

**ATIK SULARDAN KURŞUN (II) VE BAKIR(II) İYONLARININ  
YUMURTA KABUĞU İLE UZAKLAŞTIRILMASI VE  
OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

**Burcu FIRAT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007  
ANKARA**

Burcu FIRAT tarafından hazırlanan ATIK SULARDAN KURŞUN (II) VE BAKIR(II) İYONLARININ YUMURTA KABUĞU İLE UZAKLAŞTIRILMASI VE OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Üye : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Üye : Doç. Dr. Süleyman KARACAN

Üye : Doç. Dr. Gülay ÖZKAN

Üye :Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tarih : 22.06.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Burcu FIRAT

**ATIK SULARDAN KURŞUN (II) VE BAKIR(II) İYONLARININ YUMURTA  
KABUĞU İLE UZAKLAŞTIRILMASI VE OPTİMUM KOŞULLARIN  
BELİRLENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Burcu FIRAT**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2007**

**ÖZET**

Hızla büyüyen dünyamızda endüstriyel gelişime bağlı olarak meydana gelen çevre sorunları gün geçtikçe önlenemez bir hale gelmiştir. Endüstrilerin çeşitli proseslerinde metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla ağır metallerin oluşturduğu kirlilik, yeni arıtım teknikleri ve maliyeti az olan, kolay bulunur adsorban arayışlarını arttırmaktadır.

Bu çalışmada, atık sularda çok miktarda bulunan Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının yumurta kabuğu (YK) üzerinden adsorpsiyonunun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yumurta kabuğunun yüzey özellikleri, gözenek boyut cihazı ve yüzey fotoğraflarıyla incelenmiştir. Gözenek yapısının gelişmiş olmadığı saptanan yumurta kabuğunun, kimyasal bileşiminin büyük oranda kalsiyum karbonattan oluştuğu FTIR spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

Kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon davranışları önce parametrik incelenmiştir. Dengeye gelme süresi belirlendikten sonra her bir parametre değişimi diğer parametrelerin sabit, tek parametrenin değişimi yapılarak bulunmuştur. Ayrıca başlangıç konsantrasyonu

değiştirilerek her bir iyonun izotermleri belirlenmiştir. Her iki iyonunda Freundlich izotermi ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Cevap-yüzey metodu yaklaşımı ile adsorpsiyon prosesine etkisi olan üç önemli değişken, pH, adsorban dozajı (g adsorban/0,05L metal çözeltisi, 60ppm) ve sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ ), bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. İstatistiksel ikinci dereceden çok terimli denklem kullanılarak parametrelerinin etkisi Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre maksimizasyonu yapılmıştır. Pb(II) ve Cu(II) için maksimum adsorplama miktarlarının 2,87 mg metal iyonu/g YK ve 2,26 mg metal iyonu/g YK olarak bulunduğu durumda, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık değerlerinin sırasıyla 1 g/ 0,05 L kurşun(II) metal çözeltisi, 6, ve 20  $^{\circ}\text{C}$ ; 1 g/0,05 L bakır(II) metal çözeltisi, 10 ve 18,5  $^{\circ}\text{C}$  1 g/0,05L metal çözeltisi olduğu belirlenmiştir.

**Bilim Kodu** : 912.1.027  
**Anahtar Kelimeler** : Adsorpsiyon, Yumurta kabuğu, ağır metal, Box-Wilson  
**Sayfa adedi** : 134  
**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

**LEAD (II) AND COPPER (II) REMOVE FROM AQUEOUS SOLUTION BY  
ADSORPTION ONTO EGGSHELLS AND TO DETERMINE OPTIMUM  
CONDITIONS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Burcu FIRAT**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2007**

**ABSTRACT**

It was determined that according to industrial development, environmental problems hard to stop day by day. Increasing of heavy metal ration at different kinds of industrial facilities as metal and chemical using cause to search new treatment technic, cheap and accessible materials.

The purpose of this study is to investigate feasibility of lead (II) and copper (II) adsorption on eggshells from aqueous solution. The surface morphology of eggshell was observed with a scanning electron microscopy (SEM) and the pore size distribution (PSD). It was determined that eggshell, pore structure is not effective, has formed high calsium carbonate ratio according to FT-IR spectrophotometer measurement.

Batch mode adsorption experiments were carried out to assess the adsorption behavior of lead (II) and copper (II) in aqueous solution as to be parametric. After determined the retantial time, one of the parameter changing was fixed when others are constant. Besides, initial consantrations were changed to find each ions' isotherms. Both of the

ions were suitable with Freundlich isotherm. The influence of three-process variables, namely, adsorbent dosage (g adsorbent per 0,05 L metal solution), solution pH, and temperature, on the removal of lead (II) and copper (II) were also examined, using a response surface methodological (RSM) approach. The Box-Wilson model was used for maximized and a statistically second-order polynomial equation was fitted to the model exhibiting a response-variable relationship. The optimum conditions for maximum adsorption of lead (II) were found to be as follows: adsorbent concentration of 1 g per 0,05 L of metal solution, pH 6,0, and temperature of 20 °C. Maximum adsorption capacity of copper (II) and lead (II) were found to be as 2,87 mg lead (II)/g and 2,26 mg copper (II)/g of adsorbent. The optimum conditions are determined as following; adsorbent concentration of 1,0 g per 0,05 L of metal solution, pH 10,0, and temperature of 18,5 °C.

**Science Code** : 912.1.027  
**Keywords** : Adsorption, eggshell, heavy metal, Box-Wilson  
**Page Number** : 134  
**Adviser** : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, değerli yorum ve önerileriyle bana araştırma olanağı sağlayan, bilgi ve anlayışıyla çalışmam için gerekli manevi desteklerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a, bilgisine her daim başvurabileceğim, benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Ayşe TOSUN'a, ve deneysel düzeneği kullanmamızı sağlayan sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Yüksek lisansın ilk günlerinden itibaren her türlü aşamada yanımda olan değerli dostum Demet ESERCI'ye , bana yardım etmenin en çok sabır gerektiren kısımlarında gösterdiği sabırlı tavırlarıyla her an yanımda bulduğum değerli dostum Özden KAYA ve canım kardeşim Banu FIRAT'a , manevi güçlerini hep hissettiğim Tasarım B-5 grubuna ve her daim destekleriyle yanımda olan bütün dostlarıma çok teşekkür ederim, iyi ki varsınız...

Bugüne kadar beni her zaman destekleyen, kayıtsız şartsız sevgileriyle hayatımın her sürecinde yanımda olan ve bu süreçte de tezime yoğunlaşmam yönünde ellerinden geleni sonuna kadar yapmaya çalışan annem Kafiye FIRAT'a, babam Tuğman FIRAT'a, ve her zaman yanımda olan bütün aileme ve yakınlarıma tekrar tekrar teşekkürler...



**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. SU VE SU KİRLİLİĞİ .....	3
2.1. Su Kirliliği Oluşum Nedenleri.....	4
2.2. Atık Suların Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması .....	6
2.3. Ağır Metaller .....	8
2.4. Atık Sulardan Ağır Metal Uzaklaştırma Yöntemleri .....	13
2.5. Kurşun ve Bakır Metalleri Hakkında Genel Bilgi .....	17
2.5.1. Kurşun.....	17
2.5.2. Bakır.....	18
3. ADSORPSİYON.....	20
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	22
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	22
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	23
3.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	23

	<b>Sayfa</b>
3.1.4. Biyolojik adsorpsiyon .....	23
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	24
3.2.1. pH.....	24
3.2.2. Sıcaklık.....	24
3.2.3. Dozaj miktarı ve yüzey alanı .....	24
3.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	25
3.2.5. Karıştırma hızı .....	25
3.3. Adsorpsiyon Mekanizması.....	25
3.4. Adsorpsiyon İzotermleri .....	26
3.4.1. Langmuir izotermi .....	27
3.4.2. Freundlich izotermi .....	28
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	30
5. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMLERİ .....	41
5.1. Deneysel Tasarım Basamakları.....	42
5.2. Deneysel Tasarım Çeşitleri.....	44
5.2.1. Kısmi faktöryel tasarımın çözümleri .....	46
5.3. Box-Wilson veya Merkezi Karmaşık Tasarım .....	46
6. METODOLOJİ .....	52
6.1. Adsorban İçin Etkin Ön İşlem Yönteminin Belirlenmesi .....	53
6.2. Adsorpsiyon Deneyleri .....	57
6.3. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemlerinden Yararlanılarak Deney Koşullarının Belirlenmesi.....	59
6.4. İkili Karışım Deneyleri .....	61

**Sayfa**

6.5. Farklı Metalleri Adsorplama Deneyleri .....	61
7. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ .....	63
7.1. Adsorban İçin En Uygun Ön İşlem Yönteminin Belirlenmesi Deneyleri .....	63
7.2. Karakterizasyon Analizler Sonuçları .....	68
7.3. Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....	73
7.3.1. Bakır İyonu Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....	73
7.3.2. Kurşun İyonu Adsorpsiyon Deney Sonuçları .....	80
7.4. İkili Karışım Deney Sonuçları .....	93
7.5. Farklı Metalleri Adsorplama Deneyleri .....	95
7.6. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemliyle Deney Koşullarının Belirlenmesi .....	96
7.6.1. Üç boyutlu model grafikleri ve düzey çizgisi (kontur) grafikleri .....	103
8. SONUÇLAR .....	112
KAYNAKLAR .....	115
EKLER .....	119
EK-1 Bakır(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları .....	123
EK-2 Kurşun(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları .....	126
EK-3 Piknometre yoğunluk hesabı .....	126
EK-4 SEM çalışma prensibi .....	127
EK-5 Gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) prosesi..	129
EK-6 Bakır ve kurşun metalleri için maksimizasyon sonuçları .....	132
ÖZGEÇMİŞ .....	134

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Endüstriyel ve zirai amaçlı tüketilen bazı toksik metallerin kullanım alanları .....	9
Çizelge 2.2. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları .....	11
Çizelge 2.3. Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin izin verilen limit konsantrasyonları .....	11
Çizelge 2.4. Doğal sularda izin verilen madde miktarları .....	12
Çizelge 2.5. Atık su altyapı tesislerinde deşarjlarda öngörülen atık su standartları .....	12
Çizelge 2.6. Endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan başlıca arıtım yöntemleri .....	16
Çizelge 4.1. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi .....	38
Çizelge 5.1. Deneysel kullanım alanlarına göre deneysel tasarım çeşitleri...	44
Çizelge 5.2. Temel üç seviyeli tasarımlar .....	45
Çizelge 5.3. Plan matrisi .....	49
Çizelge 6.1. Kullanılan cihazlar .....	52
Çizelge 6.2. Kullanılan kimyasallar .....	53
Çizelge 6.3. Kurşun için bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları .....	60
Çizelge 6.4. Bakır için bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları .....	60
Çizelge 6.5. Üç değişkenli bir sistem için plan matrisi .....	61
Çizelge 7.1. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının % adsorpsiyon değerleri ve birim gram başına adsorplama miktarları .....	66
Çizelge 7.2. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	90

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 7.3. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının İkili metal karışımındaki % adsorpsiyon değerleri ve birim gram başına miktarları .....	94
Çizelge 7.4. Kurşun iyonu için Box-Wilson 3 faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) ( $X_1$ , pH; $X_2$ , dozaj; $X_3$ , sıcaklık) .....	98
Çizelge 7.5. Bakır iyonu için Box-Wilson 3 faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) ( $X_1$ , pH; $X_2$ , dozaj; $X_3$ , sıcaklık) .....	99
Çizelge 7.6. Cu(II) için tanımlı olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları.....	101
Çizelge 7.7. Pb(II) için tanımlı olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları .....	102
Çizelge 7.8. Cu(II) iyonu için belirlenen optimum değerler .....	107
Çizelge 7.9. Pb(II) iyonu için belirlenen optimum değerler .....	111

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Endüstriyel sistem ve atıklar.....	6
Şekil 3.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri .....	21
Şekil 3.2. Langmuir izotermi.....	27
Şekil 3.3. Freundlich izotermi.....	29
Şekil 4.1. Yumurta katmanlarının şematik gösterimi .....	38
Şekil 5.1. Deneysel düzen akış şeması .....	43
Şekil 5.2. Üç değişkenli Box-Wilson (CCD) gösterimi .....	47
Şekil 6.1. Yumurta kabuğuna uygulanan ön işlemin şematik gösterimi.....	54
Şekil 6.2. Deneysel prosedürün şematik gösterimi .....	58
Şekil 7.1. 300ml 50ppm $Cu^{+2}$ çözeltisi ile kaynatılmış YK deneyinin çözeltideki konsantrasyon değişimi .....	64
Şekil 7.2. 300ml 50ppm $Cu^{+2}$ çözeltisi ile kaynatılmamış YK deneyinin çözeltideki konsantrasyon değişimi.....	64
Şekil 7.3. Pb (II) ve Cu(II) iyonları için birim başına adsorplanan madde miktarının ön işlem bazında incelenmesi .....	67
Şekil 7.4. Farklı ön işlemlerin Pb (II) ve Cu (II) adsorpsiyonuna etkisi (% adsorpsiyon bazında) .....	67
Şekil 7.5. Kaynatılmış YK'nın FTIR spektrumu .....	72
Şekil 7.6. Kaynatılmamış YK'nın FTIR spektrumu .....	72
Şekil 7.7. YK ve YK membran için FTIR spektrumu (Y22) .....	73
Şekil 7.8. $Cu^{+2}$ iyonu için YK adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi (sıcaklık ; $21 \pm 1$ pH;~7, 120 rpm, 300ml 50ppm . $Cu^{+2}$ çözeltisi içine kaynatılmış – 0,5 g YK ilavesiyle çözeltideki $Cu^{+2}$ iyonlarının birim başına adsorplanma miktarı) .....	74

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.9. Cu <sup>+2</sup> çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi (sıcaklık ;21 ±1 pH;~7, 120 rpm, 300ml 50ppm, Cu <sup>+2</sup> çözeltisi – 0,5 g YK) .....	75
Şekil 7.10. Cu <sup>+2</sup> çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi (sıcaklık ;21 ±0,1 pH;~7, 120 rpm 300ml 50ppm, Cu <sup>+2</sup> çözeltisi – 0,5 g YK Tanık Deney Sonuçları.....	75
Şekil 7.11. Yumurta kabuğu üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonunun Değişen pH'lardaki birim başına adsorplama miktarı .....	76
Şekil 7.12. YK üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonun adsorban dozajının değişimiyle % adsorpsiyon değişimi (pH ; 8 sıcaklık; 21 ±0,1 ve 120 rpm) .....	78
Şekil 7.13. YK üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonun başlangıç konsantrasyonu değişimiyle birim adsorban üzerinden değerlendirilmesi (pH ; 8 sıcaklık ; 21 ±0,1 ve 120 rpm) .....	79
Şekil 7.14. YK üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonunun adsorpsiyonun sıcaklık değişimiyle birim adsorban üzerinden değerlendirilmesi (pH ; 8 dozaj;2 ve 120 rpm,50ml, 50 ppm) .....	80
Şekil 7.15. Pb <sup>+2</sup> iyonu için YK adsorpsiyonun zamana bağlı değişimi .....	81
Şekil 7.16. Pb <sup>+2</sup> çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyon değişimi (sıcaklık ;21 <sup>0</sup> C ±0,1 pH;~6, 120 rpm, 300ml 50ppm, Pb <sup>+2</sup> çözeltisi – 0,5 g YK) .....	82
Şekil 7.17. Tanık numune ; Pb <sup>+2</sup> çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyon değişimi (sıcaklık ;21 <sup>0</sup> C ±0,1 pH;~6, 120 rpm, 300ml 50ppm Pb <sup>+2</sup> çözeltisi – 0,5 g YK) .....	82
Şekil 7.18. Pb <sup>+2</sup> çözeltisi YK ilavesiyle çözeltideki birim başına adsorban miktarı değişimi (sıcaklık ;21 <sup>0</sup> C ±0,1, 120 rpm, 50ml 50ppm Pb <sup>+2</sup> çözeltisi – 0,5 g YK) .....	83
Şekil 7.19. Pb <sup>+2</sup> çözeltisi için değişen adsorbent miktarlarının % adsorpsiyonu (;pH 5 sıcaklık ;21 <sup>0</sup> C ±0,1, 120 rpm, 50ml 50ppm) .....	84

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.20. Pb <sup>+2</sup> çözeltisi için değişen başlangıç konsantrasyonlarının birim başına değişimi (pH;5, sıcaklık ;21 ±0,1; 120 rpm, 50ml 50ppm) .....	85
Şekil 7.21. Pb <sup>+2</sup> çözeltisi için değişen sıcaklıklarda birim başına adsorplama miktarı (pH;5, dozaj; 2g, 120 rpm, 50ml 50ppm) .....	86
Şekil 7.22. YK üzerinden Pb <sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonun Langmuir izoterm grafiği (farklı sıcaklıklarda, pH, 5 ;dozaj, 2g; çalkalama hızı,120rpm; temas süresi, 200dk) .....	87
Şekil 7.23. YK üzerinden Pb <sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonun Freundlich izoterm grafiği (farklı sıcaklıklarda, pH, 5 ;dozaj, 2g; çalkalama hızı,120rpm; temas süresi, 200dk) .....	88
Şekil 7.24. YK üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonun Langmuir izoterm grafiği (farklı sıcaklıklarda; pH, 8 ;dozaj, 2g; çalkalama hızı,120rpm; temas süresi, 240dk) .....	88
Şekil 7.25. YK üzerinden Cu <sup>+2</sup> iyonu adsorpsiyonun Freundlich izoterm grafiği (farklı sıcaklıklarda; pH, 8 ;dozaj, 2g; çalkalama hızı,120rpm; temas süresi, 240dk) .....	89
Şekil 7.26. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> , q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması, 21±0,1 °C .....	90
Şekil 7.27. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> ,q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması, 11±0,1 °C .....	91
Şekil 7.28. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> , q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması, 31±0,1 °C .....	91
Şekil 7.29. YK üzerinden Cu iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> ,q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması, 21±0,1 °C .....	92
Şekil 7.30. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> , q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması, 11±0,1 °C .....	92
Şekil 7.31. YK üzerinden Cu iyonu adsorpsiyonunda q <sub>e</sub> , q <sub>e(Freundlich)</sub> değerlerinin karşılaştırılması .....	93
Şekil 7.32. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının ikili metal karışımındaki birim gram başına adsorplama değerleri .....	94



<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 7.33. Farklı metallerin adsorplanma yüzdeleri.....	95
Şekil 7.34. Gerçek değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması grafiği (Cu(II)) .....	101
Şekil 7.35. Gerçek değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması grafiği (Pb(II)) .....	103
Şekil 7.36. Cu(II) iyonu için sabit sıcaklıkta pH ve dozaj miktarının değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri .....	104
Şekil 7.37. Cu(II) iyonu için sabit dozaj miktarında pH ve sıcaklık değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri.....	105
Şekil 7.38. Cu(II) iyonu için sabit pH ve sıcaklık ve dozaj miktarındaki değişim, (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri .....	106
Şekil 7.39. Pb(II) iyonu için sabit sıcaklıkta pH ve dozaj miktarının değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri .....	108
Şekil 7.40. Pb(II) iyonu için sabit dozaj miktarında sıcaklıkta ve pH değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri .....	109
Şekil 7.41. Pb(II) iyonu için sabit pH'da dozaj miktarı ve sıcaklığının değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri.....	110

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 6.1. Çalkalamalı su banyosu .....	56
Resim 6.2. Alev adsorpsiyon spektrofotometresi .....	56
Resim 7.1. a,b %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilme işlemine tabi tutulan kaynatılmış YK'larının SEM fotoğrafı. a)200 kez büyütülmüş, b)2000 kez büyütülmüş .....	69
Resim 7.2. a,b %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilme işlemine tabi tutulan kaynatılmamış YK'larının SEM fotoğrafı a)400 kez büyütülmüş, b)2000 kez büyütülmüş .....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$C_0$	Başlangıç konsantasyonu
$C_e$	Bitiş konsantasyonu
$K_F$	Freundlich izoterm sabiti
$K_L$	Langmuir izoterm sabiti
$q_e$	Adsorpsiyon denge değeri
$q_m$	Adsorplanan maksimum miktar
$M$	Molarite
$n$	Adsorpsiyon yoğunluğu
$r_{pm}$	Dakikadaki devir sayısı
$V$	Çözletici hacmi
$W_s$	Adsorban miktarı
$\mu$	Mikrometre
$\rho$	Katı yoğunluğu, $g\ cm^{-3}$
$X_{io}$	Parametrelerin ortalama değeri
$X_i$	Parametrelerin gerçek değeri
$\Delta X_o$	Parametrelerin adım aralığı
$U_i$	Değişkenin kodlanmış değeri
$\alpha$	Yıldız nokta
$T$	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AAS</b>	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
<b>FTIR</b>	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre

**Kısaltmalar****Açıklama****RSM**

Yüzey Cevap Metodu

**SEM**

Taramalı Elektron Mikroskobu

**YK**

Yumurta Kabuğu

## 1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliğine bağlı olarak ekolojik dengenin bozulması ile çevre kirliliği nedenleri ve giderim yöntemleri konularının sosyal ve ekonomik açıdan önemini arttırmaktadır. Özellikle, ağır metallerin oluşturdukları kirlilik çevre ve insan sağlığı için toksin etkiler oluşturmaktadır. Gelişen endüstrilerin çeşitli proseslerinde metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla atık sulardaki ağır metallerin miktarları da artmaktadır. Bu da insan sağlığı açısından ve doğanın dengesini korumak adına çok büyük önem taşımaktadır.

İnsanların doğal kaynakları aşırı ve yanlış kullanımı sonucu çevre bozulmakta ve tahrip olmaktadır. Özellikle ağır metal endüstrilerinin katı ve sıvı atık maddelerle toprağı ve suyu kirletmesi, havaya karışan zararlı maddelerin yağmurlarla suya ve toprağına karışması, evsel atık suların doğaya karışması, denize dökülen petrol ve katı atıkların artması ve buna benzer bir çok örnek su kirliliğinin artık doğanın dengesini bozduğunu ve canlı hayatını tehdit ettiğini göz önüne sermektedir . Bakır ve kurşun günümüz endüstrisinde çeşitli alanlarda kullanılmakta olup, bu elementlerin oluşturduğu kirliliğin pek çok kaynağı mevcuttur. Kurşun ve bakırın düşük konsantrasyonları dahi sudaki organizmalar ve insan hayatı için zehirlik etkisi oluşturmaktadır.

Bu konuyla ilgili olarak alternatif proseslerin, arıtım yöntemlerinin ve kullanılan adsorbanların önemini de arttırmaktadır. Sıvı çözeltilerde bulunan ağır metallerin biyosorpsiyon/adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi endüstriyel atık su arıtımında alternatif bir teknoloji olabilmektedir. Tedarik etmesi kolay, ucuz ve adsorplama verimi yüksek olan adsorban arayışları da sürmektedir. Çeşitli endüstrilerin yan ürünlerinden elde edilen bu adsorbanların etkin kullanımı ve endüstriyel boyutta geçerliliğı de çok önemlidir.

Bu çalışmada, atık sularda bulunan ve zararlı etkisi olan Bakır(II) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonu, yumurta kabuğı üzerinden incelenmiştir.

SEM ve gözenek boyut dağılım analizörü, BET'den elde edilen veriler yardımıyla düşük yüzey alanına sahip olduğu belirlenen yumurta kabuğunun, büyük miktarda kalsiyum minarelinden meydana geldiği çekilen FTIR spektrofotometresiyle saptanmıştır. Farklı kimyasallar kullanılarak aktive edilen yumurta kabuğunun adsorpsiyonunda en uygun ön işlemin belirlenmesinin ardından, pH, adsorban dozajı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin adsorplama verimi üzerine etkisi saptanmıştır. Ağır metal iyonlarının yumurta kabuğu yüzeyine biyosorpsiyonunda, Freundlich, Langmuir izotermi ile denge durumunda birim biyokütlede biyosorplanan metal iyonları karşılaştırıldığında Freundlich modelinin veriminin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmalar dahilindeki elde edilen veriler yardımıyla deneysel değerlerin değerlendirilmesi ve maksimize edilmesi için istatistiksel tasarım yöntemlerinden biri olan 3-seviyeli kantitatif Cevap-Yüzey deneysel tasarımı (Box-Wilson) kullanılmıştır.

## 2. SU VE SU KİRLİLİĞİ

Çevre insanların ve diğer canlıların yaşamları boyunca ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşim içinde buldukları fiziki, biyolojik, sosyal, ekonomik ve kültürel ortamdır [1]. Çevrenin doğal yapısı ve bileşiminin bozulması, değişmesi ve böylece insanların olumsuz yönde etkilenmesi çevre kirlenmesi olarak tanımlanabilir [2].

Su, bilinen tüm yaşam formları için gerekli olan tatsız ve kokusuz bir maddedir. Su insanların yaşaması için hayati bir öneme sahiptir. Küçük miktarlarda çıplak gözle bakıldığında renksizdir. Dünya üzerinde farklı şekillerde bol miktarda bulunur. Doğada kimyasal olarak saf bir suya rastlanamaz. Suyun içerisinde daima çözünmüş veya süspansiyon halinde yabancı maddeler bulunur. Bunlar anorganik, organik katı veya sıvı maddeler ya da çözünmüş gazlar olabilir. Doğada sular, kaynaklarına göre klasik olarak 4 sınıfta incelenir:

1. *Meteor suları (yağmur ve kar suları)*: Mevcut sular içinde en saf olanıdır, bununla beraber havada bulunan bütün gazları içerdiği gibi, bazı anorganik ve organik maddeler de bulunabilir.
2. *Yeraltı ve kaynak suları*: Bulunduğu ve geçtiği toprak tabakalarını çözmesi sonucunda, tabakaların cinsine göre, çözünmüş maddeleri içerir.
3. *Yeryüzü suları (nehir, göl, baraj ve deniz suları)*: Yüzeylerinin açık olması sebebiyle özellikle organik yapıdaki yabancı maddeleri almaya yatkındır. Buna karşılık hava ile temas halinde olduğundan karbonat sertliği azdır.
4. *Maden (mineral) suları*: Doğal sulara oranla çözünmüş madde miktarı belirli bir sınırı aşmış veya sıcaklık ve radyoaktivitesi doğal sınırı geçmiş olan sulardır [3].

Su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında,

balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir [4]. Yeryüzündeki serbest su, dünya yüzeyinde 1100 metre kalınlığında homojen bir tabaka oluşturacak kadardır. Bu açıdan bakıldığında yeryüzündeki suyun tüm insanlığın gereksinimlerini karşılayacak kadar çok olduğu ve dolayısıyla tükenmez bir kaynak olduğu düşünülebilir. Ancak toplam su miktarının % 97,6'sı denizdeki tuzlu sudur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılamak açısından uygun niteliğe sahip değildirler. Karalardaki toplam su miktarı yeryüzündeki suların %2,4'üne oluşturmaktadır [5].

Dünyadaki yaşam suyun varlığı ile gerçekleşmektedir. Bitki ve hayvanların vücutlarının büyük kısımlarını su oluşturmaktadır. Bir insanın vücut ağırlığının %60'dan fazlasını su meydana getirir. Bazı organlarımızda, örneğin beyinde %75 civarında su bulunmaktadır.

Su kaynaklarından faydalanmayı olumsuz yönde etkileyip niteliğini düşürecek düzeylerde suyun içinde bulunabilen organik, anorganik, biyolojik ve radyoaktif maddeler suyun kirliliğini göstermektedir. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır.

## **2.1. Su Kirliliği Oluşum Nedenleri**

Doğal olarak kirlenmemiş bir su ortamında bulunan canlılar o su ortamıyla belirli bir denge içindedirler. Dıştan gelen herhangi bir olumsuz etken (bu etken suya karıştırılan bir kirlenici olabilir) o ortamdaki doğal dengeyi bozabilir. Toplumun yapısı değişip kentleşme ve endüstrileşme süreci geliştikçe, su kaynaklarının çok yönlü kullanımı artmakta ve karmakarışık bir hal almaktadır. Örneğin toplumların yaşama düzeyi yükseldikçe kişi başına



kullanılan su miktarı arttığı gibi, teknolojik gelişmeye bağlı olarak etkileri henüz bilinmeyen pek çok kirletici de sulara karışmaktadır. Bunun sonucunda su kaynaklarının sulama, su ürünleri, dinlenme, spor gibi amaçlarla kullanılabilirliği azalmaktadır.

Su kirliliği ayrıca, göllerin yaşlanmasına ve kurumasına yol açan ötrofikasyonu hızlandırır. Böylece suyun çeşitli amaçlarla insanlar tarafından kullanılması da kısıtlanmış olur. Sanayii atıklarının, böcek ilaçlarının ve öteki zehirli madde atıklarının, sudaki çözünmüş oksijeni tüketmesi, balıkların kitle halinde ölümüne neden olur.

Tarım ilaçları, böcek öldürücüler ve kimyasal gübreler de su kirlenmesinde önemli rol oynarlar. Bu tarım atıklarının etkileri, kentler ile kentlerin çevresinde yoğunlaşmış yerleşim birimlerinin atıkları kadar büyük boyutlarda olmamasına karşın önemli kirleticilerdir.

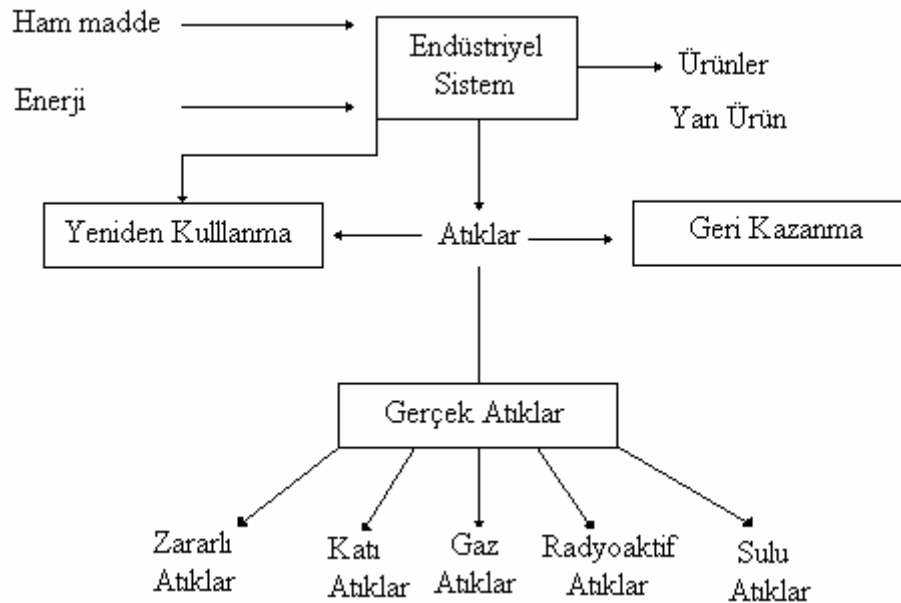
Evlerden, ticaret ve sanayii kuruluşlarından kaynaklanan kanalizasyon atıkları su kirlenmesine yol açan başlıca etkenlerdendir. Sudan yararlanan sanayii kuruluşları da bir dizi değişik etkisi olan kirleticilerin sulara karışmasına yol açar. Sanayileşmenin hızla ilerlemesiyle, sanayii atıkları, kanalizasyon atıklarını birkaç kat aşmıştır. Su kirliliğinde en önemli rol oynayan sanayii dalları, kağıt, kimya, petrol ve demir-çeliktir. Enerji santralleri de büyük miktarda atık ısının sulara karışmasına neden olur. Plastik üretiminde kullanılan maddeler, insan, hayvan ve bitki yaşamı için büyük tehlike oluşturmaktadır.

Türkiye'de Marmara Denizi, Haliç, İzmir ve İzmit Körfezleri, Burdur Gölü su kirliliğinin en yoğun olduğu bölgelerdir. Bunun yanında, yoğun turizm etkileri ve enerji santrallerinin yapımı Akdeniz kıyılarını da tehdit etmektedir. Su kirliliğine sebep olan bir başka etken de atık ısıdır. Isıl kirlenme, biyolojik ve kimyasal tepkimeleri hızlandırır ve çözünmüş oksijen miktarının hızla azalmasına yol açar. Su sıcaklığı balıkların yaşamasına olanak vermeyecek

düzeğe yükselir. Bu durum, zararlı alglerin gelişmesine de ortam hazırlayarak, besleyici madde atıkları, deterjan, kimyasal gübre ve insan atıkları gibi kirleticilerin etkisini çoğaltır. Sonuçta, atık ısı, göllerdeki ötrafikasyonu hızlandırır.

## 2.2. Atık Suların Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Atık sular, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir. Şekil 2.1'de bir endüstriyel sistem ve bu sistemden en genel halde kaynaklanan atık türleri verilmiştir [6].



Şekil 2.1. Endüstriyel sistem ve atıklar [6]

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Sıcaklık ve pH, nehirler ve göllerdeki bitkisel

ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdendir. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır. Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar, atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara bırakılması sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır. Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre dört sınıfta toplanabilir.

*Bozulmadan kalanlar:* Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Değişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

*Değişebilenler:* Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

*Kalıcılar:* Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

*Biyolojik kirliliği:* Organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, egzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder.

İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde kanserojen oldukları ifade edilmiştir [6].

### **2.3. Ağır Metaller**

Bir çok endüstri dalında ve tarımsal proseslerde madencilik aktivitelerinde artmasıyla, su ve atık sulardaki toksit atık konsantrasyonlarındaki artış, dünya çapında saptanan bir gerçektir. Literatür kayıtları incelendiğinde, toksit atık konsantrasyonunun artışı ve su kirliliği oluşumu 1960 yıllarında endüstrisi gelişen ülkelerde baş gösteren bir sorun olarak ortaya çıkmış ve insan sağlığına zarar vermesi açısından önemli bir noktaya ulaşmıştır. Bu artış hükümetlerin de gözünü açmış ve bu kirliliğin kontrol altında tutulması için bazı yasaların getirilmesiyle engellenmeye çalışılmıştır. Uygun kirlilik giderme yöntemleri yasal süreçlerde önem kazanmaya başlamıştır [7].

Türkiye’de oluşturulan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” 9 /8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8. ve 11. maddelerine dayanarak önem kazanmaya başlamış daha sonrada 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 9 uncu maddesine dayanılarak hazırlanmıştır. Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kalitesinin korunması, iyileştirilmesi ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir. Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atık suların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atık su altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar [4].

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zarar veren metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle alınan besinlerden girer. Toksik metaller zamanımızın en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alır. 150'yi aşkın kirleticinin 84 tanesi metaldir. Metaller toksik ve toksik olmayanlar diye ikiye ayrılır. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanların sayısından daha azdır. Ayrıca, toksik olanlardan bir kısmı yer kabuğunda eser oranda bulunur, bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur [8].

Endüstride kullanılan bir çok ağır metal bulunmaktadır ve bu endüstrilerin atıkları potansiyel kirlenici olarak da düşünülebilir. Bu toksit metallerin birkaçı için kullanım alanları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Endüstriyel ve zirai amaçlı tüketilen bazı toksik metallerin kullanım alanları [9]

Metal Adı	Kullanım Alanları
Arsenik (As)	Metal alaşımlar, piller, kablo yapımı, kaynama tüpleri
Baryum (Ba)	Vakum tüpleri, bakır için de-oksidasyonlar, Frary metalleri, x-ışını tüpleri, bujiler
Kadmiyum(Cd)	Metal üretimi ve metal alaşımları, yangın alarm sistemleri, Ni – Cd pilleri, televizyonlar, seramikte sırt olarak, metal parlatmada, mantar yetiştirmede, fotoğrafçılık, foto-elektrik hücreleri, kadmiyum-buhar ampulleri

Çizelge 2.1. (Devam) Endüstriyel ve zirai amaçlı tüketilen bazı toksik metallerin kullanım alanları [9]

Metal Adı	Kullanım Alanları
Krom (Cr)	Alaşım yapımı, levha yapımı, korozyon önleme amaçlı, paslanmaz çelik üretimi, otomobil ve taşıt sanayi, nükleer araştırmalar, inorganik pigmentler
Kurşun (Pb)	Piller, benzin, kablo kılıfı, silah ve cephane, boru yapımı, tank ve depo yapımı, alaşımlar, folyo
Cıva (Hg)	Amalgam, katalizör, klor ve yakıcı soda yapımı, müzik enstrümanı, cıva-buhar ampulleri, ayna kaplaması, ark lambaları, kaynatıcı
Selenyum(Se)	Elektronik eşyalar, fotokopi makineleri, kameralar, foto-hücreleri, manyetik bilgisayar çekirdekleri, güneş pilleri, seramikler, çelik ve bakır, kauçuk üretimi, katalizör, hayvan yeminde iz madde
Gümüş (Ag)	Gümüş nitrat ve gümüş bromür üretimi, foto-kimyasallar, kimyasal reaksiyon birimleri, distilasyon kuleleri, aynalar, devreler, gümüş kaplamacılığı, sterilizasyon, su arıtımı, cerrahi dolgu, hidrasyon ve oksidasyon katalizörü, özel piller, güneş pilleri, güneş kuleleri için reflektör yapımı, düşük sıcaklık alaşımları yapımında, çatal, bıçak ve kaşık yapımında, kuyumculuk, dişçilik, tıp, bilimsel ekipman yapımında, elektrik sigortaları, mıknatıs yapımında, amalgam yapımında, fotoğrafçılık ve ilaç yapımında

Amerika Çevre Koruma Birimi, EPA “Environmental Protection Agency” tarafından belirlenmiş olan atık sularda çok bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları ve izin verilen limit konsantrasyonları Çizelge 2.2 ve 2.3’de verilmiştir [9].

Çizelge 2.2. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metalleri konsantrasyonları [9]

Metal Adı	Konsantrasyon( $\mu\text{g/L}$ )
Arsenik (As)	50
Kadmiyum (Cd)	1,8 – 8
Krom (Cr)	10,8 – 15,24
Bakır (Cu)	2,9 – 9,2
Kurşun (Pb)	5,8 – 34
Cıva (Hg)	0,012 – 0,025
Nikel (Ni)	7,1 – 56
Selenyum (Se)	5 – 71
Gümüş (Ag)	0,1
Çinko (Zn)	76,6 – 180

Çizelge 2.3. Atık sularda bulunan bazı ağır metallerin izin verilen limit konsantrasyonları [9]

Metal Adı	Konsantrasyon ( $\mu\text{g/L}$ )
Arsenik (As)	20
Kadmiyum (Cd)	10
Krom (Cr)	50
Bakır (Cu)	250
Kurşun (Pb)	6
Cıva (Hg)	2
Nikel (Ni)	200
Selenyum (Se)	5
Gümüş (Ag)	5
Çinko (Zn)	1000

Bu değerler ‘‘Türkiye evre Orman Bakanlığı Su Kirliliği Yönetmeliğine’’ göre izelge 2.4 ve izelge 2.5’de verildiği gibidir [4].

Çizelge 2.4. Doğal sularda izin verilen madde miktarları [4]

Metal	Tavsiye edilen değer	İzin verilen maksimum değer
Arsenik (As), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Kadmiyum (Cd),( $\mu\text{g/L}$ )	5	5
Krom (Cr), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Cıva (Hg), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1
Nikel (Ni), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Kurşun (Pb), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Bakır (Cu), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1
Demir (Fe), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1

Çizelge 2.5. Atık su altyapı tesislerinde değarjlarda öngörülen atık su standartları [4]

Metal	Tavsiye edilen değer	İzin verilen maksimum değer
Arsenik (As), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Kadmiyum(Cd),( $\mu\text{g/L}$ )	5	5
Krom (Cr), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Cıva (Hg), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1
Nikel (Ni), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Kurşun (Pb), ( $\mu\text{g/L}$ )	50	50
Bakır (Cu), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1
Demir (Fe), ( $\mu\text{g/L}$ )	1	1



Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli unsur, o kimyasalın dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin aşırı dozu, daha fazla toksiteye neden olmaktadır [10]. Toksikoloji biliminin en önemli alt dalı hava ve sudaki kimyevi kirleticilerin zararlı etkilerini inceler. Her kimyevi madde, toksik etkisine bağlı olarak altı sınıftan birinde mütalaa edilir. Çok fazla toksik, çok toksik, orta derecede toksik, az toksik, oldukça toksik olmayan ve oldukça zararsız. Toksitesi çok yüksek olan kimyasal maddeler bir nevi zehirdir ve bunların az miktarları dahi ciddi zarara ve ölüme sebep olabilir [11]. Bu nedenler bu ağır metallerin sularda bulunma oranları kontrol edilmeli ve alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmelidir.

#### **2.4. Atık Sulardan Ağır Metal Arıtma Yöntemleri**

Toksik kirleticileri su ve atık sulardan uzaklaştırmada kullanılan bir çok proses bulunmaktadır. Bunlardan bir kaç; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal proses, adsorpsiyon, çökeltme, ters osmoz, nötralizasyondur. Çöktürme metodu en yaygın yöntem olsa da, son yıllarda adsorpsiyon ve biyosorpsiyon teknolojilerinin de gelişmesiyle bu yeni tekniklerde önem kazanmıştır. Biyosorbentlerin fazla miktarda bulunması ki bir çok ölü biyoötle biyosorbent olarak kullanılabilir ve ucuz olması bu konulara ilgiyi de arttırmıştır.

Çöktürme metodu en genel metot olmasına rağmen, izin verilen standartlardaki deşarj sıklığına uymaksızın çözünebilir ürün seviyeleri için çözünmüş metal konsantrasyonunu azaltır ve bu yüzden ek bir temizleme basamağına ihtiyaç duyulur. Sözü edilen bu proses genellikle pahalıdır ve insan sağlığını tehdit eden yan ürünler oluşturabilir. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünlüklerinin çok düşük olmasından yararlanılarak atık suya ilave işlemeyle çökeltme meydana gelmesi sağlanır. Kısaca ağır metallerin çözünlükleri güç olan tuzlarının oluşmasını sağlar [12].

Membran filtrasyonu işlemi, yarı geçirgen bir membrana güç uygulanarak maddeleri sudan ayırma işlemidir. Membran filtrasyonu günümüzde sudan tuzu ayırma yanında partikülleri, renk ve kokuya neden olan, tadı etkileyen organik materyalleri, bakteri vb mikroorganizmaları da temizleme amacıyla giderek artan oranda tercih edilmektedir. Bu işlem etkin bir yöntem olmasına karşın %15-25 oranındaki atığı (ters osmozdan daha fazla) imha etmek önemli bir problemdir [13]. Membranlar, delik çapları çok küçük olan ince zarlardır ve basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünülebilir. Membranın fonksiyonunu yerine getirmesini sağlayan etmenle, konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve gerilim farkıdır. Bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazandığına göre proses değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren prosesler osmoz, çözünebilir maddenin membrandan geçmesini sağlayan prosesler ise diyaliz olarak adlandırılır. İçme suyu arıtımında ters osmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializ, atık su arıtımında ise bu proseslerin tamamı sınırlı da olsa kullanılmaktadır. Son yıllarda bu yöntemin kullanımı da artmaktadır [14].

İyon değişimi metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinden tutunarak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla yer değiştirilmesi ilkesine dayanır [15].

Nötralizasyon suyun pH'ının ayarlanması işlemidir. Atıksuyun pH'ının ayarlanması çeşitli nedenlerden dolayı gerekebilir. Bunlar arasında atık suyun alıcı ortama veya kanalizasyon deşarjından önce deşarj standartlarını sağlamak üzere pH'ının nötr hale getirilmesi, arıtma düzenlerinde biyolojik arıtmaya girişten önce pH ayarlanması, kimyasal çöktürme için uygun pH sağlamak için ayar yapılması sayılabilir. Nötralizasyon işleminin dizaynı nötralizasyon veya pH ayarlamasına bağlı olarak yapılır. Ancak pH değişimi yönünden her dizayn için önemli olan husus pH'ının değişim karakteristiğidir.

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. İki faz arasındaki düzleme yüzey yada ara yüzey denir. Sıvı – Gaz, Sıvı – Sıvı, Katı – Sıvı, Katı – Katı, Katı – Gaz ara yüzlerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar bu ara yüzleri oluşturan yığın fazların içindekilerden oldukça farklıdır. Doymamış kuvvetler nedeniyle ara yüzlerdeki atom, iyon yada moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyindeki tutunması olan adsorbsiyon bu nedenle ortaya çıkmaktadır.

Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanılan ve etkin bir adsorban olan aktif karbonun pahalı olduğu, araştırmacıları aktif karbona alternatif ucuz başka adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla ucuz, doğada bol olarak mevcut olan materyallerin, çeşitli endüstriyel atıkların kullanımı yoluna gidilmektedir. Günümüze kadar çeşitli araştırmacılar tarafından bu özelliklere sahip çok sayıda materyal adsorban olarak denenmiş ve halen denenmektedir [16].

Genelleştirecek olursak atık sulardan organik bileşiklerin gideriminde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Arıtım için kullanılacak yöntem organik bileşiklerin tipine ve derşimine bağlı olarak saptanır. Çizelge 2.6' da endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan başlıca arıtım yöntemleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Endüstriyel atık suların arıtımında kullanılan başlıca arıtım yöntemleri

KONVANSİYONEL YÖNTEMLER		
FİZİKSEL	KİMYASAL	BIYOLOJİK
Debi ölçümleri Izgaralar Öğütücüler Dengeleme Karıştırma Yumaklaştırma Çökeltme Yüzdürme Mikroelekler Gaz transferi Uçurma ve gaz ile sıyırma	Kimyasal çöktürme Adsorpsiyon Dezenfeksiyon Klor ile giderme Klor ile dezenfeksiyon Klordioksitle dezenfeksiyon Brom klorür ile dezenfeksiyon Ozon ile dezenfeksiyon	AEROBİK PROSESLER •Askıda büyüyen prosesler •Yüzeyde büyüyen prosesler •Birleşik-askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler ANOKSİK PROSESLER •Askıda büyüyen prosesler •Yüzeyde büyüyen prosesler ANAEROBİK PROSESLER •Askıda büyüyen prosesler •Yüzeyde büyüyen prosesler BİRLEŞİK AEROBİK-ANOKSİK VE ANAEROBİK PROSESLER •Askıda büyüyen prosesler •Birleşik askıda ve yüzeyde büyüyen prosesler STABİLİZASYON HAVUZLARI
İLERİ YÖNTEMLER		
Mikroelekler Gaz transferi Uçurma ve gaz ile sıyırma Filtrasyon Hava ile sıyırma Ultrafiltrasyon Ters osmoz Elektrodializ İyon değiştirme Karbon adsorpsiyonu	Kimyasal oksidasyon Ultraviyole ışığı ile kimyasal oksidasyon Kırılma noktası klorlaması Metal tuzları ile kimyasal çöktürme Kireç ile kimyasal çöktürme	Biyolojik nitrifikasyon Biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon Biyolojik denitrifikasyon Biyolojik fosfor giderme Aktif çamur-toz aktif karbon

## 2.5. Kurşun ve Bakır Metalleri Hakkında Genel Bilgi

### 2.5.1. Kurşun

Kurşun, (Lat. *plumbum*) periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82 dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. İnşaat sektöründe ve ayrıca çeşitli pil, mermi, lehim, ve diğer alaşımların yapımında kullanılır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olanıdır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır. Az miktarda antimon veya diğer metallerle alaşımlandırılarak sertlik değeri yükseltilebilir.

Sanayinin vazgeçemediği metallere birisi olan kurşun piyasada; ham kurşun, rafine kurşun ve antimonlu kurşun olmak üzere üç değişik bazda işlem görür. Kurşun ve ürünlerinin başlıca kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

- Otomotiv ve makine imalat sanayi: akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretimi,
- İnşaat: kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi, kurşun yünü yapımında,
- Savunma sanayi: mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- Ambalaj sanayi: paket mühürü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- Matbaacılık: matbaa harfleri imalatı ve kalıp yapımında,
- Kimya sanayi: kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, üstübeç, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde,
- Diğer: aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşim önleyici bloklar, X-ışınlarından korunma amaçlı araç gereçler, lehim olarak, anot olarak, av saçması yapımında.

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Pb) eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [17].

### 2.5.2. Bakır

Bakır (Ing. *copper*, Alm. *Kupfer*, Fr. *cuiivre*), 1B geçiş grubu elementi. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediği tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir.

Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektrikçi diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi iletken metal olması ve
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması [18].

Bakır, çeşitli alanlarda kullanılan bir materyal olduğu için bu elementin oluşturduğu kirliliğin pek çok kaynağı mevcuttur. Bu elementin proseslerde veya paketlemelerde kullanılması, ürünleri kirletebilir. Bakırın düşük konsantrasyonları dahi sudaki organizmalar ve insan hayati için zehirlilik

etkisi oluşturmaktadır [19]. Bakırın başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Bilgisayarlar: Bakır bilgisayarlar için vazgeçilmezlerdendir.
- Elektrik devreleri: Elektrik tesisatlarında ucuzluğu ve iyi iletkenliği nedeniyle tercih edilir.
- Madeni paralarda,
- İnşaat malzemelerinde,
- Kaplama sektöründe,
- Sağlık: Bazı bakır izotopları tıp alanında ilaç yapımında kullanılmaktadır.

Bakır insan vücudu için önemli bir madde olmasına karşın vücuttaki miktarının artması, karaciğer ve böbrekler hasar verir, mide ve bağırsaklarda rahatsızlıklara sebep olur ve de anemiyeye neden olmaktadır.

### 3. ADSORPSİYON

Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorben) adı verilir.

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

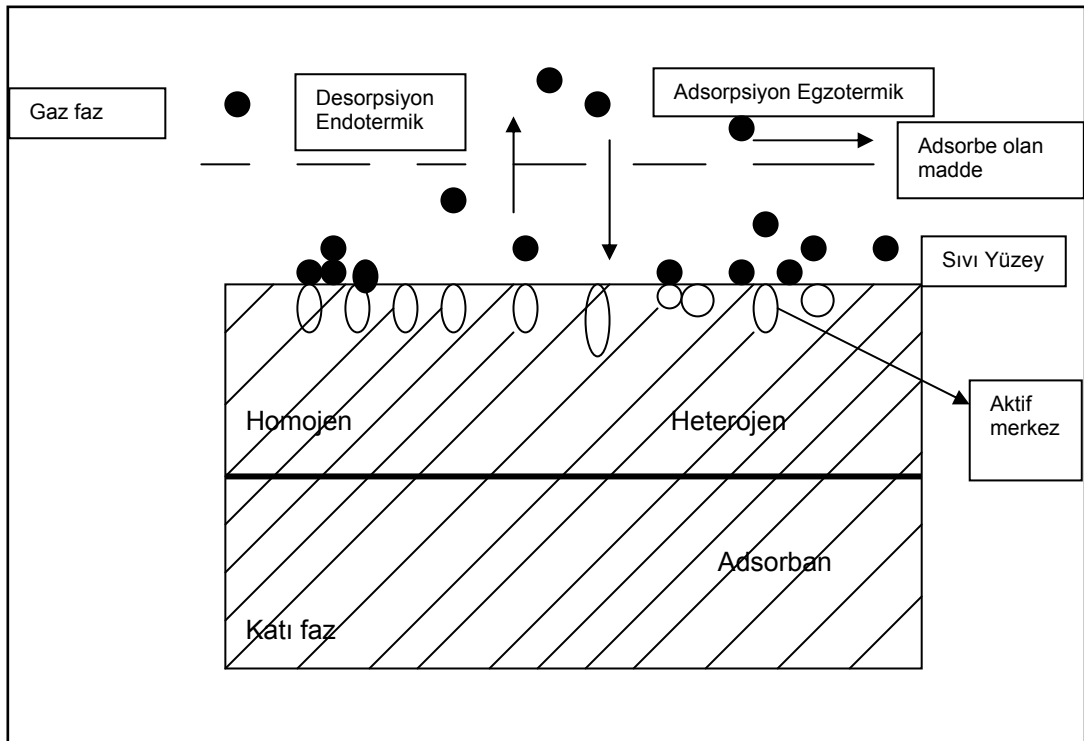
Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin yada ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği,
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van der Waal's çekiminden yada kimyasal yapıdan kaynaklanır.



Adsorpsiyon, yapılan diğer tanımların yanı sıra, bir katı adsorbanın bağlı yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

### 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen dört tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

#### 3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [20].

Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz molekülerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, gaz katı yüzeyindeki gözeneklerde yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içinde çözülmüş halde bulunan maddeleri de adsorbe edebilir. Genellikle adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak gözenekli bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğuşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar.

Süreç, yoğuşma olayı gibi egzotermik ve tersinirdir, (2-20 kJ/mol). Adsorplanan gazın veya adsorplayan katının tekrar kazanılmasında ekonomik sistemlerde tersinirlikten yararlanılabilir. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayırma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir

karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir [21].

### **3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon**

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görölen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonuda oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir. Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20 000 - 100 000 kalori arasındadır. Bu değer de olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

### **3.1.3. İyonik adsorpsiyonu**

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görölebilir [20].

### **3.1.4. Biyolojik adsorpsiyon**

Biyosorpsiyon, inaktive edilmiş veya ölü dörümde olan belli türdeki bazı biyokütlelerin, aşırı seyreltik (düşük konsantrasyonlu) durumda bile sulu ortamdaki ağır metalleri bağlıyabilme ve konsantre edebilme özelliğidir. Biyokütle, bu özelliğini kimyasal bir madde, biyolojik kökenli bir iyon değiştiricisi gibi davranarak ortaya koyar. Bu fenomenden büyük ölçüde sorumlu olan esas yapının, belli bazı alg, mantar, bakteri ve diğer biyokütlelerin yapısının hücre duvarı olduğu bulunmuştur.

## **3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

### **3.2.1. pH**

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidranyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [20]. Ortamın pH değeri adsorbatın oksidasyon halini belirlediği ve yüzey ile ilişkisini etkilediği için belirli bir nokta ya da aralık değerinde etkin sonuç elde edilebilir.

### **3.2.2. Sıcaklık**

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

### **3.2.3. Dozaj miktarı ve yüzey alanı**

Adsorpsiyon olayında adsorbent tarafından tutulan madde miktarının, adsorbentin kütlesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Kütle ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğuna göre madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır.

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

### 3.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur [20].

### 3.2.5. Karıştırma hızı

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci artırır (sürekli sistem). İyi karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikler (kesikli sistem) [21].

## 3.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon endüstride çok önemli bir yere sahiptir. Bir çok proseste ayırma, saflaştırma amaçlı olarak bu yöntem kullanılmaktadır. Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir ;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,

2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

*Film difüzyonu:* Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar. Adsorbanın yüzeyi üzerinde oluşan bu film içinde bulunan adsorbantın adsorban yüzeyine difüzyonu,

*Gözenek difüzyonu:* Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.

*Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması(Adhezyon):* Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir. Adsorbant moleküllerin çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlarına bağlı olarak adsorban yüzeyindeki gözeneklerin içerisine doğru ilerleyen difüzyondur [21].

### **3.4. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulunmaya çalışılmıştır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban üzerinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya

koymuşlardır. En yaygın olarak kullanılan izotermiler Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bunların dışında BET izotermi de adsorpsiyon prosesini tanımlama da kullanılır.

### 3.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamada kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan pek çok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermekle birlikte işaret ettiği sonuç aynıdır.

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3.1)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

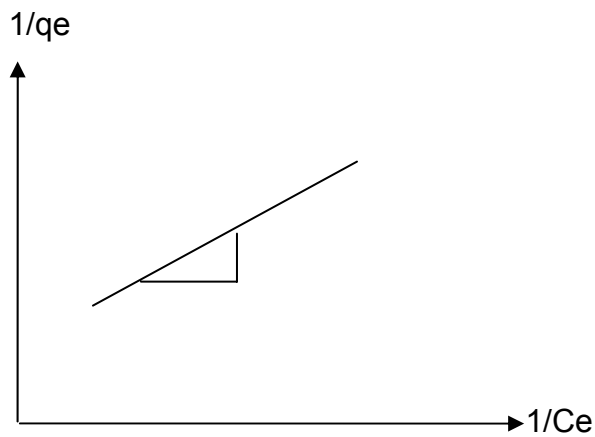
$q_e$  : Birim adsorban üzerinde toplanan madde miktarı (mg/g),

$K_L$  : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/g),

$q_m$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

Langmuir izoterm denkleminde eşitlik ters çevrilerek doğrusal hale getirilebilir:

$$1 / q_e = 1 / q_m + ((1 / K_L C_e) * 1 / C_e) \quad (3.2)$$



Şekil 3.2. Langmuir izotermi

$q_m$  tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/g). Şekil 3.2'de verildiği gibi,  $1/C_e$  ye karşı çizilen  $1/q_e$  grafiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim nokası sırasıyla  $1 / K_L C_e$  ve  $1/q_m$  sabitlerinin değerleridir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izotermin denge durumu açıklayamaz.

### 3.4.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi katı-sıvı sistemlerinin adsorpsiyonu için kullanılan en eski ve yaygın denklemdir. 1926 yılında geliştirilen amprik denklemde Freundlich, bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu belirtmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

$q_e$  : Birim adsorban üzerinde toplanan madde miktarı (mg/g),

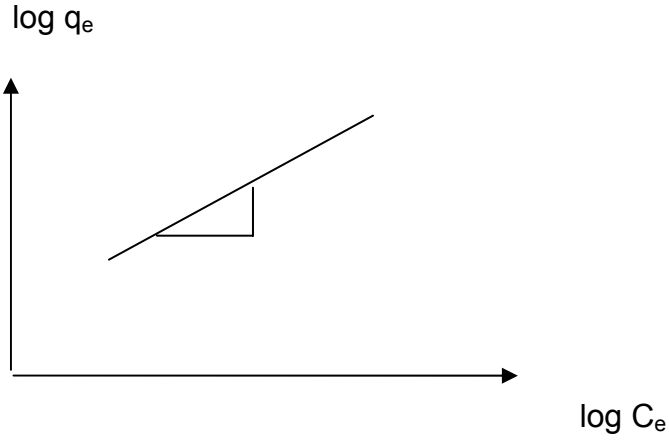
$K_F$  : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/g),

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilebilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e \quad (3.4)$$





Şekil 3.3. Freundlich izotermi

Şekil 3.3'de verildiği üzere,  $\log q_e$  'ye karşı çizilen  $\log C_e$  grafiğinden  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ 'yi ve eğimi  $1/n$ 'i vermektedir. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir.

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerinde uygulanabilir.  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması prosesin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir.

#### 4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada yumurta kabuğunun (YK) çözeltideki ağır metal  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarının uzaklaştırmasındaki etkinliği, farklı parametreler üzerinden incelenmiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  metal iyonlarının adsorpsiyonu için istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden biri olan Cevap-Yüzey yöntemi (RSM) (Box-Wilson) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar öncesinde kapsamlı bir literatür araştırması yapılmıştır. Aşağıda özetlenen literatür araştırmaları dahilinde deneysel çalışma prosedürü ve ilerleyen basamakları belirlenmiştir.

W.T. Tsai, J.M. Yang, ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada YK ve YK membranların kimyasal ve fiziksel karakterizasyonlarla yapmışlardır. Karakterizasyon ölçümleri, iki biyomaddeninde gözenek yapısının tipik bir Tip II ye ait olduğu göstermiştir. Bu da temel olarak gözenekli olmayan maddelerden veya makro gözenek maddelerden olduğunun göstergesidir. FTIR spektrometresi yardımıyla YK partiküllerinin kimyasal bileşiminin karbonat mineralinden oluştuğu belirlenmiştir. YK membran sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, YK membranlarının fonksiyonel gruplarının amin ve amidler olduğu kararı verildi. Bu da onun fibrik protein yapısına sahip olan kimyasal bileşimden kaynaklanmaktadır. 25 °C'deki metilen mavisi izotermelerinden Freundlich modelinin veriminin Langmuir modelinden biraz daha iyi olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon izotermeleri biosorbent olarak kullanılan YK'nun çözelti ortamında boyayı 1,0 mg/g dan daha da az miktarda uzaklaştırabildiğini göstermektedir. Buda onun düşük gözenek özelliklerinden kaynaklanmaktadır [22].

Chojnacka tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltiden Cr (III) iyonu sorpsiyonu yumurta kabuğu yardımıyla yapılmıştır. YK seçilmesinin sebebi ise düşük maliyetli adsorbent olmasından dolayıdır. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında kırılmış YK atıklarının 21-160 mg/g olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Proses kinetiği üzerine proses parametreleri; Cr(III) iyonunun pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu

etkisi çalışılmıştır. Proses dengeye 60 dakika sonra ulaşmıştır. Maksimum deneysel sorplama kapasitesi 20°C ve 5 pH'da 160 mg/g olarak belirlenmiştir. Cr(III) iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve sorbent konsantrasyonu arttıkça sorplama kapasitesi de artmaktadır. Matematiksel model kinetiği ve sorpsiyon dengesi bu çalışmada belirlenmiştir. Prosesin kinetiği pseudo 2. dereceden kinetikçi ve denge izotermi Langmuir modeli olduğu belirlenmiştir. Modeli kesinlikle doğrulanmaktadır. YK'nın Cr(III) iyonunu uzaklaştırabilmesi bazı parametreler için kabul edilebilir seviyelerin altındadır ki bu da 40 °C, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/g'ın altında ve sorbent konsantrasyonu 15 g/L olduğudur [23].

Koumanova ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada da sulu çözeltiden p-klorofenol (p-CP), 2,4-di-klorofenol (3,4 - DCP), 3,5 - di-klorofenol (3,5 DCP) reaktif boyaları ve kadmiyum iyonu YK membran ve *Rhizopus oryzae* kullanılarak uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Adsorbent performansları denge durumu ve kesikli kinetik hız ifadesinin ölçülmesiyle belirlenmeye çalışılmıştır. Freundlich, Langmuir ve Redlic – Peterson izoterm modelleri yardımıyla denklemlerin lineerleştirilmesi ve lineer regresyon yardımıyla hesaplanmıştır. Kadmiyum ve bir reaktif boya için adsorpsiyon sistemlerinin kinetiği kesikli karıştırmalı reaktörde tayin edilmiştir. Adsorbent konsantrasyonu, pH, adsorbent miktarı, adsorbent parça büyüklüğü, sıcaklık ve çalkalama hızı gibi parametrelerin etkinliği belirlenmiştir. Her iki adsorbette etkin adsorbent olarak tanımlanmış ve kirli su arıtma uygulamalarında kullanılabilir olduğu gösterilmiştir [24].

Vijayaraghavan ve arkadaşları dolgu kolanda bulunan YK'ları ile sulu çözeltiden bakır iyonu uzaklaştırma ve geri dönüşümünü konusunda çalışmışlardır. YK'nın sorplama performansı yatak uzunluğu (15-25 cm) ve akış hızı (5 –20 ml/min) değişkenleri üzerinden incelenmiştir. Kolon 0,01 EDTA çözeltisi kullanılarak rejenere edilmiştir ve sorpsiyon – desorpsiyon çalışması beş döngü ile gerçekleşmiştir [25].

Teker ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sulu çözülden Co (II) iyonu tutunumu pirinç kabuklarından elde edilen aktif karbonla incelenmiştir. Bu adsorplama durumu pH, adsorban dozajı, temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve çözelti sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. PH, adsorban dozajı ve temas süresinin optimum değerleri sırasıyla, 6 – 7, 1,5 g / 50 mL ve 40 dakika olarak belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri 293 K ve 313 K olarak iki farklı sıcaklıkta belirlenmiştir ve Freundlich izotermine uyumlu olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, bu iki sıcaklık için  $\Delta G^0$  ve  $\Delta S^0$  termodinamik veriler de hesaplanmıştır. Sonuç olarak Co(II) iyonunun sulu çözülden adsorpsiyonunun egzotermik olduğu belirlenmiştir ( $\Delta H^0 = -1,543$  kJ/mol) [26].

Yapılan bir çalışmada, bakır iyonlarının ( $Cu^{+2}$ ) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla giderilmesinin izoterm sabitleri Matlab programı ile belirlenmiştir. Bu çalışmada tutuklanmış *Rhizopus arrhizus* ile biyosorpsiyon incelenmiştir. Langmuir, Freundlich ve BET izoterm modellerinin eğrisel ve doğrusal formları, deneysel veriler ile değerlendirilerek en uygun izoterm katsayıları belirlenmiştir. Modeller karşılaştırıldığında; Langmuir, Freundlich ve BET izoterm denklemlerinin eğrisel ve doğrusal formlarının korelasyon katsayılarının sırasıyla; 0,98 ve 0,92; 0,94 ve 0,97; 0,78 ve 0,92 olarak hesaplanmıştır. Langmuir, Freundlich ve BET modellerinin eğrisel ve doğrusal formlarında hesaplanan ortalama korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) sırasıyla; 0,95, 0,96 ve 0,86 dir. Elde edilen korelasyon katsayılarının karşılaştırılması sonucunda, bakırın tutulmuş ölü *R. Arrhizus* üzerine biyosorpsiyonunun izoterm modeli olarak Freundlich ve Langmuir modelinin kullanılması daha uygun oldu görülmüştür [27].

Toksik ağır metallere ve özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan boyar madde atık sularından kaynaklanan çevresel kirlenme son yıllarda önemli bir problem oluşturmaktadır. Elmacı ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, yaygın olarak kullanılan 3 alg türü (*Chara sp.*, *Cladophora sp.* ve *Chlorella sp.*) sentetik olarak hazırlanan bir hidroliz boyar maddenin Remazol

Turkish Blue-G ve Zn(II), Cd(II), Co(II) ağır metallerinin biyosorpsiyonu için kullanılmıştır. Kesikli olarak yürütülen denemelerde, değişik boyar madde (40-100 mg/L) ve ağır metal konsantrasyonu (20-60 mg/L) ve değişen pH aralığında (2,0-8,0) alg türlerinin biyosorpsiyon karakteristikleri araştırılmıştır. En iyi giderimin sağlandığı optimum pH Cladophora sp. ile yapılan çalışmada Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla; 6,0; 5,0 ve 5,0; Chara sp. ile yapılan çalışmada 6,0; 5,0 ve 6,0; Chlorella sp. ile yürütülen çalışmada 5,0; 6,0 ve 5,0 olarak belirlenmiştir. Ağır metal çalışmasında en iyi giderim Cladophora sp. ile elde edilmiştir. Boyar madde gideriminde üç alg türü için optimum pH 2,0 olarak bulunmuştur. Boyar madde ile yapılan çalışmada en iyi giderim verimi ise Chlorella sp. ile elde edilmiştir. Sonuç olarak seçilen 3 alg türünün hem renk hem de ağır metal gideriminde etkili olduğu görülmüştür [28].

Yapılan başka bir çalışmada da farklı koşullarda toz arıtma çamuru (TAÇ) kullanarak sulu ortamlardan çinko (Zn) iyonlarının biyosorpsiyonla giderimi kesikli çalkalayıcı ve kesikli beslemeli reaktörlerde incelenmiştir. Yüksek biyosorpsiyon kapasitesi nedeniyle DYO boya endüstrisi atık su arıtma tesisinden temin edilen arıtma çamurları çinko iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılmıştır. Biyosorpsiyon ile çinko giderimi toz arıtma çamuru konsantrasyonu, çalkalama hızı, sıcaklık ve pH'ın artmasıyla birlikte artmıştır. 25 °C'de 1 g L<sup>-1</sup> toz arıtma çamuru ve 100 mg L<sup>-1</sup> çinko kullanılarak, 53 ve 231 µm arasındaki beş farklı tanecik çapında ön arıtma tabii tutulmuş, TAÇ örnekleri üzerine çinko (II) iyonlarının biyosorpsiyonu kesikli deneylerle incelenmiştir. Küçük parçacık çaplarında TAÇ'in daha geniş dış yüzey alanına sahip olması nedeniyle, parçacık çapının azalmasıyla birlikte çinko iyonlarının biyosorpsiyon verimi artmış ve çözültideki son Zn<sup>+2</sup> konsantrasyonları azalmıştır. Optimum biyosorpsiyon koşulları 24 saat temas süresi ile kesikli çalkalayıcı deneyleri sonucunda 150 rpm, 64 µm ortalama parçacık çapı ve pH; 5 olarak bulunmuştur. Biyosorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde birinci derece ve ikinci derece kinetik modelleri farklı deneysel koşullarda kullanılmıştır. İkinci derece kinetik modeli çinko biyosorpsiyon prosesi için birinci derece kinetik modelinden daha uygun

olduğu bulunmuştur. Çinko ve TAÇ konsantrasyonlarının değiştirildiği deneylerde dengedeki biyosorpsiyon verileri için üç farklı biyosorpsiyon izotermi kullanılmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak değerlendirilen izotermler arasında Langmuir izoterminin diğer izotermlere kıyasla daha uygun olduğu saptanmıştır. Maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 82 mg Zn g TAÇ<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur [29].

Çay ve arkadaşları, çay endüstrisi atıklarını kullanarak Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının sulu ortamdaki biyosorpsiyonunu tekli ve çift bileşenli durumlar için değerlendirmiştir. Ağır metal iyonlarının çay artıkları tarafından adsorpsiyonu; pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve adsorbent dozajının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, pH 5,5 ve oda sıcaklığı, renk verici bileşenlerinden arındırılmış ve boyutlandırılmış çay yaprakları sulu ortamdaki ağır metalleri çok iyi derecede adsorplama kapasitesine sahiptir. Veriler Freundlich izotermine iyi derecede uymaktadır ( $R^2 = 0,98$ ). Deney süresince aynı zamanda rejenerasyon çalışmaları da yapılmıştır ve biyosorbent olarak kullanılan çay yapraklarının, metal adsorplayabilme kapasitesinde önemli bir değişikli olmaksızın en az üç döngüde başarılı bir şekilde kullanılabilceği belirlenmiştir. Çay atıklarının dünyada bol bulunur olması kaynak açısından değerlendirildiğinde ümit vericidir [30].

Goel ve arkadaşları yüzey cevap metodolojisi yaklaşımıyla sulu çözeltilerden kadmiyum(II) iyonunun adsorpsiyonunu karbon arojel üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Son zamanlarda aktif karbonun yeni bir formu olarak ortaya çıkan; karbon arojel adsorpsiyonda umut vaat etmektedir. Bu çalışmada da inorganik bileşiklerden özellikle de karbon arojel kullanarak metal iyonu uzaklaştırılması geliştirilmiştir. Sulu çözeltiden Cd(II) iyonunun adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için öncelikle karbon arojelin fizikokimyasal özellikleri analiz edildi. Karbon arojelin yüzey yapısı taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bağlı olan enerji-yayınım X-ışını analizi (EDAX) ile analiz edilmiştir. Sulu çözeltiden Cd(II) adsorpsiyon davranışı

kesikli deneysel çalışmalar üzerinde değerlendirilmiştir. Maksimum adsorplama kapasitesi ( $Q_0$ ), Cd(II) için adsorpsiyon izotermi olan Langmuir denklemi uygulamasıyla yardımıyla hesaplanmıştır ve bu değer 15,53 mg/g'dır. Sistemi etkileyen üç farklı değişken sırasıyla 50mL metal çözeltisi için adsorbent konsantrasyonu (0,002 – 0,1 g), çözelti pH'ı (2,0 – 10,0) ve sıcaklık ( $20^{\circ}\text{C}$  –  $70^{\circ}\text{C}$ )'tir. Cd(II) için yüzde uzaklaşma miktarı bu parametreler üzerinden yüzey cevap yöntemsel yaklaşımı (RSM) yardımıyla belirlendi. Deneysel tasarım için Box-Behnken Modeli kullanıldı ve belirlenen değişkenler üzerinden ikinci dereceden polinomial istatistiksel model belirlenmiştir. Yüksek  $R^2$  değeri 0,9602 önemli bir kanıttır. Cevap yüzey ikinci dereceden polinomial denklem yardımıyla çizilmiştir. Cd(II) iyonunun maksimum adsorpsiyonunu için belirlenen optimum koşullar sırasıyla; adsorbent konsantrasyonu 50 mL metal çözeltisinde 0,1 g, pH aralığı 6,0 – 7,0 ve sıcaklık  $70^{\circ}\text{C}$ 'dir. Cd (II) uzaklaşmasında, başlangıç konsantrasyonundaki pH etkisini anlamak için farklı pH değerlerinde çalışılarak adsorplama davranışı belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 2,0 dan 10,0 arttıkça Cd(II)'yi adsorplama miktarı da artış göstermektedir [31].

A. Tosun, ve M. Ergun tarafından yapılan bir çalışmada fermantasyon yoluyla elde edilen etanol üretimine etki eden çinko, sodyum ve potasyum iyon konsantrasyonları istatistiksel deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Etanol konsantrasyonu modelindeki parametreler, deneysel veriler kullanılarak Box-Wilson deneysel tasarım yöntemiyle değerlendirilmiştir. Tahmin edilen değerlerle deneysel gözlemler kıyaslandığında modelin uygun olduğu görülmüştür. Model denklemini analizi sonucunda çinko, sodyum ve potasyum iyon konsantrasyonlarının etanol üretiminde önemli temel etkileri olduğu belirlenmiştir fakat iyonlar arasında bir etkileşim bulunmamaktadır. Geliştirilen model sonucunda maksimum etanol konsantrasyonu sırasıyla potasyum, sodyum ve çinko konsantrasyonları 7900, 930 ve 3,04 mg/L olduğunda %4,19 (v/v) olarak belirlenmiştir [32].

Ishikava, Suyama ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, tavuk yan ürünü olan tavuk yumurtası kabuğu zarı, çözültüden ve galvanizli atık sulardan altın iyonu ve tetraklorat(III) uzaklaştırılması açısından değerlendirilmiştir. Altın uzaklaştırma çözültüdeki ko-iyonlara, sıcaklığa ve pH'a bağlıdır. pH 3,0 olduğu değerinde optimum değerini alır. Langmuir izoterm modeline göre elde edilen denge verileri sırasıyla, maksimum kapasite ile 147 mg Au(I) / g kuru ağırlık ve 618 mg Au(III)/g'dır. Altın(I) iyonu adsorplamış adsorbentin 0,1 mol/1g NaOH ile desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve ardışık beş döngüden sonrada da değişmediği belirlenmiştir. Kolon deneylerinde, altının seçimli geri dönüşümünün yanı sıra bir çok farklı metal iyonuna sahip galvanizli atık sulardan, bu iyonların uzaklaştırılması sonucunda elde edilen sıra Au>Ag>Co>Cu>Pb>Ni>Zn olarak belirlenmiştir [33].

Yapılan araştırma, demir(III) metalinin yumurta kabuğu tarafından adsorpsiyonunu değişik parametreler dahilinde gerçekleştirilmiş. Kesikli sistem çalışması ile çözültü başlangıç derişimi, temas süresi, adsorbent dozu ve sıcaklık değişkenleri çalışılmıştır. Sonuçta, başlangıç konsatasyonu 5mg/l Fe(III) çözültüsünün, 20 °C'den 50 °C'ye artan sıcaklık değerlerinde sorpsiyon kapasitesinin düştüğü saptanmıştır. Deneysel denge verileri kullanılarak Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modelleri uygulanmış ve doğrusal regrasyon analizi kullanılarak izoterm sabitleri belirlenmiştir. Optimum koşullar, yüzdece adsorpsiyon miktarı 96,43% ile adsorbent dozajı olarak 2,5 g (20°C, 7 ppm, pH 6, 40 dakika), temas süresi 40 dakika (20°C, 5 ppm, pH 6, 0,25 g), sıcaklık 20°C (2,5 g, 5 ppm, pH 6, 40 dakika) olarak bulunmuş. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği üzerinde çalışmalar yapılmış ve sonuç olarak; adsorpsiyon hız sabiti  $1,95 \times 10^{-3}$  mg/dakika , aktivasyon enerjisi -13,40 kJ mol , entalpi değişimi ise -19,051 kJ mol olarak bulunmuş. Deney sonucu elde edilen verilerle; Langmuir ve Freundlich izotermi oluşturulmuş ve en uygun izotermin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır [34].



Yapılan bu literatür araştırmaları doğrultusunda deneysel prosedürler belirlenmiş ve geliştirilmiştir. Günümüz teknolojisinde bir çok endüstriyel yan ürünler atık sulardan ağır metal uzaklaştırma da kullanılmaktadır. Bu çalışmada adsorban olarak YK seçilmiştir.

Yumurtanın morfolojik yapısı;

Morfolojik bakımdan bir yumurta dıştan içe doğru başlıca

-Yumurta kabuğu

-Yumurta akı

-Yumurta sarısı olarak üç ana bölüme ayrılır.

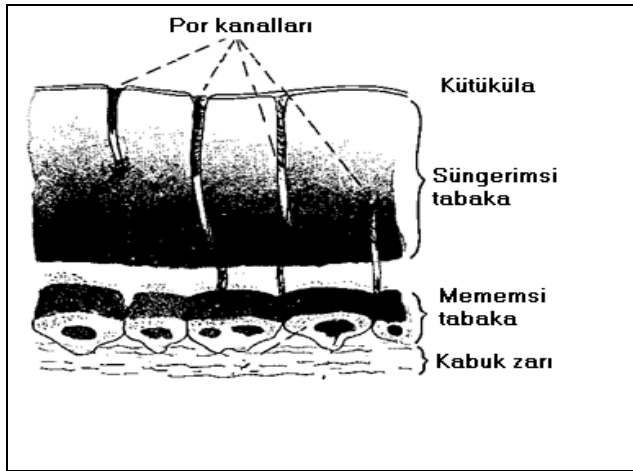
#### Yumurta kabuğu

Yumurta kabuğunun rengi ait olduğu hayvana göre farklılık gösterir. Bazı tavuk ırklarının esmer olan kabuk rengi porfirinden ileri gelir. Yumurtanın kabuk rengi ile bileşimi arasında bir ilgi yoktur.

Yumurtanın büyüklüğüne göre % 7,8-13,6'sını yumurta kabuğu oluşturur. Kabuk mineral ve organik maddeler ile sudan ibaret olup % 3-4 oranında bir protein ağı ve % 95-96 oranında birikerek yerleşmiş anorganik tuzlardan oluşmuştur. Çizelge 4.1'de yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi görölmektedir. Yumurtayı dış etkenlerden koruyan yumurta kabuğu 0,2 – 0,4 mm kalınlığında ve oldukça sert, sayısı 7,000-17,000 arasında bulunan gözenek (por)' li bir yapı gösterir. Bu gözenekler rutubet ve gazı geçirirler. Gözenekler yumurtanın uç kısımlarında, özellikle hava kamarasının bulunduğu tarafta yan yüzeylere göre daha fazla sayıda bulunur. Yumurta kabuğunun genel olarak katmanları Şekil 4.1'de görölmektedir.

Çizelge 4.1. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi [22]

Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi	
Unsur	Miktar (%)
Kalsiyum Karbonat	93,7
Magnezyum Karbonat	1,0
Kalsiyum Fosfat	1,0
Organik Maddeler	3,3
Su	0,1



Şekil 4.1. Yumurta katmanlarının şematik gösterimi

En dışta kabuğun dış yüzeyini örten keratine benzer bir proteinden oluşan ve kütükula adı verilen bir zar vardır. Bu yumurtlama esnasında havanın etkisiyle yumurta yüzeyinde albümin'in kurumasiyla oluşur. Elle yoklandığında kayganlık hissi verir. Zamanla kaybolup donuk bir manzara alır. Kütikül aynı zamanda porların üzerini de örttüğü için yumurtanın korunmasında etkin rol oynar. Kütikül tabakasından sonra geriye süngerimsi tabaka ortaya çıkar. Kabuğun iç yüzünde süngerimsi tabakaya paralel, mamillar tabaka adı verilen bir tabaka vardır. Bu tabaka kalın yüzeye paralel dizilmiş kalsiyum zerreciklerinden oluşmuştur. Yumurta kabuğu iç yüzeyi iki tabakadan

oluşmuş bir zarla donatılmıştır. Dıştakine dış kabuk zarı, diğerine iç kabuk zarı adı verilir. Yumurtanın geniş olan kutbunda bu iki zar birbirinden ayrılarak hava boşluğunu oluşturur. Yumurtanın depolama süresi uzadığında porlardan hava gireceğinden bu hava boşluğu büyür.

Tavuk yumurtası tipik olarak üç tabakalı seramik madde yapısından oluşmaktadır. Dış yüzey ölü deri, delikli (sert ve sıkı olmayan) kalkerli (kireçli) orta tabaka, ve iç kısım pullu (yapraklı) tabakadan oluşmaktadır. Ölü ve kalkerli tabakalar protein lifli matristen örülmüş kalsit kristallerinden (kalsiyum karbonat) oluşmuştur. Hatta bu iki tabaka bir çok halkalı açıklıklardan (gözenek) meydana gelmiştir. Bu yapı kabuğun her yerindeki gaz değişimine izin vermektedir. YK' nın dış kabuğu, kabuktaki çözülebilir tıkanıklık oluşan müsin protein yapısıyla çevrilmiştir. Ölü tabaka gaz iletim geçirgenliğine sahiptir. YK'nın ağırlık olarak kimyasal bileşimi %94 kalsiyum karbonat, %1 magnezyum karbonat, %1 kalsiyum fosfat ve %4 organik maddeler olarak rapor edilebilir. Bilhassa, gıda proseslerinden ve yumurtlama tesislerinde elde edilen yan ürün YK büyük ölçüde kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. YK membran yumurta akı ile YK'nun iç yüzeyine yerleşmiştir. Yumurtada iki kabuk membran bulunmaktadır; kalın dış membran kabuğun üst kısmına bağlı olan ve ince zayıf iç kısımdır. Her iki membran için toplam kalınlık 100µm. Her bir membran yarı geçirgen protein liflerden oluşmuştur. Bu sebepten YK membranlar sabit karışık ağ ve su-çözünmez lif yapısına sahiptir. Ve yüksek yüzey alanı bir adsorbant olarak değişik bir tercih olabilir. Bilhassa bu araştırmalarda YK membranın gözenek özelliklerine ait bir veri bulunamamıştır.

YK atıklarının yumurtanın toplam ağırlığının ( $\approx 60g$ ) yaklaşık olarak %11 ini oluşturmaktadır. Aynı zamanda yumurta üretimde %28 oranına kırılmış yumurta oranı olarak kayıt edilmiştir. Örneğin Tayvan'da  $7,1 * 10^9$  temel alınan tavuk yumurtası başına  $1,3 * 10^4$  metrik ton gıdada işlenmiş atık YK elde edilmiştir. İşletmelerden elde edilen kırık ya da atık YK'ları işleme alınacak kadar büyük miktardadır. Çünkü bunlar yumurta ve yumurta

kullanan üretim hanelerden elde edilen yararsız ticari atıklardır. Bir çok atık genel olarak herhangi bir işleme gerek duyulmadan gömülür. Biyolojik bozulmalar sonucunda elde edilen koku düşünüldüğünde, gömme işleminin her zaman uygun olmadığını belirlenebilir. Bazen, bazı yan ürünler yüksek nitrojen içeriğinden dolayı (kalsiyum, magnezyum yada fosfor) gübre ya da toprak arıtıcı olarak tekrardan kullanılabilir. Son yıllarda biyokütle geridönüşümü ve tekrardan kullanımı dayalı miktarda gıda ürünlerinin yan (atık) ürünleri bazında artış gözlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ve diğer besi kaynağından dolayı albümin, membran ve YK matrisi kırıldıktan ve değirmenden geçirildikten sonra elde edilen (ince un gibi) yapı hayvan yemi olacaktaki kullanılmaktadır [22].

## 5. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMLERİ

Deneysel tasarım yöntemleri, prosesleri etkileyen faktörlerin etkileşimlerini ve bağımlı değişkenlerin bu faktörlerle değişimini sergilemektedir. Bir proses bir çok etkin parametre serisinden oluşabilir; örneğin, sıcaklık, basınç, pH...vb. Bu prosesi en etkin şekilde işleme koymak için faktörlerin etkileşim boyutları ve etkileşim şiddetleri çok önemlidir. Deneysel tasarım metodu giriş faktörlerinin prosesi nasıl ve ne ölçüde etkilediğinin anlaşılmasını sağlayan kısmi bilimsel yaklaşım metodudur.

Bilim araştırma, geliştirme ile ilgilenir ve mühendisliğin görevi ne olursa olsun, kalite, test, üretim...vb. konularını belirlemek, kayıt etmek ve bunları ürün ve proses bilgilerine geçirmektir. Modern teknolojiye verilerin ve etkenlerin toplanması ilerlemeyi sağlayan bir gerekliliktir. Çeşitli metotlarla hangi veri veya proses nasıl toplanabilir ve limitlerine nasıl ulaştırılabilir konuları kontrol edilebilir. Direkt olarak uygulanan deneysel tasarım yöntemleri, gelişim performans karakterleri, fiyatı azaltma, ürün geçişimi arttırma ve üretim zamanını ayarlayabilme konularında proses yönetimine yardımcı olmaktadır.

Mühendislik ve bilim için deneysel tasarım aşağıda belirtilen yerlerde kullanılmaktadır;

- 1) Tanımlanan önemli giriş faktörlerinin etkinliğini belirlemede,
- 2) Giriş faktörleri (bağımsız değişkenler) ve cevap (bağımlı değişken) arasındaki etkileşimi anlamak ve en etkin parametreyi belirlemek için,
- 3) Cevabın matematiksel model yapısının giriş parametreleriyle ilişkisini anlamak için,
- 4) Bağımlı değişkenimizin optimizasyonunda gerekli ve yeterli olan giriş parametrelerini belirlemek için,
- 5) Bilimsel anlamı; proses/deney toleranslarını belirlemek içindir.

## 5.1. Deneysel Tasarım Basamakları

Deneysel tasarım yaklaşımlarının yapısı aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Birinci aşama: Planlama

1. Problemi tanımlama ve deney için hedefi belirlemek.
2. Ölçülebilir çıkış parametrelerini belirleme ve nasıl ölçülebileceğinin kararını vermek.
3. Prosesi tanımlamak. Deneysel amaçları belirlemek.
4. Proses için önemli potansiyel etkenleri belirlemek, proses için tüm katılımcılarla beyin fırtınaları yapmak.
5. Öncelik sıralarını belirlemek ve seviyelerini sabitlemek.

İkinci aşama: Seçim

6. Deneyi tasarlamak, parametreler arasında seçim yapmak ve strateji analizi yapmak.
7. Tüm malzemeyi belirlemek.
8. Deneyi planlamak ve verileri kaydetmek...vb.

Üçüncü aşama: Deneme

9. Deneyin performansını belirlemek.

Dördüncü Aşama: Analiz

10. Sonuçları analiz etmek.
11. En iyi koşulları tahmin etmek.

Beşinci Aşama: Onaylama ve Uygulama

12. Tahmin edilen koşullarda deneyleri gerçekleştirmek. Prosesi uygulamak. Proses gerekliliklerine göre izlemek, elemek ve geliştirmek.

En uygun deneysel tasarım yöntemini belirlemek için oluşturulan deneysel düzen akış şeması Şekil 5.1'de görüldüğü gibidir.



## 5.2. Deneysel Tasarım Çeşitleri

Hali hazırda kullanılan üç seviyeli deneysel model bulunmaktadır. Bu modeller aşağıdaki Çizelge 5.1’de özetlendiği gibidir.

Çizelge 5.1. Deneysel kullanım alanlarına göre deneysel tasarım çeşitleri [34]

Faktör Seviyesi	Amaç			
	Düzeltilme	Eleme	Modelleme	Sağlama Tasarımı
2	Hadamar D-Optimal Taguchi	Hadamar/Foldever D-Optimal Plackett-Burman Taguchi	D-Optimal	D-Optimal Plackett-Burman Taguchi
3	D-Optimal	Taguchi	Plackett-Burman D-Optimal Merkezi Karmaşık- Birleşik (Coposite)	Kısmi Faktoriyel D-Optimal Taguchi
3 seviyeden fazla	D-Optimal Taguchi	D-Optimal Taguchi	Merkezi Karmaşık- Birleşik (Coposite) D-Optimal	D-Optimal Taguchi

*Düzeltilme (Sorun Giderme):* Düzeltilme deneyleri örneklendirilecek olursa dört faktörlü iki seviyeli tasarımlardır. Bu tasarımda ölçülebilen bağımlı değişken göz önünde bulundurularak en önemli faktör belirlenir.

*Eleme:* Bu tasarım yönteminde deney/proses için en dominant faktör belirlenir ve az etkili veya hiç etkisi olmayanlardan ayrılır.

*Modelleme:* Seçilen üç faktörlü, üç seviye yardımıyla Merkezi Karmaşık Tasarım veya Box-Behnken kullanılarak proses/deney modellenenir.

*Sağlama Tasarım:* Bir sağlama dizaynı kontrol faktörlerini belirlemek için oluşturulacak bir düzenele örneklendirilebilir. Böylece faktörlerin etki büyüklüğünün derecesi belirlenmiş olur [34].



Temel üç seviyeleri tasarımların yeterlilikleri ve dezavantajları Çizelge 5.2’de özetlendiği gibidir.

Çizelge 5.2. Temel üç seviyeli tasarımlar [35].

Tasarım	Yeterlilikleri	Dezavantajları
Kısmi faktoriyel	Kalitatif (nitel) veya kantitatif (miktar-nicel) faktörler için kullanılır	Deney sayısı fazladır. Sınırlı sayıda etkileşimler sdeğerlendirilebilir. Kompleks karşılaştırma / biçimlendirilen taslak
Box-Behnken	Kantitatif faktörler için kullanılır.Hepsi lineer,kuadratik ve 2-tarafli lineer etkileşim olarak belirlenir.	Gerekli sayıda deney, hepsi için gerekli ise de değilse de lineer,kuadratik ve 2-tarafli lineer etkileşim olarak belirlenir.
Box-Wilson veya Merkezi Karmaşık Tasarım	Hepsi lineer, kuadratik etkili olduğu belirlenir. Tamimiyle, biraz yada hiçbir etkileşim olmayabilir.	Kantitatif faktörlere en uygun olanıdır.
D-Optimum	Her türlü faktör numarası ve seviyesinde kullanılabilir. Kalitatif (nitel) veya kantitatif (miktar-nicel) faktörler için kullanılabilir. Herhangidir etkileşim düzenlemesi için kabul edilebilir. Aynı durumdaki ortaganal tasarımdan daha az deney yeterlidir.	Kullanılabilen tasarım için basit bir tablosu yoktur. Uzman bilgisayar yazılımları yeni tasarımlar oluşturmasına gerek duyulur. Tasarımdaki karşılaştırmaları çözmek için regresyona ihtiyaç vardır. Tasarım genel olarak ortaganal değildir. Son karşılaştırılabilir yapı sonraki analizlerle daha sonra karşılaştırıldığında karmaşıklık oluşabilir.

### 5.2.1. Kısmi faktöryel tasarımın çözümleri

Bir tasarımı etkileyen faktörler ve onların derecelerinin etkisini tanımlamada kullanılan çözüm R ile gösterilmektedir. Aşağıda farklı çözüm tanımlamaları vardır;

$R_{II}$  – Çözüm 2: Bu tasarım ana etkenlerin diğer ana etkenlerle belirlendiği tasarımdır. Açıkça kaçınılması gereken bir dizayndır.

$R_{III}$  – Çözüm 3: Bu tasarımda ana etken diğer ana etkenlerle belirlenmez ama iki taraflı etkileşimlerle belirlenirler. İçlerinden en önemli olanı bulmak için çok fazla faktörün elenmesi gerekir.

$R_{IV}$  – Çözüm 4: Bu tasarımda ana etkenler ne birbirleriyle ne de iki taraflı etkileşimlerle belirlenebilir. Yine de iki taraflı etkileşimler birbirleriyle belirlenirler. Bu tür tasarımlar tipik olarak deneysel modellemede kullanılır. İki taraflı etkileşmelerin bazı bilgileri, tahmin edilen denklemde kullanılan tanımlı iki taraflı etkileşimlerin belirlenmesini gerektirir.

$R_V$  – Çözüm 5: Bu tasarımda ana etkenler ne birbirleriyle ne de iki taraflı etkileşimlerle belirlenebilir ve iki taraflı etkileşimler de birbirleriyle belirlenemez. Tahmin edilen denklem tasarımı etkileşimleri içermez.

### 5.3. Box-Wilson veya Merkezi Karmaşık Tasarım

Üç popüler sınıflandırılmış tasarım yöntemi bulunmaktadır. Bunlar Merkezi Karmaşık dizayn (Central Composite Design; CCD) ya da diğer ismiyle Box-Wilson, Box-Behenken Dizayn (BBD) ve Küçük Karışık Dizayn (Small Composite Design; SCD)'dir. CCD Box ve Wilson tarafından geliştirilen en popüler ikinci dereceden tasarım yöntemidir [36].

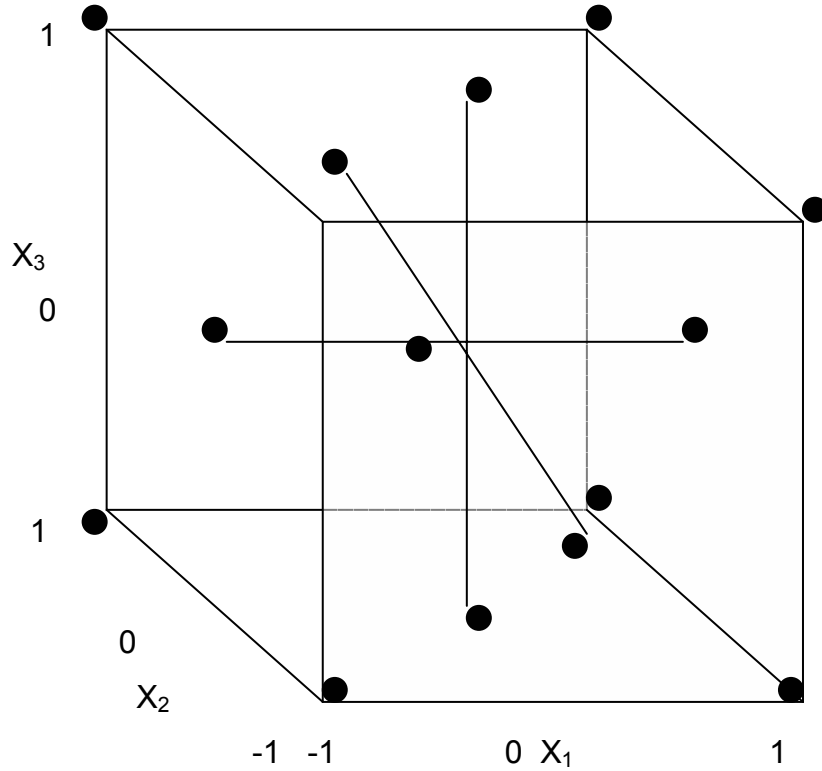
Box-Wilson yada daha genel olarak merkezi karmaşık tasarım olarak bilinen tasarım yöntemi 3-seviyeli kantitatif modeller için kullanılır. Model tipik olarak

üç farklı blok yardımıyla formüle edilebilir [35]. Şekil 5.2'de gösterilen Box-Wilson blok sisteminde;

1. Faktöriyel Blok; Bu blok  $R_{III}$  ve  $R_{IV}$  veya gerekli etkileşimlerin seviyeleri ve uygulamalarına bağlı  $R_{IV}$ 'ün çözümüdür.

2. Aksiyel Blok; Bu blok  $2^*$ deneyin faktör sayısı ile tanımlanır. Bu değerler, bağımlı değişkenin tasarım merkezden olan herhangi bir eş uzaklık ile tahmin edilebilmesine izin verecek şekilde seçilir. Bu özellik döndürülebilirlik olarak adlandırılır. "Eksensel" veya "yıldız" noktalar belirlenir. Yıldız noktalarının her bir eksensel noktaya olan uzaklığı belirlenir ( $\alpha$ ).

3. Merkezi Blok; merkez deneylerdir ve saf deneysel hatayı verir [35, 36].



Şekil 5.2. Üç değişkenli Box-Wilson (CCD) gösterimi

Box- Wilson yönteminin geleneksel yöntemlere göre üstünlüğü bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Geleneksel yöntemlerle yapılan deneysel araştırmalarda diğer parametrelerin sabit değerlerinde bir parametre değiştirilir. Bu da çok sayıda deney yapılmasını gerektirir. Optimal planlama yönteminde ise deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azalır. Doğruluğu da bir o kadar artar.

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin parametrelerinin belirlenmesi optimal plan matrisinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinde genel olarak parametrelerin kodlaştırılmış değerlerinden yararlanılır ve aşağıdaki oranla ifade edilir.

$$U_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (5.1)$$

$X_{i0}$  = Parametrelerin ortalama değeri,

$X_i$  = Parametrelerin gerçek değeri,

$\Delta X_0$  = Parametrelerin adım aralığı,

$U_i$  = Değişkenin kodlanmış değeri,

Şu halde parametrelerin kodlaştırılmış değerleri +1 ve -1 olmak üzere iki anlamlıdır. Burada (+1) en yüksek seviyeyi, (-1) en düşük seviyeyi, (0) ise ortalama seviyeyi göstermektedir. Bu kodlanmış değerler deney sonuçlarının boyutsuz şekilde incelenmesine imkan sağlar ve aynı zamanda hesaplamayı son derece kolaylaştırır.

Plan matrisi şu şekilde oluşturulur; araştırma bölgesi ve merkezi plan seçilir. Koordinat başlangıcı ortaya geçirilir. Daha sonra her bir faktör için değişim aralığı seçilir. Plan merkezinin ve aralığın seçilmesi ancak deneyi yapanın tecrübesinden, araştırılan prosesin tanımlanmasından ileri gelir.

Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre 3 faktörlü plan matrisi altısı yıldız noktası ( $N_\alpha$ ), altısı merkez nokta ( $N_K$ ) ve sekizi faktöriyel nokta (kodlanmış) ( $N_0$ ) olmak üzere oluşturulur. Yıldız nokta için  $\alpha$  değeri hesabı aşağıda gösterilmektedir. “k” sembolü faktör sayısını göstermektedir [37].

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{(N_K)^2 + (N_K) * (N_\alpha + 1)} - N_K \right)} \quad (5.2)$$

Tüm bu anlatılanların doğrultusunda oluşturulan plan matrisi Çizelge 5.3’de verildiği gibidir.

Çizelge 5.3. Plan matrisi

Deney No	pH	dozaj	Sıcaklık	Y
1	+1	+1	+1	Y <sub>1</sub>
2	+1	+1	-1	Y <sub>2</sub>
3	+1	-1	+1	Y <sub>3</sub>
4	+1	-1	-1	Y <sub>4</sub>
5	-1	+1	+1	Y <sub>5</sub>
6	-1	+1	-1	Y <sub>6</sub>
7	-1	-1	+1	Y <sub>7</sub>
8	-1	-1	-1	Y <sub>8</sub>
9	+ $\alpha$	0	0	Y <sub>9</sub>
10	- $\alpha$	0	0	Y <sub>10</sub>
11	0	+ $\alpha$	0	Y <sub>11</sub>
12	0	- $\alpha$	0	Y <sub>12</sub>
13	0	0	+ $\alpha$	Y <sub>13</sub>
14	0	0	- $\alpha$	Y <sub>14</sub>
15	0	0	0	Y <sub>15</sub>
16	0	0	0	Y <sub>16</sub>
1	0	0	0	Y <sub>17</sub>
18	0	0	0	Y <sub>18</sub>
19	0	0	0	Y <sub>19</sub>
20	0	0	0	Y <sub>20</sub>

Bu yöntemde istatistiksel yöntemlerin kuruluşu doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon yöntemleri şeklinde, birinci ve ikinci dereceden polinomlardan

yararlanılır. Box-Wilson tasarım yöntemine deney sonuçları bir model eşitliği ile ifade edilir [38].Yöntemde ilk basamak, bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasında uygun bir bağıntının kullanılmasıdır. Örneğin  $X_1$ ,  $X_2$  değişkenlerinin değeri  $Y$  değişkeninin verimini artırmak üzere tasarlanacak olursa;

$$Y = f( X_1, X_2 ) + \varepsilon$$

$E = Y$  için hata,  $X_1, X_2 =$  bağımsız değişkenler

$$\eta = f( X_1, X_2 )$$

$$E(Y) = f( X_1, X_2 ) = \eta$$

$\eta =$  cevap yüzeyi

Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlere doğrusal fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(X) = b_0 + \sum b_i \cdot X_i + \sum b_{ij} \cdot X_i X_j + \varepsilon \quad (5.3)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeden örneğin ikinci dereceden (doğrusal olmayan) modelle tanımlanır.

$$Y = f(X) = b_0 + \sum b_i \cdot X_i + \sum b_{ij} \cdot X_i X_j + \sum b_{ij} \cdot X_i X_j^2 + \varepsilon \quad (5.4)$$

Burada;

$Y =$  bağımlı değişken,

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n =$  bağımlı değişken üzerinden etkili olan giriş değişkenleri,

$i, j = 1$ 'den değişken sayı kadar değişir.

$\varepsilon =$  hata

$b_0 =$  kayma

$b_i =$  doğrusal modelin katsayıları

$b_{ij} =$  karesel modelin katsayılarını göstermektedir.

Böylece üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu Eş.5.5'de verildiği gibidir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6X_3^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1 X_3 + b_9X_2 X_3 \quad (5.5)$$

## 6. METODOLOJİ

Bu çalışmada yumurta kabuğunun (YK) çözeltideki  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarının uzaklaştırılmasındaki etkinliği, farklı parametreler (pH, sıcaklık, dozaj, başlangıç konsantrasyonu) üzerinden incelenmiştir. Seçilen iki metal  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonu için istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden biri olan Cevap-Yüzey yöntemi (RSM) (Box-Wilson) kullanılarak optimum parametre değerleri saptanmaya çalışılmıştır.

Pastahaneden temin edilen YK'ları farklı ön işlemlere tabi tutulmuştur. Yumurta kabuğunun taramalı elektron mikroskobu (SEM, FTR, BET, piknometre cihazlarıyla çeşitli karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan cihazlar ve kimyasallar Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan cihazlar

Cihazlar	Modelleri
Sıcaklık Ayarlı Çalkalamalı Su Banyosu	Memmert
Alev Adsorpsiyon Spektrometsresi	ATI Unicam 929
Hassas Terazî	Gec Avery
pH metre	Hanna Instrument
Elek	VSI Automation
Etüv	Electro-mag M 3025 P
FTIR	ATI UNICAM
BET Yüzey alanı analizörü	Quantochrome Nova 2200
SEM	JEOL JSM 6360 LV
Piknometre	Micromeritics Multivolume Pynometer 1305



Çizelge 6.2. Kullanılan kimyasallar

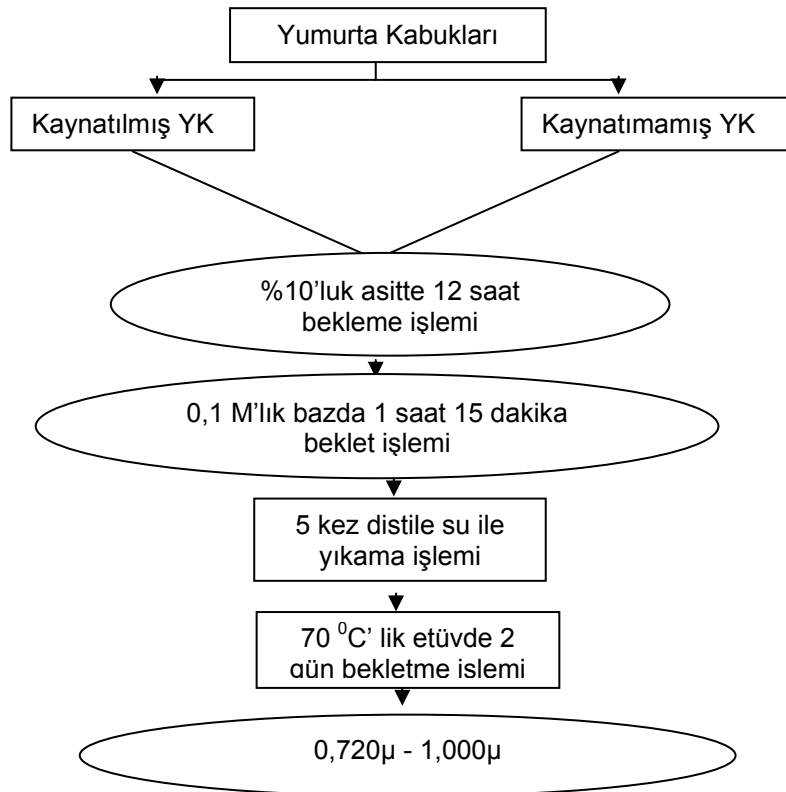
Kimyasallar	Safsızlıkları - Markaları
NaOH	Merck
Asetik Asit	Merck
%35'lik Hidrojen Peroksit	Saf – Merck
% 37'lik HCL	=<0.0001 % - Merck
%37'lik Formaldehit	Saf – Merck
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Saf kristal – Merck
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	%97 saflıkta – Panreac
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	%99 saflıkta – Merck
$\text{MnSO}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%98 Merck
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Saf – Merck
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Saf kristal – Merck

### 6.1. Adsorbans İçin Etkin Ön İşlem Yönteminin Belirlenmesi

Bu kısımda adsorban olarak seçilen YK'nın yapılan literatür araştırmaları doğrultusunda etkin adsorplama durumunu saptamak için en uygun ön işlem yöntemi belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi öncelikli olarak temin edilen yumurta kabukları ikiye ayrılmıştır; bir kısmı 15 dakika boyunca kaynatılmış sonra %10'luk HCl'de 12 saat, ardından 0,1 M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilmiş ve pH'ı 7 olana kadar yaklaşık 5 kez distile su ile yıkanmıştır. Etüvde sabit tartıma gelene kadar 70 °C'de 2 gün süreyle bekletilmiştir. Bu süre zarfında belirli aralıklarla tartım alınmış ve kurutma süresi 2 gün olarak saptanmıştır. Diğer kısım ise sadece safsızlıklardan ve yabancı maddelerden uzaklaştırılmak için saf su ile yıkanmış ve %10'luk HCl'de 12 saat, ardından 0,1 M'lık NaOH' de 1 saat 15 dakika bekletildikmiş ve ardından 5 kez distile su ile yıkanmıştır. Etüvde sabit tartıma gelene kadar 70 °C'de 2 gün süreyle bekletilmiştir. Bu numuneler havanda dövülerek ufaltılmış elektrikli elekte

yaklaşık 5 dakika boyunca elenmiştir ve belirli boyutlara ayrılmıştır. Değerlendirilen makaleler referans alınarak  $0,720\mu - 1,000\mu$  elek aralığı seçilmiştir. Daha sonra konsantrasyon değeri 50ppm olan 50ml  $\text{Cu}(\text{NO})_3$  çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiler oda sıcaklığında bulunan ve 120 rpm hıza ayarlanan sallamalı su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Resim 6.1'de görülen Memmert marka sallamalı su banyosu ısıtma sistemine sahip olup 10 hız kademeli çalkalayıcıdan oluşmaktadır. Aynı ön işleme tabi tutulmuş olan kaynatılmış ve kaynatılmamış YK'lardan 0,5 g bu çözeltilere ilave edilmiştir ve 300 dakika boyunca (makalelerden alınmış süre) çalkalama su banyosunda bekletilmiştir. 300 dakika sonunda çözeltilerden eşit miktarda alınan hacimler 5 ppm'e seyreltilmiş ve Resim 6.2'de görülen atomik alev spektrometresi (AAS) yardımıyla metal iyonu konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Yumurta kabuğuna uygulanan ön işlemin şematik gösterim

Bu ölçümler ve yapılan tüm ölçümler için bakır ve kurşun iyonlarının stok çözeltilerinden 1 – 10 ppm'lik çözeltiler hazırlanmıştır ve bu çözeltiler AAS denge doğrusu çizmede kalibrasyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan en iyi tutunmanın kaynatılmış YK ile olduğu gözlenmiş ve deneylere kaynatılmış YK ile devam etme kararı verilmiştir.

Daha sonra bu kaynatılmış YK'lar eşit parçalara ayrılır ve aşağıda belirtilen farklı kimyasallar ile Şekil 6.1'deki belirtilen sırayla ön işlemlere tabi tutulmuştur.

- 300 ml %2 NaOH çözeltisinde 12 saat süreyle bekletilmiş (A),
- 2,5 g ticari deterjan 500 ml saf su içerisindeki çözeltide 12 saat bekletilmiş (B),
- 300 ml % 10'luk asetik asit çözeltisinde 12 saat bekletilmiş (C),
- 300 ml % 10'luk hidrojen peroksit çözeltisinde bekletilmiş (D),
- 300 ml %10' luk HCl çözeltisinde 12 saat sonra 0,1 M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilmiştir (E),
- 300 ml % 15'lik formaldehit çözeltisinde 12 saat bekletilmiştir (F).

Çalışmanın bu kısmında elde ettiğimiz kaynatılmış ve ön işleme tabi tutulmuş YK'ları arasında bir seçim yapmak için birbirine paralel zamanlı adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Daha önce yapılmış ön deneylerde elde edilen değerler yardımıyla pH 6'ya ayarlanan 50 ml 50 ppm konsantrasyonundaki  $Cu^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  çözeltilerine 1'er gram YK'lar ilave edilmiş ve 4 saat boyunca sallamalı su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen numuneler 10 ppm'e seyreltilmiş ve atomik alev spektrometresiyle (AAS) ölçülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda kaynatılmış ve E işleminden geçirilmiş YK'ları her iki iyonu en fazla adsorpladığı için en uygun yöntem olarak belirlenmiştir.



Resim 6.1. Çalkalamalı su banyosu



Resim 6.2. Alev adsorpsiyon spektrofotometresi

## 6.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce 300 ppm'lik bakır nitrat ve kurşun nitrat metal tuzlarından 2 L' lik balon jöjelere stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deney boyunca kullanılacak olan farklı konsantrasyondaki çözeltiler, hazırlanmış olan bu stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

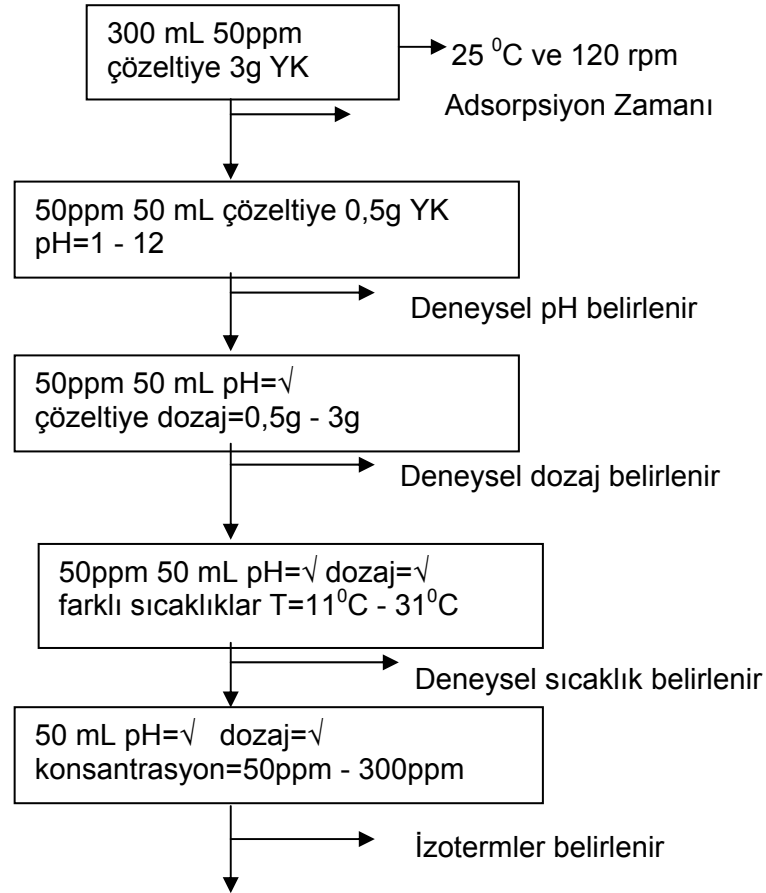
Genel olarak adsorpsiyon deneylerinin sırası Şekil 6.2'de verilmiştir. İlk olarak adsorpsiyon süresini bulmak için 500 mL. lik beherlere 300 ml 50 ppm çözeltiler hazırlanmış ve 25 °C ve 120 rpm hıza ayarlanmış olan sallamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Çözeltiler sallamalı su banyosuna yerleştirildikten sonra beherlerden her birine 3 g adsorban ilave edilmiştir. Başta kısa aralıklarla sonra, daha uzun aralıklarla 300 dakika boyunca eşit miktarda numuneler şırınga yardımıyla alınmış ve daha önceden etiketlenmiş film kaplarına konulmuştur. Bu çözeltiler 5 ppm'e seyreltikten sonra AAS cihazında analiz yapmaya uygun duruma getirilmiştir. Çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyon değerleri hava-asetilen alevi ile çalışan atomik alev spektrometresiyle (AAS) ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda elde ettiğimiz değerler doğrultusunda adsorpsiyon süresi belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun pH etkisini incelemek üzere 50ppm 50 mL' lik metal çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH ları pH-metre yardımıyla ve pH değerleri 1 - 12 olacak şekilde %10'luk HCl asidi ilavesi ile ayarlanmıştır. Hazırlanan bu metal çözeltileri önceden sıcaklığı 25 °C ye ve hızı 120rpm'e ayarlanmış olan sallamalı su banyosuna yerleştirilmiştir ve 0,5 gram adsorban ilavesiyle adsorpsiyon süresi boyunca çalkalanmıştır. Deneyler başlatıldığında ve adsorpsiyon süresi sonunda çözeltiden numuneler alınmıştır. Bu numuneler 5 veya 10 ppm'e seyreltilerek AAS yardımıyla çözeltideki  $Cu^{+2}$  ve  $Pb^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonları belirlenmiştir.

Yukarıda anlatılan pH deneyleri sonucunda elde edilen en uygun pH değerinde adsorban miktarları değiştirilerek dozajın etkisi gözlenmiştir. Bunun için yine 50ppm 50 ml çözeltilerin içerisine m= 0,5 - 3 g adsorbanlar

ilave edilerek yukarıda verilen süre ve hızda deneyler gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon süresi sonunda alınan numuneler seyreltilerek ölçümleri yapılmıştır.

Bu deneylerin ardından belirlenen uygun koşullarda başlangıç iyon konsantrasyonları (25ppm, 50ppm, 75ppm, 100ppm,150ppm, 300ppm) değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyon deneyleri yardımıyla izotermeler belirlenmiştir. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için farklı sıcaklıklarda  $T=11^{\circ}\text{C}$ ,  $21^{\circ}\text{C}$  ve  $31^{\circ}\text{C}$  ve  $41^{\circ}\text{C}$ ' de deneyler tekrarlanmıştır.



Şekil 6.2. Deneysel prosedürün şematik gösterimi

### 6.3. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemlerinden Yararlanılarak Deney Koşullarının Belirlenmesi

Box-Wilson istatistiksel deneysel tasarım yöntemi kullanılarak aktive edilmiş YK'nın  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarını adsorplama kapasitesini etkileyen parametrelerden; sıcaklık, pH ve dozaj miktarının birbirleriyle etkileşimleri ve bu parametrelerin optimum değerleri bulunmuştur.

Bu modelleme  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonları için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Yapılan adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar yardımıyla bağımsız değişkenlerin sayısal değerleri ve aralıkları seçilmiştir. Modelleme bağımsız değişkenleri  $X_1$ ; pH,  $X_2$ ; dozaj ve  $X_3$ ; sıcaklık ve bağımlı değişkeni adsorplama miktarı  $Y$  (mg/g)' dir. İlk adım olarak her bir parametrenin kodlanmış değerleri hesaplanır. Bu hesaplama için aşağıdaki Eş.5.1'den yararlanır.

Üç faktörlü Box-Wilson deneysel tasarım yardımıyla optimum değerlerini saptamak için altısı yıldız noktası ( $N_\alpha$ ), altısı merkez nokta ( $N_K$ ) ve sekizi faktöriyel (kodlanmış) ( $N_o$ ), nokta olmak üzere toplamda her bir iyon için 20'şer deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için yapılan hesaplamalar doğrultusunda  $\alpha$  değeri 1,5246 olarak belirlenmiştir.  $\alpha$  değeri Eş.5.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

Bağımsız değişkenin seviye ve aralıkları kodlanmış ve gerçek değerler olarak kurşun ve bakır iyonları için sırasıyla Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 6.3. Kurşun için bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları

Gerçek Değerler	Kodlanmış Değerler				
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
$X_1$	3,4754	4	5	6	6,5246
$X_2$	0,4754	1	2	3	3,5246
$X_3$	5,754	11	21	31	36,246

Çizelge 6.4. Bakır için bağımsız değişkenlerin seviye ve aralıkları

Gerçek Değerler	Kodlanmış Değerler				
	- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
$X_1$	4,95	6	8	10	11,05
$X_2$	0,4754	1	2	3	3,5246
$X_3$	5,754	11	21	31	36,246

Optimum parametrelerin belirlenmesi için önce plan matrisi Çizelge 6.5 oluşturulur, plan matrisinde parametrelerin kodlanmış değerlerinden yararlanılır kodlanmış değerlerin ve yıldız noktaların belirlenmesi yukarıda anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Box-Wilson deneysel tasarım yardımıyla optimum değerlerini saptamak için kodlanmış noktalar, faktöriyel noktalar, merkez noktalardan oluşan matris Çizelge 6.5'de gösterildiği gibidir. Deneysel tasarım Box-Wilson deneysel tasarımına dayalı olarak  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$  iyonları için aşağıdaki çizelge doldurulmuştur ve Design-Expert 7.1.1 programı yardımıyla modelleri oluşturulmuştur.



Çizelge 6.5. Üç değişkenli bir sistem için plan matrisi

Deney No	pH	dozaj	Sıcaklık	Y
1	+1	+1	+1	Y <sub>1</sub>
2	+1	+1	-1	Y <sub>2</sub>
3	+1	-1	+1	Y <sub>3</sub>
4	+1	-1	-1	Y <sub>4</sub>
5	-1	+1	+1	Y <sub>5</sub>
6	-1	+1	-1	Y <sub>6</sub>
7	-1	-1	+1	Y <sub>7</sub>
8	-1	-1	-1	Y <sub>8</sub>
9	+α	0	0	Y <sub>9</sub>
10	-α	0	0	Y <sub>10</sub>
11	0	+α	0	Y <sub>11</sub>
12	0	-α	0	Y <sub>12</sub>
13	0	0	+α	Y <sub>13</sub>
14	0	0	-α	Y <sub>14</sub>
15	0	0	0	Y <sub>15</sub>
16	0	0	0	Y <sub>16</sub>
17	0	0	0	Y <sub>17</sub>
18	0	0	0	Y <sub>18</sub>
19	0	0	0	Y <sub>19</sub>
20	0	0	0	Y <sub>20</sub>

#### 6.4. İkili Karışım Deneyleri

Tekli sistem deneyleri ardından bakır ve kurşun içeren ikili sistemden YK'nın seçiciliği belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyimizin bu kısmında pH 6'ya sıcaklık 20 °C ve dozaj 1g'a ayarlanmıştır. Uygulanan bu değerler kurşun için yapılan modelleme deneyleri ardından elde edilen sonuçlardır. 50ml 50ppm'lik ikili çözeltiler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve hızı 120 rpm'e getirilmiştir. 240 dakika sonunda çözeltiden alınan numuneler seyreltikten sonra AAS yardımıyla çözeltide kalan konsantrasyonları her bir metal iyonu için ayrı katot lambası takılarak belirlenmiştir.

#### 6.5. Farklı Metalleri Adsorplama Deneyleri

Deneyimizin en son kısmı olarak da farklı metal iyonlarının adsorplama kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için seçilen metal iyonları Fe<sup>+3</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup>'dir. Öncelikli olarak seçilmiş olan bu metal

iyonlarının 300 ppm'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır ve diğer bütün seyreltmelerde bu stok çözeltiler kullanılmıştır. Deneysel şartlar olarak kurşun için Box-Wilson deneysel tasarım yönteminden elde ettiğimiz optimum değerler kullanılmıştır. Her bir behere sırasıyla 50 ml 50ppm  $Fe^{+3}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  çözeltileri hazırlanmış ve pH değerleri 6'ya ayarlanmıştır. Sonra bu beherler, 120 rpm hıza ve  $21 \pm 0,1$  °C sıcaklığa ayarlanan çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Kronometreye basma anıyla paralel olarak önceden hazırlanmış 1g'lık adsorbanlar beherlere ilave edilmiştir. Bu çalkalama işlemi 240 dak. boyunca devam etmiştir. Belirlenen süre sonunda numunemizin çözeltiden alınan örnekleri 10 ppm'e seyreltimiş ve AAS cihazı yardımıyla her bir çözelti için kendi katot lambası takılarak ve kendi kalibrasyon eğrileri oluşturularak ölçümler yapılmıştır. Hazırlanmış olan bu referans çözeltiler yapılmış olan bütün AAS ölçümlerinde belli aralıklarla okutulmuş ve AAS cihazının konsantrasyonu kontrol edilmiştir.

## 7. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

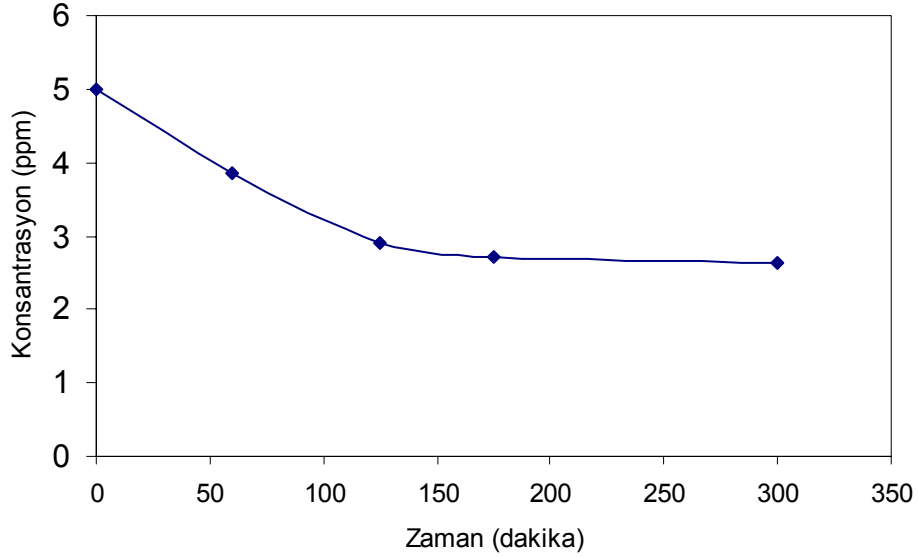
Bu çalışmada adsorban olarak seçilmiş olan yumurta kabuğunun (YK) farklı pH, dozaj ve sıcaklık parametrelerinde ağır metal uzaklaştırmadaki (kurşun ve bakır) etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için öncelikli olarak adsorbana farklı ön işlemler uygulanarak, çalıştığımız koşullarda denenen ön işlemler içerisinde en iyi ön işlem belirlenmiştir. Ardından yapılan deneyler yardımıyla pH, dozaj ve sıcaklık değerlerinin değiştirilmesiyle adsorplama kapasiteleri hakkında deneysel bilgiler edinilmiştir. Sonrasında elde edilen bu deneysel bilgiler yardımıyla her bir metal için adım aralıkları ve model matrisi oluşturulmuştur. Box-Wilson istatistiksel deneysel tasarım yöntemi yardımıyla optimum değerler saptanmaya çalışılmıştır.

En uygun ön işlemin belirlenmesinden sonra kaynatılmış ve kaynatılmamış YK'larının yapılarını incelemek amacıyla yüzey alanları ve katı yoğunlukları belirlenmiş, SEM görüntüleri çekilmiş ve FTIR pikleri okunmuştur.

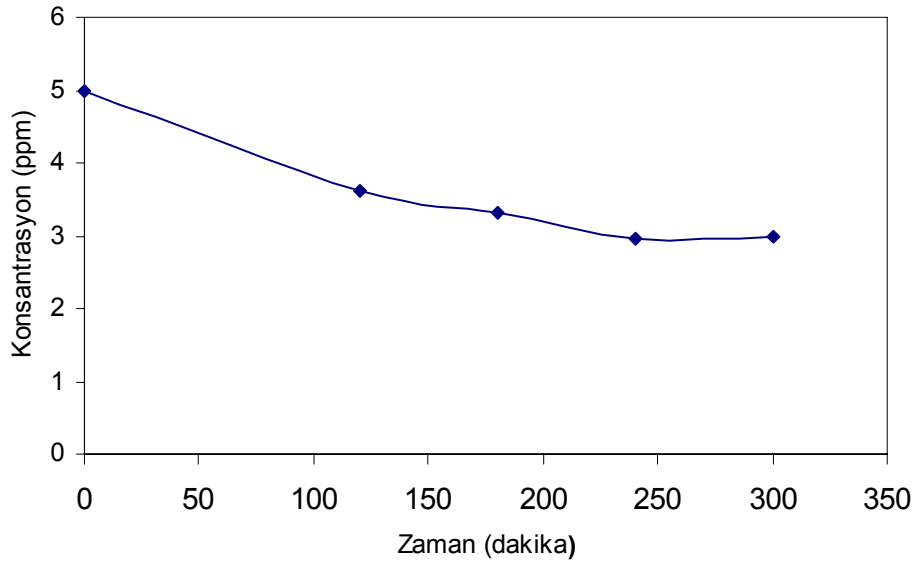
### 7.1. Adsorban İçin En Uygun Ön İşlem Yönteminin Belirlenmesi Deneyleri

İlk olarak YK'lar iki kısma ayrılmış ve bir kısmı kaynatıldıktan sonra, bir kısmı ise sadece yıkandıktan sonra önce (%10' luk HCL çözeltisinde 12 saat, sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilmiştir. Etüvde 2 gün süreyle neminin uzaklaştırılmasının ardından boyutlandırmak için önce havanda dövülen ardından da elektrikli elek yardımıyla farklı boyut aralıklarına getirilen YK' ları için belirlenen elek aralığı 0,720 $\mu$  - 1,000 $\mu$  olmuştur. Yapılan bu deneylerle elde edilen YK'lar kurşun metali için denlenmiştir. Oda sıcaklığında ve çözeltinin kendi pH'ında olan 50 ml 50ppm kurşun çözeltileri içerisinde 0,5 g adsorbanlardan ilave edilmiştir ve 300 dakika boyunca 21 $\pm$ 1  $^{\circ}$ C'de çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Geniş aralıkları ile adsorbat bulunan çözeltilerden alınan numuneler 5ppm'e

seyreltilmiştir. Çözelti içinde kalan kurşun miktarı AAS yardımıyla ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 7.1 ve Şekil 7.2' de görülmektedir.



Şekil 7.1. 300ml 50ppm  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile kaynatılmış YK deneyinin çözeltideki konsantrasyon değişimi



Şekil 7.2. 300ml 50ppm  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi ile kaynatılmamış YK deneyinin çözeltideki konsantrasyon değişimi

Yukarıdaki Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'den görüldüğü üzere kaynatıldıktan sonra ön işleme tabi tutulan yumurta kabuğunun adsorplama miktarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki deneylere kaynatılan YK'ları ile devam etme kararı alınmıştır.

Bundan sonraki yapılacak olan bütün deney sonuçlarında çözeltide kalan ağır metal iyonu konsantrasyonu belirlerken öncelikle seyreltme oranıyla çarpılmıştır. Eş.7.1 kullanarak % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ adsorpsiyon miktarı} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (7.1)$$

Eş.7.2 kullanılarak birim adsorban başına adsorblanan madde miktarı,  $q_e$  (mg/g) hesaplanmış ve sonrasında grafiğe geçirilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V_{\text{çöz.}}}{W_s} * 100 \quad (7.2)$$

$q_e$  = Birim adsorban üzerinden adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$C_0$  = Başlangıç konsantrasyonu miktarı (mg / L),

$C_e$  = Çözeltide kalan metal konsantrasyonu miktarı (mg / L),

$V_{\text{çöz.}}$  = Çözelti hacmi (L),

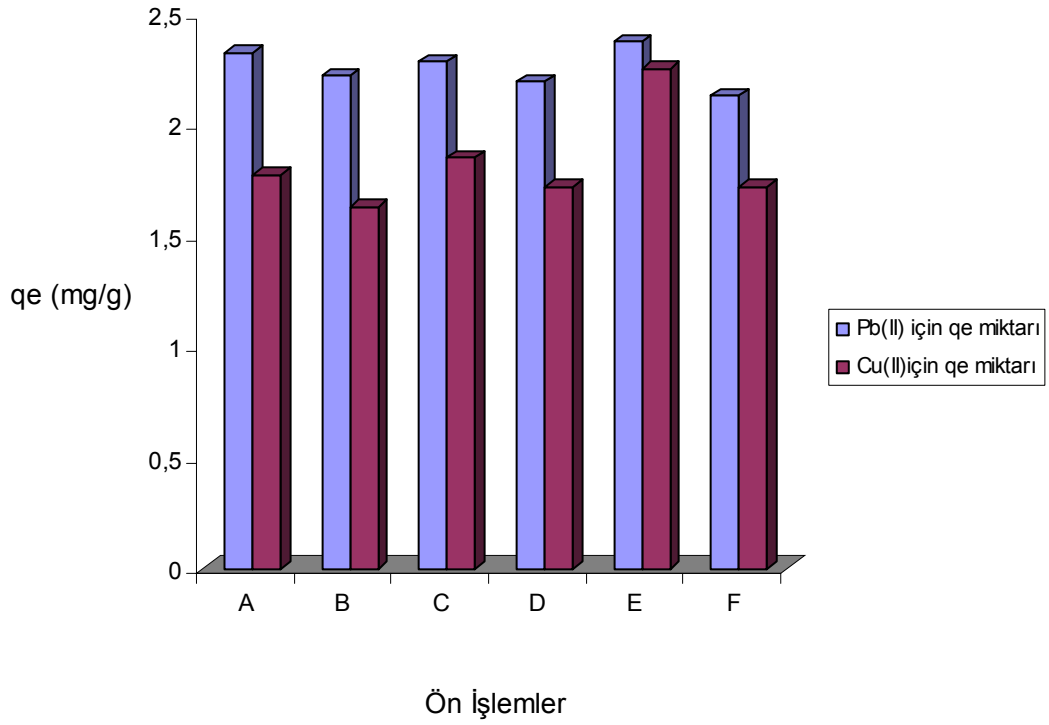
$W_s$  = Adsorban madde miktarı (g),

Kaynatılmış YK'ları ile devam edilme kararından sonra bu YK'ları eşit parçalara ayrılmış ve farklı ön işlemlere tabi tutularak  $q_e$  miktarı ve % adsorpsiyon miktarları belirlenmiştir. Çizelge 7.1'de bu uygulanan ön işlemler ve bu işlemlere karşı elde edilen karşı elde edilen  $q_e$  veriler sunulmuştur.

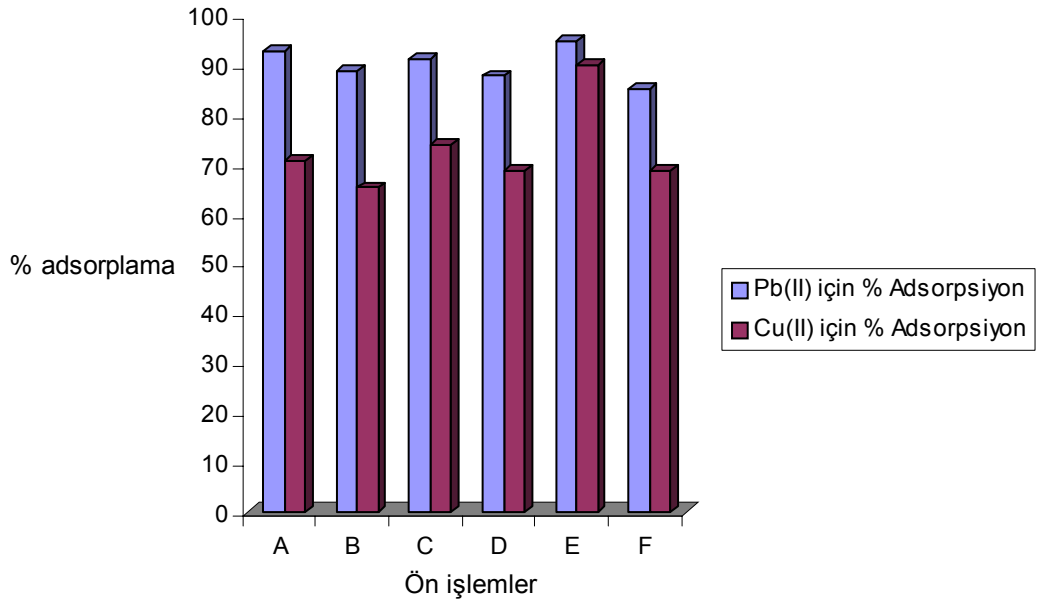
Çizelge 7.1. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının % adsorpsiyon değerleri ve birim gram başına adsorplama miktarları

Ön işlem	Pb		Cu	
	q <sub>e</sub> (mg/g)	% adsorpsiyon	q <sub>e</sub> (mg/g)	% adsorpsiyon
%2'lik NaOH'de 12 saat (A)	2,32	92,9	1,77	70,8
Ticari deterjan 12 saat (B)	2,22	88,9	1,63	65,3
%10 HAC 12 saat (C)	2,28	91,3	1,85	74
%10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 12 saat (D)	2,19	87,8	1,72	68,8
%10' luk HCL 12 saat 0,1M' luk NaOH 1saat 15dak. (E)	2,37	94,8	2,25	90,1
%15' lik Formaldehit (F)	2,13	85,2	1,72	68,8

Farklı ön işlemlere tabi tutulan YK'larının kurşun iyonlarına etkisi Şekil 7.3' de görüldüğü gibidir. Yapılan farklı ön işlemler YK'nın Pb(II) ağır metali tutma kapasitesinde farklılık göstermiştir. Şekil 7.3'de da görüldüğü gibi en iyi tutunma ön işlemi E yani öncelikle %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilme işlemine tabi tutulan YK'larda gözlemlendi. Çizelge 7.1, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4 incelendiğinde en yüksek tutunmanın E ön işlemiyle %94 olduğu, en az tutunmanın da D ön işlemi yani %10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 12 saat bekletme ön işlemiyle %87,8 olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde yapılan farklı ön işlemler YK'nın Cu(II) ağır metali tutma kapasitesinde farklılık göstermiştir. Şekil 7.3 'de de görüldüğü gibi en iyi tutunma E ön işleminde elde edilmiştir. Birim gram başına tutunma miktarı 2,25 mg/g ve %ads. miktarı ise %90,1 olarak hesaplanmıştır. Her iki metal iyon giderimi için en uygun ön işlemin HCl ve NaOH ile YK'nın muamele edilmesi olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.3. Pb (II) ve Cu(II) iyonları için birim başına adsorplanan madde miktarının ön işlem bazında incelenmesi



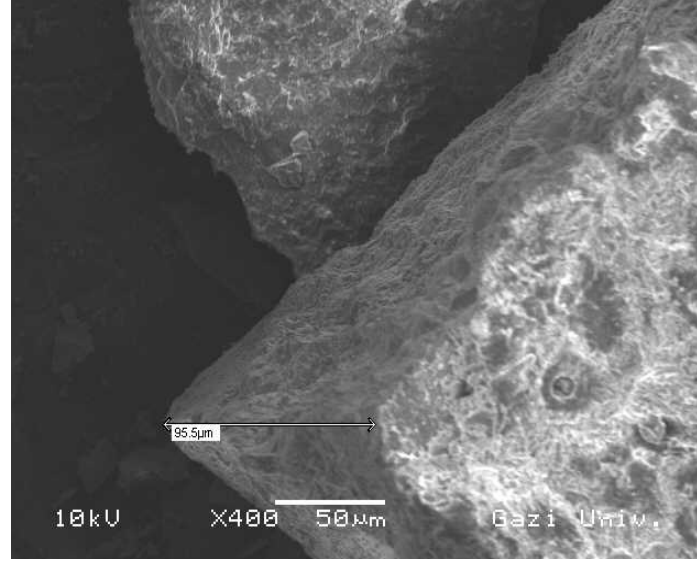
Şekil 7.4. Farklı ön işlemlerin Pb (II) ve Cu (II) adsorpsiyonuna etkisi (% adsorpsiyon bazında)

## 7.2. Karakterizasyon Analizler Sonuçları

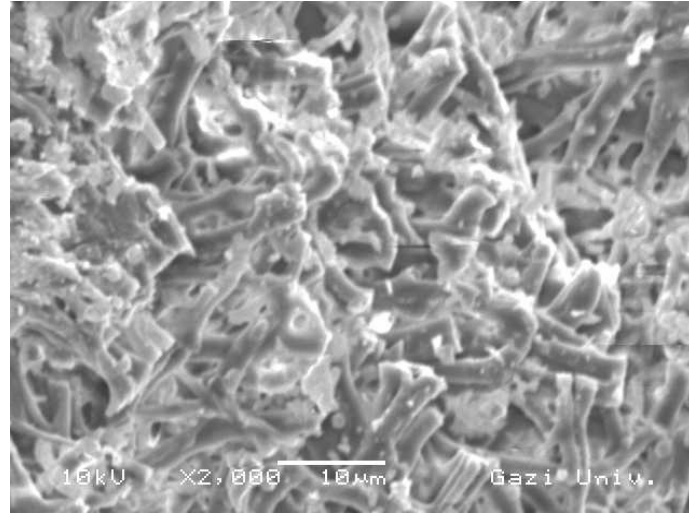
YK'nın yüzey karakteristiğini belirlemek için öncelikli olarak BET yüzey alanları ölçülmüştür. Belirlenen ön işlemde geçirilmiş YK'nın yüzey alanı, BET izoterm prensibine göre çalışan BET yüzey alanı analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen yüzey alanı  $0,83 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Bu değer literatürdeki verilerle de uyum içindedir [22]. YK ve YK membranların gözenek özellikleri birbirlerine oldukça yakın olarak tespit edilmiştir. BET verileri yardımıyla yapılan hesaplamalar doğrultusunda YK'nın BET yüzey alanı  $1,023 \text{ m}^2/\text{g}$  ve YK membranın yüzey alanı  $1,294 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada YK ve YK membranın aktivasyon işlemi %70'lik asetik asitle 2 gün boyunca temas halinde bırakılarak yapılmıştır. Daha uzun süre ve daha derişik bir asitte bekletme işleminin gözenekleri biraz daha iyi ölçüde açtığı düşünülmektedir. Yüzey alanı oldukça küçük çıkmıştır. YK gözle görülebilen gözenekli hali tamamı ile makro gözenek olduğundan mezo ve mikro gözenek hacmi hemen hemen yok denilecek düzeydedir.

Yüzey alanı ölçümü ardından YK'nın yüzey yapısı SEM yardımıyla belirlenmiştir. Farklı ölçeklere çekilen fotoğraflar Resim 7.1'de ve Resim 7.2'de sırasıyla büyütülerek verilmiştir. SEM fotoğraflarından YK partiküllerinin gözenek yapısı incelendiğinde gözenekli doku daha kolay anlaşılabilir ve çok iyi bir gözenek yapısı olmadığı bu sonuçlardan da gözlenebilir. Kaynamamış YK ile kaynamış YK'nın SEM fotoğraflarında farklılık çok fazla belirgin olmadığı söylenebilir. Ayrıca kesitlerden çekilen fotoğraflarda (Resim 7.1.a ve 7.2.a) yaklaşık kalınlığı  $100 \mu\text{m}$  ve  $175 \mu\text{m}$  olarak görülmektedir.



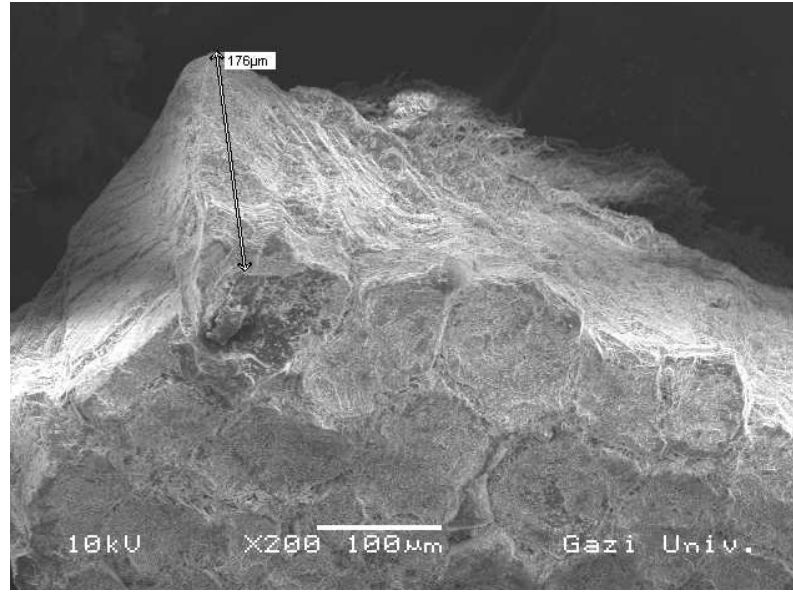


a)

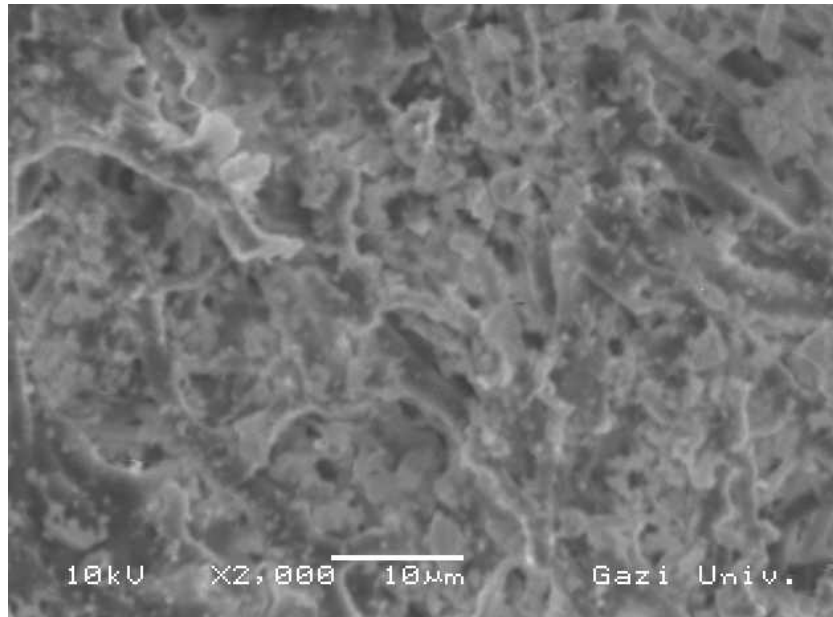


b)

Resim 7.1. a,b %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilme işlemine tabi tutulan kaynatılmış YK'larının SEM fotoğrafı. a)200 kez büyütülmüş, b)2000 kez büyütülmüş



a)



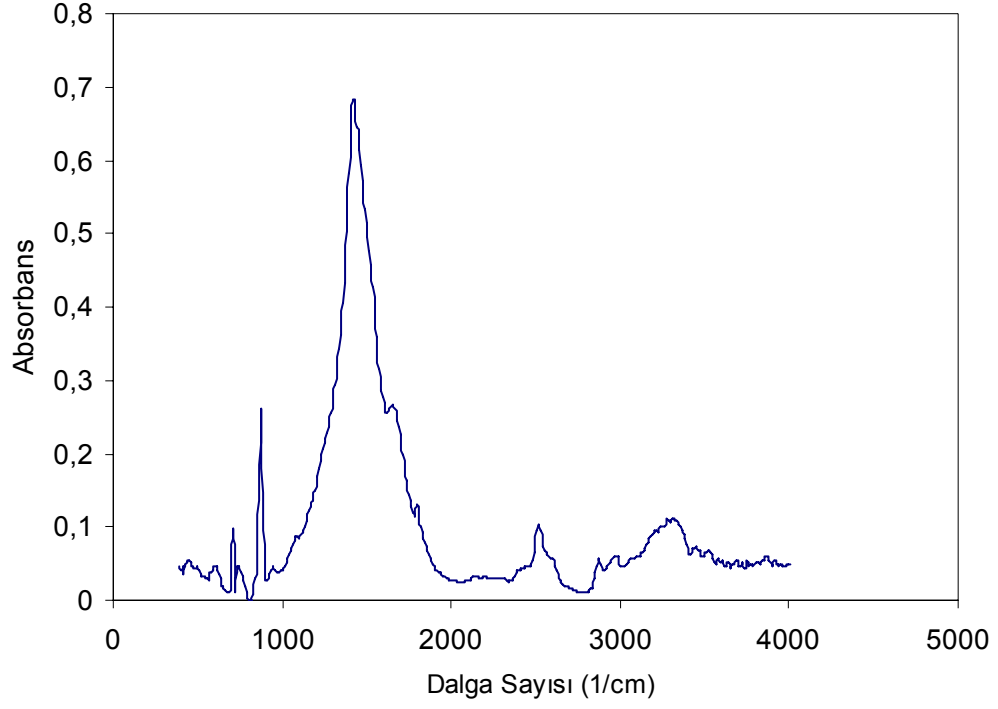
b)

Resim 7.2. a,b %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat sonra %10 luk NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletilme işlemine tabi tutulan kaynatılmamış YK'larının SEM fotoğrafı a) 400 kez büyütülmüş, b) 2000 kez büyütülmüş

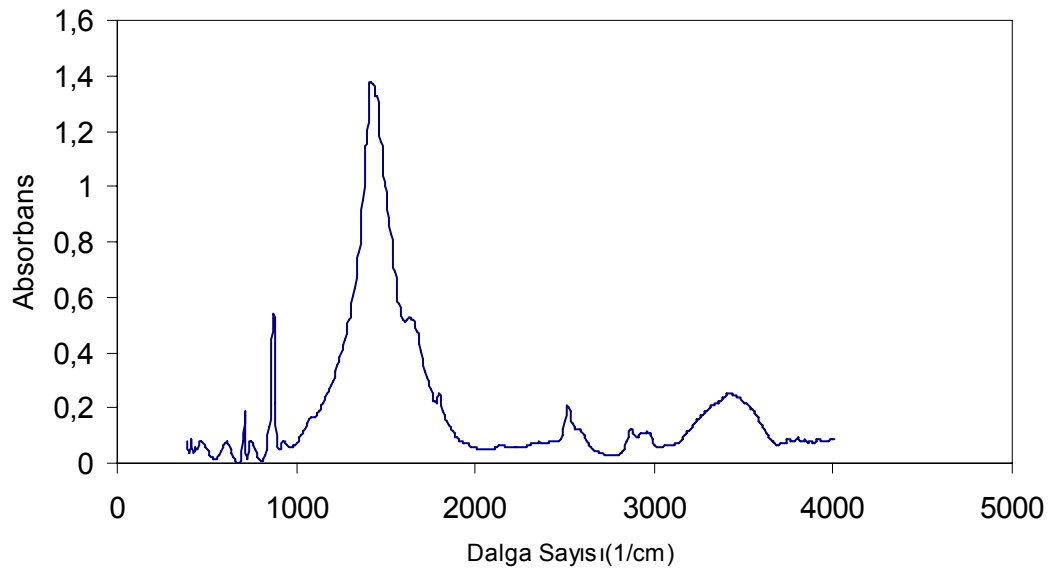
SEM fotoğrafları çekilen numunelerimizin yoğunlukları piknometre yardımıyla belirlenmiştir. Dış basıncın 20 psia olduğu bir ortamda He gazının belirli bir dolum hızında meydana getirdiği basınçla cihaz üzerinden okunan değerler ve EK 3'de verilen hesaplamaları yardımıyla kaynatılmış ve kaynatılmamış ön işlemlerden geçirilen numunelerimizin yoğunlukları belirlenmiştir. Kaynatılmış YK'nın yoğunluk değeri  $0,9523 \text{ g/cm}^3$  ve kaynatılmamış YK'nın yoğunluk değeri  $0,8337 \text{ g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır.

Boyutları 250 - 355  $\mu\text{c}$  elek aralığı olan ön işlemden geçirilmiş kaynatılmış ve kaynatılmamış YK'ları KBr ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra 13 ton basınçta pellet haline getirilmiştir. Daha sonra bu YK pelletlerinin yüzey aktif bölgesindeki fonksiyonel grupları belirlemek için Şekil 7.5 ve 7.6' da görülen FTIR spekturumları çekilmiştir. Şekil 7.5 ve 7.6'den de görüldüğü üzere her iki numune (kaynatılmış ve ön işleme geçirilmiş YK ve kaynatılmamış ve ön işlemden geçirilmiş YK) için de piklerin olduğu yerler aynıdır. En büyük ve en belirgin pik 1400 – 1500 civarında ve her iki numune için  $1419,36 \text{ cm}^{-1}$ , olarak belirlenmiştir. Bu pik YK yapısının büyük oranda karbonat içeriği olduğunun göstergesidir.  $871,67 \text{ cm}^{-1}$  de belirlenen pik ise Şekil 7.7' deki literatür bilgisiyle hemen hemen aynı olup kalsiyum karbonatın deformasyonlarından dolayı oluşmuştur. Okunan adsorbans değerlerinin 0,7 te 1.4 olmasının sebebi ise FTIR'ına bakılan numunelerimizin oranlarının aynı olmamasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 7.7'deki grafikte karşılaştığında sonuçların birbiriyle ne kadar da tutarlı olduğu saptamıştır. Şekil 7.7 FTIR Spekturumdan da görüldüğü üzere YK'nın en dikkat çekici (yoğun) pik değeri  $1471 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Bu pik YK matrisindeki karbonat minerallerinin güçlü bir göstergesidir. Burada aynı zamanda  $712 \text{ cm}^{-1}$  ve  $875 \text{ cm}^{-1}$  olmak üzere iki pik daha görülmektedir. Bu piklerde kalsiyum karbonatın iç ve dış yüzeyde oluşan deformasyonlardan kaynaklanmaktadır. Diğer bir taraftan YK membrandaki amin ve amidler Şekil 7.7'deki 3200 – 3500, 1651,1538 ve  $1384 \text{ cm}^{-1}$  piklerinde de gözlenmektedir. Bu yüzden YK membran partiküllerinin sulu çözeltinin pH'ına

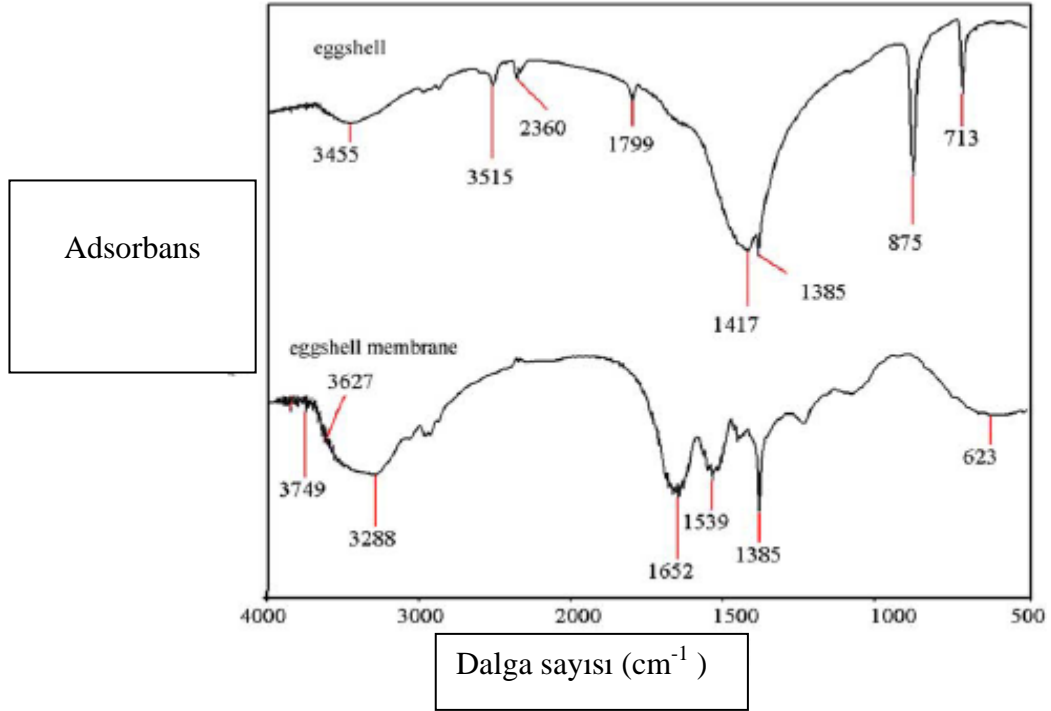
bağlı olarak  $-\text{NH}_3^+$  ve  $-\text{CO}-\text{N}^+\text{H}_2-$  gibi pozitif yüklü fonksiyonel gruplardan oluşması beklenmektedir.



Şekil 7.5. Kaynatılmış YK'nın FT-IR spekturumu



Şekil 7.6. Kaynatılmamış YK'nın FT- IR spekturumu [22]



Şekil 7.7. YK ve YK membran için FT-IR spekturumu [22]

### 7.3. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Bu bölümde adsorsiyona etki eden parametreler parametrik olarak incelenmiştir. Sırasıyla; temas süresi, pH değeri, adsorbent dozaj miktarı, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonlarının deneysel sonuçları verilmiştir ve değerlendirmeleri yapılmıştır.

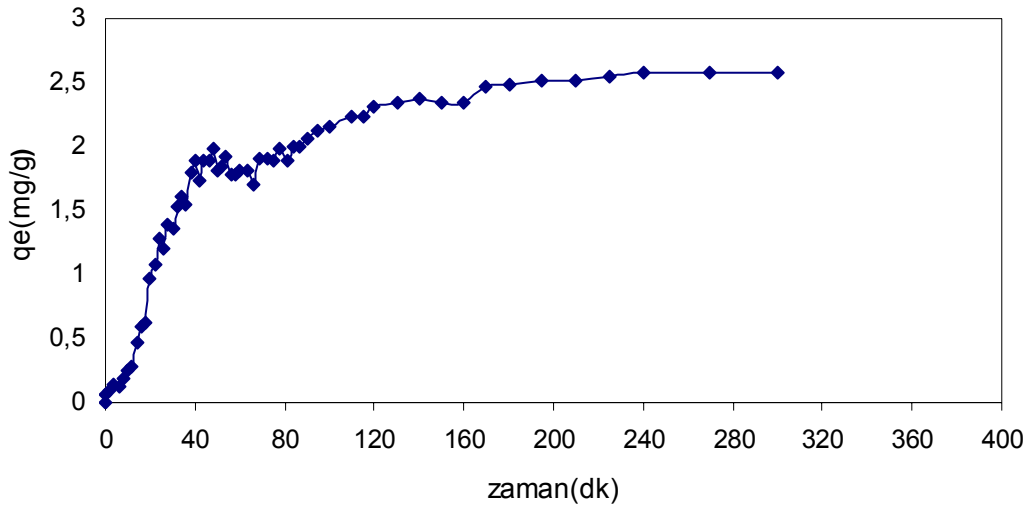
#### 7.3.1. Bakır iyonu adsorpsiyon deney sonuçları

##### Temas Süresi

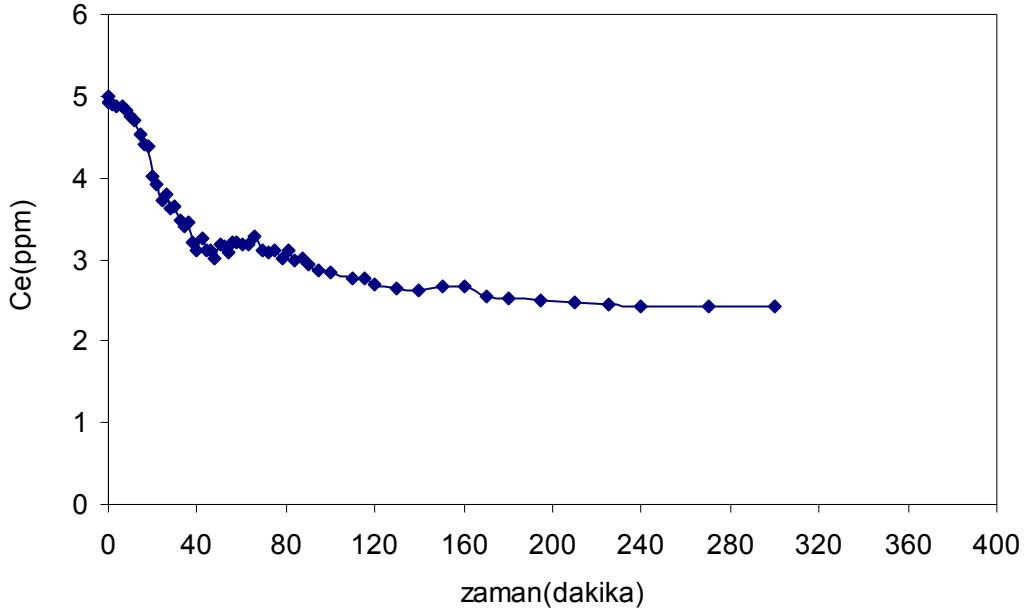
Adsorpsiyon deneylerinde farklı parametrelerin değişimini inceleyebilmemiz için temas süresi belirlenmelidir. Adsorplanan madde miktarının zamanla değişimini gözlemlemek ve dengeye gelme süresini belirlemek için öncelikli olarak temas süresi deneyi gerçekleştirilmiştir. 500 ml 50 ppm ~ 7 pH Cu<sup>+2</sup> çözeltisi 120 rpm ve 21 ±1 sıcaklığa ayarlanan sallamalı su banyosunda 300 dakika boyunca bekletilmiştir. Önce kısa zaman aralıklarıyla sonra geniş

zaman aralıklarıyla 300 dakika boyunca sallamalı su banyosundan şırınga yardımıyla numuneler çekilmiş ve önceden hazırlanmış ve etiketlenmiş film kaplarına konulmuştur. 5 ppm'e seyreltilen numuneler AAS cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Sonuçların karşılaştırılması açısından, hazırlanan tanık numunelerden de geniş zaman aralıklarıyla numune çekilmiştir (EK-1).

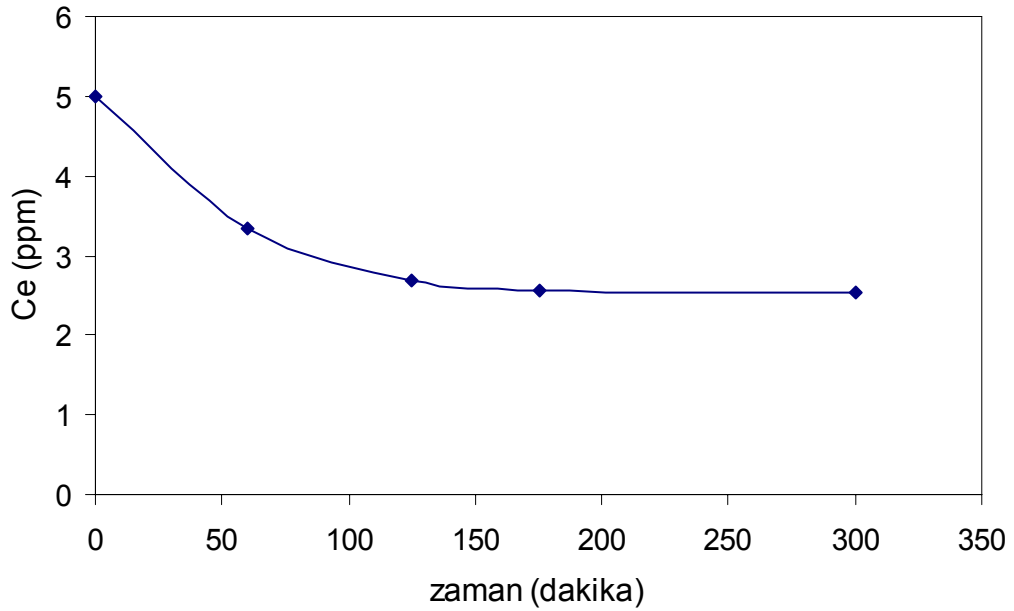
Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da verilen deneysel veriler incelendiğinde temas süresi arttıkça adsorplanan bakır miktarının arttığını ve çözelti  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. İncelenen şekiller üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu için dengeye gelme süresi 240 dakika civarında olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi en yüksek değeri de bu dakika da gözlenmiştir (%58,58). Bundan sonraki deneylerde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu için 240 dk sonunda ölçümler alınmıştır. Şekil 7.10'da tanık deney sonuçları görülmektedir. Şartlarda dublikasyon amacıyla deneyler yapılmıştır ve daha geniş aralıklarla numuneler alınarak ortamdaki konsantrasyon ölçülmüştür. Şekil 7.9'daki sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 7.8.  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu için YK adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (sıcaklık ;  $21 \pm 1$  pH; ~7, 120 rpm, 300ml 50ppm .  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisi içine kaynatılmış – 0,5 g YK atıldığında çözeltideki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının birim başına adsorplanma miktarı)



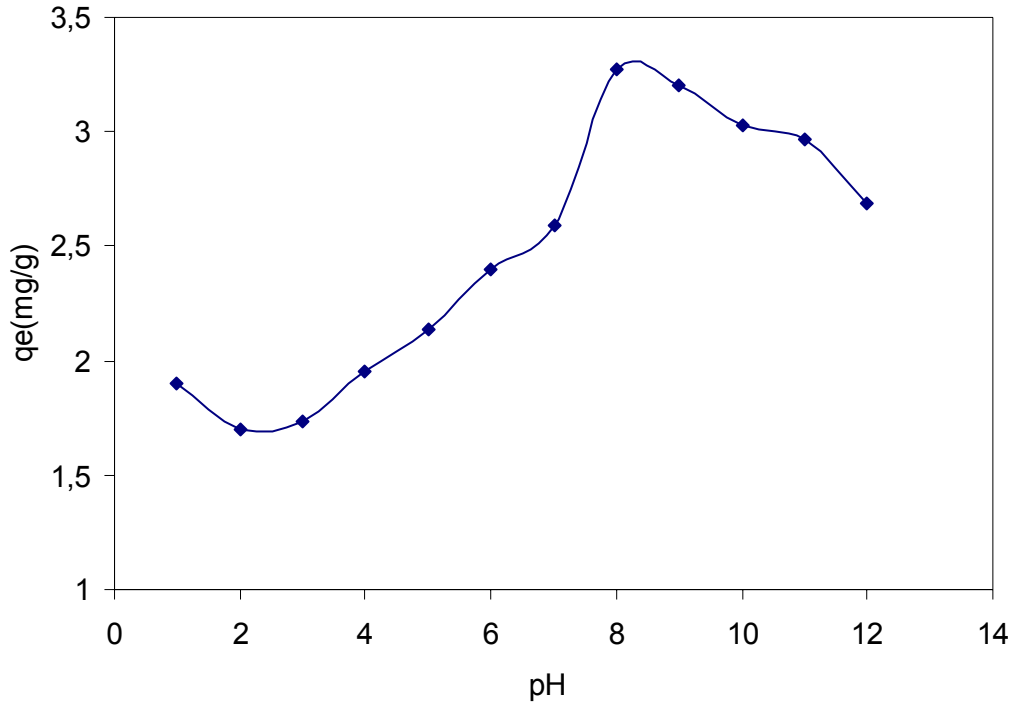
Şekil 7.9.  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi (sıcaklık;  $21 \pm 1$  pH;  $\sim 7$ , 120 rpm, 300ml 50ppm,  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi – 0,5 g YK)



Şekil 7.10.  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyonun zamanla değişimi (sıcaklık;  $21 \pm 0,1$  pH;  $\sim 7$ , 120 rpm, 300ml 50ppm,  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi – 0,5 g YK), tanık deney sonuçları

### pH Etkisi

YK adsorpsiyonunda gözlemlediğimiz ikinci parametre pH olmuştur. Deneyler belirlenen denge süresi boyunca (240 dakika) sabit sıcaklık ve dozaj miktarında gerçekleştirilmiştir. 50 ml  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinin pH değeri %10'luk HCl asidi ile ve %10'luk NaOH bazı yardımıyla ayarlanarak ve  $21 \pm 0,1$  ve 120 rpm' de çalışan sallamalı su banyosunda belirlenen denge süresi boyunca bekletilmiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinden 0' ve 240' dakikada alınan numuneler 5 ppm'e seyreltilmiş ve AAS cihazı yardımıyla konsantrasyon miktarları belirlenmiştir.



Şekil 7.11. Yumurta kabuğu üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun değişen pH'lardaki birim başına adsorplama miktarı

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi pH değeri arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Ama pH 9 dan sonra adsorplanan madde miktarında azalma görülmüştür. En yüksek % adsorpsiyon miktarı 81,05 e birim başına adsorplama miktarı 0,8105 mg/g olarak belirlenmiştir. AAS'den elde edilen veriler ve % adsorpsiyon değerleri EK-1'de verilmiştir. Sulu çözeltilerden metal uzaklaştırılmasında iyon değişiminin yönettiği adsorpsiyon prosesinin

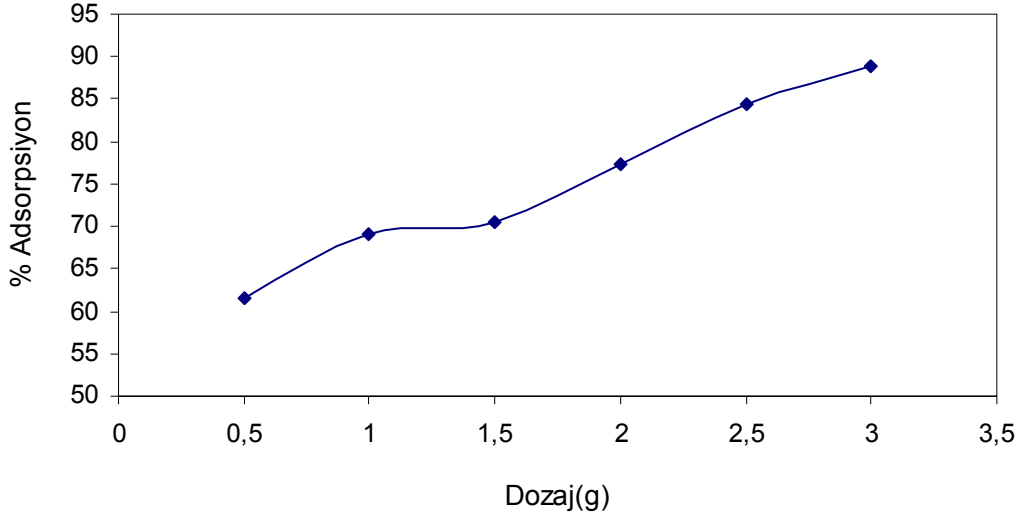


verimi yüksek oranda ortamına bağlıdır. Adsorbent yüzey yükü ile metal iyonlarının yüzey yükleri arasındaki etkileşim sonucunda adsorplanacak metal iyonları miktarı da değişir. Şekil 7.11'den de anlaşılacağı üzere pH artışıyla  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının birim başına tutunan miktarı da artmaktadır. pH 6 – 10 arasındaki değerlerde adsorplamanında  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları için daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Artan pH'larda daha iyi verim tespit edilmiştir. Bu sonuca bir etken olarak metal katyonların çözelti bazikleştikçe çökelme eğilimlerinin artması ilave gerekçe olarak gösterilebilir. Düşük pH değerlerinde daha düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi ortamda  $\text{H}^+$  iyonunun fazla olması nedeniyle çözelti metal iyonu adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemektedir. pH artışı ile  $\text{H}^+$  iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile  $\text{H}^+$  iyonu yarışması metal lehine gelişir ve yüksek adsorpsiyon gözlenir [39].

#### Adsorban Miktarının Etkisi

Denge süresi, pH miktarından sonra belirlenecek olan deneysel parametre YK dozaj miktarıdır. 0,5 – 3 g arası değişen miktarlardaki YK'lar, 50 ml 50 ppm  $\text{Cu}^{+2}$ , pH'ı 8 olarak sabitlenmiş ve  $21 \pm 0,1$  ve 120 rpm' e ayarlanmış olan sallamalı su banyosunda ilave edilmiştir. Belirlenen denge süresi boyunca bekletilmiştir. 240. dk sonunda alınan numuneler 5ppm'e seyreltilerek AAS cihazında ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçları ve % adsorpsiyon miktarları EK-1'de verilmiştir. Farklı dozaj miktarlarında elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri Şekil 7.12'de gösterilmiştir.



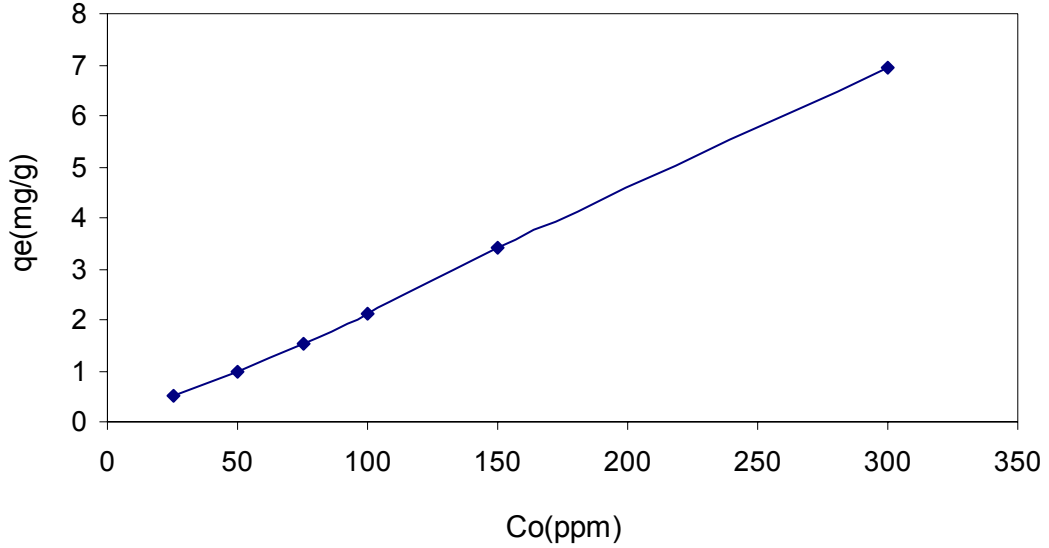
Şekil 7.12. YK üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun adsorban dozajının değişimiyle % adsorpsiyon değişimi (pH ; 8, sıcaklık ;  $21 \pm 0,1$  ve 120 rpm)

Çözeltide bulunan adsorban miktarının artışı adsorpsiyon verimi üzerinde genel olarak olumlu bir etki yaratmaktadır. Yüksek adsorban miktarlarında ağır metali çevreleyecek olan adsorban daha fazla olduğundan dolayı daha yüksek verim beklenmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere artan YK miktarlarında adsorpsiyon yüzdesi de artış göstermiştir.

#### Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorplama durumu incelenmiştir. 50 ml, 8 pH  $\text{Cu}^{+2}$  iyon konsantrasyonu 25 – 300 ppm arasında değiştirilerek 240 dk. boyunca  $21 \pm 0,1$  °C sıcaklık ve 120 rpm hıza ayarlanan sallamalı su banyosunda bekletilmiştir. Başlangıç konsantrasyon değişiminin adsorplama kapasitesi üzerindeki değişimi Şekil 7.13'de görülmektedir. Ölçüm sonuçları ve % adsorpsiyon değerleri EK-1'de verilmiştir.  $\text{Cu}^{+2}$  iyon konsantrasyonunun yüksek olduğu konsantrasyonlarda, YK'nın  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu ile karşılaşma oranı daha da artar. Bu da adsorplama verimini ve değerini arttıran bir parametredir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarda bu doğrultudadır. Birim başına adsorplama miktarı artan başlangıç konsantrasyonları da artış göstermiştir. Şekil 7.14'den de belirlenebileceği

üzere başlangıç konsantrasyonu miktarları arttıkça birim başına adsorplama miktarı ve % adsorpsiyon değerlerinde artış meydana gelmiştir.

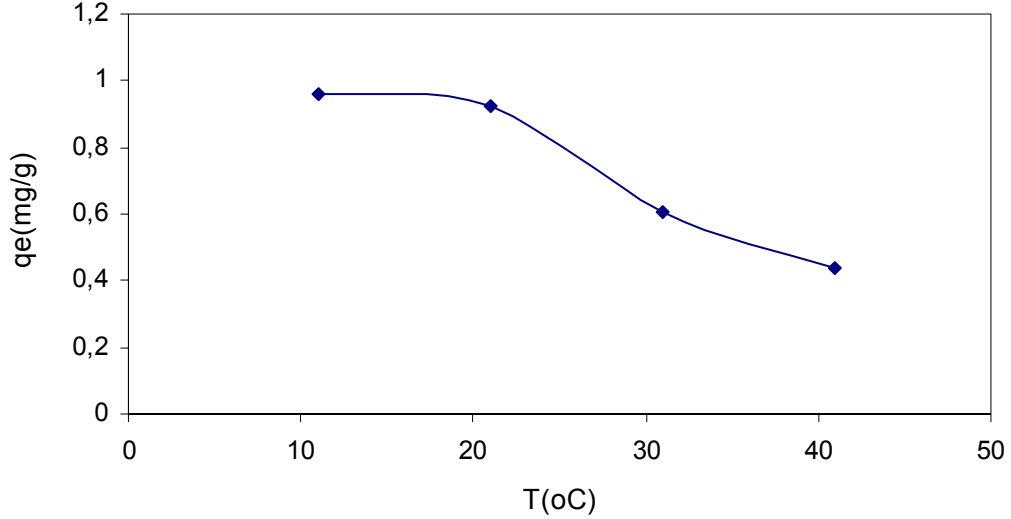


Şekil 7.13. YK üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonu değişimiyle birim adsorban üzerinden değerlendirilmesi (pH ; 8 sıcaklık ;  $21 \pm 0,1$  ve 120 rpm)

### Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık adsorpsiyon prosesleri için önemli bir parametredir. Genel olarak sıcaklık artışıyla adsorplama miktarı arasında ters bir orantı bulunmaktadır. Deney 50 ml 100 ppm  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinin pH'ı 8 olarak sabitlenmiş ve 11, 21, 31, 41  $\pm 0,1$  ° C ve 120 rpm' e ayarlanmış olan sallamalı su banyosunda belirlenen temas süresi boyunca bekletilmiştir. 0 dk'sında her bir behere 2'şer gram YK'ları ilave edilmiştir ve 240. dk sonunda alınan numuneler 5ppm'e seyreltilerek AAS cihazında ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçları ve % adsorpsiyon miktarları EK-1'de yer alan Çizelge 1.4'de verilmiştir. Şekil 7.14'de görüldüğü üzere birim başına adsorplanan miktar yükselen sıcaklıklarda azalmaktadır. Bunun sebeplerinden biri yükselen sıcaklıklarda metal iyonunun çözünürlüğünün artmasıdır. Genel olarak, kalsiyum karbonat ve organik maddeler YK'nın ana kısmını (iskeletini) oluşturmaktadır. Kalsiyum iyonları iyon değişimi yolu ile açığa çıkmakta ve böylece diğer

katyonlarla yani  $\text{Cu}^{+2}$  ile yer değiştirmektedir. Bazı durumlara da metal iyonunda YK yüzeyinde çökeltme meydana getirebilir. Yükselen sıcaklıklarda, metal iyon çözünürlüğü artar ve bu sebepten YK biyosorpsiyon kapasitesi azalır [23].



Şekil 7.14. YK üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunun sıcaklık değişimiyle birim adsorban üzerinden değerlendirilmesi (pH ; 8 dozaj;2 ve 120 rpm,50ml, 50 ppm)

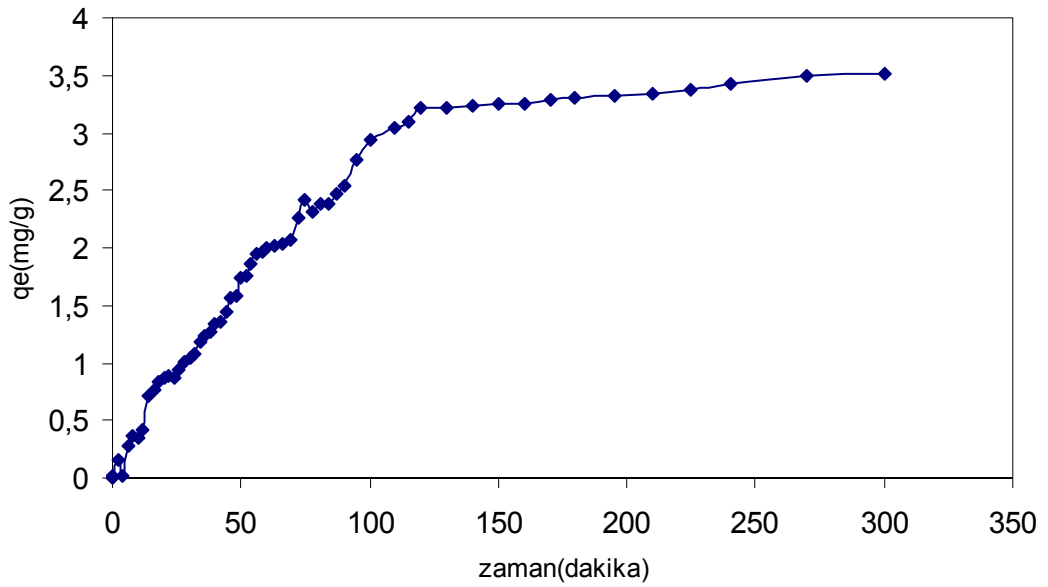
### 7.3.2. Kurşun iyonu adsorpsiyon deney sonuçları

#### Temas Süresi

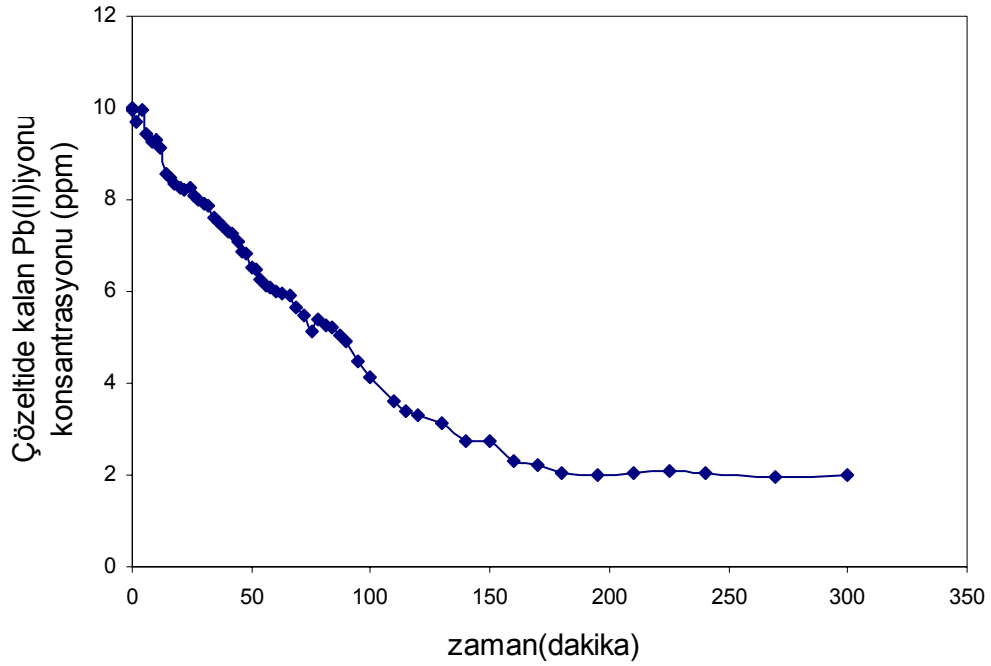
Adsorplanan kurşun iyonu için deney süresini belirlemek üzere öncelikli olarak temas süresi belirlenmiştir. 500 ml 50 ppm ~ 7 pH  $\text{Pb}^{+2}$  çözeltisi 120 rpm ve  $21 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$  sıcaklığa ayarlanmalı su banyosunda 300 dakika boyunca bekletilmiştir. Başta sık, daha sonra daha geniş aralıklarla çözeltiden numune çekilmiş ve daha önceden hazırlanmış film kaplarına yerleştirilmiştir. 10 ppm'e seyreltilen numuneler AAS cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Sonuçların karşılaştırılması açısından, aynı şartlarda hazırlanan tanık numunelerden de geniş zaman aralıklarıyla numuneler alınmış ve ölçümler yapılmıştır.

Adsorban ile adsorbat temas ettirildikten sonra sistem dengeye gelene kadar adsorbat derişimi düşmeye devam eder. Dengeye gelme süresi belli zaman aralıklarıyla alınan numune sonuçlarının eşit ve/veya yakın çıkmasıyla belirlenir (EK-2).

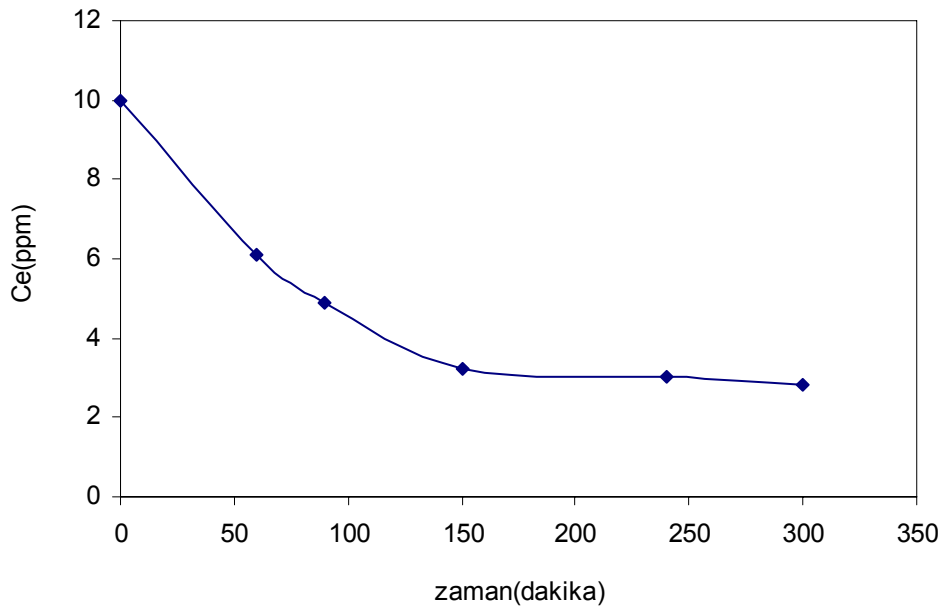
Şekil 7.15 ve 7.16'da verilen deneysel veriler incelendiğinde temas süresi arttıkça adsorplanan kurşun miktarının arttığını ve çözeltildeki iyon konsantrasyonunun azaldığını görülmektedir. İncelenen şekiller üzerinden  $Pb^{+2}$  iyonu için dengeye gelme süresi 200 dakika civarında olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi en yüksek değeri de bu dakika da gözlenmiştir (%80,18).  $Pb^{+2}$  iyonu için bundan sonraki deneylerde temas süresi 200 dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.15.  $Pb^{+2}$  iyonu için YK adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi



Şekil 7.16.  $Pb^{+2}$  çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyon değişimi (sıcaklık ;  $21^{\circ}C \pm 0,1$  pH;  $\sim 6$ , 120 rpm, 300ml 50ppm,  $Pb^{+2}$  çözeltisi – 0,5 g YK)

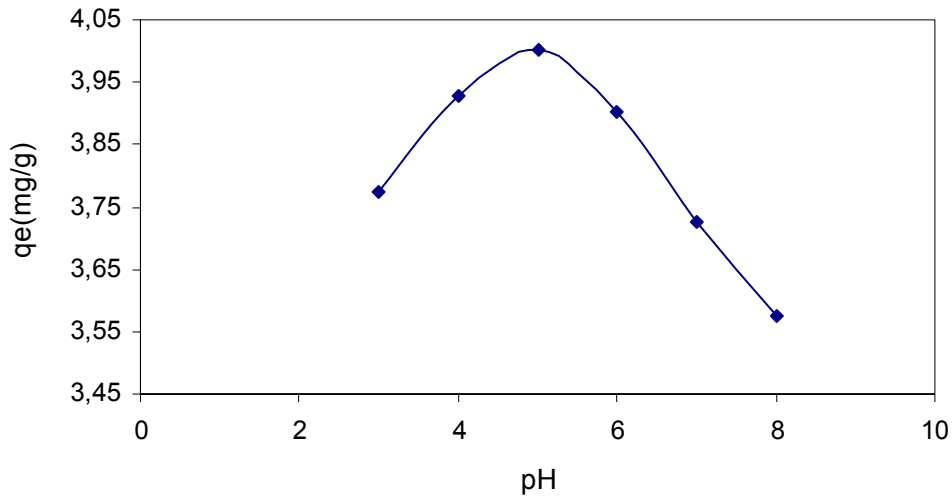


Şekil 7.17. Tanık numune;  $Pb^{+2}$  çözeltisi içine kaynatılmış YK ilavesiyle çözeltideki konsantrasyon değişimi (sıcaklık ;  $21^{\circ}C \pm 0,1$  pH;  $\sim 6$ , 120 rpm, 300ml 50ppm  $Pb^{+2}$  çözeltisi – 0,5 g YK)

### pH Etkisi

YK ile adsorpsiyon çalışmasında gözlemlenen ikinci parametre pH'dır. Deneyler belirlenen denge süresi boyunca (200 dakika) sabit sıcaklık ve dozaj miktarında gerçekleştirilmiştir. 50 ml 50ppm  $\text{Cu}^{+2}$  çözeltisinin pH'ı %10'luk HCl asitiyle ve %10'luk NaOH bazı yardımıyla 3 – 8 arasındaki değerlere ayarlanmıştır.  $21 \pm 0,1$  ve 120 rpm' de çalışan sallamalı su banyosunda belirlenen temas süresi boyunca çözelti bekletilmiştir.  $\text{Pb}^{+2}$  çözeltisinden 0' ve 200' dakikada alınan numuneler 10 ppm'e seyreltilmiş ve AAS cihazı yardımıyla konsantrasyon miktarları belirlenmiştir. Şekil 7.18'de görüldüğü gibi en yüksek adsorplama miktarı pH; 5 civarındadır.

pH etkisi katyon değişim özelliklerine sahip karbonat gruplarında önemli bir rol oynayan sorplamanın iyon değişim mekanizması ile açıklanır. Düşük pH'larda proton konsantrasyonu daha yüksektir ve bu sebeple protonla daha çok grup bağlanır ve bu sayede metal iyonları için daha az grup kullanılabilir [23].

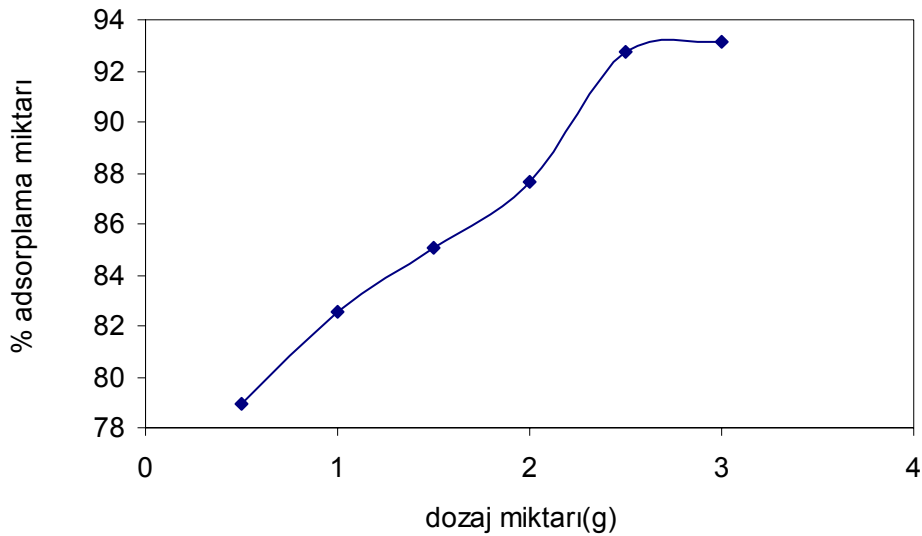


Şekil 7.18.  $\text{Pb}^{+2}$  çözeltisi YK ilavesiyle çözeltideki birim başına adsorban miktarı değişimi (sıcaklık;  $21 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ , 120 rpm, 50ml 50ppm  $\text{Pb}^{+2}$  çözeltisi – 0,5 g YK)

### Adsorban Miktarının Etkisi

YK miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek üzere 50 ml 50 ppm  $Pb^{+2}$  çözeltisinin pH'ı 5 olarak ayarlanmış ve  $21 \pm 0.5$  ve 120 rpm' e ayarlanmış olan sallamalı su banyosunda belirlenen denge süresi boyunca bekletilmiştir. 0. dakikasında çözeltilerin bulunduğu behere 0,5 – 3 g arası değişen YK'ları ilave edilmiştir ve 200. dk sonunda alınan numuneler 5ppm'e seyreltilerek AAS cihazında ölçümü yapılmıştır (EK-2).

Adsorban miktarının artması, yüzey alanının artması şeklinde de yorumlanılabilir. İlave edilen adsorban miktarının artmasıyla metal iyonu ile karşılaşacak adsorban miktarı da artar. Bu da adsorplama miktarı üzerinde olumlu etki yaratır. Şekil 7.19'da da görüleceği üzere adsorplanan metal iyonu yüzdesi artan adsorbant miktarıyla artış göstermiştir.



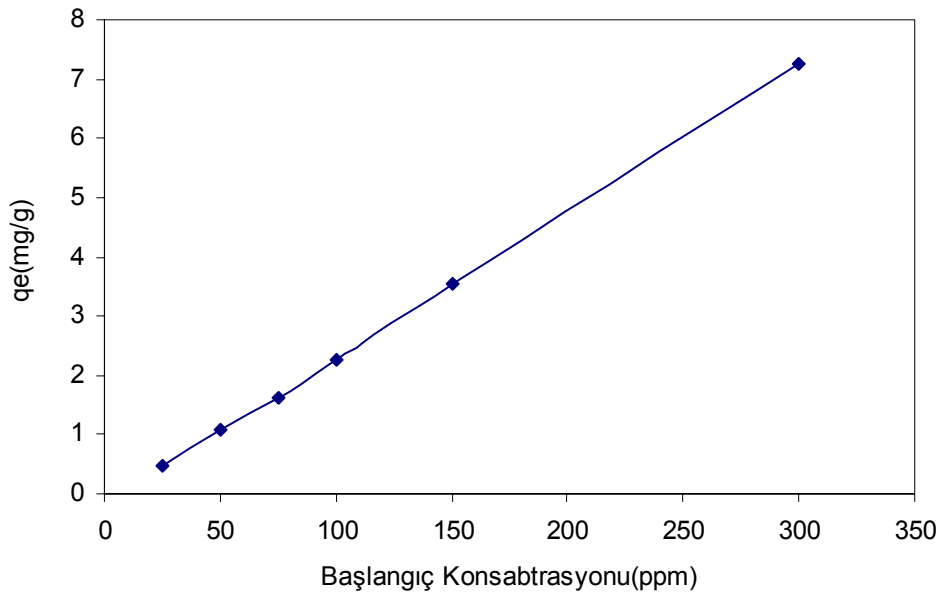
Şekil 7.19.  $Pb^{+2}$  çözeltisi için değişen adsorbent miktarlarının % adsorpsiyonu (pH; 5 sıcaklık;  $21 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ , 120 rpm, 50ml 50ppm) .



### Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Değiştirilen başlangıç konsantrasyonlarıyla  $Pb^{+2}$  iyonunun adsorplama durumu incelenmiştir. 50 ml pH'ı 5'e ayarlanan  $Pb^{+2}$  iyonunu konsantrasyonu 25 – 300 ppm arasında değiştirilerek 200 dk boyunca  $21 \pm 0,5$  °C sıcaklık ve 120 rpm hızda çalışan sallamalı su banyosunda bekletilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu ile adsorplanan madde miktarı değişimi Şekil 7.20'de görülmektedir. Şekil 7.20'den de anlaşılacağı üzere, başlangıç konsantrasyonu miktarı arttıkça adsorplanan madde miktarında artış gözlenmiştir. Bu da literatür bilgileriyle uyum göstermektedir.

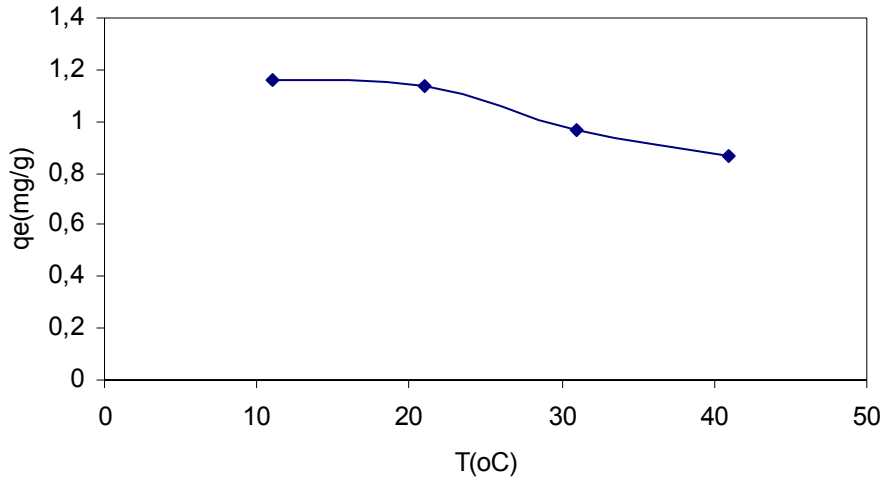
Başlangıç konsantrasyonu artışı, sorpsiyon işlemi için itici gücü oluşturan konsantrasyon farkını arttıracığından adsorpsiyon verimini arttırıcı etki yapmaktadır.



Şekil 7.20.  $Pb^{+2}$  çözeltisi için değişen başlangıç konsantrasyonlarının birim başına değişimi (pH; 5, sıcaklık;  $21 \pm 0,1$ ; 120 rpm, 50ml 50ppm)

### Sıcaklık Etkisi

Kurşun(II) iyonu için sıcaklık değişiminin adsorplama kapasitesindeki etkisi ve davranışı incelendiğinde, artan sıcaklıklarda adsorplama miktarının azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 7.21). Deneyimiz 50 ml 50 ppm  $Pb^{+2}$  çözeltisinin pH'ı 5 olarak sabitlenmiş ve 11, 21, 31, 41  $\pm 0,1$  ° C ve 120 rpm' e ayarlanmış olan sallamalı su banyosunda belirlenen denge süresi boyunca bekletilmiştir. Bu süre boyunca her bir behere 2'şer gram YK'ları ilave edilmiştir ve 200. dk sonunda alınan numuneler 5ppm'e seyreltilerek AAS cihazında ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm sonuçları ve % adsorpsiyon miktarları EK-1'de verilmiştir. Adsorpsiyon işlemi genel olarak ısı veren bir tepkime olarak gerçekleşir. Bu da azalan sıcaklıklarda adsorplama miktarındaki artışın nedenidir.

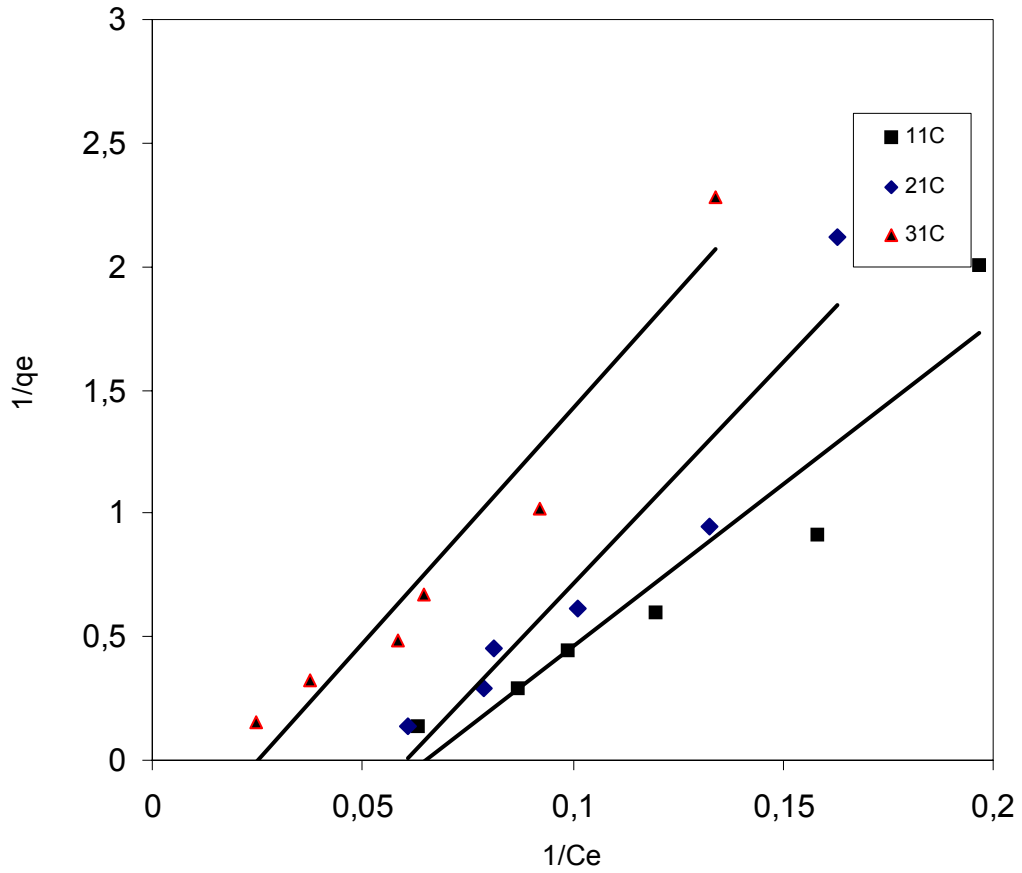


Şekil 7.21.  $Pb^{+2}$  çözeltisi için değişen sıcaklıklarda birim başına adsorplama miktarı (pH; 5, dozaj; 2g, 120 rpm, 50ml 50ppm) .

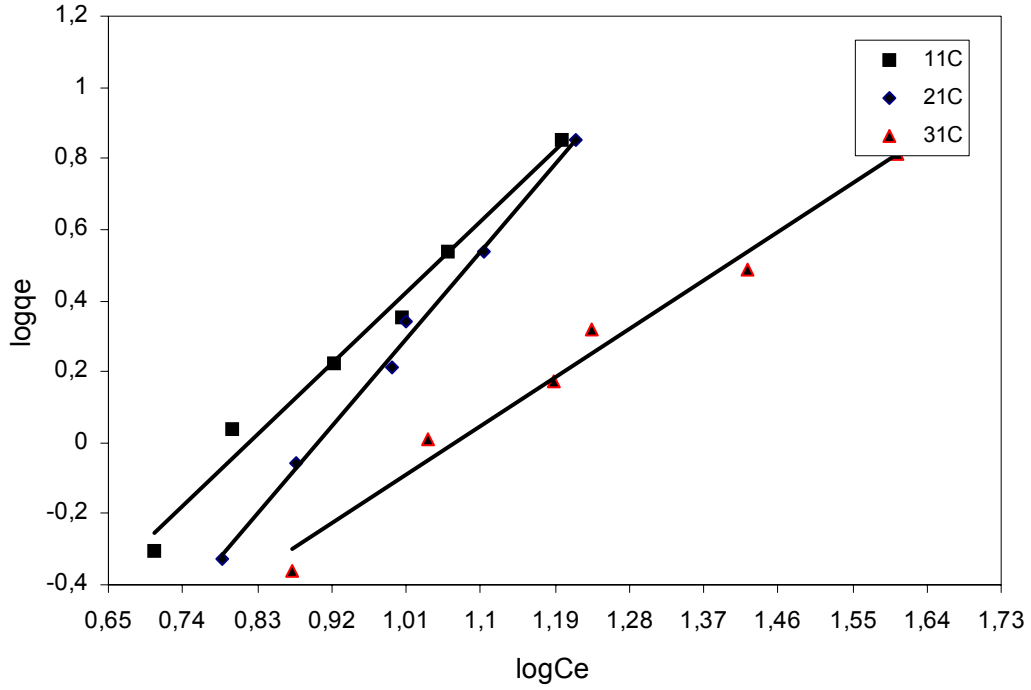
### Langmuir ve Freundlich İzotermi

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonları için Langmuir ve Freundlich izotermi belirlenmiştir. Eş.3.1 ve Eş.3.3 temel alınarak öncelikli olarak bu denklemler doğrusallaştırılmıştır. Doğrusallaştırılmış olan bu denklemler yardımıyla  $1/C_e$ 'ye karşı  $1/q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmiştir.

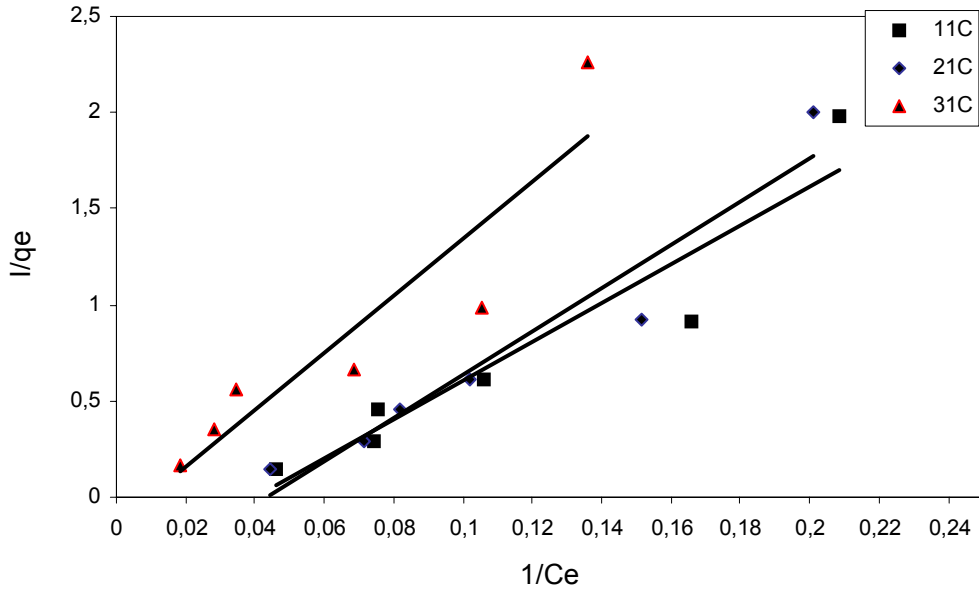
Şekil 7.22'deki ve 7.24'teki  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonları için elde edilen veriler doğrusal regrasyon yapılarak Langmuir izoterm sabitleri ve  $R^2$  değerleri belirlenmiştir.  $\log C_e$ ' ye karşı  $\log q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ve regrasyon analizi ile Freundlich izoterm uyumlulukları hem  $Pb^{+2}$  hem de  $Cu^{+2}$  iyonu için belirlenmiştir. Şekil 7.23'de ve Şekil 7.25'de izoterm grafikleri görülmektedir.



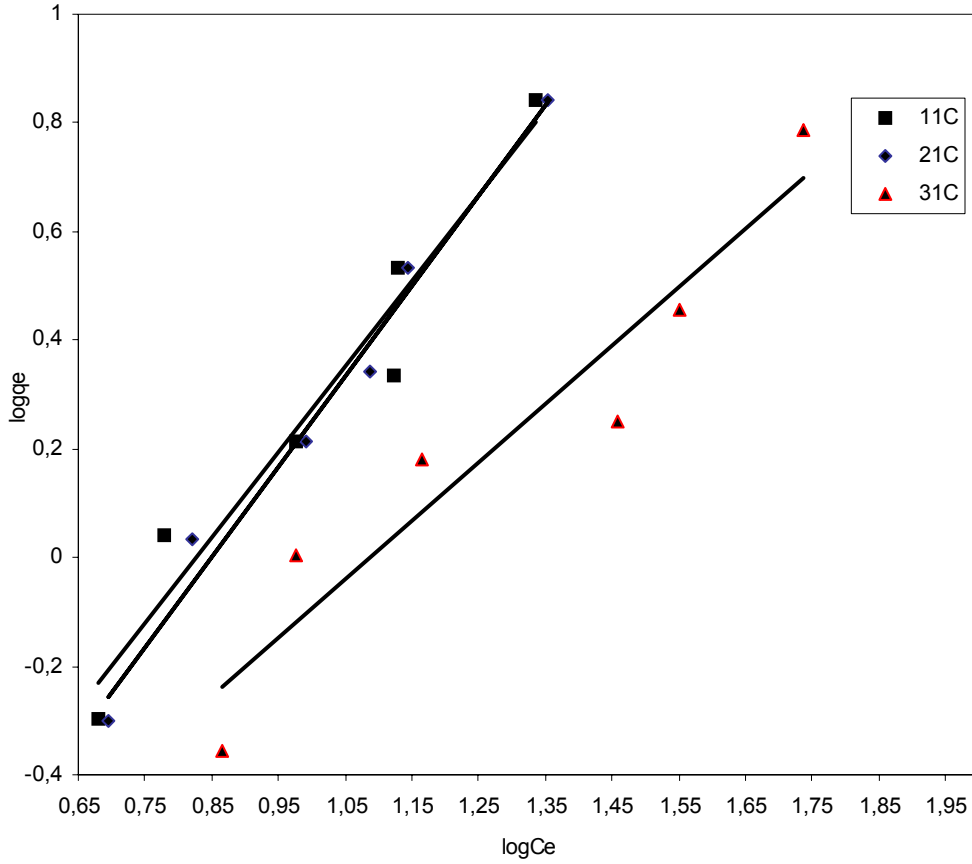
Şekil 7.22. YK üzerinden  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (Farklı sıcaklıklarda, pH, 5 ;dozaj, 2g; çalkalama hızı,120rpm; temas süresi, 200dk)



Şekil 7.23. YK üzerinden  $Pb^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (Farklı sıcaklıklarda, pH, 5; dozaj, 2g; çalkalama hızı, 120rpm; temas süresi, 200dk)



Şekil 7.24. YK üzerinden  $Cu^{+2}$  iyonu adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (Farklı sıcaklıklarda; pH, 8; dozaj, 2g; çalkalama hızı, 120rpm; temas süresi, 240dk)



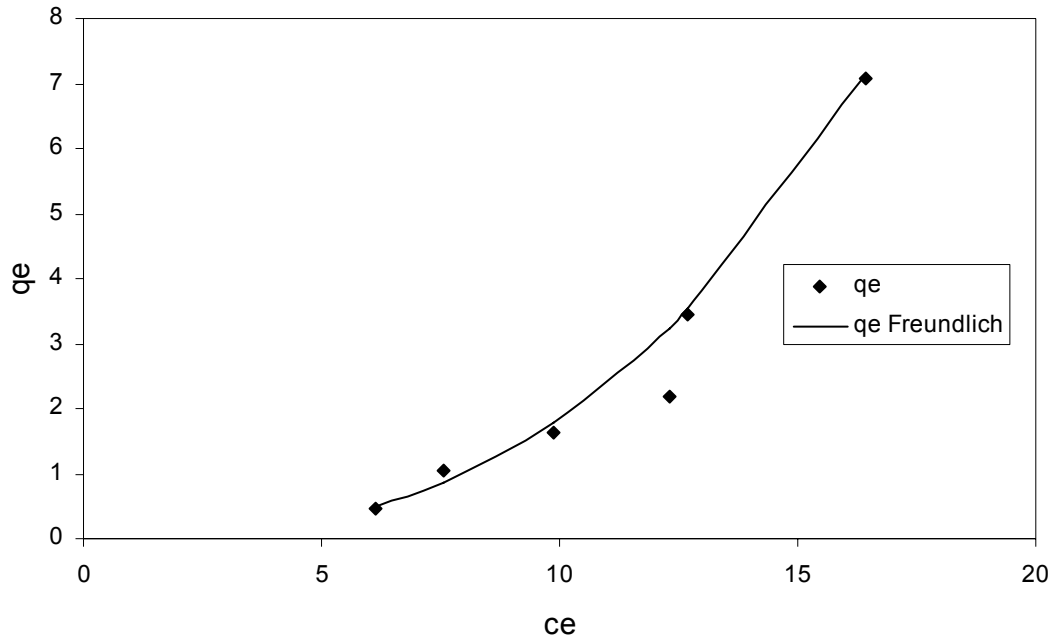
Şekil 7.25. YK üzerinden  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu adsorpsiyonun Freundlich izoterm grafiği (Farklı sıcaklıklarda; pH, 8; dozaj, 2g; çalkalama hızı, 120rpm; temas süresi, 240dk)

YK partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi ve etkinliğinin belirlenmesi için seçilen bakır ve kurşun metal iyonlarının sıvı faz konsantrasyonundan Langmuir ve Freundlich denge adsorpsiyon izoterm modelleri çıkarılmıştır. Çizelge 7.2'deki değerler incelendiğinde, Freundlich korelasyon katsayısı olan  $R^2$  değerlerinin "1"e daha yakın olduğu belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle gerçekleştirilen deney verileri yardımıyla izoterm grafikleri oluşturulmuştur. Çizelge 7.2'deki değerler yardımıyla hesaplanan  $q_e$  değeri ve  $q_{e(\text{Langmuir})}$ ,  $q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması sonucunda yine Freundlich izoterminin daha fazla uygun olduğu belirlenebilir. Bu uygunluğu teorik ve Freundlich izotermi karşılaştırılarak da görmek mümkündür. Şekil 7.26 ile Şekil 7.31 arasındaki grafiklerde  $q_e$  ve  $q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. YK ve

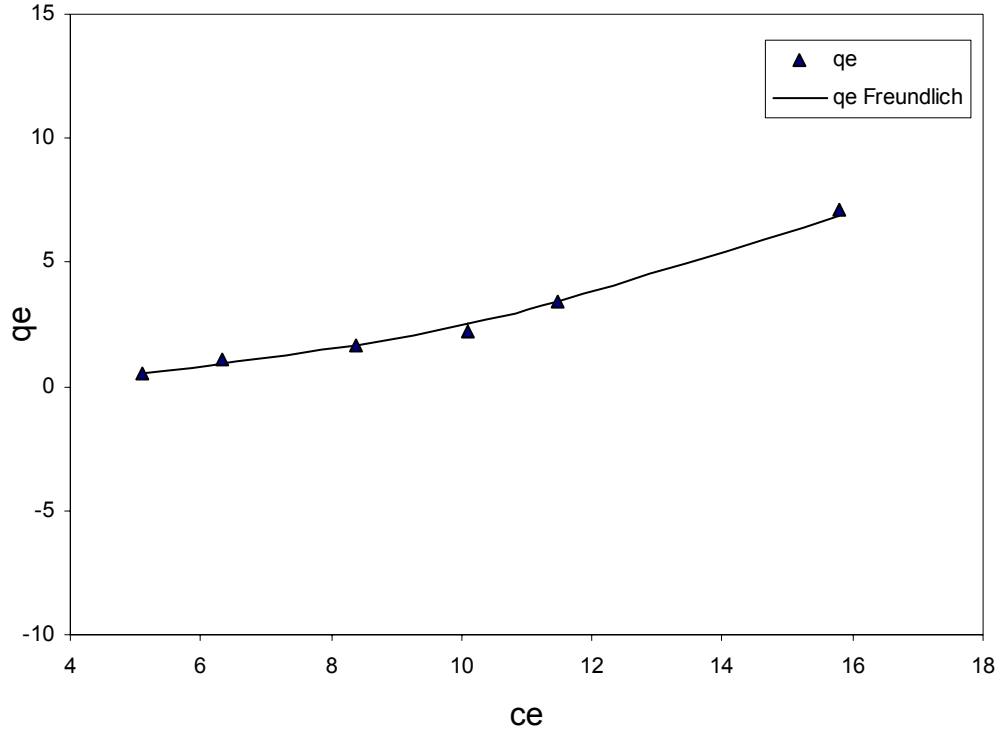
YK membranının adsorbant olarak kullanılmasıyla yapılan bir çalışmada da Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha uygun olduğu saptanmıştır.

Çizelge 7.2. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

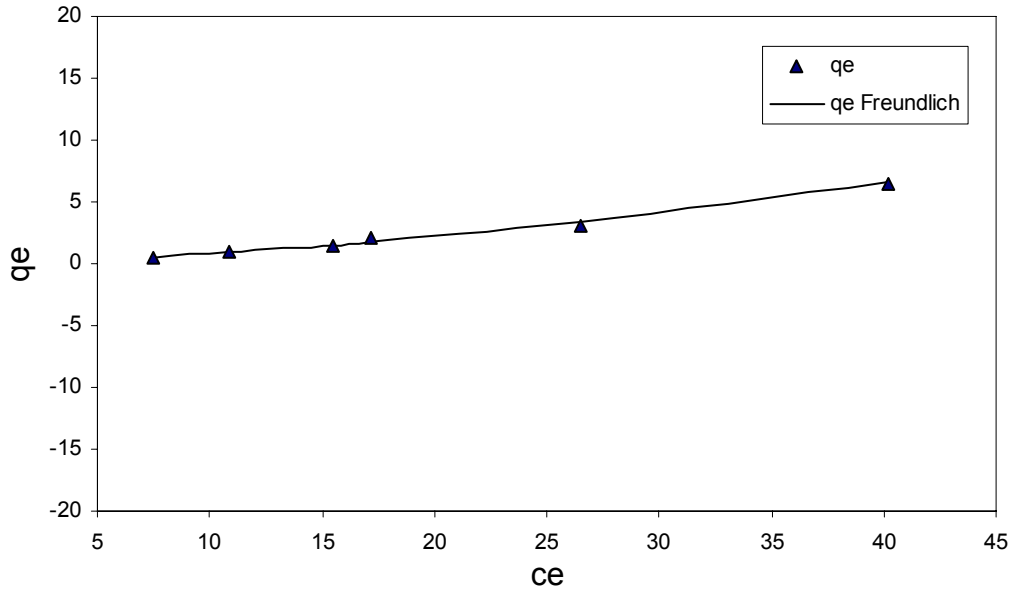
	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
	$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
$Pb^{+2}$						
11 °C	0,06522	1,16333	0,9067	0,015	0,449337	0,984
21 °C	-0,06065	0,91844	0,9075	0,003	0,366502	0,995
31 °C	0,02541	2,06612	0,9439	0,024	0,656599	0,9829
$Cu^{+2}$						
11 °C	-0,04028	2,45459	0,8958	0,049	0,633032	0,9493
21 °C	-0,04322	2,05423	0,9304	0,038	0,599197	0,9815
31 °C	-0,00896	7,55858	0,8502	0067	0,924727	0,9068



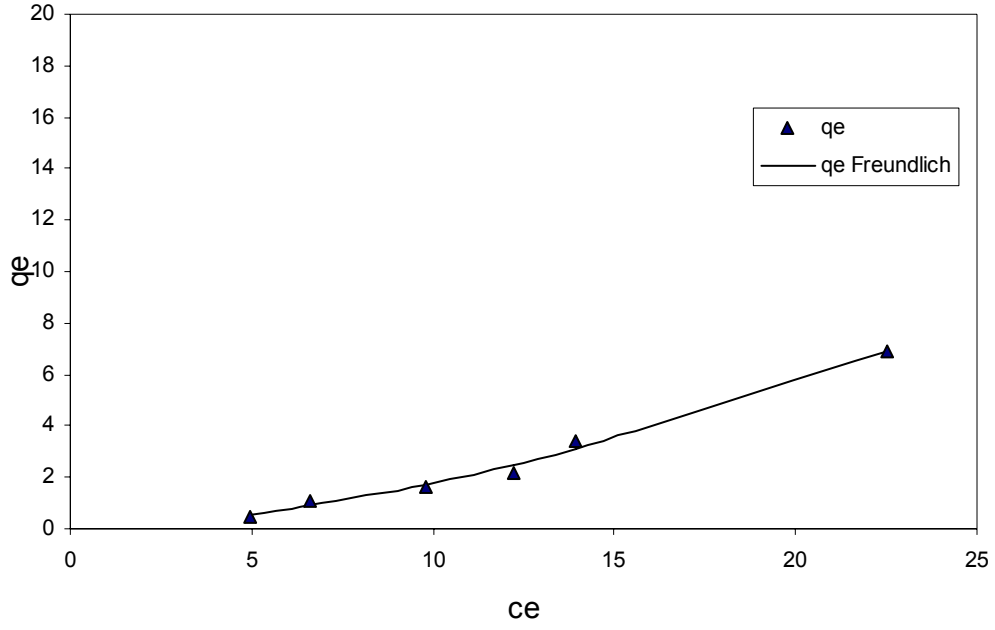
Şekil 7.26. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda  $q_e$ ,  $q_{e(Freundlich)}$  değerlerinin karşılaştırılması,  $21 \pm 0,1$  °C



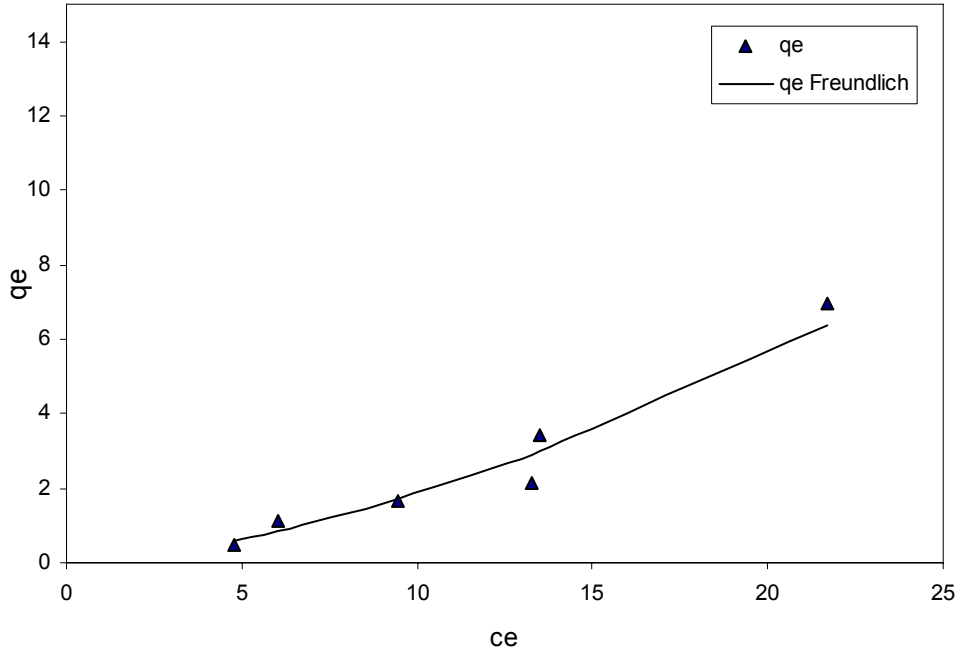
Şekil 7.27. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda  $q_e$ ,  $q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması,  $11 \pm 0,1$  °C



Şekil 7.28. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda  $q_e$ ,  $q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması,  $31 \pm 0,1$  °C

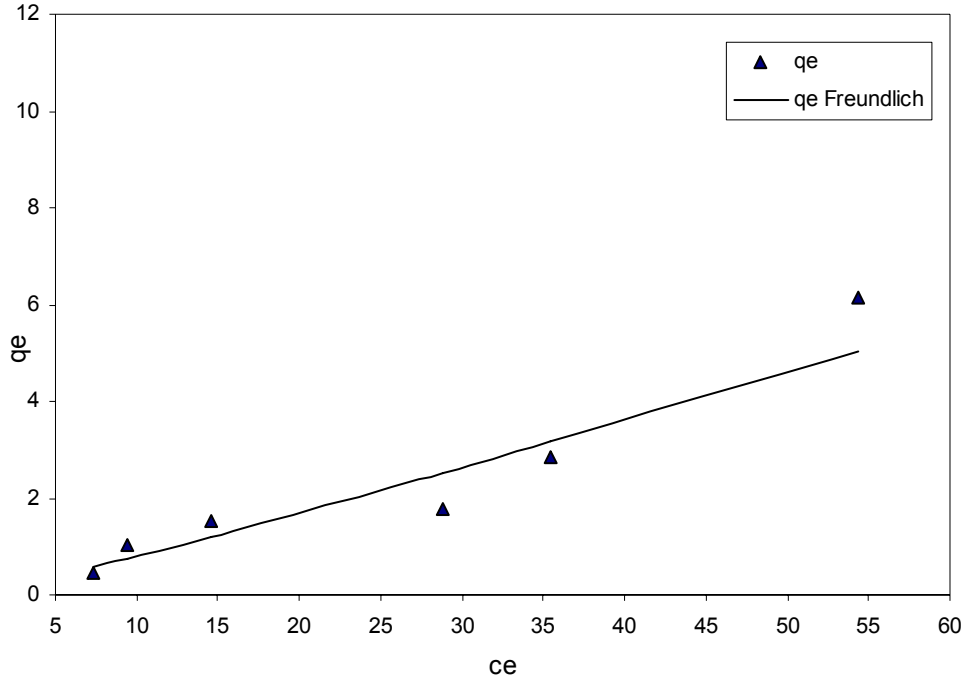


Şekil 7.29. YK üzerinden Cu iyonu adsorpsiyonunda  $q_e, q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması,  $21 \pm 0,1$  °C



Şekil 7.30. YK üzerinden Pb iyonu adsorpsiyonunda  $q_e, q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması,  $11 \pm 0,1$  °C





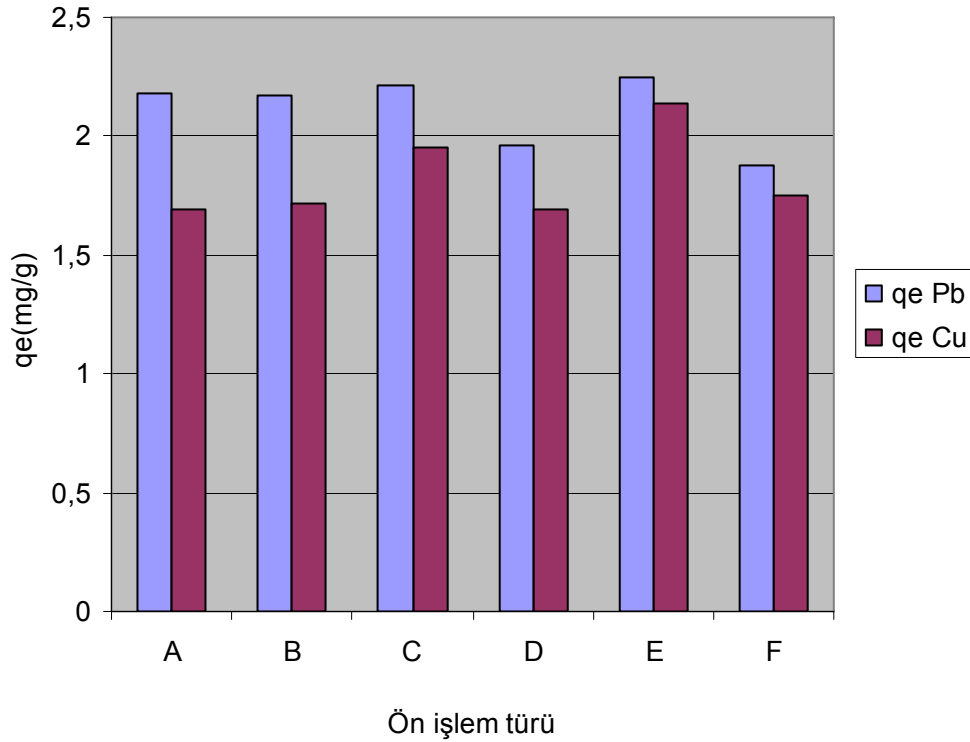
Şekil 7.31. YK üzerinden Cu iyonu adsorpsiyonunda  $q_e$ ,  $q_{e(\text{Freundlich})}$  değerlerinin karşılaştırılması

#### 7.4 İkili Karışım Deney Sonuçları

Bakır ve kurşun iyonları içeren ikili sistemden, farklı ön işleme tabi tutulmuş YK'nın seçiciliği belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyimizin deney koşulları; pH 6'ya sıcaklık 20 °C ve dozaj 1g'a olarak belirlenmiştir. 50ml 50ppm'lik ikili çözeltiler çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiş ve hızı 120 rpm'e getirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3'de ve Şekil 7.32'de verilmektedir. Bu veriler tekli sistem sonuçları Çizelge 7.1'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında bakır iyonunun tutulumunun tekli sistemdeki sonuçlarına çok yakın olduğu belirlenmiştir. Kurşun iyonunun birim başına adsorplama değerleri karşılaştırıldığında, adsorplama değerine bir miktar azalma saptanmıştır. Metal çeşitliliğinin artması ile metal adsorplama seçiciliği de değişmektedir. Bu da iyonların yüzey aktiflikleriyle alakalıdır.

Çizelge 7.3. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının ikili metal karışımındaki % adsorpsiyon değerleri ve birim gram başına adsorplama miktarları

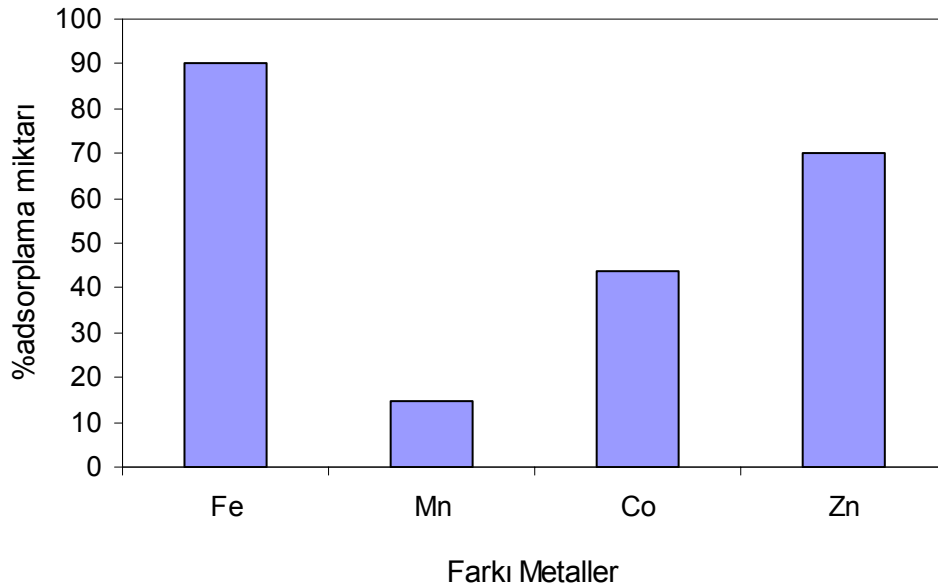
Ön işlem	Pb (ikili karışımındaki)		Cu(ikili karışımındaki)	
	$q_e$ (mg/g)	% adsorpsiyon	$q_e$ (mg/g)	% adsorpsiyon
%2'lik NaOH'de 12 saat (A)	2,18	87,3	1,69	67,9
Ticari deterjan 12 saat (B)	2,17	86,9	1,72	68,9
%10 HAC 12 saat (C)	2,21	88,7	1,95	78,2
%10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 12 saat (D)	1,96	78,7	1,69	67,8
%10' luk HCL 12 saat %10' luk NaOH 1saat 15dk (E)	2,25	90,1	2,24	85,8
%15' lik Formaldehit (F)	1,88	1,75	1,75	70,2



Şekil 7.32. Farklı ön işlemlere tabi tutulan kaynatılmış yumurta kabuklarının ikili metal karışımındaki birim gram başına adsorplama değerleri

### 7.5. Farklı Metalleri Adsorplama Deneyleri

Çalışmamızın en son kısmında farklı metal iyonlarının adsorplama kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır. Kurşun ve bakır iyonları dışında seçilen; Mangan, Demir, Çinko ve Kobalt olmuştur. Her bir behere sırasıyla 50 ml 50ppm Mn, Zn, Fe, Co çözeltileri hazırlanmış ve pH değerleri 6 ayarlanmıştır. Sonra bu beherler, 120 rpm hıza ve  $20 \pm 0,1$  °C sıcaklığa ayarlanan çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Kronometreye basma anıyla paralel olarak önceden hazırlanmış 1g.'lık adsorbanlar beherlere ilave edilmiştir. Bu çalkalama işlemi 240 dak. boyunca devam etmiştir. Belirlenen süre sonunda numunemizin çözeltiden alınan örnekleri 10 ppm'e seyreltimiş ve AAS cihazı yardımıyla her bir çözelti için kendi katot lambası takılarak ve kendi kalibrasyon eğrileri oluşturularak ölçümler yapılmıştır. ileride yapılması muhtemel bilimsel araştırmalara referans olması adına da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.33'de sunulmuştur.



Şekil 7.33. Farklı metallerin adsorplanma yüzdeleri

Şekil 7.33'den görüldüğü üzere metallerin adsorplama yüzdeleri arasında oldukça fark vardır. En yüksek adsorplama yüzdesi %90,24 ile Demir(II) iyonunda, en düşük adsorplama yüzdesi de %14,69 ile Çinko(II) iyonunda

belirlenmiştir. Bilindiği üzere adsorpsiyonu etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi de adsorbant seçimidir. Adsorbantın ve adsorbantın yüzey özellikleri, fiziksel ve kimyasal yapıları ve tabii adsorbantın çözünürlüğü adsorpsiyon için önemli parametrelerdendir. Burada YK ile en iyi verimli adsorplama işlemi Demir(II) iyonunda belirlenmiştir.

### **7.6. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemiyle Deney Koşullarının Belirlenmesi**

Deneysel tasarım, istatistik modelleme veya modelleme olarak da adlandırılır. Bir deneyde bir veya birden çok değişken (faktör) değiştirilerek bu değişimlerin sistem üzerinde olabilecek etkileri gözlenir. Deneylerin tasarımı; en az deney yaparak maksimum bilgiye ulaşılmasını sağlayacak şekilde deneylerin planlanması, deneylerin bu plana göre gerçekleştirilmesi ve elde edilen deneysel verilerin anlamlı sonuçlar içerecek şekilde analiz edilmesinde Box-Wilson metodu kullanılmıştır. Bu yöntemin alışılmış olan diğer yöntemlerden üstün tarafı bütün değişkenlerin değişimine aynı zamanda bakılması ve böylelikle yapılacak olan deney sayısını azaltmış olmasıdır. Bunun için öncelikli olarak Box-Wilson plan matrisi (Çizelge 6.5) oluşturulmuştur. Plan matrisinde değişkenlerin kodlanmış değerlerinden yararlanılarak deney sonuçlarının yorumlanması çok daha kolaylaştırılmıştır. Burada bağımlı değişkenimiz Y ( YK' nin adsorplama kapasitesini), bağımsız değişkenlerimiz pH ( $X_1$ ), dozaj ( $X_2$ , g) ve sıcaklık ( $X_3$ , °C) olarak seçilmiştir. Kodlanmış değişkenler Eş.5.1'e göre  $U_1$ ,  $U_2$  ve  $U_3$  kodlanmış değerler düzenlenmiştir. Bu eşitlikte  $X_{i0}$  Parametrelerin ortalama değerini,  $X_i$  parametrelerin gerçek değerini,  $\Delta X_0$  parametrelerin adım aralığını,  $U_i$  değişkenin kodlanmış değerlerini göstermektedir. Eş.5.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

Kodlar kurşun ve bakır için sırasıyla aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Kurşun için;

$$U_1 = (X_1 - 5) / 1$$

$$U_2 = (X_2 - 2) / 1$$

$$U_3 = (X_3 - 21) / 10$$

Bakır için;

$$U_1 = (X_1 - 8) / 2$$

$$U_2 = (X_2 - 2) / 1$$

$$U_3 = (X_3 - 21) / 10$$

Yukarıda hesaplanması açıklanan kodlanmış değerler ve bunlara karşılık gelen gerçek değerleri Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de verilmiştir. Burada parametrelerin kodlanmış değerleri  $+ \alpha, \pm 1, 0, - \alpha$ 'dir. En yüksek +1 en düşük -1 ve orta seviye değeri ise 0 ile gösterilmektedir. Değişkenlerin maksimum ve minimum değerlerine, önceden yapılmış olan parametrik deneyler yardımıyla karar verilmiştir. Ayrıca  $\alpha$  değeri üç faktörlü bir tasarım için Eş.5.2 yardımıyla 1,5246 olarak hesaplanmıştır.

Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre 3 faktörlü plan matrisi, altısı yıldız noktası ( $N_\alpha$ ), altısı merkez nokta ( $N_K$ ) ve sekizi faktöriyel nokta (kodlanmış) ( $N_0$ ) olmak üzere toplamda her bir iyon için 20 deney yardımıyla oluşturulmuştur. Adım aralıkları belirlenen parametrelerin gerçek değerleri Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Kurşun iyonu için Box-Wilson 3 faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) ( $X_1$ , pH;  $X_2$ , dozaj;  $X_3$ , sıcaklık)

Deney No	Gerçek değerler			Kodlanmış değerler			
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	Y(mg/g)
1	6	3	31	+1	+1	+1	0,689
2	6	3	11	+1	+1	-1	0,758
3	6	1	31	+1	-1	+1	2,379
4	6	1	11	+1	-1	-1	2,217
5	4	3	31	-1	+1	+1	0,673
6	4	3	11	-1	+1	-1	0,782
7	4	1	31	-1	-1	+1	2,411
8	4	1	11	-1	-1	-1	2,217
9	3,4754	2	21	- $\alpha$	0	0	2,3
10	6,5246	2	21	+ $\alpha$	0	0	1,051
11	5	0,4754	21	0	- $\alpha$	0	4,42
12	5	3,5246	21	0	+ $\alpha$	0	0,642
13	5	2	5,754	0	0	- $\alpha$	1,074
14	5	2	36,246	0	0	+ $\alpha$	0,815
15	5	2	21	0	0	0	1,873
16	5	2	21	0	0	0	1,778
17	5	2	21	0	0	0	1,839
18	5	2	21	0	0	0	1,785
19	5	2	21	0	0	0	1,812
20	5	2	21	0	0	0	2,03

Çizelge 7.5. Bakır iyonu için Box-Wilson 3 faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) ( $X_1$ , pH;  $X_2$ , dozaj;  $X_3$ , sıcaklık)

Deney No	Gerçek değerler			Kodlanmış değerler			
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	Y (mg/g)
1	10	3	31	+1	+1	+1	0,7408
2	10	3	11	+1	+1	-1	0,6651
3	10	1	31	+1	-1	+1	1,75
4	10	1	11	+1	-1	-1	2,214
5	6	3	31	-1	+1	+1	0,356
6	6	3	11	-1	+1	-1	0,7695
7	6	1	31	-1	-1	+1	0,642
8	6	1	11	-1	-1	-1	1,333
9	4,95	2	21	$-\alpha$	0	0	1,4887
10	11,05	2	21	$+\alpha$	0	0	2,565
11	8	0,4754	21	0	$-\alpha$	0	1,0517
12	8	3,5246	21	0	$+\alpha$	0	0,6392
13	8	2	5,754	0	0	$-\alpha$	1,1855
14	8	2	36,246	0	0	$+\alpha$	1,276
15	8	2	21	0	0	0	1,179
16	8	2	21	0	0	0	1,1408
17	8	2	21	0	0	0	1,0863
18	8	2	21	0	0	0	1,314
19	8	2	21	0	0	0	1,212
20	8	2	21	0	0	0	1,079

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi için öngörülen model; doğrusal olmayan ikinci dereceden ve model parametrelerin birbirine bağıllığını gösteren eşitliktir. Bu modelde parametrelerin tek olarak ve birbirlerine bağımlı durumları da önemlidir. Modelde önce katsayılar belirlenir daha sonra

da hangi parametrelerin model tasarımında etkin olacağı belirlenir. Bu ikinci dereceden modelin genel hali Eş.7.3'de verilmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1^2 + b_5X_2^2 + b_6X_3^2 + b_7X_1X_2 + b_8X_1X_3 + b_9X_2X_3 \quad (7.3)$$

Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5 'de verilen deneysel sonuçlar "Design Expert Software" paket programı yardımıyla çözümlenmiştir ve model katsayıları belirlenmiştir. Bakır İyonu İçin Model Sonuçları;

Cu iyonu için model çalışmasında tanımlı tüm değişkenlerin tanımlı olduğu durumda elde edilen  $R^2$  değerimiz 0,9324' dir. Programda önerildiği gibi Prob >F değerinin 0,01 den fazla olduğu terim  $b_9$  terimi tanımlı değildir. F-testi istatistikte, iki örneklemin varyansı arasındaki farkın istatistiksel açıdan anlamlı olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılır. Burada kullanılan paket program F değerlerini hesaplamış, karşılaştırmıştır ve modelin yeterli doğrulukta olduğunu tespit etmiştir. Modeli daha uygun bir hale getirmek için, eğer modelde tanımlı olmayan model terimi var ise, bu terim modelin geliştirilmesi için modelden çıkartılır [39]. Bu doğrultuda tanımlı olmayan model teriminin çıkarılmasından sonra elde edilen model denkleminin  $R^2$  değeri 0,9258'dir. Denklemin katsayıları ve istatistiksel sonuçları Çizelge 7.6'da ve Eş.7.4 'de özetlenmiştir.

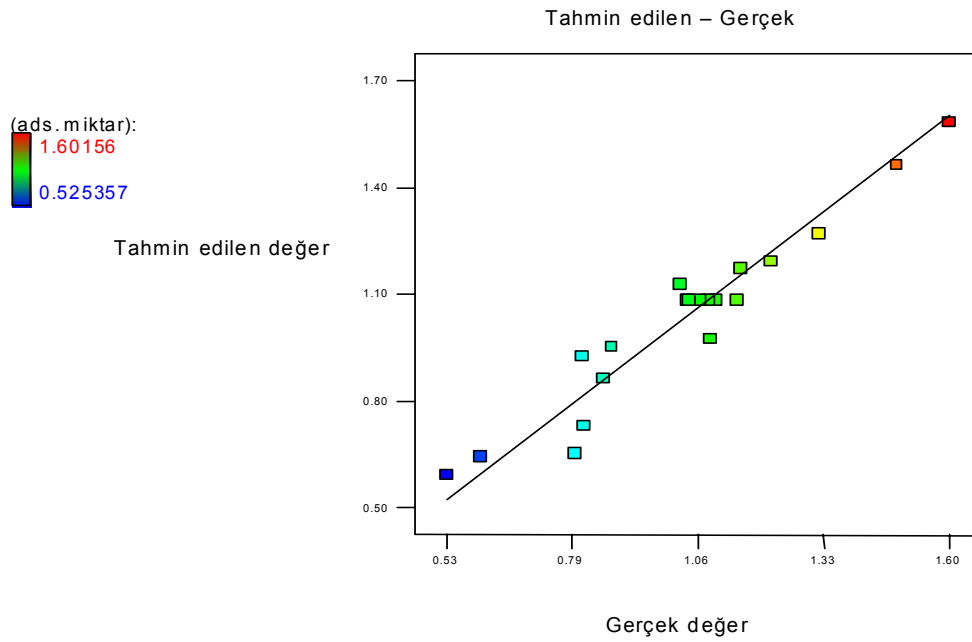
$$Y = 1,0851 + 0,1281X_1 - 0,1565X_2 - 0,126X_3 + 0,131X_1^2 - 0,0833X_2^2 - 0,128X_3^2 - 0,079X_1X_2 + 0,0619X_1X_3 \quad (7.4)$$



Çizelge 7.6. Cu(II) için tanımlı olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F Değeri	Prob F
b <sub>0</sub>	1,085	0,038	15,32	<0,0001
b <sub>1</sub>	+0,128	0,027	22,94	0,0007
b <sub>2</sub>	- 0,156	0,027	34,24	0,0002
b <sub>3</sub>	- 0,126	0,027	22,21	0,0008
b <sub>7</sub>	-0,079	0,034	5,55	0,0402
b <sub>8</sub>	+0,061	0,034	3,39	0,0954
b <sub>4</sub>	+0,131	0,029	20,51	0,0011
b <sub>5</sub>	-0,083	0,029	8,29	0,0164
b <sub>6</sub>	-0,128	0,029	19,77	0,0012

Gerçek değerler ile deneysel verilerin karşılaştırılması Şekil 7.34'de görüldüğü gibidir. Şekil 7.34 incelendiğinde değerlerin birbirine yakınlığı belirlenmiştir.



Şekil 7.34. Gerçek değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması grafiği(Cu(II))

Pb İyonu İçin Model Sonuçları da aşağıda verildiği gibidir.

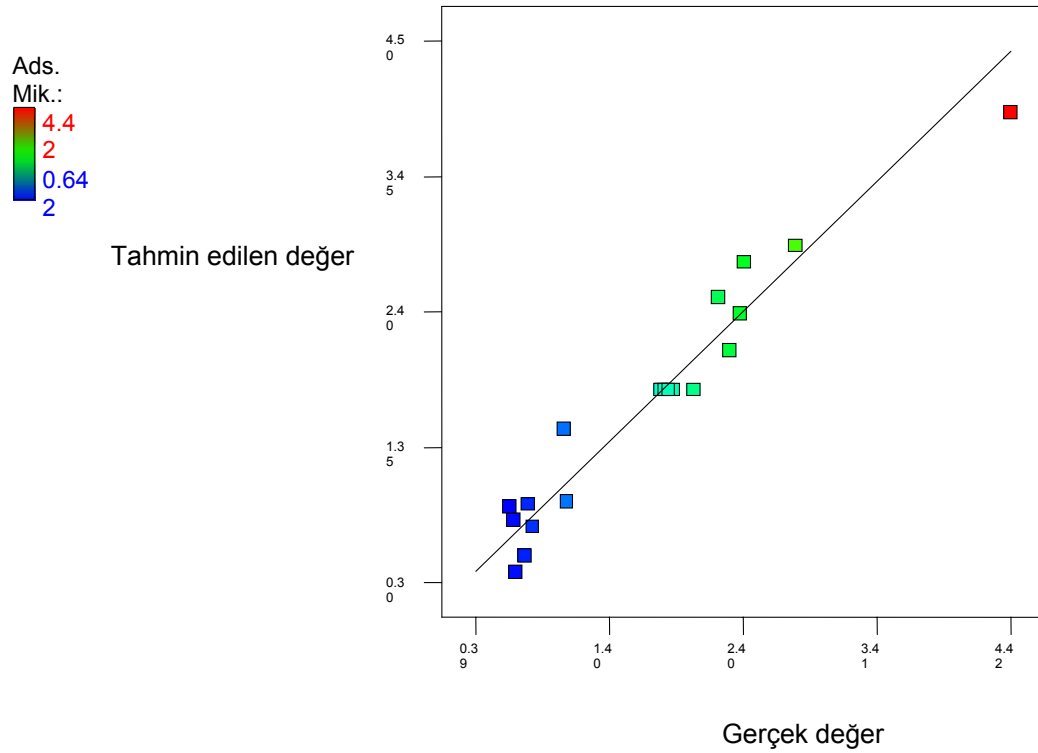
Pb iyonu için model çalışmasında tanımlı tüm değişkenlerin tanımlı olduğu durumda elde edilen  $R^2$  değerimiz 0,9503' dür. Programda önerildiği gibi Prob >F değerinin 0,01 den fazla olduğu  $b_4$ ,  $b_7$ ,  $b_8$ ,  $b_9$  terimleri tanımlı değildir. Eğer modelde tanımlı olmayan model terimi var ise bu terim modelin geliştirilmesi için modelden çıkartılır [40]. Bu doğrultuda tanımlı olmayan model teriminin çıkarılmasından sonra elde edilen model denkleminin  $R^2$  değeri 0,9386' dir. Denklemin katsayıları ve istatistiksel sonuçları aşağıdaki denkleme ve Çizelge 7.7'de özetlenmiştir.

$$Y = 1,79960 - 0,19948X_1 - 1,00096X_2 - 0,062921 X_3 + 0,26743X_2^2 - 0,41511X_3^2 \quad (7.5)$$

Çizelge 7.7. Pb(II) için tanımlı olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F Değeri	Prob F
$b_0$	+1,79960	0,097	42,79	0,0001
$b_1$	- 0,19948	0,077	6,79	0,0208
$b_2$	-1,00096	0,077	170,93	0,0001
$b_3$	-0,062921	0,077	0,68	0,4249
$b_5$	+0,26743	0,083	10,42	0,0061
$b_6$	-0,41511	0,083	25,11	0,0002

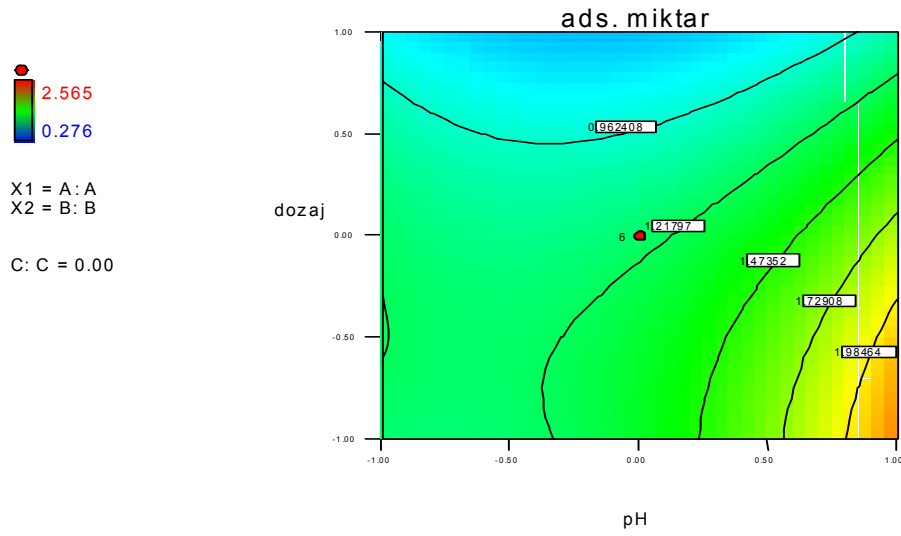
Gerçek değerler ile deneysel verilerin karşılaştırılması Şekil 7.35'de görüldüğü gibidir. Şekil 7.35 incelendiğinde değerlerin birbirine yakınlığı belirlenmiştir.



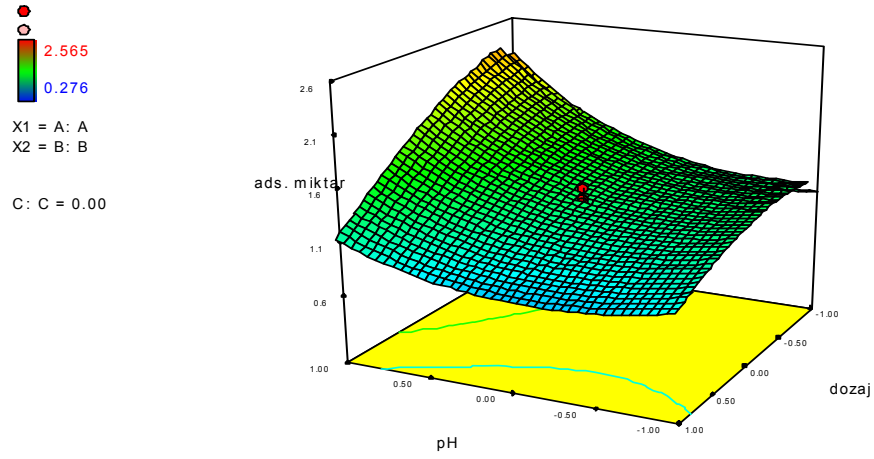
Şekil 7.35. Gerçek değerler ile deneysel değerlerin karşılaştırılması grafiği (Pb(II))

### 7.6.1. Üç boyutlu model grafikleri ve düzey çizgisi (kontur) grafikleri

“The Design Expert “paket program yardımıyla üç boyutlu cevap-yüzey grafikleri ve kontur grafikler elde edilmiştir. Cu (II) elde etmiş olduğumuz bu grafikler aşağıda verilmiştir. Bu grafikler bir tane bağımsız değişkeni sabit tutarak diğer iki bağımsız değişkeninin birbirleri ile değişimini göstermektedir.

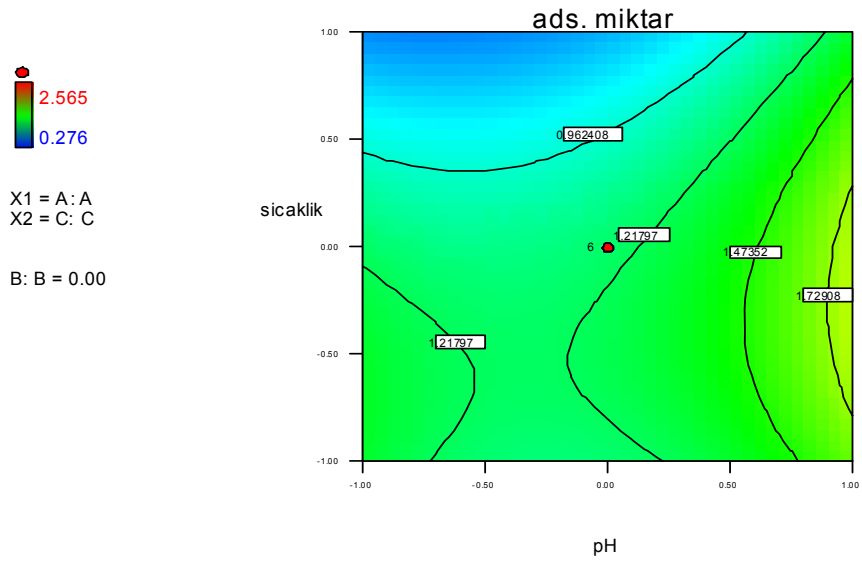


(a)

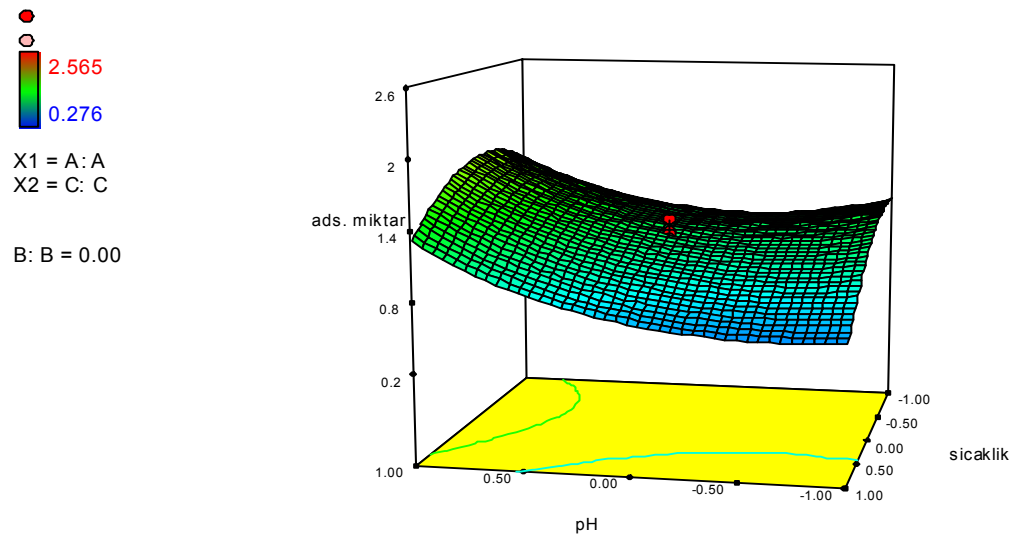


(b)

Şekil 7.36. Cu(II) iyonu için sabit sıcaklıkta pH ve dozaj miktarının değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

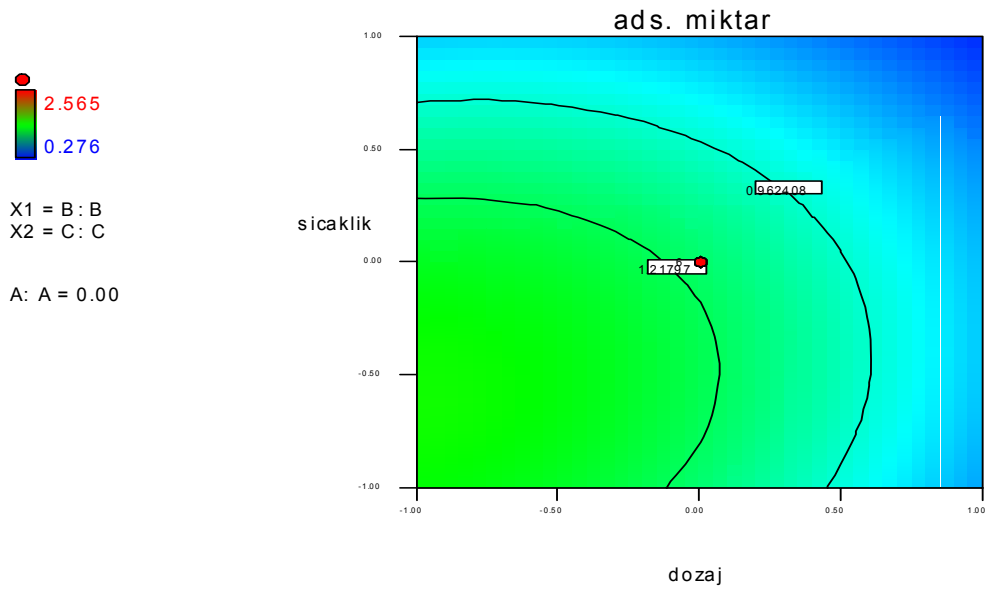


(a)

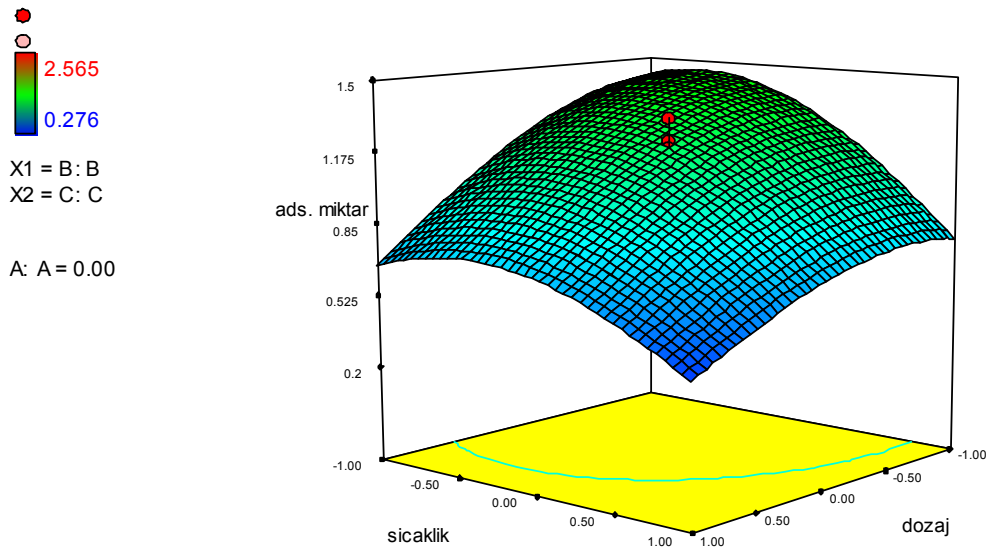


(b)

Şekil 7.37. Cu(II) iyonu için sabit dozaj miktarında pH ve sıcaklık değişimi  
(a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri



(a)



(b)

Şekil 7.38. Cu(II) iyonu için sabit pH ve sıcaklık ve dozaj miktarındaki değişim, (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

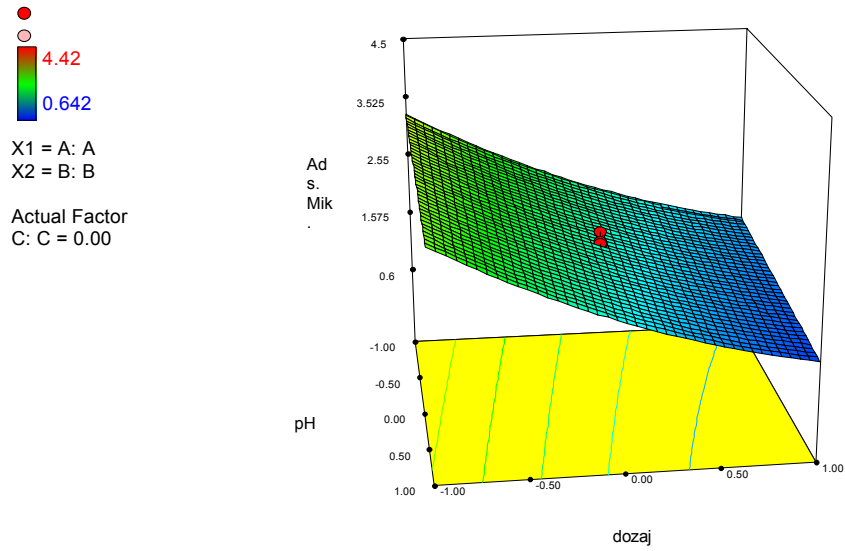
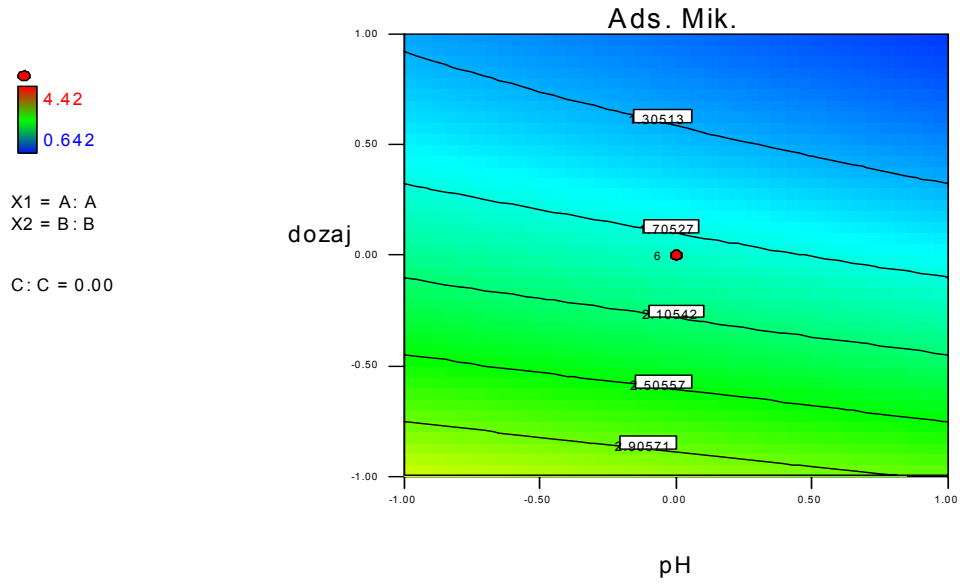
Yapılan modelleme sonuçlarının “The Design Expert” paket programı yardımıyla maksimizasyonu yapılmıştır. Cu(II) iyonu için optimum değerler belirlenmiştir. Cu iyonu için detaylı olarak EK-6’ da verilmiştir.

Elde edilen bu tablo yardımıyla Cu (II) iyonu için belirlenen optimum değerler pH, dozaj ve adsorpsiyon miktarı sırasıyla 2,26mg/g, 8, 1g ve 18,5 °C’dir.

Çizelge 7.8. Cu(II) iyonu için belirlenen optimum değerler

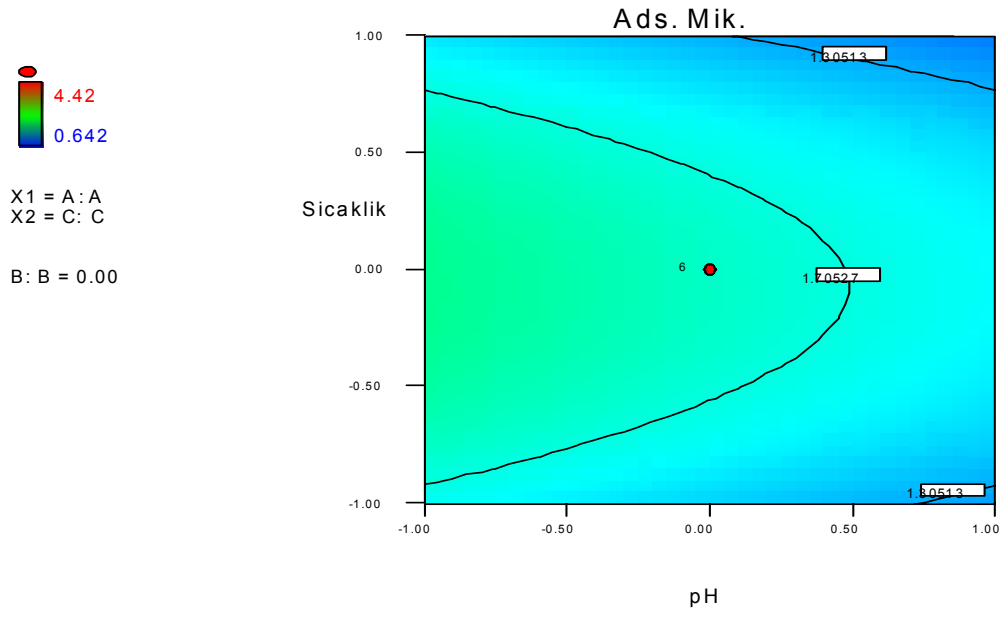
	Ads.miktar (mg/g)	pH değeri	Dozaj miktarı (g)	Sıcaklık (°C)
Cu (II) iyonu	2,26	8	1	18,5

Pb (II) için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikler de aşağıdaki gibidir. Bu grafikler bir tane bağımsız değişkeni sabit tutarak diğer iki bağımsız değişkeninin birbirleri ile değişimini göstermektedir (Şekil 7.39 - Şekil 7.41).

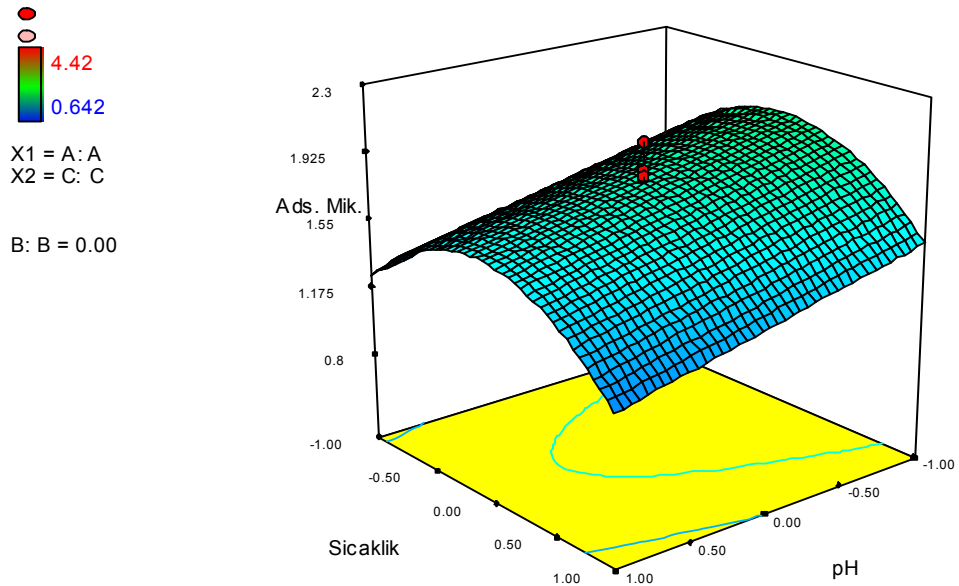


Şekil 7.39. Pb(II) iyonu için sabit sıcaklıkta pH ve dozaj miktarının değişimi  
(a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri



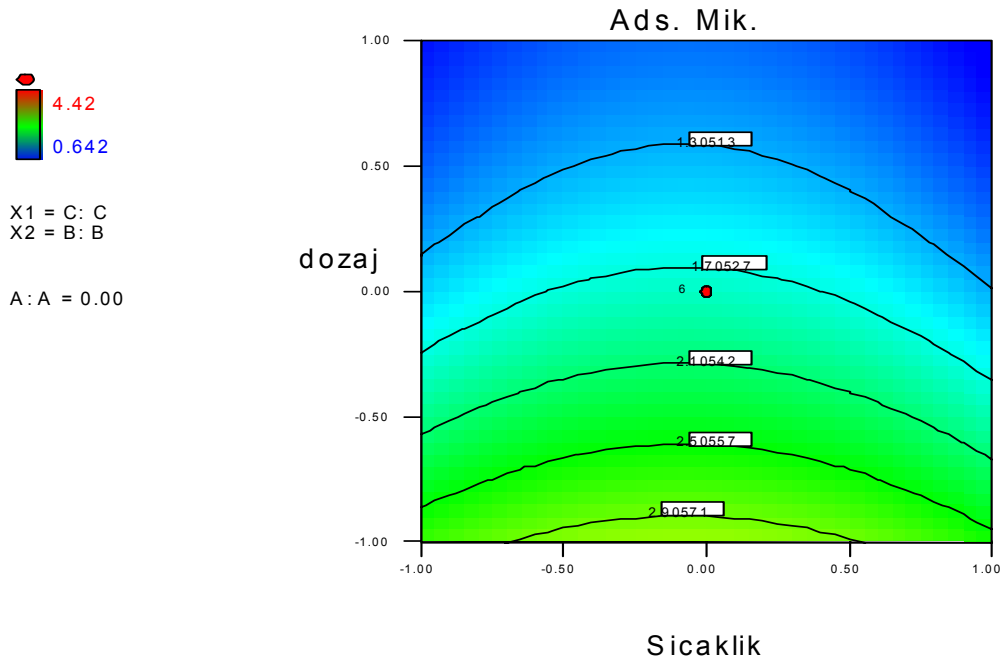


(a)

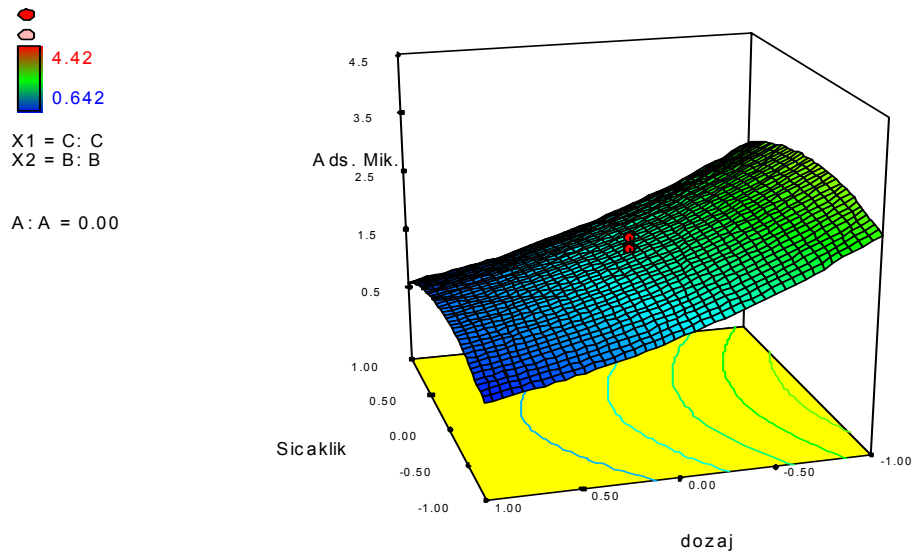


(b)

Şekil 7.40. Pb(II) iyonu için sabit dozaj miktarında sıcaklıkta ve pH değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri



(a)



(b)

Şekil 7.41. Pb(II) iyonu için sabit pH'da dozaj miktarı ve sıcaklığın değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

Yapılan model ve elde edilen sonuçlar “The Design Expert” paket programı ile maksimize edildiğinde Pb(II) iyonu için optimum değerler belirlenmiştir. Pb (II) iyonu için belirlenen optimum değerler pH, dozaj ve adsorpsiyon miktarı sırasıyla 2,87mg/g, 6, 1g ve 20 °C'dir.

Çizelge 7.9. Pb(II) iyonu için belirlenen optimum değerler

	Ads.miktar (mg/g)	pH değeri	Dozaj miktarı (g)	Sıcaklık (°C)
Pb (II) iyonu	2,87	6	1	20

## 8.SONUÇLAR

Sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) metal iyonları uzaklaştırma işlemi yumurta kabuğu (YK) adsorpsiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon parametrik çalışmalarımızdan önce, YK farklı ön işlemlere tabi tutularak aktive edilmiştir ve en uygun olanı belirlenmiştir. En uygun ön işlem, %10' luk HCL çözeltisinde 12 saat, sonra 0,1M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletme işlemi olarak belirlenmiştir. Cu(II) çözeltisi için birim gram başına tutunma miktarı 2,25 mg/g ve %ads. miktarı %90,1 olarak hesaplanmıştır, Pb(II) çözeltisi için birim gram başına tutunma miktarı 2,37 mg/g, % ads. miktarı ise %94 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda kaynatılmış ve E işleminden (%10' luk HCL çözeltisinde 12 saat, sonra 0,1M'lık NaOH çözeltisinde 1 saat 15 dakika bekletme işlemi) geçirilmiş YK'ların, her iki iyonu da daha yüksek verimle adsorpladığı için E işlemi en uygun ön işlem olarak belirlenmiştir.

Yapılan karakterizasyon analiz sonuçlarıyla YK'nın yüzey alanı 0,83 m<sup>2</sup>/g olarak, yoğunluk değeri kaynatılmış YK için 0,9523 g/cm<sup>3</sup> ve kaynatılmamış YK için 0,8337 g/cm<sup>3</sup> olarak elde edilmiştir. Ayrıca FTIR analizi sonuçlarında YK'nın çok büyük bir kısmını başta kalsiyum karbonat olmakla birlikte karbonat yapısından meydana geldiği belirlenmiştir. Çekilen SEM fotoğrafları ve BET yüzey alanı sonuçları değerlendirildiğinde YK'nın yüksek gözenek yapısı ve yüzey alanına sahip olmadığı görülmüştür. Bu sonuçların yapılan literatür araştırmalarıyla uyum içinde olduğu saptanmıştır.

Her bir metal çözeltisi için yapılmış olan parametrik çalışmaların sonuçları sırasıyla, temas süresi; Pb(II) için 200 dakika, Cu (II) için 240 dakika, pH değeri; Pb(II) için 5 , Cu (II) için 8, adsorban miktarı; her ikisi içinde 2g, sıcaklık; her ikisi içinde 11 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun artışı adsorpsiyon verimini arttırmaktadır.

Temas süreleri belirlendikten sonra pH değeri, adsorban miktarı ve sıcaklık değiştirilerek yapılan analizler sonucunda, Cu(II) metali için pH değişiminin, sıcaklık ve adsorban miktarına oranla daha etkin olduğu belirlenmiştir. pH'lardan elde edilen en yüksek adsorplama miktarı %66 (pH=8) civarında iken, en düşük adsorplama miktarı % 34 (pH=2) civarındadır. Değerlerden de saptanacağı üzere değiştirilen pH'larda, iki katı oranla adsorplama verimi elde edilmiştir. Pb(II) metali için elde edilen sonuçlarda ise sıcaklık ve adsorbant miktarının değişimi, adsorplama verimini daha fazla etkilediği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta %69 (T=41<sup>0</sup>C) civarında olan adsorplama yüzdesi sıcaklık düşürüldüğünde %93'e (T=11<sup>0</sup>C) kadar çıkmaktadır. Genel olarak bakıldığında, her iki metal içinde parametrelerin değişimi adsorplama verimini değiştirirse de, farklı parametrelerin farklı metal iyonları üzerindeki etkinliği de aynı değildir.

Başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek her iki metal iyonu için, üç farklı sıcaklıkta çalışmalar yapılmıştır. Freundlich izotermi ile Langmuir izotermi karşılaştırıldığında çok fark görülme de, korelasyon katsayıların 1'e yakın olması ve deneysel ve teorik adsorplama miktarlarının karşılaştırılması ile değerlendirildiğinde, Freundlich izotermi ile daha iyi bir uyum saptanmıştır.

İkili sistem sonuçları ve tekli sistem sonuçları karşılaştırıldığında, Cu(II) iyonunun adsorplama miktarında %4 civarında bir düşüş saptanırken, Pb(II) iyonunda %5 civarında bir düşüş saptanmıştır. Metal çeşitliliğinin artmasıyla YK'daki adsorplama seçiciliği de değişmektedir.

Parametrik çalışmamızın son kısmında YK ile farklı metal iyonlarının adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Fe (III) (%88) ve Zn(II) (%71) metal çözeltileri ile saptanan adsorpsiyon veriminin, Co (II) (%47) ve Mn(II) (%12) metal çözeltilerine oranla daha iyi olduğu saptanmıştır. Adsorbentlerin farklı metaller için değişik adsorplama özelliğine sahip olduğu sonucu çıkarılabilir.

Deneysel çalışmamızın son aşamasında Box-Wilson tasarım yöntemi yardımıyla, plan matrisiyle sınırlandırılan değerler içerisinde her iki metal iyonu için de maksimum adsorpsiyon için gerekli olan parametrik değerler saptanmıştır. Pb(II) ve Cu(II) için maksimum adsorplama miktarı sırasıyla 2,87 mg metal iyonu/g YK ve 2,26 mg metal iyonu/g YK olarak bulunmuştur. Optimum koşullar ise Pb(II) ve Cu(II) için sırasıyla 1 g/50mL kurşun(II) metal çözeltisi, pH 6, ve 20 °C; 1 g/50mL bakır(II) metal çözeltisi, pH 10, ve 18,5 °C 1 g/50mL metal çözeltisi elde edilmiştir. R<sup>2</sup> değerleri Cu(II) için 0,9324 ve Pb(II) için 0,9503'dir.

Parametrik çalışma sonuçlarıyla, Box-Wilson tasarımı sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların farklı olduğu belirlenmiştir. Bu farklılık, Box-Wilson yöntemide parametrelerin aynı anda değişimi ve birbirlerini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. İnternet:WikipediaAnsiklopedisi “Çevre”  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87evre> (2007).
2. Görmez, Y., “Çevre Sorunları ve Türkiye”, **Gazi Kitapevi**, Ankara, 54-55 (1997).
3. İnternet:WikipediaAnsiklopedisi “Su”  
[http://tr.wikipedia.org/wiki/Su#Do.C4.9Fada\\_su](http://tr.wikipedia.org/wiki/Su#Do.C4.9Fada_su) (2007).
4. “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, **Resmi Gazete**, Sayı: 19919 (1988).
5. Kır, E., “Kırmızı çamurdan metallerin geri kazanılması ve değerlendirilme yollarının araştırılması” Doktora Tezi, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Konya, 53-55 (2002).
6. Akpınar, D.,” Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon / biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi”, Yüksek Mühendislik Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 18-23 (1998).
7. Tünay, O., “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, **İ.T.Ü. Yayınları**, İstanbul (1996).
8. Gündüz, T., “Çevre Sorunları”, **Kağıtsan Ltd. Şti. Yayınları**, Ankara, 130 – 148 (1994).
9. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., “Wastewater Engineering Treatment and Reuse”, 4<sup>th</sup> edition, , Metcalf & Eddy Inc., **McGraw Hill**, New York, 77 – 80 (2003).
10. Gossel, A.T., Bricker, J., “Principles of clinical toxicology”, 2<sup>nd</sup> ed., **Raven Pres** (1990).
- 11.İnternet:WikipediaAnsiklopedisi “Toksikoloji”  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Toksikoloji> (2007).
12. Gardea-Torresdey, J., L., de la Rosa, G., and Peratla-Videa, J.R. “ Use of phytofiltration technologies in the removal of metals”, **Pure Appl. Chem.**, 76(4): 801-813 (2004).
13. İnternet: Su Arıtma Terimleri ve Su Arıtma Sözlüğü “Mebran Filtrasyon”  
<http://www.makinamuhendisi.com/su-aritma/SU-ARITMA/34-Su-Aritma-Terimleri-ve-Su-Aritma-Soezlueue.html> (2007).

14. Kınacı, C., Öztürk, İ. “Membran proseslerinin çevre teknolojisinde kullanım esasları”, **Beşinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi**, 831-840 (1989).
15. Yalçın, H., “Su Teknolojisi”, **Gazi Kitapevi**, Ankara, 54 (2003).
16. Balkaya, N., Cesur, H., “ Fosfojips Kullanılarak Kurşun Giderimi”, **Çev-Kor**, Cilt 11(42), 27-29 (2002).
17. İnternet: WikipediaAnsiklopedisi “Kurşun”  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun> (2007).
18. İnternet: WikipediaAnsiklopedisi “Bakır”,  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r> (2007).
19. İleri, R., Çakır, G., “Bakır ( $Cu^{+2}$ ) iyonlarının sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlap programı ile belirlenmesi”, **Çev-Kor**, 15(59), 8-17 (2006).
20. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., “Adsorption, Surface Area and Porosity”, **Academic Pres Inc.**, 25-36 (1982).
21. Önal, Ö., “Aktif Karbon ve Çekirdek Kabuğuna Ağır Metal Adsorpsiyonu”, Yüksek Mühendislik Tezi, **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 24-26 (2005).
22. Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C.W., Chen, Y.H., Lin., C.C., Yeh, C.W., “Characterization and adsorption properties of eggshells and ehshells membrane”, **Bioresource Technology**, 97, 488-493 (2006).
23. Chojnacka, K., “Biosorpsiyon of Cr(III) ions by eggshells”, **Journal of Hazardous Materials**, B121, 167-173 (2005).
24. Koumanova, B., Preva, P., Stephen, J., A., Gallagher, K., A., Healy, M., G., “Biosorption from aqueous solution by eggshell membran ans Rhizopus oryzae: equilibrium and kinetic studies”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 77, 539-545 (2002).
25. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., “Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column”, **Minerals Engineering**, 18, 545-547 (2004).
26. Teker, M., Saltabaş, Ö., İmamoğlu, M., “Adsorption of cobalt by activated carbon from rice hulls”, **Journal of Environ. Sci. Health**, A32(8):2077-2086 (1997).



27. İleri, R.,Çakır, G., “Bakır İyonlarının (Cu+2) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi”, **Çev-Kor Ekoloji**, 15(59): 8-17 (2006).
28. Elmacı, A.,Yonar, T., Özengin, N., Türkoğlu“Zn(II), Cd(II), Co(II) ve Remazol TurkishBlue-G Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinde Kurutulmuş *Chara* sp., *Cladophora* sp. Ve *Chlorella* sp.Türleri İle BiyosorpsiyonunAraştırılması”, **Çev-Kor Ekoloji**, 14(55): 24-31 (2005).
29. Çıkla, S., Kargı, F., “Determination of model parameters for zinc (II) ion biosorption onto powdered waste sludge (PWS) in a fed-batch system” **Enzyme and Microbial Technology**,.38(5): 705-710 (2005).
30. Çay, S., Uyanık, A., Özışık, A., “ Single and binary component adsorption of Copper and Cadmium from aqueous solution using tea industry waste”, **Seperation and Prufication Technology**, 1-8 (2005).
31. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V. K., “ Cadmium(II)uptake from aqueous solution by adsorption onto carbon aerogel using a response surface methodological approach”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45:6531-3637, (2006).
32. Tosun, A., Ergun, M., “Use of experimental design method to investigate metal ion effects in yeast fermentation”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 82(11): 11-15 (2007).
33. Ishikawa, S., Suyama, K., Ariha, K., Ioh, M., “Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane”, **Biosource Technology**, 81:201-206 (2002).
34. Yeddou N., Bensmaili A., “Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature”, **Desalination**, 206,127–134, (2007).
35. Olusanya, A.,”Combined cyclic loading and hostile environments report 3; a guide to use of design Experiment Methods”, **NPL Report, Teddington**, 7-11; 24-25 (1997).
36. Myers, H. R., Vining, G. G., Giovannitti-Jensen, A., And Myers, S.L., “ Variance dispersion properties of second order response surface area”, **Journal of Quality Technology**, 24(1):1-11 (1992).
37. Abilov, A., “Petrokimya Teknolojisinde Proses Modelleri Optimizasyon ve Kontrol Sistemleri, 1. basım”, **A.Ü. Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:20**, Ankara, 58-95 (1994).

38. Tosun, A., "Yapay melastan fermentasyon yoluyla etanol üretimine fermentasyon ortamına eklenen maddelerin etkisi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 55-56 (2005).
39. Küçükgül, E.Y., Kutlu, S., "Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltilerde Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu", **DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 8(2), 21-30 (2006).
40. Kavanaugh, C., "Design Expert Version 7.1", **C.F. Kavanaugh & AssociatesKingston**, Canada, 1-2 (2007).

**EKLER**

## EK-1. Bakır(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.1. Bakır (II) iyonu için temas süresi deney sonuçları

Zaman(dk)	Ce gerçek değer	%ads.	qe
0	50	0	0
0,00001	49,34	1,32	0,066
2	49,03	1,94	0,097
4	48,63	2,74	0,137
6	48,74	2,52	0,126
8	48,16	3,68	0,184
10	47,55	4,9	0,245
12	47,12	5,76	0,288
14	45,25	9,5	0,475
16	44,01	11,98	0,599
18	43,76	12,48	0,624
20	40,28	19,44	0,972
22	39,18	21,64	1,082
24	37,13	25,74	1,287
26	38,01	23,98	1,199
28	36,14	27,72	1,386
30	36,45	27,1	1,355
32	34,67	30,66	1,533
34	33,979	32,042	1,6021
36	34,51	30,98	1,549
38	32,09	35,82	1,791
40	31,17	37,66	1,883
42	32,67	34,66	1,733
44	31,17	37,66	1,883
46	31,09	37,82	1,891
48	30,18	39,64	1,982
50	31,86	36,28	1,814
52	31,57	36,86	1,843
54	30,76	38,48	1,924
56	32,17	35,66	1,783
58	32,15	35,7	1,785
60	31,86	36,28	1,814
63	31,86	36,28	1,814
66	32,91	34,18	1,709
69	31	38	1,9
72	30,97	38,06	1,903
75	31,1	37,8	1,89
78	30,08	39,84	1,992
81	31,02	37,96	1,898
84	30	40	2
87	30,007	39,986	1,9993
90	29,39	41,22	2,061
95	28,7	42,6	2,13

## EK-1 (Devam) Bakır(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.1. (Devam) Bakır (II) iyonu için temas süresi deney sonuçları

100	28,39	43,22	2,161
110	27,66	44,68	2,234
115	27,62	44,76	2,238
120	26,87	46,26	2,313
130	26,55	46,9	2,345
140	26,25	47,5	2,375
150	26,63	46,74	2,337
160	26,59	46,82	2,341
170	25,37	49,26	2,463
180	25,19	49,62	2,481
195	24,88	50,24	2,512
210	24,791	50,418	2,5209
225	24,487	51,026	2,5513
240	24,211	51,578	2,5789
270	24,27	51,46	2,573
300	24,17	51,66	2,583

Çizelge 1.2. Bakır (II) iyonu pH deney sonuçları

pH	Ce	%ads.	qe
1	30,988	38,024	1,9012
2	33,05	33,9	1,695
3	32,624	34,752	1,7376
4	30,468	39,064	1,9532
5	28,596	42,808	2,1404
6	26,012	47,976	2,3988
7	24,128	51,744	2,5872
8	17,26	65,48	3,274
9	18,44	63,12	3,156
10	19,72	60,56	3,028
11	20,356	59,288	2,9644
12	23,152	53,696	2,6848

Çizelge 1.3. Bakır (II) iyonu adsorbant dozajı deney sonuçları

Ce	qe	ws	%ads.
19.21	3,079	0,5	61,58
15.45	1,7275	1	69,1
14.71	1,176333	1,5	70,58
11.31	0,96725	2	77,38
7.85	0,843	2,5	84,3
5.51	0,7415	3	88,98

## EK-1 (Devam) Bakır(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.4. Bakır (II) iyonu sıcaklık deney sonuçları

T	Ce	qe	%ads.
41	32,415	0,439625	67,585
31	25,865	0,603375	74,135
21	12,948	0,9263	87,052
11	11,59	0,96025	88,41

Çizelge 1.5. Bakır (II) iyonu başlangıç konsantrasyonu deney sonuçları

Co	Ce	Başlangıç konsantrasyonu	qe	% ads.
25	4,974	25	0,50065	80,104
50	10,084	50	0,9979	79,832
75	13,15	75	1,54625	82,46667
100	15,2	100	2,12	84,8
150	13,95	150	3,40125	90,7
300	22,5	300	6,9375	92,5

## EK-2. Kurşun(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 2.1. Kurşun (II) iyonu için temas süresi deney sonuçları

t(zaman)	qe	%ads.
0	0	0
0,00001	0,025	0,5
2	0,158	3,16
4	0,018	0,36
6	0,2725	5,45
8	0,365	7,3
10	0,3515	7,03
12	0,425	8,5
14	0,708	14,16
16	0,7665	15,33
18	0,8335	16,67
20	0,872	17,44
22	0,8845	17,69
24	0,873	17,46
26	0,9475	18,95
28	1,004	20,08
30	1,05	21
32	1,0705	21,41
34	1,1885	23,77
36	1,243	24,86
38	1,272	25,44
40	1,347	26,94
42	1,362	27,24
44	1,45	29
46	1,5715	31,43
48	1,59	31,8
50	1,735	34,7
52	1,7555	35,11
54	1,868	37,36
56	1,9445	38,89
58	1,962	39,24
60	2	40
63	2,022	40,44
66	2,0415	40,83
69	2,073	41,46
72	2,2545	45,09
75	2,425	48,5
78	2,3095	46,19
81	2,38	47,6
84	2,3875	47,75

## EK-2. Kurşun(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 2.1 (Devam) Kurşun (II) iyonu için temas süresi deney sonuçları

87	2,47	49,4
90	2,5375	50,75
95	2,76	55,2
100	2,9385	58,77
110	3,0405	60,81
115	3,096	61,92
120	3,2205	64,41
130	3,212	64,24
140	3,2395	64,79
150	3,2515	65,03
160	3,257	65,14
170	3,286	65,72
180	3,2975	65,95
195	3,326	66,52
210	3,3335	66,67
225	3,368	67,36
240	3,4217	68,434
270	3,4925	69,85
300	3,509	70,18

Çizelge.2.2. Kurşun (II) iyonu pH deney sonuçları

pH	Ce	Gerçek Ce	qe	%ads.
3	2,454	12,27	3,773	75,46
4	2,143	10,715	3,9285	78,57
5	1,995	9,975	4,0025	80,05
6	2,194	10,97	3,903	78,06
7	2,551	12,755	3,7245	74,49
8	2,848	14,24	3,576	71,52

Çizelge 2.3. Kurşun (II) iyonu adsorbant dozajı deney sonuçları

Dozaj miktarı(g)	qe	% ads	Gerçek Ce değerleri
0.5	3,9475	78,95	10,525
1	2,41275	82,55	8,725
1.5	1,616833	85,05	7,475
2	1,2192	87,68	6,16
2.5	0,9855	92,75	3,625
3	0,82185	93,11	3,445



## EK-2. Kurşun(II) için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 2.4. Kurşun (II) iyonu sıcaklık deney sonuçları

T (oC)	ce (ppm) Pb2+	Gerçek Ce	qe	%ads.
41	3,039	15,195	0,870125	69,61
31	2,283	11,415	0,964625	77,17
21	0,893	4,465	1,138375	91,07
11	0,697	3,485	1,162875	93,03

Çizelge 2.5. Kurşun (II) iyonu başlangıç konsantrasyonu deney sonuçları

Başlangıç Konsantrasyonu	Gerçek değ.	qe	%ads.
25	6,2125	0,469688	75,15
50	7,0515	1,073713	85,897
75	9,9375	1,626563	86,75
100	9,25	2,26875	90,75
150	8,19	3,54525	94,54
300	9,42	7,2645	96,86

## EK – 3 Piknometre yoğunluk hesabı

Kaynatılmış ve kaynatılmamış yumurta kabuğu için yoğunluk hesabı aşağıda verildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Piknometre verileri

	Boşken	Bilyeli	Kaynatılmış YK	Kaynatılmamış YK
P <sub>1</sub> ort.	19,7713	19,9175	19,8402	19,8688
P <sub>2</sub> ort.	11,237	9,52925	10,8812	10,9432

$$m_{\text{kaynatılmış}} = 1,6648 \text{ g}$$

$$m_{\text{kaynatılmamış}} = 1,2935 \text{ g}$$

$$V_{\text{cell.}} = \left\{ V_{\text{bilye}} \cdot [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}} - (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}] \cdot [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}} - (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}] / [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}} - (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}] \right\} \cdot [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}} - (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}]$$

$$V_{\text{cell.}} = 2,4250 \cdot [(10,38825)/(10,38825-0,848)] \cdot 8,5343 = 22,5353 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{exp.}} = V_{\text{cell.}} \cdot [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}} - (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}] / (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Boş.}}$$

$$= (22,5354) \cdot (0,751152) = 17,1152 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{kaynatılmış}} = V_{\text{cell.}} - [V_{\text{exp.}} / \{[(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Kaynatılmış}} / (P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Kaynatılmış}}] - 1\}]$$

$$= 17,1152 / [(19,8402/10,8812) - 1] = 1,748 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{kaynatılmış}} = m_{\text{kaynatılmış}} / V_{\text{kaynatılmış}} = 0,9523 \text{ g / cm}^3$$

$$V_{\text{kaynatılmamış}} = V_{\text{cell.}} - V_{\text{exp.}} / [(P_{1 \text{ ort.}})_{\text{Kaynatılmamış}} / [(P_{2 \text{ ort.}})_{\text{Kaynatılmamış}}] - 1]$$

$$= 17,1152 / [(19,8402/10,8812) - 1] = 1,55137 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{\text{kaynatılmamış}} = m_{\text{kaynatılmamış}} / V_{\text{kaynatılmamış}} = 0,8337 \text{ g / cm}^3$$

#### EK- 4 SEM çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskop cihazı (SEM), katı örneklerin, karakteristik mikroyapıların incelenmesi ve analizlerin yapılması için kullanılan bir cihazdır. SEM'de görüntü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Cihazla hacimce çok yoğun cisimler incelendiğinde yüksek ayırım gücü elde edilmektedir. Bir diğer avantajıda alanın geniş derinliğinin direkt sonucu olan numune görüntüsünün üç boyutlu olarak belirmesidir. SEM'de alanın geniş derinliği de numunenin bileşimi ve topografik yapısı hakkında bilgi verir. SEM'de numune üzerine hızlandırılarak gönderilen elektron demeti, numuneye tek bir yerden çarpar.

Elektron demetinin, numune ile etkileşmesi sonucu bir çok sinyal oluşur. Bunlar; Sekonder elektronlar, geri saçılma elektronları, soğurulan elektronlar, auger elektronlar, iletken elektronlar, karakteristik ve sürekli X ışınları, katodoluminesans. SEM cihazında sekonder ve geri saçılma elektronları en çok ilgilenilen sinyallerdir. Çünkü bunlar numune boyunca elektron demeti tarafından taratılan, yüzey topografisindeki farklılıklardan dolayı değişir. Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olarak üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı

#### Ek 4- (Devam) SEM çalışma prensibi

çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilir. Numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal olmayan şeklinde iki gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmalıdır. Organik numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir. Organik numuneler kurutulduktan ve altın kaplandıktan sonra düşük voltaj altında incelenebilir. Ancak hücre incelemesi yapılamamaktadır. Taramalı elektron mikroskobunda incelenecek numunelerin her şeyden önce vakumda buharlaşmayan, katı halde, temiz, iletken yüzeyli olması gerekir. Numune yüzeyinde oluşabilecek buharlaşma mikroskobun kirlenmesine, ortamdaki gazın algılayıcıların üzerinde yoğunlaşması ile algılama duyarlılığının ve filament ömrünün azalmasına neden olur. Buharlaşan madde miktarının fazla olması durumunda ise vakum problemleri meydana gelir. Temizlik hem sağlıklı bir görüntü hem de vakum sisteminin temiz kalması için gereklidir.

## EK – 5 Gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) prosesi

Elektron demetinin numunenin yüzeyini düzgün şekilde taraması gerekmektedir. Bu nedenle numune yüzeyinin düzgün olması gerekir. Bütün maddeler atomlardan yapılmıştır. Gazlar, moleküller, atomlar boşluklarda serbestçe dolaşırlar. Katılardaki atomlar sabit pozisyonda yerleşmişlerdir ve komşu atomlarla elektiriksel kuvvetlerle etkileşirler. Fakat en dıştaki (yüzeydeki) atomların aşağıdaki atomlara göre daha az komşusu vardır.

Katı yüzeylerinin etrafında dolaşan gaz molekülleriyle etkileşim eğilimlerine gaz sorption prosesi adı verilir. Gaz sorption prosesinin yararları katı karakteristiği ve boşlukları hakkında yararlı bilgiler sağlamasıdır.

Gaz sorption deneylerine başlamadan önce katı yüzey su, yağ gibi moleküllerden arındırılmalıdır. Yüzey degaz işlemi ile temizlenmelidir. Cam tüplerdeki katı örnekler vakum altında ısıtılır. Temizlendikten sonra örnek dış bir ısıtma ile sabit sıcaklığa getirilmelidir. Sonra küçük miktardaki gaz boşaltılan odacıklardan içeri gönderilir. Adsorbant molekülleri katı gözeneklerinde kolayca yollarını bulurlar. Bu moleküller yüzeyde ya sızar ya tutunurlar. Yüzeyde tutunan gaz moleküllerine adsorbant denir. Yüzeyde tutunan adsorbant moleküllerinin gücü adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal doğasından etkilenir.

Fiziksel adsorpsiyon: En çok kullanılan adsorpsiyon çeşididir. Fizisorbed moleküller örnek yüzeyinde kolayca hareket edebilirler. İşlemde, BET teorisi, adsorbans yüzeyi tek tabaka şeklinde çevreler. Çoklu tabaka kaplamalarda adsorbansın kesit alanı örneğin yüzey alanını verir.

Gaz moleküllerinin eklenmesinin devam etmesiyle tek tabaka oluşumunun yanı sıra çok tabaka oluşumları da başlar. Çok tabaka oluşumu kapiler kondenzasyonuna paralel olarak meydana gelir.

## EK– 5 (Devam) Gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) prosesi

Prosesin son aşamasını Kelvin denklemiyle tanımlamak yeterlidir. Bu denklem dengedeki gaz basıncı ve kapiler kondenzasyonundaki gazın katı içindeki miktarıyla orantılıdır.

Dengedeki adsorbans basıncı doygunluğa yaklaşır, gözenekler tamamen adsorbant ile dolar. Adsorbans'ın yoğunluğu bilinmesi halinde örnekteki gözenekleri dolmuş olanlardan toplam gözenek hacmi bulunur. Şayet bu basamak tersinirse adsorpsiyon prosesinde bilinen miktarda gazın geri çekilmesi işlemide bir basamaktır ve buna da desorpsiyon işlemi denir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları farklıdır ve bu izotermeler üstüste çakışmazlar. Bu mekanizma şekli partikülün gözenek şekliyle alakalıdır. Fizisorptionda ilk önce soğutuluyor daha sonra bu madde üzerinde tek tabaka gaz ile kaplanır. Bunun için harcanan gaz miktarı hesaplanır.

Fizisorption prosesi:

- Katı malzemenin gözenek içinin boşaltılması
- Üzerine gaz verme işlemi. Basınç yavaş yavaş artırılır.  $P_0$  doyma basıncına kadar.  $P_0$ 'ın %20'sini kadar verince tek tabaka kaplaması tamamlanıyor.
- Daha sonra çok tabaka oluyor.  $P/P_0 = 0,7$ 'ye kadar olur. Kapiler boşluklar dolar.
- %100 doymaya kadar bütün boşluklar dolar.

Gaz

Sıcaklık

Nitrojen

Nitrojen

Argon

Argon

Karbon dioksit

Karbon dioksit

## EK – 5 (Devam) Gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) prosesi

Doyma basıncına kadar çıkarttığımızda gazın donmaması gerek. Yani o basınçta gaz halinde kalması gerek. Bu yüzden sıcaklık çok önemli.

Numune düşük basınçta vakuma alınır ve yavaş yavaş basınç artırılarak gazın adsorpsiyonu sağlanıyor. Gazın olabildiğince saf olması gerek. Basınç değişimini her etkileyen parametre göz önünde bulundurulmalıdır.

Yumurta kabuğu yüzey alanı “gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)” yardımıyla ölçülmüştür. Cihazdan elde edilen veriler (raporlama) aşağıda sunulmuştur.

tachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1		
Thermal Transpiration: off Eff. mol. diameter (D): 3.5400 Å Eff. cell stem diam. (d): 4		
Adsorbate Nitrogen	Temperature 77.350K	
Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 Å <sup>2</sup> /mol	Liquid Density: 0.808 g/cc
Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
3.89990e-02	-0.0281	-1.1557e+03
5.08340e-02	0.0206	2.0787e+03
7.81350e-02	0.0123	5.5190e+03
1.04412e-01	0.0068	1.3649e+04
1.55613e-01	0.0001	1.1236e+06
2.06348e-01	-0.0055	-3.7680e+04
2.57029e-01	-0.0122	-2.2709e+04
3.07405e-01	-0.0176	-2.0128e+04
BET summary		
Slope = -34126.928		
Intercept = 1.380e+05		
Correlation coefficient, r = 0.008446		
C constant = 0.8		
Surface Area = 0.83 m <sup>2</sup> /g		

## EK – 6 Bakır ve kurşun metalleri için maksimizasyon sonuçları

Çizelge 6.1. Kurşun iyonu maksimizasyon sonucu

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A	maximize	-1	1	1	1	3
B	is in range	-1	1	1	1	3
C	is in range	-1	1	1	1	3
Ads. Mik.	maximize	0.642	4.42	1	1	3

Solutions					
Number	A	B	C	Ads. Mik.	
1	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.08</u>	<u>2.87089</u>	
2	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.09</u>	<u>2.87076</u>	
3	<b><u>1.00</u></b>	<b><u>-1.00</u></b>	<b><u>-0.10</u></b>	<b><u>2.87059</u></b>	
4	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.12</u>	<u>2.87021</u>	
5	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.03</u>	<u>2.86993</u>	
6	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.14</u>	<u>2.86918</u>	
7	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.02</u>	<u>2.86718</u>	
8	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.18</u>	<u>2.86676</u>	
9	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.06</u>	<u>2.86825</u>	
10	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.23</u>	<u>2.86113</u>	
11	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.11</u>	<u>2.85699</u>	
12	<u>1.00</u>	<u>-0.99</u>	<u>-0.17</u>	<u>2.85148</u>	
13	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.23</u>	<u>2.83273</u>	
14	<u>0.96</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.19</u>	<u>2.87355</u>	
15	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.29</u>	<u>2.81543</u>	
16	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.31</u>	<u>2.80988</u>	
17	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.33</u>	<u>2.80229</u>	
18	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.52</u>	<u>2.79038</u>	
19	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.52</u>	<u>2.7254</u>	
20	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.59</u>	<u>2.68518</u>	
21	<u>1.00</u>	<u>-0.85</u>	<u>0.12</u>	<u>2.62368</u>	

**21 Solutions found**



## EK – 6 (Devam) Bakır ve kurşun metalleri için maksimizasyon sonuçları

Çizelge 6.1. Bakır iyonu maksimizasyon sonucu

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
A	maximize	-1	1	1	1	3
B	is in range	-1	1	1	1	3
C	is in range	-1	1	1	1	3
ads. miktar	maximize	0.276	2.565	1	1	3

Solutions Number	A	B	C	ads. miktar
1	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.25</u>	<u>2.26416</u>
2	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.29</u>	<u>2.2636</u>
3	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.21</u>	<u>2.26352</u>
4	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.32</u>	<u>2.26242</u>
5	<u>1.00</u>	<u>-0.98</u>	<u>-0.26</u>	<u>2.26059</u>
6	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.15</u>	<u>2.26029</u>
7	<u>1.00</u>	<u>-0.98</u>	<u>-0.19</u>	<u>2.25874</u>
8	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.10</u>	<u>2.25515</u>
9	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.02</u>	<u>2.24348</u>
10	<u>0.99</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.18</u>	<u>2.25165</u>
11	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.01</u>	<u>2.23859</u>
12	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.55</u>	<u>2.2297</u>
13	<u>1.00</u>	<u>-0.84</u>	<u>-0.26</u>	<u>2.22322</u>
14	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.59</u>	<u>2.21826</u>
15	<u>0.98</u>	<u>-1.00</u>	<u>-0.35</u>	<u>2.24004</u>
16	<u>1.00</u>	<u>-0.66</u>	<u>-0.77</u>	<u>2.06159</u>
17	<u>1.00</u>	<u>-0.41</u>	<u>-0.21</u>	<u>2.05747</u>
18	<u>1.00</u>	<u>-1.00</u>	<u>0.50</u>	<u>2.05458</u>
19	<u>1.00</u>	<u>-0.18</u>	<u>0.01</u>	<u>1.91328</u>
20	<u>1.00</u>	<u>-0.48</u>	<u>-1.00</u>	<u>1.8854</u>
21	<u>1.00</u>	<u>-0.07</u>	<u>-0.49</u>	<u>1.85134</u>
22	<u>1.00</u>	<u>-0.23</u>	<u>-0.85</u>	<u>1.84047</u>
23	<u>1.00</u>	<u>-0.13</u>	<u>0.19</u>	<u>1.83821</u>
24	<u>1.00</u>	<u>0.27</u>	<u>-1.00</u>	<u>1.4673</u>

**24 Solutions found**

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : FIRAT, Burcu  
 Uyuşu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 22.09.1980, Sivas  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 229 93 75  
 e-mail : [firatbur@hotmail.com](mailto:firatbur@hotmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2004
Lise	Y.D.A. İbrahim Bodur Lisesi	1998

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006 – ...	Ankara	Yurtdışı Müşteri Yöneticiliği
2006 – 2006	Ankara	Öğrenci Asistanlık

### Yabancı Dil

İngilizce