



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ORTAMDAKİ Cd^{2+} VE Co^{2+} AĞIR METAL İYONLARININ CASTANEA
SATIVA (KESTANE) KABUĞU İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİNİN
İNCELENMESİ

EDA VAROL

Şubat 2021

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

SULU ORTAMDAKİ Cd^{2+} VE Co^{2+} AĞIR METAL İYONLARININ CASTANAE
SATİVA (KESTANE) KABUĞU İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİNİN
İNCELENMESİ

EDA VAROL

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SÜRME

Şubat 2021

Eda VAROL tarafından **Doç. Dr. Yavuz SÜRME** danışmanlığında hazırlanan “**Sulu Ortamdaki Cd²⁺ ve Co²⁺ Ağır Metal İyonlarının Castanae Sativa (Kestane) Kabuğu ile Önderiştirilmesi ve Tayininin İncelenmesi**” isimli bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa UÇAN, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve.....sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Murat BARUT

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Eda VAROL

ÖZET

SULU ORTAMDAKİ Cd²⁺ VE Co²⁺ AĞIR METAL İYONLARININ CASTANEA SATIVA (KESTANE) KABUĞU İLE ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİNİN İNCELENMESİ

VAROL, Eda

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yavuz SÜRME

Şubat 2021, 58 sayfa

Bu tez çalışmasında, sulu ortamda bulunabilen Cd²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarının buldukları sulu ortamdan katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile önderiştirilerek uzaklaştırılması için gereken optimum şartlar belirlenmiştir. Katı faz olarak bir biyo-adsorban olan kestane kabuğu kullanılmıştır.

Cd²⁺ ve Co²⁺ metal iyonları içeren analit çözeltilerde, çözelti pH'sının etkisi, örnek hacmi, elüent hacmi, akış hızı, ortak iyon etkileri ve yabancı iyonların etkileri kolon yöntemiyle incelenerek optimizasyon sağlanmıştır. Sulu ortamda bulunan, Cd²⁺ ve Co²⁺ metal iyonlarının derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem gerçek su örneklerinde bulunan metal iyonlarının önderiştirilmesi ve tayininde başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar sözcükler: Kestane, kolon, katı faz ekstraksiyonu, ağır metal uzaklaştırma, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi

SUMMARY

INVESTIGATION OF PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cd²⁺ AND Co²⁺ HEAVY METAL IONS IN AQUEOUS MEDIUM BY CASTANAE SATIVA (CHESTNUT) SHELL

VAROL, Eda

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Yavuz SÜRME

February 2021, 58 pages

In this thesis, the optimum conditions for the removal of Cd²⁺ and Co²⁺ metal ions which can be found in aqueous environment, by preconcentration method from the aqueous environment in which they are present were determined by solid phase extraction method. Chestnut shell which is a bioadsorbent was used as the solid phase.

In analyte solutions containing Cd²⁺ and Co²⁺ metal ions were examined and optimized with column method metal ions recovery, the effect of solution pH, sample volume, eluent volume, flow rate, common ion effects and the effects of foreign ions. Concentrations of Cd²⁺ and Co²⁺ metal ions in aqueous environment were determined by flame atomic absorption spectrophotometer. The developed method has been successfully applied in the preconcentration and determination of metal ions in real water samples.

Keywords: Chestnut, column, solid phase extraction, heavy metal removal, flame atomic absorption spectrophotometry

ÖN SÖZ

Canlılığın en önemli kaynaklarından biri olan su, artan teknoloji ve gelişen endüstri faaliyetleri sonucunda günümüzde hızla kirlenmektedir. Su kirliliğini giderebilmek için geleneksel ve modern birçok yöntem kullanılmakla birlikte her yöntem kendi içerisinde avantajlara ve dezavantajlara sahip olmaktadır. Bu tez çalışmasında, sulardaki ağır metal iyonları kirliliğini tayin edebilmek ve giderebilmek için sürdürülebilir, maliyeti az ve uygulanabilirliği yüksek bir metot kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, *Castanea sativa* bitkisine ait meyvelerin atık olarak değerlendirilebilecek kabukları adsorban olarak kullanılmıştır ve kestane kabuklarının sulu ortamdan Cd^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarını gidermek için biyo-adsorban olarak kullanımı konusu üzerinde çalışılmıştır.

Çalışma konusunu öneren, hem teorik hem laboratuvar çalışmalarım için tecrübesini ve desteğini esirgmeden bana yol gösteren danışmanım Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca; bilgilerini, tecrübelerini, kaynaklarını esirgmeden bana rehberlik eden Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerini esirgemeyen Ünal Varol, Nebahat Varol, Ebru Temiz, Esra Varol, Burak Kağan Temiz ve Demir Kaan Temiz'e, yol arkadaşım Nusret Emin Tarhan'a ve ailesine en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR	xii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 Ağır Metaller.....	1
1.1.1 Kadmiyum	2
1.1.2 Kobalt	4
1.2 Atık Sular ve Atık Sulardan Ağır Metal Giderme Yöntemleri	6
1.2.1 Atık sular	6
1.2.2 Atık sulardan ağır metal giderme yöntemleri	8
1.3 Katı Faz Ekstraksiyonu	9
1.3.1 Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan metotlar	10
1.3.2 Katı faz ekstraksiyonunda yöntem	11
1.3.3 Katı faz ekstraksiyonunda verimlilik.....	12
1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	14
1.4.1 Lambert-Beer kanunu	14
1.4.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin metodu.....	17
1.4.3 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı	18
1.5 Adsorpsiyon	19
1.5.1 Adsorpsiyon izotermi	21
1.5.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	23
1.5.3 Adsorban türleri	23
1.5.4 Biyo-adsorbanlar.....	24
1.6 Kestane.....	25
BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ.....	28

BÖLÜM III MATERYAL VE METOT	33
3.1 Materyal	33
3.1.1 Kullanılan cihazlar	33
3.1.2 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler	34
3.1.3 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi	34
3.1.4 Kullanılan kimyasal maddeler	34
3.1.5 Tampon çözeltilerin hazırlanması.....	35
3.1.6 Elüsyon çözeltisinin hazırlanması	36
3.2 Metot.....	36
3.2.1 Kestane kabuklarının hazırlanması.....	36
3.2.2 Adsorpsiyon kolonunun kestane ile doldurulması.....	36
3.2.3 Cd ²⁺ ve Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi	37
3.2.4 Cd ²⁺ ve Co ²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi.....	38
3.2.5 Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının <i>Castanea sativa</i> üzerinde alıkonmasında biyoadsorban miktarının etkisi	38
3.2.6 Farklı elüent türlerinin Co ²⁺ Ve Cd ²⁺ iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi.....	39
3.2.7 Yabancı iyonların Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının <i>Castanea sativa</i> ile geri kazanımına etkisi	39
3.2.8 Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle gerçek örneklerde bulunan Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının tayini	40
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Co ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının <i>Castanea sativa</i> Üzerinde Alıkonmasında Çözelti pH'sının Etkisi	41
4.2 Co ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının <i>Castanea sativa</i> Üzerinde Alıkonmasında Örnek Hacminin Etkisi	42
4.3 Co ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının <i>Castanea sativa</i> Üzerinde Alıkonmasında Biyoadsorban Miktarının Etkisi	43
4.4 Farklı Elüent Türlerinin Co ²⁺ Ve Cd ²⁺ İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi ..	44
4.5 Yabancı İyonların Co ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının <i>Castanea sativa</i> İle Geri Kazanımına Etkisi	45
4.6 Geliştirilen Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Gerçek Örneklerde Bulunan Co ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Tayini.....	46
SONUÇLAR	48

KAYNAKLAR	49
ÖZ GEÇMİŞ	57
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER	58



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı ağır metaller ve kirlenici kaynakları.....	2
Çizelge 1.2. Kadmiyum düzeyleri	4
Çizelge 1.3. Kobaltın insan vücuduna olan etkileri	5
Çizelge 1.4. Ağır metal giderme metotlarında avantajlar ve dezavantajlar	9
Çizelge 1.5. Kestane kabuğunun analiz ve ısı değer sonuçları	26
Çizelge 1.6. Kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları	26
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları	34
Çizelge 4.1. Farklı elüent türlerinin Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi.....	45
Çizelge 4.2. Yabancı iyonların Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının <i>Castanea sativa</i> ile geri kazanımına etkisi	46
Çizelge 4.3. Gerçek örnekler içerisine eklenen Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının önderiştirilmesi	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Atık sulardan ağır metal giderme için örnek proses	8
Şekil 1.2. Adsorpsiyon kolonu.....	11
Şekil 1.3. Kalibrasyon eğrisi örneği.....	17
Şekil 1.4. Oyuk katot lambası	18
Şekil 1.5. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri	19
Şekil 4.1. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının <i>Castanea sativa</i> üzerinde alıkonmasında çözelti pH'sının etkisi.....	42
Şekil 4.2. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının <i>Castanea sativa</i> üzerinde alıkonmasında çözelti hacminin etkisi.....	43
Şekil 4.3. Co ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının <i>Castanea sativa</i> üzerinde alıkonmasında biyoadsorban miktarının etkisi.....	44

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
α	Alfa

Açıklama

Kısaltmalar

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
M	Molar
mL	Mililitre
mg	Miligram
kg	Kilogram
μ L	Mikrolitre
μ g	Mikrogram
nm	Nanometre
ppm	Milyonda Bir Kısım
rpm	Dakikada Dönme Sayısı
pH	Potansiyel Hidrojen
dak	Dakika
m ³	Metreküp
WHO	World Health Organization
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Ağır Metaller

Ağır metaller, genellikle doğal ortamı bozan, ekosistem kirliliğine yol açan, zehir özelliği taşıyan metaller ve yarı metaller için bir grubu temsil etmesi amacıyla, kimyasal tehlikeleri belirterek kimyasalların güvenli kullanımı ile ilgili düzenlenmiş mevzuatlarda ve yayınlarda kullanılmakta olan bir terimdir (Duffus, 2002).

Ağır metaller ifadesi kapsayıcı bir ifade olmamakla birlikte, yoğunluğu 5 g/mL'den büyük olan metalleri kısaca tarif etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu metaller başlıca kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kobalt (Co), kurşun (Pb), cıva (Hg), demir (Fe), krom (Cr), nikel (Ni) gibi elementlerdir. Kaya ve minerallerin bileşiminde bulunan ağır metaller çeşitli yollarla topraklara, sedimentlere ve sulara dağılmaktadırlar. Topraklarda ve sedimentlerde adsorplanmış halde bulunmaktadırlar. Ağır metallerin adsorplanma dereceleri değerlik elektronlarına, elektronik yapılarına, çaplarına, hidratlaşmalarına, ortam pH'ına, ortamdaki konsantrasyonlarına, adsorplayıcının yapısına, yükseltgenme basamaklarına ve ortamda bulunan diğer metallerin konsantrasyonlarına bağlı olmaktadır (Gündüz, 2012).

Ağır metal kirliliği toprak erozyonu, volkanik aktiviteler, kayaların ve minerallerin aşınması gibi doğal faktörlerin yanı sıra çeşitli endüstriyel faaliyetlerin bir sonucu olarak meydana gelebilmektedir. Bazı endüstriyel faaliyetlere ve bu faaliyetler sonucu meydana gelen ağır metal kirliliklerine Çizelge 1.1'de yer verilmektedir (Burakov vd., 2018).

Çizelge 1.1. Bazı ağır metaller ve kirletici kaynakları

Kirleticiler	Cd	Co	Pb	Cu	Zn	Hg	Ni
Akümülatör, Batarya ve Pil	X		X		X		
Baskı ve Grafik	X				X		
Diş Dolgu Alaşımları				X	X	X	
Ev Atıkları	X		X	X	X		X
Gübreler	X		X		X		
Hayvan Gübreleri	X		X	X	X		X
Katalizörler		X		X			X
Metal Eşya Korozyonu	X				X		X
Pestisitler			X	X	X	X	
Pigment ve Yağlı Boyalar	X	X	X		X		
Yakıt ve Yağlama Tankları			X				

Ağır metallerin bazıları organizmanın normal yapısında bulunabilmektedir. Bu metaller eser halde buldukları zaman organizmaya fayda sağlayabilmekle birlikte fazla miktarda bulduklarında ise organizmada toksik etki gösterebilmektedir. Ağır metallerin fazlasının toksik olmasının nedeni, organizmada yer alan proteinlerdeki -SH gruplarıyla reaksiyona girmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu olay metabolizma için önem taşımakta ve canlıyı ölüme kadar götürebilmektedir (Gündüz, 2012).

Ağır metaller biyolojik olarak birikme eğiliminde oldukları için tehlikeli kabul edilmektedirler. Biyolojik olarak birikme (Biyokümülyasyon), çevredeki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında bir kimyasalın biyolojik bir organizmadaki konsantrasyonunun zaman içinde artması anlamına gelmektedir (Renge vd., 2012).

Kadmiyum, kobalt, kurşun gibi ağır metaller düşük konstrantrasyonda dahi toksik etki gösterebilen metallerdir. Günümüzde ağır metal kirliliği ve birikimi, çevre açısından ciddi bir sorun teşkil etmektedir (Doğaroğlu, 2018).

1.1.1 Kadmiyum

Doğada saf olarak bulunmayan kadmiyum metali 1817 yılında Alman kimyacı Stromeyer tarafından çinko madeninde keşfedilmiştir, çoğunlukla kükürt minerallerinde ve çinko madenlerinde yer almaktadır (Sezer, 2015).

Kadmiyum; atom numarası 48, kütle ağırlığı 112,411 g/mol olan iletken ve parlak bir metaldir. Kadmiyumun yüzeyi hafif mavimsi bir görünüşüne sahiptir, bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır. Kadmiyum, oda sıcaklığında gümüş-beyaz renkli ve katı halde bulunmaktadır ancak hava ile etkileşim sonucunda çabuk kararmaktadır (Sezer, 2015).

Endüstrilerden erimiş halde sulu ortama bırakılan ve kadmiyum metali içeren atıklar nehir veya göl sularının dip kısımlarında çökmektedir, derin sularda beslenen canlılar ve kökleri sulu bölgede bulunan bitkiler aracılığıyla canlı organizmaya alınmaktadır, bu canlı organizmalarla beslenen balıklara geçmektedir. Kadmiyum metali bulunan atıkların su diplerine çökmesi sebebiyle su dibinde beslenen canlı organizmalarda yüksek derişimlerde kadmiyum metali bulunmaktadır (Oto, 1989).

Kadmiyum içeren kanalizasyon sularının tarım arazilerine dağılması ve tarım faaliyetlerinde fosforlu gübrelerin kullanılması sonucunda toprak kirliliğine neden olabilmektedir. Toprak kirlenmesi sonucunda bitkiler tarafından alınan kadmiyum, bu bitkilerle beslenen hayvanlara, sonrasında bu bitkilerle ve hayvanlarla beslenen insanlara geçmektedir (Oto, 1989).

Kadmiyum çoğunlukla nefes alma yoluyla insan vücuduna girmektedir, partikül boyutuna bağlı olarak vücuttan uzaklaştırılmakta ya da vücutta birikmektedir. Büyük partiküller akciğere giden hava yollarında birikme eğilimi göstermektedir ve bu partiküller nazal faaliyetler sonucu vücut tarafından uzaklaştırılmaktadır. Daha küçük partiküller alveollere ulaşmaktadır ve çözünürlüğe bağlı olarak emilmektedir (Briffa vd., 2020). Kadmiyum metali için belirlenmiş standartlar Çizelge 1.2'de gösterilmektedir (Briffa vd., 2020).

Çizelge 1.2. Kadmiyum düzeyleri

Kaynak	Kuruluş	Açıklama	Üst Limit
Hava	WHO	Hava Kalite Yönergesi	5 ng/m ³
İş Yeri Ortamı	OSHA	8 saatlik işgünü boyunca asılı kalabilen kadmiyuma ilişkin yasal sınır	5 µg/m ³
İçme Suyu	EPA	10 gün boyunca gençlerde olumsuz etki göstermeyecek içilebilir sınır	0.04 mg/L
	EPA	Ömür boyunca olumsuz etki göstermeyecek içilebilecek sınır	0.005 mg/L
	WHO	İçme Suyu Kalite Yönergesi	0.003 mg/L
Şişe Suyu	FDA	Şişelenmiş Su Değerleri	0.005 mg/L

Kadmiyum, hayati önem taşıyan DNA onarım aktivitesini yavaşlattığı veya engellediği için vücutta toksik özellik göstermektedir, bu toksik özelliğe en çok böbrekte, akciğerde, kemikte rastlanılmaktadır. Ayrıca pankreas ve prostatı etkileyen güçlü bir kanserojen olarak da bilinmektedir, kısırlığa yol açabilmektedir (Young ve Cai, 2020). Kadmiyum, D vitamini oluşturmak için gereken süreci engelleyecek boyutta böbrek hasarına neden olmaktadır ve böbrek yetmezliği görülebilmektedir (Fernandez vd., 2020). Kadmiyum toksisitesine bağlı olarak kemik mineral yoğunluğunda azalma görülmektedir, bu azalma sonucunda osteoporoz gerçekleşebilmektedir. Kadmiyum ayrıca merkezi sinir sistemi komplikasyonlarına, bağışıklık sistemi yetersizliklerine, Itai-Itai hastalığına ve çeşitli organlarda kansere neden olabilmektedir (Liu vd., 2018).

1.1.2 Kobalt

Kobalt, atom numarası 27 olan, parlak gri-gümüş renkli ve kırılğan bir geçiş metalidir, doğada izotopları halinde bulunmaktadır. Bakır içerdiği düşünülen cevherlerde değerli metaller arayan madencilerin zehirli kobalt arsenitleri içeren cevherlerden arsenik türlerini buharlaştırmasıyla keşfedilen kobaltın element halinde izolasyonu ise 1735 yılında kimyager Georg Brandt tarafından yapılmıştır (Dehaine vd., 2020).

Kobalt bitkilerde, topraklarda ve hayvanlarda farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır ve pek çok organizma için hayati bir unsurdur. Memeli canlılarda kobalt, kırmızı kan hücrelerinin yenilenmesini katalize eden, beyin ve sinir sisteminin doğal işleyişinde rol oynayan B12 vitamininin aktif bir bileşenidir (Dehaine vd., 2020).

Kobalt, insan vücudunda yararlı olduğu konsantrasyondan daha fazla miktarda bulunduğu çeşitli rahatsızlıklara yol açmaktadır. Kobaltın insan vücudunda etkilediği sistemler ve olası zararları Çizelge 1.3' te gösterilmektedir (Garcia vd., 2020).

Çizelge 1.3. Kobaltın insan vücuduna olan etkileri

Sistemler	Klinik Bulgular
Kardiyovasküler Sistem	Kalp kası kalınlaşması
	Hipertansiyon
	Taşikardi
Merkezi Sinir Sistemi	İşitme kaybı
	Vertigo
	Hafıza kaybı
	Anksiyete
	Depresyon
	Asabiyet
	Kronik yorgunluk
	Baş ağrısı
	Titreme
	Uyuşukluk
Endokrin Sistem	Tiroit yetmezliği
	Kronik tiroit iltihabı
Solunum Sistemi	Astım
	Pnömoni
Dermatolojik Sistem	Alerjik kontakt dermatit
	Akne
	Deri döküntüleri

Kobalt; benzersiz ısı direnci, güç ve manyetik özelliklere sahip olması sebebiyle birçok uygulama alanına sahiptir. Kobalt içeren süper alaşımlar havacılık endüstrisinde, kara ve deniz türbinlerinde, medikal ve otomotiv gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Günümüzde kobalt kullanımının büyük bir kısmı şarj edilebilir pil endüstrisine aittir. Gelişen teknoloji ve enerji ihtiyacı ile birlikte kobalt uygulamaları artmaktadır, bu artış aynı zamanda kobalt atıklarındaki artışı da temsil etmektedir (Dehaine vd., 2020).

1.2 Atık Sular ve Atık Sulardan Ağır Metal Giderme Yöntemleri

1.2.1 Atık sular

Atık suları evsel atık sular ve endüstri atık suları olarak iki ana grupta detaylandırmak mümkündür (Soylak ve Doğan, 2000).

Evsel atık sular; evde gerçekleştirilen bulaşık yıkama, çamaşır yıkama işlemleri ve tuvalet, duş, banyo gibi ihtiyaçların giderilmesi esnasında atılan ve genellikle herhangi bir arıtma işlemi gerçekleştirilmeden şehirlerin kanalizasyon sistemlerine aktarılan sulardır.

Endüstri atık suları; farklı sanayi türlerinden doğaya salınmaları nedeniyle farklı içeriklere ve kirliliklere sahip olan sulardır. Tekstil, mobilya, demir-çelik, bakır işletmelerinin atık suları farklı olmaktadır.

Bazı sanayilerde kıymetli metallerin suya geçerek işletme yönünden bir kayıp meydana getirmesi mümkündür. Bazı durumlarda ise suya geçen ağır metaller akarsuları ve yer altı sularını kirletebilmektedir. Bu nedenle atık sulardaki arıtma yöntemleri işletmenin özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) sınıflandırmaları göz önünde bulundurularak sularda kirlenici olarak sınıflandırılacak canlı ve cansız maddelere aşağıda yer verilmiştir:

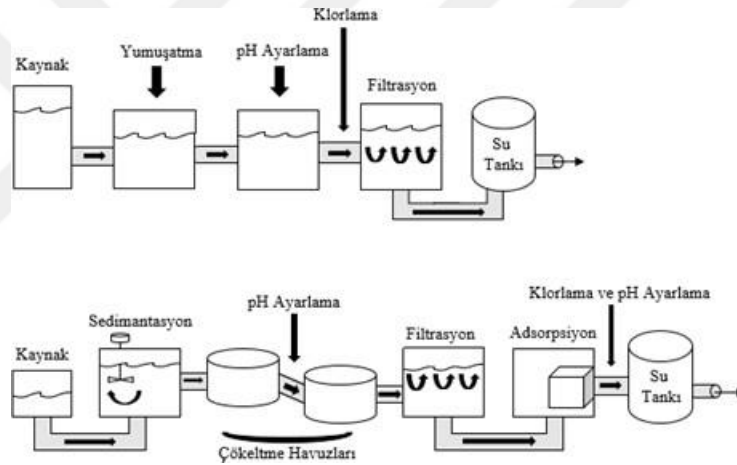
- 1) Bakteriler, virüsler ve diğer canlılar.
- 2) Organik Madde: Hayvan ölüleri, bitki atıkları ve zirai atıkların yüzey sularına karışması sonucunda kirlenme meydana gelmektedir.
- 3) Yapay Organik Kimyasal Maddeler: İlaç sanayisinde, petrokimya ve zirai kimya endüstrilerinde sıklıkla üretilen bu yapay maddeler, yerine geçtikleri doğal maddelere oranla daha zor biyolojik indirgenmeye uğrayarak su kirliliğine neden olmaktadır.

- 4) Yağlar ve Benzeri Maddeler: Denizdeki petrol tankerleri ile veya petrol boru hatlarıyla iletilen petrolün birtakım kazalar sonucunda deniz sularına ve yüzeysel sulara aktarılmasıyla su kirliliği meydana gelmektedir.
- 5) Sentetik Deterjanlar: Evlerde sıklıkla kullanılması nedeniyle evsel atık suların özelliğini değiştiren, çoğunlukla fosfat içermeleri nedeniyle yüzeysel sularda ötrifikasyona neden olan kimyasallar sonucu su kirliliği görülmektedir.
- 6) Zirai Mücadele İlaçları: Tarım sektöründe zararlı böceklerle, bitkilerle, mantarlarla mücadelede kullanılan ve doğadaki biyokimyasal tepkimelerle indirgenmesi güç olan pestisitler, uzun süreli kullanım sonrasında toprakta ve yüzeysel sularda birikerek bu ortamlarda kirliliğe sebep olmaktadır. Bu kimyasallar uzun süreli kullanım sonrasında zamanla besin zincirinde yer almakta, bir kirletici olarak suları ve insan sağlığını tehdit etmektedir.
- 7) Yapay ve Doğal Tarımsal Gübreler: Azot ve fosfor içeren gübreler, sulama sonrası dönen drenaj suları vasıtasıyla yüzeysel sulara taşınmakta ve bu sularda ikincil kirlenmeye neden olmaktadır.
- 8) Anorganik Tuzlar: Bu maddeler toksik değillerdir fakat maddelerin derişiminin artması sonucunda çevresel sular ve içme suları elverişsiz hale gelebilmektedir.
- 9) Radyoaktivite: Nükleer tesis atıklarının yer altında veya denizaltında muhafaza edilmesi için kullanılan materyallerde gerçekleşebilecek sızmalar sonucunda suya karışabilen nükleer maddeler aynı zamanda hastaneler, araştırma laboratuvarları ve sanayi faaliyetlerinden kaynaklı olarak suya karışabilmekte ve kirliliğe neden olmaktadır.
- 10) Atık Isı: Tek geçişli soğutma suyu sistemi kullanmakta olan bazı termik santraller, yüzeysel sulara atık ısı verebilmekte ve suyun sıcaklığını arttırabilmektedir. Suyun artan sıcaklığı doğal arıtma reaksiyonlarında olumlu etki gösterebilirken aynı zamanda oksijenin sudaki doygunluk derişiminin azalmasına neden olup suda yaşayan faydalı canlıları öldürerek ve içme suyuna doğrudan etki ederek olumsuz etki gösterebilmektedir.

11)Endüstri Atıkları: Endüstri çalışmaları sonucunda oluşan bu atıklar krom, kadmiyum, kobalt, siyanür, arsenik gibi ağır metaller ve toksik maddeler içermektedirler. Teknolojik faaliyetlerin artması sebebiyle endüstri atıklarının içerdiği ağır metaller ile toksik maddelerin çeşitliliği ve atıklardaki konsantrasyonu artmaktadır, bu durum su kirliliğinin artması konusunda tehdit oluşturmaktadır (Soylak ve Doğan, 2000).

1.2.2 Atık sulardan ağır metal giderme yöntemleri

Atık sulardan ağır metal giderimi için pek çok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerin kullanıldığı iki farklı proses örneğine Şekil 1.1’de yer verilmektedir (Alvarez vd., 2015).



Şekil 1.1. Atık sulardan ağır metal giderme için örnek proses

Atık sulardan ağır metal giderilmesi için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan geleneksel yöntemlere kimyasal çöktürme, kimyasal koagülasyon, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, membran filtreler, elektrodializ, fotokataliz ve aktif karbon ile adsorpsiyon örnek olarak verilebilmektedir. Bu yöntemlerin birbirlerinden farklı olarak sahip olduğu avantajlara ve dezavantajlara Çizelge 1.4’te yer verilmiştir (Nguyen vd., 2013).

Çizelge 1.4. Ağır metal giderme metotlarında avantajlar ve dezavantajlar

Metot	Avantajlar	Dezavantajlar
Kimyasal Çöktürme	- Basit ve ucuz bir metottur. - Birçok metal giderilebilir.	- Büyük miktarda çamur açığa çıkar. - Çamur giderimi pahalıdır.
Kimyasal Koagülasyon	- Çamur çöktürmesi yapılabilir. - Susuzlaştırma yapılabilir.	- Büyük miktarda kimyasal gerekir. - Maliyeti yüksektir.
İyon değişimi	- Yüksek rejenerasyona sahiptir. - Metal seçiciliği mevcuttur.	- Maliyet yüksektir. - Sınırlı sayıda metalle çalışılabilir.
Elektrokimyasal Yöntemler	- Kimyasal madde tüketimi azdır. - Metal seçiciliği mevcuttur.	- Maliyet yüksektir. - Sınırlı sayıda metalle çalışılabilir.
Membran Filtreler	- Yüksek ayırma seçiciliğine sahiptir. - Küçük alanda çalışılabilir. - Düşük basınçta çalışılabilir.	- Maliyeti yüksektir.
Elektrodiyaliz	-Yüksek ayırma seçiciliğine sahiptir.	- Maliyeti yüksektir.
Fotokataliz	- Metal ve organik kirleticiler aynı anda uzaklaştırılabilir. - Daha az zararlı yan ürünler ortaya çıkar.	- Uzun bir sürece sahiptir. - Uygulamada sınırlılıklar mevcuttur.
Aktif Karbon ile Adsorpsiyon	- Yüksek verimliliğe sahiptir.	- Aktif Karbon maliyetli olabilmektedir. - Yenilenme mümkün değildir.

Ağır metal iyonlarının sulu ortamlardan giderilebilmesi için öncelikle numunelerde yer alan eser miktardaki metal iyonlarının tayin edilmesi gerekmektedir (Liu vd., 2006).

Bir numunedeki ağır metal iyonlarının analizi için elektrokimyasal, kromatografik ve spektroskopik pek çok teknikten faydalanılmaktadır (Ning vd., 2012). Ağır metallerin tayini için kullanılacak spektroskopik tekniklerde çok düşük tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) söz konusu olabileceği için ağır metallerin konsantrasyonlarını belirlemede zorluk yaşanabilmektedir (Komendova, 2020). Bu nedenle, spektroskopik yöntemler öncesinde numunenin önderiştirilmesi önemli bir adım haline gelmektedir. Numune önderiştirilmede, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değişimi, flotasyon ve katı faz ekstraksiyonu dahil olmak üzere birçok yöntem kullanılmaktadır (Liu vd., 2006).

1.3 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, 1980'li yılların başlangıcına kadar yapılan çalışmalarda saflaştırma, tuzdan arındırma, türevlendirme ve önderiştirme gibi birçok amaç için kullanılabilen, çok yönlü bir teknik olmakla birlikte, sonraki yıllarda oldukça fazla kullanım alanına ve çeşitliliğe sahip olan adsorplayıcı maddelerin analitik kimya

çalışmalarına dahil olmasıyla sıkça kullanılan ve metot geliştirme için üzerinde çalışılan bir teknik haline gelmiştir (Żwir ve Biziuk, 2006).

Katı faz ekstraksiyonu; numunenin hazırlık aşaması ve elüsyon aşamasının kısa sürmesi bakımından diğer yöntemlere göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Adsorpsiyonun doğası genellikle fiziksel adsorpsiyon mekanizmasına uygun şekilde gerçekleştiği için adsorban tekrar kullanılabilen ve böylelikle adsorban maliyeti azalmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu yönteminde kullanılan analit ve solvent miktarı diğer yöntemlere göre daha azdır, bu bakımdan katı faz ekstraksiyonu diğer yöntemlere göre daha ekonomik olmaktadır (Şahinbaş, 2011).

1.3.1 Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan metotlar

Batch (Çalkalama) metodunda, analit atomlarını ya da moleküllerini içeren numune çözeltiye katı adsorban madde konulmakta, adsorpsiyon dengesine ulaşınca dek belirli bir hızda ve belirli bir süre boyunca çalkalama yapılmaktadır. Adsorpsiyon dengesine ulaşınca çözeltide yer alan katı adsorban süzme işlemiyle veya dekant edilerek alınmaktadır. Çözelti ortamından dışarı alınan katı adsorbanda, adsorban özelliklerine uygun bir organik veya anorganik solvent seçilerek elüsyon işlemi yapılmaktadır ve katı fazda tutunan analit iyonları alınmaktadır (Saygı, 2010).

Süzme metodu, analit büyük dağılma katsayısına ve yüksek adsorplanma hızına sahip olduğunda uygulanabilir olmaktadır. Analit içeren örnek çözelti, tutucu özelliğe sahip disklerden süzülmemektedir. Diskte tutunmuş olan analit elüsyon işlemi ile tekrar kazanılabilmektedir (Berkdemir, 2019).

Kolon metodu, daha önce bahsedilen metotlar arasında en sık uygulanan metottur. Musluklu kolonlara öncelikle cam pamuğu yerleştirilerek adsorbanın hareket alanı kısıtlanmaktadır. Sonrasında analitin adsorplanacağı uygun bir katı adsorban kolona doldurulmaktadır. Katı adsorbani ıslatmak ve aynı zamanda aktifleştirmek için numune çözeltiye benzer özellikteki çözeltiler, kolonda pH ayarlaması için tampon çözeltiler veya adsorban üzerindeki mevcut safsızlıkları gidermek için yıkama işlemine uygun bir solvent, deneysel çalışmanın yöntemine uygun şekilde kolondan geçirilmektedir ve şartlandırma yapılmaktadır. Şartlandırma sonrasında numune çözelti kolondan geçirilir

ve analit maddenin adsorban yüzeyi üzerinde adsorplanması gerçekleşir. Adsorplanma gerçekleştikten sonra uygun bir çözücü kolondan geçirilerek analit madde önderiştirilmektedir ve tayine hazır hale getirilmektedir (Berkdemir, 2019). Adsorpsiyon kolonuna temsili bir örnek Şekil 1.2’ de yer almaktadır.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon kolonu

1.3.2 Katı faz ekstraksiyonunda yöntem

Katı faz ekstraksiyonu beş adımda gerçekleşmektedir:

İlk adımda, numunedeki analit ile adsorban arasında daha iyi temas sağlamak için adsorban yüzeyini ıslatabilen bir solvent kolondan geçirilir. Bu işlem hidrofobik adsorbanlar kullanıldığında kritik hale gelebilmektedir. Yaygın olarak metanol ve aseton kullanılmaktadır. Hidrofobik kısım adsorban yüzeyini kaplarken polar uçlar numune ile daha iyi etkileşime girmektedir (Ambrose, 1997).

İkinci adımda, adsorban ıslatıldıktan sonra kolondan uygun bir çözücü veya tampon çözelti geçirilerek şartlandırma yapılır. Şartlandırma ile aynı zamanda adsorbanın gözenekleri aktiveleştirilerek kolonda istenmeyen safsızlıklar giderilir (Ambrose, 1997).

Üçüncü adımda analit çözeltisi ekstraksiyon kolonuna eklenir. Bir analit, adsorbandan birçok farklı çekici kuvvetle karşılaşabilir ve numuneden ekstrakte edilebilir. Adsorbanın numunedeki analitleri adsorplaması olayı pek çok etkileşim türüne bağlı olarak değişebilmektedir (Ambrose, 1997).

Dördüncü adımda karmaşık matrise sahip analit çözeltiler için gerekli olan bir yıkama adımıdır. Yıkama sonrasında analit madde adsorban üzerinde kalırken, çözeltideki diğer bileşenler kolondan uzaklaştırılmaktadır (Ambrose, 1997).

Beşinci adımda analitin katı fazdan uygun bir çözücü ile ayrılması sağlanır. Ayırma için yaygın olarak aseton, asetonitril, etil asetat ve uygun pH düzeyinde tamponları kullanılmaktadır. Elüsyon için 1-10 mL çözücü yeterli olabilmektedir (Ambrose, 1997).

1.3.3 Katı faz ekstraksiyonunda verimlilik

Analit ve katı faz arasındaki etkileşimler, denge sabiti K_D tarafından yönetilmektedir, burada $[A]_{adsorban}$, katı fazda tutunmuş analit konsantrasyonunu, $[A]_{çözelti}$ ise analitin çözeltideki konsantrasyonunu göstermektedir. Analitlerin katı faz ve mobil fazlar arasında kısmen bölüdüğü yerde K_D değeri küçüktür, katı faz ekstraksiyonu devam ettiği sırada ise K_D genellikle büyük bir değere sahiptir ve bu değerdayken analitlerin neredeyse tamamı katı fazda tutunmuş olur (Mudrik, 2015).

Elüsyon basamağına geçildiğinde ise K_D sifıra yakın bir değerdedir, analitlerin neredeyse tamamı elüsyon çözeltisine geçmiştir ve adsorpsiyon işlemi bitmiştir. Denge sabiti, analit konsantrasyonu ve analitin çözeltideki konsantrasyonu arasındaki ilişkiye Denklem (1.1)'de yer verilmektedir.

$$K_D = \frac{A_{adsorban}}{A_{çözelti}} \quad (1.1)$$

Belirli bir analit ile katı faz arasındaki etkileşimleri açıklayan başka bir faydalı parametre, alıkoyma faktörü k' 'dir ve Denklem (1.2)'de gösterilmektedir. Burada $n_{adsorban}$ denge esnasında katı faz üzerindeki analitlerin mol sayısını, $n_{çözelti}$ ise çözeltideki analitlerin mol sayısını göstermektedir (Mudrik, 2015).

Katı faz ekstraksiyonu ile bir analiti matrisinden başarılı bir şekilde ayırmak için, belirli bir katı faza yüklemeye tutma faktörü birden büyük olmalı ve matris bileşenleri için k değerleri sifıra yakın olmalıdır. Analit ve matris bileşenleri için tutma faktörleri

deneysel yöntemlerle belirlenebilir, analitin iyi bir şekilde geri kazanımı ve verimli ayırma sağlamak için kullanılabilir (Mudrik, 2015).

$$k = \frac{n_{adsorban}}{n_{\text{çözeltili}}} \quad (1.2)$$

Analitin geri kazanımı ve ekstraksiyon verimliliği gibi parametreler ile katı faz ekstraksiyonunun performansı ölçülebilmektedir. Ekstraksiyon verimliliği, ekstraksiyon kolonundaki yüklemenin verimli şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğine ve elüsyon verimliliğine bağlı olarak değişmektedir. Ekstraksiyon verimliliği deneysel olarak ölçülebilir, Denklem (1.3)'de yer alan bağlantıda $n_{elüent}$ elüsyon sonrasında geri kazanılan analitin mol sayısını, n_{numune} ise numune çözeltisinin içerisinde bulunan analitlerin mol sayısını ifade eder (Mudrik, 2015).

$$\% Verimlilik = \frac{n_{elüent}}{n_{numune}} \times 100\% \quad (1.3)$$

Maksimum hassasiyette analiz yapabilmek için katı faz ekstraksiyon parametrelerini optimize etmek ve ekstraksiyon verimliliğinin mümkün olduğunca yüksek olması sağlamak gerekmektedir (Mudrik, 2015).

Adsorpsiyonda metal iyonlarını giderme verimliliği Denklem (1.4)'te, adsorpsiyon kapasitesi Denklem (1.5)'teki bağlantılarla ifade edilebilmektedir. Burada C_0 , başlangıçtaki metal iyonu konsantrasyonunu, C_d denge anındaki metal iyonu konsantrasyonunu göstermektedir. q_d , denge anında adsorban birim kütlesi başına adsorbe edilen maddenin kütlesini, V çözelti hacmini, m ise adsorbanın kütlesini ifade etmektedir (Bayuo vd., 2019).

$$Verimlilik = \left(C_0 - \frac{C_d}{C_0} \right) \times 100 \quad (1.4)$$

$$Adsorpsiyon \text{ kapasitesi } q_d = C_0 - \left(\frac{C_d}{m} \right) \times V \quad (1.5)$$

1.4 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin 1814 yılında Fraunhofer tarafından atılan temelleri Kirchoff ve Bunsen tarafından ele alınmış ve prensip geliştirilmiştir. Bu prensibe göre bir madde bir sıcaklıkta dalga boyunda ışın yayarsa, aynı sıcaklıkta yaydığı bu ışını absorplayabilir, absorpsiyon ve emisyon olayları bir arada gerçekleşebilir. Bir metal atomu bir fotonu absorpladığında, atomun temel enerji seviyesinde yer alan elektronlar bir üst enerji seviyesine geçmektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışınların serbest metal atomları tarafından absorplanması prensibine dayanmaktadır (Gündüz, 2012).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi; kolay kullanıma sahip oluşu, yaygın olarak erişilebilirliği, düşük maliyetli oluşu ve aynı zamanda sağlam bir teknik olması sebebiyle mümkün olan her alanda diğer tekniklere göre daha çok tercih edilmektedir (Arı vd., 2020). Atomik absorpsiyon spektroskopisi araştırma laboratuvarlarının yanı sıra gıda, petrol, ilaç sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ferreira vd., 2018).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğinde, numune enjekte sisteminin nispeten düşük verimliliği sonucunda numunenin çoğunun atomizere taşınamamasından ve ölçüm bölgesinde analit atomlarının kalış süresindeki kısalıktan kaynaklanan çeşitli sınırlılıklardan bahsedilebilmektedir. Tekniğin hassasiyetini sınırlayan bu faktörlerin giderilmesi için tekniğe ek olarak farklı geliştirmeler yapılmaktadır (Ataman, 2008).

1.4.1 Lambert-Beer kanunu

Bir maddenin çözeltisinden polikromatik bir ışın demeti geçirilirse, bu demette bulunan bazı ışınlar çözeltideki maddeler tarafından absorplanır ve ışın demeti şiddetinden bir miktar kaybederek çözeltiden çıkar (Gündüz, 2007).

Çözeltiye I_0 şiddetinde giren ışın demeti, çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Işın demetinin çözeltiden geçme oranı I_0/I olur. Bu orana geçirgenlik (T) ismi verilmektedir, Denklem (1.6)'da gösterilmektedir.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1.6)$$

Absorbans (A) ile geçirgenlik arasında Denklem (1.7)'de gösterilen bağlantı kurulmaktadır. Bu bağlantıya göre çözeltilerden geçen ışın demeti şiddetinin azalmasıyla absorbans artmaktadır.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.7)$$

Toplam absorpsiyon, mevcut serbest atomların sayılarına ve bu atomların ışını absorplama derecelerine bağlıdır. Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarılmak için gerekli enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı azdır. Sistemin sıcaklığı yüksek olursa uyarılmış seviyedeki atomların sayısı fazla olur (Gündüz, 2007).

Lambert, ışının çözelti içinde aldığı yol ve ışın şiddeti arasında bağlantı kurmuştur, bu bağlantıya Denklem (1.8)'de yer verilmektedir. Bu bağlantıya göre ışının çözelti içinde aldığı yol arttıkça ortamdaki geçen ışının şiddeti logaritmik veya geometrik olarak azalmaktadır.

$$I = I_0 \times e^{-kb} \quad (1.8)$$

I : geçen ışının şiddeti

I_0 : gelen ışının şiddeti

k : absorpsiyon katsayısı

b : hücrenin uzunluğu (ışının aldığı yol)

Beer, absorbansın (A), verilen bir dalga boyundaki ışının yolu üzerinde bulunan absorptörün taneciklerinin konsantrasyonu ile orantılı olduğunu ifade eder, bu ifade Denklem (1.9)'da gösterilmektedir.

$$I = I_0 \times e^{-kc} \quad (1.9)$$

I : geçen ışının şiddeti

I_0 : gelen ışının şiddeti

k : absorpsiyon katsayısı

c : konsantrasyon

Absorbans, ışının çözelti içinde aldığı yol (b) ve çözeltilerde absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonu (c) doğru orantılıdır. Buna göre absorbans, $A = kbc$ şeklinde verilebilir, k absorpsiyon katsayısıdır.

Lambert-Beer denklemleri birleştirildiğinde; ışın şiddetleri, homojen çözeltilerdeki absorplayan maddenin konsantrasyonu ve ışının aldığı yol arasında Denklem (1.10)'da gösterilen bir ilişki kurulmuştur.

$$I = I_0 e^{-kbc} \quad (1.10)$$

Absorbansın (A) birimi, ışının çözeltilerde aldığı yol (b) cm, ışını absorplayan maddenin konsantrasyonu (c) gram/mol olacak şekilde düzenlenirse, molar absorplanma kat sayısı ya da molar absorptivite ismini alır. Molar absorptivite ϵ ile gösterilir. Maddenin konsantrasyonu ve ışının aldığı yol arasındaki logaritmik bağlantı Denklem (1.11)'de gösterilmektedir. Bu bağlantı Denklem (1.12)'deki gibi sadeleştirildiğinde, molar absorptivite ve absorpsiyon kat sayısı arasında bir bağlantı kurulabilmektedir.

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{kbc}{2,303} \quad (1.11)$$

$$\epsilon = \frac{k}{2,303} \quad (1.12)$$

Absorbans ve molar absorptivite ilişkisi Denklem (1.13)'de gösterildiği şekilde bir araya getirilerek molar absorbans olarak düzenlenir (Skoog vd., 2013).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (1.13)$$

I_0 : gelen ışının şiddeti

I : geçen ışının şiddeti

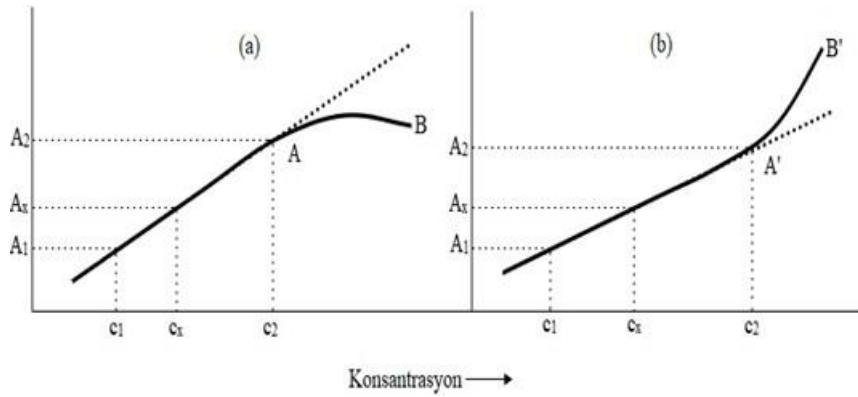
c : konsantrasyon

b : hücrenin uzunluğu

ε : molar absorptivite

1.4.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisinde tayin metodu

Tayini yapılacak maddenin konsantrasyonunu bulmak için, bu maddenin saf bir tuzundan, konsantrasyonları çok düşük bir seri çözelti hazırlanır ve AAS cihazıyla absorbans (A) değerleri bulunur. Absorbans ve konsantrasyon grafiği çizilerek bir doğru elde edilir. Bilinmeyen numunenin aynı cihazla absorbansı ölçülür, ölçülen değer grafikte absorbans yerine konularak konsantrasyon bulunur. Bir çalışma grafiğinin oldukça geniş bir konsantrasyon aralığını içine alan bir doğru olması istenmektedir. Bu aralığa çalışma konsantrasyon aralığı ya da kalibrasyon eğrisi denir (Şekil 1.3). Bu aralığın üst sınırında, absorpsiyon yapan tanecikler çok fazla olduğu için bunların hepsine yetecek kadar ışın taneciği bulunmadığından, konsantrasyona karşılık olacak kadar absorbans olmaz ve kalibrasyon eğrisi konsantrasyon eksenine doğru kıvrılır (Şekil 1.3 (a)). Buna karşılık tayini yapılan madde çalışma sıcaklığında iyonlaşıyorsa, iyonlaşma çalışma aralığı boyunca aynı oranda devam eder fakat çalışma aralığının üstüne çıkıldıkça bu oran bozulur. Çünkü tanecikler çok olduğu için aynı alev sıcaklığında uyarılmış taneciklerin oranı daha çok artmaya başlar. Bunun sonucu olarak çalışma grafiği absorbans eksenine doğru kıvrılır (Şekil 1.3 (b)) (Gündüz, 2012).



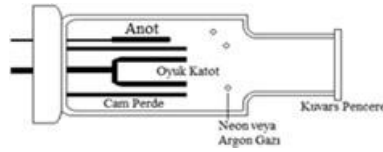
Şekil 1.3. Kalibrasyon eğrisi örneği

Bilinmeyen numunenin cihaz ile bulunan konsantrasyonundan daha çok emin olmak için bir yöntem izlenebilmektedir. Numunedeki madde X ile, absorpsiyonu da A_X gösterilirse, konsantrasyon c_X olur. c_X konsantrasyonunun altında ve üstünde iki değerde standart çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin A_1 ve A_2 absorpsiyonlarından c_1 ve c_2 konsantrasyonları bulunur. Bulunan c_1 ve c_2 konsantrasyonları hazırlanan standart çözeltilerin konsantrasyonlarından ne oranda farklıysa, bilinmeyen c_X konsantrasyonu da olması gereken konsantrasyonundan o oranda farklı olur (Gündüz, 2012).

1.4.3 Atomik absorpsiyon spektrometresinin yapısı

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde Sullivan ve Walsh tarafından icat edilen oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Katottan fırlayan yüksek enerjili elektronlar lambada bulunan neon veya argon gazı atomlarına çarparak elektron fırlatmaktadır. Meydana gelen pozitif yüklü iyonlar, elektronca zengin olan oyuk katoda doğru hızlanıp çarparak katottan atomlar koparmaktadır. Koparılan atomlar uyarılmış olduklarından, temel hallerine dönerken katot lambasındaki atomun rezonans ışınlarını yaymaktadırlar (Sturman ve Willis, 2002).

Analiz için, cihazda tayin edilecek metale ait katot lambası yerleştirilmektedir (Şekil 1.4). Oyuk katot lambasına ait görsel Şekil 1.4'te yer almaktadır (Sturman ve Willis, 2002).

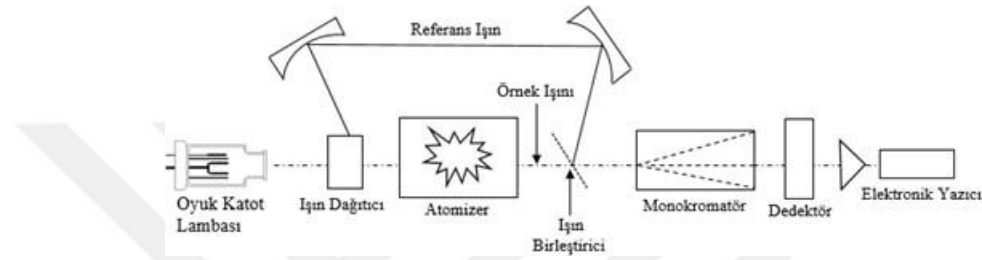


Şekil 1.4. Oyuk katot lambası

Bu lambadan çıkan rezonans ışınları, alev ortamına gönderilerek alev ortamında bulunan metal atomları tarafından absorplanmaktadır. Bu absorpsiyon değeri, cihazda absorpsiyon değeri olarak görüntülenmektedir. Absorpsiyon değeri kullanılarak söz konusu maddenin konsantrasyonu tayin edilmektedir (Sturman ve Willis, 2002).

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopilerinde numune çözeltisi, alev ortamına sis halinde dağıtılır. Dağılma sonrasında alev ortamında numunenin yanı sıra yanıcı ve yakıcı gaz karışımları bulunur (Medel vd., 2013).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ışın yoluna göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada okul laboratuvarımızda bulunan çift ışın yollu atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazı kullanılmıştır ve cihaz bileşenlerine ilişkin şekil Şekil 1.5'te yer almaktadır (Medel vd., 2013).



Şekil 1.5. Atomik absorpsiyon spektrometresinin bileşenleri

Oyuk kattotan çıkan ışın demeti aynalı bir kesiciyle iki eşit kısma ayrılır, birisi alev ortamından diğeri ise alevin etrafından geçer. Sonrasında bu iki yarım ışın demeti, ayna disk vasıtasıyla birleştirilir ve monokromatöre gönderilir (Gündüz, 2007).

Monokromatörde numune tarafından emilen belirli dalga boyu seçilir, diğer dalga boyları dahil edilmez. Monokromatörde seçilen dalga boyu, fotoçoğaltıcı tüp olan detektöre gönderilir, burada ışın sinyali ışın yoğunluğuyla orantılı bir şekilde elektrik sinyaline dönüştürülmektedir. Sonrasında sinyal amplifikatörü vasıtasıyla elektrik sinyali işlenir, işlenen veri okuma için görüntülenebilir veya istenilen formatta çıktı alınabilir (Skoog vd., 2013).

1.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon 1881 yılında Kayser tarafından akademik yayınlara kazandırılan bir terimdir, tek tabakalı adsorpsiyon teorisinin temelini oluşturan bazı teorik kavramlar da Kayser tarafından geliştirilmiştir.

İki faz arasında sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik tepkimeler meydana gelmekle birlikte, bu tepkimeler iki fazın arasında yer alan arayüzeyde başlamaktadır. Komşu fazlara kıyasla, arayüzeyde belirli bir maddenin konsantrasyonunda meydana gelen artış adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği arayüzey, temas halindeki fazların türüne bağlı olarak katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı, sıvı-gaz sistemler arasında oluşabilmektedir (Dabrowski, 2001).

Bir katının adsorban olarak kullanılabilmesi için, analit maddeleri geniş pH aralığında seçimli olarak ayırabilmesi, kantitatif ve kinetik olarak hızlı gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması, yenilenebilen ve kendini onarabilen bir materyal olması, madde yapısının kararlı halde bulunması gerekmektedir (Çelen, 2015).

Adsorpsiyon seçimli şekilde gerçekleşen bir olaydır; bazı maddelerin adsorbanın yüzeyinde adsorplanması çok veya az gerçekleşebilirken bazı maddelerin aynı adsorban yüzeyinde adsorplanması gerçekleşmeyebilir (Güçlü, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban ve analit madde arasındaki van der Waals kuvvetlerine, hidrojen bağlarına, dipol-dipol etkileşimlerine ve iyonik etkileşimlere dayanmaktadır. Bu etkileşimlerin gerçekleşmesine göre fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon veya iyonik adsorpsiyon meydana gelebilmektedir (Żwir ve Biziuk, 2006).

Adsorpsiyon olayının adsorban ile analit madde molekülleri arasında, uzun fakat zayıf kuvvete sahip Van der Waals kuvvetleriyle gerçekleşmesi fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan enerji, yoğunlaşma entalpisi ile aynı büyüklüktedir. Fiziksel adsorpsiyonun entalpisi, bilinen ısı kapasitesine sahip bir numunenin sıcaklığındaki artışın izlenmesiyle ölçülebilir ve genellikle yaklaşık olarak 20 kJ/mol değerindedir. Açığa çıkan enerji adsorbanın kimyasal yapısını değiştirecek kadar kuvvetli değildir, bu nedenle fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir şekilde gerçekleşmektedir (Atkins ve Paula, 2006).

Adsorban ile analit madde molekülleri arasında kısa ve kuvvetli kimyasal bağlara dayalı şekilde gerçekleşen adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon şeklinde tanımlanmaktadır, Kimyasal adsorpsiyon entalpisi yaklaşık olarak 200 kJ/mol değerindedir. Kimyasal adsorpsiyon ile açığa çıkan enerji adsorbanın kimyasal yapısını değiştirecek kadar

kuvvetlidir, bu nedenle kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez şekilde gerçekleşmektedir (Atkins ve Paula, 2006).

Adsorban maddenin yüzeyi ve analit iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerine dayalı bir etkileşim ile gerçekleşen adsorpsiyon olayı iyonik adsorpsiyon şeklinde tanımlanmaktadır (Koper, 1998).

1.5.1 Adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi, adsorplanan madde miktarı ve denge basıncı arasındaki ilişkiye ve adsorban yüzeyinin heterojen olduğu varsayımına dayanmaktadır ve Denklem (1.14)'te gösterildiği şekilde doğrusal denklemle ifade edilebilmektedir (Araújo vd., 2018).

$$\log q_e = \log a + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.14)$$

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a : Freundlich sabiti (L/mg)

n : adsorpsiyon şiddeti

C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Langmuir izotermi, tüm adsorpsiyon bölgelerinin eşit derece aktif olduğu, adsorban yüzeyinin homojen olduğu ve adsorpsiyonun tek tabakalı şekilde gerçekleştiği varsayımına dayanmaktadır (Araújo vd., 2018) ve Denklem (1.15)'teki gibi doğrusal bir denklemle ifade edilebilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.15)$$

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : teorik tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Dubin-Radushkevich izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermelerinde adsorpsiyon mekanizmasına dair bilgi elde edilemediği durumlarda, adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal şekilde gerçekleştiğine karar verebilmek amacıyla kullanılmaktadır. İzoterm temelleri homojen bir yüzeye ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeline dayanmadığı için Langmuir izotermine daha genel bir versiyonu olarak nitelendirilmektedir (Memon vd., 2007). Adsorpsiyon denge verileri, adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal oluşunu belirlemek için kullanılabilir ve Denklem (1.16)'da yer alan bağlantıyla doğrusal şekilde ifade edilmektedir (1.16).

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad (1.16)$$

ε , Polanyi potansiyelidir ve Denklem (1.17)'de gösterilmektedir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.17)$$

$\ln q_e - \varepsilon^2$ grafiği çizildiğinde eğim ve kesim noktasından β ve q_m değerleri hesaplanabilmektedir ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisine (E) ulaşılmaktadır, ilgili bağlantı Denklem 1.18'de gösterilmektedir.

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \right] \quad (1.18)$$

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi kullanılarak, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ya da kimyasal adsorpsiyon olduğuna karar verilebilmektedir.

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : teorik tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

β : adsorpsiyon enerjisi sabiti (mol^2J^2),

C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

T : Sıcaklık (K)

R : Gaz Sabiti

1.5.2 Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorbanın parçacık boyutunun azalması ile kütle transferi daha elverişli hale geldiği için adsorplanan madde miktarı artmaktadır (Aktı ve Ünal, 2014).

Adsorbanın gözenek boyutu, yüzeyin kullanılabilirliğini belirleyen önemli bir faktördür. Adsorbanın belirli bir emici hacminin gözenek boyutu ne kadar küçükse, adsorpsiyon işlemi için mevcut olan yüzey alanı o kadar büyük olur. Ek olarak adsorban gözeneklerinin boyutuna bağlı olarak adsorpsiyon, sterik etkilerle sınırlandırılmaktadır (Hu ve Apblett, 2014).

Adsorbanın toplam yüzey alanının adsorplamaya uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı, adsorpsiyonun hızı ve kapasitesine etki eden faktörlerdendir. Spesifik yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı artmaktadır (Şamdan, 2013).

Karıştırma hızının artmasıyla adsorbanın yüzeyine doğru metal iyonlarının difüzyonu artabilir ve bunun sonucunda da çözüldüden uzaklaştırılan metal miktarında bir artış olabilmektedir (Tosun vd., 2016).

Adsorpsiyon sürecinde hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetli şekilde adsorplandıkları için, çözeltinin pH değeri adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Organik asitler düşük pH seviyesinde daha fazla adsorplanırken organik bazlar ise yüksek pH seviyesinde daha iyi adsorplanmaktadır (Hamutoğlu vd., 2012).

Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır. Bununla birlikte adsorpsiyon ekzotermik şekilde gerçekleştiği durumlarda sıcaklık artışı ile birlikte analit maddenin adsorban yüzeyinde adsorplanması artmaktadır (Hamutoğlu vd., 2012).

1.5.3 Adsorban türleri

Adsorbanlar; temel olarak yapay adsorbanlar ve doğal adsorbanlar şeklinde gruplandırılmaktadır.

Yapay adsorbanlar, adsorpsiyon sürecine uygun olması için istenilen şekilde ve özellikle tasarlanabilen maddelerdir. Yapay adsorbanlar, tarımsal adsorbanlar ve endüstriyel adsorbanlar olarak ticari kullanıma uygun şekilde gruplandırılabilir. Yapay adsorbanların üretim aşamalarının zorluğu ve yüksek maliyet gerektirmesi işlevselliğini, zehirli olabilmesi ve zehirli atıklar meydana getirebilmesi ise çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Yapay adsorbanlara aktif karbon, silika jel, aktif alümina örnek olarak gösterilebilir (Demir ve Yalçın, 2014).

Doğal adsorbanlar doğada kolayca ulaşılabilen, ağır kimyasal süreçler gerekmeksizin üretilen adsorbanlar olup, adsorpsiyon süreci sonrasında meydana gelen atıkların az oluşu ve çevreyi kirletmeyişi nedeniyle yapay adsorbanlara kıyasla daha çevreci bir adsorban türü olarak kabul edilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

Doğal adsorbanlar, inorganik adsorbanlar ve organik adsorbanlar olarak gruplandırılabilir. İnorganik adsorbanlara örnek olarak zeolit, kil ve perlit maddeleri gösterilebilir. Organik adsorbanlar ise canlı organik adsorbanlar ve cansız organik adsorbanlar olarak iki grupta incelenebilir. Canlı organik adsorbanlar için çeşitli mikroorganizmalar, cansız organik adsorbanlar için ağaç kabukları, meyve ve sebze kabukları, meyve çekirdeklerinin posaları, çay atıkları ve kahve posaları, çeşitli tahıllar, kitosan, talaş, yün, pamuk gibi maddeler örnek verilebilir (Demir ve Yalçın, 2014).

1.5.4 Biyo-adsorbanlar

Atık sularındaki ağır metal iyonlarını gidermek için kullanılan ana yöntemler (kireç çökeltme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran prosesleri ve elektrolitik yöntemler) genellikle yüksek sermaye ve işletim maliyetleri gerektirmektedir. Ayrıca kireç çökeltme sürecinde büyük miktarda çamur üretilebilmesi ve bu durum üretilen ikincil atıkların arıtılması sorunlarını beraberinde getirebilmektedir. Bu nedenle biyo-adsorban kullanarak sulu ortamdaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması konusuna büyük ilgi gösterilmektedir (Williams vd., 1998).

Metal iyonlarının biyo-adsorbanlar ile adsorplanma mekanizması; metal iyonuna, kullanılan biyo-adsorbanın kütlesine, biyo-adsorbanın yapısal özelliklerine, canlı biyo-

adsorbanlar ile sürecin metabolik olarak yönlendirilip yönlendirilemediğine ve cansız biyo-adsorbanların kullanıldıkları yerlere göre değişmektedir (Williams vd., 1998).

Biyo-adsorbanların kullanılmasıyla ağır metal giderilmesi sürecinin uygulanabilirliği için yöntemin ekonomik olarak diğer yöntemlerle rekabet edebilmesi ve mevcut arıtma yöntemleri kadar iyi performans gösterebilmesi gerekmektedir.

Bu nedenle özellikle düşük maliyetli veya maliyet gerektirmeyen ve hatta atık olarak kabul edilen malzemeler olmak üzere cansız biyo-adsorbanlar üzerinde odaklanılmaktadır. Cansız biyo-adsorbanların özellikle gelişmekte olan ülkelerde ve küçük endüstrilerde yapılan arıtma uygulamaları için uygun olabileceği öngörülmektedir (Williams vd., 1998).

Günümüzde doğal çevredeki zararlı kimyasal maddelerin azaltılması veya uzaklaştırılması amacıyla tarım ve deniz ürünleri endüstrilerine ait atıkların biyo-adsorbanlar olarak kullanılabilirliği konusu araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Sadeghalvad vd., 2020).

1.6 Kestane

Kestane, meyve ve odun üretimi ile ekonomik önemi olan, oldukça hızlı büyüyen, hektarda yaklaşık 2-6 m³ arasında yıllık artışa sahip, önemli bir orman ağacıdır. Kerestesi, dayanıklılık ve dekoratif özellikleri bakımından çok kullanışlıdır. Boya ve cilaları bünyesinde iyi tutar. Uzun lifli oluşu ve kolay bükülüp işlenebilmesi sebebiyle mobilya yapımında, kerestesi suya dayanıklı olduğu için kayık, yat, gemi ve iskele yapımında tercih edilmektedir. Kestanenin dal, yaprak ve meyve kabuğunda bulunan tanen maddesinden kahverengi renk elde edilerek boya sanayisinde kullanılmaktadır. Meyveleri ise kestane şekeri, kestane balı, kestane marmeladı gibi ürünlere dönüştürülerek ekonomik yönden ülkemize katkı sağlamaktadır (Atasoy ve Altıngöz, 2012)

Çemek tarafından 2011 yılında yapılan tez çalışmasında kestane kabukları üzerinde gerçekleştirilen analizlerin sonuçları Çizelge 1.5'te yer almaktadır (Çemek, 2011).

Çizelge 1.5. Kestane kabuğunun analiz ve ısı değer sonuçları

Analiz	Kestane Kabuğu (Ağırlıkça %)
Nem	10,68
Uçucu Madde	64
Sabit Karbon	24,07
Kül	1,25
Ekstraktif Madde	20
Ham selüloz	21,63
Hemiselüloz	36,86
Lignin	21,51
Isıl Değer (MJ/kg)	19,44

Çemek tarafından 2011 yılında yapılan tez çalışmasında yer alan kestane kabuklarının elemental analiz sonuçları Çizelge 1.6’da yer almaktadır (Çemek, 2011):

Çizelge 1.6. Kestane kabuğunun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Kestane Kabuğu (Ağırlıkça %)
C	44,01
H	5,7
N	1,43
O	48,86
H/C Mol Oranı	1,55
Molar Gösterim	CH _{1,55} N _{0,03} O _{0,86}

Dönmez ve arkadaşları 2016 yılında, kestane meyve kabuklarının kimyasal yapısını aydınlatılmak için yaptıkları çalışmada, kestanenin holoselüloz değerlerini %49.39, α -selüloz değerlerini ise %40.03 olarak tespit etmişlerdir. Lignin miktarı %34.82 olarak belirlenmiştir. Sıcak su çözünürlüğü kestane meyve kabuğunda %24.68 olarak bulunurken soğuk su çözünürlüğü ise %10.67 bulunmuştur. Etil alkol çözünürlüğü kestane meyve kabuklarında %17.96 olarak tespit edilmiştir. Düşük konsantrasyondaki alkalide çözünen madde miktarını belirlemek amacıyla %1’lik NaOH ile işlem gören kestane meyve kabukları %56.76 değere sahiptir. Kestane kabuklarının metanol:su (4:1, v:v) ile muamelesinden sonra gravimetrik olarak elde edilen toplam polifenolik

madde miktarı kestane meyvesi kabuklarında (%8.42) değere sahiptir (Dönmez vd., 2016).

İşlenmemiş haldeki biyo-adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini artırmak için genellikle kimyasal işlemlerle modifiye edilmesi söz konusudur. Metal iyonlarının, selülozik yapıdaki biyo-adsorbanlarda adsorplanmasının karboksil, amino ya da fenolik gruplar aracılığıyla gerçekleştiği düşünülmektedir (Shin ve Rowell, 2005).

Bunun yanı sıra selüloz katkılı adsorbanlarda, seçicilik ve yeniden kullanılabilirlik gibi adsorban seçiminde önem taşıyan birtakım özellikler mevcut olmaktadır (Bediako vd., 2016). Bu nedenle bu çalışmada, yapısında selüloz bileşenleri bulunan kestane kabuğu, ağır metal iyonlarını sulu ortamdan uzaklaştırmak amacıyla biyo-adsorban adsorban olarak tercih edilmiştir.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

Vázquez ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, Cd^{2+} iyonlarının çalkalama metoduyla sulu ortamdan giderilmesi için kestane kabuğu adsorban olarak kullanılmış ve kestane kabuğunun adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Çalışmada öğütülmüş kestane kabuğu doğrudan ve formaldehit ile ön işlemden geçirilerek iki farklı şekilde kullanılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonrasında, formaldehit ile işlem gördükten sonra kestane kabuğunun ana fonksiyonel gruplarında herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin dinamik hareketini incelemek için farklı konsantrasyonlardaki (15,3, 50,5 ve 87,3 mg/L) Cd^{2+} iyonlarının 25 °C sıcaklıktaki başlangıç konsantrasyonuna göre adsorpsiyon süreci ve Cd^{2+} iyonunun 15.3 mg/L başlangıç konsantrasyonunun farklı sıcaklıklardaki (15, 25 ve 35 °C) adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Denenen tüm sıcaklıklarda denge verileri Freundlich izotermi ile ilişkilendirilmiştir. Başlangıç hız sabiti ve denge kapasitesi, başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, Cd^{2+} iyonunun başlangıç konsantrasyonuna, sıcaklığa ve temas süresine bağlı olduğu ve sözde ikinci dereceden kinetik modellerle ifade edilebileceği kararına varılmıştır. Kadmiyum iyonlarının kestane kabuğunda adsorpsiyonundan önce ve sonra yapılan FTIR analizleri, adsorpsiyon sürecine kestane kabuğunda yer alan lignin, tanin, selüloz ve hemiselüloz gruplarının dahil olduğunu gösterilmiştir (Vázquez vd., 2009).

Vázquez ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan başka bir çalışmada ise, karboksil ve hidroksil gruplarının kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) metal iyonlarının kestane kabuğu üzerinde adsorplanmasına olan etkisi incelenmiştir. NaOH ile ön işlem görmüş kestane kabuğundaki karboksil grupların kimyasal olarak blokeye uğraması nedeniyle Cd, Cu ve Zn iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinde sırasıyla % 32,8, % 58,5 ve %65,3'e kadar düşüş olduğu bildirilmiştir. Benzer şekilde, hidroksil gruplarının bloke edilmesi sonucunda, Cd, Cu ve Zn iyonları için adsorpsiyon yüzdelerinin sırasıyla %30,9, %27,5 ve %46,1 azaldığı ifade edilmiştir (Vázquez vd., 2012).

Özçimen ve Meriçboyu, 2009 yılında yaptıkları çalışmada kestane kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonları, sulu ortamdan çalkalama tekniği ile bakır iyonlarını gidermek amacıyla, biyo-adsorban olarak kullanmışlardır. Bakır iyonlarının aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonu, batch denge koşullarında incelenmiştir. Deneysel sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi sonrasında, incelenen tüm parametreler arasında pH düzeyinin ve aktif karbon yüzey alanının çalışılan en önemli parametreler olduğu görülmüştür. Adsorpsiyonun, sıcaklık artışında ve pH değeri yükselmesiyle arttığı gözlemlenmiştir. Kestane kabuğundan üretilen aktif karbonun, daha yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği nedeniyle üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonundan daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan her iki aktif karbon için hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uygunluğu görülmüştür. Adsorbanların, adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki SEM görüntülerinin karşılaştırılması sonucunda, aktif karbon yüzeyinin tamamen bakır iyonları ile kaplandığı ve adsorpsiyonun başarılı şekilde gerçekleştiği ifade edilmiştir (Özçimen ve Meriçboyu, 2009).

Yao ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, bakır (Cu(II)) metal iyonunun sulu ortamdan giderilmesi için kestane kabuğunun adsorban olarak kullanımı incelenmiştir. Araştırma metodu olarak Batch metodu kullanılmıştır, adsorpsiyon doğasını anlamak için denge izotermi, kinetik veriler ve termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, Cu(II) iyonu için optimum pH düzeyinin 5 olarak belirlenmiştir, adsorpsiyon dengesi verilerinin Langmuir ve Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ifade edilmiştir. Cu(II) iyonunun kestane kabuğu üzerinde adsorpsiyonu sonrasında, adsorpsiyon kapasitesi 293 K sıcaklıkta $12,56 \text{ mg}^{-1}$ bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma ile birlikte sulu ortamdan Cu(II) metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanmak için kestane kabuğunun umut verici bir biyo-adsorban olduğu ifade edilmiştir (Yao vd., 2010).

Cobas ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada; kestane kabuklarının, pestisitler ile olan kirliliği önleyebilmede adsorban olarak etkinliği ve adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Farklı gıda endüstrilerinin bir atığı olan, günümüzde bir katma değeri ve aktif şekilde yeniden kullanılabilirliği bulunmayan kestane kabuklarının adsorban olarak seçildiği ifade edilmiştir. Çalışmada kestane kabuğu ham halde ve sitrik

asit ile ön işlemden geçirilmiş haliyle iki şekilde kullanılmıştır. Kestane kabukları sitrik asit ile ön işlemden geçirildiğinde, işlenmemiş kestane kabuklarına kıyasla adsorpsiyon kapasitesinin %15 arttığı gözlemlenmiştir. Adsorbanın karakterizasyonu için fiziksel ve kimyasal analizlerle birlikte adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Son olarak çevresel uygulamalar için kestane kabuğunun etkinliğini doğrulamak üzere kolon testleri yapılmıştır. Pestisitlerin adsorpsiyon süreci, sözde ikinci derece kinetik model tarafından temsil edilmektedir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun şekilde gerçekleştiğine karar verilerek ilgili izoterm varsayımı SEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Kirli su ortamından pestisitlerin uzaklaştırılması için kestane kabuğunun adsorban olarak kullanılabilmesi, bu çalışma ile yazarlar tarafından bir öneri olarak sunulmuştur (Cobas vd., 2016).

Çetinkaya tarafından 2016 yılında yapılan tez çalışmasında, sulu ortamda bulunan kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) iyonlarının kestane kabuğu kullanılarak giderilmesi üzerinde araştırma yapılmış ve kestane kabuğunun adsorban özellikleri, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve metal iyonu konsantrasyonu parametreleri ile incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon yöntemi olarak Batch metodu kullanılmıştır ve analizler atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Kurşun iyonu için yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, kestane kabuğunun kapasitesi 20 °C sıcaklıkta, 10 dakika ve tampon çözelti kullanılmayan ortamda yaklaşık olarak 541,25 mg (metal iyonu)/g (kestane kabuğu) olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon izotermine Freundlich izotermine uygun olduğu bildirilmiştir. Kadmiyum iyonu için yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, kestane kabuğunun kapasitesi 20 °C sıcaklıkta, 60 dakika ve tampon çözelti kullanılmayan ortamda yaklaşık olarak 75,86 mg(metal iyonu)/g(kestane kabuğu) olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon izotermine Langmuir izotermine uygun olduğu bildirilmiştir. Metal iyonlarının kestane kabuğu üzerinde adsorplanmasının yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu ifade edilmiştir (Çetinkaya, 2016).

Altıntığ ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, kestane kabuğundan ürettikleri aktif karbondan sentezledikleri manyetik aktif karbonu adsorban olarak kullanarak, batch metodu ile sulu ortamdan Malahit yeşili boyarmaddesini gidermeyi amaçlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında etkili ve yeni adsorban elde etmek için, kestane kabuklarından elde edilen aktif karbon (AK) aktif hale getirilmiş ve daha sonra

çökeltme yöntemi ile manyetit (Fe_3O_4) partikülleri yüklenerek manyetik adsorban (Fe_3O_4 -AK) sentezlenmiştir. İkinci aşamada, aktif karbon ve sentezlenen manyetik adsorbanın fizikokimyasal özellikleri ile morfolojisi; FT-IR, X-RD, BET, elemental analiz ve SEM-EDS analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Üçüncü aşamada, batch adsorpsiyon metodu ile adsorbanların sulu çözeltiden Malahit yeşilinin uzaklaştırması konusu için fizibilite çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda boyarmadde molekülleri sentezlenen manyetik adsorban ile aktif karbona kıyasla daha fazla etkileşime girdiği gözlemlenmiştir. pH 6 seviyesinde, 60 dakika karıştırma süresince ve adsorban miktarı 0.1 g/100 mL altında olacak şekilde optimize edilmiş batch adsorpsiyon metodu çalışmaları sonrasında, sentezlenen manyetik adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 298–318 K sıcaklığında 217.68–311.40 mg/g aralığında olduğu, aktif karbonun ise 103.64 ile 106.54 mg/g arasında olduğu ifade edilmiştir. Boyarmaddenin her iki adsorban üzerindeki adsorpsiyonu endotermik şekilde ilerlediği ve adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygunluğu görülmüştür. Çalışma sonucunda, hazırlanan aktif karbon ve manyetik aktif karbon adsorbanlarının yüksek yüzey alanı, gözenekli yapıları, düşük maliyet ve kolay üretilebilirlik gibi bazı avantajlı özelliklerinin yanı sıra boyarmaddenin sulu çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılması amacıyla uygun potansiyele sahip olduğu sonucuna varılabileceği ifade edilmiştir (Altıntığ vd., 2018).

Aral tarafından 2019 yılında yapılan tez çalışmasında, fıstık, portakal, ceviz ve kestane kabukları ham ve biyokömür haline getirilmiş şekilde kullanılarak, ibuprofen etken maddesinin sulardan giderilmesi üzerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi olarak batch metodu seçilmiş, adsorpsiyon sonrası membran filtre kullanılmış ve UV-Vis Spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülerek literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Kestane kabuğundan elde edilen biyokömür ve ham kestane kabuğunun adsorpsiyonu Freundlich izotermine uygun olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 1mg/L olan ibuprofenin, ham kestane kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilmiş biyokömür ile yapılan adsorpsiyon işlemlerinde yalancı birinci dereceden hız modeli gözlemlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L ve 10 mg/L olan ibuprofenin, ham kestane kabuğu ve kestane kabuğundan elde edilmiş biyokömür ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda yalancı ikinci dereceden hız modeli gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonucu olarak, 1 gramlık ham meyve kabuklarının ve

kabuklardan elde edilmiş biyokömürlerin, ibuprofen maddesini adsorplamak amacıyla etkin bir şekilde kullanılabilceği ifade edilmiştir (Aral, 2019).

Shakoora ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada, arsenik ile kirlenmiş sulu ortamdan, arsenit, As (III) ve arsenat, As (V) iyonlarını çalkalama metoduyla uzaklaştırabilmek için yumurta kabuğu, java eriği tohumu, su kestanesi kabuğu, mısır koçanı, çay atıkları ve nar kabuğunu biyo-adsorban olarak kullanmıştır. Yapılan çalışmada, yumurta kabuğunun ve java eriği tohumunun, Arsenik ile kirlenmiş suyun etkili bir şekilde arıtılabilmesi için büyük bir potansiyele sahip olduğu ve sırasıyla % 87 ve % 78 As (III) ve % 71 ve % 67 As (V) uzaklaştırdığı gösterilmektedir. Adsorpsiyon sürecinde Langmuir izoterm modelinin ve sözde ikinci dereceden kinetik modelin etkili olduğu gözlemlenmekle birlikte FTIR analizi sonuçlarına göre –OH, alkil, –COO⁻ ve –NH₂ fonksiyonel grupların adsorpsiyonda rol oynadığı ileri sürülmektedir. Yazarlar tarafından yapılan desorpsiyon (geri dönüştürülebilirlik ve yeniden kullanım) çalışmaları sonrasında maksimum As (III/V) desorpsiyonu (% 97'ye kadar) gerçekleştirilmiştir ve 0.1 M NaOH çözeltisinin elüsyon çözeltisi olarak verimli bir şekilde kullanılabilceği gösterilmiştir. Bu çalışma ile birlikte, yumurta kabuğunun ve java eriği tohumunun, As (III) ve As (V) iyonlarının arsenik ile kirlenmiş içme suyundan uzaklaştırılması için etkili, ucuz ve kolayca bulunabilen biyo-adsorbanlar olarak kullanılabilceğini ifade edilmiştir (Shakoora vd., 2019).

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Öğütme Cihazı: Kestane kabuklarının öğütülmesinde Şimşek Labortechnik marka HD-702 tip öğütücü kullanılmıştır.

Distile Su Cihazı: Su damıtma işlemleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde laboratuvarında bulunan Şimşek Termal Laboratuvar Aletleri marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kolon: Çalışmalarda Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya bölümü analitik kimya araştırma laboratuvarında bulunan adsorpsiyon kolonları kullanılmıştır.

pH Metre: Tampon çözeltilerin hassas bir şekilde hazırlanmasında ve pH analizi yapılacak çözeltilerin pH ölçümleri için Hanna markasına ait 8521 model cam elektrotlu pH metre kullanılmıştır.

Analitik Terazî: Kestane kabuklarının tartılmasında ve çözelti hazırlamada kullanılan katı kimyasalların tartılmasında 0,1 mg duyarlılığa sahip Radweg Wagi Electroniczne marka AS 220/C/2 model analitik terazî kullanılmıştır.

Otomatik Pipetler: Seyreltik çözeltilerin hassas bir şekilde hazırlanmasında BrandTech marka Transferpette S model 100 µL–1000 µL ve 1000 µL–5000 µL arasında ayarlanabilir otomatik pipetler kullanılmıştır.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Batch yönteminde karıştırma için MTOPS marka MS 300 HS maksimum 380°C sıcaklığa kadar ayarlanabilen ve maksimum çevirme hızı 1500 rpm 5 L olan seramik kaplı alüminyum tabla kullanılmıştır.

Etüv: Cam malzemelerin kurutulması için 200°C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Heraeus marka D - 6540 model etüv kullanılmıştır.

Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi: Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yer alan Shimadzu marka AA_7000 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Cam Beher: Çözeltilerin saklanması ve aktarılması için S&H Labware markasına ait farklı boyutlarda beherler kullanılmıştır.

Cam Balon Joje: Çözeltilerin hazırlanmasında ve seyreltilmesinde farklı boyutlarda cam balon jöjeler kullanılmıştır.

3.1.3 Cam ve plastik malzemelerin temizlenmesi

Deneylerde kullanılan cam ve plastik malzemeler, önce deterjanlı sıcak su ile yıkanmıştır, musluk suyu ile durulanmıştır, süzgeç kâğıdı üzerinde kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler distile sudan geçirilerek etüvde kurutulmuştur. Etüvde kurutulan malzemeler yaklaşık 6 M'lık nitrik asitte (V/V= 1/1) bir gece bekletildikten sonra distile su bulunan üç ayrı kaptan sırayla geçirilmiştir. Cam malzemeler 80°C'de, plastik malzemeler 40°C'de etüvde kurutularak kullanılabilecek kadar ağız kapalı kutularda muhafaza edilmiştir.

3.1.4 Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler analitik saflığa sahip olup bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

Analit çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	
Kimyasal	Kullanım Amacı
Cd(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Metal iyonu kaynağı
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Metal iyonu kaynağı
Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	
Kimyasal	Kullanım Amacı
NaOH	Tampon çözeltileri ayarlama
HCl	Tampon çözeltileri ayarlama
H ₃ PO ₄	pH 2 ve pH 3 çözeltileri ayarlama
CH ₃ COOH	pH 4 ve pH 5 çözeltileri ayarlama
CH ₃ COONa	pH 4 ve pH 5 çözeltileri ayarlama
Na ₂ HPO ₄ .H ₂ O	pH 6, pH 7, pH 8 çözeltileri ayarlama
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	pH 2, pH 3, pH 6, pH 7, pH 8 çözeltileri ayarlama
Ayrırma ve saflaştırma çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar	
Kimyasal	Kullanım Amacı
C ₂ H ₅ OH	Elüsyon çözeltisi hazırlanmasında kullanıldı.
HNO ₃	Elüsyon çözeltisi hazırlanmasında kullanıldı.
Bozucu iyonların çalışmadaki etkisini incelemek için kullanılan kimyasallar	
Kimyasal	Kullanım Amacı
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Kalsiyum iyonu kaynağı
KNO ₃	Potasyum iyonu kaynağı
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Magnezyum iyonu kaynağı
NaCl	Klor iyonu kaynağı
NaNO ₃	Sodyum iyonu
NaNO ₃	Nitrat iyonu kaynağı
Na ₂ SO ₄	Sülfat iyonu kaynağı
NaNO ₂	Nitrit iyonu kaynağı
Pb(NO ₃) ₂	Kurşun iyonu kaynağı
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nikel iyonu kaynağı
Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O	Bakır iyonu kaynağı
Cr(NO ₃) ₃ .3H ₂ O	Krom iyonu kaynağı
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Alüminyum iyonu kaynağı
Yıkama esnasında kullanılan kimyasallar	
C ₃ H ₆ O	Cam malzemelerin yıkanmasında kullanıldı.
HNO ₃	Cam malzemelerin yıkanmasında kullanıldı.

3.1.5 Tampon çözeltilerin hazırlanması

pH 2 tampon çözeltisinin hazırlanması için 1,96 mL H₃PO₄ ve 3,27 g NaH₂PO₄.2H₂O alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 3 tampon çözeltisinin hazırlanması için 0,40 mL H₃PO₄ ve 6,86 g NaH₂PO₄.2H₂O alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 4 tampon çözeltisinin hazırlanması için 2,43 mL CH_3COOH ve 0,62 g CH_3COONa alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 5 tampon çözeltisinin hazırlanması için 1,04 mL CH_3COOH ve 2,63 g CH_3COONa alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 6 tampon çözeltisinin hazırlanması için 7,33 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 0,48 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 7 tampon çözeltisinin hazırlanması için 4,77 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 3,10 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

pH 8 tampon çözeltisinin hazırlanması için 1,06 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 6,97 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alınıp son hacim 500 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir.

3.1.6 Elüsyon çözeltisinin hazırlanması

Etanolde 1 M HNO_3 çözeltisinin hazırlanması için % 65'lik HNO_3 'ten 34,7 mL alınıp 500 mL'ye etanol ile seyreltilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 Kestane kabuklarının hazırlanması

Yerel marketten satın alınan kestane meyvesinin kabukları çıkarılarak 40 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kestane kabukları öğütme cihazında öğütülmüştür ve bir kurutma kağıdına alınmıştır. Toz hale getirilen kestane kabukları sırasıyla saf su, etil alkol, aseton ve tekrar saf su ile yıkanarak kurutulmuştur ve kurutulan kestane kabuğu tozları elek yardımıyla tanecik boyutları 0,5 mm - 0,25 mm olacak şekilde ayarlanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.2 Adsorpsiyon kolonunun kestane ile doldurulması

Adsorpsiyon kolonunda adsorbanın hareketini engellemek için kolonun alt kısmı cam pamuk ile desteklenmiştir. 0,100 g kestane tozu adsorpsiyon kolonuna doldurulmuştur ve kolondan distile su geçirilerek adsorban ıslatılmıştır. Adsorbandaki safsızlıkları gidermek ve kolonu şartlandırmak için kolondan sırasıyla saf su, çalışılan pH değerlerinde tampon çözeltiler ve 1 M etanolde HNO_3 çözeltisi geçirilmiştir.

3.2.3 Cd²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına çözelti pH'sının etkisi

1 ppm Cd²⁺ içeren çözeltiden 1 mL ve pH 2 tampon çözeltisinden 4 mL alınarak 25 mL'lik balon jöjeye aktarılmıştır, distile su ile hacim çizgisine kadar tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kolona aktarılmadan önce kolonda çalışılacak pH değerine ait tampon çözelti kolondan geçirilerek şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırmadan sonra çözelti kolona doldurulmuş ve akış hızı 1 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dakika akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir ve son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiştir. Tüm optimizasyon basamakları 4 kere tekrar edilmiştir

Cd²⁺ iyonu için aynı işlemler pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8 tampon çözeltileri ile ayrı ayrı tekrar edilmiş ve her bir pH değeri için 4 tekrar olacak şekilde deney yapılmıştır.

5 ppm Co²⁺ içeren içeren çözeltiden 1 mL ve pH 2 tampon çözeltisinden 4 mL alınarak 25 mL'lik balon jöjeye aktarılarak distile su ile hacim çizgisine kadar tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kolona aktarılmadan önce kolonda çalışılacak pH değerine ait tampon çözelti kolondan geçirilerek şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırmadan sonra çözelti kolona doldurulmuş ve akış hızı 1 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dakika akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir ve son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiştir. Deney 4 kere tekrar edilmiştir.

Co²⁺ iyonu için aynı işlemler pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8 tampon çözeltileri için ayrı ayrı çalışılmış ve her bir pH değeri için 4 tekrar olacak şekilde deney yapılmıştır.

Ayırma işlemi gerçekleştikten sonra elüsyon çözeltilerindeki iyon derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve sonuçlarına Bölüm 4'te yer verilmiştir.

3.2.4 Cd²⁺ ve Co²⁺ iyonlarının geri kazanımına örnek hacminin etkisi

1 ppm Cd²⁺ çözeltisinden 5 mL ve pH 6 tampon çözeltisinden 10 mL alınarak 50-500 mL'lik balon jodelere konulmuş ve saf su ile hacim çizgisine dek tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde ayarlanmış kolondan geçirilmiştir. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir, son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiştir ve metal iyonları ayrılmıştır.

5 ppm Co²⁺ çözeltisinden 5 mL ve pH 6 tampon çözeltisinden 10 mL alınarak 50-500 mL'lik balon jodelere konulmuş ve saf su ile hacim çizgisine dek tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde ayarlanmış kolondan geçirilmiştir. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir, son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiş ve metal iyonları ayrılmıştır.

Tampon çözeltisi miktarı, örnek ve elüsyon akış hızları sabit kalacak şekilde 50 mL, 100 mL, 150 mL, 250 mL, 400 mL, 500 mL son hacimlere sahip analit çözeltiler hazırlanarak optimize edilen yöntemle deneyler yapılmıştır.

Ayırma işlemi gerçekleştikten sonra elüsyon çözeltilerindeki metal iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve örnek hacminin kadmiyum ile kobalt iyonlarının geri kazanımına olan etkisi Bölüm 4'te incelenmiştir.

3.2.5 Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının *Castanea sativa* üzerinde alıkonmasında biyoadsorban miktarının etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının çalışılacak pH seviyeleri ve örnek hacimleri belirlendikten sonra, biyoadsorban olarak kullanılan *Castanea sativa* (kestane) madde miktarının yönteme olan etkisini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyon kolonu biyoadsorban miktarının etkisini incelemek üzere yeniden hazırlanmıştır. Adsorbanın hareketini engellemek için kolonun alt kısmı cam pamuk ile desteklenmiştir. Kütlesi 0,02 g ile 0,14 g aralığında olacak şekilde tartılan biyoadsorban tozu adsorpsiyon kolonuna doldurulmuştur ve kolondan distile su geçirilerek adsorban

ıslatılmıştır. Adsorbandaki safsızlıkları gidermek ve kolonu şartlandırmak için kolondan sırasıyla saf su, çalışılan pH değerlerinde tampon çözeltiler ve 1 M etanolde HNO₃ çözeltisi geçirilmiştir. Kolon şartlandırıldıktan sonra pH 6 tampon çözeltisiyle hazırlanan Cd²⁺ ve Co²⁺ örnek çözeltileri kolona doldurulmuş ve akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolonda çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir, son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiştir. Elüsyon çözeltilerindeki metal iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve biyoadsorban miktarının yöneme olan etkisi Bölüm 4'te incelenmiştir.

3.2.6 Farklı elüent türlerinin Co²⁺ Ve Cd²⁺ iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

Kobalt ve kadmiyum metal iyonlarının *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yönteminde, farklı elüent türlerinin etkisini incelemek için elüent olarak metanol, metanolde 1M HNO₃, metanolde 1M HCl, etanol, etanolde 1M HNO₃, etanolde 1M HCl ve aseton kullanılmıştır. Kadmiyum ve kobalt metal iyonu içeren örnek çözeltiler kolondan geçirildikten sonra farklı elüentler denenmiştir, kullanılan elüentler 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir, son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiştir.

Kadmiyum ve kobalt iyonlarının farklı elüent türleri kullanılarak geri kazanımına dair deney sonuçları Bölüm 4'te yer almaktadır.

3.2.7 Yabancı iyonların Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının *Castanea sativa* ile geri kazanımına etkisi

1 ppm Cd²⁺ çözeltisinden 5 mL, pH 6 tampon çözeltisinden 10 mL ve Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ihtiva eden yabancı iyon çözeltisinden hesaplanan hacimlerde alınarak 50 mL'lik balon jøjeye konulmuş ve distile su ile hacim çizgisine dek tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde ayarlanmış kolondan geçirilmiştir. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir ve son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiş ve ayrılmıştır.

5 ppm Co^{2+} çözeltisinden 5 mL, pH 6 tampon çözeltisinden 10 mL, Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ihtiva eden yabancı iyon çözeltisinden hesaplanan hacimlerde alınarak 50 mL'lik balon jöjeye konulmuş ve distile su ile hacim çizgisine dek tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, akış hızı 1 mL/dak olacak şekilde ayarlanmış kolondan geçirilmiştir. Kolondaki çözelti bitince etanolde 1 M HNO_3 çözeltisi kolona aktarılmış, 1 mL/dak akış hızı ayarlanarak elüe edilmiştir, son hacim 5 mL olacak şekilde önderiştirilmiş ve ayrılmıştır.

Ayırma işlemleri gerçekleştirildikten sonra elüsyon çözeltilerindeki metal iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve sonuçlarına Bölüm 4'te yer verilmiştir.

3.2.8 Geliştirilen katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle gerçek örneklerde bulunan Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayini

100 mL fabrika atık alınarak üzerine 1 mikrogram Cd^{2+} ve 5 mikrogram Co^{2+} içeren metal çözeltisi ilave edilmiştir. Optimize edilen kolon yöntemi uygulanarak elüsyon yapılmıştır. 100 mL doğal su numunesi alınarak üzerine 1 mikrogram Cd^{2+} ve 5 mikrogram Co^{2+} içeren metal çözeltisi ilave edilmiştir. Optimize edilen kolon yöntemi uygulanmıştır ve elüsyon yapılmıştır.

Her iki numune için ayırma işlemleri gerçekleştirildikten sonra, elüsyon çözeltilerindeki metal iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir ve sonuçlarına Bölüm 4'te yer verilmiştir.

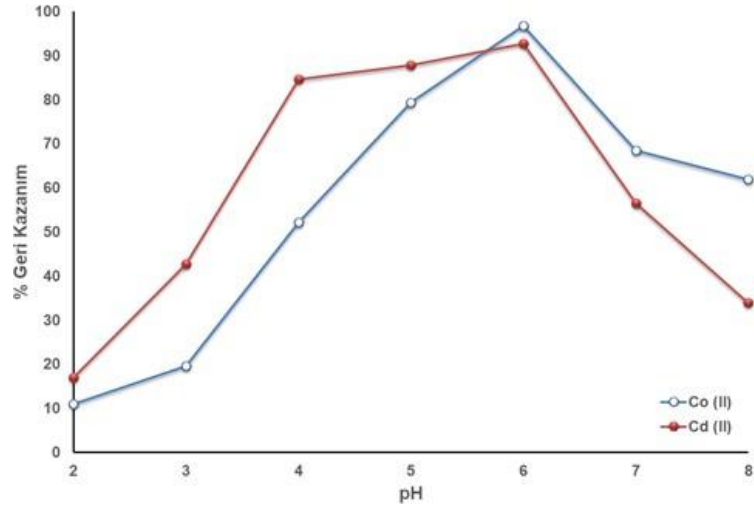
BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağır metallerin çevreye yayılması sonucunda canlı hayatının bozulması, toksisitenin artması ve kanserojen etkilerin gözlenmesi nedeniyle, bu metallerin yayılımının izlenmesi ve giderilmesi büyük önem arz etmektedir. Tez çalışmasında incelediğimiz kobalt ve kadmiyum metal iyonları zararlı ağır metallerdir ve birçok kaynaktan doğaya salınabilmektedir. Bu çalışmada, sulara bulunan bu ağır metallerin önderiştirilmesi ve tayini için bir katı faz ekstraksiyonu yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda kadmiyum ve kobalt metal iyonları ile doğal bir adsorban olan *Castanea sativa* kullanılarak en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu koşullar; çözelti pH'sı, adsorban miktarı, çözelti hacmi, çözelti akış hızı ve bozucu iyonların etkileri bakımından her seferde tek parametre değişimi ile optimize edilmiş ve gerçek örneklerde bulunabilecek Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderilmesi amacıyla su örnekleri üzerinde analit ilavesi metodu kullanılarak test edilmiştir. Çözeltilerde bulunan metal iyonlarının derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen bulgulara bu bölümde yer verilmiştir.

4.1 Co^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının *Castanea sativa* Üzerinde Alıkonmasında Çözelti pH'sının Etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorban olan *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yöntemi üzerinde çözelti pH'sının etkisini incelemek için yapılan denemelerde pH 2 ile pH 10 arasındaki çözelti pH'larında geliştirilen yöntem uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

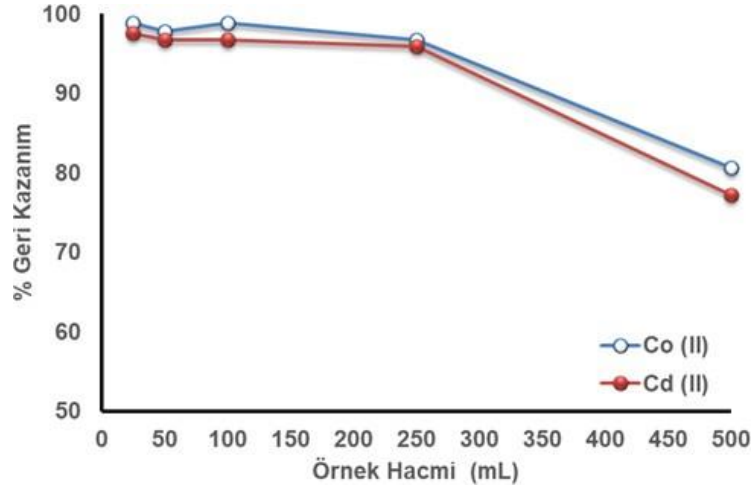


Şekil 4.1. Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının *Castanea sativa* üzerinde alıkonmasında çözelti pH'sının etkisi

Şekil 4.1'de verilen sonuçlar incelendiğinde model çözeltilerde bulunan kobalt ve kadmiyum iyonlarının geri kazanım değerlerine göre her iki metal iyonu için en uygun ortam pH'sının pH 6 olduğu gözlemlenmiştir. Sonraki çalışmalar pH 6'da gerçekleştirilmiştir.

4.2 Co^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının *Castanea sativa* Üzerinde Alıkonmasında Örnek Hacminin Etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorplayıcı olan *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yöntemi üzerinde toplam çözelti hacminin etkisini incelemek amacıyla yapılan denemelerde; sabit derişimdeki kobalt ve kadmiyum iyonları 50-500 mL çözelti hacimlerinde hazırlanmıştır. Çözeltiler *Castanea sativa* üzerinden geçirilmiştir ve tutunan metal iyonları tekrar elüe edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

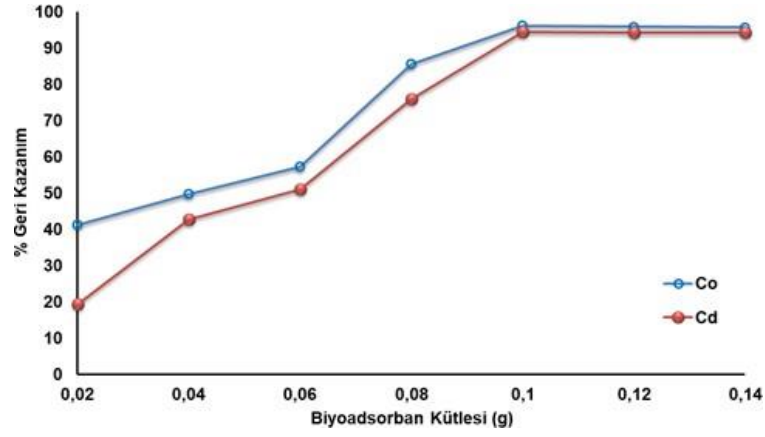


Şekil 4.2. Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının *Castanea sativa* üzerinde alıkonmasında çözelti hacminin etkisi

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, 50 mL ile 250 mL aralığındaki çözelti hacimlerinde geri kazanım değerleri kantitatif iken çözelti hacmi 500 mL’ye çıkarıldığında hem kobalt hem de kadmiyum metal iyonlarının geri kazanım değerleri %80 civarına düşmüştür ve kantitatif değildir. Bu nedenle, geliştirilen yöntemin en yüksek 250 mL çözelti hacminde kantitatif geri kazanım sağladığı ve yöntemin zenginleştirme faktörünün 50 olduğu hesaplanmıştır (250 mL/5 mL).

4.3 Co^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının *Castanea Sativa* Üzerinde Alıkonmasında Biyoadsorban Miktarının Etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorplayıcı olan *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yöntemi üzerine biyoadsorban olarak kullanılan *Castanea sativa* madde miktarının etkisini belirlemek amacıyla; biyoadsorban kütlesi 0,02 g ile 0,14 g aralığında denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının *Castanea sativa* üzerinde alıkonmasında biyoadsorban miktarının etkisi

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi 0,02 g ile 0,08 g aralığında biyoadsorban kullanılarak yapılan deneylerde kadmiyum metalinin geri kazanım değerleri %20 ile %75 aralığında; kobalt metalinin geri kazanım değerleri ise %41 ile %86 aralığında değiştiği ve kantitatif olmadığı saptanmıştır. Diğer yandan, *Castanea sativa* miktarı 0,10 g ve üzerinde kullanılarak yapılan deneylerde hem kadmiyum hem de kobalt metal iyonları için geri kazanım değerlerinin %95 üzerinde ve kantitatif olduğu belirlenmiştir. Her iki metal iyonu için de en uygun *Castanea sativa* biyoadsorban kütlesi 0,10 g olarak belirlenmiştir.

4.4 Farklı Elüent Türlerinin Co^{2+} Ve Cd^{2+} İyonlarının Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorblayıcı olan *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yöntemi üzerine elüent türlerinin etkisini incelemek amacıyla birbirinden farklı elüent türleri, *Castanea sativa* üzerinden geçirilmiş ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı elüent türlerinin Co²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının geri kazanımı üzerine etkisi

Elüent türü	% Geri Kazanım	
	Co (II)	Cd (II)
Metanol	10<	10<
Metanolde 1 M HNO ₃	95±3	96±4
Metanolde 1 M HCl	99±5	96±4
Etanol	21±1	10<
Etanolde 1 M HNO ₃	98±4	97±3
Etanolde 1 M HCl	100±3	92±
Aseton	10<	10<

Çizelge 4.1’de yer alan bulgular metanol, etanol ve aseton gibi çözücülerin doğrudan kullanıldığında, kullanılan bu elüentlerin adsorban yüzeyinde tutunan metalleri sıyrabilme gücünün oldukça sınırlı oranlarda kaldığını göstermiştir. Diğer yandan aynı çözücülerde hazırlanan 1 M’lık mineral asit çözeltileri, hem kobalt hem de kadmiyum iyonlarını *Castanea sativa* üzerinden kantitatif olarak sıyrabilmiştir. Bu nedenle, her iki metal iyonunu da kantitatif olarak en yüksek oranlarda aynı anda elüe edebilen etanolde 1 M HNO₃ çözeltisi, en uygun sıyırma çözeltisi olarak saptanmıştır ve sonraki deneylerde elüsyon çözeltisi olarak kullanılmıştır.

4.5 Yabancı İyonların Co²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının *Castanea sativa* İle Geri Kazanımına Etkisi

Kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal bir adsorban olan *Castanea sativa* kullanılarak önderiştirilmesi ve tayini yöntemi üzerinde, analiz yapılması planlanan sulu ortamlarda bulunabilmesi olası bazı yabancı iyonların etkisini incelemek amacıyla; pH 6’da, 1 µg kadmiyum ve 5 µg kobalt iyonları varlığında, farklı derişimlerde yabancı iyonlar eklenmiştir ve geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Yabancı iyonların Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının *Castanea sativa* ile geri kazanımına etkisi

Yabancı İyon	Eklenen tür	Konsantrasyon (ppm)	% Geri Kazanım	
			Co^{2+}	Cd^{2+}
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	100±4	95±3
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	10	98±2	91±5
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	96±2	94±2
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10	95±2	98±4
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	95±3	96±2
Na^+	NaNO_3	1000	98±1	97±3
K^+	KNO_3	100	100±1	96±2
Ca^{2+}	CaCl_2	100	94±1	93±4
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	102±4	95±2
Cl^-	NaCl	100	99±3	96±2
NO_2^-	NaNO_2	100	98±2	95±1
NO_3^-	NaNO_3	1000	98±1	97±3
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	100	95±4	94±2

Çizelge 4.2’de açık bir şekilde görüldüğü gibi, sularda bulunabilecek bazı temel anyon ve katyonların, kobalt ve kadmiyum iyonlarının bulunduğu çözeltiliye bilinen derişimlerde ve geliştirilen yöntemde eklenmesi sonucunda, kadmiyum ve kobalt iyonlarının sulu ortamdan önderiştirilmesi ve tayini üzerinde oldukça sınırlı etkileri olmuştur.

4.6 Geliştirilen Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Gerçek Örneklerde Bulunan Co^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Tayini

Geliştirilen ve optimizasyon basamakları sonucunda en uygun değerleri belirlenen yöntemin, fabrika atık suyu ve doğal su örneklerinde bulunabilecek olan Cd^{2+} ve Co^{2+}

iyonlarını tayin edebilme kapasitesini belirlemek için, ilgili su numunelerinden 100'er mL alınarak üzerlerine 1 mikrogram Cd^{2+} ve 5 mikrogram Co^{2+} içeren metal çözeltisi ilave edilmiş ve optimize edilen yöntem uygulanarak elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Gerçek örnekler içerisinde eklenen Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının önderiştirilmesi

Fabrika Atık Suyu (100 mL)	Eklenen Co^{2+} (μg)	Bulunan Co^{2+} (μg)/100 mL örnek hacmi
	-	1,59 \pm 0,1
	1,0	2,53 \pm 0,2
	Eklenen Cd^{2+} (μg)	Bulunan Cd^{2+} (μg)/100 mL örnek hacmi
	-	0,35 \pm 0,2
	1,0	1,29 \pm 0,1
Doğal Su Numunesi (100 mL)	Eklenen Co^{2+} (μg)	Bulunan Co^{2+} (μg)/100 mL örnek hacmi
	-	-
	5,0	4,95 \pm 0,1
	Eklenen Cd^{2+} (μg)	Bulunan Cd^{2+} (μg)/100 mL örnek hacmi
	-	-
	1,0	0,95 \pm 0,1

Çizelge 4.3'te verilen sonuçlar açıkça göstermektedir ki geliştirilen ve optimize edilen yöntemle gerçek örneklerde bulunabilecek Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonları hızlı ve etkili biçimde önderiştirilip tayin edilebilmektedir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen optimizasyon deneyleri sonucunda gerçek örneklerde bulunabilecek Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonları hızlı ve etkili biçimde önderiştirilip tayin edilmiştir. Yapılan optimizasyon deneylerinde kadmiyum ve kobalt metallerinin sulu ortamdan giderilmesi için en uygun şartlar belirlenmiştir. Ağır metallerin etkileri doğrultusunda, hem sulu ortamdaki yaşam hem de insan sağlığı düşünüldüğünde, sulu ortamlardan giderilmeleri büyük bir önem arz etmektedir.

Geliştirilen yöntem, sulu ortamda bulunan kadmiyum ve kobalt metal iyonlarını % 95'in üzerinde uzaklaştırabilmiştir. Optimize edilen yöntem; basit ve duyarlı olmasının yanısıra, maliyeti pahalı adsorbanlarla kıyaslandığında atık bir madde olarak kabul edilen kestane kabuğunun adsorban olarak kullanılması yönünden, hem yenilikçi hem de maliyeti düşük bir yöntem olarak kullanılabilir.

Geliştirilen yöntemin, farklı ağır metal katyonlarının giderilmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Aktı, F. ve Ünal, İ., “Farklı yapıdaki adsorban kömürlere organik yüzey aktif maddelerin tutunmasının incelenmesi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 29(1), 191-199, 2014.

Altıntığ, E., Onaran, M., Sarı, A., Altundağ, H. ve Tüzen, M., “Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution”, *Materials Chemistry and Physics* 220, 313-321, 2018.

Alvarez, V.G., Humrighouse, B.W., Revetta, R.P. and Domingo, J.W.S., “Bacterial composition in a metropolitan drinking water distribution system utilizing different source waters”, *Journal of Water and Health* 13(1), 140-151, 2015.

Ambrose, D.L., Novel materials and methods for solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, PhD Thesis, *Iowa State University*, Iowa, s. 4-5, 1997.

Aral, B., Sularda bulunan İbuprofenin biyoteknolojik yöntemlerle gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, s. 32-54, 2019.

Araújo, C.S.T., Almeida, I.L.S., Rezende, H.C., Marcionilio, S.M.L.O., Léon, J.J.L. and de Matos, T.N., “Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms”, *Microchemical Journal* 137, 348-354, 2018.

Arı, B., Bakırdere, S. ve Ataman, O.Y., “Development of sensitive analytical methods for the determination of thallium at trace levels by slotted quartz tube flame atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 171, 1-7, 2020.

Ataman, O.Y., "Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level", *Spectrochimica Acta Part B* 63, 825–834, 2008.

Atasoy, E. ve Altıngöz, Y., "Dünya ve Türkiye'de Kestane'nin Önemi ve Üretimi", *Coğrafya Dergisi* 22, 1-13, 2012.

Atkins, P., and Paula, J., Physical Chemistry, 8th Edition, *W. H. Freeman and Company*, New York, 2006.

Bayuo, J., Kenneth, B. and Moses, A.A., "Optimization of adsorption parameters for effective removal of lead (II) from aqueous solution", *Physical Chemistry: an Indian Journal* 14(1), 1-25, 2019.

Bediako, J.K., Wei, W. and Yun, Y.S., "Low-cost renewable adsorbent developed from waste textile fabric and its application to heavy metal adsorption", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63, 250-258, 2016.

Berkdemir, V., Aktif Karbon@Fe_xMn_yO_z kompoziti ile eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, s. 14, 2019.

Briffa, J., Sinagra, E. and Blundell, R., "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans.", *Helikon* 6, 1-26, 2020.

Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G. and Gupta, V.K., "Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review", *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 702-712, 2018.

Cobas, M., Meijide, J., Sanromán, M.A. and Pazos, M., "Chestnut shells to mitigate pesticide contamination", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61, 166-173, 2016.

Çelen, G., Katı faz ekstraksiyonundan sonra Co(II), Mn(II), Cr(III) ve Zn(II) ağır metallerinin AAS ile tayini, s. 39, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 39, 2015.

Çemrek, Ş., Kayısı çekirdeği ve kestane kabuklarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, s. 90-91, 2011.

Çetinkaya, S., Doğal atık adsorbanlar kullanılarak sulardan kurşun ve kadmiyum (Pb^{2+} , Cd^{2+}) gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, s. 44-76, 2016.

Dąbrowski, A., “Adsorption from theory to practice”, *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 135-224, 2001.

Dehaine, Q., Tijsseling, L.T., Glass, H.J., Tormänen, T. and Butcher, A.R., “Geometallurgy of cobalt ores: A review.”, *Minerals Engineering* 106656, 1-28, 2020.

Demir, E. ve Yalçın, H., “Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7(2), 70-79, 2014.

Doğaroğlu, Z.G., “Kadmiyum, kurşun ve çinko metallerinin marul (*Lactuca Sativa* L.) tohumlarının çimlenme özellikleri üzerine etkisi”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi* 23(2), 299-308, 2018.

Dönmez, İ.E., Selçuk, S., Sargın, S. ve Özdeveci, H., “Kestane, fındık ve antepfıstığı meyve kabuklarının kimyasal yapısı”, *Türkiye Ormanlık Dergisi* 17(2), 174-177, 2016.

Duffus, J.H., ““Heavy metals” – A meaningless term?”, *Pure and Applied Chemistry* 74(5), 793-807, 2002.

Fernandez, M.G., Perez, M.G., Barrera, T.G., Acosta, S.R., Ariza, J.L.G., Gomez, B.P., Labaca, I.G., Acien, A.N., Redon, J., Figuro, L.S.B., Laita, A.D., Castrillon, J.L.P., Plaza, M.T. and Escudero, J.C.M., “Arsenic, cadmium, and selenium exposures and bone mineral density-related endpoints: The HORTEGA study”, *Free Radical Biology and Medicine*, 1-9, 2020.

Ferreira, S. L.C., Bezerra, M.A., Santos, A.S., dos Santos, W.N.L., Novaes, C.G., de Oliveira, O.M.C., Oliveira, M.L. and Garcia, R.L., “Atomic absorption spectrometry - A multi element technique”, *Trends in Analytical Chemistry* 100, 1-6, 2018.

Garcia, M.D., Hur, M., Chen, J.J. and Bhatti, M.T., “Cobalt toxic optic neuropathy and retinopathy: Case report and review of the literature”, *American Journal of Ophthalmology Case Reports*, 100606, 1-8, 2020.

Güçlü, K., Ph ve kompleksan bağımlı ağır metal adsorpsiyonunun incelenmesi ve modellenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, s. 7, 1999.

Gündüz, T., Çevre Kimyası, *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, Ankara, 2012.

Gündüz, T., İnrümental Analiz, *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.*, Ankara, 2007.

Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Duman, D.C. ve Aras, S., “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi* 69(4), 235-253, 2012.

Hu, A. and Apblett, A., Nanotechnology for Water Treatment and Purification, *Springer International Publishing*, Switzerland, 2014,

Komendova, R., “Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples”, *Trends in Analytical Chemistry* 122, 115708, 1-12, 2020.

Koper, M.T.M., “Isotherms of ionic adsorption at metal electrodes with coverage dependent lateral interactions due to mutual depolarization”, *Surface Science* 395, 196-200, 1998.

Liu, X., Zhong, L., Meng, J., Wang, F., Zhang, J., Zhi, Y., Zeng, L., Tang, X. and Xu, J., “A multi-medium chain modeling approach to estimate the cumulative effects of cadmium pollution on human health”, *Environmental Pollution* 239, 308-317, 2018.

Liu, Y., Chang, X., Guo, Y. and Meng, S., “Biosorption and preconcentration of lead and cadmium on waste Chinese herb Pang Da Hai”, *Journal of Hazardous Materials* B135, 389–394, 2006.

Medel, A.S., Pereiro, R. and Fernández, J.M.C., An Overview of Atomic Spectrometric Techniques, Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy, 2nd Edition, Garda J.A., *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 2013.

Memon, G.Z., Bhangar, M.I. and Akhtar, M., “The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 33-40, 2007.

Mudrik, J. M., Solid-phase extraction and detection techniques for digital microfluidics, PhD Thesis, *University of Toronto*, Toronto, s. 9-11, 2015.

Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q. and Nguyen, T.V., “Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater”, *Bioresource Technology* 148, 574-585, 2013.

Ning, Y., Li, J., Cai, W. and Shao, X., “Simultaneous determination of heavy metal ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by nano-hydroxyapatite”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 96, 289-294. 2012.

Oto, N., Türk tütününde kadmiyumun nicel olarak saptanması, Bilim Uzmanlığı Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 4, 1989.

Özçimen, D. ve Meriçboyu, A.E., “Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons”, *Journal of Hazardous Materials* 168, 1118–1125, 2009.

Renge, V.C., Khedkar, S.V. and Pande, S.V., “Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review”, *Scientific Reviews and Chemical Communications* 2(4), 580–584, 2012.

Sadeghalvad, B., Khorshidi, N., Azadmehr, A. and Sillanpää, M., “Sorption, mechanism, and behavior of sulfate on various adsorbents: a critical review”, *Chemosphere* 263, 128064, 1-26, 2021.

Sezer, K., Atıksulardaki kadmiyum(II) ve nikel(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının kitosana, kile ve kitosan-kil kompozitine adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, s. 7-8, 2015.

Shakoora, M.B., Niazia, N.K., Bibia, I., Shahidd, M., Saqiba, Z.A., Nawaze, M.F., Shaheenf, S.M., Wangh, H., Tsangj, D.C.W., Bundschuhk, J., Okl, Y.S. and Rinklebeg, J., “Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water”, *Environment International* 123, 567–579, 2019.

Shin, E.W. and Rowell R.M., “Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement”, *Chemosphere* 60(8), 1054-1061, 2005.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Kılıç, E. ve Yılmaz H., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 2013.

Soylak, M. ve Doğan, M., Su Kimyası, *Erciyes Üniversitesi Matbaası*, Kayseri, 2000.

Sturman, B.T. and Willis, J.B., “The performance of boosted output hollow cathode lamps in flameatomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1689–1704, 2002.

Şahinbaş., D.H., Katı faz ekstraksiyonu ile bazı metal iyonlarının zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri, s. 18, 2011.

Şamdan, C.A., Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi. Boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, s. 54, 2013.

Tosun, E., Tanaydın, M.K., Özdemir, G.D.T ve Demirkıran, N., “Sulu çözeltilerden Lewatit S-108 katyon değişim reçinesiyle bakır iyonlarının adsorpsiyonu”, *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 5, 77-87, 2016.

Vázquez, G., Freire, M.S., González, J.A. and Antorrena, G., “Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell”, *Desalination* 249, 855–860, 2009.

Vázquez, G., Mosquera, O., Freire, M.S., Antorrena, G. and González, J.A., “Alkaline pre-treatment of waste chestnut shell from a food industry to enhance cadmium, copper, lead and zinc ions removal”. *Chemical Engineering Journal* 184, 147–155, 2012.

Williams, C.J., Aderhold D. and Edyvean, R.G.J. “Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions”, *Water Research* 32(1), 216-224, 1998.

Yao, Z.Y., Qi, J.H. and Wang, L.H., “Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell”, *Journal of Hazardous Materials* 174, 137-143, 2010.

Young, J.L. and Cai, L., “Implications for prenatal cadmium exposure and adverse health outcomes in adulthood”, *Toxicology and Applied Pharmacology* 403, 115161, 1-7, 2020.

Żwir., A.F. and Biziuk, M., “Solid phase extraction technique – trends, opportunities and applications”, *Polish Journal of Environmental Studies* 15(5), 677-690, 2006.



ÖZ GEÇMİŞ

Eda Varol/..../..... tarihinde'de doğdu. Niğde Atatürk Lisesi'nden mezun olduktan sonra Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimini tamamladı. 2016 yılında Anadolu Üniversitesi Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon Sertifika Programı'nı tamamladıktan sonra 2020 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü lisans eğitiminden mezun oldu. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimini 2021 yılında tamamlayarak mezun oldu.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasının bir bölümünden 1 (bir) adet uluslararası bildiri üretilmiştir ve uluslararası kongrede sözlü olarak sunulmuştur. Üretilen çalışma aşağıda yer almaktadır.

Sürme, Y. and Varol, E., “Sulu ortamdaki Cd²⁺ ve Co²⁺ ağır metal iyonlarının castanea sativa (kestane) kabuğu ile önderiştirilmesi ve tayini”, ***TURK-COSE 2020: 2. International Turkic World Congress on Science and Engineering***, Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan, s.209-315, 14-15 November 2020.

