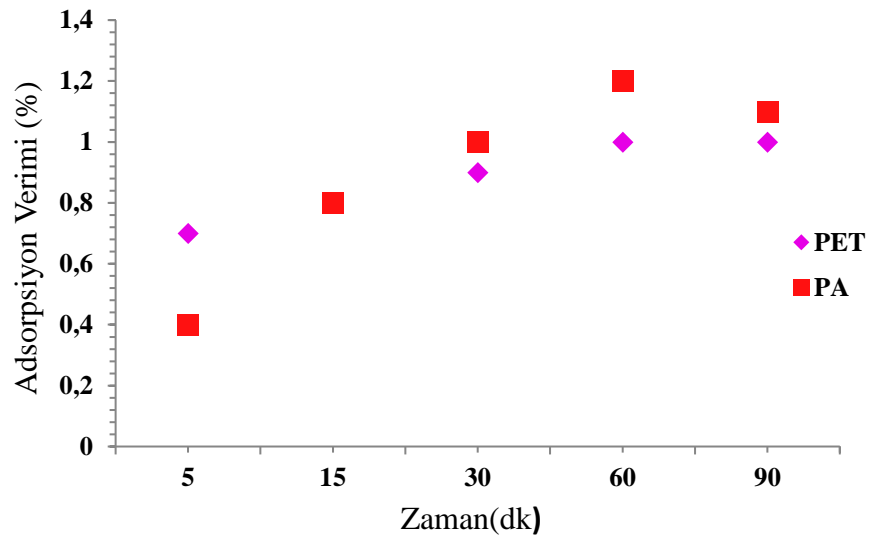
Değişik çalışma koşullarında kurşun (II) ve alüminyumun (III) adsorplama özelliklerini incelediğimiz çalışmamızda, pH:5.5 ve 1 mg/L konsantrasyonda

hazırlanan çözeltiler için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi incelenip adsorpsiyonun dengeye ulaşmış olduğu an optimum adsorpsiyon süresi olarak belirlendi. Yapılan deneyler sonucuyla Denklem 4.1 kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi yüzdelerinin temas süresiyle değişimi Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Kurşun(II) iyonunun adsorplanan miktarının temas süresi ile değişimi

Grafiğe bağlı olarak Pb^{+2} iyonunun PET, PA ve EVA için ilk 30 dakikada adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 60.dakikada adsorpsiyonun dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Sonraki deneyler için 60 dakika deney süresi olarak seçilmiştir.



Şekil 5.4. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının temas süresi ile değişimi

Grafiğe bağlı olarak Al^{+3} iyonunun PET ve PA için 60.dakikaya kadar adsorpsiyonda artış olduğu ve 60.dakikada en iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı görülmüştür. Al^{+3} iyonu ile tüm deneyler EVA için de yapılmış ancak herhangi bir adsorpsiyon gerçekleşmemiştir. Verilen sonuçlar (Şekil 5.3., 5.4.) kıyaslandığında, kurşunun adsorpsiyon kapasitesinin alüminyum adsorpsiyon kapasitesine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

5.3. Başlangıç Konsantrasyonu Değişiminin Etkisi

Kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere pH'sı 5.5' ayarlanıp 0,5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7 mg/L'lik, adsorpsiyon dengeye gelene kadar artırılan konsantrasyonlarda, 8 farklı stok çözelti hazırlandı. Çözeltilerin hazırlanışında saf su kullanıldı. Kurşun ağır metalinin adsorpsiyon çalışması laboratuvar şartlarında hazırlanan çözeltilerle yapıldı.

0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7 mg/L'lik 8 farklı konsantrasyon çözeltisi 1000 ml'lik balon jöjelerde 1000 mg/L'lik çözeltiden (Denklem 5.1) hazırlandı.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (5.1)$$

$M_1 \rightarrow$ Alınacak Miktar

$V_1 \rightarrow$ Stok Çözelti

$M_2 \rightarrow$ Konsantrasyon

$V_2 \rightarrow$ Çözelti Kabı

0.5 ml \rightarrow Pb^{+2} çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 0,5 \times 1000$$

$M_1 = 0.5$ ml alınan miktar

1 ml \rightarrow Pb^{+2} çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 1 \times 1000$$

$M_1 = 1$ ml alınan miktar

2 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 2 \times 1000$$

M₁ = 2 ml alınan miktar

3 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 3 \times 1000$$

M₁ = 3 ml alınan miktar

4 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 4 \times 1000$$

M₁ = 4 ml alınan miktar

5 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 5 \times 1000$$

M₁ = 5 ml alınan miktar

6 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 6 \times 1000$$

M₁ = 6 ml alınan miktar

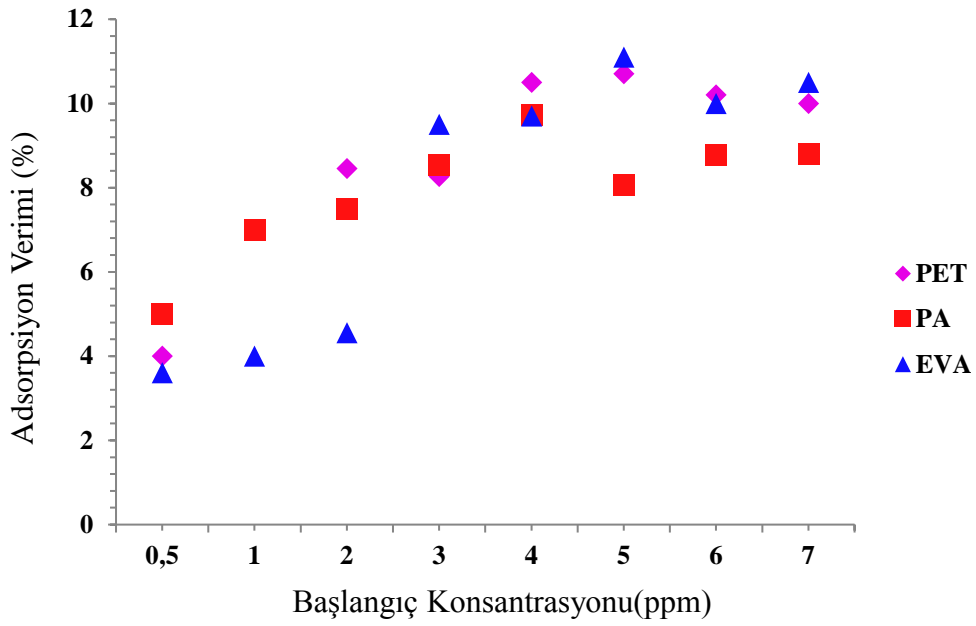
7 ml \rightarrow Pb⁺² çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 7 \times 1000$$

M₁ = 7 ml alınan miktar

Hazırlanan bu konsantrasyonlara 1'er gr PET, PA veya EVA ilave edilip oda sıcaklığında 60 dakika süre ile sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Pb (II) konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edildi.

Adsorpsiyon konsantrasyonunun doygunluğa ulaştığı konsantrasyon miktarı, optimum başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda (Denklem 4.1) kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi Şekil 5.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Grafiğe bağlı olarak Pb^{+2} iyonunun PET, PA ve EVA için artan konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 4 ppm'de adsorpsiyonun dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Sonraki deneyler için konsantrasyon 4 ppm seçilmiştir.

Alüminyum (III) iyonunun adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek üzere pH'sı 5,5' ayarlanıp 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L'lik adsorpsiyon dengeye gelene kadar artırılan konsantrasyonlarda, 6 farklı stok çözelti hazırlandı. Çözeltilerin hazırlanışında, saf su kullanıldı. Alüminyum ağır metalinin adsorpsiyon çalışması laboratuvar şartlarında hazırlanan çözeltilerle yapıldı.

0.5 → Al^{+3} çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 0,5 \times 1000$$

$M_1 = 0.5$ ml alınan miktar

1 ml → Al^{+3} çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 1 \times 1000$$

$M_1 = 1$ ml alınan miktar

2 ml \rightarrow Al⁺³ çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 2 \times 1000$$

M₁ = 2 ml alınan miktar

3 ml \rightarrow Al⁺³ çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 3 \times 1000$$

M₁ = 3 ml alınan miktar

4 ml \rightarrow Al⁺³ çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 4 \times 1000$$

M₁ = 4 ml alınan miktar

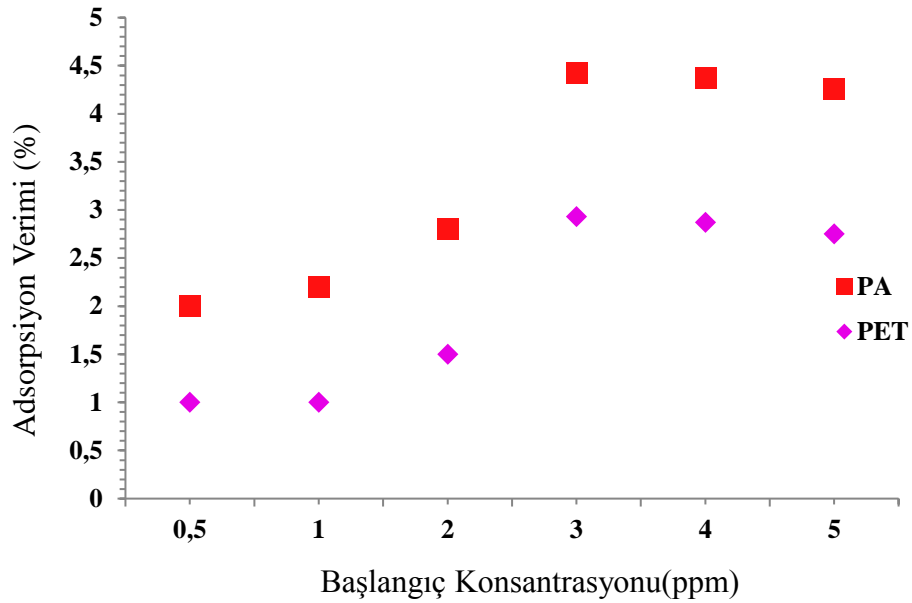
5 ml \rightarrow Al⁺³ çözeltisi hazırlarken;

$$M_1 \times 1000 = 5 \times 1000$$

M₁ = 5 ml alınan miktar

Hazırlanan bu konsantrasyonlara 1'er gr. PET veya PA ilave edilip, oda sıcaklığında 60 dakika süre ile sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Al (III) konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edildi.

Adsorpsiyon konsantrasyonunun doyumluğa ulaştığı konsantrasyon miktarı, optimum başlangıç konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda (Denklem 4.1) kullanılarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuyla değişimi Şekil 5.6.'da gösterilmiştir.



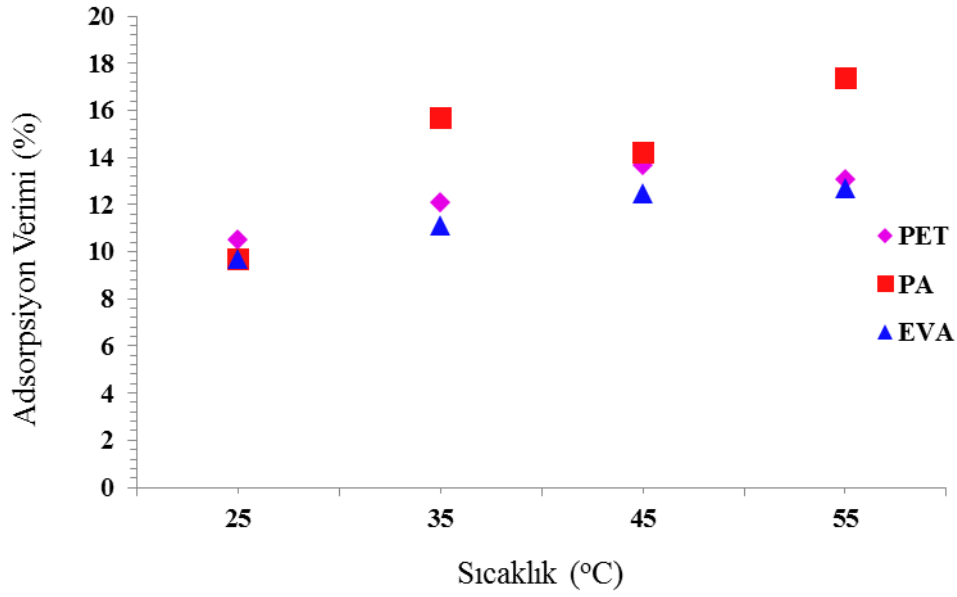
Şekil 5.6. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının başlangıç konsantrasyonu ile değişimi

Grafiğe bağlı olarak Al^{+3} iyonunun PET ve PA için artan konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve 3 ppm'de adsorpsiyonun dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Sonraki deneyler için konsantrasyon 3 ppm seçilmiştir.

5.4. Sıcaklığın Etkisi

Kurşun (II) iyonunun adsorpsiyon verimine sıcak tesirini tayin etmek için, optimum sürede (60 dak.), pH 5.5'da ve 4 ppm konsantrasyonda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Pb (II) iyonu konsantrasyonları ICP-OES ile analiz edildi.

Kurşun (II) iyonunun adsorplama kapasitelerinin farklı sıcaklıklardaki değişimi (Şekil 5.7.) grafikte verilmiştir.

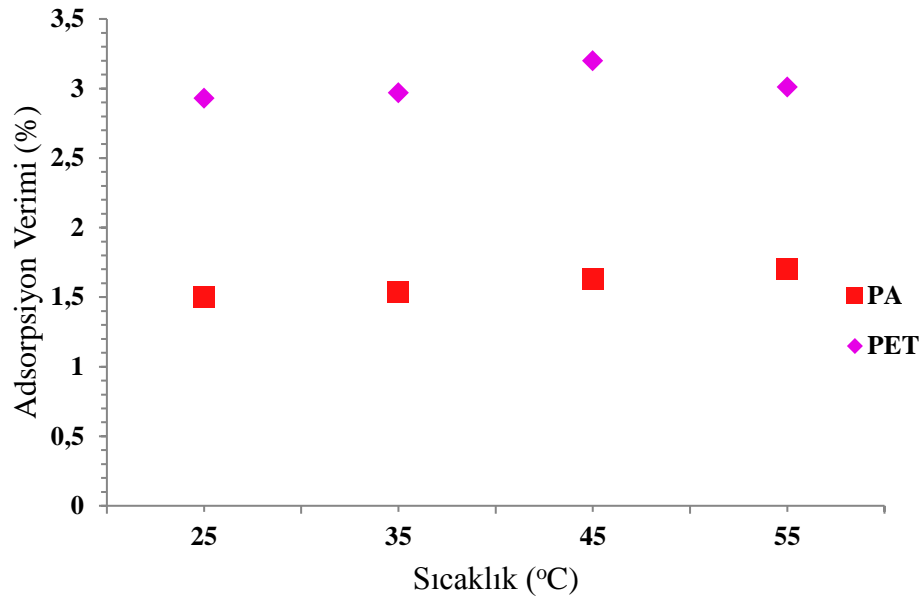


Şekil 5.7. Kurşun (II) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklık ile değişimi

Verilen grafik (Şekil 5.7.) incelendiğinde, her üç mikro plastik için sıcaklık parametresinin adsorpsiyon verimine önemli bir etkisinin olmadığı görüldü. Ancak az miktarda da olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Alüminyum (III) iyonunun adsorpsiyon verimine sıcaklığın tesirini belirlemek için, optimum sürede (60 dak.), pH 5.5 ve 3 ppm konsantrasyonda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda elde edilen süzüntüdeki Al(III) iyonu konsantrasyonları, ICP-OES ile analiz edildi.

Alüminyum (III) iyonunun adsorplama kapasitelerinin farklı sıcaklıklardaki değişimi (Şekil 5.8.) grafikte verilmiştir.

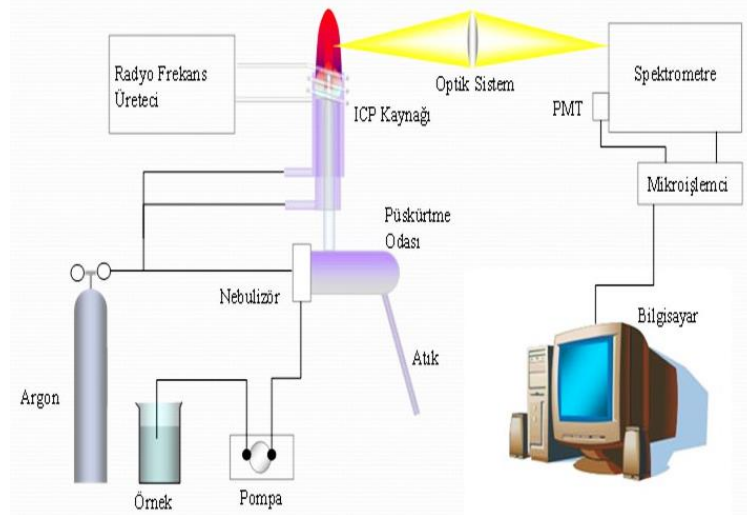


Şekil 5.8. Alüminyum (III) iyonunun adsorplanan miktarının sıcaklık ile değişimi

Verilen grafik (Şekil 5.8.) incelendiğinde, her üç mikro plastik için sıcaklık parametresinin adsorpsiyon verimi artışında fazla etkisinin olmadığı görüldü. Ancak az miktarda da olsa sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

5.5. Numune Analizi (ICP-OES)

Sakarya Üniversitesi Su ve Atık Su Laboratuvarı'nda hazırlanan numuneler falkon tüplerine süzdürülerek Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan ICP-OES cihazında ölçümler yapıldı. ICP-OES cihazının çalışma prosedürü, çözelti durumundaki örneğin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesi ile gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin plazmada uyarılmış vaziyete geçtikten sonra yaydıkları ışını, elverişli bir dedektörle ölçülmesiyle; çözeltideki elementlerin nicelikleri belirlenir.



Şekil 5.9. ICP-OES Cihazının Yapısı [16].

ICP-OES, atomik emisyon spektrometresinin yüksek derecedeki plazmayla donanmasıyla geliştirilmiştir. Plazma, elektron ve katyon içerir ve elektrik akımını ileten gaz karışımıdır. Bu cihazda, plazmayı genellikle argon gazı oluşturur.

ICP-OES cihazında çoğunlukla sıvı fazda verilen numune aerosol tanecikleri halinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya (10000K) yollanır (Şekil 5.9.). Plazmadaki aerosol taneleri; sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve uyarılır (Şekil 5.10.). Sonra elementler, kendilerine özgü ışın yayarlar. Bu ışın şiddeti, elementlerin konsantrasyonlarıyla doğru orantılıdır. Emisyon spektrometresi ile ölçüm yapılır.



Şekil 5.10. ICP-OES Cihazında uyarılma ve atomlaşmanın şematik gösterimi [16].

Cihazın analiz sonuçlarının doğruluğunun, kesinliğinin ve duyarlılığının fazla olması, çok az konsantrasyonlarda çalışma imkanı sağlaması, girişimlerin az miktarda olması gibi pek çok avantajı vardır. Kullanılmış olan argon gazının kalitesi de çok önemlidir. Düşük kalitede kullanılan argon gazının plazma oluşumu zor olur veya hiç oluşmaz [55].

5.6. Deneysel Verilerin Denge İzotermlerine Uygulanması

5.6.1. Kurşun (II) adsorpsiyon izotermleri

Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar, Langmuir eşitliğine uygulanarak; gerekli hesaplamalar yapıldı ve Tablo 5.1.'de gösterildi. Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği, Şekil 4.17.'de verildi. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi sabitleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.2.'de verildi.

q_{max} : Ağır metalin tek tabaka kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge anında çözeltide kalan ağır metal moleküllerinin konsantrasyonu (mg/L)

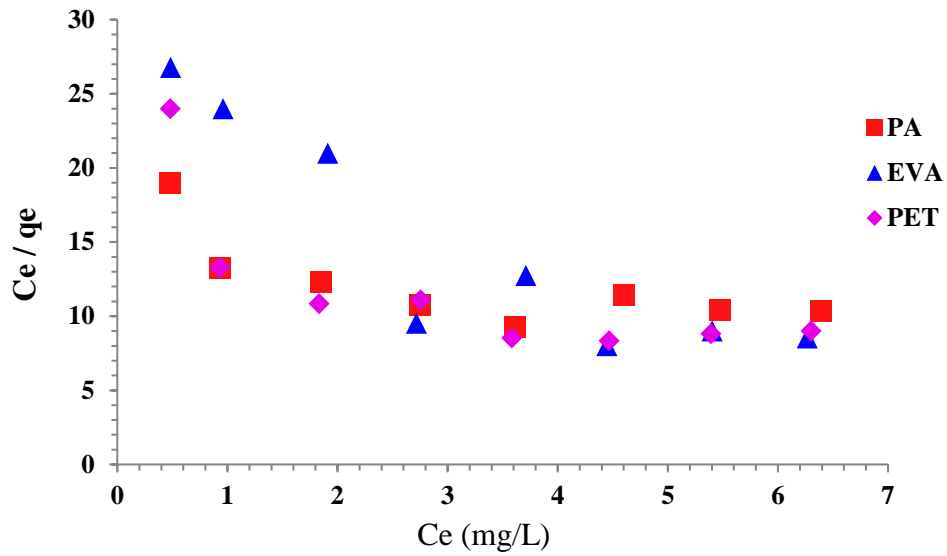
K_L : Adsorpsiyon dengesi ve enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olarak sabit (L/mg)

q_e : Birim adsorban üzerindeki adsorbe edilen materyal miktarı (mg/g)

Tablo 5.1. Kurşun için Langmuir Eşitliği Değerleri

C_0 (mg/L)	PET		PA		EVA	
	C_e (mg/L)	C_e/Q_e	C_e (mg/L)	C_e/Q_e	C_e (mg/L)	C_e/Q_e
0,5	0,48	24	0,475	19	0,482	26,777
1	0,93	13,285	0,93	13,285	0,96	24
2	1,831	10,834	1,85	12,333	1,909	20,978
3	2,752	11,096	2,744	10,760	2,715	9,5263
4	3,58	8,523	3,612	9,309	3,709	12,745
5	4,465	8,345	4,597	11,406	4,445	8,009
6	5,388	8,803	5,473	10,404	5,4	9
7	6,3	9	6,384	10,363	6,265	8,523



Şekil 5.11. Kurşun (II) iyonu langmiur adsorpsiyon izotermi

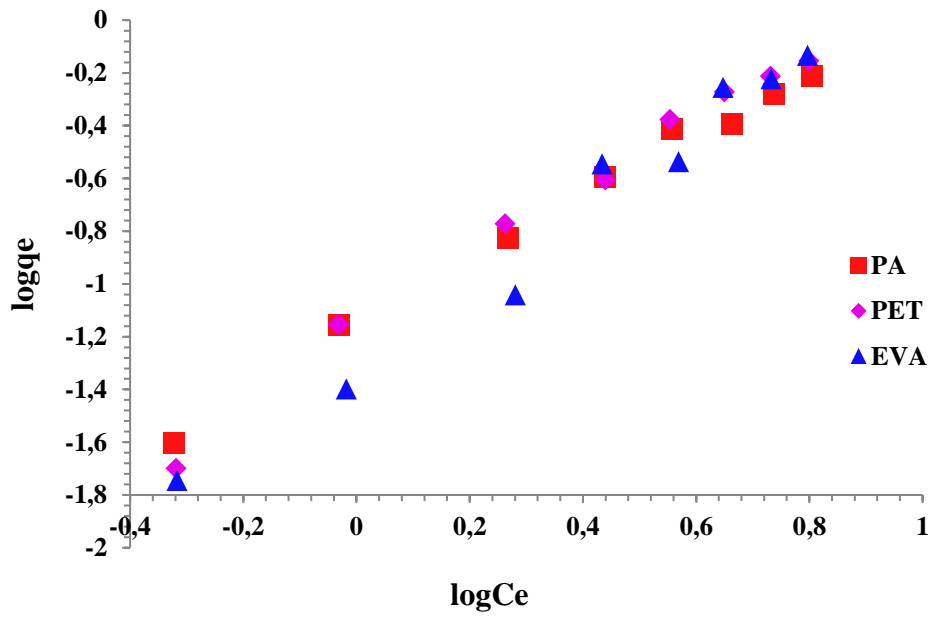
Tablo 5.2. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri

Pb	Langmiur Katsayıları ve R ² Değerleri		
	q _{max} (mg / g)	K _L (L / mg)	R ²
PET	-0,551	-0,103	0,526
PA	-0,978	-0,065	0,513
EVA	-0,303	-0,128	0,791

Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar, Freundlich eşitliğine uygulanarak gerekli hesaplamalar yapıldı ve Tablo 5.3.'de gösterildi. Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği, Şekil 5.12.'de verildi.

Tablo 5.3. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri

C ₀ (mg/L)	PET		PA		EVA	
	logCe	logQe	logCe	logQe	logCe	logQe
0.5	-0,318	-1,698	-0,323	-1,602	-0,316	-1,744
1	-0,031	-1,154	-0,031	-1,154	-0,017	-1,397
2	0,262	-0,772	0,267	-0,823	0,280	-1,040
3	0,439	-0,605	0,438	-0,593	0,433	-0,545
4	0,553	-0,376	0,557	-0,411	0,569	-0,536
5	0,649	-0,271	0,662	-0,394	0,647	-0,255
6	0,731	-0,213	0,738	-0,279	0,732	-0,221
7	0,799	-0,154	0,805	-0,210	0,796	-0,133



Şekil 5.12. Kurşun (II) iyonu freundlich adsorpsiyon izotermi

Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi sabitleri hesaplandı ve Tablo 5.4.'de verildi.

Tablo 5.4. Kurşun için Freundlich İzoterm Sabitleri

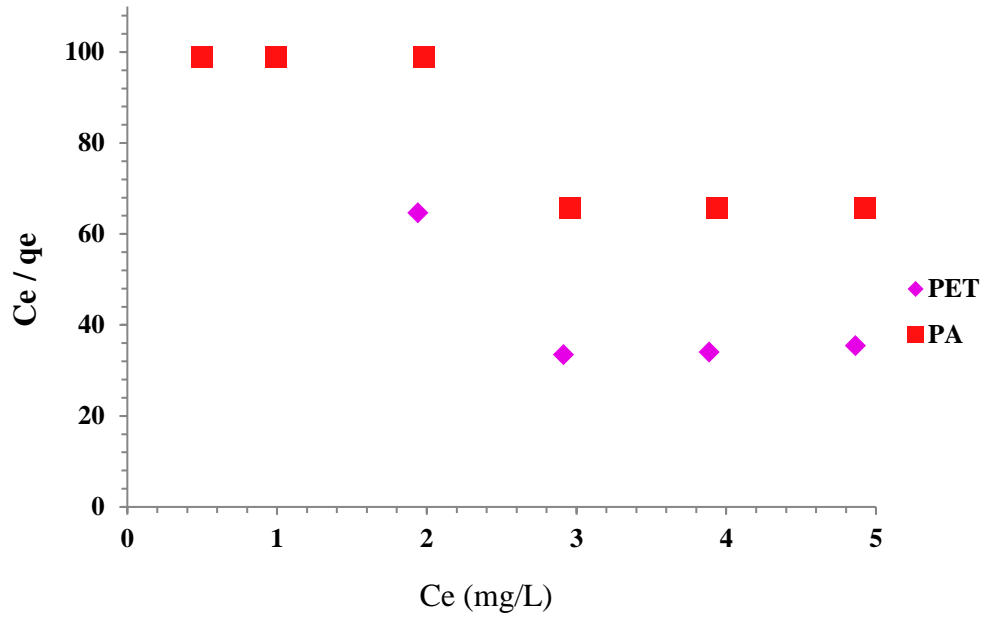
Pb	Freundlich Katsayıları ve R ² Değerleri		
	K _f (mg/g)	n	R ²
PET	0,065	0,733	0,988
PA	0,069	0,822	0,991
EVA	0,047	0,661	0,978

5.6.2. Alüminyum (III) adsorpsiyon izotermi

Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar Langmuir eşitliğine uygulanarak gerekli hesaplamalar yapıldı ve Tablo 5.5.'de gösterildi. Alüminyum (III) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafiği Şekil 5.13.'de verildi. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi sabitleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 5.6.'da verildi.

Tablo 5.5. Alüminyum için Langmiur Eşitliği Değerleri

C_0 (mg/L)	PET		PA	
	Ce (mg/L)	Ce/Qe	Ce (mg/L)	Ce/Qe
0,5	0,495	99	0,495	99
1	0,99	99	0,99	99
2	1,94	64,666	1,98	99
3	2,912	33,471	2,955	65,666
4	3,885	34,078	3,94	65,666
5	4,862	35,489	4,924	65,653



Şekil 5.13. Alüminyum (III) iyonu langmiur adsorpsiyon izotermi

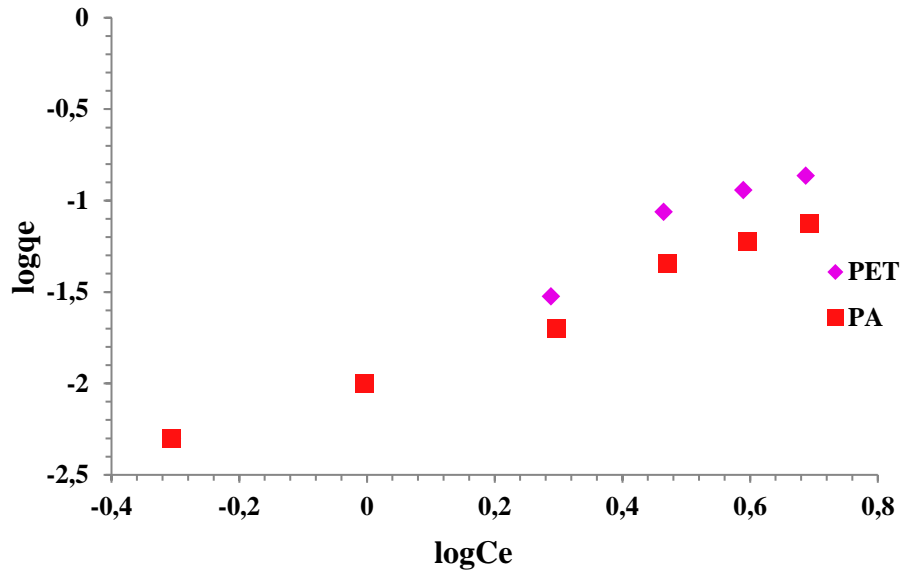
Tablo 5.6. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri

Al	Langmiur Katsayıları ve R^2 Değerleri		
	q_{max} (mg / g)	K_L (L / mg)	R^2
PET	-0,058	-0,165	0,831
PA	-0,105	-0,089	0,79

Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonuna ait sonuçlar Freundlich eşitliğine uygulanarak gerekli hesaplamalar yapıldı ve Tablo 5.7.'de gösterildi. Kurşun (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafiği Şekil 5.14.'de verildi.

Tablo 5.7. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich eşitliği değerleri

C_0 (mg/L)	PET		PA	
	$\log C_e$	$\log Q_e$	$\log C_e$	$\log Q_e$
0,5	-0,305	-2,301	-0,305	-2,301
1	-0,004	-2	-0,004	-2
2	0,287	-1,522	0,296	-1,698
3	0,464	-1,060	0,470	-1,346
4	0,589	-0,943	0,595	-1,221
5	0,686	-0,863	0,692	-1,124



Şekil 5.14. Alüminyum (III) iyonu Freundlich adsorpsiyon izotermi

Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi sabitleri hesaplandı ve Tablo 5.8.'de verildi.

Tablo 5.8. Kurşun için Langmiur İzoterm Sabitleri

Al	Freundlich Katsayıları ve R^2 Değerleri		
	K_f (mg/g)	n	R^2
PET	0,012	0,64	0,98
PA	0,01	0,821	0,987

5.7. Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon veriminin değerlendirilmesi için önemlidir. Kinetik çalışma, mikroplastikler üzerinde ağır metal adsorpsiyonunun zamana bağlı davranışını anlamak için yapıldı.

5.7.1. Kurşun (II) adsorpsiyon kinetiği

Kurşun (II) iyonunun PET, PA ve EVA'nın yüzeyine adsorpsiyon hızı farklı karıştırma sürelerinde incelendi.

Hayali 1. mertebe modelinde kullanılan veriler Tablo 5.9.'da verildi ve hayali 1.mertebe model grafiği Şekil 5.15.'de gösterildi.

C_e : adsorpsiyon sonrası kalan materyalin konsantrasyonu (mg/L),

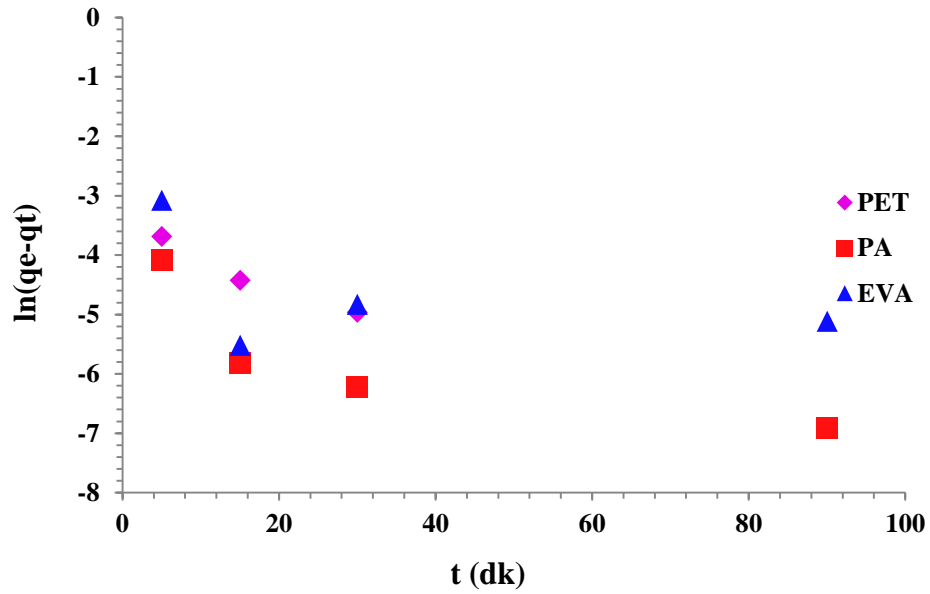
q_e : Birim adsorban üzerindeki adsorbe edilen materyal miktarı (mg/g),

K_f : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g),

n : Heterojenlik faktörü (birimsiz)

Tablo 5.9. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için hayali 1. mertebe kinetik model eşitliği değerleri

Karıştırma Süresi (dak.)	PET		PA		EVA	
	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	ln (qe-qt)	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	ln (qe-qt)	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	ln (qe-qt)
5	0,042	-3,688	0,065	-4,074	0,03	-3,079
15	0,055	-4,422	0,079	-5,809	0,072	-5,521
30	0,06	-4,961	0,08	-6,214	0,068	-4,828
60	0,067	-	0,082	-	0,076	-
90	0,066	-6,907	0,081	-6,907	0,07	-5,116

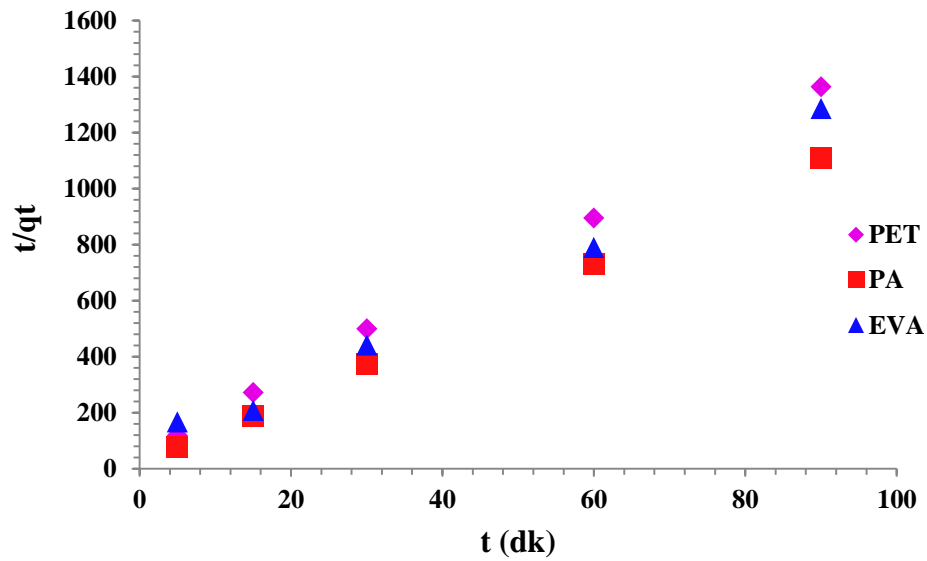


Şekil 5.15. Kurşun (II) iyonu için hayali birinci merteye adsorpsiyon kinetiği

Hayali 2. merteye modelinde kullanılan veriler Tablo 5.10.'da verildi ve hayali 2.merteye model grafiği Şekil 5.16.'da gösterildi.

Tablo 5.10. Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonu için hayali 2. merteye kinetik model eşitliği değerleri

Karıştırma Süresi (dak.)	PET		PA		EVA	
	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	t/qt	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	t/qt	Pb (II) Adsorp. Miktar (mg/g)	t/qt
5	0,042	119,04	0,065	76,92	0,03	166,66
15	0,055	272,72	0,079	189,87	0,072	208,33
30	0,06	500	0,08	375	0,068	441,17
60	0,067	895,52	0,082	731,7	0,076	789,47
90	0,066	1363,63	0,081	1111,11	0,07	1285,71



Şekil 5.16. Kurşun (II) iyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

Kurşun (II) iyonu adsorpsiyonuna ait Hayali 1. ve 2. Mertebe Kinetik Model sabitleri hesaplanarak sonuçlar Tablo 5.11.'de verildi.

Tablo 5.11. Hayali 1. mertebe ve hayali 2. mertebe kinetik model sabitleri

Pb	Hayali 1.Mertebe Model					Hayali 2.Mertebe Model		
	Co (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g / mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
PET	1	0,067	0,035	0,023	0,982	4,03	0,069	0,999
PA	1	0,082	0,0254	0,007	0,642	14,49	0,082	0,999
EV A	1	0,076	0,0125	0,015	0,196	3,937	0,075	0,989

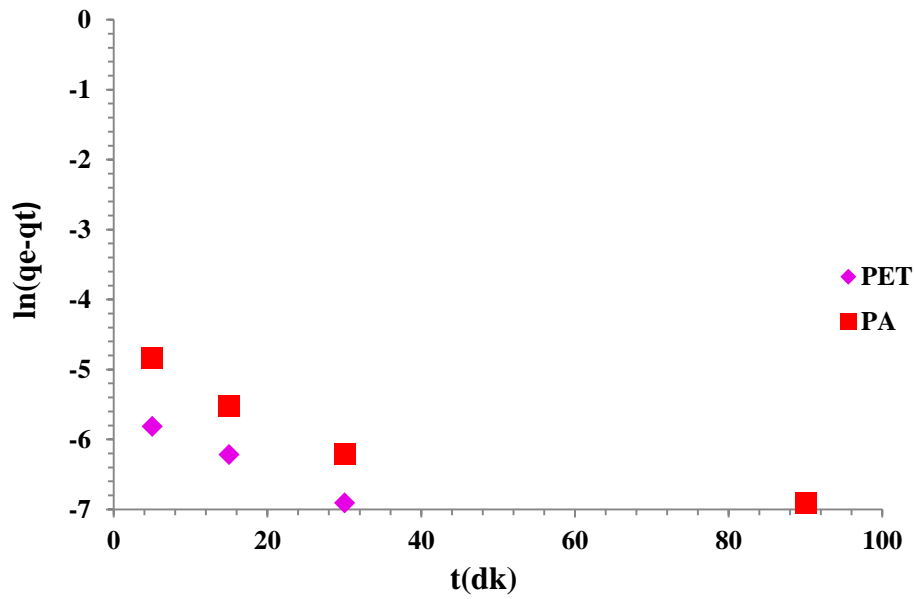
5.7.2. Alüminyum (III) adsorpsiyon kinetiği

Alüminyum (III) iyonunun PET ve PA yüzeyine adsorpsiyon hızı farklı karıştırma sürelerinde incelendi.

Hayali 1. mertebe modelinde kullanılan veriler Tablo 5.12.'de verildi ve hayali 1.mertebe model grafiği Şekil 5.17.'de gösterildi.

Tablo 5.12. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için hayali 1. mertebe kinetik model eşitliği değerleri

Karıştırma Süresi (dak.)	PET		PA	
	Al(II) Adsorplanan Miktar (mg/g)	ln (qe-qt)	Al(II) Adsorplanan Miktar (mg/g)	ln (qe-qt)
5	0,007	-5,809	0,004	-4,828
15	0,008	-6,214	0,008	-5,521
30	0,009	-6,907	0,01	-6,21
60	0,01	-	0,012	-
90	0,01	-	0,011	-6,907

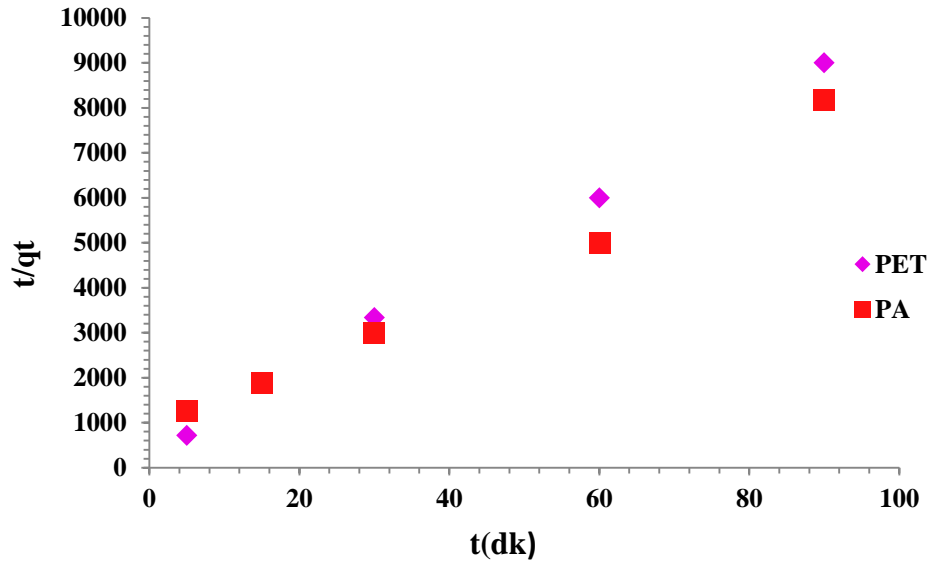


Şekil 5.17. Alüminyum (III) iyonu için hayali birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

Hayali 2. mertebe modelinde kullanılan veriler Tablo 5.13.'de verildi ve hayali 2.mertebe model grafiği Şekil 5.18.'de gösterildi.

Tablo 5.13. Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonu için hayali 2. mertebe kinetik model eşitliği değerleri

Karıştırma Süresi (dak.)	PET		PA	
	Al(II) Adsorplanan Miktar (mg/g)	t/qt	Al(II) Adsorplanan Miktar (mg/g)	t/qt
5	0,007	714,28	0,004	1250
15	0,008	1875	0,008	1875
30	0,009	3333,33	0,01	3000
60	0,01	6000	0,012	5000
90	0,01	9000	0,011	8181,81



Şekil 5.18. Alüminyum (III) iyonu için hayali ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği

Alüminyum (III) iyonu adsorpsiyonuna ait hayali 1. ve 2. Mertebe Kinetik Model sabitleri hesaplanarak sonuçlar Tablo 5.14.'de verildi.

Tablo 5.14. Hayali 1. mertebe ve hayali 2. mertebe kinetik model sabitleri

Al	Hayali 1.Mertebe Model					Hayali 2.Mertebe Model		
	Co (mg/L)	q _{e, exp} (mg/g)	k ₁ (1/min)	q _{e, cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (g / mg.min)	q _{e, cal} (mg/g)	R ²
PET	1	0,01	0,044	0,003	0,998	26,385	0,01	0,999
PA	1	0,012	0,021	0,006	0,837	9,765	0,012	0,988

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada; PET, PA ve EVA' nın Pb ve Al ağır metallerinin besin zincirine aktarılması ve biyobirikimindeki rolünü inceledik. Deneysel çalışmalar, adsorpsiyon prosesiyle gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona pH, karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin etkileri incelenmiştir.

Kurşun (II) ve alüminyum (III) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH değerleri; 5.5 olarak belirlenmiştir. Yüksek pH'lar, kurşun (II) ve alüminyum (III)'un çökmesine neden olabilmektedir.

Pb (II) ve Al (III) iyonlarının çalışılan mikro plastiklerle adsorpsiyonu için karıştırma süresinin -diğer bir ifadeyle dengeye erişme süresinin 60 dakika olduğu söylenebilir.

Pb (II) ve Al (III) adsorpsiyonunda optimum başlangıç konsantrasyonları sırasıyla; 4 ppm ve 3 ppm olarak belirlenmiştir.

Her iki ağır metal için, 25, 35 ,45 ve 55 °C sıcaklıklarda ve optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon sıcaklığındaki artış adsorpsiyon kapasitesinin çalışılan tüm mikro plastiklerde, az miktar da olsa arttığı tespit edilmiştir.

Optimum koşullarda belirlenen en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, Pb (II) için sırasıyla PA, PET, EVA' dır. Jia ve arkadaşları mikroplastikler üzerine antibiyotik adsorpsiyonunu çalışmış onlarda PA'nın en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuştur [40].

Optimum koşullarda belirlenen en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, Al (III) için sırasıyla PET, PA' dır. Literatürde kirleticilerin PET üzerine adsorpsiyonuyla ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Her iki ağır metalle yapılan adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyonun dengeye gelmesi durumunda elde edilmiş olan deneysel sonuçlar Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulandı ve bu modellerin R^2 değerlerini incelediğimizde, en uygun model Freundlich izotermidir. Bu durum mikroplastikler ile ağır metaller arasındaki ilişkinin heterojen yüzeyler üzerinde çok katmanlı adsorpsiyon olduğunu gösterir. Literatürde mikroplastik üzerine antibiyotik ve organik bileşiklerin adsorpsiyonu çalışmalarında da Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür [40,41].

Pb (II) ve Al (III) iyonları adsorpsiyonu değişik karıştırma sürelerinde incelendi. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kinetik modellerine uygulandı. Adsorpsiyon veriminin temas süresine bağlı olarak elde edilen deney sonuçlarından hayali ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu modeldir. Pengfei ve ark. yapmış oldukları mikroplastiklerin organik bileşiklerle adsorpsiyonu çalışmasında da hayali ikinci mertebe kinetik modele uyumlu olduğu görülmüş [41]. Adsorpsiyon prosesinin hayali ikinci mertebe kinetik modele uyumlu olması, adsorpsiyon sürecinde hızı belirleyen adımın kimyasal etkileşimler ile adsorpsiyon olduğu saptanmıştır.

Elde ettiğimiz sonuçlar; mikroplastiklerin adsorpsiyon kapasitelerinin plastik tiplerine, çevresel koşullara göre değiştiğini gösterdi. Genel olarak; çalışmadaki adsorpsiyon yüzdesi, oldukça düşüktü. Bu metallerin çok küçük miktarının dahi adsorpsiyonu, bu ağır metallerin; canlıların besin zincirine katıldığını ve bu mikroplastikleri yutan canlılarda, biyoakümülyasyon uğrayabileceğini göstermektedir. Bazı göllerdeki ve nehirlerdeki plastiklerin bolluğu nedeniyle, tatlı sulara daha geniş çapta ağır metallerin taşınması, mikroplastiklerin biyolojik birikimdeki rollerini arttırmaktadır.

Ağır metallerin mikroplastikler üzerine adsorpsiyonu plastiğin yüzey alanı ve polaritesine bağlı olarak oluşur [12]. PET, PA, EVA mikroplastiklerinin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopuyla incelendi ve her bir plastiğin yüzey

pürüzlülüğünün farklı olduğu görüldü. Pürüzlülüğü en fazla olan PA'nın adsorpsiyon kapasitesinin de en fazla olması bu durumu desteklemektedir. Bunun yanında antibiyotiklerin adsorpsiyonunda ise hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim, van der Waals kuvveti, elektrostatik etkileşim [40]; organik bileşiklerde ise hidrofobiklik etkileşimler ve elektrostatik itme rol oynamaktadır [41].

Gelecekte yapılacak çalışmalarda da farklı mikroplastiklere farklı ağır metallerin adsorpsiyonu incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, W.G., McGonicle, D., Russell, A.E., Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304-838, 2004.
- [2] Arthur, C., Baker, J., Bamford, H., Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Micro-plastic Marine Debris., NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, 2008.
- [3] Okubo, N., Takahashi, S., Nakano, Y., Microplastics disturb the anthozoan-algae symbiotic relationship. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 83-89, 2018.
- [4] Aytan, U., Valente, A., Senturk, Y., Usta, R., Esensoy Sahin, F.B., Rahsan Mazlum, E., Agirbas, E., First evaluation of neustonic microplastics in Black Sea waters. *Marine Environmental Research*, 119: 22-30, 2016.
- [5] Ng, K.L., Obbard, J.P., Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 52: Issue 7, 761-767, 2006.
- [6] Boerger, C.M., Lattin, G.L., Moore, S.L., Moore, C.J., .Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*, 60: Issue 12, 2275-2278, 2010.
- [7] Cauwenberghe, L.V., Janssen, C.R., Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environmental Pollution*, 193: 65-70, 2014.
- [8] Hu, J.Q., Yang, S.Z., Guo, L., Xu, X., Yao, T., Xie F., Microscopic investigation on the adsorption of lubrication oil on microplastics. *Journal of Molecular Liquids*, 227: 351-355, 2017.
- [9] Digka, N., Tsangaris, C., Torre, M., Anastasopoulou A., Zeri, C., Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 30-40, 2018.
- [10] Galloway, M., Bergmann, L., Gutow, M., Micro- and nano-plastics and human health *Marine Anthropogenic Litter*. Springer International Publishing, 343-366, 2015.

- [11] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters:A review. *Journal of Environmental Management*, 92: Issue 3, 407-418, 2011.
- [12] Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., Clode, J., Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178: 189-195, 2016.
- [13] Yousefzadeh, H., Salarian, A.A., Kalal, H.S., Study of Pb (II) adsorption from aqueous solutions by TiO₂ functionalized with hydroxide ethyl aniline (PHEA/n-TiO₂). *Journal of Molecular Liquids*, 263: 294-302, 2018.
- [14] Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160: 42-48, 2012.
- [15] Vural, A., Sülfirik asitle muamele edilmiş fındık zurufu ile kurşun ve mangan iyonlarının adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [16] Korkutata, Ü., Katı atık sızıntı sularının genişletilmiş perlitle giderimi. Bitlis Eren Üniversitesi ve Fırat Üniversitesi . Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [17] www.cevremuhendisleri.net/konu/adsorbsiyon-teorisi.104, Erişim Tarihi: 20.12.2018.
- [18] Mutlu, S., Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [19] Weber, W.J., *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255, 1972.
- [20] Elmas, A., Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [21] Nalçak, M., Doğal kil ve hindistan cevizi kabuğu ile çözeltilerden Al adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [22] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147: Issues 1–2, 381-394, 2007.

- [23] Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21:695-702, 2001.
- [24] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24:1-39, 1998.
- [25] Ho, Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34: 451-465, 1999.
- [26] Ekmekçi, F., Adana Sofulu Düzensiz Çöp Depolama Sahasından Alınan Çöp Sızıntı Sularının Laboratuvar Ölçekli Ortamda Bitkisel Yolla Azot-Fosfor ve Ağır Metal Gideriminin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [27] Metin Dereli, E., Ertürk, A., Çakmakçı, M, Yüzey sularda ağır metallerin etkileri ve ötrofikasyon ile ilişkisi. *Turkish Journal Of Aquatic Sciences*, 32(4): 214-230, 2017.
- [28] Casas, J.S., Sordo, J., Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects, 1.Baskı, Elsevier, İngiltere, 2006.
- [29] Araç, E., Sulu çözeltilerdeki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [30] Güler, Ç., Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara, 1997.
- [31] Güney, A., Yüce, A. E., Sirkeci, A. A., Subaşı, T., Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara, ISBN 975-19-2858-3, 2001.
- [32] Fawell, J.K., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., Toft, P., Guidelines for Drinking-Water Quality, World of Health Organization, Singapur, 2006.
- [33] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık Cuma 2004, Sayı: 25687, 2004.
- [34] Sarkar, B., Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- [35] Çelik, OH., Alüminyum siyah curuflarındaki alüminyumun ve bileşiklerinin hidro ve pirometalurjik yöntemler ile geri kazanılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.

- [36] Yayın No: DPT 2406-ÖİK: 467, Alüminyum Çalışma Raporu, Ana Metal Sanayileri Özel İhtisas Komisyonu, TC Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müşteşarlığı, 1995.
- [37] Yağcıgil, H., Alüminyum Mamülleri Sanayi, Türkiye İş Bankası A.Ş. Genel Müdürlük, İktisadi Araştırma ve Planlama Müdürlüğü, 1997.
- [38] IAI. Global Aluminium Recycling Committee, Global Aluminium Recycling: A Cornerstone of Sustainable Development, International Aluminium Institute, 2009.
- [39] Li, J., Zhang, K., Zhang, H., Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237: 460-467, 2018.
- [40] Llorca, M., Schirinzi, G., Martinez, M., Barcelo, D., Farre, M., Adsorpsiyon of perfluonrolkyl substances on microplastics under environmental conditions. *Environmental Pollution*, 235: 680-691, 2018.
- [41] Wu, P., Cai, Z., Jin, H., Tang, Y., Adsorption mechanism of five bishenol analogues on PVC microplastics. *Science of The Total Environment*, 650: 671-678, 2019.
- [42] Johansen, M.P., Prentice, E., Cresswell, T., Howell. Initial data on adsorption of Cs and Sr to the surfaces of microplastics with biofilm. *Journal of Environmental Radioactivity*, 190-191: 130-133, 2018.
- [43] Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson R.C., Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 2782-2789, 2012.
- [44] Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson R.C., Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. *Environmental Pollution*, 185: 16-23, 2014.
- [45] Zhan, Z., Wang, J., Peng, J., Xie, Q., Huang, Y., Gao, Y. Sorption of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl by microplastics: A case study of polypropylene. *Marine Pollution Bulletin*, 110: 559-563, 2016.
- [46] Bakir, A., Rowland, S.J., Thompson R.C., Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. *Estuarine , Coastal and Shelf Science*, 140: 14-21, 2014.
- [47] www.inovatifkimyadergisi.com/ph-metre-nedir., Erişim Tarihi: 24.01.2019.
- [48] www.genamed.com.tr., Erişim Tarihi: 24.01.2019.
- [49] www.devotrans.com/etuv.html., Erişim Tarihi: 24.01.2019.

- [50] www.birpet.net/tr/hizmetler/dokumanlar-bilgi-bankasi/150-polietilen-tereftalat-nedir-ve-kullan-m-alanlar-pet-veya-pete-nerelerdir., Erişim Tarihi: 24.01.2019.
- [51] www.dogusplastiksanayi.com/polyamid., Erişim Tarihi: 24.01.2019.
- [52] www.eymenpetrokimya.com.tr/eva-etilen-vinil-asetat., Erişim Tarihi: 24.01.2019.
- [53] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S., Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28: 294–302, 2008.
- [54] Zhu, S., Hou, H., Xue, Y., Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite. *Applied Clay Science*, 40: 171-178, 2008.
- [55] Dař, Ö.B., ICP-OES Kullanılarak Bitkilerdeki Makro ve Mikro Elementlerin Birlikte Tayininde Çok Değişkenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Gökşin Kadızade, 1993 yılında Samsun'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Samsun'da tamamladı. 2012 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2016 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Eğitimi'ne başladı.