

**T.C**  
**DİCLE ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**MODİFİYE EDİLMİŞ HAVUÇ ATIKLARIYLA BAZI AĞIR METALLERİN  
ADSORPSİYON YOLUYLA UZAKLAŞTIRILMASININ KİNETİK VE  
TERMODİNAMİKSEL OLARAK İNCELENMESİ**

**HAKAN YAKUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**DİYARBAKIR**  
**ARALIK - 2006**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DIYARBAKIR

Hakan YAKUT tarafından yapılan “Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarıyla Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılmasının Kinetik Ve Termodinamiksel Olarak İncelenmesi” konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı      Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Saffet ELÇİ

Üye : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Doç. Dr. Giray TOPAL

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 22/12/2006

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

29/12/2006



Prof. Dr. Necmettin PİRİNCİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)



## İÇİNDEKİLER

AMAÇ .....	İ
ÖZET.....	İİ
SUMMARY.....	İİİ
1. GİRİŞ .....	1
1.1. ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	1
1.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	4
1.1.2. Adsorpsiyon Kinetiği .....	5
1.1.3. Adsorpsiyon Dengesi.....	6
1.1.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri .....	6
1.1.5. Çözültiden Adsorpsiyon.....	15
1.1.6. Biyosorpsiyon .....	17
2. AĞIR METALLER VE İZ ELEMENTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER..	19
2.1. GİRİŞ.....	19
2.2. AĞIR METALLER VE EKOSİSTEM ÜZERİNE ETKİLERİ.....	21
2.3. METAL ZEHİRLENMESİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	25
3.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
4. MATERYAL VE METOD .....	37
4.1. Kullanılan Materyaller .....	37
4.1.1.Havuç Hakkında Genel Bilgiler .....	37
4.1.1.1. Botanik Özellikler.....	38
4.2. Uygulanan Metot ve Denklemler.....	38
5. BULGULAR .....	42
5.1. MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	42
5.1.1. MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O`un Belirli Bir Derişimi İçin Örnek Hesaplama.....	43
5.2. CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	45
5.3. CuSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar .....	46
5.4. NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar.....	47
5.5. Tek Nokta Adsorpsiyon Deneyine İlişkin Örnek Hesaplama .....	48
5.6.Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarının Yüzey Asitliği Şiddetinin Belirlenmesi.....	49
ÇİZELGELER .....	50
ŞEKİLLER .....	61

6.SONUÇ VE TARTIŞMA .....	77
ÇİZELGE LİSTESİ .....	83
ŞEKİL LİSTESİ .....	85
KAYNAKLAR .....	88
ÖZGEÇMİŞ .....	91

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim esnasında desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Fuat GÜZEL`e teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Çalışmamı tamamlarken yardım ve katkılarını esirgemeyen Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI`a, Doç. Dr. Giray TOPAL`a ve Arş. Gör. Remziye GÜZEL`e teşekkürlerimi borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarımnda bana manevi destek olan sevgili arkadaşım Hüseyin ALP`e teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Selin Yakut`a teşekkürlerimi sunarım.

## AMAÇ

Çevre kirliliği günümüz dünyasının olduğu kadar ülkemiz içinde oldukça önemli bir sorundur. Gelişen teknoloji hayatı bir yandan daha kolay hale getirirken diğer yandan da canlıların yaşama ortamı olan ekosisteme zararlar vermektedir. Bunların başlıcaları sanayi bölgelerindeki akarsu, ırmak ve dereler gibi su birikintilerine akıtılan fabrika atıklarında bulunan ağır metallerin yol açtığı etkilerdir. Bu yüzden, son zamanlarda ağır metal kirliliğini gidermek için araştırmalar büyük bir hızla artmaktadır. Ağır metallerin neden olduğu zararlı etkilerin azaltılması amacıyla uygulanan en etkili ve ucuz yöntem adsorpsiyon yöntemidir. Bu çalışmada:

Çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırmasında kullanılan düşük maliyetli adsorplayıcıların tespiti ile ilgili yürütülen çalışmalara katkı sağlamaktır. Bu amaçla canlılar üzerinde toksisitesi yüksek olan  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  nin sulu çözeltilerden sabit pH`da uzaklaştırılmasına ilişkin optimum koşulların kinetik ve termodinamik olarak belirlenmesi amaçlanmıştır.

## ÖZET

Bu çalışmada, modifiye edilmiş havuç atıklarından yararlanarak sulu çözeltiden  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  metallerinin biyosorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması kinetik ve termodinamik parametreler eşliğinde incelenip, karşılaştırılarak incelendi.

Bu amaçla, önce  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Co^{2+}$  metalleri için 293K, 313K ve 333K de kinetik çalışmalar yapılarak kinetik veriler elde edildi. Bu deneysel veriler Lagergren denkleminde değerlendirilerek adsorpsiyon hız sabitleri belirlendi. Bu sabitler kullanılarak da aktivasyon enerjileri belirlendi. Ayrıca, yukarıdaki üç ayrı sıcaklıkta adsorpsiyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyon izotermi belirlendi. Adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterm tipine uyduğu görüldü. Langmuir çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilerek  $C_m$  ve b sabitleri belirlendi. Bulunan b sabitlerinden  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  termodinamik parametreler belirlendi. Ayrıca; her bir metal için tek nokta adsorpsiyon çalışmaları yapılarak, yüzde adsorpsiyon kapasiteleri belirlenip sonuçlar karşılaştırıldı.

## SUMMARY

In this study, removal of  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  from aqueous solution by biosorption together kinetic and thermodynamics parameter on modified carrot residues was investigated. Biosorption of  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  on modified carrot residues were compared.

With this aim, initially for  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  metals, at 293K, 313K and 333K kinetic was study and dates of kinetic were found. Kinetic data obtained at different temperatures for the adsorption of each metals by modified carrot residues were applied to Lagergren equation, and adsorption rate constants ( $k_{ads}$ ) at these temperatures were determined, respectively. Adsorption rate constant ( $k_{ads}$ ) related to  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$   $Mn^{+2}$  were applied to Arrhenius equation, and activation energies ( $E_a$ ) related to the adsorption of  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$   $Mn^{+2}$  on modified carrot residue were determined.

The sorption of these metals on modified carrot residues conformed to linear form of Langmuir adsorption equation. Langmuir  $C_m$  and b constant for each metal were found. Also, using found b constant, kinetic and thermodynamic parameters such as enthalpy ( $\Delta H$ ), free energy ( $\Delta G$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) were calculated. Also, for each metals were determined capacity of percent adsorption, and then results were compared.



# 1. GİRİŞ

## 1.1.ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katının yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayına **adsorpsiyon**, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon**, yüzeyinde olayın gerçekleştiği maddeye **adsorplayıcı**, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorplanan** adı verilir (1).

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise **absorpsiyon** denir. Her iki olay yani adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu olaya da **sorpsiyon** denir (2).

Sabit sıcaklık ve sabit basınç altında adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde olduğundan dolayı **adsorpsiyon serbest entalpisi** ( $\Delta G$ ) daima negatif işaretli olmalıdır. Diğer yandan sıvı veya gaz ortamında gerçekleşen adsorpsiyon olayı sırasında düzensiz halde bulunan adsorplanan taneciklerinin katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geçmesi ortamın entropisini azaltacağından **adsorpsiyon entropisi** ( $\Delta S$ ) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \dots (1.1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani **adsorpsiyon entalpisi** ( $\Delta H$ )'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. **Adsorpsiyon ısı** olarak da bilinen adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması sürecin ısı salan yani **ekzotermik** bir süreç olduğunu belirtir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar (3,4).

Genel olarak; adsorplayan maddenin yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

**1. Fiziksel Adsorpsiyon:** Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon ısı adsorplananın yoğunlaşma ısı büyüklüğündedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır.

**2. Kimyasal Adsorpsiyon:** Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısının büyüklüğündedir. Kimyasal adsorpsiyon olayı tersinmez bir olaydır. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorplayıcının yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

**3. Değişim Adsorpsiyon:** Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Bir çok adsorpsiyon hallerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon tipleri birlikte gerçekleşir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Genellikle kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha seçimseldir ve gaz ile katı arasındaki bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Van der Waals kuvvetleri spesifik olmadığından, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlar da maskelenmiş olsa bile, bütün hallerde kendini gösterebilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleriyle karşılaştırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir (3–5).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Derişim gradientine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşir;

**a ) Film Difüzyonu:** Adsorplayıcı yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplananın (sıvı fazdaki moleküller) adsorplayıcı yüzeyine difüzyonu

**b ) Gözenek Difüzyonu:** Adsorplanan molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağılı olarak adsorplayıcı yüzeydeki gözeneklerin içirisine doğru difüzyonu (3).

**Çizelge 1.1** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında temel karşılaştırma kriterleri (3).

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağılılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cereyan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir ve her ikili arasında cereyan etmez.
Sıcaklığa bağılılık	Düşük sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda cereyan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağı kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesindedir. (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir. (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanılırsa beklenmedik başka tepkimelere yol açılabilir.

Tüm bunların ışığında adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması genel olarak; gözenek sayısı, toplam gözenek alanı ve gözenek çapları dağılımına bağlıdır.

Katı maddeler tarafından gazların adsorpsiyonu bazı özellikler gösterir.

- a) Adsorpsiyon çok hızlı olaydır adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.
- b) Adsorpsiyon adsorplayıcının yüzey alanına olduğu kadar kimyasal tabiatına ve geçirmiş olduğu işlemlere de bağlıdır.
- c) Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı bir adsorplayıcı tarafından bazı maddeler az veya çok bazıları ise hiç adsorplanmaz.
- d) Adsorplayıcının birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı gazın derişimi ya da kısmi basıncı ile orantılıdır. Ancak adsorplayıcı doyduğunda gazın basıncının artırılmasının etkisi yoktur.
- e) Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır.

### 1.1.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler:

a) **pH etkisi:** Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşması derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar.

b) **Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

c) **Yüzey alanı:** Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

d) **Molekül büyüklüğü:** Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne daha uygun boyutta olan molekül diğerlerine göre daha iyi adsorplanır. Ayrıca molekül boyutu arttıkça adsorplananın çözünürlüğü azalacağından adsorpsiyonda molekül boyutu küçük olan maddelere oranla adsorpsiyon artacaktır.

**e) Adsorplananın Özellikleri:** Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorplananın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir (6,7,8).

### 1.1.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan-adsorplayıcı temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (7). Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorplayıcı tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (8, 9.10).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıyı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki durgun kısımdan geçerek adsorplayıcının gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorplayıcının gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorplananın adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorplayıcının bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (11, 12, 13). 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3.

basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (11).

### 1.1.3. Adsorpsiyon Dengesi

Verilen bir gaz için, verilen bir adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar ( $V_a$ ), denge basıncının ( $P$ ) ve sıcaklığın ( $T$ ) bir fonksiyonudur.

$$V_a = f(P, T) \quad \dots(1.2)$$

Adsorpsiyonda bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir (2).

**a) Adsorpsiyon izotermi:** Sabit sıcaklıkta, adsorplanmış miktarın denge basıncına bağlılığını gösterir.

$$V_a = f(P)_T \quad \dots (1.3)$$

**b) Adsorpsiyon izobarı:** Sabit basınçta, adsorplanmış miktarın sıcaklığa bağlılığını gösterir.

$$V_a = f(T)_p \quad \dots(1.4)$$

**c) Adsorpsiyon izosteri:** Adsorplanmış bir gazın belirli bir miktarı için, denge basıncının adsorpsiyon sıcaklığına bağlılığını gösterir.

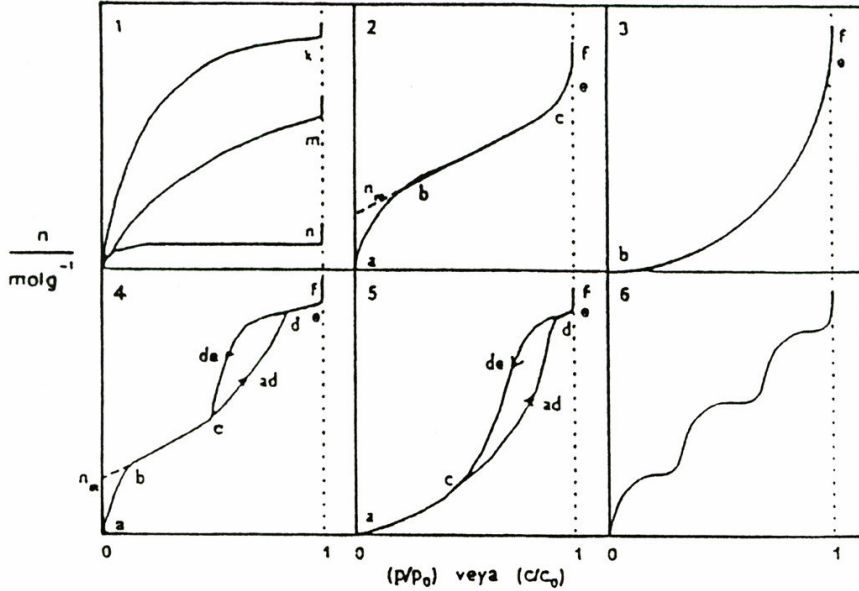
$$P = f(T)_v \quad \dots(1.5)$$

### 1.1.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir (14). Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir, ama izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez (4).

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 1.1'de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar

fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki  $P_e/P_0$  bağıl denge basıncını,  $C_e/C_0$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $P_0$  doygun buharın basıncını  $C_0$  ise doygun çözeltilinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi (1).

Şekildeki  $P/P_0 = 1$  ya da  $C/C_0 = 1$  değerlerinde, adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini sırayla daha yakından incelemeye çalışacağız:

**1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir.** Diğer taraftan, mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltideki adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından  $V_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok küçük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $V_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine **adsorpsiyon histerezisi** denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermilerden de  $V_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmektedir.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (1).



Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da bir kaçı daha uygun olmaktadır. Burada, çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerini kısaca incelemeye çalışacağız.

### **Freundlich Adsorpsiyon İzotermi :**

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta basınç veya derişimlerde adsorpsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir (2,4). Freundlich' e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Bu izoterm,

$$V_a = kP_d^{1/n} \quad \dots(1.6)$$

veya

$$C_a = kC_d^{1/n} \quad \dots(1.7)$$

biçimindedir. Bunlardan ilki gaz adsorpsiyonuna, ikincisi ise çözültiden adsorpsiyona uygulanır. Burada  $V_a$  ve  $C_a$  ile  $P_d$  ve  $C_d$  sırasıyla gaz fazından ve çözülti fazından adsorpsiyona ilişkin adsorplanan miktarları ile denge basıncı ve denge derişimini ifade etmektedir.  $k$  ve  $n$  terimleri sabit olup,  $k$ -terimi adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile,  $n$ -terimi ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı olan büyüklüklerdir.  $k$ 'nın büyük olması adsorpsiyon izotermine daha yüksekten seyretmesi ile,  $n$ 'nin büyük olması ise izotermine düşük denge basıncında keskin köşe yapması ile sonuçlanır.

Freundlich izotermine göre düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvveti ile orantılı olup ( $n=1$ ) Henry Kanunu ile özdeşleşir;

$$V_a = kP \quad \dots(1.8)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanmış hacim basınca bağlı olmayıp ( $n = \infty$ ) sabit bir  $k$  değerine eşittir.

$$V_a = k \quad \dots(1.9)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon basıncın birden küçük sıfırdan büyük bir kuvveti ile orantılıdır ( $\infty > n > 1$ ).

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log V_a = \log k + \frac{1}{n} \log P_d \quad \dots(1.10)$$

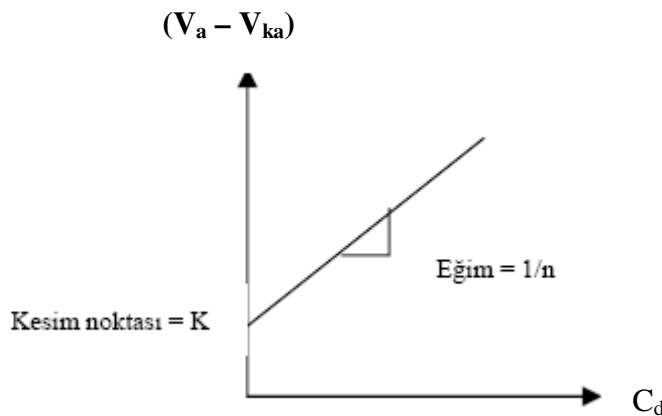
olup  $\log P_d$  değerlerine karşı  $\log V_a$  değerleri grafiğe geçirilirse düşey ekseni kestiği nokta  $\log k$  ve eğimi  $1/n$  olan bir doğru elde edilir (15).

Freundlich adsorpsiyon izotermi iyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözlemlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimini sınırlayarak yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını  $V_{ka}$ , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise  $V_{fa}$  ile gösterdiğimizde adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı,

$$V_a = V_{ka} + V_{fa} \quad \dots(1.11)$$

olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemi,

$$\log (V_a - V_{ka}) = \log k + \frac{1}{n} \log C_d \quad \dots(1.12)$$

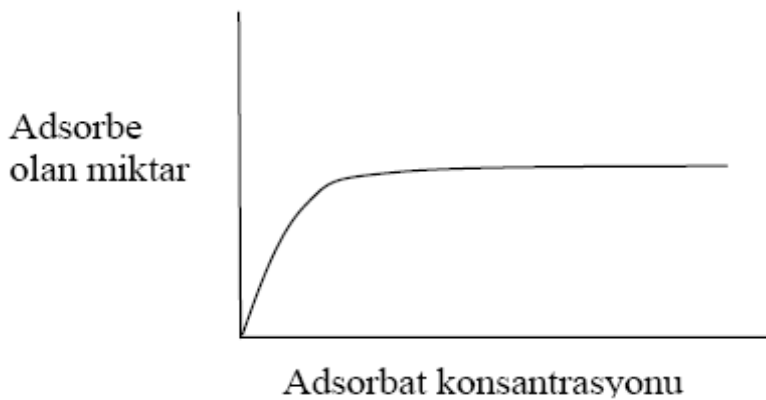


**Şekil 1.2** Freundlich izotermi (16,17)

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izoterminin  $C = 0$  iken sahip olduğu maksimum yükseklik  $V_{ka}$  kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar  $V_{fa}$  fiziksel adsorpsiyon olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir (1,5).

### **Langmuir Adsorpsiyon İzotermi :**

Langmuir tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir (2,3). Langmuir izotermi adsorpsiyon yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorplanan moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka moleküle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermelere göre daha iyi açıklamaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplananın başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorplanan miktarı sabit kalmaktadır. (Şekil 1.3) Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorplanan konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



**Şekil 1.3.** Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorplanan miktarı (16)

Langmuir izoterm kuramı, tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir;

1. Gazın yüzeyde adsorpsiyonu,
2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri ise;

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} \quad \dots(1.13)$$

Burada  $V_a$  adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi,  $V_m$  ise birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı olarak örtecek gazın normal koşullardaki hacmi olup tek tabaka kapasitesi diye nitelenir.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1-\theta)P \quad \dots(1.14)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2\theta \quad \dots(1.15)$$

$$\text{Dengede} \quad k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad \dots(1.16)$$

adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerinin oranı için  $b=k_1/k_2$  alınır,

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots(1.17)$$

bulunur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V_a = V_m \theta = V_m \frac{bP}{1 + bP} \quad \dots(1.18)$$

olur ve bu denklem, Langmuir izotermi denklemdir.

Düşük basınçlarda paydadaki  $bP$  terimi ihmal edilebilir ve denklem  $k'$  bir sabit olmak üzere

$$V_a = (V_m b)P = k' P \quad \dots(1.19)$$

biçimine, yani Henry kanununa indirgenir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi ihmal edilebilir ve denklem  $k''$  bir sabit olmak üzere

$$V_a = V_m = k'' \quad \dots(1.20)$$

biçimine indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka örtünmesine karşılık gelir.

Orta basınç aralığında Langmuir denklemi çizgisel biçimine dönüştürülebilirler;

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad \dots(1.21)$$

P değerlerine karşılık  $P/V_a$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi  $1/V_m$  ve kayması ise  $1/V_m b$  olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden  $V_m$  ve b sabitleri bulunabilir.  $V_m$  sıcaklığa bağlı değildir. b sabiti ise Arrhenius denklemi fonksiyonelliğindeki hız sabitlerinin oranı olup sıcaklığa bağlıdır ve;

$$b = b_0 \cdot \exp Q_{ads}/RT \quad \dots(1.22)$$

bağıntısı ile verilir. Langmuir denklemindeki b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar ve b- terimi büyük ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği düşük denge basıncı aralığında iyi demektir.  $V_m$  büyük ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyük ise b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahip ise  $V_m$  büyüktür (18,19,20).

Aynı durum Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki  $V_m$ -terimi, k-ya, b ise n-ye karşılık olmaktadır (3).

### Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi:

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad \dots(1.23)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı  $P/P_o$  yerine bağıl denge değişimi  $C/C_o$  alınarak çözümlenen adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde  $0.05 < P/P_o < 0.35$  aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırayla  $(C-1)/V_m C$  ve  $1/V_m C$  niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden  $V_m$  tek tabaka kapasitesiyle  $C$  sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan  $C$  sabiti

$$C = \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad \dots(1.24)$$

olarak verilmektedir. Buradaki  $q_1$  birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını,  $q_L$  adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını,  $q_1 - q_L = q$  net adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan  $C$  sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın  $q_1$  adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda  $q_1$  çok büyük olacak ve  $q_L$  sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca  $C$  sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi  $1/V_m$  olur.

BET denklemindeki  $P_o$  adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı,  $P$  adsorpsiyonun ölçüldüğü esnadaki buhar basıncı,  $V_a$   $0^\circ\text{C}$  ve 1 atm. basınçta adsorbe edilmiş gazın hacmi ve  $V_m$  ise daha önceden de belirtildiği gibi teorik olarak 1 gram adsorplayıcının  $0^\circ\text{C}$  ve 1 atm basınçta yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmidir (1).

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

### 1.1.5. Çözümlenenden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözümlenenden çözümlenmiş maddeleri ve bazı hallerde çözümleneni de adsorbe ederler. Çözümlenenden maddenin molekül kütlesi büyüdükçe, adsorpsiyon artacağından, molekül kütlesi büyük olan bir çözümlenenden, önceden adsorplanmış küçük molekül kütleli çözümleneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğimlidir (21). Çözümlenendenin hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması çözümlenendenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna **pozitif adsorpsiyon** denir. Yalnız çözümlenendenin adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözümlenendenin derişimi artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da **negatif adsorpsiyon** denir.

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler polarlanırlık, yapı ve molekül kütesidir. Yüksekçe polar moleküller genellikle suda çok çözümlenürler. Çözümlenürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon kolaylığını azaltır. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözümlenürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir (22).

Genelde sıvı-katı ara yüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyona etki eden etmenler şunlardır (23);

1. Polar katılar üzerinde polar bileşiklerin polar olmayan bileşiklere göre daha kuvvetle adsorlandığını ve bunun tersinin de polar olmayan katılar için doğru olduğunu söylelenebilir.

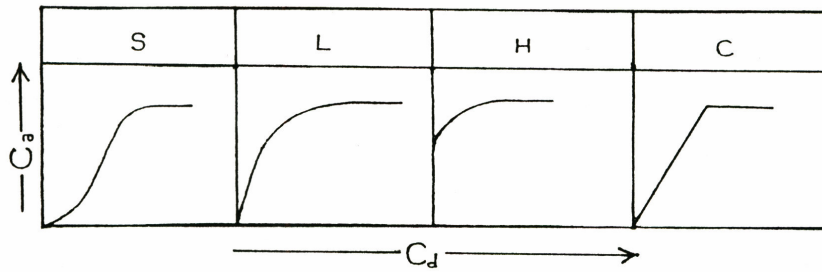
2. Homojen bir yüzey, ikili bir karışımın bir bileşenini ötekenden daha kuvvetli olarak adsorplayabilirse, bu durum U şeklinde bir karma izotermle sonuçlanır. Oksit adsorplayıcılarda genelde durum böyledir.

3. Başka etkiler mevcut olmadığında verilen bir çözümlenenden madde, genel olarak zayıf çözümlenendeki çözümlenendilerinden kuvvetli çözümlenendelerine oranla daha kuvvetle adsorplanabilir. Böylece çözümlenürlük arttıkça adsorpsiyon azalır.

Çözümlenenden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır (8,9). Sıcaklık yükseldikçe izoterm daha düşük düzeylere düşer ve bu düşüş düşük derişim aralığında daha

belirgindir. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzey arasındaki (ve de adsorplanmış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına karşılık gelir.

Giles, çözünmüş madde ile çözücü rekabetinden dolayı çözüldüğü adsorpsiyon izotermelerini Şekil 1.5’de görüldüğü gibi sınıflandırmıştır (Şekil 1.5) (23).



Şekil 1.4. Giles izoterm sınıflandırması (23).

**S-TİPİ:** Bu tip izoterm adsorpsiyon eksenine doğru dış bükeydir ve çözücünün kuvvetli olarak adsorplanmasında, adsorplanmış tabaka içinde kuvvetli bir moleküller arası etkileşimin varlığında ve adsorplayıcının mono fonksiyonel olmasında ortaya çıkar.

**L-TİPİ:** Langmuir tipi izoterm olup adsorpsiyon eksenine doğru iç bükeydir. Çözücü tarafından kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

**H-TİPİ:** Başlangıç noktaları ordinat üzerinde bir noktada olup, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki kuvvetli bir ilgiden, özellikle kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

**C-TİPİ:** Orijinden geçen düz bir doğru şeklindedir. Bu durumda adsorplanacak maddenin çözücü faz ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir. Derişim ile adsorplanan arasında sabit bir oran vardır.

Çözüldüğü adsorpsiyonda genel olarak, gazlar için verilen ilkelere dayanır ve basınçlar yerine, derişim koymak suretiyle aynı denklemler kullanılır (23).

### 1.1.6. Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'ına bağlı olarak aktif yada pasif alınımı olarak tanımlanır. Biyosorpsiyon yöntemi, ağır metal giderimi için en



uygun alternatiftir. Biyosorpsiyon; biyolojik materyallerin, sulu çözeltilerdeki atık maddelerin hücre yüzeyi veya içinde akümüle edilmesi olarak da tanımlanabilir. Bu biyolojik materyaller; mantarlar, bakteriler, algler vb. canlılardır. Pasif alınımla, biyosorplayıcı yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınımla ise, kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarında sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara bağlanma şeklinde olur. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, kullanılan mikroorganizmanın hücre tipi ve içerdiği temel bileşenler metal adsorpsiyon mekanizmasını belirlemektedir. Mikroorganizmalar ağır metallerle, hücre membranından karşılıklı taşınım, hücre duvarlarında biyosorpsiyon ve hücre dışı kapsüllerle tutulma, çökelme, kompleks oluşumu ve oksidasyon-redüksiyon mekanizmalarının da içerisinde bulunduğu bir dizi mekanizmayla reaksiyon verirler (24).

Bilindiği gibi endüstriyel atık sular çok sayıda ağır metal iyonunu ve organik kirleticiyi bir arada içermektedir. Literatürlerde çoklu metal iyonu karışımıyla ilgili yeterli sayıda biyosorpsiyon çalışması bulunmasına karşın, organik kirletici ve metal iyonu bir arada içeren atık suların biyosorpsiyonla arıtımı üzerine araştırmalar oldukça yenidir. Mikroorganizmanın ve adsorplanan bileşenin türü, mikroorganizmanın yüzey özellikleri ve yapısındaki bileşenler biyosorpsiyonu etkileyen parametrelerdendir. Ayrıca adsorpsiyonu etkileyen bütün parametreler biyosorpsiyonu da etkilemektedir.

Yaygın metotlarla endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi (çöktürme ve çamur ayırma, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, ters ozmos, elektro kimyasal uygulama ve buharlaşma vb.) genelde ekonomik değildir.

Biyosorpsiyon yönteminin bazı avantaj ve dezavantajları aşağıda verilmiştir (25).

#### **Avantajları;**

- Cansız biyokütle hücrelerinde belli bir toksisite sınırı yoktur. Besin çözeltilerinde hücrelerin gelişimi için gerekli olan pahalı besin öğelerine ihtiyaç yoktur. Bu nedenle çalışma ortamlarında artık besin maddeleri veya metabolik yan ürünler bulunmaz.
- Biyokütle fermantasyon sonrasında oluşan bir yan ürün veya atıktır ve temini var olan fermantasyon endüstrilerinden sağlanabilir.

- Biyosorpsiyon süreci canlı organizmaların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli olan fizyolojik ve yaşamsal şartlardan etkilenmez. Cansız biyokütlelerin bir iyon değiştirici gibi davranmasından dolayı, biyosorpsiyon süreci çok hızlı ilerler ve biyokütle metal yüklenme kapasitesi oldukça yüksektir.
- Hücreler cansız olduğundan dolayı biyosorpsiyon sürecinin şartları, geniş bir pH, sıcaklık ve metal derişimi alanında olanaklıdır. Biyosorpsiyon için aseptik şartlar gerekli değildir.
- Biyosorplayıcı yüzeyine tutulmuş metaller kolaylıkla desorplanabilir ve metalin büyük kısmı geri kazanılabilir. Ortamda kalan fazla biyokütle diğer adsorpsiyon süreçlerinden farklı olarak yakılarak uzaklaştırılabilir.

**Dezavantajları;**

- Biyosorpsiyon sürecinde doyunluk noktasına çabuk varılması bazı sorunlara yol açabilir. Metaller arası etkileşim olduğu zaman metal değerlerine bakılmaksızın, kullanımdan önce veya sonra metal desorpsiyonu gerçekleşir.
- Hücreler metabolize olmadığından dolayı biyolojik süreçlerin ilerleyişi sınırlıdır. Ön gelişim süresince oluşan adsorplayıcı materyallerin üretiminden dolayı biyosorplayıcı karakterizasyonu üzerinden biyolojik kontrol yapılamaz.

## 2. AĞIR METALLER VE İZ ELEMENTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1 Giriş

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Ağır metallerin bir kısmı tarımda iz elementleri veya mikrobesein elementleri olarak adlandırılan ve toprakta nispeten az bulunan, fakat bitki büyümesi için gerekli olan elementlerdir. Ağır metaller çevre kirliliği açısından son derece ciddi kaygılar yaratmaktadır. Metallerin az miktarlarda bulunmaları büyüme açısından gereklidir, ancak artan oranlarda bulunmaları toksik sonuçlar doğurur. Örneğin askeri gemilerin su altı kesimine sürülen zehirli boyadan sürekli sızan bakırın dipteki tortulara karışması, zaman içinde bu miktarların çoğalması ciddi tehlike oluşturmaktadır. Bu konuda bataklık bitkilerinden yararlanmak üzere araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü bu bitkiler ağır metalleri hücrelerinin içine alarak suyun temizlenmesine yardımcı olurlar. Ancak bu bitkilerin sürekli denetim altında tutulmaları ve zaman zaman biçilmeleri gerekmektedir. Zira ölüp çürümeleri sonucu bünyelerindeki ağır metallerin yeniden suya karışma tehlikesi bulunmaktadır. Dolayısıyla, kirlilik kaynakları saptanıp ortadan kaldırılrsa bile, kirlenler hala sistemin içinde var olmaya devam edebiliyorlar. Bu arada, bir sistem içinde bulunabilen mikro su yosunlarının da kirlilik oranıyla birlikte değişmesi ve o ortamda yaşayan hayvanların besin zincirinde değişikliğe neden olması söz konusudur. Böylece ekosistemin desteklediği hayvan türleri de değişikliğe uğrayabilecektir.

Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek yazılı ve sözlü basında sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden oldukları yönünde yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük derişimlerde bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kanıya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere oranla akümülyasyonunun fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artmasına yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$  ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit,

silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu  $3,65 \text{ g/cm}^3$  olan Baryumun veya  $4,51 \text{ g/cm}^3$  olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ( $8,65 \text{ g/cm}^3$ ), kurşun ( $11,34 \text{ g/cm}^3$ ) veya lantanit grubu metallerden ( $5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$ ) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (27).

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. (1979 Lengrich'te çimento tesisinden talyum kaçağı . Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton Cd, 18800 ton arsen, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsen, nikel ve krom (3 kat) ) daha fazladır (27).

Ağır metallerin çevreye yayınımlarının da etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 2.1 de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan

ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sulara rastlanılan derişimlerden çok daha yüksek oranda ağır metal derişim değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır.

**Çizelge 2.1** Temel endüstrilerden atılan metal türleri (27)

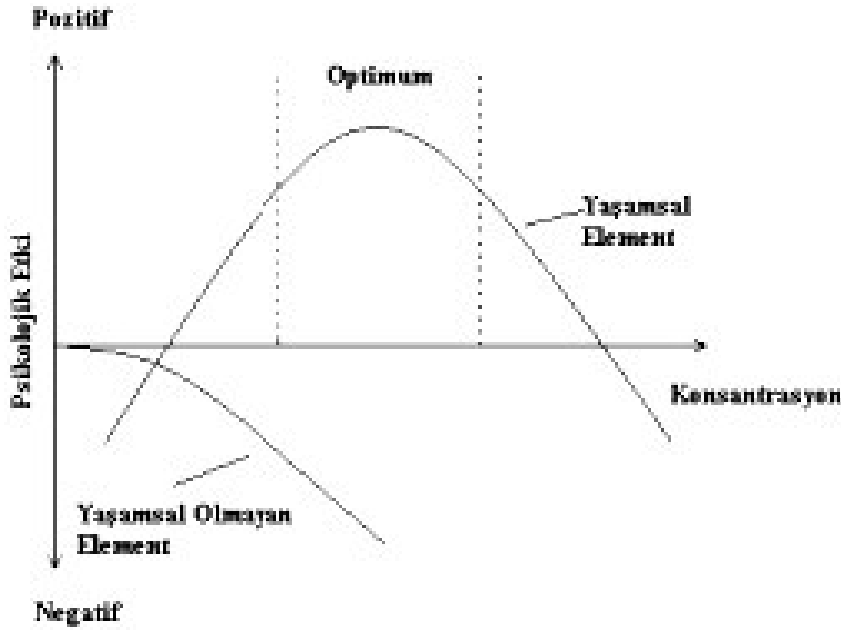
Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
<b>Kağıt Endüstrisi</b>	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)
<b>Petrokimya</b>	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)
<b>Klor-alkali Üretimi</b>	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)	(-)	(+)	(+)
<b>Gübre Sanayi</b>	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(+)
<b>Demir-Çelik San</b>	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
<b>Enerji Üretimi (Termik)</b>	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)

## 2.2. Ağır Metaller ve Ekosistem Üzerine Etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik tepkimelere katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme işleminde vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimlerde dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması derişime bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin derişimi dikkate alınmalıdır. Şekil 2`de ağır metallerin vücut sıvısındaki derişimine bağlı olarak etkileri şematik olarak verilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi ağır metaller derişim sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece derişimlerine bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri (vb.)) bağlıdır. Bu nedenle özellikle

düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum derişim sınır değerleri sınırlandırılmıştır. Sınır değerleri, yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.



**Şekil 2.1.** : Vücut sıvısındaki derişimine bağlı olarak ağır metallerin etkileri (28)

Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek derişimlerde toksik olabilirler. Ağır metallerin, kontamine olmuş içme suyundan (örneğin kurşun borular), emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonunun yüksek olmasından veya gıda zinciri yoluyla vücuda fazla miktarlarda alınması sonucu zehirlenmeler oluşabilmektedir (28).

Ağır metaller biyobirikme eğilimli olmaları nedeniyle oldukça tehlikelidirler. Biyobirikim zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal derişimin, kimyasalın doğadaki derişimi ile karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşikler herhangi bir zamanda canlı organizmada birikebilirler ve bu organizmaların vücuda alınmaları ve depolanması metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır.

Ağır metallerle ilgili bir başka önemli risk, bu maddelerin uzun vadede toprakta birikim yapmasıdır. Ağır metaller, toprağın adsorpsiyon, kimyasal tepkime ve iyon değişimi

sonucu toprakta tutulur. Genel olarak, çinko, bakır ve nikel toplam ağır metallerin büyük bir kısmını teşkil eder.

Topraklarda etkili olabilecek ağır metal “dozu” sadece kabaca tahmin edilebilir. Topraklardaki toplam miktarı ve çözelti fazındaki ağır metal iyonları arasındaki dengeyi tayin eden “Kimyasal Çevre” dir.

Ayrıca toprakta birikmiş Cd, Zn, ve Cu’ın CO<sub>2</sub> üretimine etkisi gözlenmiş ve bu metallerin derişimi arttıkça CO<sub>2</sub> oluşumu engellenmesinin de arttığı gözlenmiştir.

Sıvı artıkların yüzey altına sızdırılmasında ağır metallerin yeraltı suyuna karışma olasılığı mutlaka göz önünde tutulmalıdır. Bu durumda yeraltı suyunun en az 4,50 m derinde olması gerekir.

Sulama suyunda önerilen maksimum derişimler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Günümüzde ağır metallerden kaynaklanan gıda zehirlenmelerine çok nadir rastlanır ve çoğu durum sadece çevresel kirlenmeden sonra meydana gelir. Böyle bir çevresel kirlenmenin en bilinen örneği 1932-55 yılları arasında Japonya’da meydana gelen Minimata sendromu`dur. 1932’den itibaren, Japonya’da Chisso’s kimyasalları tarafından cıva içeren lağım Minimata sahiline serbest bırakıldı. Cıva deniz ekosisteminde yer alan canlı organizmalarda birikti, daha sonra balıkçılıkla geçinen ada nüfusunda başta olmak üzere cıva zehirlenmeleri gözlendi. 1952’de, cıva zehirlenmesinin ilk kanıtı Japonya’da Minimata nüfusunda ortaya çıkmıştır ve bunun nedeni cıva ile kirlenmiş balıkların tüketimidir. 1950’lerde toplam 500 ölüm vakası kaydedildi. Bu olaydan sonra; Japonya endüstri âleminin en katı çevresel kanunlarını çıkardı ve hastalık da Minimata sendromu olarak anılmaya başladı.

Ağır metaller, Pb, Hg, Cu, Zn başta olmak üzere suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksikdir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür.

Çinko normal miktarlarda bazı enzimatik fonksiyonlar için gereklidir ve birçok proteinlerde yapı elementi olarak bulunur. Bakır bazı enzimlerde bulunur ve pek çok omurgasızın kan proteininde solunum pigmenti halinde mevcuttur.

**Çizelge 2.2.** Sulama suları için önerilen maksimum eser element derişimleri (30).

Element	Sürekli olarak her cins zemin için kullanılan sular için ppm	pH 6 ile 8,5 olan ince yapılı topraklarda 20 yıla kadar kullanılan sular için ppm
Alüminyum	5,0	20,0
Arsenik	0,10	2,0
Berilyum	0,10	0,50
Boron	0,75	2,0-10,0
Kadmiyum	0,01	0,05
Krom	0,10	1,00
Kobalt	0,05	5,0
Bakır	0,20	5,0
Florür	1,0	15,0
Demir	5,0	20,0
Kurşun	5,0	10,0
Manganez	0,20	10,0
Molibden	0,01	0,05
Nikel	0,20	2,0
Çinko	2,0	10,0

Çinko ve bakır özellikle deniz balıklarındaki protozonlardan meydana gelen hastalıkların tedavisinde kullanılır. Burada metalin toksik etkileri bir süre sonra  $\text{CaCO}_3$  ile çökelmeyle giderilir. Çinko ve bakır balıklarda aşırı salgılanmaya neden olur ve balıklara zararlı olan bazı organizmaları öldürürler.

Kelatlaşma bakırın balıklara karşı zehirliliğini azaltır. Örneğin sitrik asitle kelatlaşan  $\text{CuSO}_4$  daha az toksiktir. pH = 6-8.5 arasında kelatlaşma bakırın %90 ının suda çözülmüş kalmasını sağlar.

Kelatlaşmış bakır, bakırın uzun süre çözülmüş miktarlarda kalması istendiğinde denizde uygulanır. Fakat birçok bakteriler, hastalıktan koruyucu düzeylerde bakıra direnç gösterdiklerinden organik kelatları tedricen bozundurlar. Böylece  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları karbonat iyonlarıyla birleşerek çöker. Balıklarda görülen ağır metal zehirlenmelerinde bakır, solungaç yüzeylerinde çözünmeyen organometalik bileşikler oluşturur. Başka bir görüşe göre



solungaçlar içindeki proteinler kimyasal bozunmaya uğrar. Ayrıca bakırın, deniz balıklarının kan ve dokularında toplandığı gözlenmiştir.

$Pb(NO_3)_2$ ,  $ZnSO_4$  ve  $HgCl_2$  çözeltilerine konmuş bazı tatlı su balıklarında soluma hızının arttığı görülmüştür. Bu esnada oksijen harcama hızında düşme olur. Artan soluma hızı bakırla muamele edilmiş sulardaki balıklarda gözlenir. Ağır metaller solungaç üzerine çökerler ve salgıyı pıhtılaştırırlar. Böylece Oksijen alınma zorlaşır.

### 2.3. Metal Zehirlenmesine Etki Eden Faktörler

Ağır metallerin toksisitesi pH, çözülmüş oksijen, sıcaklık, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi faktörlere bağlıdır. Suyun pH'sı en önemli faktör olabilir. Ağır metallerin destile ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğu bilinmektedir.

#### **BAKIR (Cu)**

Bakır yer kabuğunda çok yaygın rastlanan bir maddedir, doğal olarak bulunur ve doğal olaylar yoluyla ile doğaya yayılır. Bakır insanlar tarafından yaygın bir şekilde kullanılır. Bakır üretimi son on yılda oldukça çok artmıştır ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarında da artış gözlenmiştir. Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakır vücutumuza alırız. Bakır insan sağlığı için gerekli bir iz element olduğundan dolayı bakırın vücutta absorpsiyonu gereklidir. İnsanlar yüksek derişimlerde bakır orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık sorunlarına yol açabilir. Bir çok bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri, tarım uygulamalarında bakırın kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Havadaki bakır derişimleri oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihmal edilebilir. Fakat bakır cevherini metale işleyen dökümcülerin yakınlarında yaşayan kişiler önemli miktarda bakır soluyarak da bünyelerine alabilirler. Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla çözülmüş bakır'a maruz kalmaktadırlar. Çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir.

Bakıra mesleki olarak maruz kalma da yaşanabilecek bir diğer olumsuzluktur. Çalışma ortamında aşırı bakır solunması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri rahatsızlığa neden olmaktadır.

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine, baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve böbrek hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Bakırın kanserojen olup olmadığı henüz saptanmamıştır.

Uzun süreli yüksek derişimlerdeki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır. Bakır dumanına, tozuna veya sisine endüstriyel olarak maruz kalma metal dumanı ateşi ile burunda mukoza membrandaki atrofik değişikliklerle sonuçlanmaktadır. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile sonuçlanmaktadır ve karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon, böbrek hastalığı ve korneada bakır bırakma ile karakterize edilmektedir (29).

### **NIKEL (Ni)**

Nikel, çevrede çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. İnsanlık, nikeli, bir çok farklı uygulamalar için kullanır. Nikelin, en yaygın uygulaması, paslanmaz çelik ve diğer metal malzemelerin içeriği olarak kullanılmasıdır. Nikel, genelde mücevherat gibi metal ürünlerde de bulunur. Ayrıca bu element boya pigmentleri, kozmetikler ve makine parçaları, bateri yapımında kullanılır.

Nikelin bitki büyümesindeki rolü iyi anlaşılmamıştır ve şimdiye kadar bu elementin bitkiler için gerekli olduğu ispatlanmamıştır. Nikelin genç piliçlerin büyümesi ve gelişmesi için önemli olduğu gösterilmiştir. Nikel bitkilerce topraktan kolaylıkla alınabilmekle birlikte bitkiler için fazlaca toksik olması nedeniyle kanalizasyon çamuru veya diğer artıkların toprağa uygulanmasında çok dikkatli olunması gerekmektedir.

Gıda maddeleri, doğal olarak küçük miktarlarda nikel içerir. Çikolata ve katı yağların, yüksek oranda nikel içerdiği bilinmektedir. Kirli topraklardan elde edilen sebzelerin yüksek miktarda tüketilmesiyle nikel alımı artacaktır. Bitkilerin yetiştiği topraktaki nikeli topladığı bilinmektedir ve dolayısıyla sebzelerden nikel alımı yüksek miktarlardadır. Sigara içenler, ciğerlerine yüksek oranda nikel alırlar. Nikel deterjanlarda da bulunabilir.

İnsanlar nikel solunum yoluyla, içme sularıyla, gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Ayrıca nikel kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde nikelin deriden difüzyonu da söz konusudur. Aslında nikelin az miktarda alınması vücut için gereklidir; fakat aşırı dozda alınması insan sağlığı için tehlikeli olabilir.

Nikelin fazla miktarda alınması aşağıda belirtilen bozukluklara neden olabilir.

- Akciğer, burun, prostat ve gırtlak kanseri riskini artırır.
- Akciğerlerde tıkanma
- Solunum yetersizliği
- Doğum kusurları
- Astım ve kronik bronşit
- Mücevherlerden kaynaklanan deri isiliği gibi alerjik reaksiyonlar
- Kalp rahatsızlıkları
- Nikel gazına maruz kalındığında, halsizlik ve baş dönmesi

Nikel dumanı solunum yollarını tahriş edici etkiye sahiptir ve zatürreye neden olabilir. Nikel ve bileşenlerine maruz kalınması “nikel kaşıntısı” olarak bilinen bir deri rahatsızlığının oluşmasına da neden olabilir. Bu rahatsızlığın ilk belirtisi genellikle deride isiliklerin oluşmasından yedi gün öncesinde başlayan kaşıntı isteğidir. İlk isilikler eritamöz ya da bezelerdir, bunları deride ülserleşme takip edebilir. Bir kez kazanılan nikel hassasiyeti kalıcı olabilmektedir.

Kanserojenite- Nikel ve belirli nikel bileşenleri ciddi anlamda kanserojen olarak kabul edilen malzemeler listesinde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) nikel bileşenlerini grup 1'de (İnsanlarda kansere yol açtığına dair yeterli kanıt bulunan grup), nikeli grup 2B' de (İnsanlarda kansere yol açma olasılığı bulunan) listelemiştir (29).

### **MANGAN (Mn)**

Mangan, yeryüzünde her yerde bulunabilen çok yaygın bir bileşendir. Mangan elementi endüstriyi celbedecek miktarda bileşikler halinde bulunur. Mangan elementi metaller arasında sekizinci sırayı almakta olup yeryüzü kabuğu volkanik kayaların % 0,1'ini teşkil etmektedir.

Manganın en önemli filizi, formülü  $MnO_2$  olan mangan dioksittir. Prolüsit adı verilen bu filiz, siyah renkli yumuşak bir mineraldir. Doğada rastlanan diğer Mangan filizleri ise;

braunit  $Mn_2O_3$ , Hausmannit  $Mn_3O_4$ , Manganit  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  ve rodokrozit  $MnCO_3$  tır. Mangan filizleri de krom filizleri gibi doğada demir oksit bileşikleriyle birlikte bulunurlar. Yüksek sıcaklıklarda manganın karbon ile tepkimeye girerek mangan karbür  $Mn_3C$  bileşimini meydana getirme eğilimi bulunması nedeniyle, manganın oksitli bileşiklerinin karbon ile indirgenmesinden saf mangan metali elde edilemez. Saf mangan metali elde edilmesinde yegâne ticarî yöntem, mangan sülfat veya mangan klorür çözeltilerinin elektrolizi yoludur. Manganın endüstride başlıca iki önemli görevi vardır. Bunlardan birincisi ve çok önemlisi, ergimiş çelik kütlelerinde bulunan eser halindeki oksijen ve kükürt gibi yabancı maddeleri  $MnO$  ve  $MnS$  bileşikleriyle yaparak çelikten uzaklaştırması ve çeliğin kalitesini yükseltmesidir. İkinci vazifesi ise %10 veya daha fazla mangan içeren çelik alaşımlarının yapılmasında kullanılmasıdır. Bu çeşit çelikler çok sert olup, sürtünme ve aşınmaya karşı çok dayanıklıdır. Özellikle demiryolu makaslarında, konkasörlerde (taş, kaya kırıcıları) ve toprak kazıcı buharlı aletlerde çok kullanılırlar.

Prolüsit'ten ( $MnO_2$ ), cam endüstrisinde çok istifade edilir. Ayrıca çok miktarda kuru pil yapımında kullanılır.

İnsan vücudunda çok yüksek derişimlerde bulunması durumunda toksik etki gösterir. İnsan vücuduna tavsiye edilen günlük alım miktarları kadar mangan alınmaması ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Fakat aynı zamanda yüksek alımlarda da sağlık sorunları oluşacaktır.

İnsanlar tarafından manganın yüksek alımları, ıspanak, çay ve baharatlar gibi gıdalardan kaynaklanmaktadır. En yüksek derişimlerde mangan içeren gıdalar tahıllar, pirinç, soya fasulyesi, yumurta, fındık, zeytinyağı, yeşil fasulye ve istiridyedir. Mangan, insan vücudundaki absorpsiyonundan sonra kan yolu ile karaciğer, böbrek, pankreas ve endokrin bezlerine taşınır.

Mangan etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyon, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Manganez ayrıca Parkinson, akciğer ambolisi ve bronşite de neden olabilir. Erkeklerde mangana uzun süre boyunca maruz kalınması durumunda iktidarsızlık meydana gelebilir. Mangan tarafından neden olunan sendrom; şizofrenilik, matite, kasların zayıflığı, baş ağrısı ve uykusuzluk gibi belirtilere sahiptir.

Mangan insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, mangan yokluğu da sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler aşağıdaki gibidir:

- Őiřmanlık
- Glikoz intoleransı
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Düşük kolesterol sevipleri
- İskelet bozukları
- Doğum hataları
- Sa renginde değişiklikler
- Nörolojik semptomlar

Kronik mangan zehirlenmesi uzun süreli toz ve dumanın solunmasından kaynaklanır. Hastalıktan hasar gören başlıca bölge merkezi sinir sistemidir ve kalıcı sakatlık ile sonuçlanabilir. Belirtiler bitkinlik, uykusuzluk, güçsüzlük, duygusal bozukluk, spastik yürüyüş, tekrarlı bacak krampları ve felçtir. Mangan bileşikleri tozu veya dumanıyla çalışan işçilerde, zatürree ve diğer üst solunum yolu enfeksiyonları sıklıkla gözlenmiştir. Mangan bileşikleri deneysel belirsiz tümörjenik ajanlardır (29).

### **KOBALT, (Co)**

Kobalt alaşımlar, boya, vernik, kozmetik ve mürekkep yapımında kullanılır. Vitamin B12'nin bileşimi olarak işlev gördüğünden insanlar için de çok gerekli bir elementtir. Atmosferik azotu kullanabilen bitkiler kendi kök nodül mikrobial sistemi için kobalta ihtiyaç duyarlar. Ancak yüksek kobalt derişimleri bitkilere fazlaca toksik olabilmektedir. Fazla kobalt demir eksikliğine neden olabilir. Çoğu bitkilerin ihtiyaç duyduğu özelteki kobalt derişimi 0.1 ppm'i geçmez.

Topraktaki kobalt içeriği 10 ppm'e kadardır. Ancak bazı özel hallerde 380 ppm'e kadar çıktığı da belirtilmektedir. Kobalt, kil mineralleri üzerinde katyon değişim kapasitesinin çok düşük bir yüzdesini oluşturacak şekilde iz miktarda adsorbe olmaktadır. Bu adsorpsiyon değişebilir ve değişemez olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir.

Kobaltın kanalizasyon çamurları gibi artık maddelerde bile az miktarda bulunması nedeniyle bu ağır metalin topraklardaki zararlı etkileri üzerinde çok az durulmaktadır (29).

### **CİVA, (Hg)**

Civa manometre ve termometre gibi ölçme ve kontrol aletlerinde, ayrıca plastik üretiminde bir katalizör olarak kullanılır. Tohum ilaçlamasında olduğu gibi fungusit olarak tarımsal amaçla kullanılan civa miktarı toplam endüstriyel civa tüketiminin ancak % 5 veya daha azı kadardır. Bir fungusit olarak yine tahtaların korunmasında dolayısıyla kağıt hamuru ve kağıt üretim endüstrisinde çok az da olsa civa kullanılmaktadır. Yanan kömür ve petrol ise çevreye hava yoluyla civa salınmasının en önemli kaynağıdır. Okyanuslarda civa içeren kayalar ve minerallerin kimyasal ve fiziksel ayrışmalarının bir sonucu olarak 230 ton civarında civa salıverildiği tahmin edilmektedir.

Farklı civa bileşikleri arasında toksik etki yönünden büyük farklar vardır. Fenil-civa gibi aromatik Hg bileşikleri ve alkoksialkil Hg bileşikleri en az toksiktir. Bunları inorganik civa tuzları ve metalik civa takip etmekte, tohum ilaçlamasında kullanılan alkil bileşikleri (metil ve etil civa) ise en tehlikeli olanlarıdır. Alkil bileşikleri fazlaca eriyebilir ve kararlı oluşu nedeniyle kolayca insan ve hayvan dokusuna nüfuz etmekte ve sonunda oksijen taşınmasını bloke edebilmektedir.

Civanın katyon formları toprağın yapı maddeleri üzerinde kolayca adsorbe olabilir. Az eriyebilir fosfat, karbonat ve sülfat gibi civa formlarının hareketsiz oluşu topraklardaki civa taşınmasını önleyen diğer bir nedendir. Metalik civadan yüksek derecede erimeyen HgS oluşumu sülfat indirgeyen mikroorganizmalarda kolaylaştırılmaktadır (29).

### **KURŞUN, (Pb)**

Kurşun çoğunlukla otomobil endüstrisinde, batı üretiminde ve tetraetil ve tetrametil kurşun halinde benzin fazlalığından ortaya çıkan vuruş sesini önleyici madde olarak kullanılır. Az da olsa tarımda kurşun içeren pestisitlerin uygulanması çevresel bir sorun olmaktadır. Her türlü trafik araçlarında kullanılan benzin öncelikle hava kirliliğine neden olur. Böylece havaya karışan kurşun parçaları yağışla toprak yüzeyine ulaşarak toprak kirliliği yaratır. Kurşunun sağlığı bozucu etkisi anlaşıldıktan sonra özellikle araştırmalar trafik alanları çevresinde yoğunlaştırılmıştır.

İnsanlar (ve hayvanlar) tarafından özellikle et ve sebze formunda fazla düzeyde kurşun alınması, karaciğer, böbrek ve kemiklerde birikmeyi takiben toksik etki oluşturabilmektedir. Katı gıda halindeki kurşun alınmasının günde 600 mikrogramı geçmemesi istenir. Bu nedenle bitkilerin kurşun içeriği ve kurşun alımları insan sağlığı için doğrudan önem taşır. Bitkinin kurşun alma mekanizması henüz açıklığa kavuşmamıştır ve toprak sisteminden ve havadan alınan miktarlar konusunda fikir birliğine varılamamıştır.

Çoğu bitki türlerinin kurşun içeriği normal olarak 0.5-3 ppm arasındadır. Ancak bazıları için kurşun toksisite düzeyi çok yüksektir. Bu durum oldukça tehlikeli olabilir. Çünkü bu tür bitkiler insan tüketimi için zararlı düzeyde kurşun içerdikleri halde hiçbir toksik belirti göstermezler ve gayet sağlıklı görünürler. Kurşun birikimine karşı marul bitkisinin yulafa oranla daha fazla hassas olduğu belirtilmiştir. Yine mısır bitkisinin gövdesinde önemli miktarda kurşun artışı olduğu halde tanelerde olmadığı bulunmuştur. Bu sonuç kurşunla bulaşmış topraklarda yetiştirilen mısırın silaj olarak kullanılmasının tane halinde kullanmaya oranla daha tehlikeli olabileceğini göstermektedir (29).

### **ÇİNKO, (Zn)**

Çinko büyük ölçüde alaşımlarda, mürekkep, kopya kağıdı, kozmetikler ve boyaların yapımında, ayrıca bir metal kaplayıcı olarak kullanılır. Fazla endüstrileşmiş alanlarda asitliği artarak çinko içerikli yapı malzemelerini korozyona uğratan yağışlar ve maden tasfiyehaneleri bu yörelerdeki artık sulardaki çinko düzeyinin artmasına neden olmaktadır.

Çinko bitkiler ve hayvanlar için gerekli bir elementtir. Hayvan metabolizmasında birçok enzimin bileşimine girdiğinden önem taşır ve eksikliği halinde enzim aktivitesi geriler. Aynı şekilde bitki büyümesinde dehidrojenaz ve peptidaz gibi enzimler için gereklidir. Yüksek derişimlerde çinko toksisitesinden bahsedilir. Özellikle kanalizasyon çamurları gibi çok fazla çinko içerikli (50.000 ppm'e kadar) artık ürünler toprağa uygulandığında toprakta çinko birikebilmektedir.

Çinko toksisitesine fosfor ve demir gibi diğer gerekli elementlerin bitkilerce alınmasında ortaya çıkan interaksiyonlar neden olur. Çoğu bitkiler için çinko eksikliği belirtileri Zn düzeyi 20-25 ppm'den daha az olduğunda başlar. Toksik düzeyler ise yaklaşık 400 ppm ve daha fazladır. Hayvanlarda ise toksisite günlük besindeki (diyetteki) Zn içeriği

kabaca 100 ppm'i geçtiğinde başlar. Bitkilerin çoğu bu kadar yüksek Zn düzeylerinden şiddetli zarar görür. Bitkilerin hayvanlara oranla bu şekilde çinko toksisitesine karşı hassas olması, gıda zincirinde çinko birikimine karşı otomatik korunmayı sağlar. Toprağın normal şartlardaki çinko düzeyi 10-300 ppm arasında, kabaca ortalama 30-50 ppm civarındadır (29).

### **DEMİR, (Fe)**

Doğada metaller arasında demir alüminyumdan sonra ikinci gelir. Yeryüzü volkanik kayaların % 5'ini teşkil eder. Henüz tamamı ile paslanmamış, yakın zaman meteorları hariç, yeryüzünde demir hiç bir zaman serbest halde bulunmaz. Volkanik kayalarda bulunan demir, daha ziyade pirit  $FeS_2$  gibi sülfürler ve  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  gibi ferro-silikatlar halinde bulunur. Bu cevherler endüstri için saf demir elde edilmesinde pek elverişli değildirler. Fakat bu volkanik taşlar aynı zamanda büyük ölçüde daha basit demir bileşiklerini içerirler. Bu bileşiklerden serbest demir daha kolaylıkla elde edilir. Bunlar;

$Fe_2O_3$ , Hematit.

$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ , Limonit veya kahve renkli hematit

$FeCO_3$ , Siderit, demir karbonat.

$Fe_3O_4$ , Ferrozoferrik oksit veya magnetit

Bir çok yeryüzü kayalarının kahve veya kırmızı renkleri, ihtiva ettikleri demir oksitlerden ileri gelir. Demir, kompleks bileşikleri halinde bitkiler, hayvan metabolizması ve insan yapısında çok önemli rol oynar. Örneğin, kırmızı kan hücrelerindeki hemoglobin demir içeren kompleks bir bileşiktir.

Dökme demir, düşük erime noktasına sahip demir çeşitlerinden biridir. Bu demir kolaylıkla eritilerek kalıplara dökülebilir. Dökme demir, fond demiri ile yeterli miktarda hurda demirin birlikte eritilmesi ile elde edilir. Bütün dökme demirler % 2'den daha fazla karbon ve bilhassa silis ve mangan olmak üzere, çeşitli yabancı maddeleri ihtiva ederler. Bu demirler gayet sert ve kırılğan olup, kaynak yapılarak ve dövülerek işlenemezler. Başlıca kullandıkları yerler büyük direnç göstermeyen kalorifer radyatörleri ve ocaklarıdır. Yüksek fırında elde edilen demirin büyük kısmı, çelik imalatında kullanılmaktadır. Çelik, %0,1'den %1,7 mertebesine kadar karbon ve çeşitli miktarlarda diğer elementleri içeren bir demir alaşımıdır.



Demir-karbon alaşımı sertliği, karbon miktarına orantılı olarak artar. % 1,7 oranında karbon ihtiva eden bir alaşım, çeliğin en sert bir çeşididir (29).

### **ANTİMON, (Sb)**

Antimon en fazla kurşun akümülatörlerin yapımında kullanılır. Antimon ihtiva eden kurşunun dayanıklılığı arttığından, akümülatörlerde bilhassa kurşun plakaların yapımında kullanılır. Antimonlu kurşun, aynı zamanda mermi ve kovan imalatında da kullanılır. Alçak ergime noktaları bulunması ve ergimiş kütlelerinin donarken genişlemesi sebebi ile, kurşun-antimon alaşımı daktilo ve matbaa harflerinin yapımında kullanılır. Böyle bir alaşımın % 15 ile 30'u antimon ve geriye kalan % 85 ile % 70'i kurşundan ibarettir. Potasyum antimonil tartarat,  $K(SbO)C_4H_4O_6$ , tıpta kusturucu ilacı olarak kullanılır (31).

### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Tsezos ve Volesky kitin ve kitosanın hücre duvarındaki bileşenlerin metal adsorpsiyonu için önemli olduklarını ileri sürmüş ve uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değişik türde mikroorganizmalar kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini belirlemişler, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmış ve mikroorganizmaların daha etkin adsorplama özelliklere sahip olduklarını göstermişlerdir (37).

B. Nasernejad ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, havuç artıklarıyla sulu çözeltiden Cr(III), Cu(II) ve Zn(II) ağır metallerinin adsorpsiyonunu biyosorpsiyon modellerine göre karşılaştırmıştır (38).

A. Özer ve D. Özer; başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyon derişimi, ve başlangıç sıcaklığının bir fonksiyonu olarak aktif olmayan *Saccharomyces Cerevisiae* üzerinde Pb(II), Ni(II), ve Cr(VI)'nın biyosorpsiyonunu incelemişlerdir (39).

Y. Göksungur ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada, atık ekmek mayası hücrelerine NaOH, etil alkol ve ısı ile muamele edilerek Cu(II) geri kazanımı için biyosorplayıcı olarak kullanmıştır. Bu yöntemler arasında en yüksek bakır kazanımı koksitle muamele edilmiş ekmek mayası hücrelerinden elde edilmiştir (40).

V. Padmavathy ve arkadaşları 2002'de başlangıç pH'sı ve başlangıç metal derişimleriyle bağlı olarak protonlanmış aktif olmayan maya hücreleriyle Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonunu araştırmışlardır (41).

Madhem. K. Hamadi ve çalışma arkadaşları; lastik ve talaştan türetilen dasorplayıcılarla sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Sorpsiyon olayının düşük pH'da maksimuma ulaştığı bulunmuş. Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon hızı sabitleri ve termodinamik parametreler hesaplanmış (42).

Y. Nuhoglu ve E. Oğuz; Thuja arientalis kozalaklarıyla sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını incelemişler. Bu çalışma sonucunda Thuja arientalis kozalaklarının atık sulardan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için uygun bir biyosorbent olduğu belirlenmiştir (43).

Y. Sağ ve çalışma arkadaşları; R. Arrhizus ve C. Vulgaris biyosorplayıcılarıyla ikili metal karışımlarından Cr(VI), Fe(III) ve Cu(II)'nin simultane adsorpsiyonunu araştırmış ve tek bileşenli sistemler ile karşılaştırmışlardır (44).

G. Yan ve çalışma arkadaşları; Cd, Ni ve Zn'nun NaOH ile müdahale edilmiş canlı ve ölü *Mucor Ruxii* mantarıyla biyosorpsiyonu bir dizi pH aralığında incelemişler (45).

Bryant, P. S. Ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada Cu(II) ve Cr(VI) sulu çözeltiden çam talaşı üzerindeki adsorpsiyonuyla uzaklaştırılabileceğini gösterilmişlerdir (46).

Rji C. Ve Anirudhan, T. S. Tarafından yapılan bir başka çalışmada ise; poliakrilamit ile polimerize edilmiş talaşla sulu çözeltideki kurşun adsorpsiyonu incelenmiştir. Sulu çözeltiden kurşun adsorpsiyonunda işlenmiş talaşın %98'in üzerinde verim sağladığı saptanmıştır (47).

Yavuz Ö. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada Mn, Co, Cu ve Ni gibi bazı ağır metallerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için kaolin kullanılmışlardır. Çalışmada sulu çözeltiden Mn, Cu, Co ve Ni gibi ağır metallerin kaolin tarafından adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması kinetik ve termodinamik olarak incelenmiştir (48).

Jin – WHA, K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise ceviz kabuklarından aktif kömür eldesi ve bunun Cu(II) iyonu için adsorpsiyon kapasitesi araştırılmışlardır. Bu çalışmada, ceviz kabuklarının aktivasyon işlemi yüksek sıcaklıklarda ZnCl ile yapılmıştır. Ayrıca elde edilen aktif kömürün Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda Hindistan cevizinden elde edilen aktif kömürden daha üstün olduğu belirlenmiştir (49).

Bir başka çalışmada A. Mohammed ve çalışma arkadaşları, atık sulardan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması için adsorplayıcı olarak talaş kullanmışlardır. Bu çalışmada, Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması reaksiyonuna; pH, sıcaklık, temas süresi, konsantrasyon, adsorbent parçacık boyutu gibi değişkenlerin etkisi araştırılmıştır (50).

J. Yener ve Z. Aksu yaptıkları bir çalışmada granüler aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamur kullanarak fenol, o-klorofenol ve p- klorofenol`ün sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu, ortam pH`ının, başlangıç kirletici derişiminin ve bağlı grupların fonksiyonu olarak incelemiş ve bu parametrelerin adsorpsiyon hızı üzerine etkisini araştırmıştır (51).

G. Akaya ve A. Özer Acid Red 274`ün *Dicranella varia* ile sulu çözeltilerden biyosorpsiyonunu karıştırma hızı, biyosorplayıcı derişimi, sıcaklık, boya derişimine ve başlangıç pH`ına bağlı olarak incelemiş. Bu çalışma sonucunda biyosorpsiyon için optimum şartlar belirlenmiştir (52).

F. A. Abu Al – Rub ve çalışma arkadaşları, toz haline getirilmiş *Chlorella vulgaris* alg hücreleriyle sulu çözeltilerden bakır biyosorpsiyonu üzerine çalışmışlardır (53).

Volesky ve Hulax; metal bağlama kapasitelerini ve mikrobial bitkilerin listesini incelemişlerdir. Daha sonra sorpsiyon kapasitelerini langmuir ve freundlich modelleriyle tanımlanan sorpsiyon izotermleriyle değerlendirilmiştir (54).

Beveridge ve Doyle ilk olarak, biyosorpsiyonun cansız biyokütlerin pasif metallerin tutunması için alternatif ve hızlı bir fenomen olduğunu ileri sürmüştür (55).

Wase ve Faster; belli biyokütlerin bağlanma ve adsorplama kapasitelerini ticari sentetik kation değişim reçineleriyle karşılaştırmışlar (56).

Beveridge ve Murray; mantarların hücre duvarına çeşitli ligandlar yerleştirerek metal şelatasyonu gerçekleştirmiş ve hücre yüzeyi negatif yüklü komplekslerle metal iyonlarını adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır (57).

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada Adana bölgesinde yetiştirilen havuç kabukları adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Toplanan havuçlar adsorplayıcı olarak kullanıma hazır hale getirilebilmek için kabuklar ince bir şekilde soyulup, etüvde 80° sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan havuç kabukları öğütücü yardımıyla öğütülüp 60 meshlik elekten geçirilerek parçacık boyutu sabitlenmiştir. Daha sonra adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla %50 asetik asit - %50 etil alkol çözeltisiyle soklet cihazında 24 saat süreyle ekstrakte edildi. Bu işlem sonucunda elde edilen ekstrakt tekrar saf suyla soklet cihazında 12 saat süreyle ekstrakte edilerek karışımda çözünmeyen bileşenleri, asit ve alkol kalıntılarından arındırıldı. Tüm bu işlemler sonucunda elde edilen biyosorplayıcı etüvde 4 saat süreyle kurutulduktan sonra işleme hazır hale getirildi. Daha sonra modifiye edilmiş havuç atıklarında kalan fonksiyonel grupların belirlenebilmesi amacıyla IR Spektrumu alındı.

Bu çalışmada adsorplanan olarak kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir.

Madde İsmi	Formülü	Firma	Katalog No
Mangan sülfat Monohidrat	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Merck	5959
Demir sülfat Heptahidrat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	3963
Nikel sülfat Heptahidrat	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Fluka	72285
Bakır sülfat pentahidrat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Merck	2787

#### 4.1.1. Havuç Hakkında Genel Bilgiler

Havuç, içerdiği zengin vitamin ve mineraller nedeni ile özellikle A vitamini kaynağı olarak her yastan insanın günlük olarak tüketmesi gereken sebzelerden birisidir.

Havuç Umbelliferae familyasından *Daucus carota* L. türüne ait bir bitkidir.

#### 4.1.1.1.Biyolojik Özellikleri

Bir havucun enine ve boyuna kesiti alındığında, içte bir öz kısmı bulunur. Bu kısım ksilemden meydana gelmiştir. Onun üstünde içten dışa doğru kambiyum, floem ve kabuk yer alır. Floem besin maddelerinin asıl toplandığı yumuşak ve yeme özelliği olan kısımdır.

Havuçlarda renk, beyazdan başlar, sarı, turuncu, kırmızı ve mora kadar değişiklik gösterir. Renk oluşumu karotin, antisiyanin, antiklorür ve klorofilin etkisi ile meydana gelir.

Havuçta yapraklar tabak şeklindeki gövdenin ortasından çıkar. Bileşik yaprak görünümünde olup, çok parçalı, üstleri tüysüz yada tam tersi sert tüylerle kaplı olabilir. Renkleri sarı yeşil, koyu yeşil, gri veya mavimsi yeşil olabilir.

Havuç kısa gün ve serin iklim bitkisidir. Bu açıdan az ışık, düşük sıcaklık ve toprak rutubeti yeterli yerlerde en iyi gelişmeyi gösterir. Havuç üretiminde sıcaklık önemli bir faktördür. Yetiştirme anında düşük sıcaklıklar bitkilerin çiçeğe kalkmasına neden olarak ürün kayıplarına yol açar. Yüksek sıcaklıklar ise ürünün şeklini ve rengini değiştirdiğinden istenmez. En uygun sıcaklık 15,5-21°C arasındadır.

Toprak sıcaklık kadar olamasa da şekil ve renk üzerine etkilidir. Havuç derin gevşek geçirgen, organik maddesi bol, uygun miktarda kireç ihtiva eden topraklarda en iyi ürün verir. Erkencilik için kumlu-tınlı, bol ürün için milli-tınlı topraklar tercih edilmelidir.

Havuç yüksek toprak asiditesine hassas, orta derecede tuza dayanıklı bir bitkidir. En uygun toprak pH'sı 6,5-7,5'tir. Ayrıca kireççe fakir topraklardan iyi ürün alınmadığı için toprağın kireç kapsamına önem gösterilmeli, eksikliği durumunda toprağa ilavesi sağlanmalıdır.

#### 4.2. Uygulanan Metot ve Denklemler

Çalışmada kullanılan ağır metallerin çözeltileri derişimleri; UNICAN 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile makine katalogunda her bir metal için belirlenen en hassas çalışma dalga boyunda ölçümlendi.

Daha sonra sulu çözeltilerden modifiye edilmiş havuç atıklarıyla ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla; NaCH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COOH tampon ile pH'sı sabitlenmiş bir ortamda, ağır metallerin sabit başlangıç derişimli ve belirli hacimdeki çözeltileri, yine belirli ve sabit miktardaki adsorplayıcı ile 293 K, 313 K ve 333K sıcaklıklarına ayarlanmış sulu çalkalayıcı ile sabit hızda ve farklı sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonunda denge derişimleri çözeltilerin adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri belirlendi. Sonra zamana karşı derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süreleri belirlendi.

Elde edilen kinetik veriler ayrıca Lagergren (31) denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek (t-log (q<sub>e</sub>-q)) grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanarak adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads</sub>) belirlendi.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad \dots(4.1.)$$

Burada q<sub>e</sub> dengede adsorplanmış metal miktarını (mmol g<sup>-1</sup>) ve q ise t anında adsorplanmış metal miktarını (mmol g<sup>-1</sup>) göstermektedir.

Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) (32,33)değerlendirilerek (1/T – log k<sub>ads</sub>) grafiği çizildi.

$$\log k_{ads} = \log A - \frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T} \quad \dots(4.2.)$$

Buradaki doğrunun eğiminden metallerin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) belirlendi.

Bu kinetik çalışmadan sonra, sulu çözeltilerden ağır metallerin modifiye edilmiş havuç atıklarıyla uzaklaştırılmalarına ilişkin adsorpsiyon izotermi deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, NaCH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COOH tampon ile pH'sı sabitlenmiş bir ortamda, farklı başlangıç derişimlerinde ve belirli hacimdeki ağır metal çözeltileri ile belirli miktardaki adsorplayıcı sabit hızda çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözeltiler santrifüj yardımıyla adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda

kalan denge derişimleri ( $C_e$ ) belirlendi. Adsorplanan derişimler ( $q_e$ ) ise hesap yoluyla belirlendi. Sonra denge derişimlerine karşı adsorplanan miktarlar grafiğe geçirilerek üç farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görüldü ve deneysel veriler Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denk. 4.3.) değerlendirilerek ( $C_e - C_e/q_e$ ) Langmuir çizgisel izoterm grafiği çizildi.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \dots(4.3.)$$

Langmuir çizgisel izotermilerinin eğim ve kaymalarından yararlanarak  $q_m$  ve  $b$  Langmuir sabitleri belirlendi. Burada  $q_m$ , adsorpsiyon kapasitesine ilişkin Langmuir sabitinin ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ve  $b$  ise adsorpsiyon enerjisine ilişkin Langmuir sabitini ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) göstermektedir.

Üç farklı sıcaklıktaki  $b$  sabitleri Clausius – Clapeyron denkleminin adsorpsiyona uyarlanmış denkleminde (Denk.3.4.) (33) değerlendirilerek ( $1/T - \log b$ ) grafiği çizildi.

$$\log b = \log A - \frac{\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} \quad \dots(4.4.)$$

Doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) belirlendi. Burada  $\Delta H$ , adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde adsorpsiyonu için entalpi değişimini göstermektedir.

Ayrıca farklı sıcaklıklardaki  $b$  sabitleri Denklem 4.5.`de değerlendirilerek adsorpsiyon serbest entalpisi ( $\Delta G$ ) değerleri hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots(4.5.)$$

Burada  $\Delta G$  adsorplayıcı üzerindeki adsorplanan madde adsorpsiyonu için serbest entalpi değişimini göstermektedir (33).

$\Delta H$  ile  $\Delta G$  verilerinden yararlanarak Denklem 4.6`dan,  $\Delta S$  hesaplandı.



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots(4.6.)$$

Burada  $\Delta S$ , adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde adsorpsiyonu için entropi değişimini göstermektedir (33).

## 5. BULGULAR

### 5.1. MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O'un sulu çözeltiden adsorpsiyonu için UNICAN 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) katalogunda belirlenen en hassas çalışma dalga boyu olan  $\lambda = 280,1$  nm`de çalışıldı.

Daha sonra katının adsorpsiyon dengesine erişmesi için gerekli olan çözelti ile denge temas süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu deneyi gerçekleştirmek için NaCH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COOH tampon ile pH'sı 5,25`e sabitlenmiş bir ortamda, adsorplayıcı olarak hazırlanışı önceden anlatılmış olan modifiye edilmiş havuç artıklarından 0,1 gr alınarak başlangıç derişimi 100 ppm olan MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O'un 50 ml'si ile 293K, 313K ve 333K sabit sıcaklıklarına ayarlanmış bir sulu çalkalayıcı yardımıyla 140 rpm`de çalkalandı. Çizelge 1`de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarında adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>d</sub>) belirlendi. Sonra Şekil 1`de görüldüğü gibi zamana karşı denge derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süresi 293K, 313K ve 333K sıcaklıklarında sırasıyla; 60 dakika, 30 dakika ve 15 dakika olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek (Çizelge 2) (t – log(q<sub>e</sub> – q)) grafikleri çizildi (Şekil 2). Her bir sıcaklık için doğrunun eğimlerinden adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads</sub>) belirlendi (Çizelge 3). Daha sonra bulunana bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) değerlendirilerek (Çizelge 4) (1/T – log k<sub>ads</sub>) grafiği çizildi (Şekil 3). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 4,4864 .10<sup>-2</sup> J. mol<sup>-1</sup> olarak belirlendi.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında, Mn<sup>+2</sup> `un adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50`şer ml'leri ile modifiye edilmiş havuç artıklarınının 0,1 gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>e</sub>) belirlendi. Adsorplanan derişim (q<sub>e</sub>) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 5). Sonra (C<sub>e</sub> - q<sub>e</sub>) (Şekil 4) ve (C<sub>e</sub> – C<sub>e</sub>/ q<sub>e</sub>) (Şekil 5) grafikleri çizildi ve Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 6). Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminde (Denk. 4.4.) değerlendirilerek (Çizelge 7) (1/T- logb) grafiği çizildi (Şekil 6). Doğrunun eğiminden Mn<sup>+2</sup> için ΔH değeri 1,8682 J/mol olarak

belirlendi. Ayrıca b sabitlerinin Denk.4.5’de değerlendirilmesinden, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değişimleri ( $\Delta G$ ) belirlendi (Çizelge 8).  $\Delta H$  ile  $\Delta G$  değerleri Denk. 4.6’de birlikte değerlendirilerek entropi değişim değerleri ( $\Delta S$ ) belirlendi (Çizelge 8).

### 5.1.1. $MnSO_4 \cdot H_2O$ ’un Belirli Bir Derişimi İçin Örnek Hesaplama

İlk önce sulu çözülden modifiye edilmiş havuç atıklarıyla  $Mn^{+2}$ ’nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu amaçla;  $Mn^{+2}$ ’nin 100 ppm ve 50 mL. çözeltileri, 0,1 gr. adsorplayıcı ile 293 K, 313 K ve 333K sıcaklıklarına ayarlanmış sulu çalkalayıcı ile 140 rpm ve farklı sürelerde çalkalandı. Çalkalama sonunda denge derişimleri çözeltilerin adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri aşağıdaki gibi belirlendi. Sonra zamana karşı derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süreleri belirlendi.

$$t = 2 \text{ dakika için}$$

$$C_b(\text{ppm}) = 100$$

$$C_d(\text{ppm}) = 69,72$$

Adsorplanan derişim ise;

$$C_a = C_b - C_d$$

Bağıntısından,

$$C_a = 100 - 69,72$$

$$C_a = 30,28 \text{ ppm olarak hesaplandı.}$$

Elde edilen kinetik veriler (Çizelge 2) ayrıca Lagergren (31) denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek ( $t - \log(q_e - q)$ ) grafikleri (Şekil 2) çizildi. Bu grafiğin çizilmesiyle grafik eğiminden adsorpsiyon hız sabitleri aşağıdaki gibi belirlendi.

$$\text{Eğim} = k_{ads} / 2,303$$

$$0,2112 = k_{ads} / 2,303$$

$$k_{ads} = 0,4866 \text{ (dak.}^{-1}\text{)}$$

Bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) değerlendirilerek (Çizelge 4) ( $1/T - \ln k_{ads}$ ) grafiği (Şekil 3) çizildi. Buradaki doğrunun eğiminden metallerin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) belirlendi.

$$\text{Eğim} = E_a / R$$

$$0,373 = E_a / 8,314$$

$$E_a = 4,4864 \cdot 10^{-2} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

Bu kinetik çalışmadan sonra, sulu çözülden  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin modifiye edilmiş havuç atıklarıyla uzaklaştırılmalarına ilişkin adsorpsiyon izotermi deneyleri yapıldı. Bunun için daha önce belirlenen denge temas süreleri boyunca, farklı başlangıç derişimlerinde (Çizelge 5) ve 50 mL hacimdeki  $\text{Mn}^{+2}$  çözeltileri ile 0,1 gr. adsorplayıcı 140 rpm hızında çalkalandı. Denge temas süresi sonunda çözeltiler santrifüj yardımıyla adsorplayıcılardan ayrılarak adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri ( $C_e$ ) belirlendi. Adsorplanan derişimler ( $q_e$ ) ise Denklem 5.1 yardımıyla belirlendi. Sonra denge derişimlerine karşı adsorplanan miktarlar grafiğe (Şekil 4) geçirilerek üç farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizildi. Elde edilen adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görüldü ve deneysel veriler (Çizelge 5) Langmuir çizgisel izoterm denkleminde (Denk. 4.3.) değerlendirilerek ( $C_e - C_e/q_e$ ) Langmuir çizgisel izoterm grafiği (Şekil 5) çizildi. Langmuir çizgisel izotermi eğim ve kaymalarından yararlanarak  $q_m$  ve  $b$  Langmuir sabitleri (Çizelge 6) belirlendi.

Üç farklı sıcaklıktaki  $b$  sabitleri Clausius – Clapeyron denkleminin adsorpsiyona uyarlanmış denkleminde (Denk.3.4.) değerlendirilerek ( $1/T - \ln b$ ) grafiği (Şekil 6) çizildi. Doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ ) aşağıda gösterildiği gibi belirlendi.

$$\text{Eğim} = \Delta H / R$$

$$\text{Eğim} = \Delta H / 8,314$$

$$\Delta H = 0,2247 / 8,314$$

$$\Delta H = 1,8682 \text{ J.mol}^{-1}$$

Ayrıca farklı sıcaklıklardaki  $b$  sabitleri Denklem 4.5.'de değerlendirilerek adsorpsiyon serbest entalpisi ( $\Delta G$ ) değerleri hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln b$$

$$\Delta G = -8,314 \cdot 293,6,78$$

$$\Delta G = -16524,548 \text{ J.mol}^{-1}$$

$\Delta H$  ile  $\Delta G$  verilerinden yararlanarak Denklem 4.6`dan,  $\Delta S$  hesaplandı.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-16524,548 = 1,868156 - 293.\Delta S$$

$$\Delta S = 56,36 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

## 5.2. CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O `un sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için UNICAN 929 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) katalogunda belirlenen en hassas çalışma dalga boyu olan  $\lambda = 304,4 \text{ nm}$ `de çalışıldı.

Daha sonra katının adsorpsiyon dengesine erişmesi için gerekli olan çözelti ile denge temas süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu deneyi gerçekleştirmek için NaCH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COOH tampon ile pH`ı 5,25`e sabitlenmiş bir ortamda, adsorplayıcı olarak hazırlanışı önceden anlatılmış olan modifiye edilmiş havuç artıklarından 0,1 gr alınarak başlangıç derişimi 100 ppm olan CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O`un 50 ml`si ile 293K, 313K ve 333K sabit sıcaklıklarına ayarlanmış bir sulu çalkalayıcı yardımıyla 140 rpm`de çalkalandı. Çizelge 10`de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarında adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>d</sub>) belirlendi. Sonra Şekil 7`de görüldüğü gibi zamana karşı denge derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süresi 293K, 313K ve 333K sıcaklıklarında sırasıyla; 60 dakika, 30 dakika ve 15 dakika olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek (Çizelge 10) (t – log(q<sub>e</sub> – q)) grafikleri çizildi (Şekil 8). Her bir sıcaklık için doğrunun eğimlerinden adsorpsiyon hız sabitleri (k<sub>ads</sub>) belirlendi (Çizelge 11 ). Daha sonra bulunan bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) değerlendirilerek (Çizelge 12) (1/T – lnk<sub>ads</sub>) grafiği çizildi (Şekil 9). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) 3,7323.10<sup>-2</sup> (J mol<sup>-1</sup>)olarak belirlendi.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında, Co<sup>+2</sup> `un adsorpsiyon izotermi için stok çözeltilerden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50`şer mL`leri ile modifiye edilmiş havuç artıklarının 0,1 gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri (C<sub>e</sub>) belirlendi. Adsorplanan derişim (q<sub>e</sub>) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 13). Sonra (C<sub>e</sub> - q<sub>e</sub>) (Şekil 10) ve (C<sub>e</sub> - C<sub>e</sub> / q<sub>e</sub>) (Şekil 11) grafikleri

çizildi ve Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 14). Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminde (Denk. 4.4.) değerlendirilerek (Çizelge 15) ( $1/T - \ln b$ ) grafiği çizildi (Şekil 12). Doğrunun eğiminden  $\text{Co}^{+2}$  için  $\Delta H$  değeri 2,012 J/mol olarak belirlendi. Ayrıca b sabitlerinin Denk.4.5’de değerlendirilmesiyle, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değişimleri ( $\Delta G$ ) belirlendi (Çizelge 16).  $\Delta H$  ile  $\Delta G$  değerleri Denk. 4.6’de birlikte değerlendirilerek entropi değişim değerleri ( $\Delta S$ ) belirlendi (Çizelge 16).

### 5.3. $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ’un sulu çözeltiden adsorpsiyonu için UNICAN 929 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) katalogunda belirlenen en hassas çalışma dalga boyu olan  $\lambda = 249,2 \text{ nm}$ ’de çalışıldı.

Daha sonra katının adsorpsiyon dengesine erişmesi için gerekli olan çözelti ile denge temas süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu deneyi gerçekleştirmek için  $\text{NaCH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$  tampon ile pH’sı 5,25’e sabitlenmiş bir ortamda, adsorplayıcı olarak hazırlanışı önceden anlatılmış olan modifiye edilmiş havuç artıklarından 0,1 gr alınarak başlangıç derişimi 100 ppm olan  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’un 50 ml’si ile 293K, 313K ve 333K sabit sıcaklıklarına ayarlanmış bir sulu çalkalayıcı yardımıyla 140 rpm’de çalkalandı. Çizelge 17’de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarında adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri ( $C_d$ ) belirlendi. Sonra Şekil 13’de görüldüğü gibi zamana karşı denge derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süresi 293K, 313K ve 333K sıcaklıklarında sırasıyla; 60 dakika, 30 dakika ve 15 dakika olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek (Çizelge 18) ( $t - \log(q_e - q)$ ) grafikleri çizildi (Şekil 14). Her bir sıcaklık için doğrunun eğimlerinden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{\text{ads}}$ ) belirlendi (Çizelge 19 ). Daha sonra bulunana bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) değerlendirilerek (Çizelge 20) ( $1/T - \ln k_{\text{ads}}$ ) grafiği çizildi (Şekil 15). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )  $3,3522 \cdot 10^{-2} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$  olarak belirlendi.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında,  $\text{Cu}^{+2}$  ’un adsorpsiyon izotermi için stok çözeltisinden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50’şer mL.’leri ile modifiye edilmiş havuç artıklarınının 0,1 gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda ortamda kalan denge derişimleri ( $C_e$ ) belirlendi. Adsorplanan derişim ( $q_e$ ) ise hesap yoluyla

belirlendi (Çizelge 21). Sonra  $(C_e - q_e)$  (Şekil 16) ve  $(C_e - C_e / q_e)$  (Şekil 17) grafikleri çizildi ve Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 22). Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminde (Denk. 4.4.) değerlendirilerek (Çizelge 23)  $(1/T - \ln b)$  grafiği çizildi (Şekil 18). Doğrunun eğiminden  $\text{Cu}^{+2}$  için  $\Delta H$  değeri 5,6053 J/mol olarak belirlendi. Ayrıca b sabitlerinin Denk.4.5’de değerlendirilmesiyle, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değişimleri ( $\Delta G$ ) belirlendi (Çizelge 24).  $\Delta H$  ile  $\Delta G$  değerleri Denk. 4.6’de birlikte değerlendirilerek entropi değişim değerleri ( $\Delta S$ ) belirlendi (Çizelge 24).

#### 5.4. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçlar

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ’un sulu çözülden adsorpsiyonu için UNICAN 929 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (AAS) katalogunda belirlenen en hassas çalışma dalga boyu olan  $\lambda = 351,5 \text{ nm}$ ’de çalışıldı

Daha sonra katının adsorpsiyon dengesine erişmesi için gerekli olan çözelti ile denge temas süresinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Bu deneyi gerçekleştirmek için  $\text{NaCH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$  tampon ile pH’sı 5,25’e sabitlenmiş bir ortamda, adsorplayıcı olarak hazırlanışı önceden anlatılmış olan modifiye edilmiş havuç artıklarından 0,1 gr alınarak başlangıç derişimi 100 ppm olan  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’un 50 ml’si ile 293K, 313K ve 333K sabit sıcaklıklarına ayarlanmış bir sulu çalkalayıcı yardımıyla 140 rpm’de çalkalandı. Çizelge 25’de görüldüğü gibi çeşitli zaman (t) aralıklarında adsorplanmadan ortamda kalan denge derişimleri ( $C_d$ ) belirlendi. Sonra Şekil 19’de görüldüğü gibi zamana karşı denge derişimleri grafiğe geçirilerek denge temas süresi 293K, 313K ve 333K sıcaklıklarında sırasıyla; 60 dakika, 30 dakika ve 15 dakika olarak belirlendi. Daha sonra bu üç sıcaklıkta elde edilen kinetik veriler Lagergren denkleminde (Denk. 4.1.) değerlendirilerek (Çizelge 26)  $(t - \log(q_e - q))$  grafikleri çizildi (Şekil 20). Her bir sıcaklık için doğrunun eğimlerinden adsorpsiyon hız sabitleri ( $k_{\text{ads}}$ ) belirlendi (Çizelge 27). Daha sonra bulunana bu adsorpsiyon hız sabitleri Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2.) değerlendirilerek (Çizelge 28)  $(1/T - \ln k_{\text{ads}})$  grafiği çizildi (Şekil 21). Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi ( $E_a$ )  $3,3991 \cdot 10^{-2} \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$  olarak belirlendi.

Bu kinetik çalışmalardan sonra 293 K, 313 K ve 333 K sıcaklıklarında ve 140 rpm çalkalama hızında,  $\text{Ni}^{+2}$  ’un adsorpsiyon izotermi için stok çözülden hazırlanan farklı başlangıç derişimli çözeltilerin 50’şer mL’leri ile modifiye edilmiş havuç artıklarının 0,1 gramlık numuneleri denge temas süreleri boyunca çalkalandı. Denge temas süreleri sonunda

ortamda kalan denge derişimleri ( $C_e$ ) belirlendi. Adsorplanan derişim ( $q_e$ ) ise hesap yoluyla belirlendi (Çizelge 29). Sonra  $(C_e - q_e)$  (Şekil 22) ve  $(C_e - C_e / q_e)$  (Şekil 23) grafikleri çizildi ve Langmuir sabitleri hesaplandı (Çizelge 30). Langmuir denkleminde bulunan b sabitleri Clausius–Clapeyron denkleminde (Denk. 4.4.) değerlendirilerek (Çizelge 31)  $(1/T - \ln b)$  grafiğı çizildi (Şekil 24). Doğrunun eğiminden  $Ni^{+2}$  için  $\Delta H$  değeri 2,9065 J/mol olarak belirlendi. Ayrıca b sabitlerinin Denk.4.5’de değerlendirilmesiyle, üç sıcaklık için ayrı ayrı serbest entalpi değışimleri ( $\Delta G$ ) belirlendi (Çizelge 32).  $\Delta H$  ile  $\Delta G$  değeri Denk. 4.6’de birlikte değerlendirilerek entropi değışim değeri ( $\Delta S$ ) belirlendi (Çizelge 32).

### 5.5. $Mn^{+2}$ Metaline İlişkin Tek Nokta Adsorpsiyon Deneyine İlişkin Örnek Hesaplama

2000 ppm `lik stok çözeltilisinden hazırlanan 100 ppm başlangıç çözeltilisinin 50 ml`si ile 0,1 gr modifiye edilmiş havuç atıkları  $NaCH_3COOH / CH_3COOH$  tampon ile pH`ı sabitlenmiş bir ortamda, 60 dakika süre ile 293K`e ayarlanmış bir sulu çalkalayıcı yardımıyla çalkalandı. Bu süre sonunda çözeltili santrifüjlenerek  $\lambda = 280,1$  nm dalga boyunda spektrometrik olarak denge derişimi ( $C_d$ ) belirlendi.

$$C_b(\text{ppm}) = 100$$

$$C_d(\text{ppm}) = 38,00$$

Adsorplanan derişim ise;

$$C_a = C_b - C_d \quad \dots(5.1)$$

Bağıntısından,

$$C_a = 100 - 38,00$$

$$C_a = 62,00 \text{ ppm olarak hesaplandı.}$$

Bu verilerden de yararlanarak yüzde uzaklaştırılma (% U) aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı(Çizelge 33).

$$\%U = \frac{C_b - C_d}{C_b} \cdot 100 \quad \dots(5.2)$$



$$\% U = \frac{100-38,00}{100} \times 100$$

$\% U = 62$  olarak hesaplandı.

### **5.6.Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarının Yüzey Asitliği Şiddetinin Belirlenmesi**

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak kullandığımız modifiye edilmiş havuç atıklarının yüzeyinin asidik grupları mı, yoksa bazik grupları mı daha iyi adsorpladığını belirlemek için modifiye edilmiş havuç atıklarına farklı bazik karakterdeki çözeltiler muamele edildi.

Modifiye edilmiş havuç atıklarından 1'er g alınarak 200 mL'lik erlenlere bırakıldı. Daha sonra her bir erlene bir tanesi olmak üzere 0.1 N derişimli NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa çözeltilerinden 50'şer mL eklendi. Erlenler oda sıcaklığında ve 140 rpm çalkalama hızında 24 saat çalkalandı. Çalkalama sonunda erlenler içerisindeki modifiye edilmiş havuç atıkları santrifüjlenerek ayrıldı. Elde edilen çözeltilerin her biri 0.01 N HCl ile geri titre edildi. Titrasyon sonucunda modifiye edilmiş havuç atıklarının adsorpladığı madde miktarları bulunarak (Çizelge 34) grafiğe geçirildi (Şekil 25).

## ÇİZELGELER

**Çizelge 1.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.

293K		313 K		333K	
t(dak.)	$C_d \cdot 10^2 (\text{mmol L}^{-1})$	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2 (\text{mmol L}^{-1})$	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2 (\text{mmol L}^{-1})$
2	3,486	2	2,686	2	2,569
5	2,748	5	2,116	5	2,078
10	2,359	10	1,953	10	1,934
15	2,204	15	1,902	15	1,931
30	1,978	30	1,890	30	1,909
45	1,905	45	1,893	45	1,930
60	1,900	60	1,901	60	1,962
90	1,867	90	1,921	90	2,032
120	1,867	120	1,950	120	2,065
150	1,813	150	1,954	150	2,002
180	1,888	180	1,950	180	1,964
240	1,736	240	1,956	240	1,960

**Çizelge 2.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denkleminde Değerlendirilmesi.

293K		313 K		333K	
t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$
2	-1,739	2	-2,101	2	-2,181
5	-2,054	5	-2,650	5	-2,772
10	-2,307	10	-2,996	10	-3,260
15	-2,471	15	-3,229	15	-3,678
30	-2,955	30	-3,678	30	
45	-3,237	45		45	
60	-3,482	60		60	

**Çizelge 3.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.

T(K)	$k_{ads} \cdot (\text{dak}^{-1})$
293	0,4866
313	0,8177
333	1,0250

**Çizelge 4.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$	$\ln k_{ads}$
3,41	-0,7203
3,19	-0,2012
3,00	0,0256

**Çizelge 5.**  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Veriler.

293K		313 K		333K	
$C_e \cdot 10^2 (mmol L^{-1})$	$q_e \cdot 10^2 (mmol g^{-1})$	$C_e \cdot 10^2 (mmol L^{-1})$	$q_e \cdot 10^2 (mmol g^{-1})$	$C_e \cdot 10^2 (mmol L^{-1})$	$q_e \cdot 10^2 (mmol g^{-1})$
1,162	2,880	1,568	2,431	1,071	2,928
1,630	3,370	2,031	2,969	1,406	3,593
2,131	3,869	2,127	3,873	1,633	4,366
3,018	4,182	3,579	3,921	2,502	4,997
4,791	5,851	5,345	4,655	4,151	5,848
6,895	5,605	7,140	5,360	6,235	6,265
9,425	5,575	9115	5,885	8,395	6,455
11,85	5,645	11,06	6,439	10,92	6,675
14,21	5,540	12,92	6,085	12,94	7,055
18,80	6,70	32,92	14,58	14,92	7,375
19,28	5,720	17,90	6,597	17,54	7,455
22,09	5,410	20,78	6,715	19,63	7,770

**Çizelge 6.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.

293		313		333	
$q_m \cdot (mmol g^{-1})$	$b \cdot (L mmol^{-1})$	$q_m \cdot (mmol g^{-1})$	$b \cdot (L mmol^{-1})$	$q_m \cdot (mmol g^{-1})$	$b \cdot (L mmol^{-1})$
2,2482	884,13	3,7836	1094,41	3,8403	1385,77

**Çizelge 7.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$	$\ln b$
3,41	6,78
3,19	7,00
3,00	7,24

**Çizelge 8.** Sulu Çözeltiden  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.

293K		313K		333K	
$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
-16524,54	56,36	-18198,66	58,10	-20025,71	60,10

**Çizelge 9.** Sulu Çözeltiden  $Co^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.

293K		313 K		333K	
t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )
2	3,242	2	2,654	2	2,387
5	2,520	5	1,932	5	1,780
10	2,066	10	1,752	10	1,641
15	1,610	15	1,564	15	1,575
30	1,432	30	1,564	30	1,574
45	1,450	45	1,528	45	1,582
60	1,378	60	1,541	60	1,496
90	1,409	90	1,519	90	1,510
120	1,415	120	1,558	120	1,556
150	1,419	150	1,542	150	1,580
180	1,400	180	1,550	180	1,575
240	1,441	240	1,539	240	1,633

**Çizelge 10.** Sulu Çözeltiden  $Co^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.

293K		313 K		333K	
t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$
2	-1,729	2	-1,948	2	-2,090
5	-1,941	5	-2,393	5	-2,686
10	-2,162	10	-2,650	10	-3,180
15	-2,634	15	-3,181	15	-3,699
30	-2,983	30	-3,538	30	
45	-3,143	45		45	
60	-1,729	60		60	

**Çizelge 11.** Sulu Çözeltiden  $Co^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.

T(K)	$k_{ads}$ (dak <sup>-1</sup> )
293	0,565
313	0,865
333	1,050

**Çizelge12.** Sulu Çözeltiden  $Co^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denkleminde Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln k_{ads}$
3,41	-0,5711
3,19	-0,1452
3,00	0,0496

**Çizelge 13.**  $Co^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Veriler.

293K		313 K		333K	
$C_e \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$C_e \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$q_e \cdot 10^2$ (mmol g <sup>-1</sup> )
1,112	2,888	1,021	2,978	0,760	3,240
1,580	3,420	1,356	3,643	1,125	3,874
2,081	3,919	1,583	4,416	1,180	4,820
2,968	4,231	2,452	5,047	2,549	4,951
4,741	5,851	4,101	5,898	3,653	6,147
6,845	5,655	6,185	6,315	5,049	7,450
9,375	5,625	8,345	6,505	7,095	7,905
11,80	5,695	10,87	6,725	9,645	7,855
14,16	5,590	12,89	7,105	12,03	7,967
18,75	6,750	14,87	7,425	12,92	7,675
19,23	5,770	17,59	7,405	16,26	7,940
22,04	5,460	19,53	7,870	18,68	8,370

**Çizelge 14.** Sulu Çözeltiden  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.

293		313		333	
$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )
2,2706	905,72	3,8448	1230,83	4,0080	1408,63

**Çizelge 15.** Sulu Çözeltiden  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denkleminde Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	lnb
3,41	6,80
3,19	7,12
3,00	7,29

**Çizelge 16.** Sulu Çözeltiden  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.

293K		313K		333K	
$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
-16573,29	56,52	-18511,091	59,10	-20191,90	60,60

**Çizelge 17.** Sulu Çözeltiden  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.

293K		313 K		333K	
t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	$C_d \cdot 10^2$ (mmol L <sup>-1</sup> )
2	3,006	2	3,094	2	3,154
5	2,200	5	2,008	5	2,040
10	2,007	10	1,880	10	1,724
15	1,610	15	1,431	15	1,527
30	1,110	30	1,292	30	1,461
45	1,110	45	1,210	45	1,605
60	1,060	60	1,326	60	1,435
90	1,060	90	1,317	90	1,470
120	1,080	120	1,327	120	1,783
150	1,110	150	1,346	150	1,510
180	1,120	180	1,345	180	1,497
240	1,100	240	1,360	240	1,510

**Çizelge 18.** Sulu Çözeltiden  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.

293K		313 K		333K	
t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$	t(dak)	$\log(q_e - q_t)$
2	-1,713	2	-1,752	2	-1,765
5	-1,916	5	-2,151	5	-2,217
10	-2,027	10	-2,376	10	-2,539
15	-2,258	15	-2,983	15	-3,031
30	-2,599	30	-3,187	30	-3,585
45		45	-3,495	45	-3,149
60		60		60	

**Çizelge 19.** Sulu Çözeltiden  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.

T(K)	$k_{\text{ads}} \cdot (\text{dak}^{-1})$
293	0,7017
313	0,9133
333	1,2250

**Çizelge 20.** Sulu Çözeltiden  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{\text{ads}}$
3,41	-0,3542
3,19	-0,0906
3,00	0,2031

**Çizelge 21.** Cu<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Veriler.

293K		313 K		333K	
C <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )
0,831	3,017	0,956	3,044	1,030	2,969
0,973	4,027	1,367	3,632	1,186	3,813
1,101	4,899	1,642	4,357	1,376	4,624
1,665	5,835	2,838	4,661	1,575	5,924
2,559	7,440	4,059	5,940	2,070	7,929
3,952	8,548	5,740	6,760	2,375	10,12
6,320	8,680	8,100	6,900	3,945	11,05
8,61	8,890	10,92	7,575	5,200	12,30
11,07	8,930	13,50	8,258	7,650	12,35
13,48	9,020	14,39	8,109	10,10	12,39
16,31	9,190	16,51	8,485	12,31	12,69
18,85	9,145	18,78	8,720	14,14	13,36

**Çizelge 22.** Sulu Çözeltiden Cu<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.

293		313		333	
q <sub>m</sub> . (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> . (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )	q <sub>m</sub> . (mmol g <sup>-1</sup> )	b.(L mmol <sup>-1</sup> )
3,77501	1563,50	4,9358	2088,06	6,8446	6021,70

**Çizelge 23.** Sulu Çözeltiden Cu<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.

1/T.10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	lnb
3,41	7,35
3,19	7,64
3,00	8,70

**Çizelge 24.** Sulu Çözeltiden Cu<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.

213K		313K		333K	
ΔG (J mol <sup>-1</sup> )	ΔS(J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ΔG (J mol <sup>-1</sup> )	ΔS(J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	ΔG (J mol <sup>-1</sup> )	ΔS(J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
-17913,78	61,08	-19890,96	63,50	-24097,33	72,31



**Çizelge 25.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.

293K		313 K		333K	
t(dak.)	C <sub>a</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	C <sub>a</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	t(dak.)	C <sub>a</sub> .10 <sup>2</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )
2	3,274	2	2,595	2	2,568
5	2,156	5	2,024	5	1,861
10	1,937	10	1,847	10	1,561
15	1,581	15	1,632	15	1,474
30	1,426	30	1,572	30	1,411
45	1,226	45	1,548	45	1,396
60	1,226	60	1,577	60	1,235
90	1,221	90	1,591	90	1,285
120	1,120	120	1,616	120	1,197
150	1,204	150	1,691	150	1,346
180	1,240	180	1,675	180	1,149
240	1,248	240	1,755	240	1,138

**Çizelge 26.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.

293K		313 K		333K	
t(dak)	log(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t(dak)	log(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t(dak)	log(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )
2	-1,689	2	-1,980	2	-1,931
5	-2,023	5	-2,323	5	-2,332
10	-2,168	10	-2,772	10	-2,782
15	-2,451	15	-3,076	15	-3,111
30	-2,701	30	-3,482	30	-3,824
45		45		45	
60		60		60	

**Çizelge 27.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.

T(K)	k <sub>ads</sub> . (dak <sup>-1</sup> )
293	0,6515
313	0,8737
333	1,1464

**Çizelge 28.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln k_{ads}$
3,41	-0,4284
3,19	-0,1349
3,002	0,1366

**Çizelge 29.** Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Veriler.

293K		313 K		333K	
$C_e \cdot 10^3 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$q_e \cdot 10^3 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$C_e \cdot 10^3 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$q_e \cdot 10^3 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$C_e \cdot 10^3 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$q_e \cdot 10^3 \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$
0,923	3,076	0,797	3,044	1,035	2,965
1,305	3,695	1,031	3,632	1,361	3,638
1,828	4,172	1,157	4,057	1,908	4,091
2,796	4,704	1,014	4,661	2,592	4,912
3,116	6,883	1,945	5,940	3,968	6,032
5,910	6,590	3,374	6,760	5,640	6,936
8,215	6,785	5,805	6,900	7,640	7,285
9,035	7,265	7,670	8,575	9,785	7,715
12,67	7,327	10,52	8,575	11,56	8,435
14,77	7,729	13,23	8,109	13,77	8,722
15,40	7,600	15,69	8,485	16,33	8,665
19,96	7,955	17,96	8,720	18,10	8,895

**Çizelge 30.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.

293		313		333	
$q_m \cdot \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$b \cdot \text{ (L mmol}^{-1}\text{)}$	$q_m \cdot \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$b \cdot \text{ (L mmol}^{-1}\text{)}$	$q_m \cdot \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$b \cdot \text{ (L mmol}^{-1}\text{)}$
3,7133	1026,629	4,3309	1354,392	5,4764	2065,757

**Çizelge 31.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermlerine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln b$
3,41	6,934
3,19	7,211
3,00	7,633

**Çizelge 32.** Sulu Çözeltiden Ni<sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.

213K		313K		333K	
$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
-16890,13	57,60	-18771,44	59,93	-21133,64	63,42

**Çizelge 33.** Sulu Çözeltiden 293 K`De Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasına İlişkin Tek Nokta Adsorpsiyon Verileri,

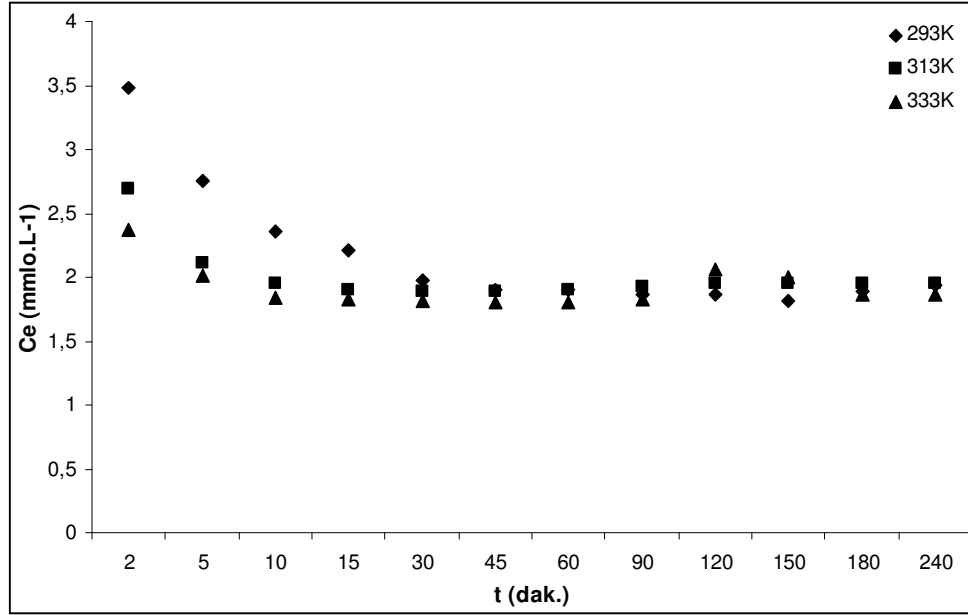
Cu		Ni		Co		Mn	
Ca/ppm	%U	Ca/ppm	%U	Ca/ppm	%U	Ca/ppm	%U
78,64	78,64	75,33	75,33	72,44	72,44	62	62

**Çizelge 34.** Talaşla, Sulu Çözeltiden Farklı Bazik Karakterli Adsorplananların Adsorplanan Derişimleri.

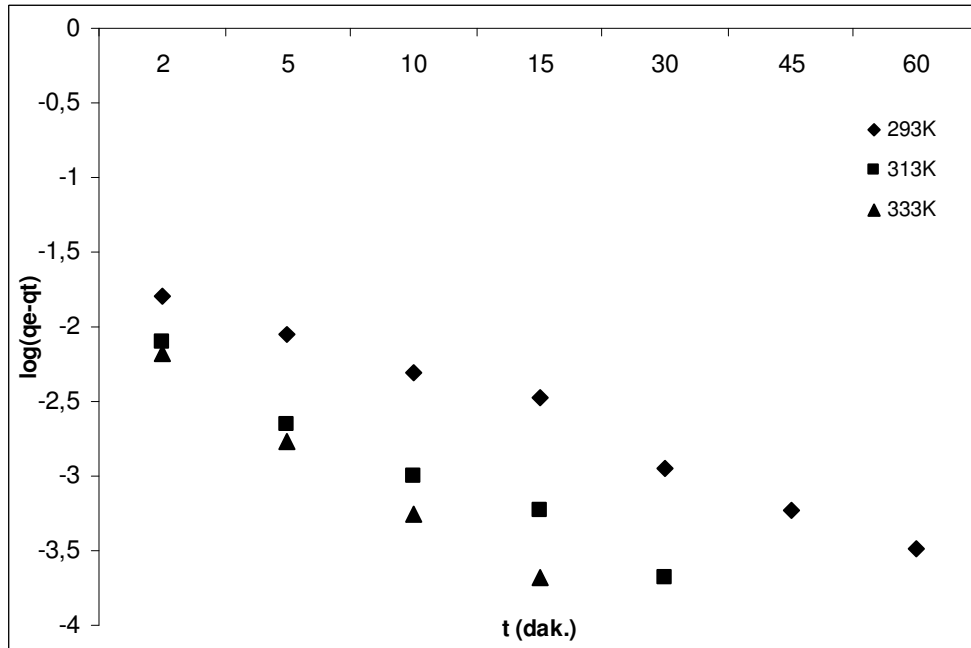
NaHCO <sub>3</sub> .10 <sup>3</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10 <sup>3</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	NaOH.10 <sup>3</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa.10 <sup>3</sup> ( mmol g <sup>-1</sup> )
2,96	11,08	13,83	19,28

## ŞEKİLLER

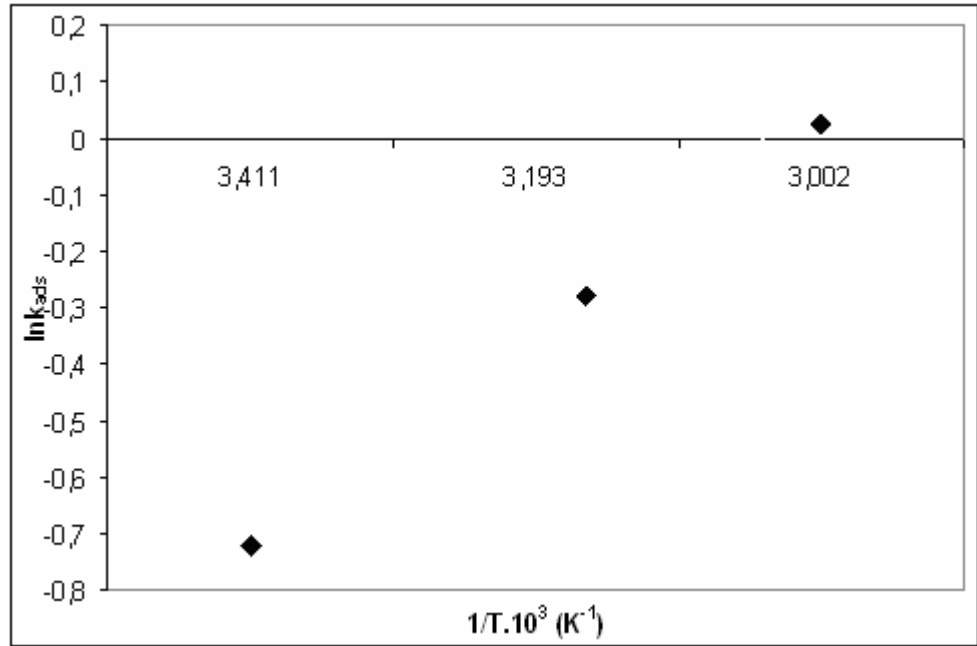
Şekil 1. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle Çeşitli Sıcaklıklardaki  $Mn^{+2}$ -ye İlişkin Kinetik Eğrileri



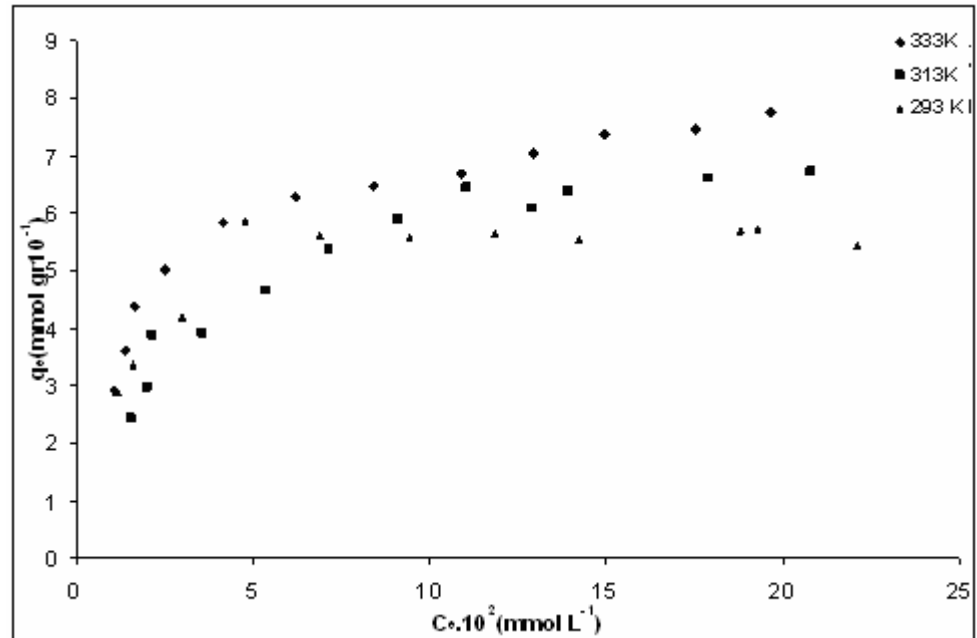
Şekil 2. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Eğrilerin Lagergren Çizimleri



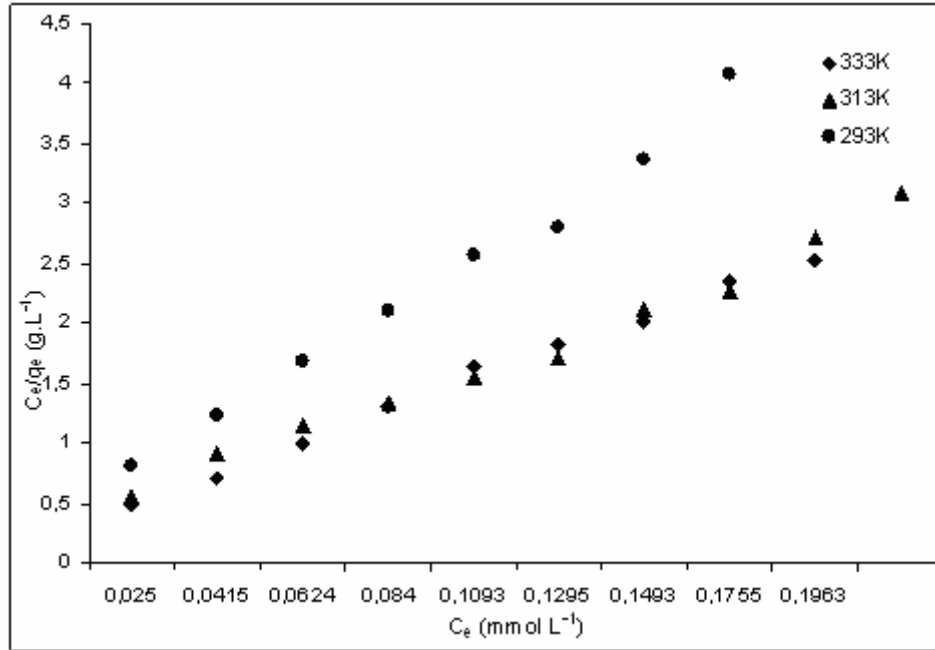
**Şekil 3.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Çizimi



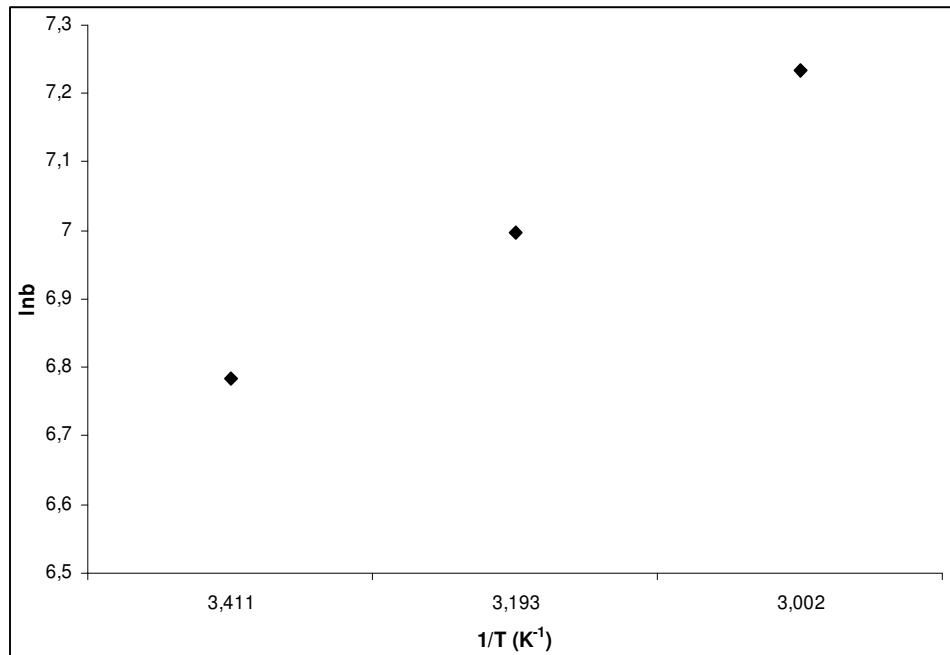
**Şekil 4.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Mn^{+2}$ 'nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi



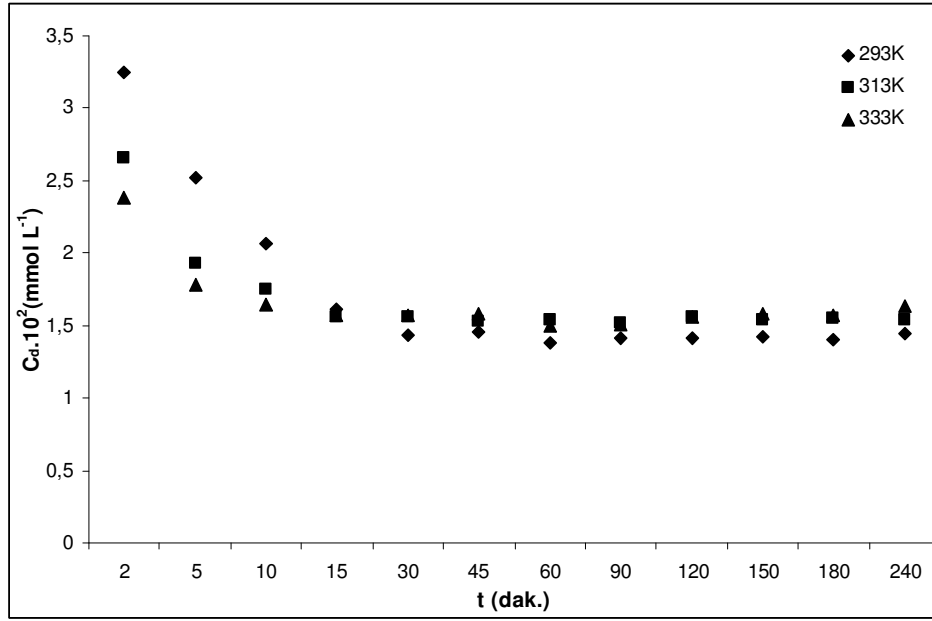
**Şekil 5.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimleri



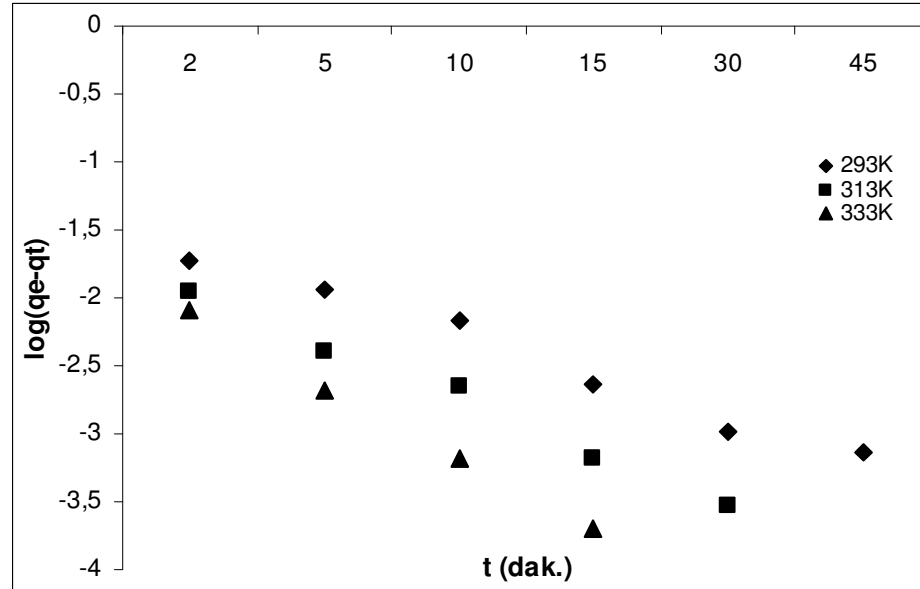
**Şekil 6.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Mn^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Clasius – Clapeyron Çizimi



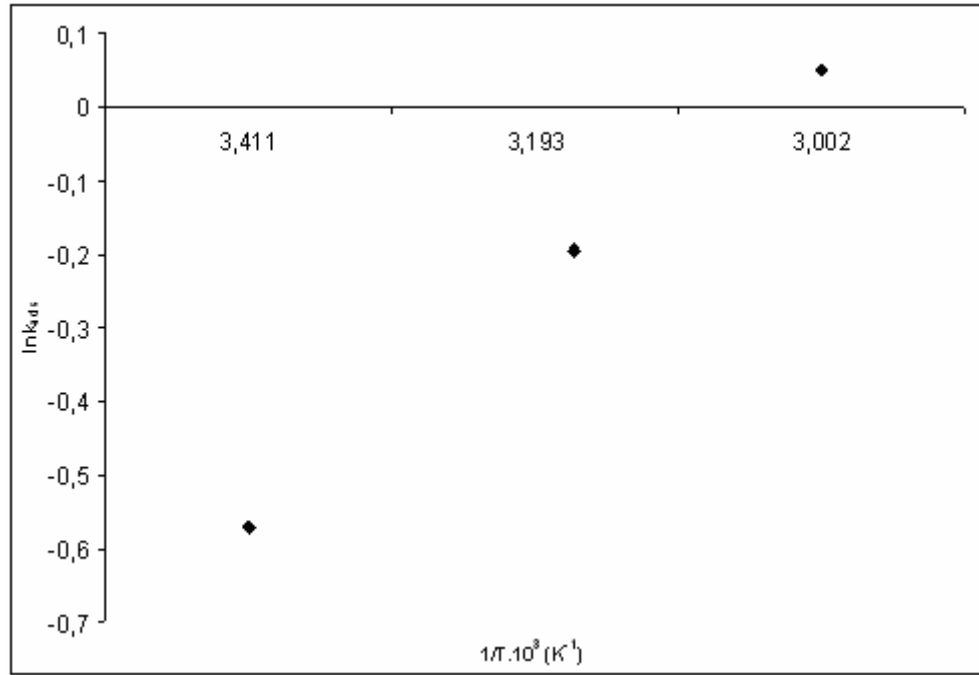
**Şekil 7.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle Çeşitli Sıcaklıklardaki  $\text{Co}^{+2}$  ye İlişkin Kinetik Eğrileri



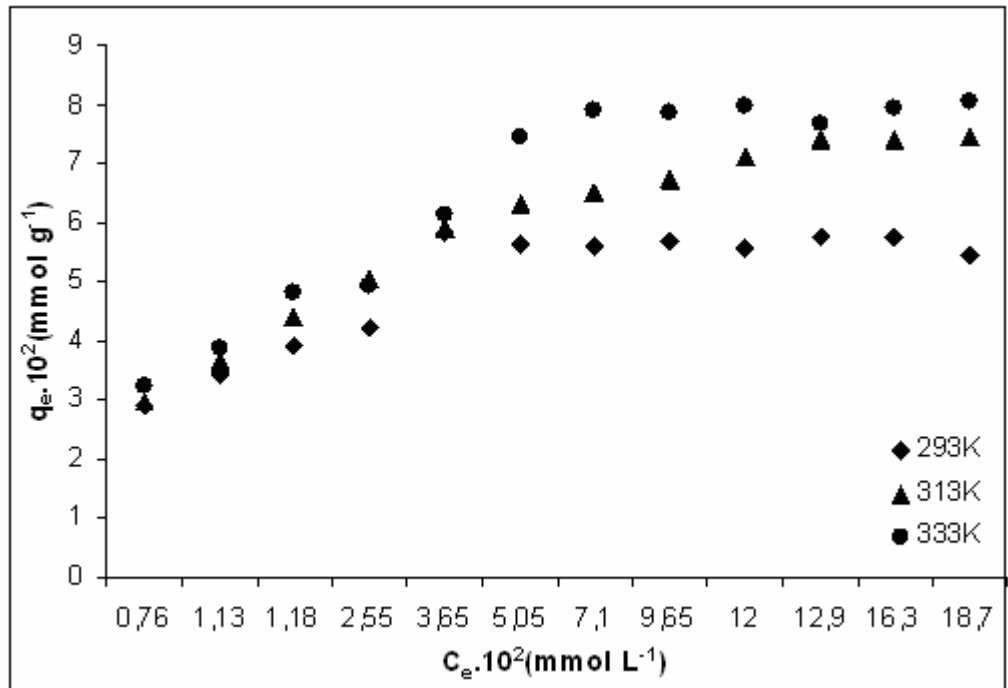
**Şekil 8.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Eğrilerin Lagergren Çizimleri



**Şekil 9.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Çizimi

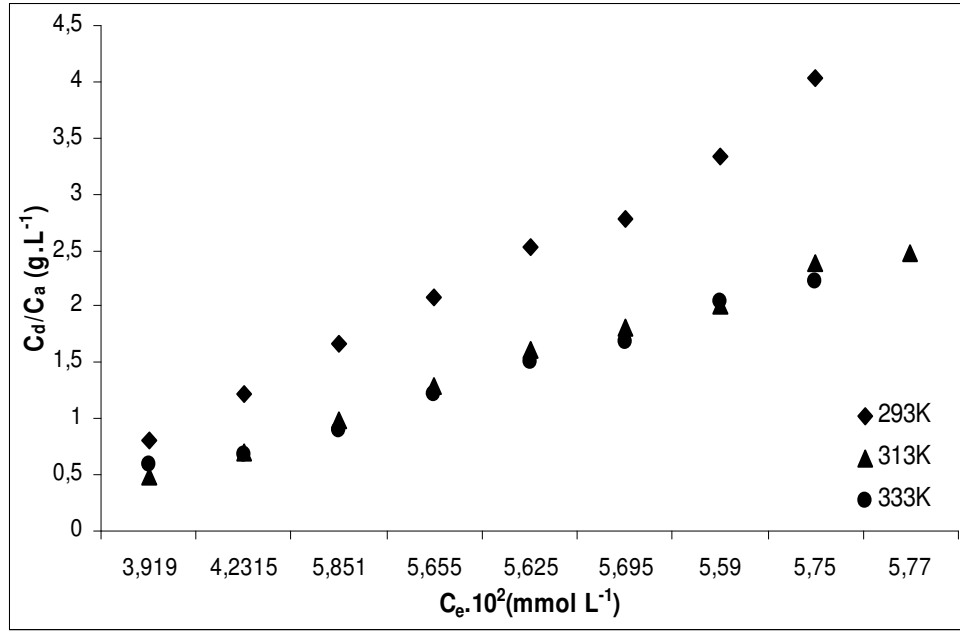


**Şekil 10.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Co}^{+2}$ 'nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermeleri

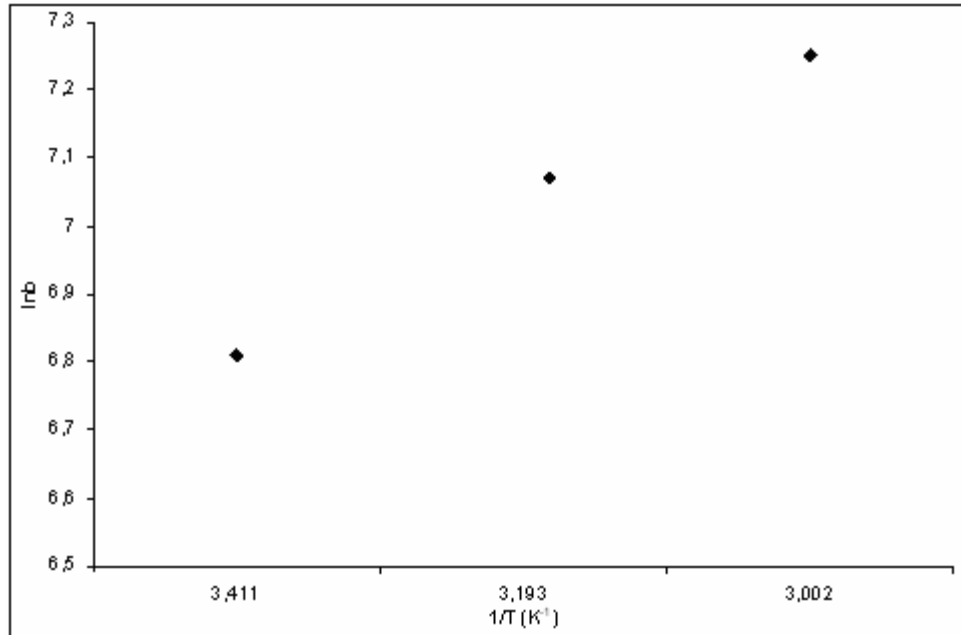




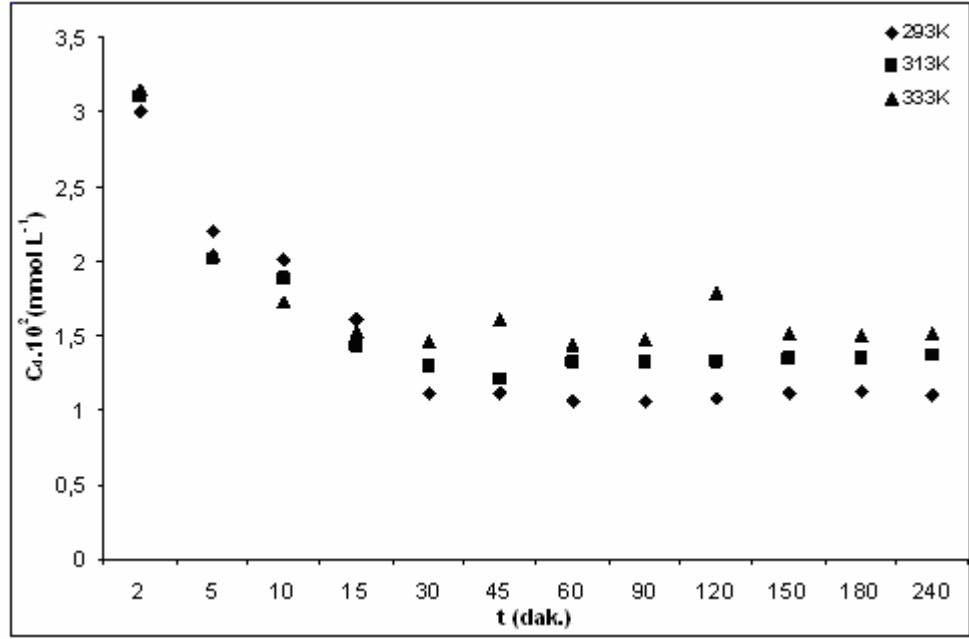
**Şekil 11.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimleri



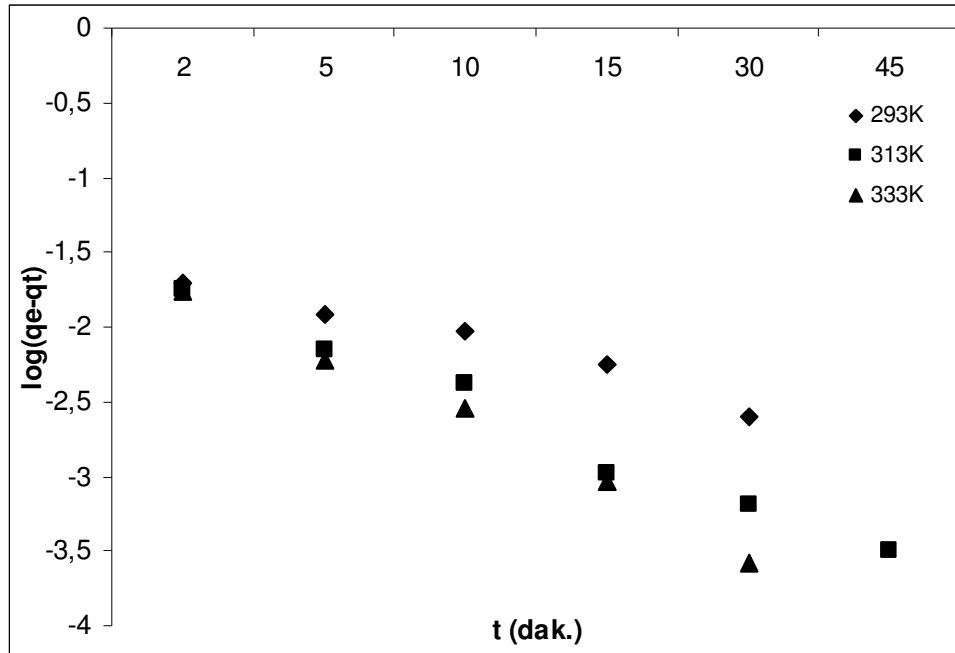
**Şekil 12.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Co}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Clasius – Clapeyron Çizimi



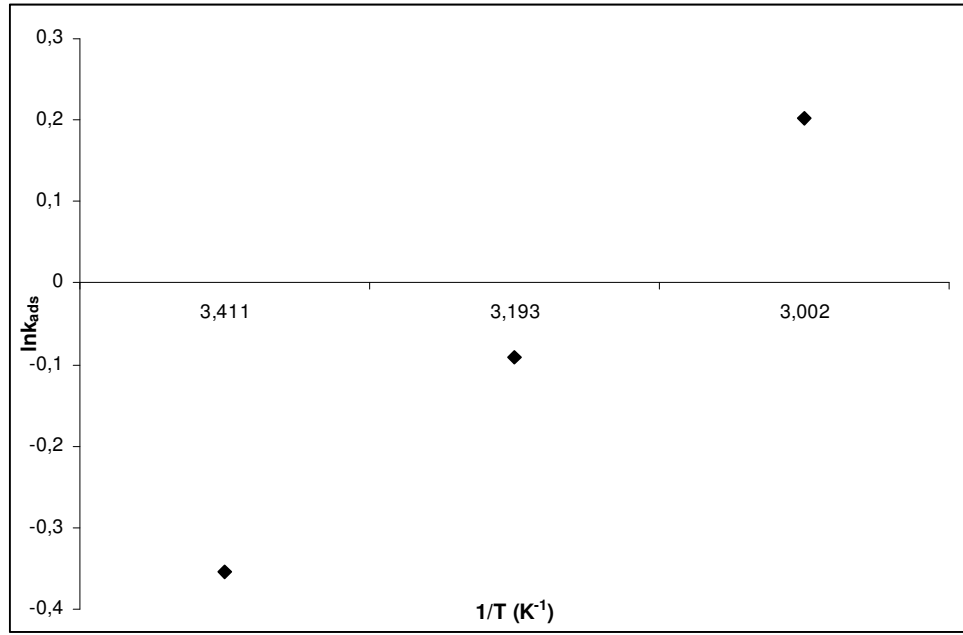
Şekil 13. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle Çeşitli Sıcaklıklardaki  $\text{Cu}^{+2}$  ye İlişkin Kinetik Eğrileri



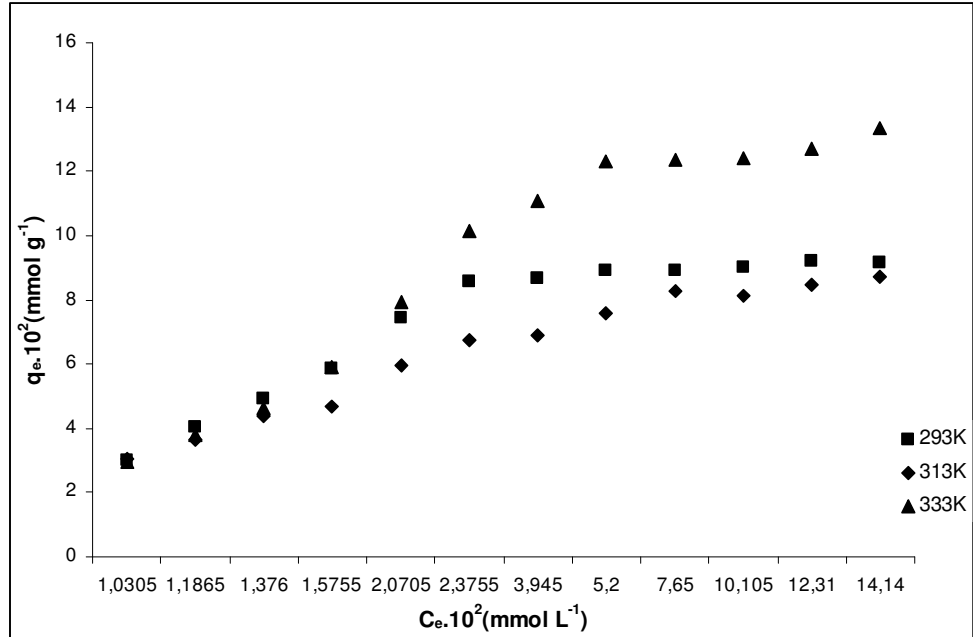
Şekil 14. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Eğrilerin Lagergren Çizimleri



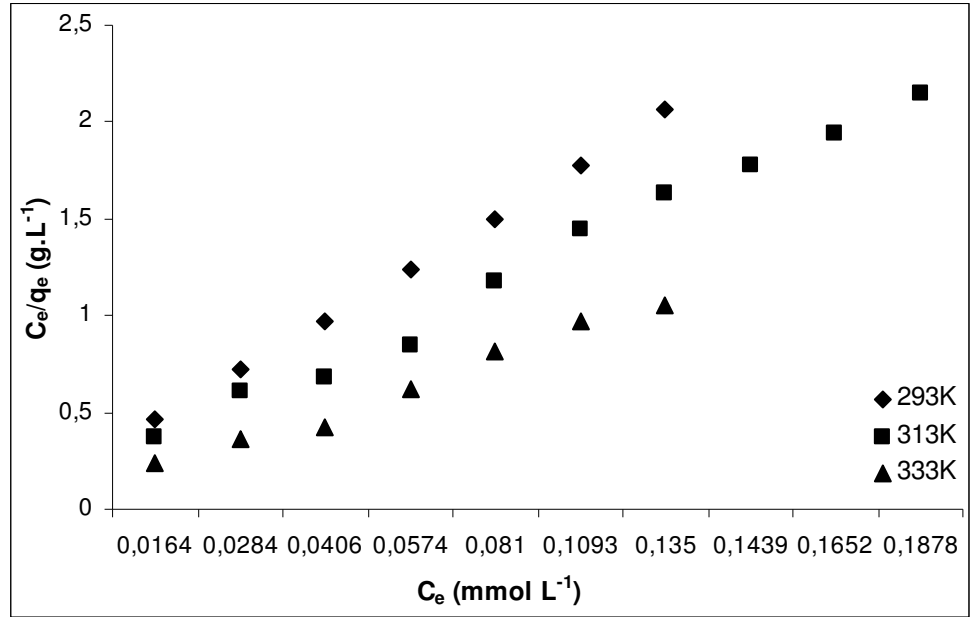
**Şekil 15.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Çizimi



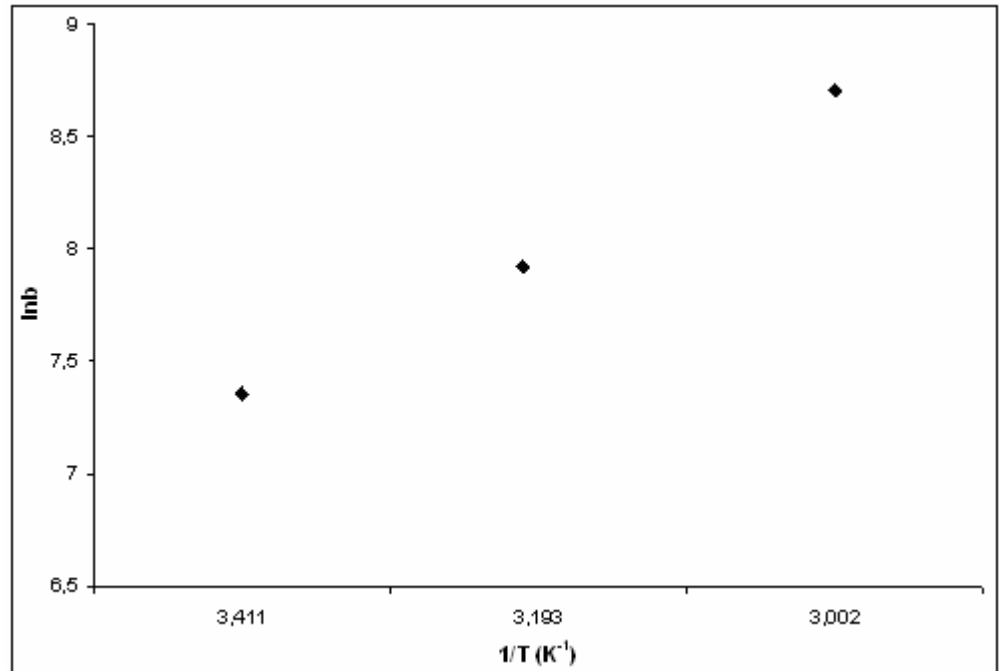
**Şekil 16.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermeleri



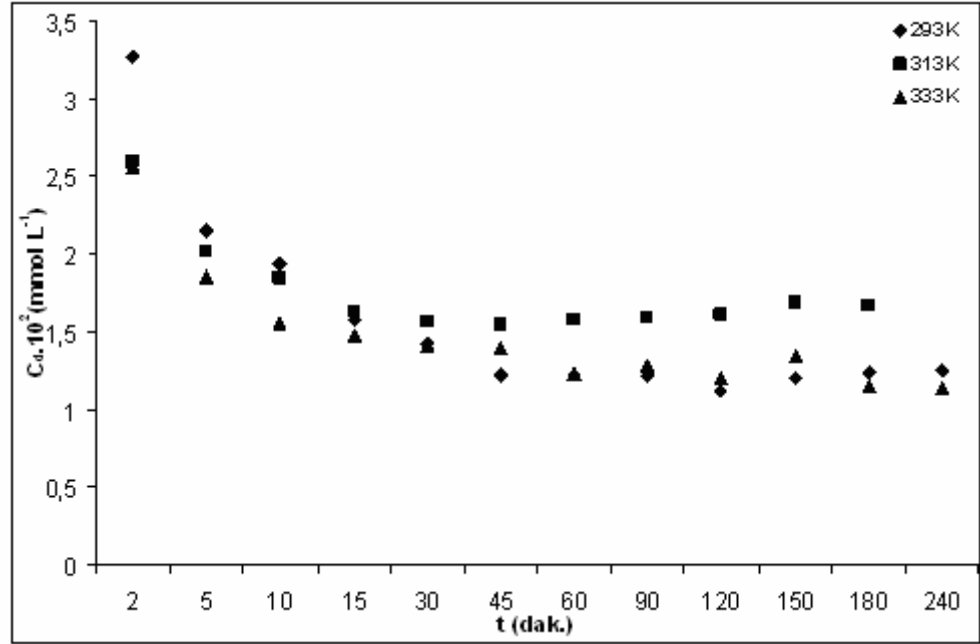
**Şekil 17.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimleri



**Şekil 18.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Cu}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Clasius – Clapeyron Çizimi

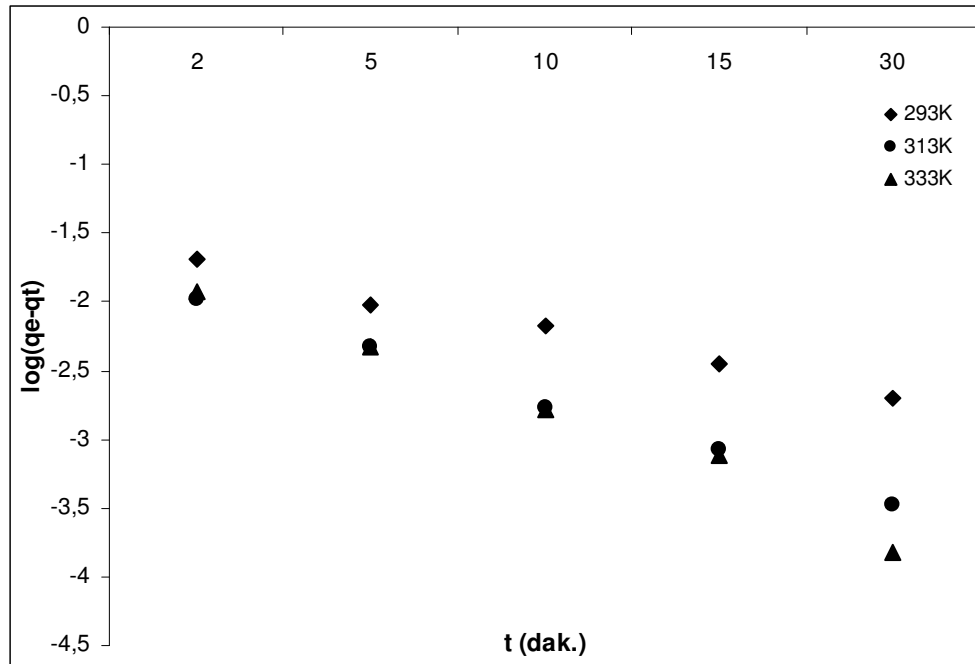


Şekil 19. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle Çeşitli Sıcaklıklardaki  $Ni^{+2}$  ye İlişkin Kinetik Eğrileri

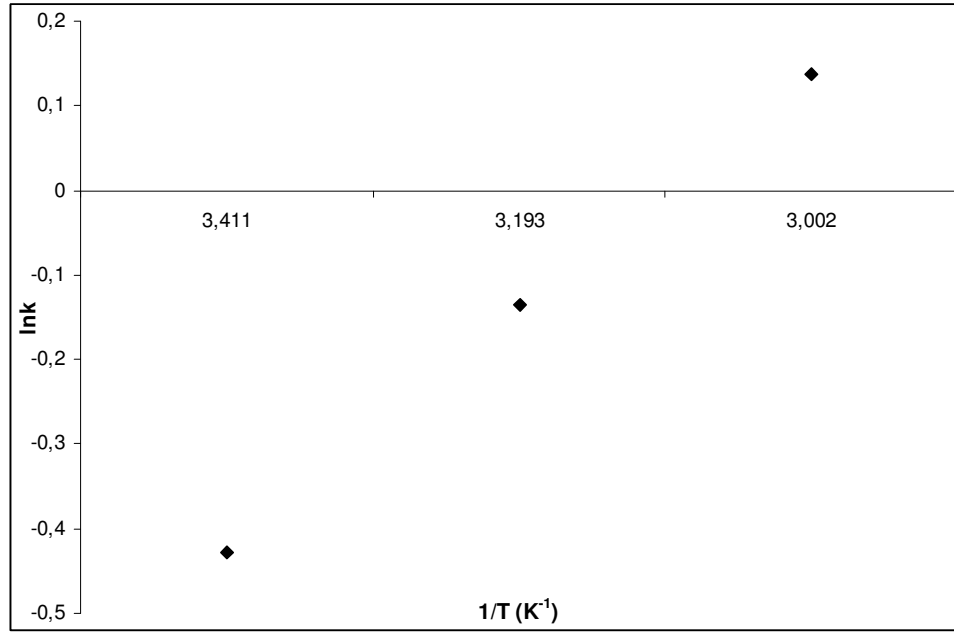


Şekil 20. Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $Ni^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Eğrilerin

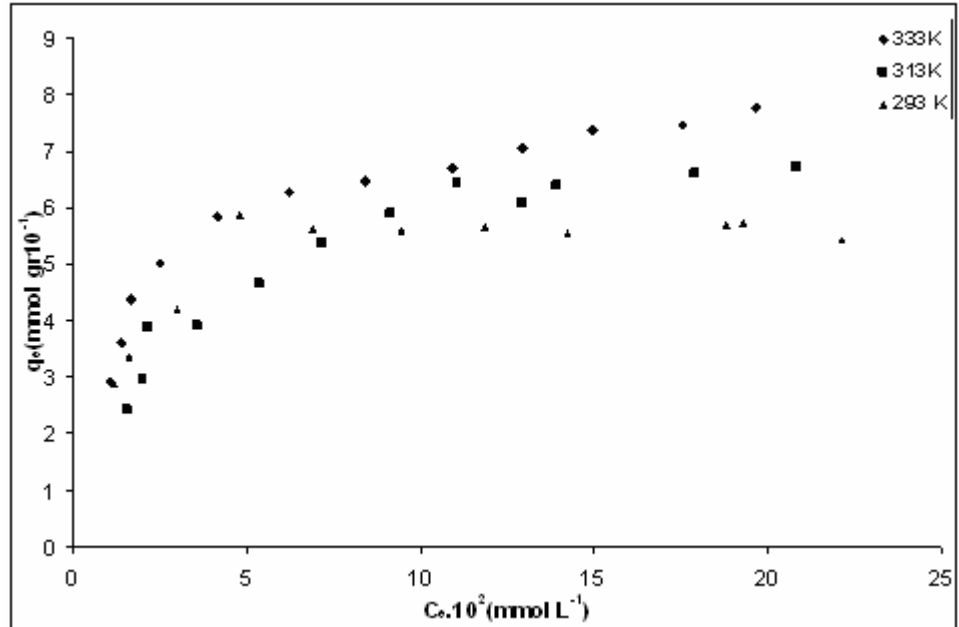
Lagergren Çizimleri



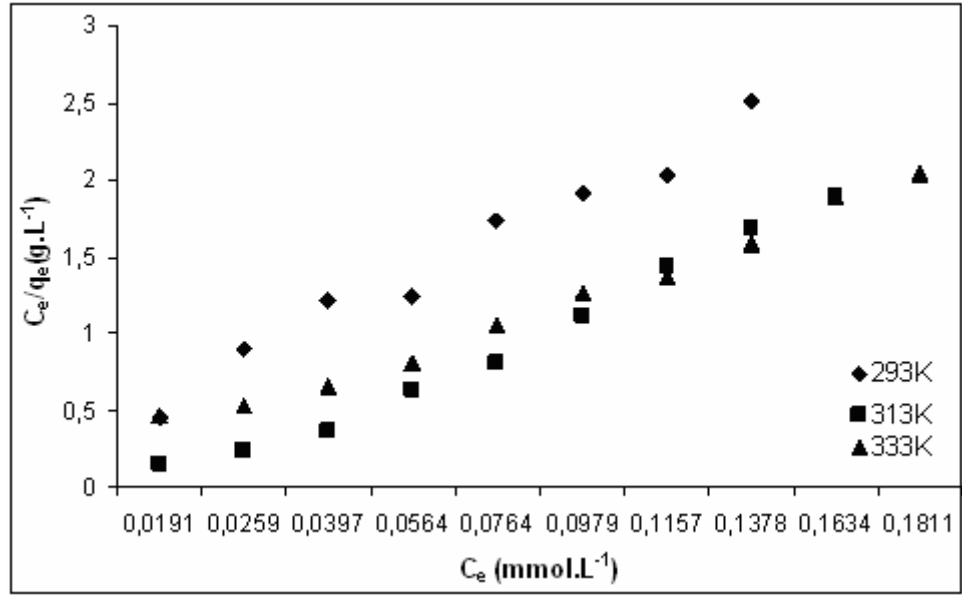
**Şekil 21.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Ni}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Arrhenius Çizimi



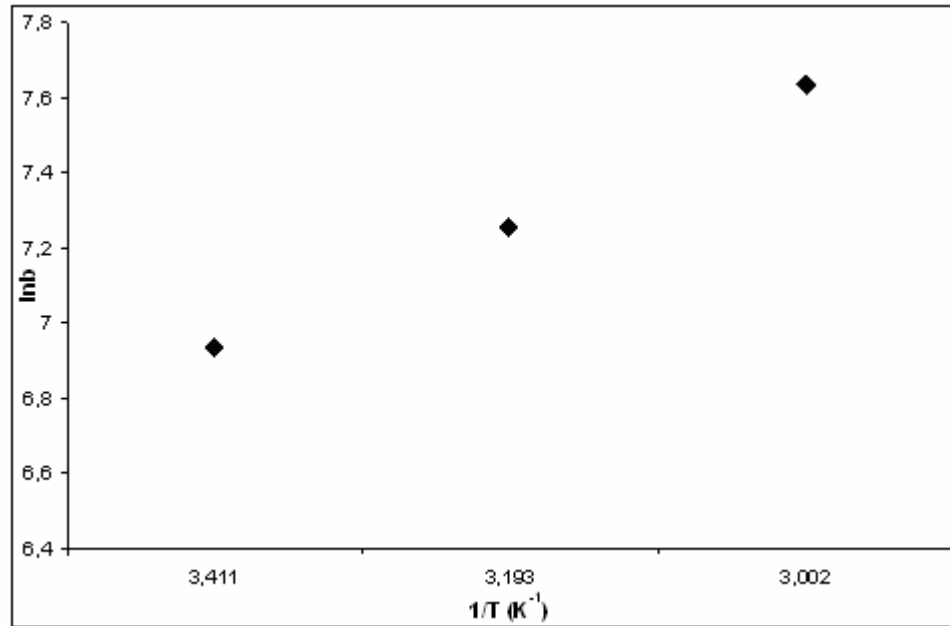
**Şekil 22.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Ni}^{+2}$ 'nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi



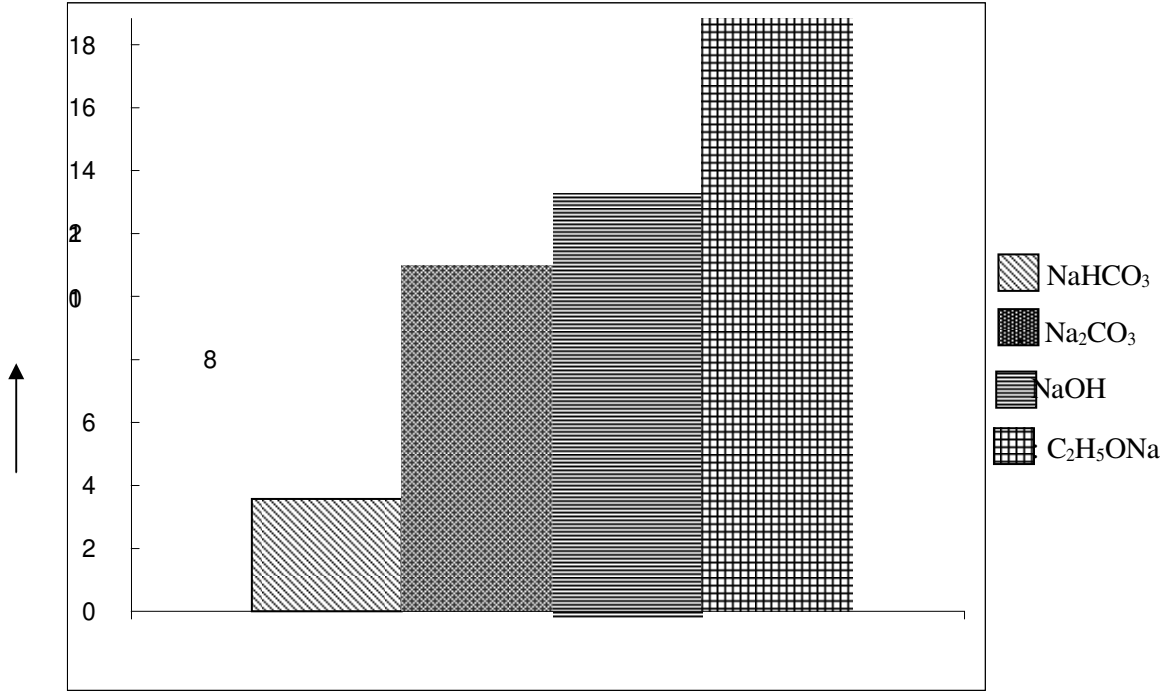
**Şekil 23.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Ni}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimleri



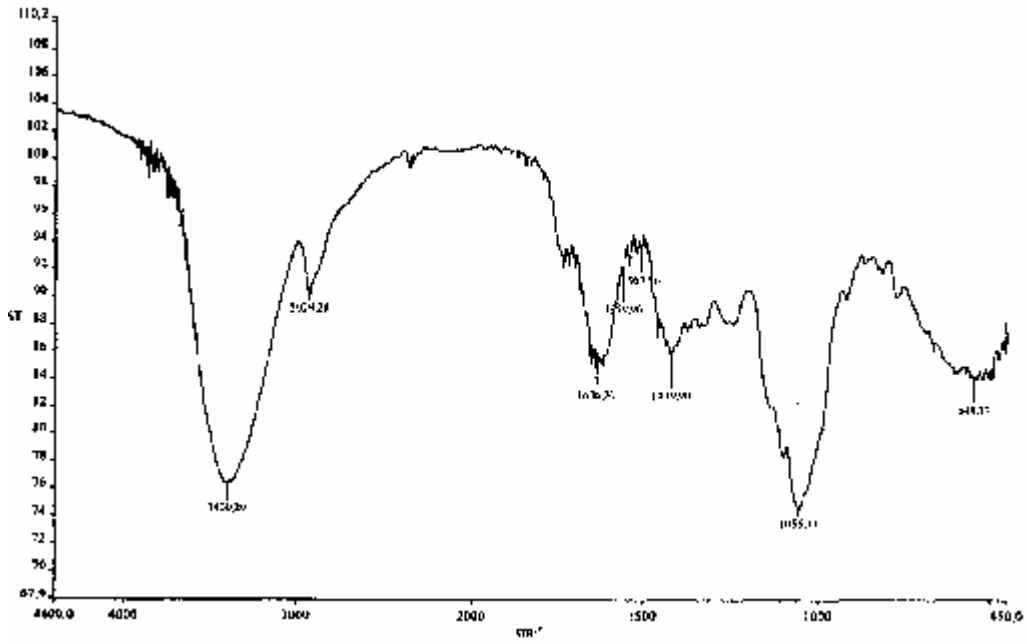
**Şekil 24.** Sulu Çözeltiden M.H.A. İle  $\text{Ni}^{+2}$  Adsorpsiyonuna İlişkin Clasius – Clapeyron Çizimi



**Şekil. 25.** Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarının Farklı Bazik Karakterdeki Çözeltilerin Adsorpsiyonundaki  $q_a$  Değerleri.

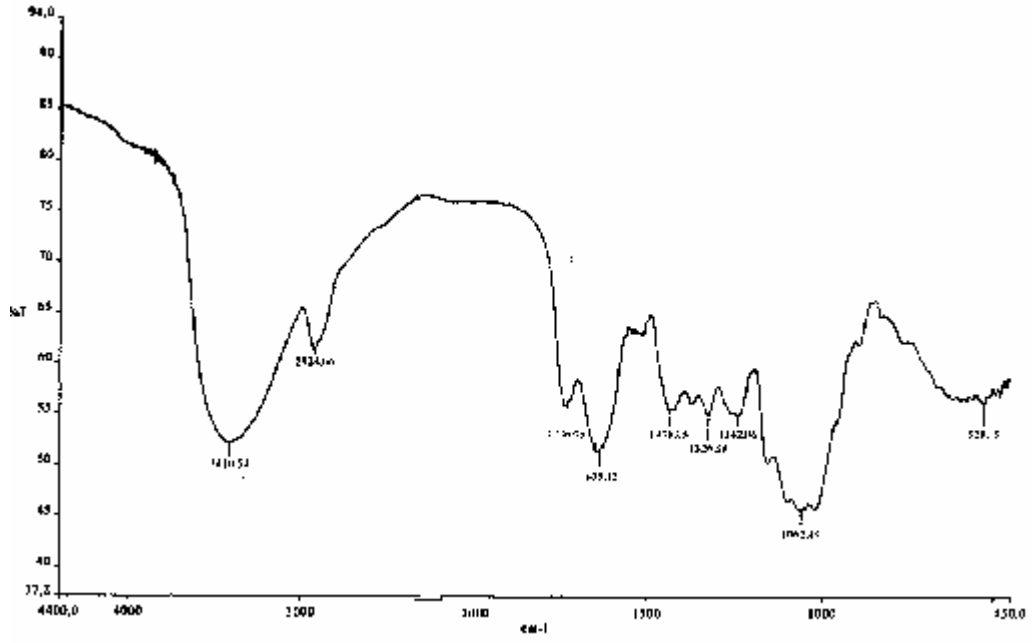
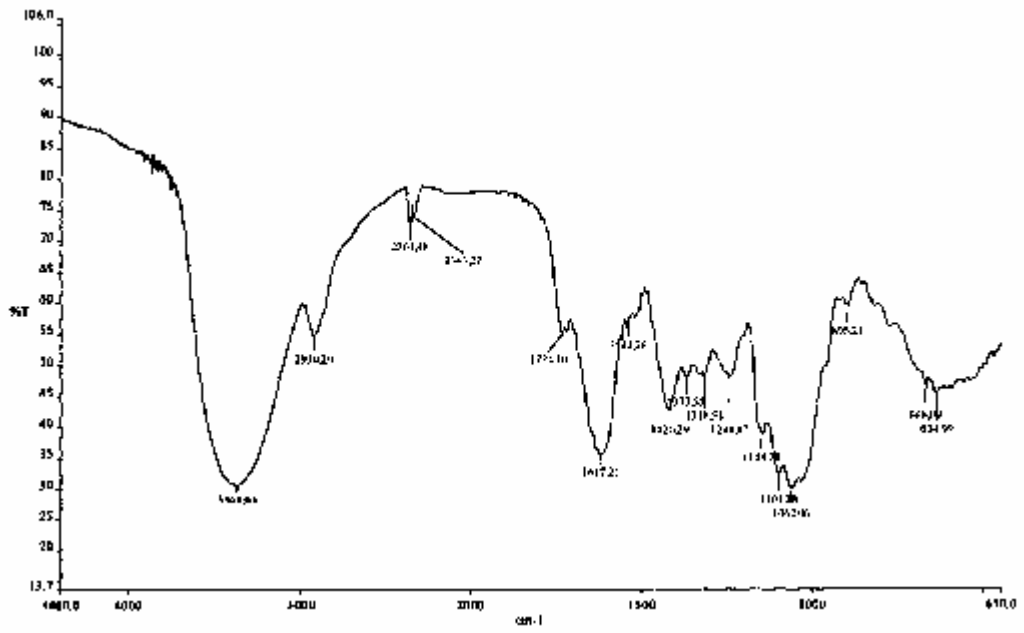


**Şekil 26.** İşlenmeden Önce Havuca İlişkin İnfrared Spektrumu

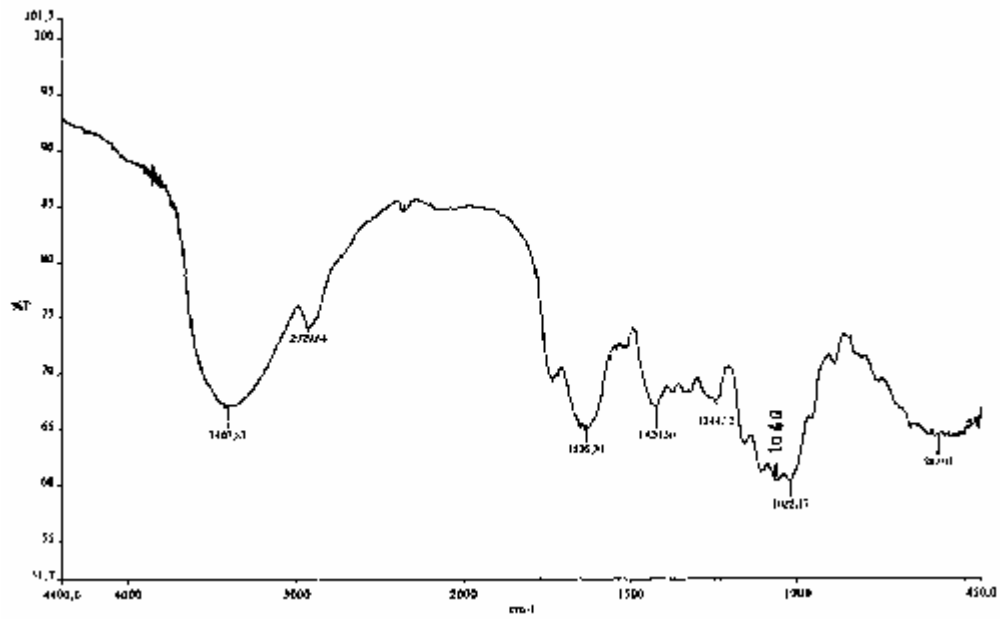




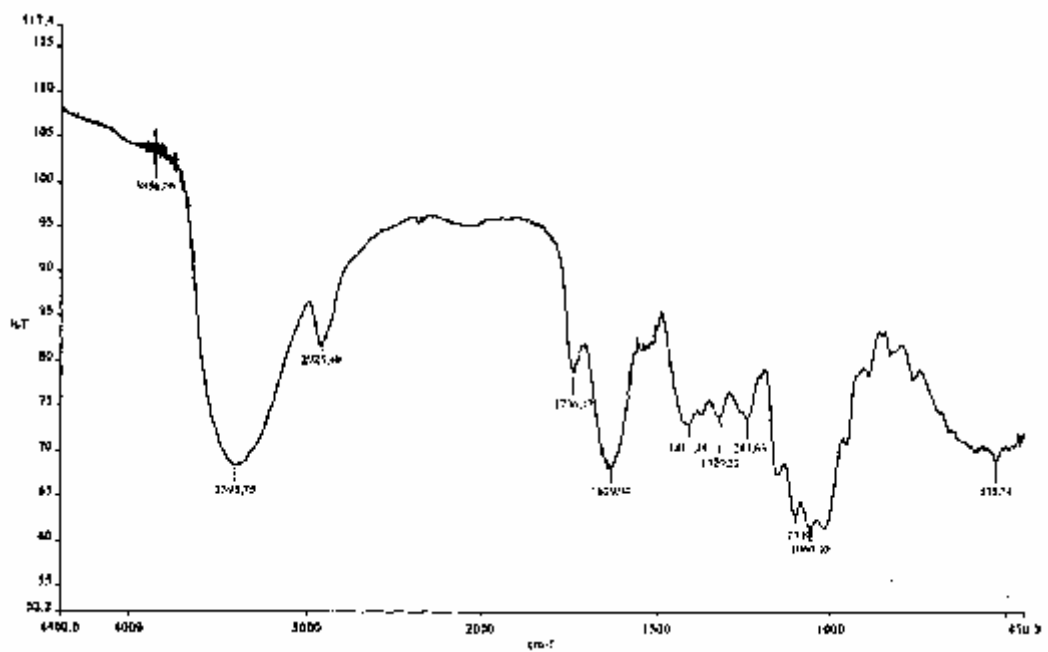
Şekil 27. Modifiye Edilmiş Havuca İlişkin İnfrared Spektrumu

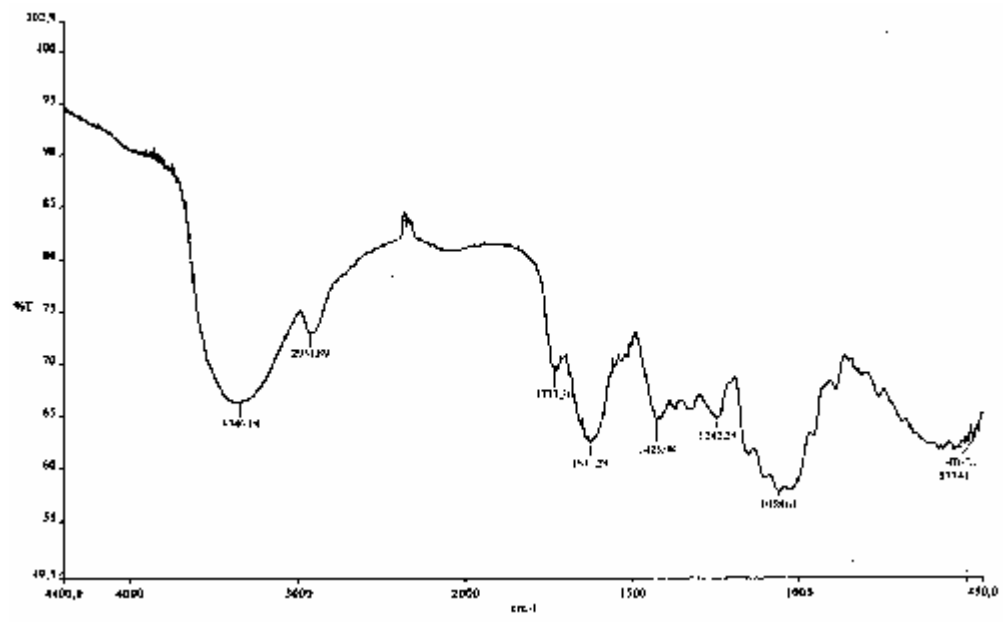
Şekil 28. Mn<sup>+2</sup> + M.H.A. İnfrared Spektrumu

Şekil 29.  $\text{Co}^{+2}$  + M.H.A. İfrared Spektrumu



Şekil 30.  $\text{Cu}^{+2}$  + M.H.A. İfrared Spektrumu



**Şekil 31.** Ni<sup>2+</sup> + M.H.A. İnfrared Spektrumu

## 6 – SONUÇ VE TARTIŞMA

Modifiye edilmiş havuç atıklarıyla, sulu çözeltiden  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Mn}^{+2}$  'nin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasına ilişkin deney sonuçlarından sıcaklık gözetmeksizin adsorpsiyon hızları ve adsorplanabilme sırasının  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  olduğu görülmektedir. Bu sıralamanın doğruluğunu, deneysel verilerimizle hesaplanan kinetik, termodinamik parametreler (Çizelge 6.1.), kullanılan ağır metallerin doğasına ilişkin özgül değerlere (Çizelge 6.2.) ve M.H.A. 'nın doğal, modifiye edilmiş ve adsorplanmış hallerinin yüzey özelliklerine (Çizelge 34, Şekil 25, 26, 27, 28, 29, 30 ve 31) göre yorumlayabiliriz.

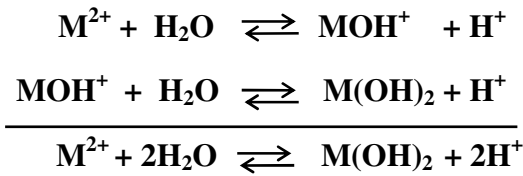
**Çizelge 6.1.** Sulu Çözeltiden M.H.A. Tarafından  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  Ve  $\text{Mn}^{+2}$  'nin Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Ve Termodinamik Parametreler

Metaller	$\text{Cu}^{+2}$			$\text{Ni}^{+2}$			$\text{Co}^{+2}$			$\text{Mn}^{+2}$		
	293K	313K	333K	293K	313K	333K	293K	313K	333K	293K	313K	333K
Sıcaklık (K)	293K	313K	333K	293K	313K	333K	293K	313K	333K	293K	313K	333K
$K_{\text{ads}} \cdot 10^2$ ( $\text{dak}^{-1}$ )	0,702	0,913	1,225	0,652	0,8737	1,1464	0,565	0,865	1,05	0,487	0,818	1,025
$E_a \cdot 10^2$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	3,3522			3,3991			3,7323			4,4864		
b ( $\text{L mmol}^{-1}$ )	1564	2088	6022	1027	1354,4	2065,8	905,72	1230,8	1409	884,1	1094	1386
$-\Delta G$	17914	19891	24097	16890	18771	21134	16573	18511	20192	16525	18199	20026
$\Delta H$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	5,6053			2,9066			2,012			1,8682		
$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	61,08	3,5	72,31	57,6	59,93	63,42	56,52	59,1	60,6	56,36	58,1	60,1

**Çizelge 6.2.** Deneyde Kullanılan Ağır Metallerin Hidroliz Sabitleri, İyonik Yarıçapları, İndirgenme Elektrot Potansiyelleri Ve Çözünürlük Çarpımları (58).

Ağır Metal İyonları	$\text{Mn}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}$	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}$
$P_{\text{kh}}$	10,70	9,60	9,40	7,53
İyonik Yarıçap $A^\circ$	0,80	0,74	0,72	0,70
İndirgenme Elektrot Potansiyeli (V)	-1,18	-0,28	-0,25	0,34
Çözünürlük Çarpımı $\text{M}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$1, \cdot 10^{-19}$

**1** – Çizelge 1, Çizelge 9, Çizelge 17 ve Çizelge 25 modifiye edilmiş havuç atıklarıyla sulu çözeltilerden 293K, 313K ve 333K sıcaklıklarında  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  `ya ilişkin çeşitli zamanlardaki denge derişimlerini içermektedir. Bu çizelgelerdeki verilerin Lagergren denkleminde (Denk. 4.1) değerlendirilmesiyle elde edilen verilerden Çizelge 2, Çizelge 19, Çizelge 17 ve Çizelge 25 daki verileri ve bu verilerden de yararlanarak Şekil 2, Şekil 8, Şekil 14 ve Şekil 20`deki grafikler çizildi. Bu grafiklerdeki doğruların eğiminden adsorpsiyon hız sabitleri  $k_{ads}$  belirlendi (Çizelge 6.2.). Kullanılan metallere ilişkin belirlenen adsorpsiyon hız sabitlerinin, metal gözetmeksizin bir metal için sıcaklıkla arttığı ve  $Cu^{+2}>Ni^{+2}>Co^{+2}>Mn^{+2}$  sırasında daha hızlı ve daha çok adsorplandığı belirlendi. Bunu, Şekil 1, 7, 13 ve 19 daki kinetik eğrilere baktığımız zaman yukarıdaki sıralamayı denge temas sürelerinin de doğruladığı görülmektedir. Bu sonuç büyük olasılıkla kullandığımız metallerin hidroliz sabitlerinin (Çizelge 6.2) farklılığından kaynaklanmaktadır. Çizelge 6.2`deki hidroliz sabiti değerlerinden  $Cu^{+2}>Ni^{+2}>Co^{+2}>Mn^{+2}$  sırasında daha fazla aşağıda belirtilen hidroliz tepkime dengesi yani ilk aşamada  $MOH^+$  oluşmakta ve M.H.A. üzerindeki negatif gruplarla daha kısa sürede etkileşerek adsorpsiyon olayı hızlı ve daha fazla miktarda adsorplanarak tamamlanmaktadır.



**2** – Adsorplanan olarak kullandığımız metallerin adsorpsiyon hız sabitlerinin, adsorpsiyona uyarlanmış Arrhenius denkleminde (Denk. 4.2) değerlendirilmesiyle elde edilen  $E_a$  - adsorpsiyon aktiflenme enerjileri (Çizelge 6.1.) açısından da adsorpsiyon hız ve miktar farklılıklarını karşılaştırırsak,  $E_a$ `ların (Çizelge 6.2.)  $Cu^{+2}<Ni^{+2}<Co^{+2}<Mn^{+2}$  olduğu görülmektedir.  $E_a$  – adsorpsiyon aktiflenme enerjisi, adsorplananın adsorplanabilmesi için sahip olması gerekli minimum enerjiye karşılık gelmektedir ve adsorpsiyon sistemine ilişkin bir büyüklüktür. Yukarıdaki  $E_a$  – adsorpsiyon aktivasyon enerjisi sıralamasına göre  $Cu^{+2}$  – M.H.A. sisteminin  $E_a$ `sı  $Mn^{+2}$  – M.H.A. sistemine göre daha düşüktür. Diğer bir ifade ile  $Cu^{+2}$  – M.H.A. sisteminin adsorpsiyon enerji engeli,  $Mn^{+2}$  – M.H.A. sisteminin adsorpsiyon enerji engeline göre daha düşüktür. Bundan dolayı düşük enerjili  $Cu^{+2}$  iyonları  $Mn^{+2}$

iyonlarından daha hızlı adsorplanmış ve adsorplanan miktar daha fazladır. Bu da deney sonuçlarımızla uyuşmaktadır.

**3** – Ayrıca çalışmada kullanılan metallerin belirlenen hız sabitlerinin farklılığı, Çizelge 6.2`deki iyonik yarıçap ile de ilişkili olarak açıklanabilir; Çizelge 6.2 incelendiği zaman kullanılan metallerin iyonik yarıçaplarının  $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$  şeklinde azaldığı görülmektedir. İyonik yarıçap azaldığı zaman sulu çözeltide hidrasyon sayısı arttığından ağırlığı artan metal ile yüzey arasında etkileşme olasılığının artması nedeniyle ağır metal daha fazla adsorplanır. Buna göre kullanılan metallerden iyonik yarıçapı en küçük olan  $Cu^{+2}$  nin en hızlı ve en fazla iyonik yarıçapı en büyük olan  $Mn^{+2}$  nin en yavaş ve en az miktarda adsorplanması gerekir. Bu da deneysel verilerimizle uyuşmaktadır.

**4** - Çizelge 6.2`deki indirgenme elektrot potansiyelleri  $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Mn^{+2}$  sırasında değişmektedir. Bir metalin indirgenme elektrot potansiyeli arttıkça yükseltgen özelliği artar, yani kolay elektron alır. Buna göre indirgenme elektrot potansiyeli en yüksek olan  $Cu^{+2}$  adsorplayıcı yüzeyindeki negatif yüklü gruplardaki elektronlarla daha kuvvetle etkileşirken, indirgenme elektrot potansiyeli en küçük olan  $Mn^{+2}$  ise daha zayıf etkileşir. Bundan dolayı  $Cu^{+2}$  daha hızlı ve fazla,  $Mn^{+2}$  ise daha yavaş ve az adsorplanır. Buda deneysel sonuçlarımızla uyuşmaktadır.

**5** – Adsorplanan olarak kullandığımız ağır metallerin Çizelge 6.2`deki metal hidroksitlerinin çözünürlük çarpımları  $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$  sırasında değişmektedir. Çözünürlük azaldığı zaman ağır metallerin daha fazla adsorplanması gerekir. Çünkü çözünenin çözücüsüne olan ilgisi azaldıkça adsorplayıcı yüzeyine olan ilgisi artmaktadır. Buna göre,  $Cu^{+2}$  nin çözünürlüğünün en az adsorpsiyon hızı ve miktarı en fazla,  $Mn^{+2}$  nin ise çözünürlüğünün en fazla adsorpsiyon hızı ve miktarının en az olması gerekir. Bu da deneysel sonuçlarımızla uyuşmaktadır.

**6** – Adsorplanan olarak kullandığımız ağır metallerin kompleks kararlılık sırası olan Irving Williams serisi  $Mn^{+2} < Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2}$  olarak verilmektedir (36). Bu sıralamaya göre  $Mn^{+2}$  nin en az ve  $Cu^{+2}$  nin en fazla adsorplanması gerekir. Çünkü kompleks kararlı olan ağır metal adsorplayıcı üzerinde daha kararlı kompleksler halinde bulunacaktır ve bu da söz konusu ağır metalin daha fazla adsorplanmasına neden olacaktır. Buna göre kompleks

kararlılık sabiti büyük olan  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin adsorpsiyonu en hızlı ve fazla, küçük olan  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin ise en yavaş ve en az olacaktır. Bu da deneysel sonuçlarımızla uyumaktadır.

7 – Şekil 4, 10, 16 ve 22 modifiye edilmiş havuç atıkları üzerinde sulu çözeltiden sırasıyla  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$ 'ye ilişkin adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Bu izotermelerin Langmuir ve adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilginin fazla olduğunu yansıtan Giles'in H tipine uydukları görüldü. Bu uygunluk Şekil 5,11, 17 ve 23'deki Langmuir çizgisel adsorpsiyon izotermelerinde de görülmektedir. Bu çizgisel izotermelerin kayma ve eğimlerinden sırasıyla adsorplayıcıya ve adsorplanana özgü olan  $C_m$  ve b Langmuir sabitleri belirlendi (Çizelge 6.1.).  $C_m$  sabiti adsorplayanın adsorplama yeteneği ile b ise adsorplananın adsorplanma eğilimi ile orantılı büyüklüklerdir. Çizelge 6, 15, 24 ve 33'de görüldüğü gibi adsorplanan ağır metallerin b sabitleri  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  sırasında değişmektedir. Çünkü yukarıdaki sıraya göre oluşan kararlı kompleks ağır metalin adsorplanabilme yeteneğini artırıp b – sabitinin büyük olmasına neden olmaktadır. Çizelge 6.1'e bakıldığı zaman b – sabitinin her bir ağır metal için sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu da sıcaklıkla adsorplayan ve adsorplanan arasındaki kimyasal etkileşmenin artmasından dolayı adsorpsiyonun arttığını gösterir. Aynı zamanda; sıcaklık gözetmeksizin b – sabitinin  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  sırasında azalmasının Irving Williams kararlılık serisine de uyduğu görülmektedir. Bu da deneysel sonuçlarımızla uyumaktadır. Bu sonuçlara göre modifiye edilmiş havuç atıkları üzerinde  $\text{Cu}^{+2}$ 'adsorpsiyonunun b – sabiti büyük olduğundan adsorplanabilme yeteneği en fazla,  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin b – sabiti en küçük olduğu için adsorplanabilme yeteneği en azdır.

8 – Kullanılan ağır metallerin sulu çözeltiden M.H.A üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin izotermelerin Langmuir izoterm tipine uygunluğundan elde edilen b – sabitlerinin (Çizelge 6, 15, 24 ve 33) Denklem 4.4, 4.5 ve 4.6'da değerlendirilmesi ile bulunan çizelge 6.1'deki  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerine bakılarak da adsorpsiyon hızı ve miktar farklılığı kanıtlanabilir;

a) Kullanılan metallere ilişkin  $\Delta G$  – adsorpsiyon serbest entalpileri aynı sıcaklıkta  $\text{Cu}^{+2} < \text{Ni}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Mn}^{+2}$  sırasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 9, 18, 27 ve 36).  $\Delta G$  – adsorpsiyon serbest entalpisi ne kadar negatif ise adsorpsiyon olayının o kadar istemli olacağını ve dolayısı ile adsorpsiyon hızının ve miktarının da o kadar fazla olacağını ifade eder. Bundan dolayı;  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin  $\Delta G$ 'sinin  $\text{Mn}^{+2}$ 'nin  $\Delta G$ 'sinden daha negatif olması  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin

adsorplanmaya karşı daha istemli olduğu, adsorpsiyon hızının daha yüksek olduğunu ve daha fazla miktarda adsorplanacağını göstermektedir. Ayrıca metal gözetmeksizin, kullanılan ağır metallere artan sıcaklıkla  $\Delta G$  değerleri daha büyük negatif değerler almaktadır (Çizelge 6.1.). Bu da adsorpsiyon hızının sıcaklıkla artacağını göstermektedir. Bu sonuç deneysel sonuçlarımızla da uyuşmaktadır.

**b)** Yine b – Langmuir sabitlerinin adsorpsiyona uyarlanmış Clausius – Clapeyron denkleminde (Denk. 4.4) değerlendirilmesiyle elde edilen  $\Delta H$  – adsorpsiyon entalpileri incelendiğinde, pozitif yani ısı alan bir olay olduğu kullanılan metallere göre  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  sırasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 6.1.).  $\Delta H$  – adsorpsiyon entalpisi ne kadar büyük ise adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki ilginin o kadar büyük olduğunu ifade etmektedir. Kullanılan metallere göre Cu – M.H.A. sisteminin  $\Delta H$ 'nin Mn – M.H.A. sistemininkinden büyük olması,  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin  $\text{Mn}^{+2}$  den daha fazla adsorplanacağını ifade etmektedir. Bu da deneysel sonuçlarımızla uyuşmaktadır.

**c)** Kullandığımız metallerin sulu çözeltilerden M.H.A. üzerindeki adsorpsiyon verilerinden yararlanarak belirlenen  $\Delta G$  ve  $\Delta H$  termodinamik parametrelerin Denklem 4.6`da değerlendirilmesi ile elde edilen  $\Delta S$  adsorpsiyon entropileri Çizelge 6.1`de görülmektedir. Bu çizelgeler incelendiğinde sabit sıcaklıkta, kullanılan ağır metallere göre  $\Delta S$ `ler  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  sırasında değişmektedir.  $\Delta S$  – adsorpsiyon entropisi düzensizliğin bir ölçüsüdür. Çözeltiden adsorpsiyonda adsorplayıcı ile çözeltideki çözünen madde arasındaki ilgi arttıkça, adsorplayıcı – adsorplanan ara yüzeyinde düzensizlik artmaktadır. Bu nedenle yukarıda verilen entropi sıralaması incelendiğinde Cu – M.H.A. sisteminde entropinin, Mn – M.H.A. sistemindeki entropiden daha büyük olması Cu`nun Mn`a göre daha ilgili olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu durum,  $\text{Cu}^{+2}$  `nin en hızlı ve en fazla  $\text{Mn}^{+2}$ `nin ise en yavaş ve en az miktarda adsorplanmasına yol açar. Bu da deneysel sonuçlarımızla uyuşmaktadır.

**9** – Sabit metal derişiminde, M.H.A. tarafından uzaklaştırılan yüzde metal derişimleri (Çizelge 37) de yukarıda anılan nedenlerden dolayı kullanılan ağır metallere adsorplanabilme sırasının  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  şeklinde olduğunu desteklemektedir.

**10** – Spektrum 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 İşlenmiş havuç ve işlenmemiş havucun adsorpsiyon öncesi ve sonrası infrared spektrumlarını içermektedir.



İşlenmemiş havucun infrared spektrumlarına bakıldığında  $3400\text{ cm}^{-1}$  de geniş O – H gerilme pikleri ve  $2920\text{ cm}^{-1}$  civarında alifatik C – H gerilme bandları göze çarpmaktadır.  $1636\text{ cm}^{-1} - 1420\text{ cm}^{-1}$  civarında da alifatik C=C gerilme titreşimlerine ait bandlara rastlanmıştır. Ayrıca  $1326\text{ cm}^{-1} - 1120\text{ cm}^{-1}$  civarında alifatik C – H eğilme titreşimleri ve  $1055\text{ cm}^{-1}$  de de C – O titreşimleri gözlenmektedir.

Modifiye havuçta ise; aynı titreşim bandları ve aynı çok yakın benzer pikler görüldüğü gibi daha belirgin olarak modifikasyonun olumlu yönde gerçekleştiğini ortaya koyan karakterize piklerde mevcuttur. Bunların en önemlisi modifikasyonda kullanılan asetik asitteki – COOH (Karboksil) gruplarının havuçtaki – OH gruplarıyla esterleşme tepkimesine girerek ester karboniline dönüştüklerini gösteren  $1736\text{ cm}^{-1}$ deki – COOR (Karbonil) gerilme bandlarıdır. Ayrıca  $1242\text{ cm}^{-1}$  de ve  $1326\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan – COOR (Karbonil) grubundaki tek bağlı oksijene ait O – H eğilme titreşimleri de görülmektedir.

Modifiye havuçtaki pikler tümüyle  $5-10\text{ cm}^{-1}$  kadar yüksek frekansa kaymışlardır.  $3410\text{ cm}^{-1}$  de çıkan daha geniş – OH bandı modifikasyon sonucunda karbonil gruplarıyla hidrojen bağı oluşturan – O – H gerilme bandlarına ait olabilir. Yani hidrojen bağının etkisi daha da belirginleşmiştir. Bu durumda bize modifikasyonun gerçekleştiğini gösteren önemli bir kanıt niteliğindedir.

Metal katyonlarının modifiye havuç ile adsorpsiyonları sonucunda, modifiye havucun infrared spektrumlarından hareketle her bir metal katyonu için ayrı ayrı sapmaların gözlenmesi beklenerek adsorpsiyon dengeleri sonucu infrared spektrumları alındı. Tüm spektrumlar genel olarak değerlendirildiğinde  $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$  sırasında iyon yarıçaplarının artışıyla adsorpsiyondaki azalmanın infrared spektrumlarında O – M<sup>+</sup> gerilme piklerinin daha düşük frekanstan daha yüksek frekansa doğru kaymasıyla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Örneğin  $\text{Cu}^{+2}$   $582\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$   $539\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Co}^{+2}$   $582\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{Mn}^{+2}$   $634\text{ cm}^{-1}$  civarına kaymıştır. Oksijenin ortaklanmamış elektron çiftine bağlı (Koordine kovalent bağ) metal katyonlarının yarıçaplarının artışıyla paralel olarak adsorpsiyon sonucu O – M<sup>+</sup> gerilme bandlarının daha yüksek frekansa kaymaları en azından her bir metal katyonunun da ayrı ayrı adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin kanıtıdır. Bundan başka analitiksel bir yorum yapılması infrared spektrumlarından kantitatif ölçüm yapmak çok sağlıklı bir sonuç vermeyeceğinden adsorpsiyon miktarı açısından çok net sonuçlar vermez. Fakat anorganiksel olarak; metal katyonunun yarıçapının artmasıyla metalin oksijene yaklaşımı sterik olarak daha zor

olacađından oluřturacađı O – M<sup>+</sup> bađının zayıf olması beklendiđinden adsorpsiyon miktarında bir dűřűř gűzlendiđi sűylenbilir.

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b>Çizelge 1.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.
<b>Çizelge 2.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 3.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.
<b>Çizelge 4.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 5.</b> $Mn^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Veriler.
<b>Çizelge 6.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.
<b>Çizelge 7.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 8.</b> Sulu Çözeltiden $Mn^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.
<b>Çizelge 9.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.
<b>Çizelge 10.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 11.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.
<b>Çizelge12.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 13.</b> $Co^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Veriler.
<b>Çizelge 14.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.
<b>Çizelge 15.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 16.</b> Sulu Çözeltiden $Co^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.
<b>Çizelge 17.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.
<b>Çizelge 18.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 19.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.
<b>Çizelge 20.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 21.</b> $Cu^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Veriler.
<b>Çizelge 22.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.
<b>Çizelge 23.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 24.</b> Sulu Çözeltiden $Cu^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.
<b>Çizelge 25.</b> Sulu Çözeltiden $Ni^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Veriler.
<b>Çizelge 26.</b> Sulu Çözeltiden $Ni^{+2}$ Adsorpsiyonuna İlişkin Kinetik Verilerin Lagergren Denklemine Değerlendirilmesi.

<b>Çizelge 27.</b> Sulu Çözeltiden Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon Hız Sabitleri.
<b>Çizelge 28.</b> Sulu Çözeltiden Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Adsorpsiyon Hız Sabitlerinin Arrhenius Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 29.</b> Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Veriler.
<b>Çizelge 30.</b> Sulu Çözeltiden Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki Langmuir Sabitleri.
<b>Çizelge 31.</b> Sulu Çözeltiden Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyon İzotermine İlişkin Farklı Sıcaklıklardaki B Sabitinin Clausius – Clapeyron Denklemine Değerlendirilmesi.
<b>Çizelge 32.</b> Sulu Çözeltiden Ni <sup>+2</sup> Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.
<b>Çizelge 33.</b> Sulu Çözeltiden 293 K`De Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasına İlişkin Tek Nokta Adsorpsiyon Verileri,
<b>Çizelge 34.</b> Talaşla, Sulu Çözeltiden Farklı Bazik Karakterli Adsorplananların Adsorplanan Derişimleri.

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Sulu çözeltiden M.H.A. ile Çeşitli Sıcaklıklardaki $Mn^{+2}$ ye İlişkin Kinetik Eğrileri
Şekil 2. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
Şekil 3. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi
Şekil 4. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi
Şekil 5. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
Şekil 6. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Clausius – Clapeyron çizimi
Şekil 7. Sulu çözeltiden M.H.A. ile Çeşitli Sıcaklıklardaki $Co^{+2}$ ye İlişkin Kinetik Eğrileri
Şekil 8. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Co^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
Şekil 9. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Co^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi
Şekil 10. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Co^{+2}$ nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi
Şekil 11. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Co^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
Şekil 12. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Co^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Clausius – Clapeyron çizimi
Şekil 13. Sulu çözeltiden M.H.A. ile Çeşitli Sıcaklıklardaki $Cu^{+2}$ ye İlişkin Kinetik Eğrileri
Şekil 14. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Cu^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
Şekil 15. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Mn^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi
Şekil 16. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Cu^{+2}$ nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi
Şekil 17. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Cu^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
Şekil 18. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Cu^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Clausius – Clapeyron çizimi
Şekil 19. Sulu çözeltiden M.H.A. ile Çeşitli Sıcaklıklardaki $Ni^{+2}$ ye İlişkin Kinetik Eğrileri
Şekil 20. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Ni^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin kinetik eğrilerin Lagergren çizimleri
Şekil 21. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Ni^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi
Şekil 22. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Ni^{+2}$ nin Değişik Sıcaklıklardaki Adsorpsiyon İzotermi
Şekil 23. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Ni^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm çizimleri
Şekil 24. Sulu çözeltiden M.H.A. ile $Ni^{+2}$ adsorpsiyonuna ilişkin Clasius – Clapeyron çizimi
Şekil. 25. Modifiye Edilmiş Havuç Atıklarının farklı bazik karakterdeki çözeltilerin adsorpsiyonundaki $q_a$ değerleri.
Şekil 26. İşlenmeden Önce Havuca İlişkin İnfrared Spektrumu
Şekil 27. Modifiye Edilmiş Havuca İlişkin İnfrared Spektrumu
Şekil 28. $Mn^{+2}$ + M.H.A. İnfrared Spektrumu
Şekil 29. $Co^{+2}$ + M.H.A. İnfrared Spektrumu
Şekil 30. $Cu^{+2}$ + M.H.A. İnfrared Spektrumu
Şekil 31. $Ni^{+2}$ + M.H.A. İnfrared Spektrumu

## KAYNAKLAR

- 1- Y. Sarıkaya, “Fizikokimya”, 1. Baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara (1993).
- 2- Z. Tez, Doktora Tezi, A.Ü. F. F., Ankara (1977).
- 3- F. Güzel, Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (1991).
- 4- S. Brunauer, “The Adsorption of Gases and Vapors”, Vol. 1 Oxford University Press, London (1942).
- 5- S. Yıldız, “Fizikokimya I”, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya (1995).
- 6- Noll, K.E., Gounaris, V.Hou, W. S., 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA
- 7- Ho, Y. S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem., 34:451-465, (1999).
- 8- Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L. Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw HillInc., Singapore, 519, (1978).
- 9- Wastewater Engineering: Treatment And Reuse, Metcalf & Eddy Inc., N.Y., 4. Baskı, 1819 s., (2003).
- 10- Keskinan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M., Forster, C. F., Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochem., 39(2):179-183, (2003).
- 11- Başbüyük, M. ve Forster, C. F, An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated Sludge System, Process Biochem., 38:1311-1316, (2003).
- 12- Chu, H. C. ve Chen, K. M., Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for The Adsorption of Basic Dyes on Biomass, Process Bio., 37 : 1129-1134, (2002).
- 13- Bayat, B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), Journal of Hazardous Materials, 95(3): 251-273, 2002.
- 14- Guzel, F., Doktora Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1991). DİYARBAKIR.
- 15- Beyhan, M., Doktora Tezi, Y. T. Ü., İstanbul (2003)
- 16- (<http://www.andrew.cmu.edu>)
- 17- Benefield, L.D., J.F. Judkins, B.L. Weand, 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, Inc., Publishers, Englewood Cliffs, NJ 07632,(1982).
- 18- Mortimer, C.E., Chemistry, 4. Edition, Van Nostrand Reinhold International Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, (1987). ENGLAND

- 19- Aksu, Z., Yener, J., A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21:695-702, (2001).
- 20- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141:1-33, (2002).
- 21- J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2 nd. Ed., Mc Graw-Hill Comp., N.Y. London (1970).
- 22- F. E. Bernardin, "Chemical Engineering Deskbook Issue", Oct. 18, 77 (1976).
- 23- J. J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", Academic Press, N.Y. London (1965).
- 24- Dönmez G, Aksu Z., *Process Biochemistry* 38, 751-762.(2002)
- 25- Ahluwalia, S. S., Goyal, D., *Bioresource Technology*, (2006)
- 26- C. H. Giles, J. J. Greczek, S. M. Makhwa, *J. Chem. Soc.*, 93 (1961).
- 27- Alexander Rether, 2002, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniversitesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen
- 28- Ö. Kahvecioğlu, G. Kartal, A. Güven, S. Timür, *Metallerin Çevresel Etkileri –I, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü*
- 29- <http://www.lenntech.com/periodic-chart.htm>
- 30- İ. Uzun, Yüksek Lisans Tezi, D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır (1998).
- 31- M. Kılıç, "C.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Fen Bil. Dergisi 3", Sivas (1985).
- 32- B. Ersoy, PHD Thesis, Istanbul Technical University, May, 2000.(Prepared in Turkish).
- 33- Lagergren, S., *Eur. Polym. J.*, 9, 525, (1973).
- 34- McKay, G., Blair, H.S., Gardner, J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 95, 108, (1983).
- 35- Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 – 140, (1918).
- 36- J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry" Harper International Edition, New York, (1978).
- 37- Tsezos, M. and Volesky, B. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 23, p. 583-604, (1981).
- 38- Nasernejad, B., Zadeh, T. E., Pour, B. B., Bygi, M. E., Zamani, A., *Process Biochemistry* 40 (2005), 1319 - 1322
- 39- Özer, A., Özer D., *Journal Of Hazardous Materials B100* (2003) 219 – 229
- 40- Gökşungur, y., Üren, s., Güvenç, U., *Turk J. Bio.* 27 (2003) 23 - 29

- 41- Padmavathy, V., Vasudevan, P., Dhingra, S. C., *Process Biochemistry* 38 1389 – 1395. (2003)
- 42- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M. LU, Max. G. Q., *Chemical Engineering Journal* 84, 95 – 105, (2001).
- 43- Nuhoğlu, Y., Oğuz, *Process biochemistry*, 38, 1627 – 1631, (2003).
- 44- Sağ, Y., Açıkel, Ü., Aksu, A., Kutsal, T., *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23, 93 – 104, (1999).
- 45- Yan, G., Viraraghavan, T., *Water Research* 37, 4486 – 4496, (2003).
- 46 - Bryant, P. S. Peterson, J.N. Lee, Brons, T. M. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 34\35, 777, (1992).
- 47- Raji, C., Anidurhan, T. S. *Indian Journal of Chemical Technology*, 4, 228 – 236, (1997).
- 48- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Guzel F., *Water Research.*, 37 (4), 948 – 95
- 49- Jin – Wha, K., Myoung – Hoi, S. Dong – Su, K., Seung – Man, S., Young – Shik, K., *Journal of hazardous materials*, 84, 301 – 315, (2001).
- 50- Ajmal, M., Khan, A. H., Ahmad, S., Ahmad, A., *Water Research* Vol. 32, no. 10 pp. 3085 – 3091, (1998).
- 51- Yener, J., Aksu, Z., *Tr. J. of Engineering and Environmental Science* 23, 93 – 104, (1999).
- 52- Akkaya, G., Özer, A., *Process Biochemistry* 40, 3559 – 3568, (2005).
- 53- Abu Al-Rub, F. A., El- Naas, M. H. , Ashour, I., Al – Marzouqi, M., *Process Biochemistry* 41, 457 – 464, (2006).
- 54- Volesky, B., Holan, Z., *Biosorption of Heavy Metals. Biotechnology Process* 11, 235-250, (1995).
- 55- Beveridge, T. C., Doyle, R. J., 1989. *metal Ions and Bacteria*. Wiley Interscience, New York.
- 56- Wase, J., Foster, C., In: *Biosorbent for Metal Ions*. Taylor and Francis, Ltd., London, (1997).
- 57- Beveridge, T.C., Murray, R.G.E.,. Sites of metal deposition in the cell walls of *Bacillus subtilis*. *Journal of Biotechnology* 141, 876-887, (1980).
- 58- Gündüz, T., “Kantitatif Analiz” 7.baskı, Gazi Büro Kitapevi, Ankara (2003).



## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel Bilgiler**

**Adı Soyadı:** Hakan YAKUT

**Doğum Tarihi:** 19/10/1981

**Doğum Yeri:** DİYARBAKIR

**Adres:** Dicle Üniversitesi

Eğitim Fakültesi

Kimya Bölümü

21280 Diyarbakır

**Mail Adresi:** [HAKANYAKUT@hotmail.com](mailto:HAKANYAKUT@hotmail.com)

### **EĞİTİM VE AKADEMİK KARIYER**

İlkokul öğrenimimi Yeni Şehir İlkokulunda, ortaokul öğrenimimi Şair Sırrı Hanım ilköğretim okulunda ve lise öğrenimimi de Ziya Gökalp Lisesinde tamamladım.

1998 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 2003 yılında tezsiz yüksek lisans derecesiyle mezun oldum. Aynı yıl Diyarbakır'da özel bir dershanede öğretmenlik yapmaya başladım. Şuan çalışma hayatıma yine özel sektörde devam etmekteyim.

