



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PİRİNA KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE AĞIR METALLERİN
GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgül ÇİMEN

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÖK

AKSARAY, 2014

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 132301301 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Özgül ÇİMEN”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “PİRİNA KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÖK

Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Mustafa ARDIÇ

Aksaray Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Hasan KOÇYİĞİT

Aksaray Üniversitesi

Teslim Tarihi: 24 Kasım 2014

Savunma Tarihi: 17 Aralık 2014

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışmada alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Özgül ÇİMEN

ÖNSÖZ

Pirina Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Ağır Metallerin Giderimi başlıklı bu çalışma Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans eğitimi bitirme tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmanın temelini oluşturan ağır metal iyonlarının giderimi, su kirliliğinin kontrolünde en çok göz önünde bulundurulması gereken konulardan birisidir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve biyobirikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikme özellikleri nedeniyle özellikle sulu çözeltilerdeki ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük nitelikte önem taşımaktadır.

Ağır metalleri sulu ortamlardan giderebilmek için yeni ve alternatif teknolojilerin geliştirilmesine son derece ihtiyaç vardır. Son yıllarda yapılan bir takım çalışmalar bu durumu kanıtlamaktadır. Ağır metal gideriminde adsorbent olarak farklı organik atık ürünlerin kullanımına yönelik önemli bir ilgi vardır. Yapılan bu tez çalışmasında da sulu çözeltilerden ağır metallerin gideriminde bir adsorban olarak zeytinyağı fabrikaları atığı olan pirina kullanılmıştır. Pirinanın genellikle hayvan yemi, gübre ve yakıt olarak kullanılmasına rağmen bünyesinde bulundurduğu polifenoller, lignin ve selüloz yapısındaki organik maddeler nedeniyle bir adsorban olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür. Çalışmanın tamamı incelendiğinde, pirinanın yalnızca ham pirina olarak değil diğer bir takım işlemlerden geçirildikten sonra ortaya çıkan türevlerinin de kullanıldığı ve performanslarının denendiği görülecektir.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca her aşamada bana yardımcı olan, emeğini esirgemeyen, değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım ve kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÖK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Levent ALTAŞ, Yrd. Doç. Dr. Hakan ÇELEBİ, Yrd. Doç. Dr. Gülden GÖK ve tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmam sırasında bana yardımcı olan Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümündeki Arş.Gör. Emine BAŞTÜRK ve diğer araştırma görevlisi ve uzman arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve beni bugünlere getiren canım annem Şengül ÇİMEN'e ve canım babam Mustafa Kemal ÇİMEN'e ve çalışmam süresince beni yalnız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen eşim Arş.Gör. Mehmet MESUTOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	vi
ÖZET.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER DİZİNİ	xiii
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Önemi.....	2
1.2 Çalışmanın Amacı.....	2
1.3 Çalışmanın Kapsamı	2
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1 Su Kirliliği ve Etkileri.....	4
2.2 Ağır Metaller.....	5
2.2.1 Ağır metallerin özellikleri ve kaynakları	7
2.2.1.1 Kurşun (Pb).....	8
2.2.1.2 Kadmiyum (Cd)	8
2.2.1.3 Krom (Cr).....	8
2.2.1.4 Bakır (Cu)	9
2.2.1.5 Nikel (Ni)	9
2.2.1.6 Çinko (Zn).....	9
2.2.2 Ağır metal giderim yöntemleri.....	10
2.3 Adsorpsiyon	10
2.3.1 Adsorpsiyon türleri	11
2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	11
2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	12
2.3.1.3 İyonik adsorpsiyon.....	13
2.3.2 Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler.....	13
2.3.2.1 Sıcaklık.....	13
2.3.2.2 pH.....	14
2.3.2.3 Adsorban yapısı.....	14
2.3.2.4 Temas süresi.....	15
2.3.2.5 İyon etkisi.....	15
2.3.3 Adsorpsiyon izotermi.....	16
2.3.3.1 Langmuir izotermi.....	16
2.3.3.2 Freundlich izotermi	18
2.3.3.3 Tempkin izotermi	19
2.3.3.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi.....	20
2.3.3.5 Brunouer-Emmett-Teller (BET) izotermi	20
2.3.4 Adsorpsiyon kinetiği	21
2.3.4.1 Partikül içi difüzyon modeli.....	23

2.3.4.2 Yalancı birinci mertebeden kinetik model	23
2.3.4.3 Yalancı ikinci dereceden kinetik model	24
2.4 Doğal Adsorbentlerle Ağır Metal İyonlarının Giderimi	24
2.5 Pirina	27
2.5.1 Pirinanın Kullanım Alanları	28
2.6 Literatür Özeti	29
3. MALZEME VE YÖNTEM	34
3.1 Malzeme	34
3.1.1 Deney sisteminde kullanılan doğal adsorban (Pirina) madde	34
3.1.2 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	35
3.1.3 Deney sisteminde kullanılan cihazlar ve malzemeler	35
3.2 Yöntem	35
3.2.1 Ham pirinanın hazırlanması	35
3.2.1.1 Kimyasal ön işlem ile pirinanın hazırlanması	36
3.2.1.2 Pirinanın aktifleştirilmesi	36
3.2.2 Stok Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn çözeltilerinin hazırlanması	36
3.2.3 Ağır metal için adsorpsiyon deneyleri	36
3.2.4 Deneysel parametrelerin ölçümünde kullanılan cihazlar	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1 Ağır Metallerin Sulu Çözeltiden Giderimi Üzerine Temas Süresinin Etkisi ...	40
4.2 Ağır Metallerin Sulu Çözeltiden Giderimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi	47
4.3 Adsorpsiyon Üzerine pH'ın Etkisi	51
4.4 Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi	57
4.5 Optimum Adsorpsiyon Şartlarında Ağır Metallerin Adsorplanma Kapasiteleri	63
4.6 İzoterm İncelemeleri	70
4.7 Kinetik İncelemeleri	74
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	89

ÖZET

PİRİNA KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ

Bu çalışmada zeytin ve zeytinyağı endüstrisi atığı olan pirina kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon prosesinde ham pirina, kimyasal ön işlemlili pirina ve aktifleştirilmiş pirina kullanılarak ağır metallerin (Kurşun(Pb), Kadmiyum(Cd), Krom(Cr), Nikel(Ni), Bakır(Cu) ve Çinko(Zn)) giderim verimine pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi ve başlangıç ağır metal konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Üç farklı pirina için artan pH (2-6) ve başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında (5-100 mg/L) Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için giderim verimleri sırasıyla % 80-99'dan % 10-30'a ve % 89-99.7'den % 75-80'e azalmıştır. Ancak pH 6 'dan yüksek olduğunda kimyasal çökeltme meydana gelmiştir. Ağır metallerin giderimi üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça (20-60 °C) ağır metal giderim veriminde değişim görülmemiştir. Tüm ağır metaller için temas süresi 10-15 dk aralığında, pH ise 2.5-4 aralığında maksimum giderim sağlanmıştır. Adsorpsiyonda sıcaklık değişkeni 20 °C ve adsorban miktarı ise 0.5 g/100 mL olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için maksimum adsorplanma kapasiteleri 5 ile 100 mg/L arasındaki başlangıç ağır metal konsantrasyonları için 0.9 ile 18.7 mg/g arasında bulunmuştur. Adsorpsiyonda en iyi giderim aktifleştirilmiş pirinada sağlanmıştır. Optimum çalışma koşulları altında aktifleştirilmiş pirinada en uygun izoterm ve kinetik modeller sırasıyla Langmuir, Freundlich, Tempkin, BET ve yalancı birinci kinetik olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre pirina düşük maliyetli adsorban olarak atıksu arıtımında çeşitli alanlarda uygulanabilir.

Anahtar Kelimeler: Pirina, Ağır metal, Adsorpsiyon, İzoterm, Kinetik

ABSTRACT

OLIVE POMACE USING AQUEOUS SOLUTION OF THE ADSORPTION METHOD FOR REMOVAL OF HEAVY METALS

In this study, olives and olive oil industrial waste, which by the method of adsorption of heavy metals removal from aqueous solutions using olive pomace was investigated. The effects of pH, temperature, adsorbent dosage, contact time and initial heavy metal concentration were investigation treatment removal of heavy metals (Lead(Pb), Cadmium(Cd), Chrome(Cr), Nickel(Ni), Copper(Cu) and Zinc(Zn)) with raw, chemically modified and activated olive pomace by adsorption process. With the increase of pH (from 2 to 6) and initial heavy metal concentration (from 5 to 100) the removal efficiencies of Pb, Cd, Cr, Ni, Cu and Zn was also decrease to % 80-99 to % 75-80, respectively but when ph was more than 6, chemical sedimentation was found for three types of olive pomace. The effects on the removal of heavy metals yields with temperature (from 20 to 60 °C) changes has not occurred. All heavy metals for contact time in the range of 10-15 min is provided and the maximum remove in the 2.5-4 range of pH. In the adsorption, variable of temperature 20 °C and the amount of adsorbent 0.5 g/100 mL was found. The maximum adsorption capacities (q_e) were determined between 0.9 to 18.7 mg/g at initial concentrations between 5 to 100 mg/L for Pb, Cd, Cr, Ni, Cu and Zn in this study. The best removal of heavy metals in the adsorption with activated olive pomace was provided. The most suitable isotherms and kinetic were found to be Langmuir, Freundlich, Tempkin, BET and pseudo first kinetic under the optimum operation conditions in the activated olive pomace, respectively. The results show that, olive pomace material opens new door for various usage of the low cost adsorbents in different fields of application in the wastewater.

Keywords : Olive pomace, Heavy metal, Adsorption, Isoterm, Kinetic.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1: Aktif karbonda organik maddelerin adsorplanmasının şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.2: Adsorpsiyon – Sıcaklık ilişkisi (Endotermik)	14
Şekil 2.3: Adsorpsiyonda pH etkisi	14
Şekil 2.4: Adsorpsiyonda iyon etkisi	15
Şekil 2.5: Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Denklem 2.2).....	17
Şekil 2.6: Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Denklem 2.3).....	17
Şekil 2.7: Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi	18
Şekil 2.8: Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	19
Şekil 2.9: Adsorpsiyon Mekanizması.....	22
Şekil 2.10: Ekmek fırınlarında yakılmak üzere kalıplanmış, kurumaya bırakılmış pirinalar	29
Şekil 3.1: Ağır metal muhtevasında kullanılan Perkin Elmer marka Optima 2100 DV OES (Optical Emission Spectrometer) cihazı	37
Şekil 3.2(a): Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ZHICHENG marka ZHWY-200B inkübatör-çalkalayıcı (Incubator-Shaker) cihazı.....	37
Şekil 3.2(b): pH ölçümleri için kullanılan HACH marka HQ440d multi pH metre cihazı.	37
Şekil 3.3: Ham pirinanın 2-0,5 mm arasında dane boyutuna ayrılmış hali	38
Şekil 3.4: Laboratuvar çalışmasında hazırlanan stok çözeltiler ve deney sistemi.....	38
Şekil 3.5: Ham pirinanın aktifleştirilmesi için kullanılan etüv ve azot gazı	39
Şekil 4.1-4.5: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	40-41-42
Şekil 4.6-4.10: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	43- 44
Şekil 4.11-4.15: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	45-46
Şekil 4.16-4.20: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	51- 52
Şekil 4.21-4.25: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	53- 54
Şekil 4.26-4.30: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	55- 56
Şekil 4.31-4.35: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	57-58- 59
Şekil 4.36-4.40: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	59-60- 61
Şekil 4.41-4.45: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	61-62- 63
Şekil 4.46: Ham pirina yüzeyine 5 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	64

Şekil 4.47: Ham pirina yüzeyine 10 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	64
Şekil 4.48: Ham pirina yüzeyine 25 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	64
Şekil 4.49: Ham pirina yüzeyine 50 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	65
Şekil 4.50: Ham pirina yüzeyine 100 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	65
Şekil 4.50: Ham pirina yüzeyine 100 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	65
Şekil 4.51: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine 5 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	66
Şekil 4.52: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine 10 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	66
Şekil 4.53: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine 25 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	66
Şekil 4.54: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine 50 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	67
Şekil 4.55: Kimyasal ön işlemlili pirina yüzeyine 100 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	67
Şekil 4.56: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 5 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	68
Şekil 4.57: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 10 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	68
Şekil 4.58: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 25 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	68
Şekil 4.59: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 50 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	69
Şekil 4.60: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 100 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri	69
Şekil 4.61: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi	70
Şekil 4.62: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi	71
Şekil 4.63: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi	72
Şekil 4.64: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun D-R izotermi	72
Şekil 4.65: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun BET izotermi	73
Şekil 4.66: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği	75
Şekil 4.67: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği	75
Şekil 4.68: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Su örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyonları	5
Çizelge 2.2: Temel endüstrilerden atılan metal türleri	6
Çizelge 2.3: Doğal adsorbentlerle ağır metal iyonlarının giderim özeti.....	25
Çizelge 2.3: Doğal adsorbentlerle ağır metal iyonlarının giderim özeti (devam)	26
Çizelge 2.4: Ham pirinanın karakteristik özellikleri.....	29
Çizelge 3.1: Pirinanın elementel özellikleri.....	34
Çizelge 4.1: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	48
Çizelge 4.2: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	49
Çizelge 4.3: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	50
Çizelge 4.4: Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R ve BET izoterm sabitleri	74

SEMBOLLER DİZİNİ

Al	Alüminyum
Ag	Gümüş
AT	Temkin izoterm denge bağlanma sabiti (L/g)
b	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
B	Temkin izoterm sabiti
Ba	Baryum
C₃H₆O	Aseton
C₆H₁₄	Hekzan
Cd	Kadmiyum
Ce	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu
cm³	Santimetreküp
Cr	Krom
Cu	Bakır
CuCl₂	Bakır klorür
°C	Santigrat derece
Fe	Demir
FeCl₃	Demir 3 klorür
FeSO₄	Demir sülfat
g	Gram
Hg	Civa
H₂O₂	Hidrojen peroksit
HCl	Hidroklorik asit
H₂SO₄	Sülfürik asit
J	Joule
Kcal	Kilokalori
k₁	Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (1/dk)
k₂	Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde hız sabiti (g/mg dk)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich izoterm sabiti (mg/g)
K_l	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
Kc	Adsorpsiyon denge sabiti

M	Molar
m²	Metrekare
m³	Metreküp
mg	Miligram
mL	Mililitre
Mn	Mangan
NaOH	Sodyum klorür
Ni	Nikel
nM	Nanometre
Pb	Kurşun
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q_o	Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Sn	Kalay
Cl₂O	Diklor monoksit
ZnCl₂	Çinko klorür
%	Yüzde
µg	Mikrogram

KISALTMALAR DİZİNİ

BET	Brunouer-Emmett-Teller
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
D-R	Dubinin-Radushkevich
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi cihazı
OES	Optical Emission Spectrometer
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

İnsanlar ve diğer canlıların yaşamları boyunca etkileşim içerisinde buldukları dış ortam, çevre olarak adlandırılmaktadır. İçerisinde bulunduğumuz ve her türlü faaliyetlerimizi gerçekleştirdiğimiz çevre, canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri açısından oldukça önemli bir faktördür. Çevrenin fiziksel ve biyolojik bir takım unsurları vardır. Hava, su ve toprak, çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise çevrenin biyolojik unsurlarını oluşturmaktadır. Bahsedilen bu fiziksel unsurlar üzerinde, insanların faaliyetleri sonucu oluşan ve tüm ekosistemi olumsuz yönde etkileyen her türden atıkların çevre üzerinde oluşturduğu zararlı etkiler çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Günümüzde hızlı nüfus artışı, sanayi devrimi ve hızla gelişen endüstrileşme süreci neticesinde çevre kirliliği artışı ve bununla birlikte çevrenin fiziksel unsurlarından olan suyun kirliliğinin gündeme gelmesini de beraberinde getirmiştir. Canlıların yaşamları için hayati bir öneme sahip olan su, en küçük canlı organizmadan en büyük canlı varlığa kadar, bütün biyolojik hayatı ve bütün insan faaliyetlerini ayakta tutan önemli bir faktördür. Bu nedenle sularda bulunan kirlleticilerin giderimi oldukça önemlidir.

İçme ve kullanma suları içerisinde bulunan ağır metaller, en önemli kirlilikler arasındadır ve halk sağlığı açısından ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Peterlene vd., 1999). Bahsedilen bu ağır metal kirliliği, madencilik faaliyetleri, radyatör üretimi, tabakhaneler, metal kaplama, eritme, alaşım endüstrileri ve pil üretimi gibi birçok endüstrinin sulu atıkları içerisinde yer almaktadır (Kadirvelu vd., 2001).

Ağır metallerin su ve atıksudan uzaklaştırılması için mevcut birçok yöntem uygulanabilir. Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, ters osmoz, membran filtrasyonu ve birlikte çöktürme yöntemleri, bahsedilen bu mevcut yöntemlerdir (Dakiky vd., 2002). Bunlar arasında adsorpsiyon; su ve atıksulardan eser metallerin taşınması için ekonomik, uygulanabilir ve alternatif bir metot olarak gösterilmektedir (Peterlene vd., 1999). Bu yöntemde aktif karbon en çok kullanılan adsorban olmakla birlikte nispeten pahalıdır. Bu amaçla bazı tarımsal atıklarda sudan

ağır metalleri taşımak için kullanılmaktadır. Bunlardan biri de zeytinden yağ çıkarılması sırasında elde edilen, zeytin posası diye bilinen pirinadır.

Pirina, zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli kısımdan oluşan katı üründür. Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Pirina düşük maliyetle oldukça büyük miktarlarda elde edilebilir. Bitkisel yağlar ve pirina, kükürt içermeyen alternatif yakıtlar olarak dikkate alınabilir. Yakıt, gübre, büyük baş hayvanlar için yem olarak hatta bitümle karıştırıldığında yol yapımında kullanılan katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım alanı yüksek enerji içeriği nedeniyle “yakıt amaçlı” kullanımındır (Demirtepe, 2008).

1.1 Çalışmanın Önemi

İnsanlar ve çevre için gelişen sanayileşmenin beraberinde gelen en önemli sorunlardan biri de ağır metal kirliliğidir. Ağır metaller pil üretimi, maden işletmeleri, tabakhaneler, akü üretimi, eritme ve metal endüstrileri gibi faaliyetler sonucu alıcı ortamlarda insan ve canlı sağlığı açısından geri dönüşü olmayan birçok problemlere sebep olmaktadır. Bu çalışmada bugüne kadar kullanılmış birçok organik adsorbanlardan farklı olarak zeytin/zeytinyağı endüstrisinin atığı olan pirinanın kullanılmasıdır. Bu adsorban ile birden fazla ağır metal kullanılarak arıtma verimleri araştırılması bu çalışmanın yenilikçi yönünü ortaya koyacaktır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metalleri içeren sulu çözeltide adsorban olarak kullanılan ham pirina, kimyasal ön işlem yapılmış pirina ve aktifleştirilmiş pirina ile arıtım amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda pirina üzerine yapılan laboratuvar çalışmasında optimum temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklığın arıtma verimine etkilerinin araştırması yapılmıştır.

1.3 Çalışmanın Kapsamı

Çalışma kapsamında öncelikle materyal olarak kullanılan pirinanın fizikokimyasal özelliklerinin tespiti yapılmıştır. Ön işlemsiz, kimyasal ön işlemlili ve aktifleştirilmiş pirinanın oluşturulması ile farklı işletme koşullarında giderim verimleri elde edilmiştir. En uygun işletme koşullarının eldesi için temas süresi, adsorban miktarı,

pH ve sıcaklık değişkenlerinin verim üzerine etkileri çalışılmıştır. Altı farklı ağır metallerin (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn) sulu özelteleri hazırlanarak optimum arıtma koşullarının araştırılması yer almaktadır. Bunun için amaçta belirtilen işletme koşulları araştırılarak optimum koşullar altında en yüksek arıtma verimleri elde edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Su Kirliliği ve Etkileri

Dünyada katı, sıvı ve gaz fazında bulunan su, güneşin sağladığı enerji ile sürekli döngü içerisinde. İnsanlar yaşamsal faaliyetler için gerekli olan suları bu döngüden alırlar, kullanılmış su bu hidrolojik döngüye geri verirler. Bu süreçler sırasında suya karışan istenmeyen maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğine neden olurlar. Su kirliliği, sularda insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan, ekolojik dengenin bozulmasına neden olan kalite değişiklikleri olarak tanımlanabilir (Uslu ve Türkman, 1987). Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi, tarımsal kirleticilerin su ortamına taşınması ekolojik su kirliliğinin temel sebepleridir.

Su kirliliğine neden olan kirleticilerin kaynakları, etkileri ve kimyasal yapıları çok değişken olabilmektedir. Bu nedenle, su kirleticilerinin sınıflandırmasını yapmak oldukça zordur. Genellikle evsel ve endüstriyel atıklardan, tarımsal aktivitelerden, nükleer santrallerden ve taşımacılıktan kaynaklanan kirleticiler 11 grupta toplanabilirler (Kocataş, 2002);

1. Organik maddeler
2. Besleyici tuzlar
3. Mikroorganizmalar
4. Anorganik maddeler
5. Askıda katı maddeler
6. Deterjanlar
7. Pestisitler
8. Ağır metaller
9. Radyoaktivite
10. Yağlar-Petrol ürünleri
11. Atık ısı

2.2 Ağır Metaller

Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından, yoğunluğu 5 gr/cm³'ten daha yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır (Kahvecioğlu vd., 2004).

Yaygın bir kirlenme nedeni oluşturan metaller çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar (Baş vd., 1992). Çeşitli sanayi kuruluşlarının atık sularında bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek miktarlarda metaller bulunabilir. Bunlar alter ortamdaki canlılar üzerinde konsantrasyonları (Çizelge 2.1) ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Eser miktarlarda bile zararlı olabilen bu maddeler arasında en önemli grubu Cu, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg ve Zn gibi elementler oluşturur (Kocataş, 2002).

Çizelge 2.1: Su örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyonları (Radojevic ve Baskhin, 1999).

Metal	Deniz suyu	Nehir suyu	Yağmur suyu	Musluk suyu	Akü endüstrisi
	(µg/L)				(mg/L)
Cd	-	0.1-20	-	< 2	1.5-2
Cr	-	0.5-100	-	< 4	1-1.5
Co	-	1-50	-	< 5	0.1-0.2
Cu	5	1-300	0.1-150	15-25	1-5
Fe	50	1-5000	1-300	30-100	-
Pb	-	0.2-150	0.02-50	3-10	5-10
Mn	5	0.3-3000	0.3-30	5-20	1-2
Hg	0.03	0.1-0.2	-	-	-
Ni	0.1	1-150	0.1-100	< 15	2-3
Ag	0.3	0.1-30	-	< 3	-
Zn	5	2-1200	0.2-150	-	40-45

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür bileşikleri oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının

adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olmasından dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir (Rether, 2002).

Ağır metal kirliliği içeren atık sular, genellikle biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük ve asidik sulardır. Metal içeren atık suların alıcı ortama ulaşması, sucul yaşamı etkilemekte ve içme suyu elde edilmesi için pahalı arıtma tekniklerinin kullanılmasını gerekli kılmaktadır (Türkman vd., 2000).

Ağır metallerin hızlı sanayileşme nedeniyle çevreye salınması, büyük küresel bir endişeye sebep olmaktadır. Kadmiyum, çinko, bakır, nikel, kurşun, cıva ve krom sıklıkla metal kaplama, madencilik faaliyetleri, eritme, akü imalatı, tabakhane, petrol rafinerisi, boya imalatı, tarım ilaçları, pigment-boya üretimi, baskı ve fotoğraf sanayisi kaynaklı endüstriyel atıksularda bulunmaktadır. (Kadirvelu vd., 2001a; Williams vd., 1998). Çizelge 2.2' de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: Temel endüstrilerden atılan metal türleri (Rether, 2002).

Endüstri Türü	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kâğıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağa ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem alınmadığı ve su havzalarında (Ergene) kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğinden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselmektedir (Kahvecioğlu vd., 2004).

2.2.1 Ağır metallerin özellikleri ve kaynakları

Metallerin ekolojik sisteme ve özellikle insan vücuduna etkileri oldukça önemlidir. Bu sebeple aşağıda ağır metallerden en yüksek yayınıma sahip olan kurşun, toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan kadmiyum, yaşamsal özellik göstermesine rağmen aldığı değeriğe göre kanserojen özellik gösteren krom ve diğer ağır metaller açıklanmıştır.

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller canlılardaki biyolojik reaksiyonlara katılmaları sebebiyle düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları gerekmektedir. Örneğin sağlığa yaralı olan metaller arasında bakır, çinko ve demir gösterilebilir. Bunlardan bakır metali hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve pek çok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır.

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (Duffus vd., 1996). Bir metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir (Doyurum, 2005).

Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır.

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik etki gösterirler. Bu genel ifadenin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri vb.). Özellikle düzenli olarak tüketilmesi nedeniyle içme suları ve yiyeceklerin içerebileceği ağır metal konsantrasyon sınır değerleri belirlenmiş olup; yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Doyurum, 2005).

2.2.1.1 Kurşun (Pb)

Kurşun, periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82'dir. Kurşun, doğada serbest olarak bulunmaz, daha çok sülfürleri halinde bulunur. Bunun yanında karbonatlı, sülfatlı mineralleri de vardır (Özdemir, 1970). İnsan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0.04 – 0.198 mg/L inorganik kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir (CEC, 1980).

2.2.1.2 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyumun simgesi Cd ve atom numarası 48'dir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Canlılar üzerinde toksik etki yapar ve gıdalar, içme suyu, hava, sigara, çalışma ortamı havasıyla insan vücuduna girebilmektedir. Ciltten emilimi yoktur. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir (Kahvecioğlu vd., 2004).

2.2.1.3 Krom (Cr)

Krom, metalik bir element olup, atom numarası 24, atom ağırlığı 51.996'dır. (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Krom>). Ekonomik olarak işletilen tek krom minerali kromittir ($FeCr_2O_4$). Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri redüklenir.

Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker. Laboratuvar denemelerinde kromun kanserojen özelliği tespit edilmiştir ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir (Walter, 1987).

2.2.1.4 Bakır (Cu)

Bakır, 1B geçiş grubu elementidir ve atom numarası 29'dur. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediğı tahmin edilmektedir. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliğı gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır.

Pestisitlerde yer alan bakır iyonları sağlık açısından çok tehlikelidir. Az miktarda bakır iyonu alınması vücudun bakır dengesini bozmakta, enzim aktivitesini engellemekte, karaciğer, beyin ve böbreklerin normal çalışmasını bozmaktadır. Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun süre kalabilir. Örneğın; elma ağaçlarında giderek azalmakla birlikte 12 hafta varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir (Sayılı ve Akman, 1994).

2.2.1.5 Nikel (Ni)

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Atom numarası 28'dir. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır (Kahvecioğlu vd., 2004). Nikelin canlılar üzerindeki toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar; (1) Solunum sistemine, (2) Kanserojen, (3) Dermatolojik (alerjik) etkidir.

2.2.1.6 Çinko (Zn)

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir (Addemir vd., 1995). Çinko metali ve birçok bileşigi diğer ağır metallere karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği

çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır.

2.2.2 Ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metaller biyolojik olarak bozunur değildir ve canlı organizmada birikme eğilimindedir. Çeşitli hastalıklara ve bozukluklara neden olmaktadır. Kimyasal çökeltme, pıhtılaştırma, ultra filtrasyon, biyolojik süreçler, elektrolitik işlemler, ters ozmos, ozon / hidrojen peroksit ile oksidasyon, membran filtrasyon, iyon değişimi gibi metal içeren atıksular için çok çeşitli giderim prosesleri bulunmaktadır.

Biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak giderim teknolojileri üç kategoride incelenebilir. Günümüzde, endüstriyel atık su arıtmanın başlıca yöntemleri, fiziksel ve/veya kimyasal süreçleri içerir. Yüksek maliyet ve bertarafındaki sorunlar nedeniyle atık su arıtımı için, bu bilinen yöntemlerin çoğu büyük ölçekte yaygın olarak kullanılamamıştır (Ahmaruzzaman, 2001).

Kompleks atıksuların arıtımında, günümüz teknolojisinde yeterli olan tek bir işlem bulunmamaktadır. Genellikle uygulamada, en ekonomik bir şekilde istenen su kalitesini elde etmek için farklı işlemler bir arada kullanılır. Diğer fiziksel ve kimyasal işlemler ile karşılaştırıldığında biyolojik arıtım genellikle en ekonomik alternatiftir (Banat vd., 1996; McMullan vd., 2001).

Kullanılan ağır metal giderim yöntemleri;

- Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon
- İyon Değişimi
- Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme
- Biyosorpsiyon
- Adsorpsiyon

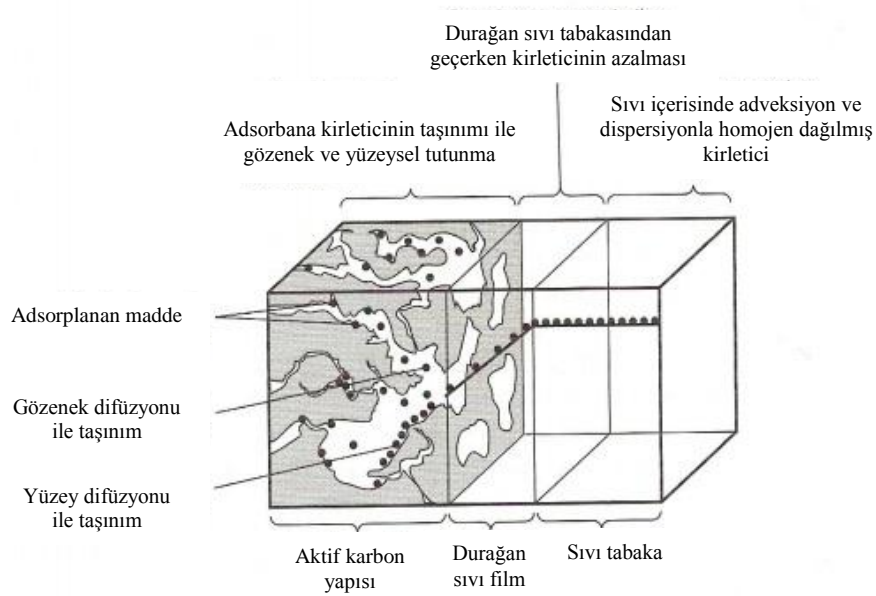
2.3 Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Kirleticinin bulunduğu faz sıvı ya da gaz iken geçiş yapılan yüzey katıdır. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorbent denilmektedir (Özdemir 2005).

Yaygın kullanımı olan adsorbentler;

- Aktif karbon: Yüze alanı büyük olan bir adsorbenttir. Yaklaşık 1000 m²/g yüze alanına sahiptir.
- Silika jel: Sıkı granüler ve gözenekli maddeler olup asitle muamele edilmiş sodyum silikatlardan yapılır.
- Aktive edilmiş alüminyum: Özellikle nem adsorpsiyonu için kullanılan yüksek sıcaklıkta aktive edilmiş alüminyum oksittir.
- Aluminosilikatlar: Özellikle ayırma proseslerinde kullanılan gözenekli sentetik zeolitlerdir (Armenante vd,1999).

Şekil 2.1'de organik maddelerin aktif karbonda adsorplanmasının şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil. 2.1: Aktif karbonda organik maddelerin adsorplanmasının şematik gösterimi (Metcalf ve Eddy, 2001).

2.3.1 Adsorpsiyon türleri

2.3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla veya moleküller arası düşük çekim gücünden dolayı gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte,

adsorplanan madde adsorbentin yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Bu şekilde katı haldeki adsorbentlerin yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon çok tabakalı olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır (Pekin ve Güler, 2007).

2.3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin mono moleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Genellikle adsorplanan yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbentin adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak tersinmezdir. Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Pekin ve Güler, 2007).

Kimyasal adsorpsiyonda (Kemisorpsiyon) , adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur ve açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol dır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyonu içeren işlemler Çevre Mühendisliğinde çok önemli değildir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir;

- Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılmaktadır.
- Adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü tabaka biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir.

2.3.1.3 İyonik adsorpsiyon

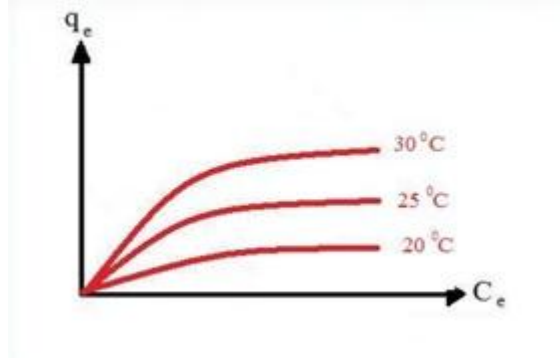
Adsorban ile adsorplanan yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur (Sawyer, 1978).

2.3.2 Adsorpsiyon prosesine etki eden faktörler

2.3.2.1 Sıcaklık

Adsorpsiyon mekanizmasında sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun tipini karakterize eder. Aşağıdaki grafikte sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmektedir (Şekil 2.2). 10 °C'lik bir sıcaklık artışı sonucu adsorpsiyonda meydana gelen artma sadece yüzey alanı artışı ile açıklanamaz.

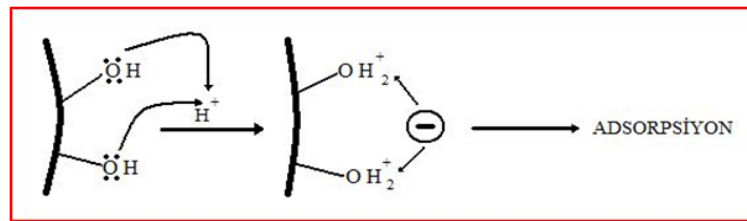
Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyon değişir. Adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar; ekzotermik ise sıcaklık arttıkça azalır (Demirbaş vd., 2002).



Şekil 2.2: Adsorpsiyon – Sıcaklık ilişkisi (Endotermik) (Demirbaş vd., 2002).

2.3.2.2 pH

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini yönetmesi dolayısıyla adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır. Şekil 2.3.'de adsorpsiyonda pH etkisi belirtilmektedir (Demirbaş vd., 2002).



Şekil 2.3: Adsorpsiyonda pH etkisi (Demirbaş vd., 2002).

2.3.2.3 Adsorban yapısı

Çözeltiden adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır.

Çözünürlük ve adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak belirtilen etkiler adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti bağının kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyükse adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık suyun bileşiklerinin çoğu iyonik türde bulunur. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkiler incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir (Demirbaş vd., 2002).

2.3.2.4 Temas süresi

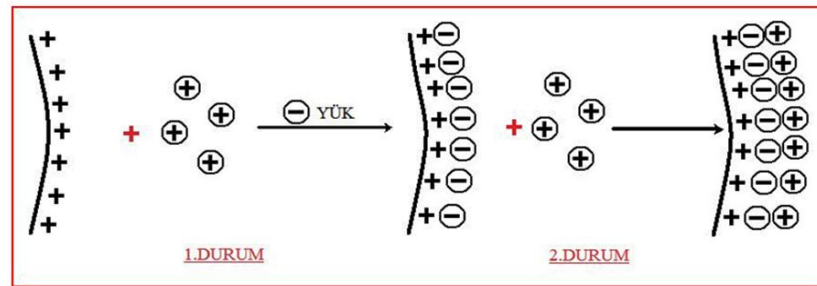
Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal absorblama oranı da düşmeye başlamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbantta doyumluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon içe tutulma ile gerçekleşir ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür (Demirbaş vd., 2002).

2.3.2.5 İyon etkisi

Adsorpsiyona etki eden iyonlardan kasıt adsorbandan farklı iyonlardır. Bu etki aşağıda belirtilen iki durumla açıklanabilir.

1.Durum: Adsorbent ve adsorbanın ikisinde pozitif yüklü olduğundan adsorbsiyon olayı ya çok az olur ya da hiç olmaz.

2.Durum: Ortama eklenen negatif yüklü iyonlar ile adsorbentın yüzeyi negatif hale getirilir ve adsorpsiyon gerçekleşir. Bahsedilen bu iki durum Şekil 2.4.'de belirtilmiştir(Demirbaş vd., 2002).



Şekil 2.4: Adsorpsiyonda iyon etkisi (Demirbaş vd.,2002).

2.3.3 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentin kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006).

2.3.3.1 Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorpsiyon lokalizedir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
- Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.

Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur (Mckay, 1989; Albayrak, 1990).

Langmuir modeli şu denklemle ifade edilir.

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

Bu denklemde ;

q_e : X/M = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a : Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit,

b : Adsorpsiyon enerjine bağlı Langmuir sabiti,

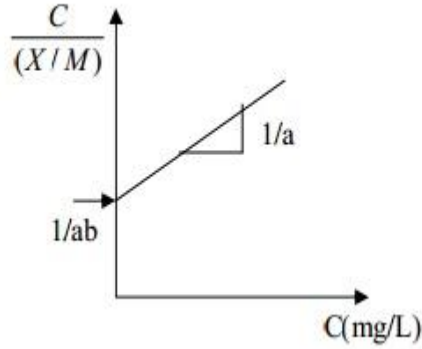
C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize edilmiş şekli ile;

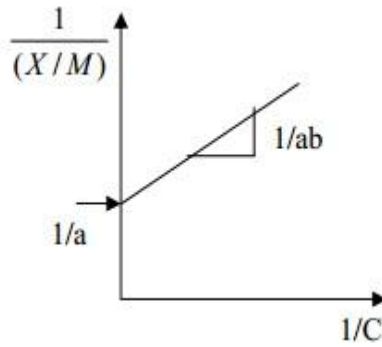
$$\frac{C}{q_e} = \frac{C}{X/M} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C_e}{a} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{X/M} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{C_e} \quad (2.3)$$

denklemleri elde edilir. C ye karşı $C/(X/M)$ değerleri (Şekil 2.5) veya $1/C$ ye karşı $1/(X/M)$ değerleri (Şekil 2.6) kullanılarak elde edilen aşağıdaki grafikler yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.5: Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Denklem 2.2) (Şengül ve Küçükgül, 1990).



Şekil 2.6: Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Denklem 2.3) (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.3.3.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan bilinen en eski bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbentün yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir. Bu deneysel bağıntı, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir (Adamson,1997). Freundlich, çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (URL-1).

$$q_e = \frac{X}{M} = K_F * C^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Burada;

q_e : X/M : Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı(g/g)

M : Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

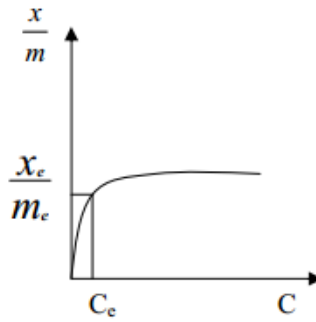
X : Adsorblanan madde miktarı (g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

n : Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

C : Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Şekil 2.7'de Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi verilmiştir.

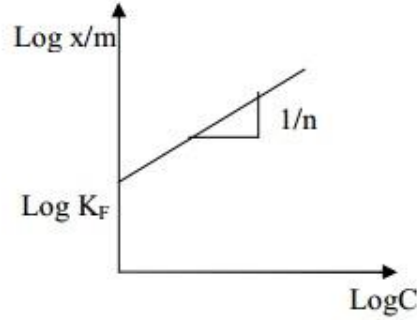


Şekil 2.7: Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi (Şengül ve Küçükgül, 1990).

Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile;

$$\log\left(\frac{x}{M}\right) = \log K_F + 1/n \log C \quad (2.5)$$

elde edilir. Log C ye karşı log (X/M) değerleri kullanılarak elde edilen grafik (Şekil 2.8.) yardımı ile K_F ve n değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.8: Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1990).

2.3.3.3 Tempkin izotermi

Bu izotermde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir.

Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$q_e = B \ln AT + B \ln C_e \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte b değeri adsorpsiyon ısıyla ilgili sabittir (J/mol) ve $B=RT/bT$ şeklinde ifade edilir. bT, Temkin izoterm sabitidir. AT denge bağlanma sabitidir (L/ g). T mutlak sıcaklıktır (K). R ideal gaz sabitidir (J/mol.K). B ve AT değerleri sırasıyla q_e ye karşı $\ln C_e$ nin çizilen lineer grafiğin eğim ve kesim noktasından hesaplanır. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uyması boyar maddenin pirina yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azalmasına işaret eder. Yani yüzey boyar maddeyle örtüldükçe adsorpsiyon ısısında azalma gösterir.

2.3.3.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln X'm - K'\epsilon^2 \quad (2.7)$$

Eşitlikte görülen ϵ polanyi potansiyeli olup, $RT \ln (1+1/C_e)$ ' ye eşittir. $X'm$ adsorpsiyon kapasitesidir (mg/L.g). K' desorpsiyon enerjisinin sabitidir (mol^2/J^2). Adsorplanan maddenin molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi $E = 1/(2K')^{1/2}$ şeklinde ifade edilir. K' ve $X'm$ değerleri sırasıyla $\ln q_e$ ye karşı ϵ^2 ' nin çizilen lineer grafiğinin eğim ve kesişiminden hesaplanır. D-R izotermi adsorbentın poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbentın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJ/mol ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir.

2.3.3.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Bir adsorbentın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller, çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu durum, BET izotermiın esas uygulamasını oluşturmaktadır (Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984).

BET izotermiın çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır;

- Adsorbentın yüzeyi mono moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı olan E_1 sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E^2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{P/P_0}{V(1-(P/P_0))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) \cdot (P/P_0)}{V_m C} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte; V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P₀, T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m, yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup şu şekilde tayin edilir.

$$C = \exp\left[\left(\frac{E_1}{E_2}\right)/RT\right] \quad (2.9)$$

Bağıl denge basıncı P/P₀ yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C₀ alınarak Eşitlik 2.8, çözeltilerden adsorpsiyon içinde kullanılabilir (Sarıkaya, 1993). P/V[1-(P/P₀)] değerlerine karşı P/P₀ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra, adsorbentın spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

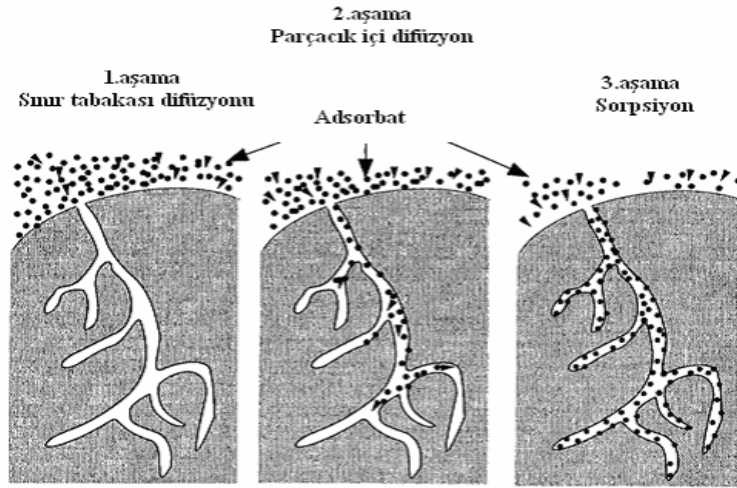
2.3.4 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinan vd., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Şekil 2.9'da Adsorpsiyon mekanizasyonu aşamalar halinde belirtilmiştir (Aeresol and Particulate Research Lab.,2006).



Şekil 2.9: Adsorpsiyon Mekanizması (Aeresol and Particulate Research Lab.,2006).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan vd., 2003).

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız

belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basibüyük ve Forster, 2003; Keskinan vd., 2004; Keskinan vd., 2003).

2.3.4.1 Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir. Bu model aşağıda belirtilen eşitlikteki gibi ifade edilir (Weber ve Morris.,1963; Doğan ve Alkan, 2003).

$$q_t = k_{int} * t^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte;

q_t = Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı (mg/g)

t = Zaman (dakika)

k_{int} = partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mg/g.dk^{1/2}).

Bu modelde eğri iki veya daha fazla kademeyle tanımlanır. Eğrinin eğimi fazla olan ilk kademesi dış yüzey adsorpsiyonu veya ani adsorpsiyon kademesidir. İkincisi eğimi daha az olan tedrici adsorpsiyon kademesidir. Burada partikül içi difüzyon hızı kontrol eder. Üçüncü kademe ise, son denge kademesidir. Bu kademede, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu azaldığı için, partikül içi difüzyon hızı azalmaya başlar. Partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}), $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden elde edilir.

2.3.4.2 Yalancı birinci mertebeden kinetik model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu 2004b).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.11)$$

Burada,

q_e = Denge anında adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t = Herhangi bir anda adsorbent gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 = Hız sabiti (1/dk),

t = Temas süresidir.

Bu modelde hız sabiti k_1 , $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır.

2.3.4.3 Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho ve McKay, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{q_e} \right) \quad (2.12)$$

Burada,

q_e : Denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_2 : Hız sabiti (g/mg.dk) dir.

Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir.

Bu modelde hız sabiti k_2 : 15 teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesiminden ve eğiminden hesaplanır.

2.4 Doğal Adsorbentlerle Ağır Metal İyonlarının Giderimi

Ağır metal kaynaklı su kirliliklerini gidermek amaçlı piyasada yüksek fiyatlı adsorbentler bulunmaktadır. Günümüzde bu duruma alternatif çözümler sunmak amacıyla doğal adsorbentler kullanılarak ağır metal giderimi konusu birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır. Doğal adsorbentler ucuz ve bulunabilme kolaylığı nedeniyle öncelikli tercih sebebi olmaktadır. Çizelge 2.3.'de bazı doğal adsorbentlerle giderilen ağır metallerin özeti bulunmaktadır.

Çizelge 2.3: Doğal adsorbentlerle ağır metal iyonlarının giderim özeti (Wan Ngh, Hanafiah, 2008) Türkçe ve indislerin açıklaması.

Adsorban	Modifiye madde(ler)si	Ağır Metal	Q _{max} (mg/g)	Kaynak
Pirinç kabuğu	Su ile yıkama Sodyum hidroksit Sodyum bikarbonat Epiklorohidrin	Cd(II)	8.58 20.24 16.18 11.12	Kumar ve Bandyopadhyay, 2006
Pirinç kabuğu	Distile su ile yıkama	Zn(II)	7.15	El said vd., 2011
Talaş(himalaya sedir ağacı)	Sodyum hidroksit	Cd(II)	73.62	Memon vd., 2007
Talaş (kahve ağacı)	Formaldehit	Cr(VI)	3.6	Baral vd., 2006 Acar ve Eren, 2006
Talaş (kavak ağacı)	Sülfirikasit	Cu(II)	13.95	Rehman vd., 2006
Talaş (Pelesenk ağacı)	Sodyum hidroksit	Ni(II)	10.47	Sciban vd., 2006a
Talaş (kavak ağacı)	Sodyum hidroksit	Cu(II)	6.92	
Talaş (meşe ağacı)	Hidroklorik asit	Cu(II) Ni(II) Cr(VI)	3.6 3.37 1.74	Argun vd., 2007
Meşe palamudu At kestanesi	-	Cd(II)	26.32 14.59	Murathan ve Koçyiğit, 2013
Siyah ve yeşil çay atığı	Distile su ile yıkama	Pb(II)	83-130	Zuorro and Lavecchia, 2010
Talaş	Reaktif orange13	Cu(II) Ni(II) Zn(II)	8.07 9.87 17.09	Shukla ve Pai, 2005b
Fıstık kabuğu	Sülfirikasit	Pb(II) Cr(II) Zn(II)	29.14 7.67 10.15	Li vd., 2006a
Yerfıstığı kabuğu	Gümüş doyurmasından sülfirikasit	Cr(VI)	11.14	Dubey ve Gopal, 2006
Muz sapı	Formaldehit	Pb(II)	91.74	Noeline vd., 2005
Buğday kepeği	Sülfirikasit	Cu(II)	51.5	Özer vd., 2004
Buğday kepeği	Sülfirikasit	Cd(II)	101	Özer ve Pirinçci, 2006
Ceviz ağacı talaşı	-	Cd(VI)	7,46	Çakır ark., 2013
Kayısı çekirdeği kabuğu	Hidroklorik asit	Cr(VI)	1.84	Dursun ve Köysüren 2013
Hint keneviri lifi	Hidrojen peroksit	Cu(II) Ni(II) Zn(II)	7.73 5.57 8.02	Shukla ve Pai, 2005a

Çizelge 2.3 (devam): Doğal adsorbentlerle ağır metal iyonlarının giderim özeti (Wan Ngah ve Hanafiah, 2008) Türkçe ve indislerin açıklaması.

Adsorban	Modifiye madde(ler)si	Ağır Metal	Q _{max} (mg/g)	Kaynak
Mantar tozu	Kalsiyum klorit Sodyum klorit Sodyum hidroksit Sodyumhipoklorit Sodyumiyodat	Cu(II)	15.6	Chubar vd., 2004
			19.5	
			18.8	
			18.0	
			19.0	
Mısır koçanı	Nitrik asit Sitrik asit	Cd(II)	19.3	Leyva-Ramos vd., 2005
			55.2	
Imperata cylindrica yaprağı tozu	Sodyum hidroksit	Pb(II)	13.5	Hanafiah vd., 2006a
Yonca biyokitleşi	Sodyum hidroksit	Pb(II)	89.2	Tiemann vd., 2002
Kızıl eğrelti (su eğreltisi)	Hidrojen peroksit Magnezyum klorit	Pb(II)	228	Ganji vd., 2005
		Cd(II)	86	
		Cu(II)	62	
		Zn(II)	48	
Havuç artıkları	Hidroklorik asit	Cr(II)	45.09	Nasernejad vd., 2005
		Cu(II)	32.74	
		Zn(II)	29.61	
Şeker Kamışı	Sodyum bikarbonat	Cu(II)	114	Junior vd., 2006
		Pb(II)	196	
		Cd(II)	189	
	Etilen diamin(EDA)	Cu(II)	139	
		Pb(II)	164	
		Cd(II)	189	
Trietilen etetramin(TETA)	Cu(II)	133		
	Pb(II)	313		
	Cd(II)	313		
Şeker pancarı küspesi	Hidroklorik asit	Cu(II)	0.15	Pehlivan vd., 2006
		Zn(II)	0.18	
Uçucu kül (kurum) küspesi	Hidrojen peroksit	Pb(II)	2.50	Gupta ve Ali, 2004
		Cr(III)	4.35	
Nipah palmyesi biyokitleşi	Mersaptoasetik asit (MAA)	Pb(II)	52.86	Wankasi vd., 2006
		Cu(II)	66.71	
Yer fıstığı kabukları	Reaktif orange13	Cu(II)	7.6	Shukla and Pai, 2005b
		Ni(II)	7.49	
		Zn(II)	9.57	
Terminalia arjuna fındıkları	ZnCl ₂	Cr(VI)	28.43	Mohanty vd., 2005
Yumurta kabuğu	Distile su ile yıkama	Cr(VI)	0.26	Rajendran and Mansiya, 2011

2.5 Pirina

Pirina, zeytinyağı üretiminde zeytinden yağ çıkartılması sırasında elde edilen çekirdek ve etli-kabuklu kısımdan oluşan, % 3-6 oranında zeytinyağı ve % 40-65 oranında nem içeren katı atıktır. Günümüzde pirinanın kullanım alanı oldukça geniştir. Yakıt, gübre, hayvanlar için yem olarak değerlendirilebilen pirinanın en yaygın kullanım alanı enerji içeriğinin yüksek olması nedeniyle yakıt amaçlı kullanımıdır. Zeytin ağaçlarının tipine, toprağın yapısına, yağ üretim teknolojisine ve topraktaki besleyicilere bağlı olarak pirinanın içeriği değişse bile yakıt amaçlı olarak kullanılmasından büyük avantajlar sağlanır. Bunlar;

Enerji açısından,

- Üretilen birim enerji başına düşen yakıt maliyetinin birincil yakıtlara göre düşük olması,
- Depolanmadan kaynaklanan bir sorun olmaması yani birkaç sene önceki pirinanın da kullanılabilmesi,
- Kül içeriğinin (yaklaşık %1,5) düşük olması,

Çevre açısından,

- Atığın tamamen değerlendirilerek ekolojik dengenin korunması,
- Yanma sonucu oluşan emisyonların fosil yakıtlara göre daha az olması,
- 800'den fazla küçük ve orta ölçekte yağ sıkma işletmesinin olmasından kaynaklanan katı atık miktarı ve depolama problemlerinin yaşanmaması,

Dezavantajları ise;

- Üretimin yapıldığı yerlerde kullanılması gerekliliği (nakliye masraflarının enerji üretim maliyetine olumsuz etkisi),
- Üretimin mevsimlik olması (zeytin hasadı Kasım-Mart ayları arasında gerçekleşir)(Alkhamis vd., 1999).

Pirina % 10-35 nem, % 6-15 yağ, % 7-13 protein, % 32-42 karbonhidrat, % 27-42 selüloz ve % 3-8 külden oluşmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip olan pirina, bir miktar da yağ içermektedir. Pirinadan çözücü ekstraksiyon ile yağ elde edilmeden önce içeriğindeki nemin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kurutma işleminden sonra içermiş olduğu nem % 5-8 değerindedir (Doymaz vd., 2004).

2.5.1 Pirinanın Kullanım Alanları

Pirina tek başına kullanılabilceği gibi düşük kalorili linyit kömürü gibi diğer yakıtlarla birlikte yakılabilir. Yıllık, yaklaşık 1 milyon ton zeytin, zeytinyağı üretimine girmekte ve yaklaşık 450000 ton pirina bu işlemden sonra elde edilmektedir. Pirinanın ısı değeri yaklaşık 12500-21000 kJ/kg'dır. Odun ve yıkanmış kömürün ısı değerleri sırasıyla 17000 ve 23000 kJ/kg'dır. Pirinanın kükürt oranı kütlece % 0.05-0.1 değerindedir (Aydın İli Araştırma ve Geliştirme Vakfı raporları, 2001).

Günümüzde pirinanın kullanım yerleri; ekstraksiyon fabrikalarında, zeytinyağı üretim bölgelerinde zeytinyağı fabrikalarında sıcak su kazanlarında, pirina yağı fabrikalarında sistem için gerekli sıcak su ve buhar imalinde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayi kuruluşlarında buhar, kızgın yağ kazanlarında yakıt olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de pirina üretiminin zeytin üretimine bağlı olarak yıldan yıla değişmesine rağmen bu değerin ortalama 200-250 bin ton/yıl olduğu bilinmektedir (Aydın İli Araştırma ve Geliştirme Vakfı raporları, 2001).

Pirinanın enerji amaçlı kullanımı ile ilgili örneklere bakıldığında bu çalışmaların daha çok yakma tekniği içerdiği gözlenir. Partikül büyüklüğü taraması yapılarak ya tutuşturucu özelliğinden yararlanmak üzere kömürle birlikte yakılmış ya da ekmek fırınlarında küçük seramik ve tuğla işletmelerinde direkt olarak yakılmıştır. % 0'dan %9 0'a kadar değişen aralıkta pirina şist karışımı hazırlanarak şistleri tutuşturmanın ekonomik boyutunu araştıran Alkamis ve Kablan'a göre bu oran % 30'dan sonra başlamaktadır. Karışımında pirina içeriği arttıkça, karışımın hem ısı değeri artmakta hem de tam yanma sağlanmaktadır. Çizelge 2.4'de ham pirinanın (alperujo) temel karakteristik özellikleri verilmiştir (Cegarra vd., 2000). Şekil 2.10'da ise genellikle kalıplanarak güneşte bekletildikten sonra yakacak olarak kullanılan pirina örnekleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.4: Ham pirinanın karakteristik özellikleri (Cegarra vd., 2000).

Parametreler	Miktar aralığı	Parametreler	Miktar aralığı
Nem (%)	55.6-74.5	Fosfor (g/kg)	0.7-2.2
pH (suda)	4.86-6.45	Potasyum (g/kg)	7.7-29.7
Elektriksel iletkenlik(dS/m)	0.88-4.76	Suda çözünebilir karbonhidratlar (g/kg)	12.9-164
Organik madde (g/kg)	848.9-976.0	Suda çözünebilir fenoller (g/kg)	6.2-23.9
Lignin (g/kg)	323.0-556.5	Kalsiyum (g/kg)	1.7-9.2
Selüloz (g/kg)	140.2-249.0	Magnezyum (g/kg)	0.7-3.8
Hemiselüloz (g/kg)	273.0-415.8	Sodyum (g/kg)	0.5-1.6
Toplam organik karbon (g/kg)	495.0-539.2	Demir (g/kg)	78-1462
Toplam azot (g/kg)	7.0-18.4	Bakır (g/kg)	12-29
C/N oranı	28.2-72.9	Mangan (g/kg)	5-39
Toplam yağ (g/kg)	77.5-194.6	Çinko (g/kg)	10-37



Şekil 2.10: Ekmek fırınlarında yakılmak üzere kalıplanmış, kurumaya bırakılmış pirinalar (Görel, 2004).

2.6 Literatür Özeti

Raghuwanski ve arkadaşları (2003), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için muz kabuğu ve polimer portakal kabuğu kullanmışlardır. Çalışmalarının sonunda portakal kabuklarının Cu(II) iyonlarını muz kabuklarına göre daha çok adsorpladığını bulmuşlardır. Aynı şekilde muz kabuklarının da Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını portakal kabuklarına göre daha çok adsorpladığını tespit etmişlerdir.

Yabe ve Oliveira (2003), çalışmalarında endüstriyel atıklarda ağır metal giderimini araştırmışlardır. Adsorban olarak kum, kömür, silika ve alümina kullanan araştırmacılar 1 litrede yaklaşık 4 gr alümina kullanarak Pb(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Cr(II) iyonlarının % 80'inin üzerinde, Ca(II), Mg(II) ve Mn(II) iyonlarının ise yaklaşık %30'un üzerinde giderilebildiğini tespit etmişlerdir.

Güneysu S. (2003), pirininin piroliz koşullarında değişen sıcaklıklarda (500-800 °C) karbonizasyonunu sağlamıştır. Yüzey alanını arttırmak için ise %5 ile %25 arasında değişen oranlarda ZnCl₂ ilavesiyle aktivasyonu sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (BET) ölçülmüş ve en yüksek 437 m²/g yüzey alanına 700 °C sıcaklıkta ve % 10 ZnCl₂ ilavesiyle ulaşılmıştır. Üretilen aktif karbonla uçucu yağ asitlerinden olan asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asitin giderim verimleri araştırılmıştır. Çalışmada, Freundlich ve Langmuir izotermi incelenmiştir ve sonuçta bu üç asitin pirinadan üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonun en iyi Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur.

Eren ve Acar (2003), uçucu külün sulu çözeltideki reaktif Chemactive D BlackN'i adsorplama etkinliği adsorbent dozunun ve başlangıç boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine uyum göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ortamın doğal başlangıç pH'ında (pH = 5.40) Q₀=6,75 mg/g'dır. Boyar madde giderim oranı 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında sırasıyla; % 100, % 98, % 98, % 82.5, % 66.31 olarak bulmuşlardır.

Feng ve arkadaşları (2004), pirinç kabuklarının küllerini adsorban olarak kullanarak Pb(II) ve Hg(II) iyonlarının adsorpsiyonlarını çalışmışlardır. Araştırmacılar Pb(II) iyonunun Hg(II) iyonuna göre daha yüksek miktarda adsorpladığını ve adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Demirbaş (2004), sulu çözeltilerdeki Pb(II) ve Cd(II)'nin lignin üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiştir. Araştırmacı, kavak ve kayın ağaçlarını alkali gliserin delignifikasyon işlemine tabi tutarak lignini elde etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini Cd(II) için 6.7-7.5 mg/g, Pb(II) iyonu için 8.2-9.0 mg/g olarak bulmuştur. Araştırmacı gerçekleştirdiği adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uyduğunu ifade etmiştir. Çalışmada Cd(II) iyonunun 10 saatlik karıştırma sonunda ve 290K sıcaklıkta % 95'inin, Pb(II) iyonunun ise 2 saatlik karıştırma sonunda ve 330K

sıcaklıkta % 95.8'inin tutulduğu belirtilmiştir. Her iki metal içinde adsorpsiyon miktarının sıcaklık ile artışı ayrıca her iki metalin adsorpsiyonunun pH ile arttığını, Pb(II) iyonu için maksimum adsorpsiyonunun pH 5.00 iken olduğu belirtilmiştir.

Doyurum (2005), çalışmasında Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının giderilmesinde pirina kullanmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden zaman, pH, sıcaklık ve adsorplanan Pb(II) ve Cd(II) iyonları için konsantrasyon parametreleri batch yöntemiyle incelenmiştir. Çalışmada pirina tarafından adsorplanan ve desorplanan Pb(II) ve Cd(II) miktarları ICP-OES yöntemiyle incelenmiştir. Çalışmanın sonunda % 80.62'lik Pb(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi 18.14 mg Pb(II)/g prina, % 45.25'lik Cd(II) adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesi 9.05 mg Cd(II)/g prina olarak belirtilmiştir.

Akyıldız (2007), pirinayı N₂ gazı ortamında H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon uygulanması neticesinde elde edilebilecek en uygun aktif karbonu üretmiştir. Derişim etkisinin incelendiği bu çalışma sonucunda % 50'lik H₃PO₄ derişim ile empreyne edilen zeytin çekirdeğinden, gerek yüksek gözenek hacmi gerekse de mikro gözenekli yapı 18 olarak daha düşük boyutlu gözenek yapısına sahip aktif karbon üretilmiştir. % 65'lik derişim ile üretilen aktif karbonun, daha büyük gözenek boyutuna sahip olduğu bulunmuştur.

Uğurlu ve arkadaşları (2008), pirinanın bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini tayin ettikten sonra ZnCl₂ empreyne etmişlerdir. Daha sonra yüksek sıcaklıklara tabi tutarak N₂ altında karbonlaştırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. 650 °C'de pirinadan elde edilen aktif karbonla, remazol red B boyasının adsorpsiyonu incelemişlerdir. Adsorpsiyonun en iyi pH 3-4'te olduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun 60. dakikada dengeye ulaştığı ve Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlemişlerdir. Ayrıca kinetik incelemelere göre en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit etmişlerdir.

Aziza ve arkadaşları (2009), pirina üzerine kadmiyum (Cd(II)) ve safraninin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon üzerine pH, temas süresi ve konsantrasyon etkisi araştırmışlardır. Adsorpsiyonun 15. dakikada dengeye ulaştığı ve pH 'dan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. İzoterm incelemelerine göre, pirina üzerine safranin ve kadmiyum adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Kinetik incelemelerden, adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden modele uyduğu tespit etmişlerdir.

Han ve arkadaşları (2010), kesikli metot ile sulu çözeltilerden Malaşit yeşilinin giderimi için doğal zeolit kullanımı araştırılmış ve ayrıca mikrodalga ile zeolit yenileme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan izotermine göre incelenmiş ve adsorpsiyonun en iyi Koble-Corrigan izotermine uyduğu belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucu adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden tepkime kinetiğine uyduğu bulunmuştur. Termodinamik hesaplamalar sonucu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik bir proses olduğu tespit edilmiştir.

Öncel ve arkadaşları (2012), sulu çözeltideki metil violet boyasının adsorpsiyonu için pirinayı adsorbent olarak kullanmışlardır. Pirinayı adsorpsiyon öncesi 100 meshlik elekten geçirip saf suyla yıkadıktan sonra hidroklorik asit ile modifiye etmişlerdir. Çalışmada adsorpsiyon üzerine çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH ile arttığı, artan sıcaklık ile azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon üzerine partikül boyutu incelenmiş, partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür. Kinetik incelemelerden adsorpsiyonun partikül içi difüzyon modeline uyduğu, izoterm incelemelerden ise adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich modellerine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik incelemeler yapılmış ve sonuçta ΔG_0 , ΔH_0 ve ΔS_0 değerlerinin negatif olduğu tespit edilmiştir.

Dağdelen (2012), çalışmalarında zeytin atığı olan pirinayı sulu çözeltilerden Remazol Brilliant Blue boyasının adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmışlardır. Adsorpsiyonun üzerine temas süresinin bir fonksiyonu olarak çözelti konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık artışı ile arttığı, artan çözelti pH'ı ile azaldığı görülmüştür. Optimum adsorpsiyonun 50 °C'de ve pH=3'te meydana geldiği belirlenmiştir. İncelenen tüm deneysel şartlar altında adsorpsiyonun % 98.15 ile % 100 arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kinetik incelemelere göre, Remazol Brilliant Blue R'nin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve partikül içi difüzyona uyduğu, yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığı gözlenmiştir. İzoterm incelemelerine göre, Remazol Brilliant Blue'nin pirina üzerine adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik incelemelerine göre;

Remazol Brilliant Blue'nin pirina üzerine adsorpsiyon standart serbest Gibbs enerjisi ΔG_0 değerlerinin negatif, standart entalpi değişimi ΔH_0 ve standart entropi değişimi ΔS_0 değerlerinin ise pozitif olduğu tespit edilmiştir.

Bozkan (2012), sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi çalışmış ve adsorban olarak pirina kullanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır. Çalışmacı deneylerinde metilen mavisi ve kristal violet boyar maddeleri ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için süre, miktar, sıcaklık, pH gibi parametreleri denemiştir. Çalışmanın sonucunda araştırmacı metilen mavisi için; optimum süre 60 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 250 rpm, optimum sıcaklık 25 °C, optimum pH 10 olarak belirtmiştir. Kristal violet için ise optimum süre 120 dakika, optimum doz 175 mg/200 ml, optimum hız 200 rpm, optimum sıcaklık 25 °C, optimum pH 10 olarak ifade etmiştir.

Çakır, Tosunoğlu ve Bayhan (2013), çalışmalarında ceviz ağacı talaşı ile Cr (VI) iyonunun giderimini araştırmışlardır. Çalışmada denge zamanını belirlemek için, oda sıcaklığında 100 mg/L metal konsantrasyonu ve 10 g/L adsorbent konsantrasyonu, alınmıştır ve 120 dakikada ulaşılmıştır. Araştırma sonucunda ceviz ağacı talaşıyla Cr (VI) gideriminin yüksek verimle meydana geldiği görülmüştür. Cr(VI) gideriminde, adsorbent dozu arttıkça giderimin arttığı buna karşılık adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. En yüksek giderim pH=2'de elde edilmiştir. Aynı zamanda, başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) gideriminin azaldığı da görülmüştür. Uygun sıcaklık değeri ise, % 97.4 giderim verimiyle 50 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda ve 40 °C'de elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uygunluk göstermiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

3.1.1 Deney sisteminde kullanılan doğal adsorban (Pirina) madde

Tez çalışması boyunca yapılan deneylerde kullanılan pirina (zeytin posası) Bursa’da bulunan S.S. Marmara Zeytin Tarım Satış Kooperatifleri Birliği’nden temin edilmiştir. Pirinanın elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1’de, kullanılan pirinanın özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Pirinanın elementel özellikleri (Koçer, 2013).

Element	Miktar (%)
Karbon (C)	53.230
Oksijen (O ₂)	37.389
Hidrojen (H)	7.132
Azot (N)	2.249

Çizelge 3.2:Ham pirinanın özellikleri

Parametreler	Miktar	Parametreler	Miktar
pH	5.87	Su muhtevası	% 36.9
İletkenlik	262.2 µs/cm	Organik madde	% 81.5
NTOC	368.9 mg/L	TN	14 mg/L
BHI (Birim Hacim İndeksi)	486.2 g/L	TP	1.345 mg/L

3.1.2 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında yapılan deneylerde pH ayarlaması için NaOH ve HCl, ağır metal stok çözeltileri için C_3H_6O , C_6H_{14} , H_2SO_4 , $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, $ZnCl_2$ ve CrO_3 , pirinanın aktifleştirilmesi için ise % 99.99 saflıktaki azot gazı kullanılmıştır.

3.1.3 Deney sisteminde kullanılan cihazlar ve malzemeler

Tezde yapılan çalışmalar boyunca aşağıda belirtilen laboratuvar cihazları kullanılmıştır.

ICP İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi cihazı (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV), ağır metal ölçümleri için kullanıldı.

Etüv (Protherm Furnaces), pirinanın oksijensiz ortamda azot gazıyla aktifleştirilmesi için kullanıldı.

İnkübatör – Çalkalayıcı (ZHICHENG ZHWY 200 B Incubator Shaker), kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanıldı.

pH Metre (HACH HQ440d), ağır metal ve boya çözeltilerin pH'nın ayarlanmasında kullanıldı.

Analitik terazi (Presica XB 220A), ölçüm aralığı 0.01–220 g olan hassas terazi kullanıldı.

Cam malzemeler, deneylerde çeşitli ebatlarda erlen mayerler, beherler, mezürler, pipetler ve santrifüj tüpleri kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 Ham pirinanın hazırlanması

Deneylerde kullanılan pirina 0.5-1-1.4-1.6 ve 2 mm'lik elek setinde elendi. Partikül boyutuna göre ayrılarak saf suyla yıkandı (Dağdelen 2012) ve kurutularak deneysel çalışma için hazırlandı.

3.2.1.1 Kimyasal ön işlem ile pirinanın hazırlanması

Pirinanın adsorpsiyon kapasitesini artırmak için 20 g pirinaya 50 mLaseton ve 50 mLhekzan ilave edilerek 1 saat karıştırıldı, ultra deiyonize suyla yıkandı, 105 °C'de etüvde kurutuldu. Pirina deney için kullanıma hazır hale getirildi. (Martin-Lara vd., 2008).

3.2.1.2 Pirinanın aktifleştirilmesi

Ham pirinadan alınan giderim verimlerinin yüksek olmaması nedeniyle ham pirina 300 °C'de 1.5 saat oksijensiz ortamda azot gazıyla etüvde aktifleştirilmiştir. Aktif karbon olan pirinayla da tüm adsorpsiyon çalışması tekrarlanmıştır.

3.2.2 Stok Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmada, sulu çözeltilerde adsorpsiyon yolu ile giderilmesi için Pb(NO₃)₂, CuCl₂, NiCl₂.6H₂O, 3CdSO₄.8H₂O, ZnCl₂ ve CrO₃ ağır metal stokları kullanılmıştır. 1000 mg/L 'lik stok çözelti hazırlamak için 1.598 g Pb(NO₃)₂, 6.84 g 3CdSO₄.8H₂O, 2.088 g ZnCl₂, 1.923 g CrO₃, 2.12 g CuCl₂, 4.05 g NiCl₂.6H₂O alınarak 1 litrelik balon jodede seyreltme işlemiyle elde edilmiştir. Kullanılan ağır metaller Merck mavi bant kalitesinde olup analitik saflıktadır.

3.2.3 Ağır metal için adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri sırasıyla süre, miktar, dane boyutu, karıştırma hızı, pH ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek kesikli olarak çalışıldı. Bu deneyler Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için ayrı ayrı uygulandı. Bu deneyler ilk olarak yıkanmış pirina ile daha sonra kimyasal ön işlem uygulanmış pirina ve aktifleştirilmiş pirina ile tekrarlandı.

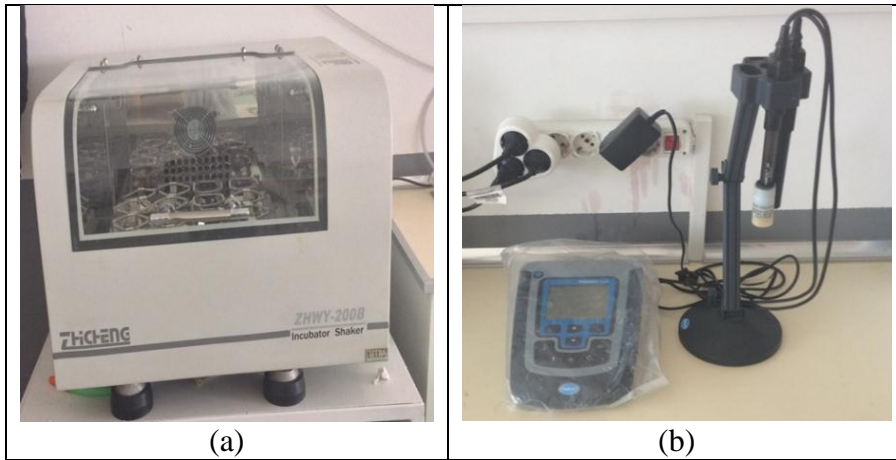
Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler değişik konsantrasyonlarda 5, 10, 25, 50, 100 mg/L'lik ağır metal çözeltileri kullanılarak yapıldı. Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn'nin pirina üzerine adsorpsiyonu her bir konsantrasyon için gerçekleştirildi. Ağır metallerin pirina tarafından adsorpsiyonu üzerine farklı temas süreleri (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120 dk), adsorban miktarları (0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5 ve 2 g), pH (2,3,4,5 ve 6) ve sıcaklık (20, 30, 40, 50 ve 60 °C) çalışıldı. Ham pirinanın 0.5-2 mm arasındaki boyutu, çalkalama süresi olarak da 250 rpm seçildi (Cirik vd., 2012). Bu çalışmalara ait deneysel sistem Şekil 3.4'te verilmiştir.

3.2.4 Deneysel parametrelerin ölçümünde kullanılan cihazlar

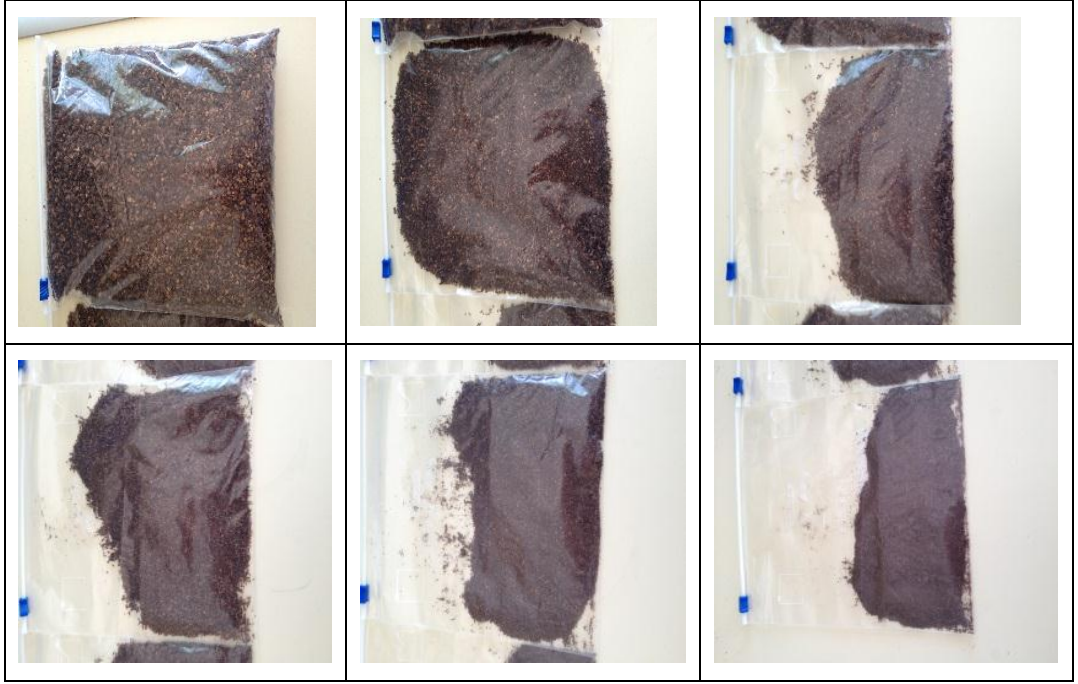
Ağır metallerin konsantrasyonlarını tespit etmek için ICP cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan Perkin Elmer marka Optima 2100 DV OES (Optical Emission Spectrometer) cihazının görüntüsü Şekil 3.1’de, adsorpsiyon çalışmasında kullanılan ZHICHENG marka ZHWY-200B inkübatör-çalkalayıcı (Incubator-Shaker) cihazı ve pH ölçümleri için kullanılan HACH marka HQ440d multi pH metre cihazı Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Şekil 3.3’de ham pirinanın elek analizi sonucunda farklı dane boyutlarına ayrılmış hali, Şekil 3.5’de ham pirinanın aktifleştirilmesinde kullanılan etüv ve azot tüpü gösterilmektedir.



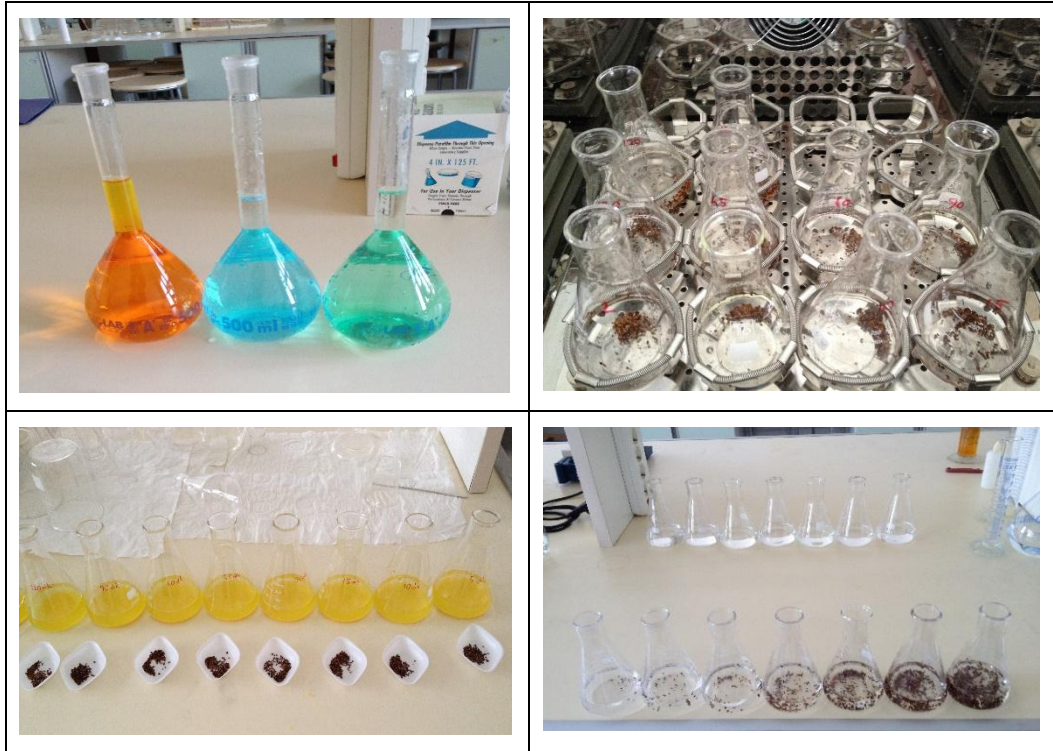
Şekil 3.1: Ağır metal muhtevasında kullanılan Perkin Elmer marka Optima 2100 DV OES (Optical Emission Spectrometer) cihazı.



Şekil 3.2 (a): Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ZHICHENG marka ZHWY-200B inkübatör-çalkalayıcı (Incubator-Shaker) cihazı, **(b):** pH ölçümleri için kullanılan HACH marka HQ440d multi pH metre cihazı.



Şekil 3.3: Ham pirinanın 0.5-2 mm arasında dane boyutuna ayrılmış hali.



Şekil 3.4: Laboratuvar çalışmasında hazırlanan stok çözeltiler ve deney sistemi



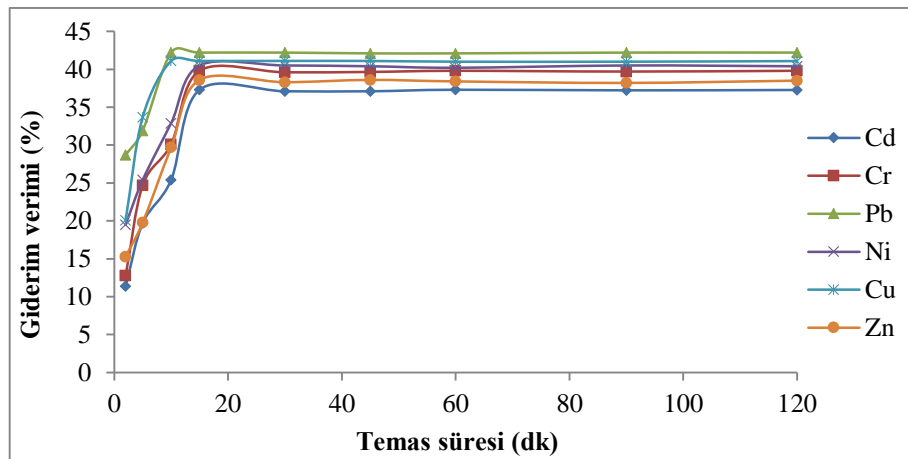
Şekil 3.5: Ham pirininin aktifleştirilmesi için kullanılan etüv ve azot gazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

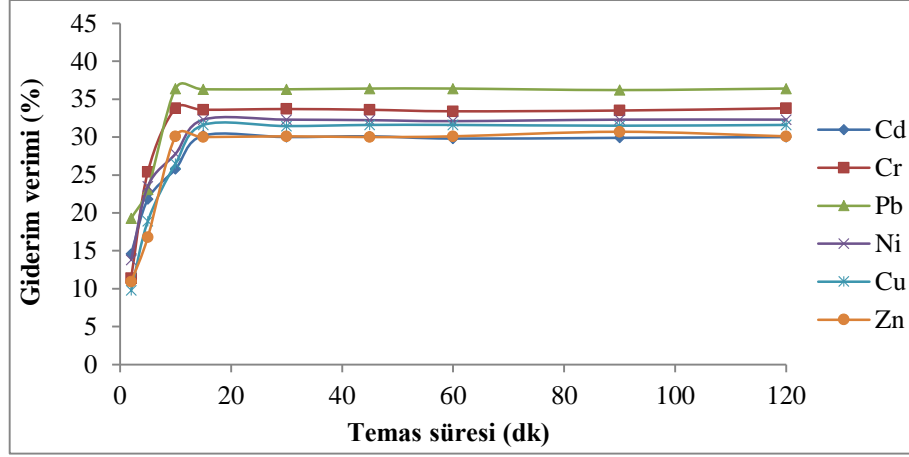
Bu çalışmada, sulu çözülden, ağır metallerin (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn) adsorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılması için pirina adsorban olarak kullanılmıştır. Bu kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorban miktarı, pH ve sıcaklığın etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Adsorban dane boyutları 0.5-2 mm arasında kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon izotermeleri ve kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

4.1 Ağır Metallerin Sulu Çözeltiden Giderimi Üzerine Temas Süresinin Etkisi

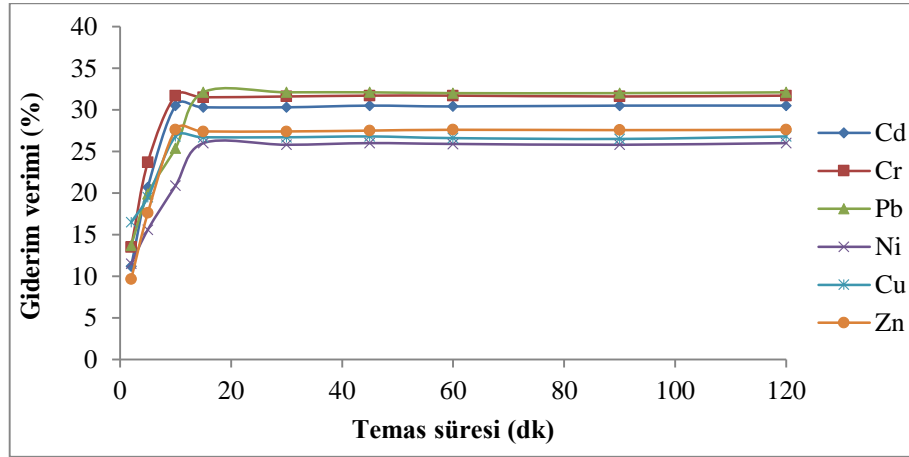
Pirina kullanılarak ağır metallerin (Pb(II), Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) sulu ortamdan adsorpsiyon ile uzaklaştırılması; başlangıç ağır metallerin konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve sıcaklığı gibi deneysel şartlar altında çeşitli zaman aralıklarında (5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dk) incelendi. Elde edilen bulgular sırasıyla Şekil 4.1 – 4.15 arasında gösterildi.



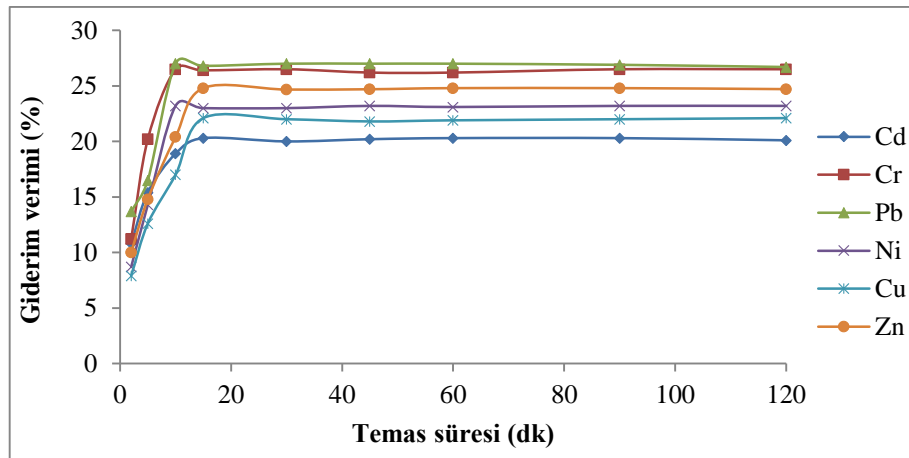
Şekil 4.1: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=5$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).



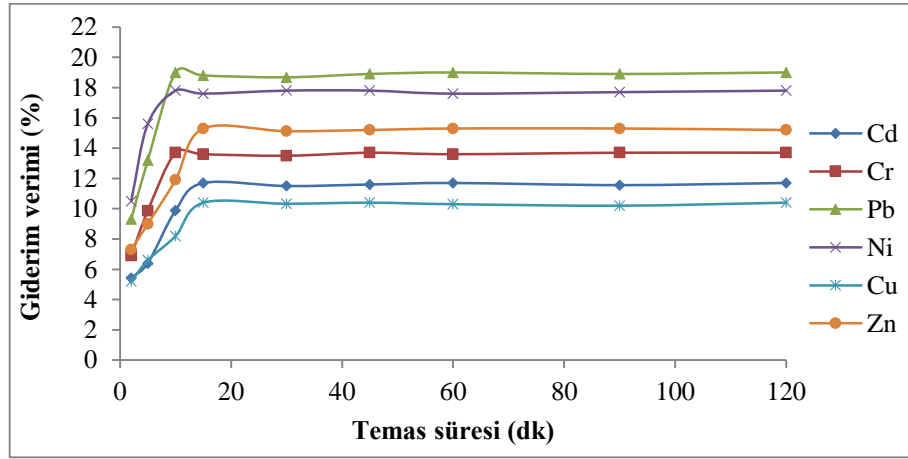
Şekil 4.2: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=10$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).



Şekil 4.3: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=25$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

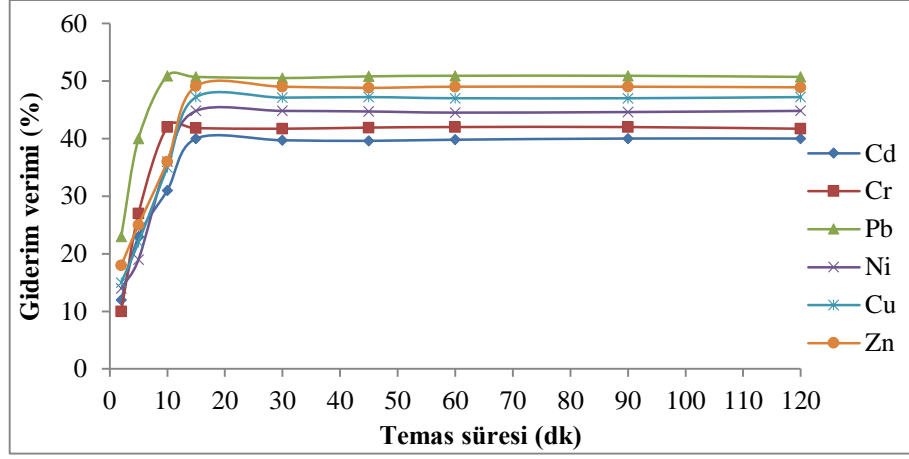


Şekil 4.4: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=50$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

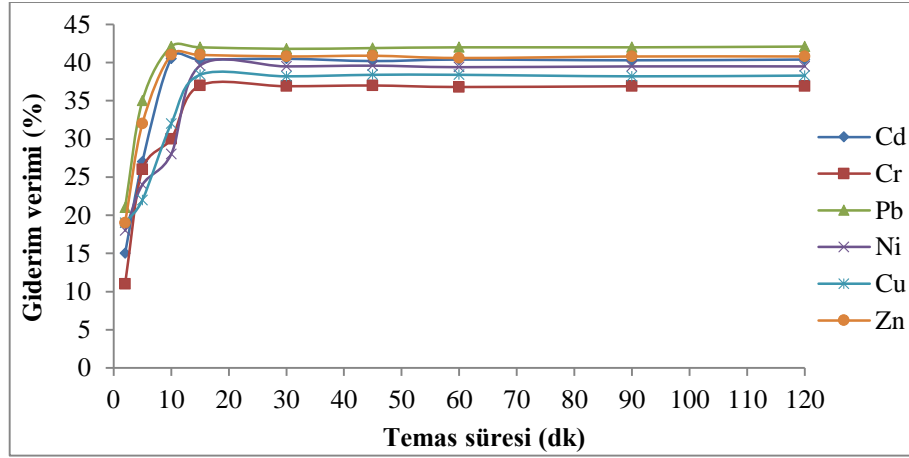


Şekil 4.5: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=100$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

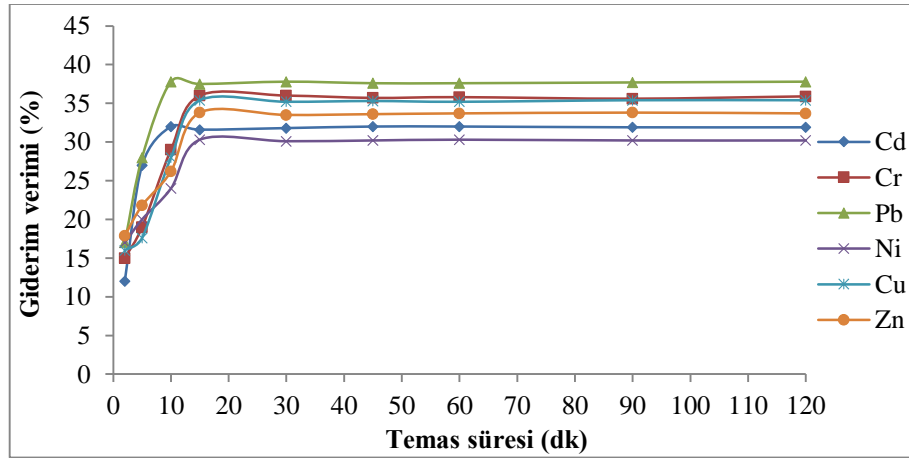
Şekil 4.1-4.5’de görüldüğü gibi seçilen tüm ağır metaller için ham pirina kullanılarak 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmada diğer şartlar ise $T=20^{\circ}\text{C}$, $m=0.5$ g, çalkalama hızı=250 rpm ve adsorban dane boyutu=0.5-2 mm’dir. Bu şartlar altındaki deneylerin sonucunda Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için temas süresine karşı ağır metal giderim verimleri elde edildi. Her bir ağır metal deneyi sonucunda yüzde (%) cinsinden farklı giderim verimlerine ulaşıldı. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında en yüksek giderim verimine tüm ağır metaller için 5 mg/L’de ulaşıldı. Konsantrasyon arttıkça giderim verimi ters orantılı olarak azalmıştır. Kullanılan ağır metallerden en yüksek verim % 18-45’le Pb’de alınmıştır. Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için maksimum adsorpsiyona 10–15 dakikalarda ulaşılmıştır. Adsorpsiyon deney setlerinin ilk basamağının temas süresi olması da verime etki etmektedir. Optimum sonuçlar alındıkça setlerin sonunda daha yüksek verimlere ulaşılmıştır.



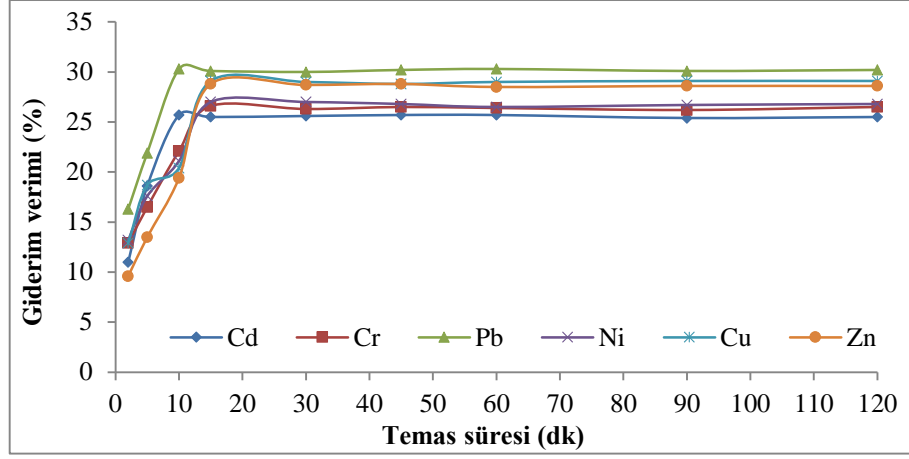
Şekil 4.6: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀=5 mg/L, Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu= 0.5-2 mm).



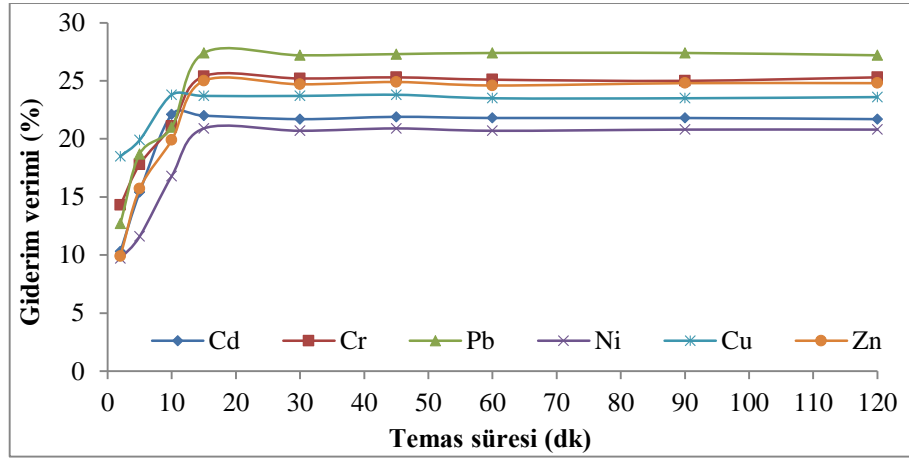
Şekil 4.7: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀=10 mg/L, Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.8: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀=25 mg/L, Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).

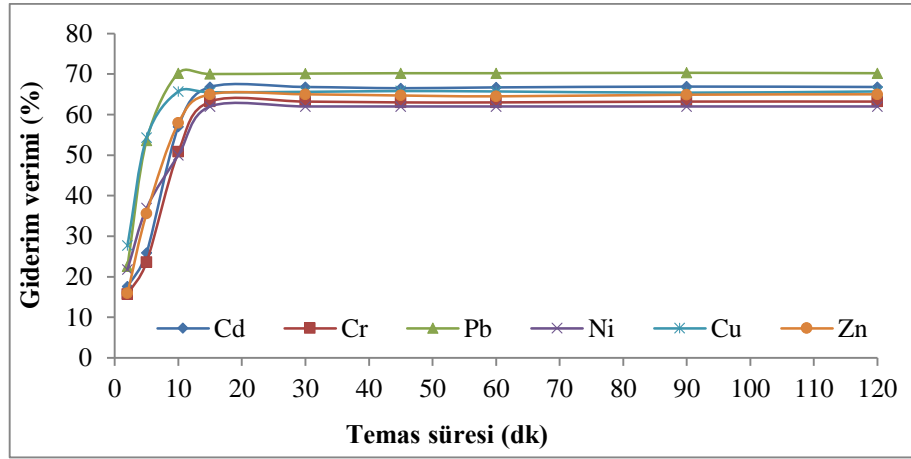


Şekil 4.9: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀=50 mg/L, Sıcaklık= 20°C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).

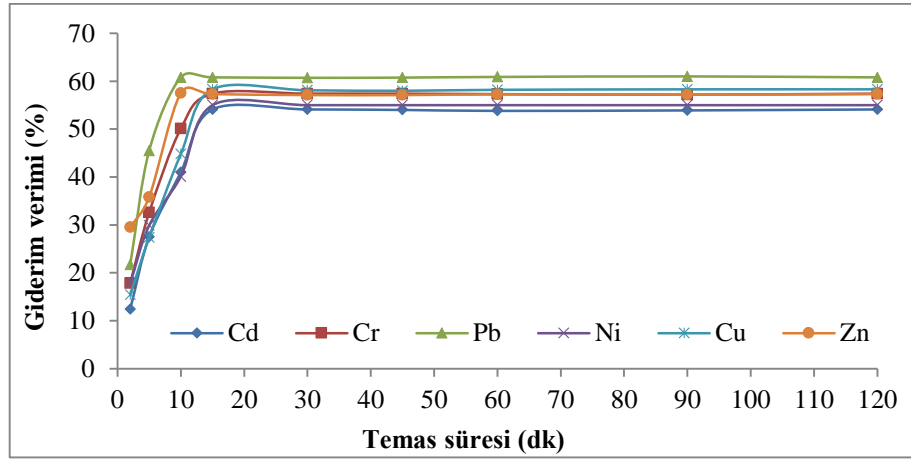


Şekil 4.10: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C₀=100mg/L,Sıcaklık= 20°C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).

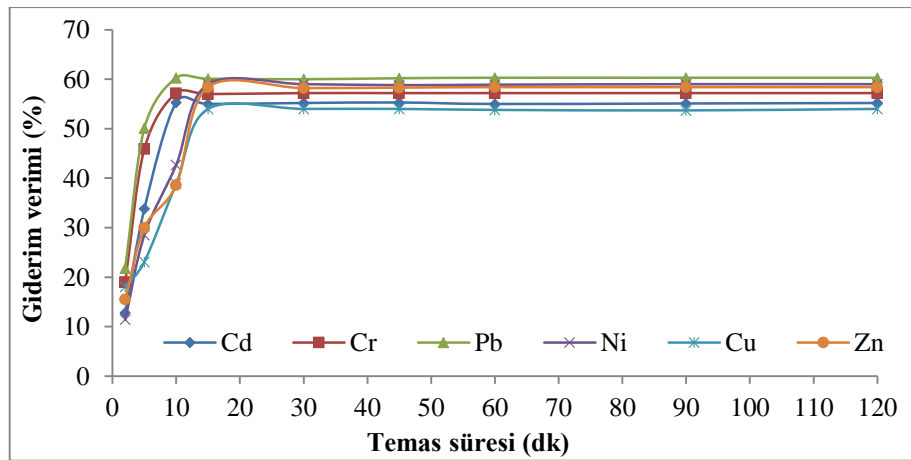
Şekil 4.6-4.10 arasında kimyasal ön işleme tabi tutulmuş pirina kullanılarak 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonları için temas süresine karşı verimleri incelenmiştir. Tüm giriş konsantrasyonları için T=20 °C, çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0,5 g/100 mL, adsorban dane boyutu=0.5-2 mm olarak çalışılmıştır. Bu şartlar altında giderim verimleri şeklinde bulunmuştur. 5 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonunda en yüksek giderim verimi 10. dakikada % 51 ile Pb(II) 'de elde edilmiştir. 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonunda ise maksimum verimin Pb(II) 10. dakikada % 28 olduğu belirlenmiştir. Diğer ağır metaller için de maksimum adsorpsiyon verimine 10–15 dakikalar arasında ulaşılmıştır.



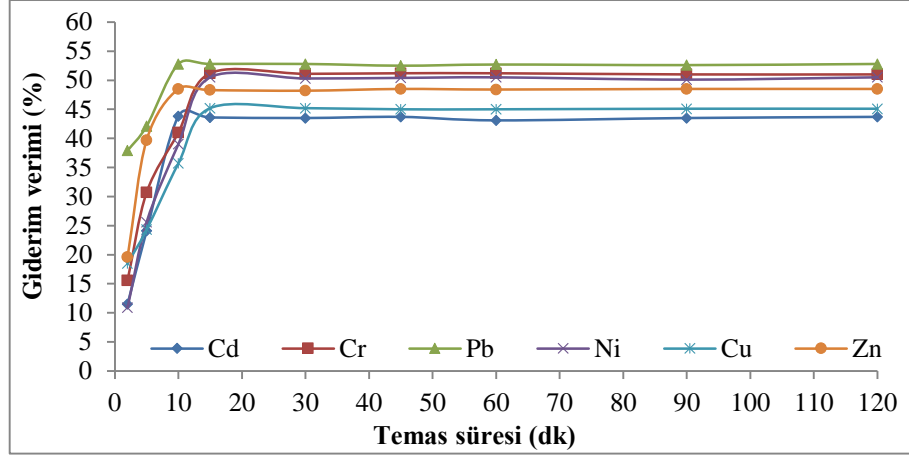
Şekil 4.11: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=5\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu=0.5-2 mm).



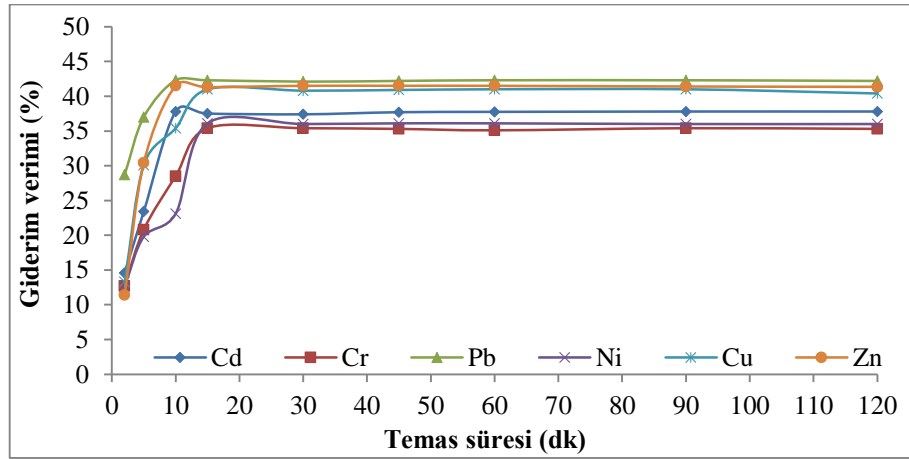
Şekil 4.12: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=10\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.13: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=25\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.14: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=50\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm , $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu= $0.5-2\text{ mm}$).



Şekil 4.15: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ($C_0=100\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm , $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu= $0.5-2\text{ mm}$).

Şekil 4.11-4.15 arasında aktifleştirilmiş pirinanın kullanıldığı temas süresi deneylerinin sonuçları verilmiştir. Ham ve kimyasal ön işlemlenmiş pirinadan sonra aktifleştirilmiş pirina ile yapılan temas süresi deneylerinde de konsantrasyon arttıkça giderimin azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.11’de 5 mg/L giriş ağır metal konsantrasyonunda verim % 60-70 arasında olduğu; Şekil 4.12 - 4.15 arasında ise 10 mg/L ’de % 54-60, 25 mg/L ’de % 50-56, 50 mg/L ’de % 43-53, 100 mg/L ’de % 35-42 olarak belirlenmiştir.

Hodaifa ve arkadaşları (2013), yaptıkları bir çalışmada zeytin çekirdeği ile demirin sulu çözeltileren giderimini araştırmışlardır. Adsorpsiyonun hızlı bir şekilde ilk 10-20 dakikalarda gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

4.2 Ağır Metallerin Sulu Çözeltiden Giderimi Üzerine Adsorban Miktarının Etkisi

Pirina kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonunda adsorban miktarının etkisi 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L' lik başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında ve 20 °C'de incelendi. Optimum adsorban miktarını belirlemek için 0.1, 0.2, 0.5, 1, 1.5 ve 2 g pirina değişken olarak kullanıldı. Ağır metallerin farklı adsorban miktarlarının adsorplanma verimleri Çizelge 4.1-4.3 arasında gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Sıcaklık= 20⁰C, Çalkalama hızı= 250 rpm, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

Adsorban miktarı (g)	% Giderim verimleri					
	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn
Giriş = 5 mg/L						
0.1	27.8	28.9	31.5	23.7	29.7	30.1
0.2	35.6	30.5	35.4	38.2	34.2	38
0.5	44.5	38.3	42.3	41	43	41.4
1	44.8	39	42.9	42.9	46	44.9
1.5	45	39.9	43	48	51.2	49.6
2	46.1	43.4	45.3	51.1	54.6	54.7
Giriş = 10 mg/L						
0.1	20.6	25.4	18.7	22.5	24.5	28.6
0.2	30.9	32.5	28.7	32.6	30.3	32.1
0.5	40	35.8	35.2	38.7	36.9	37.3
1	42	37.3	36	43.2	39.8	39
1.5	48.7	43.2	39.4	47.5	41.3	40.3
2	51.2	49.8	43.8	49.8	42.3	44.1
Giriş = 25 mg/L						
0.1	21.3	19.8	23.4	21.2	23.4	20.5
0.2	27.4	25.9	28.7	26.5	30.1	25.9
0.5	34.4	32	34.6	30.5	32.5	32.8
1	36.2	34.9	37.6	32.5	34.5	35
1.5	38	34.8	39.8	34.8	38.1	37.4
2	41.4	38.4	41.2	37.8	41.5	42.2
Giriş = 50 mg/L						
0.1	21.3	19.8	17.5	21.4	20.7	21.4
0.2	23.6	22.5	22.3	24.5	22.6	24.3
0.5	28	25.7	25.1	26.5	26.9	27
1	29.8	27.6	25.7	29	28.3	27.9
1.5	33.2	29.2	31.2	31.4	32.7	32.6
2	34	31	32.5	34.7	35.2	36
Giriş = 100 mg/L						
0.1	21.3	19.8	18.7	20.1	19.5	20
0.2	25.1	22.6	19.9	21.7	20.8	20.9
0.5	26.2	25.3	21.4	23.2	23.6	22.5
1	27.9	27.1	24.7	24.9	27.5	24.6
1.5	30.3	32.2	26.4	29.3	30.6	27.8
2	33.5	35.1	29.8	31.2	32.7	30.8

Çizelge 4.2: Kimyasal ön işlemleri pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, Dane boyutu=0.5-2 mm).

Adsorban miktarı (g)	% Giderim verimleri					
	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn
Giriş = 5 mg/L						
0.1	22.3	19.9	21	17.8	21.8	15.5
0.2	37.4	30.6	34.4	40.2	38.8	37.5
0.5	52.9	46.4	50.5	51.1	46.5	45.7
1	57.4	47.1	54.9	51.1	49.9	46
1.5	61.3	49.9	60.6	53.7	52.3	49.7
2	63.5	50.8	61.8	55.5	52.5	53.4
Giriş = 10 mg/L						
0.1	39.5	20.7	24.8	16.8	22.2	28.6
0.2	50.4	37.6	27.6	38.4	37.7	44.7
0.5	62.3	49.8	47.2	47.9	49.4	53.4
1	66.1	52.2	49.6	53.3	59	53.6
1.5	68.2	52.9	50.3	61.7	59.6	58.1
2	68.8	58.1	50.9	61.9	62.7	60.6
Giriş = 25 mg/L						
0.1	39.1	21.3	25.8	33.3	21.8	19.6
0.2	47.6	37.9	40.4	39.4	30.5	37
0.5	58.3	54.3	49.7	53.2	40.7	43.7
1	61.2	56.7	50.8	54.8	41.8	48.5
1.5	66.5	62.4	52.8	56.3	44.6	48.9
2	66.9	64.4	53.1	60.1	48.1	51.5
Giriş = 50 mg/L						
0.1	29.5	18.2	28.5	17.6	20.5	37.6
0.2	46.8	35.7	44.1	37.6	31.9	42.8
0.5	62.8	49.5	53.5	54.6	47.9	50.5
1	66.6	52.5	55.2	59.2	49.3	53.5
1.5	68.1	58.4	57.6	61	51.7	55.7
2	68.9	60.7	59.9	63.6	55.4	58.7
Giriş = 100 mg/L						
0.1	28.1	13.9	22.2	11.8	18.4	22.1
0.2	45.5	30.1	33.5	25.7	30.3	27.5
0.5	55.8	45.6	47.4	33.6	39.8	38.4
1	59.6	48.8	52.6	38.9	42.6	41.2
1.5	62.5	52.4	53.1	39.4	43.8	43.5
2	64.1	54.4	55.8	40.7	47.6	44

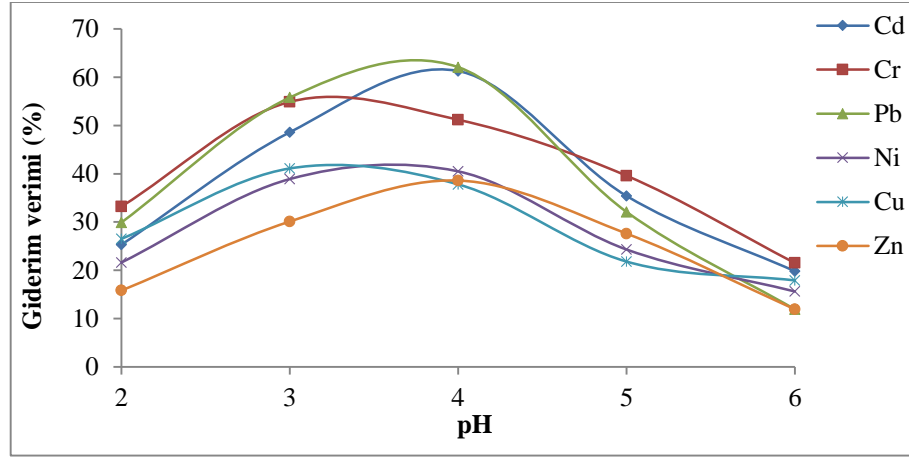
Çizelge 4.3: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, Dane boyutu=0.5-2 mm).

Adsorban miktarı (g)	% Giderim verimleri					
	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn
Giriş = 5 mg/L						
0.1	39.5	42.8	45.5	37.8	40.2	35.3
0.2	57.7	60.4	62.6	55.4	59.3	57.2
0.5	76.2	70.1	73.5	72.3	72.5	74.8
1	80.6	76.2	75.6	76.6	75.6	76.6
1.5	82.2	78	77.7	81.2	78.5	77.9
2	84.8	78.5	79.4	82.1	78.9	79.3
Giriş = 10 mg/L						
0.1	34.6	28.6	21.7	23.5	19.9	20.5
0.2	48.9	42.4	49.4	41.1	35.3	44.4
0.5	69.3	63.5	63.6	66.8	62	67.4
1	75.8	66.6	65.2	70.2	69.5	68.9
1.5	79.6	68.1	67.8	72.5	71.8	70.6
2	82	68.8	68.5	74.8	73	71.2
Giriş = 25 mg/L						
0.1	22.2	16.3	28.6	21.7	13.9	15.5
0.2	45.9	37.7	39.4	40.2	38.8	34.7
0.5	60.3	58.7	55.3	54	56.7	56.9
1	63.6	65.8	56.9	54.9	59.9	60.1
1.5	65.1	68.1	57.3	55.2	62.5	62.8
2	65.9	69.4	58.6	56	64.7	66.6
Giriş = 50 mg/L						
0.1	38.3	28.9	20.5	19.7	27.6	31.1
0.2	50.2	48.7	45.5	52.4	42.5	56.4
0.5	67.9	62.7	58.5	60.3	61	65.4
1	68.5	66.8	59.9	61.8	63.4	66.8
1.5	69.4	68.4	62.5	64.2	65.2	67.2
2	70.1	71.8	64.8	65.9	66.6	68.7
Giriş = 100 mg/L						
0.1	21.7	16.8	15.7	13.8	28.5	25.8
0.2	42.5	32.2	35.4	29.6	40.1	38.2
0.5	58.8	44.5	47.6	48	52.4	52.8
1	62.8	48.2	49	49.6	54.8	55.2
1.5	66.2	51.5	51.8	52.5	55.6	57.1
2	67.1	53.8	53.3	57.1	58.4	59.5

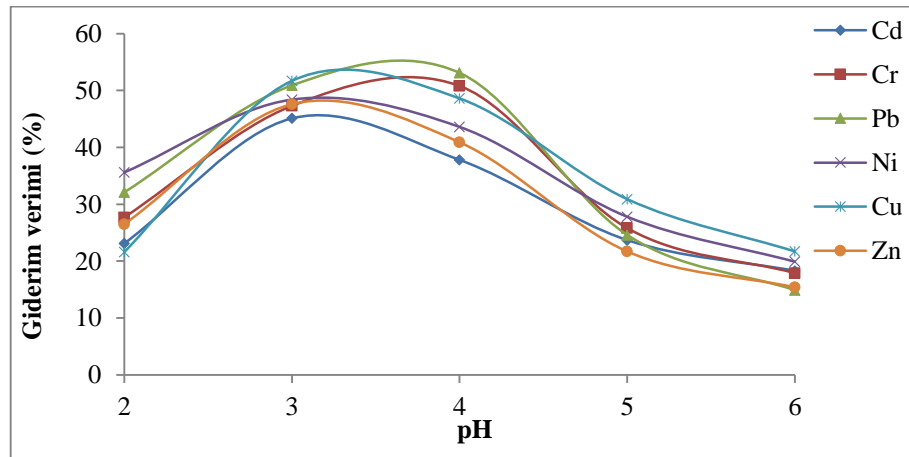
Çizelge 4.1-4.3 arasında adsorpsiyon çalışmasında kullanılan adsorban miktarlarının giderim verimleri gösterilmektedir. Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metalleri için en yüksek giderim 0.5 g/100 mL’de elde edilmiştir. 0.5 g’dan daha yüksek miktarlarda pirina kullanıldığında verimlerde yükselme meydana gelmiş, ancak adsorban miktarı açısından optimumun 0.5 g olduğu tespit edilmiştir.

4.3 Adsorpsiyon Üzerine pH’ın Etkisi

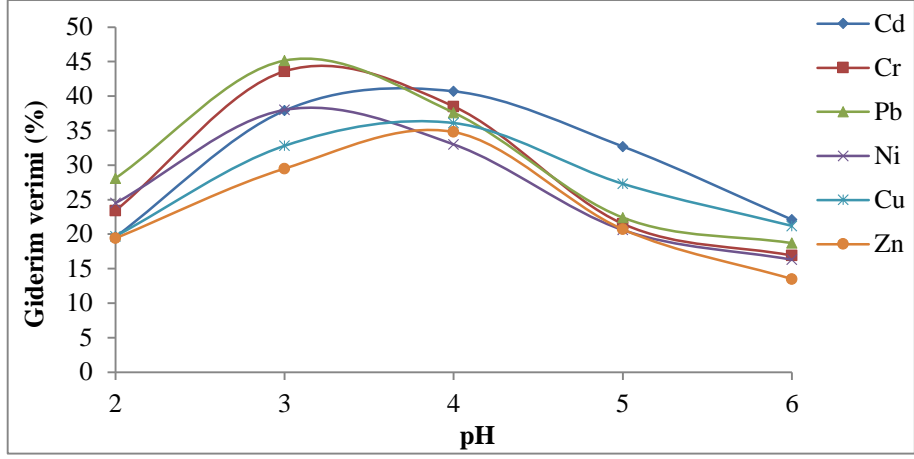
Pirina kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonunda pH’ın etkisi 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L’ lik başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında ve 20 °C’de incelendi. Ağır metallerin farklı pH değerlerinde adsorplanma verimleri Şekil 4.16–4.30 arasında gösterilmiştir.



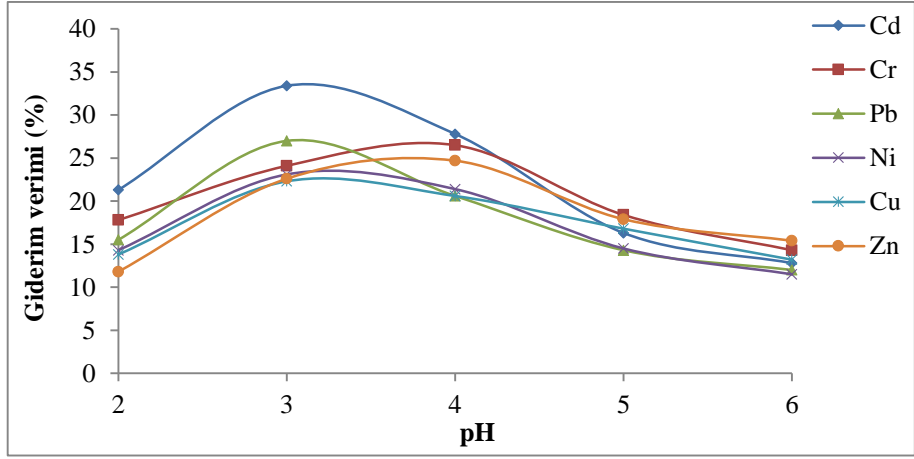
Şekil 4.16: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH’ın etkisi ($C_0=5\text{mg/L}$, Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu= 0.5-2 mm).



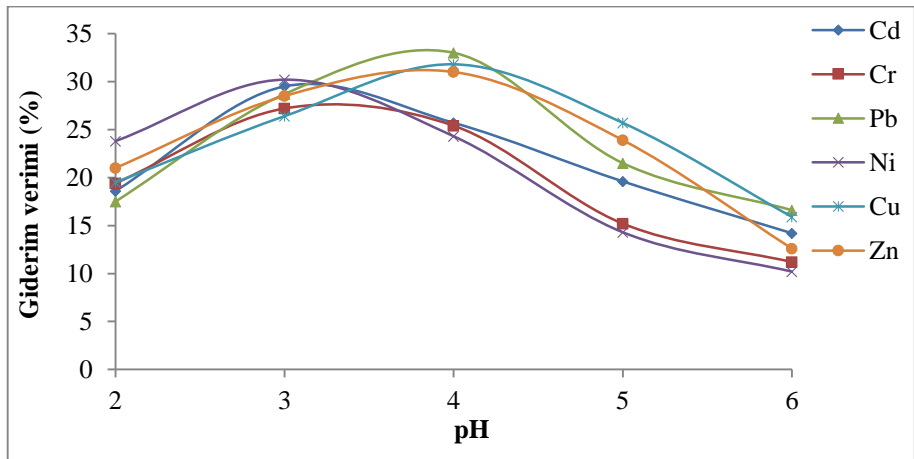
Şekil 4.17: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH’ın etkisi ($C_0=10\text{ mg/L}$, Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5\text{ g/100 mL}$, Dane boyutu= 0.5-2 mm).



Şekil 4.18: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=25$ mg/L, Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

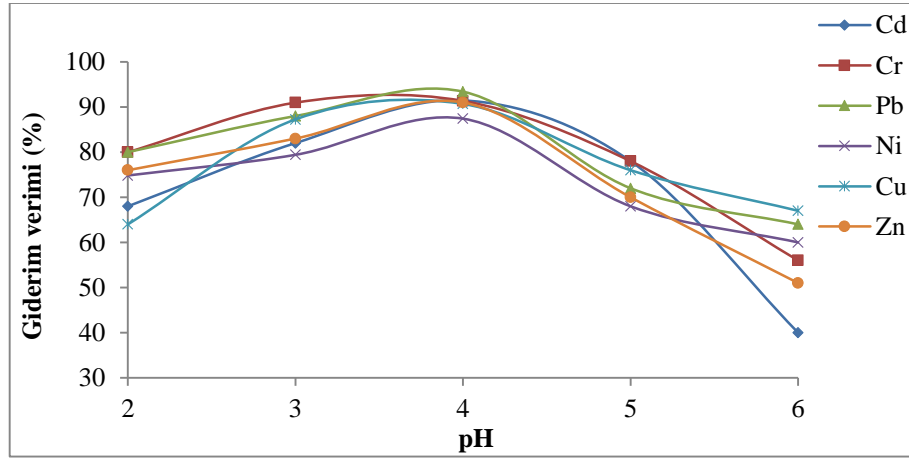


Şekil 4.19: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=50$ mg/L, Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

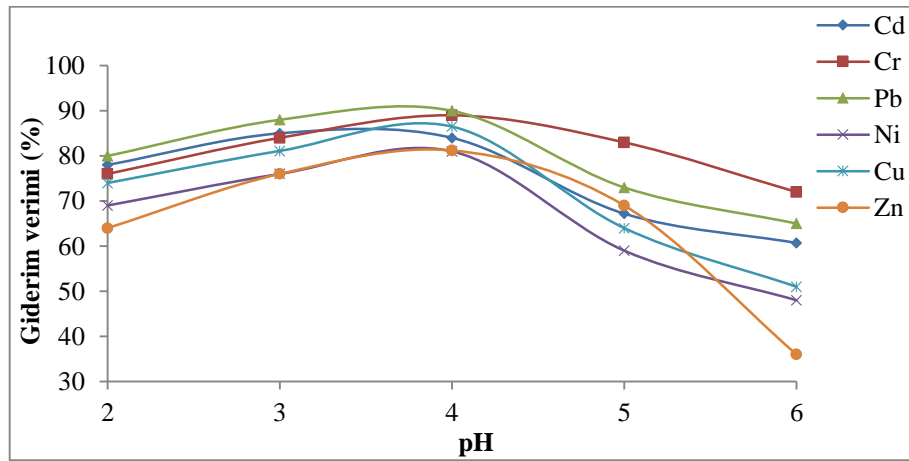


Şekil 4.20: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=100$ mg/L, Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm).

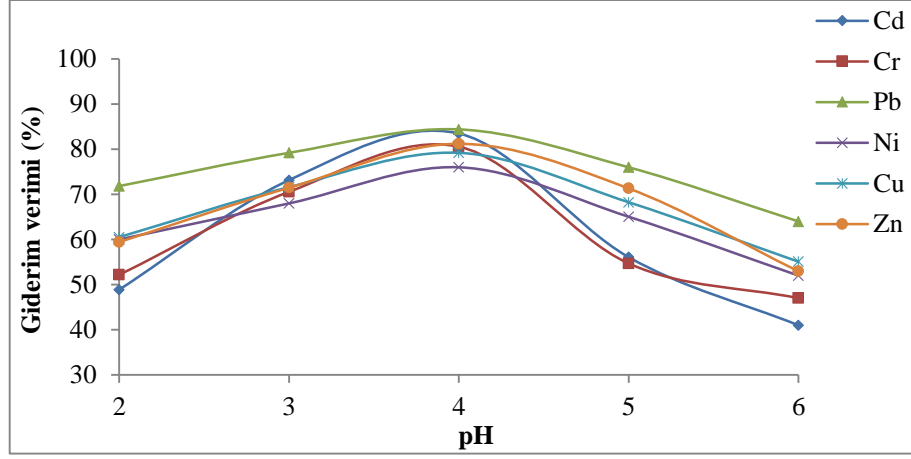
Şekil 4.16-4.20 ham pirina üzerine adsorplanan ağır metallerin pH 2, 3, 4, 5 ve 6'daki maksimum giderim verimlerine ait grafikleri göstermektedir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi tüm ağır metallerde pH 3-5 aralığında; Pb, Ni, Cd, Cu ve Zn için maksimum verim pH 3-4 arasında artan bir eğimle sağlanmıştır. Cr için ise maksimum giderim verimi pH 4'te elde edilmiştir ve pH 5 ve 6'da giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 4.17'de tüm ağır metaller pH 3-4 arasında maksimum giderim verimine ulaşmış, pH yükseldikçe giderim verimi azalan bir grafik çizmiştir. Şekil 4.18'de Ni, Pb ve Cr için en yüksek giderim pH 3'te; Cd, Cu ve Zn için ise pH 4'te gerçekleşmiştir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de yine maksimum adsorpsiyon veriminin gerçekleştiği pH aralığı pH 3-4'tür.



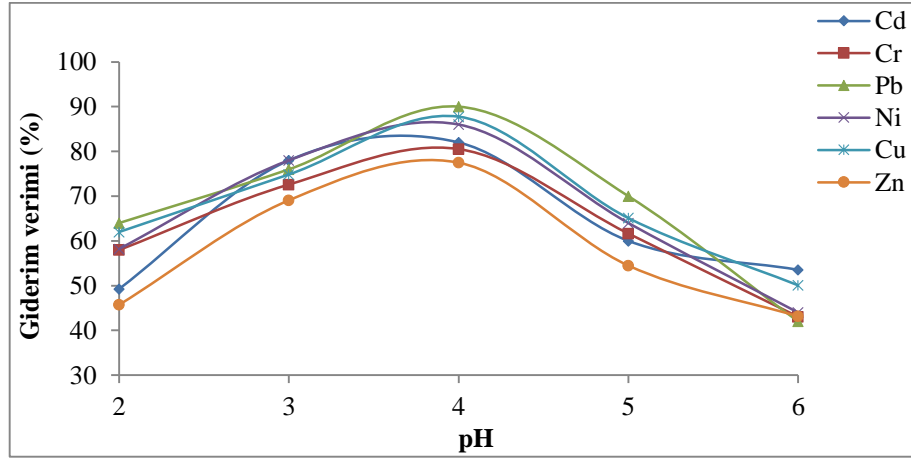
Şekil 4.21: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=5$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



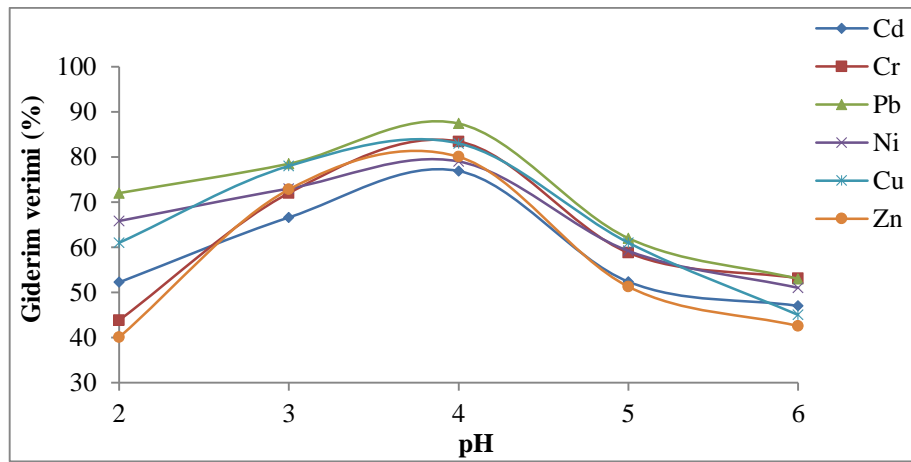
Şekil 4.22: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=10$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.23: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=25$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

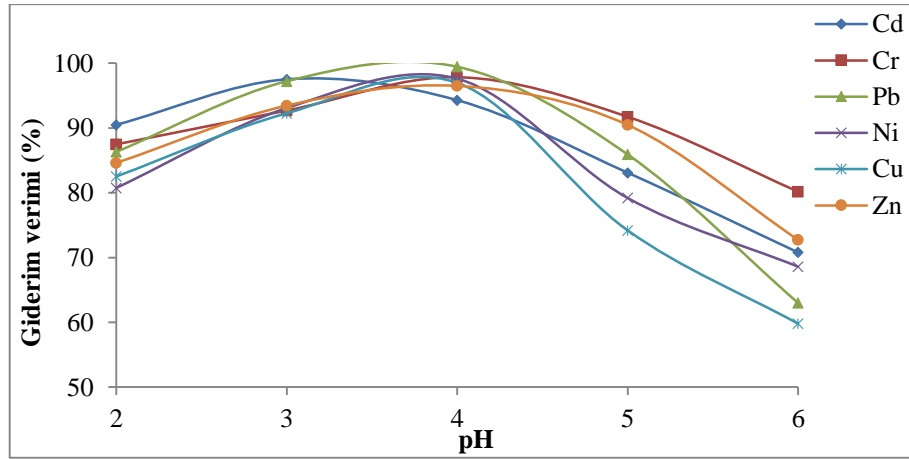


Şekil 4.24: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=50$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

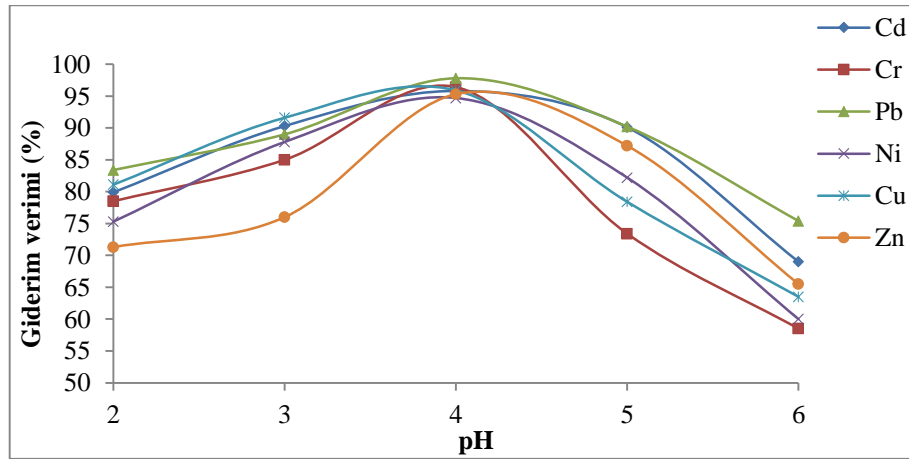


Şekil 4.25: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=100$ mg/L, Sıcaklık= 20°C , Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

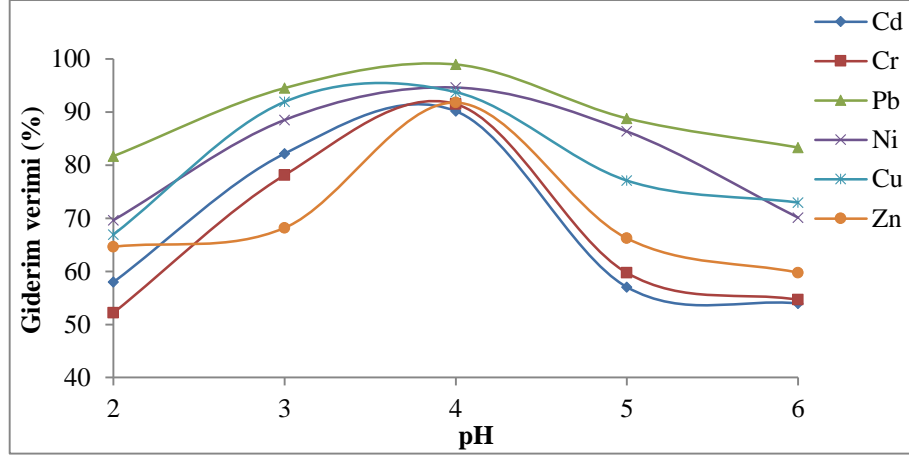
Şekil 4.21-4.25 arasında kimyasal ön işlem uygulanmış pirina üzerine adsorplanmış ağır metallerin pH 3–6 ‘daki giderim verimlerine ait grafikleri bulunmaktadır. Her bir giriş konsantrasyonu için pH değerleri incelenmiş olup ve sonuçlar grafiklerde gösterilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü gibi 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında tüm ağır metaller (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn) için pH 2–4 arasında verimin artan eğimle gerçekleştiği; pH 4’ten sonra azalan eğimle pH 6’ya kadar devam ettiği görülmektedir.



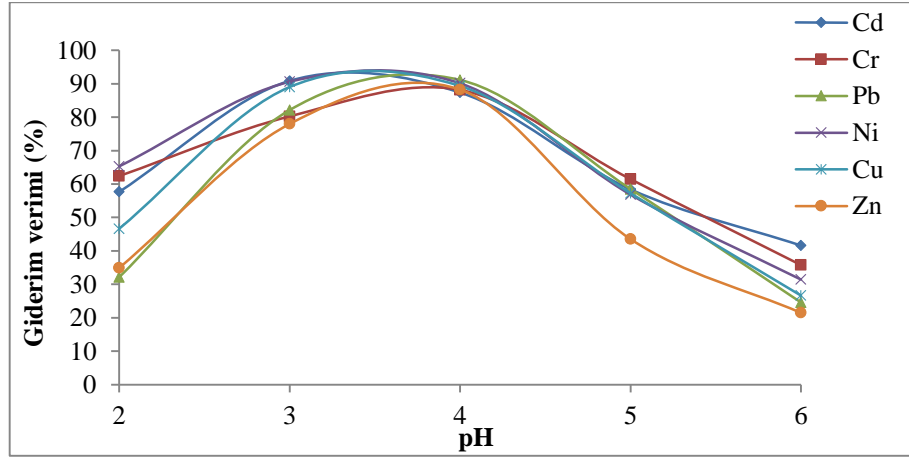
Şekil 4.26: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (C₀=5 mg/L, Sıcaklık= 20⁰C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



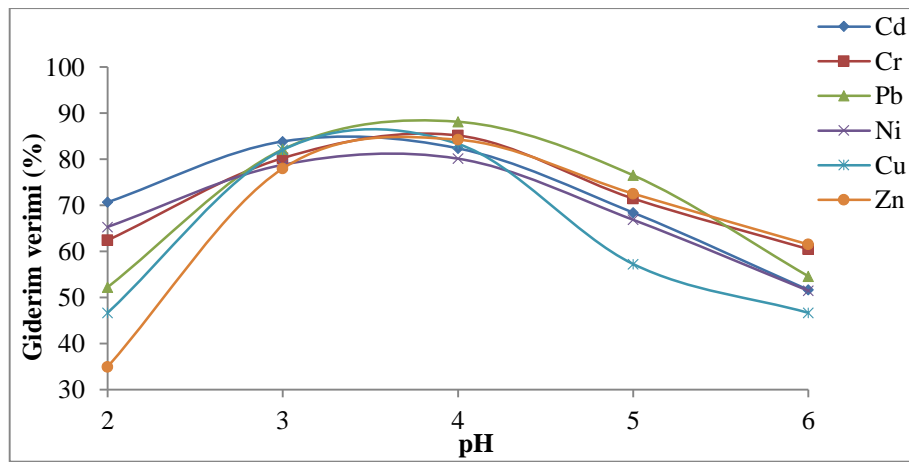
Şekil 4.27: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (C₀=10 mg/L, Sıcaklık= 20⁰C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.28: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=25$ mg/L,Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.29: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=50$ mg/L,Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.30: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna pH'nin etkisi ($C_0=100$ mg/L,Sıcaklık= 20⁰C,Çalkalama hızı= 250 rpm,m/V= 0.5 g/100 mL,Dane boyutu=0.5-2 mm).

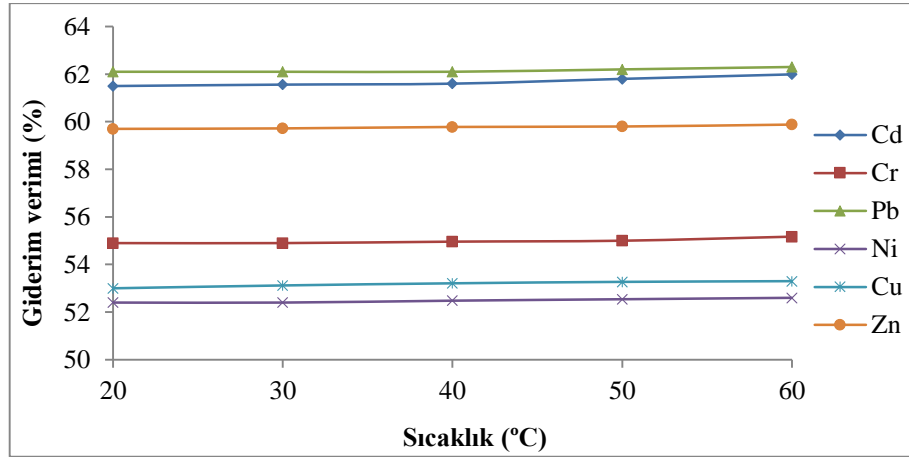
Şekil 4.26–4.30 arasındaki grafiklerde adsorpsiyonda aktifleştirilmiş pirina kullanıldığında ağır metal giderim verimine pH'ın etkisinin sonuçları görülmektedir. 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L giriş ağır metal konsantrasyonlarının tümünde pH 4'de maksimum giderim verimi elde edilmiştir. Giriş ağır metal konsantrasyonu arttıkça verimin azalmasına rağmen aktifleştirilmiş pirina kullanıldığında da görülüyor ki adsorpsiyon düşük pH değerlerinde en yüksek giderim verine ulaşmaktadır.

Demiral ve arkadaşları (2008), zeytin küspesinden elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmışlardır ve bu çalışmada maksimum giderim verimini pH 2'de elde etmişlerdir. Malkoç ve arkadaşları (2006), pirina ile Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmasında optimum pH değerini 2 olarak bulmuşlardır.

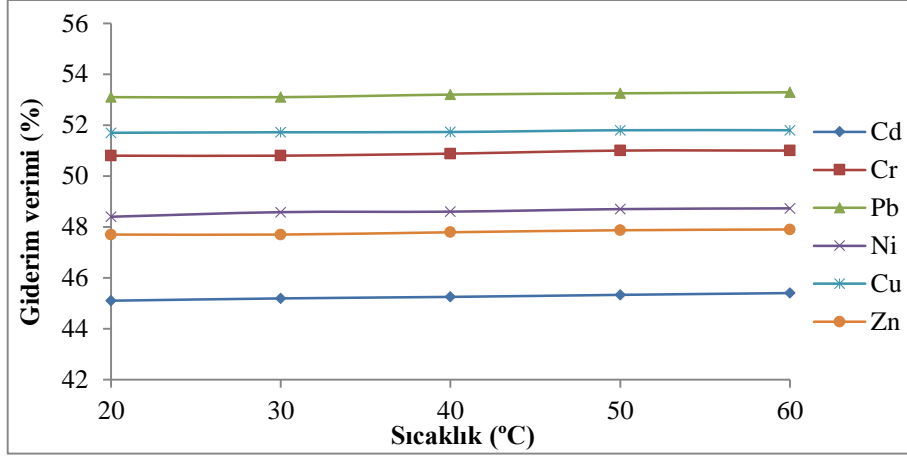
Kaya ve arkadaşları (2014), modifiye edilmiş buğday kepeği ile adsorpsiyonla Cr(VI) gideriminde en yüksek giderim verimini pH 2-2.2 arasında elde etmişlerdir.

4.4 Adsorpsiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

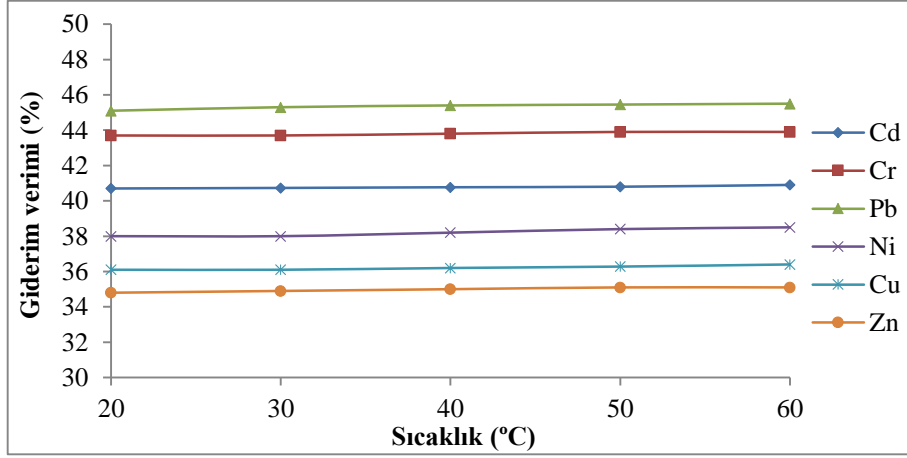
Pirina kullanılarak ağır metallerin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L'lik başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında incelendi. Artan sıcaklıklarda ağır metallerin giriş konsantrasyonlarının değişmesiyle farklılık gösteren adsorplanma verimleri Şekil 4.31–4.45 arasında gösterilmiştir.



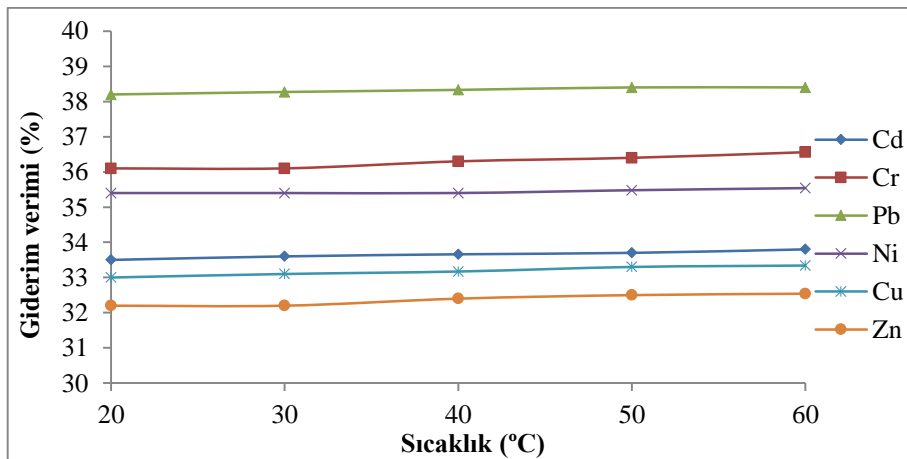
Şekil 4.31: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=5$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



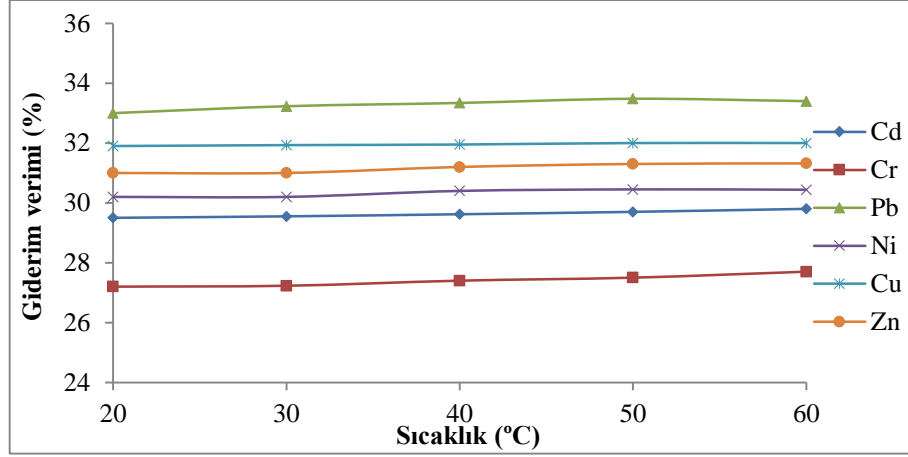
Şekil 4.32: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=10$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.33: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=25$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

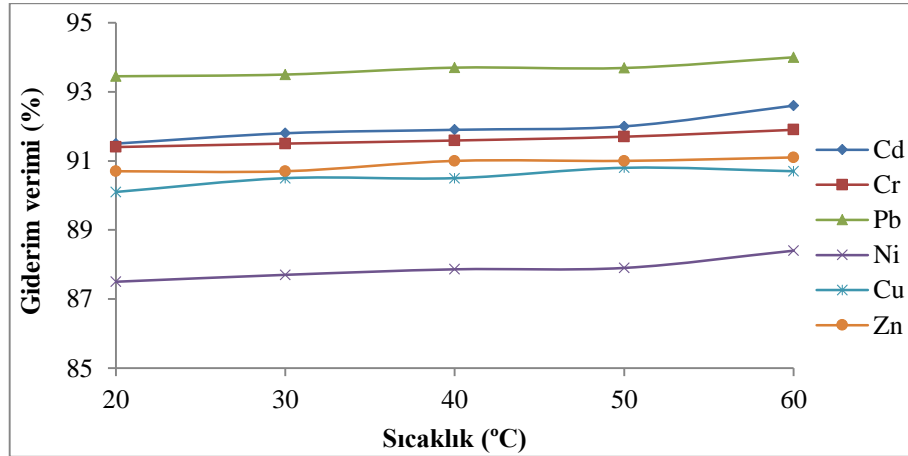


Şekil 4.34: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=50$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

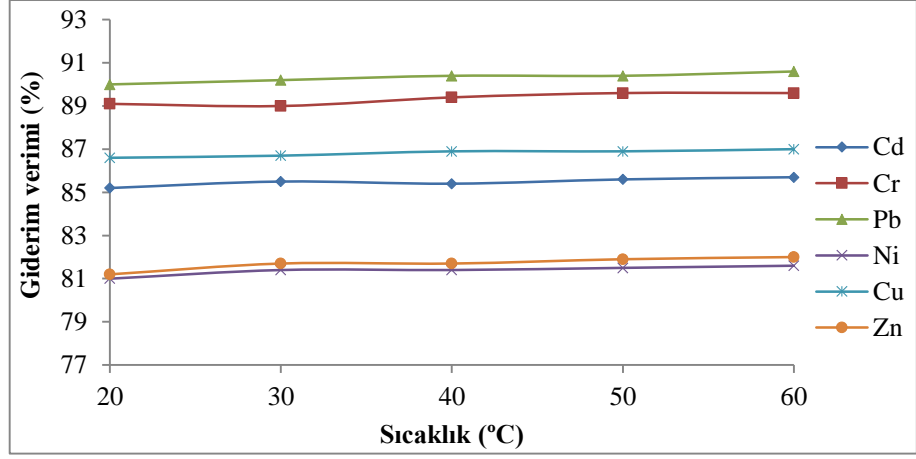


Şekil 4.35: Ham pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=100$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

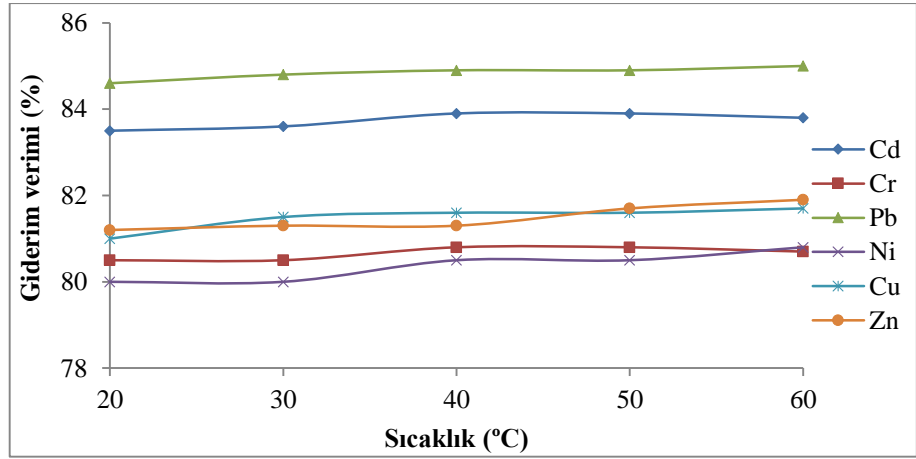
Şekil 4.31–4.35 arasında ham pirinanın kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde sıcaklık parametresinin verime etkisinin sonuçları verilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin son basamağı olarak sıcaklık faktörü incelenmiştir. Temas süresi ve pH deneylerinde de olduğu gibi giriş ağır metal konsantrasyonu arttıkça giderim veriminde azalma görülmektedir. 5 mg/L ağır metal konsantrasyonunda % 52-62 arasında verim elde edilmiştir. 100 mg/L’de ise bu verim % 27–33’e kadar düşmektedir.



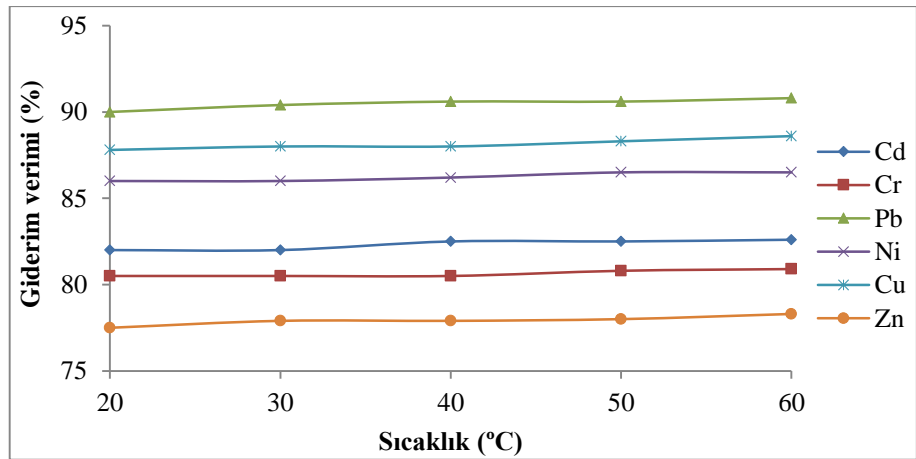
Şekil 4.36: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=5$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



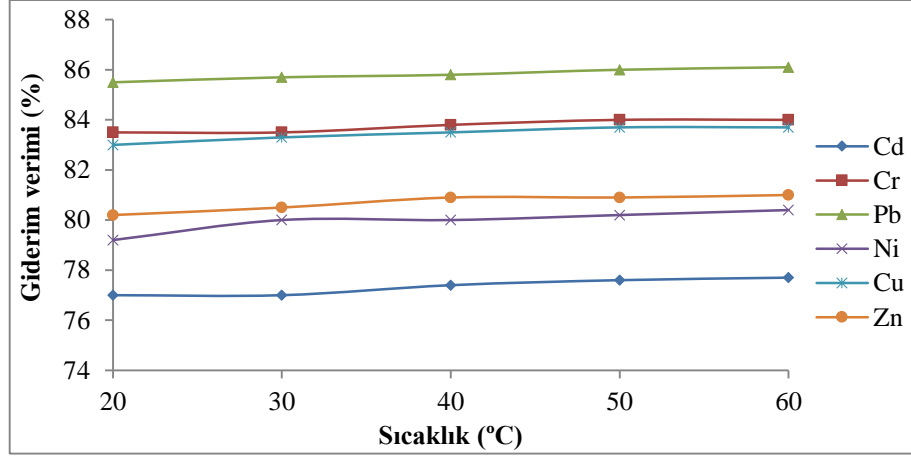
Şekil 4.37: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=10$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).



Şekil 4.38: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=25$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

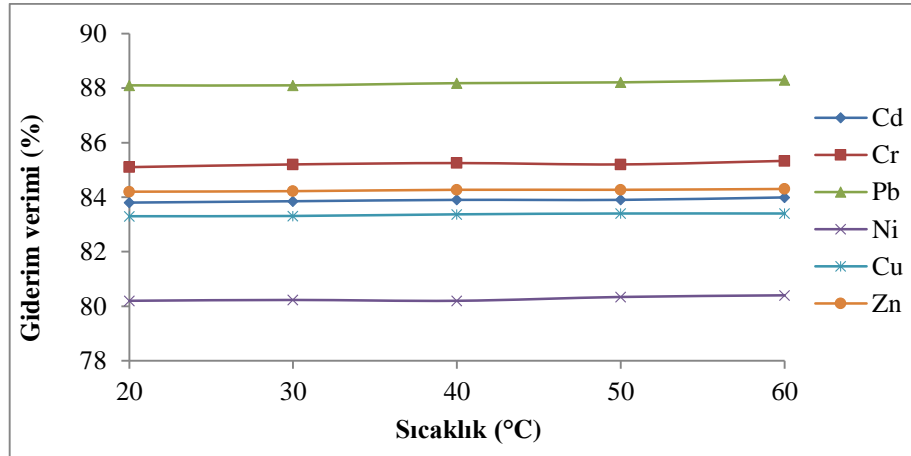


Şekil 4.39: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=50$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

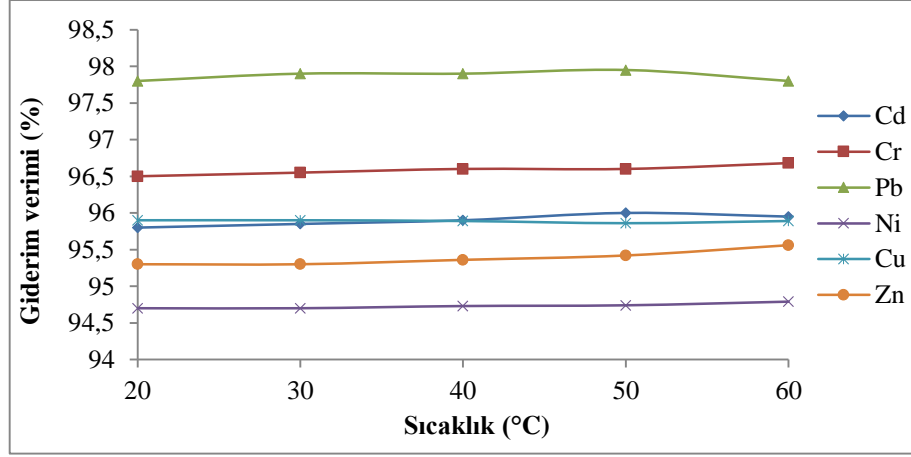


Şekil 4.40: Kimyasal ön işlemlenmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=100$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm).

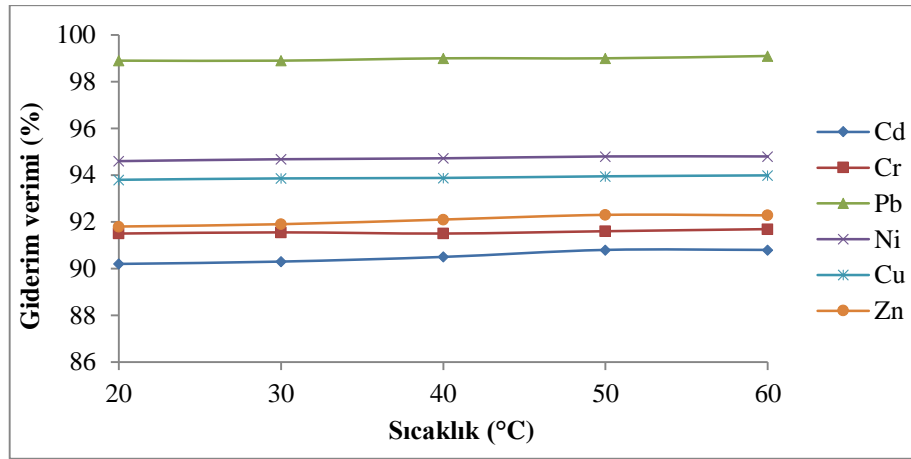
Şekil 4.36-4.40 arasında kimyasal ön işlemlenmiş pirina ile yapılan deneylerde farklı giriş konsantrasyonlarında sıcaklığın etkisinin sonuçları verilmiştir. Tüm konsantrasyon ve kullanılan ağır metallerde 20 °C maksimum adsorpsiyon verimine ulaşmak için yeterli olarak görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe giderim verimi yükselmektedir, ancak % 1-2 arasında olan bu yükselme sistemi ısıtmak için kullanılacak olan enerji düşünüldüğünde dikkate alınmamıştır.



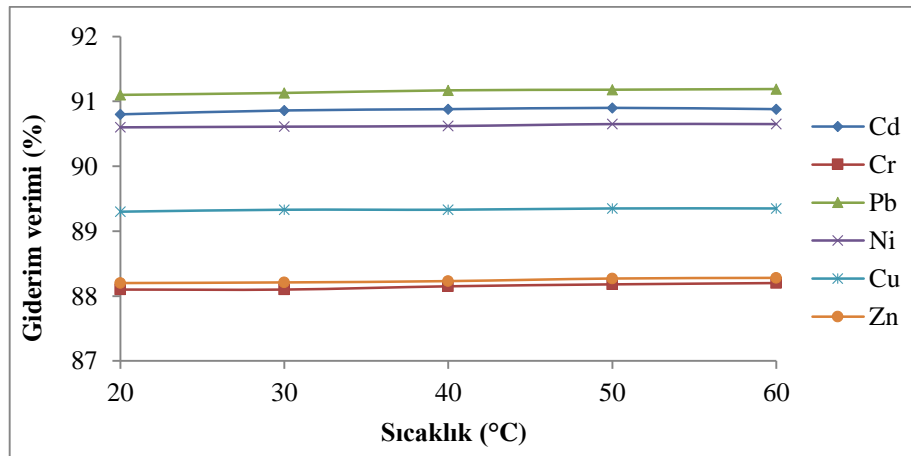
Şekil 4.41: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=5$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)



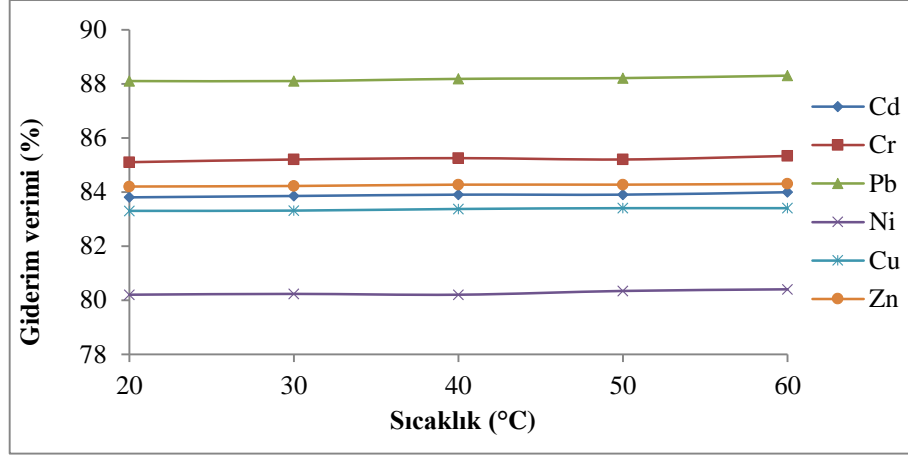
Şekil 4.42. Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=10$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



Şekil 4.43. Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=25$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



Şekil 4.44. Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=50$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, $m/V= 0.5$ g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



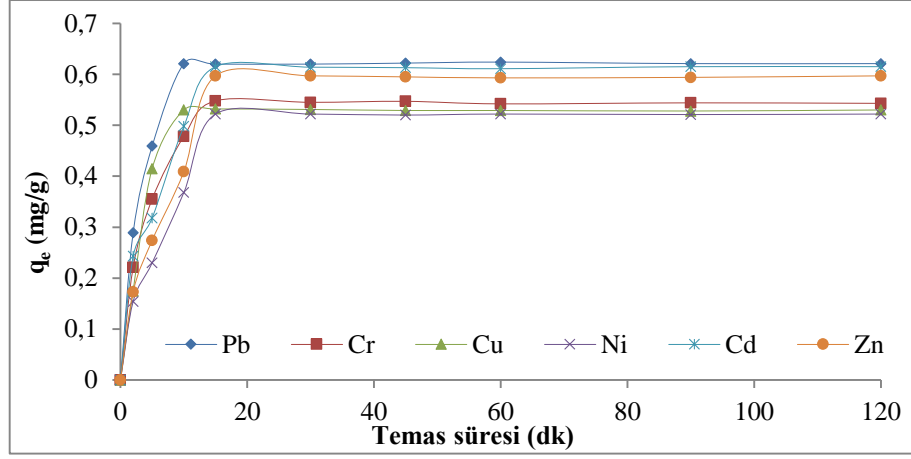
Şekil 4.45. Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine ağır metallerin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ($C_0=100$ mg/L, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)

Şekil 4.41-4.45 arasında aktifleştirilmiş pirina ile yapılan deneylerde farklı başlangıç konsantrasyonlarında sıcaklık etkisinin sonuçları verilmiştir. Farklı başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında 5 mg/L için en yüksek giderim % 97-99, 10 mg/L için % 95-97, 25 mg/L için % 90-94, 50 mg/L için % 88-91, 100 mg/L için ise % 80-85 arasında elde edilmiştir. Bu giderimler 20 °C'de gerçekleşmiş olup, sıcaklık arttıkça giderim veriminde büyük artışlar görülmemiştir.

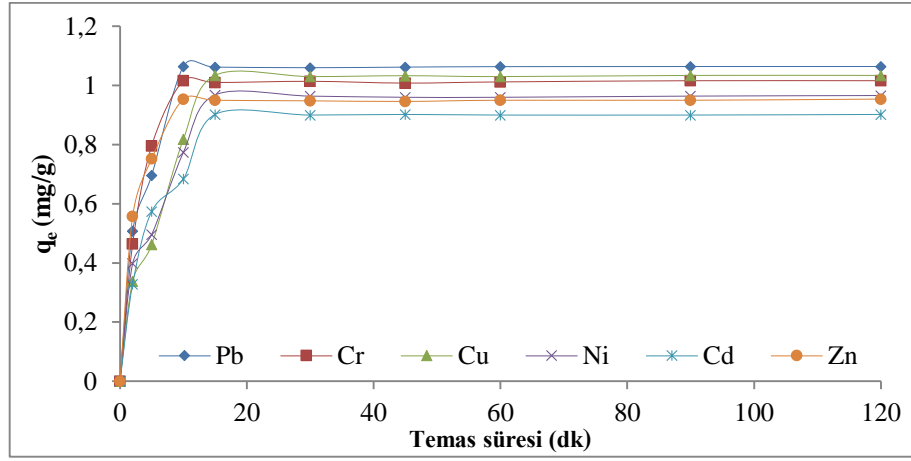
Topal ve arkadaşlarının (2011), limon kabuğunu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi çalışmalarında en uygun sıcaklık değerinin 25°C olduğunu tespit etmişlerdir.

4.5 Optimum Adsorpsiyon Şartlarında Ağır Metallerin Adsorplanma Kapasiteleri

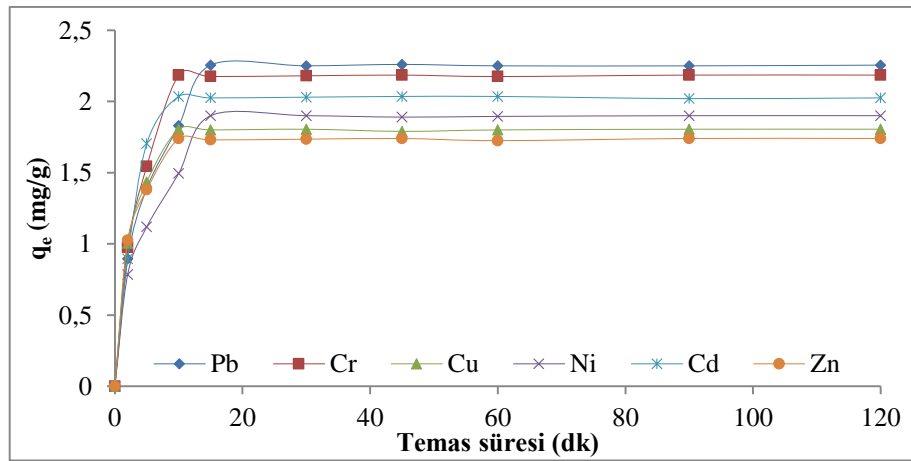
Pirina yüzeyinde ağır metallerin adsorplanma kapasiteleri ham, kimyasal ön işlemlili ve aktifleştirilmiş pirina için tüm deney setleri tamamlandıktan sonra optimum koşullar altında temas süresine bağlı olarak incelemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçların grafikleri aşağıda Şekil 4.46 ile 4.60 arasında verilmiştir.



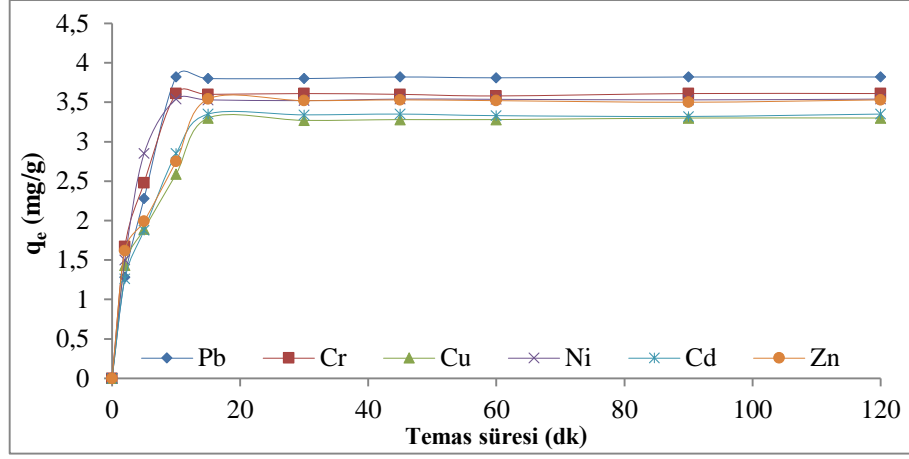
Şekil 4.46: Ham pirina yüzeyine 5 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



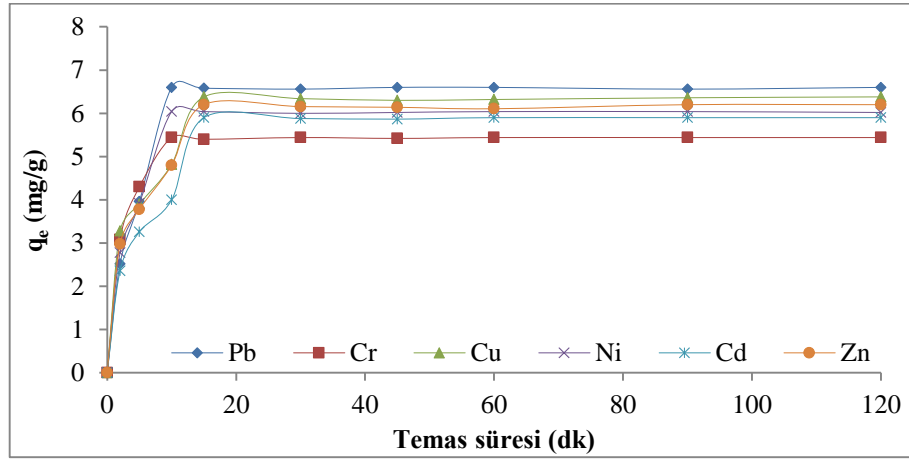
Şekil 4.47: Ham pirina yüzeyine 10 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



Şekil 4.48: Ham pirina yüzeyine 25 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)

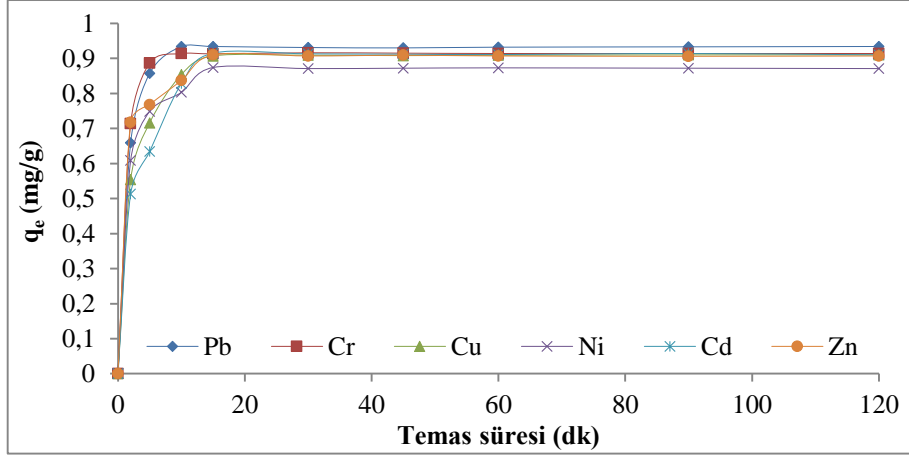


Şekil 4.49: Ham pirina yüzeyine 50 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)

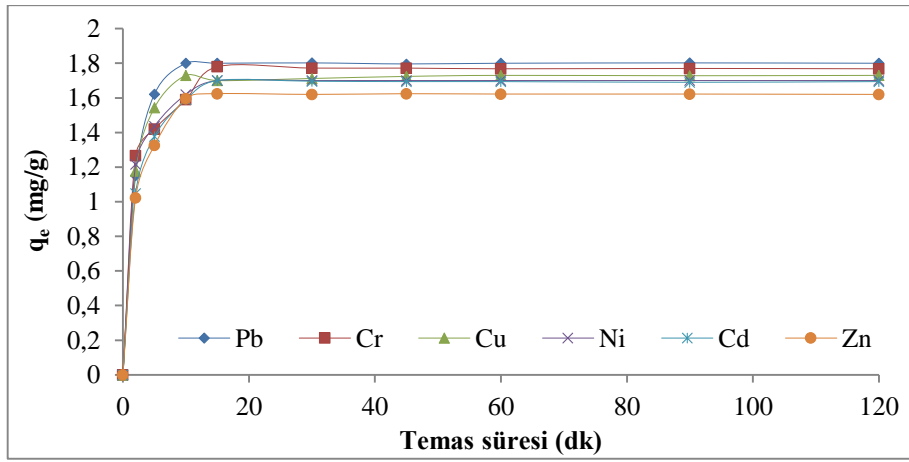


Şekil 4.50: Ham pirina yüzeyine 100 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri ($C_0=100$ mg/L, Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)

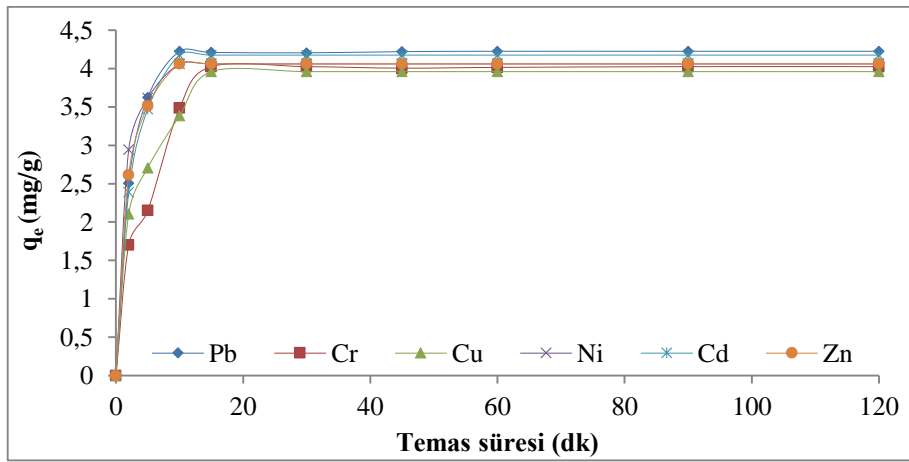
Şekil 4.46-4.50 arasında, ham pirinada ağır metallerin adsorplanma kapasiteleri gösterilmektedir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar ve ağır metaller için hızlı bir adsorpsiyon gözlenmiştir; 10 ve 15. dakikalar arasında adsorplanan ağır metal miktarı en yüksek değerine ulaşmıştır. 5 mg/L giriş ağır metal konsantrasyonunda adsorplanma kapasiteleri 0.5 ile 0.65 mg/g arasındadır. Başlangıç ağır metal konsantrasyonu arttıkça adsorplanma kapasitesi de artmaktadır. Adsorplanma kapasiteleri 10 mg/L için 0.9 ile 1.1 mg/g. 25 mg/L için 1.7 ile 2.4 mg/g. 50 mg/L için 3.3 ile 3.9 mg/g ve 100 mg/L için 5.4 ile 6.8 mg/g arasındadır.



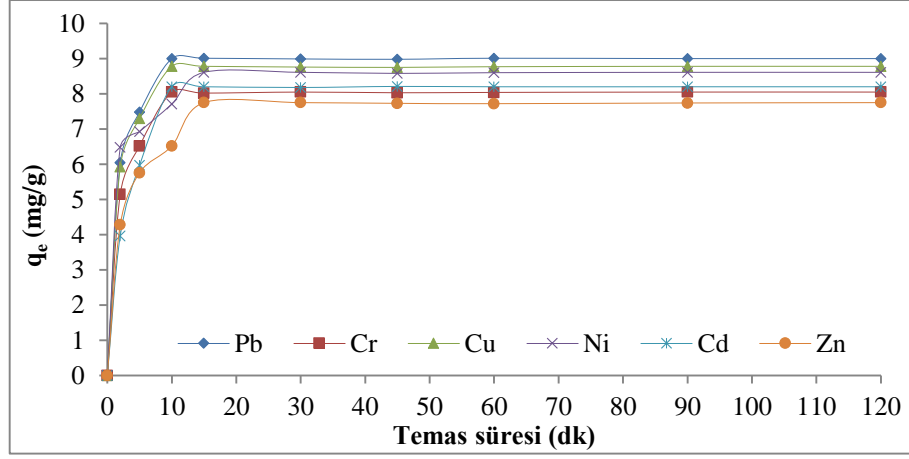
Şekil 4.51: Kimyasal ön işlemlenmiş pirinaya yüzeyine 5 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



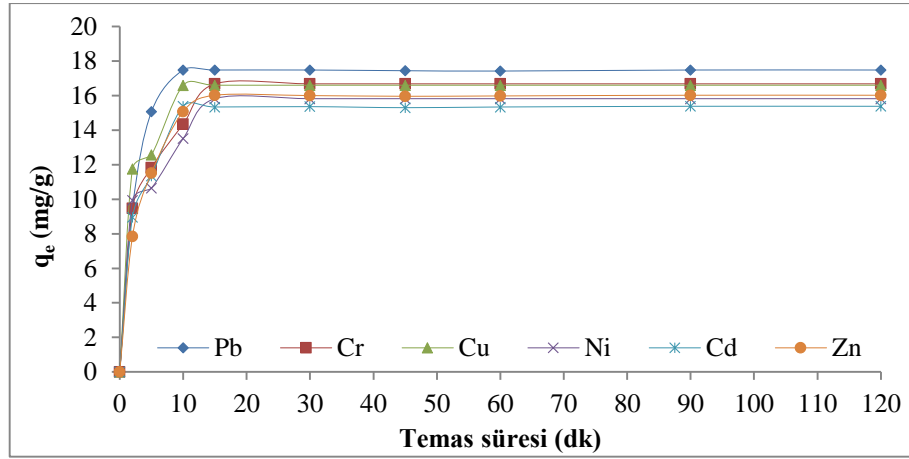
Şekil 4.52: Kimyasal ön işlemlenmiş pirinaya yüzeyine 10 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



Şekil 4.53: Kimyasal ön işlemlenmiş pirinaya yüzeyine 25 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)

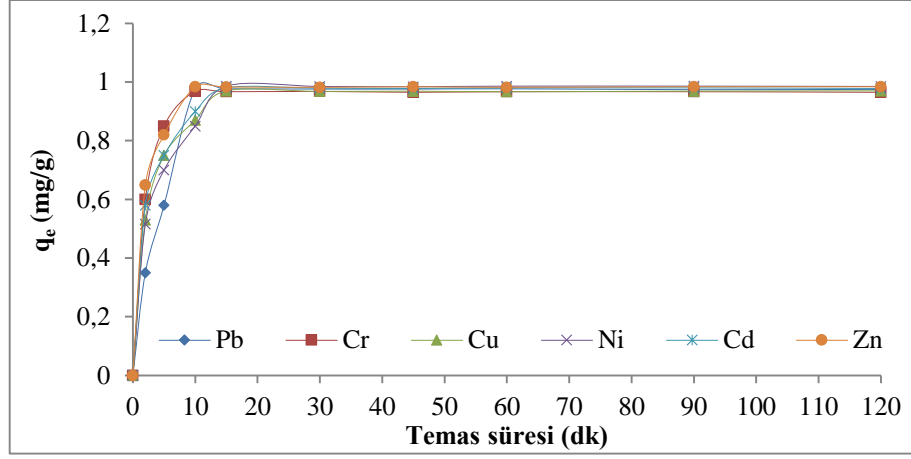


Şekil 4.54: Kimyasal ön işlemlenmiş pirinada yüzeyine 50 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)

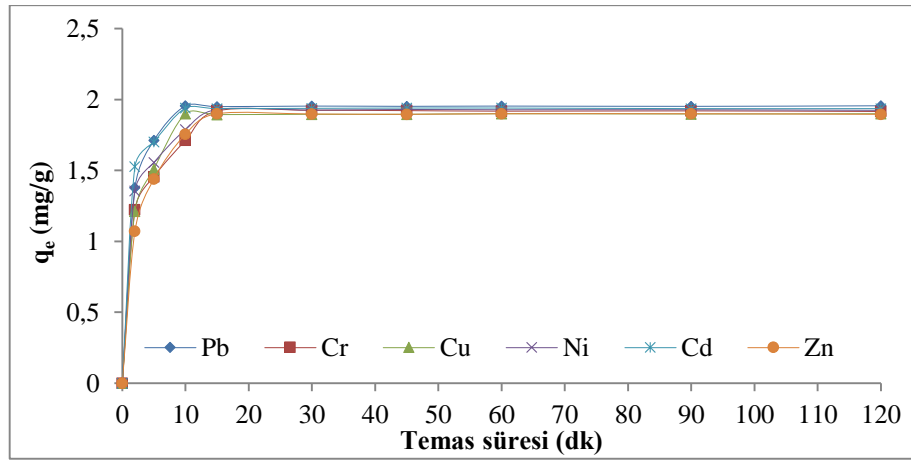


Şekil 4.55. Kimyasal ön işlemlenmiş pirinada yüzeyine 100 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)

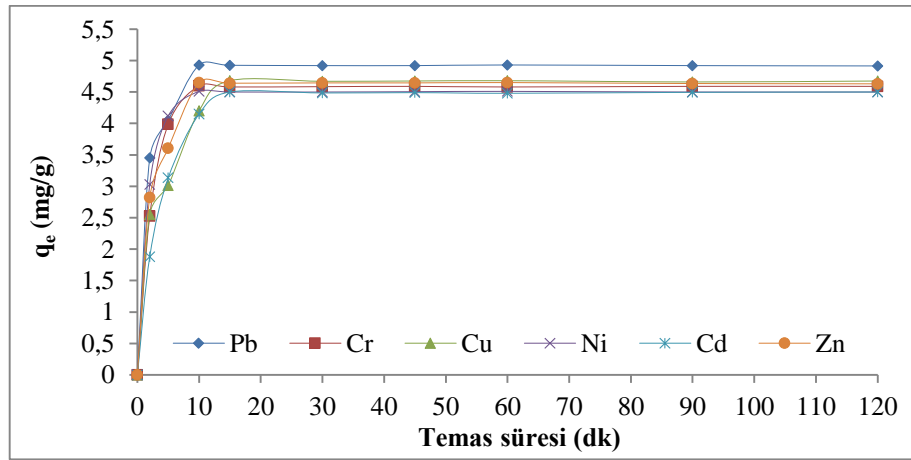
Şekil 4.51 ile 4.55 arasında, kimyasal ön işlem yapılmış pirinada ağır metallerin adsorplanma kapasiteleri gösterilmektedir. Başlangıç ağır metal konsantrasyonu arttıkça adsorplanma kapasitesi de artmıştır. 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L için adsorplanma kapasiteleri(q_e) sırasıyla; 0.85-0.95 mg/g. 1.6-1.8 mg/g. 3.8-4.3 mg/g. 7.9-9.1 mg/g ve 15-18 mg/g arasındadır.



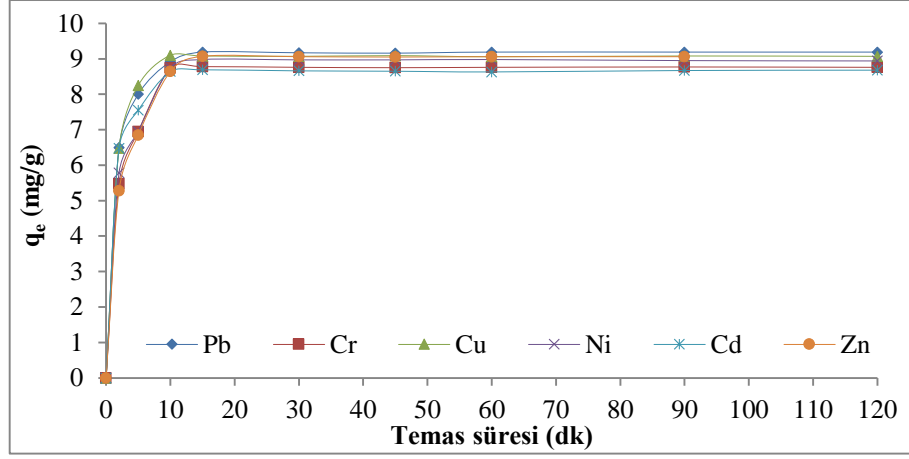
Şekil 4.56. Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 5 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık= 20°C, Çalkalama hızı= 250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



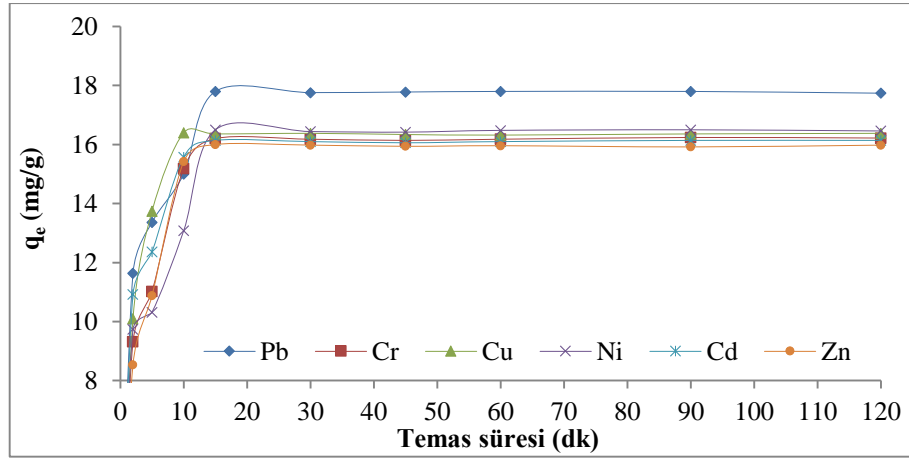
Şekil 4.57: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 10 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)



Şekil 4.58: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 25 mg/L’de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V= 0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)



Şekil 4.59: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 50 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu= 0.5-2 mm)

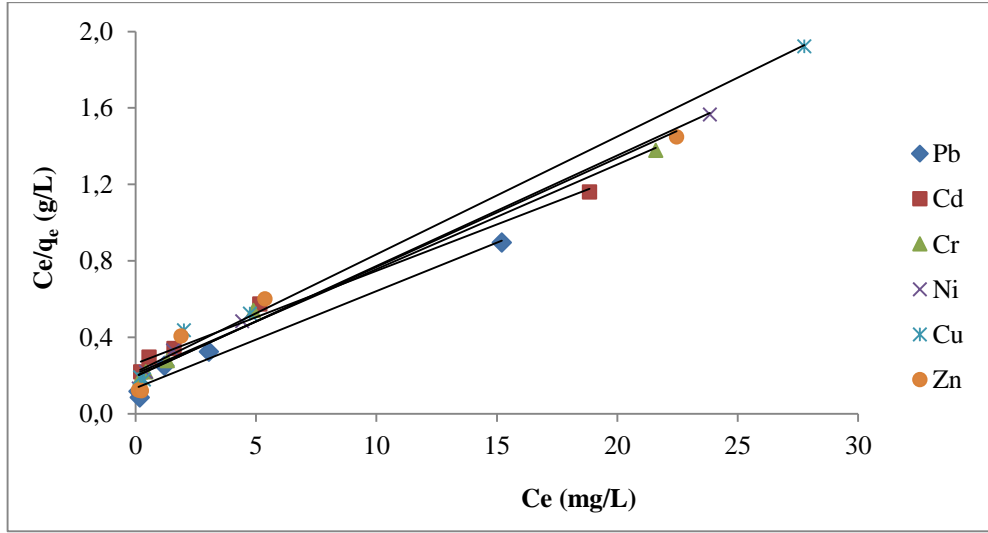


Şekil 4.60: Aktifleştirilmiş pirina yüzeyine 100 mg/L'de ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=20°C, Çalkalama hızı=250 rpm, m/V=0.5 g/100 mL, Dane boyutu=0.5-2 mm)

Şekil 4.56 ile 4.60 arasında, aktifleştirilmiş pirinada ağır metallerin adsorplanma kapasiteleri gösterilmektedir. 5 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonunda adsorplanma kapasiteleri 1 mg/g civarındadır. 10, 25, 50 ve 100 mg/L konsantrasyonlarında ise sırasıyla; 1.8-2 mg/g, 4.5-5 mg/g, 8.5-9.1 mg/g, 16-17 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri bulunmuştur. Ağır metal konsantrasyonu yükseldikçe adsorplanma kapasitelerinde artış görülmektedir.

4.6 İzoterm İncelemeleri

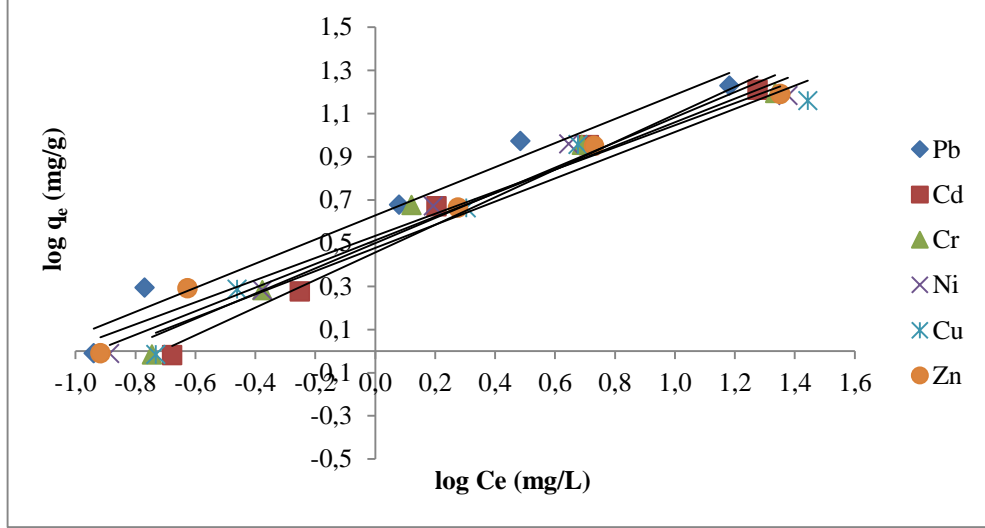
Pirina üzerine ağır metallerin adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modellerine göre incelendi. Pirina üzerine ağır metallerin adsorpsiyon izoterm incelemeleri farklı başlangıç konsantrasyonlarında (5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L), $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0.5 g adsorban miktarında incelendi. Elde edilen Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich(D-R), Brunauer-Emmett-Teller(BET) izotermi sırasıyla aşağıda gösterildi. Elde edilen izotermi aşağıda Şekil 4.61 ile 4.65 arasında gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ise Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.61: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Şekil 4.61'de ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi gösterilmektedir. Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn 0.99'lük korelasyon değerine, Pb ise 0.98'lik korelasyon değerine sahiptir. Yüksek korelasyon değerlerinden dolayı ağır metallerin tümü için Langmuir izotermine uyum olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uyum adsorban yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığını gösterir. Langmuir izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

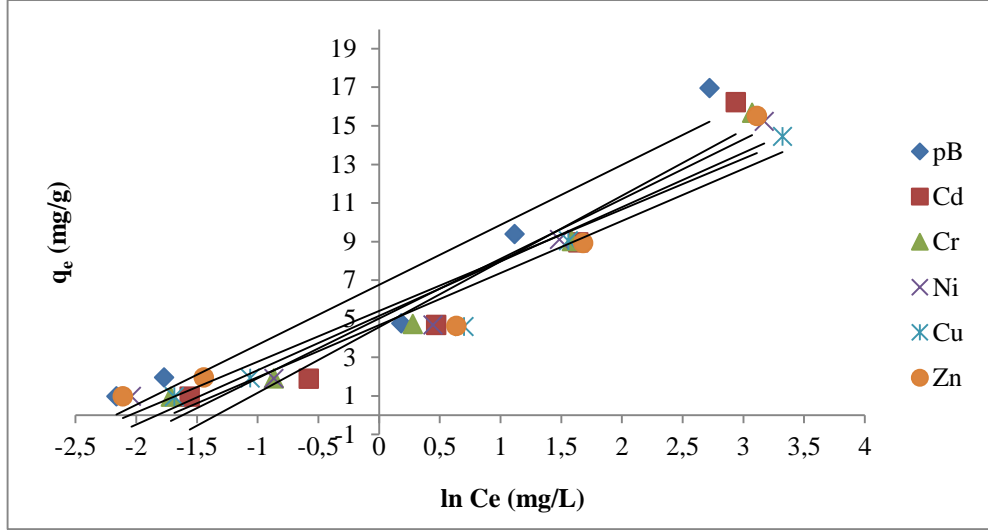
Alslaibi ve arkadaşları (2013), zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltide kadmiyum giderimini yürütmüşlerdir. Yaptıkları izoterm çalışmasında Freundlich ve Langmuir izotermelerini incelemişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.62: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izotermi

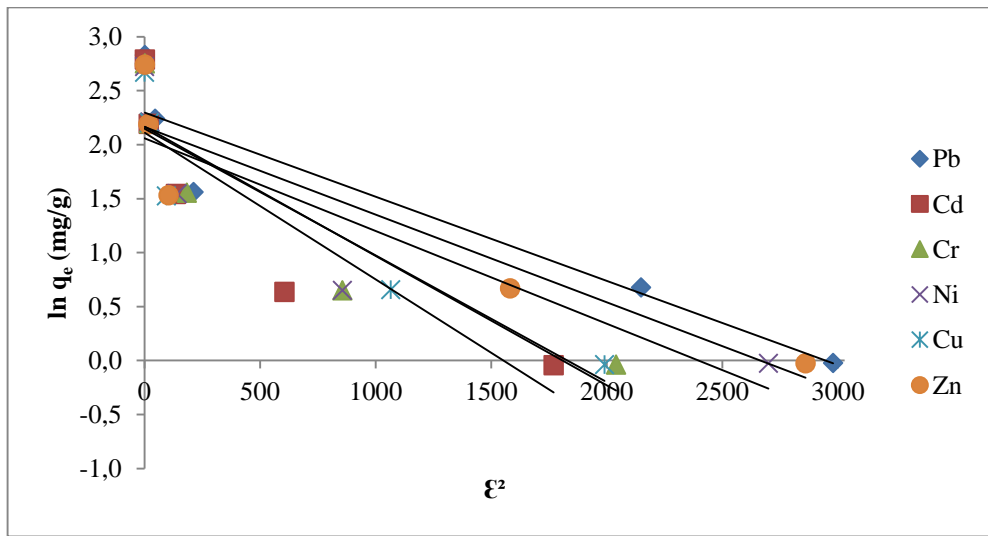
Şekil 4.62’de ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi verilmiştir. Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi için Cd ve Zn 0.99’luk, Ni 0.98’lik, Cr ve Pb 0.97’lik, Cu ise 0.96’lık yüksek korelasyon değerine sahiptir. Bu korelasyon değerleri adsorpsiyonun Freundlich izotermine de uyduğuna işaret eder. Freundlich sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k değerleri ve adsorpsiyon şiddetini ifade eden değerleri aşağıdaki Çizelge 4.4’de verilmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonu fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder.

Isa ve arkadaşları (2008), palmye ağacı lifleriyle Ni adsorpsiyonunu çalışmışlar ve izoterm icellemelerinde en uygun izoterm Freundlich olduğunu tespit etmişlerdir.



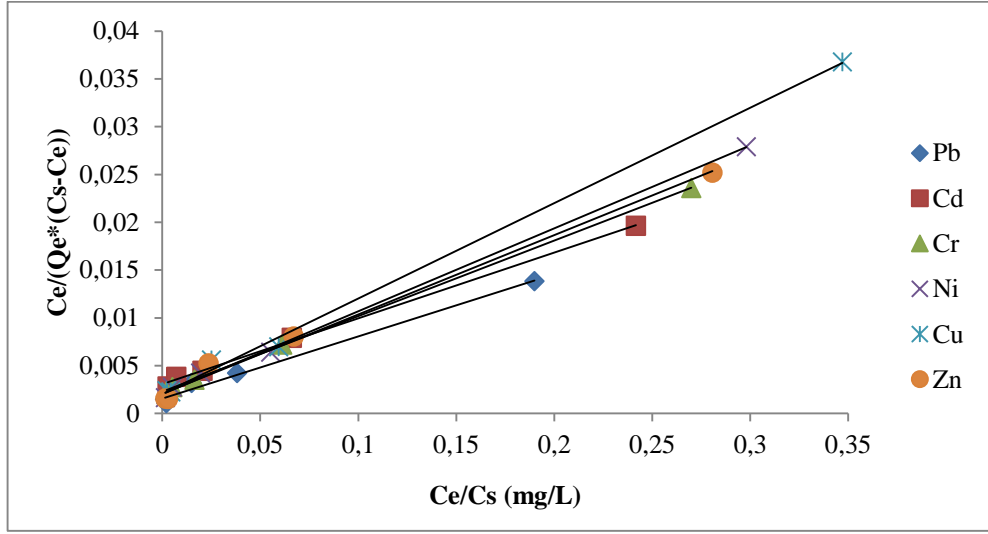
Şekil 4.63: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun Temkin izotermi

Şekil 4.63’de ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunda Temkin izotermi verilmiştir. Elde edilen korelasyon değerleri Cr ve Cu için 0.96; Ni için 0.95; Cd için 0.94; Pb için 0.93 ve Zn için 0.92’dir. Bu yüksek korelasyon değerleri Temkin izotermine de uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısıyla ilgili olan B değerleri ve denge bağlanma sabitini ifade eden At değerleri aşağıdaki Çizelge 4.4’de verilmiştir. Adsorpsiyonun Temkin izotermine de uyması pirina yüzeyinin ağır metal ile örtüldüğüne ve örtünme arttıkça adsorpsiyon ısısında bir azalmanın meydana geldiğine işaret eder.



Şekil 4.64: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun D-R izotermi

Şekil 4.64’de ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunda D-R izotermi verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden X_m değerleri ve adsorpsiyon enerjisini ifade eden K_1 sabitinin değerleri aşağıda Çizelge 4.1 ile 4.6 arasında verilmiştir. Pb için 0.88’lik, Cu için 0.87’lik, Zn için 0.86’lık, Cr için 0.84’lük, Cd için 0.79’lük, Ni için 0.78’lik korelasyon değerleri elde edildi. Düşük korelasyon değerlerinden dolayı D-R izoterminde uyum sağlamadığı söylenebilir. D-R izoterm sabitleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.65: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun BET izotermi

Şekil 4.65’de ağır metaller için BET izoterminin verileri gösterilmektedir. Kullanılan tüm ağır metaller için korelasyon değerleri 0.99 olduğundan bu izoterme uymaktadır. Adsorpsiyonun BET izoterminde uyması diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Ayrıca her bir tabakada eşit adsorplamanın olduğunu kabul eder.

Feng ve arkadaşları (2004), pirinç kabuğu külü ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Fe ve Hg giderimini çalışmış olup, yapılan çalışmada adsorpsiyonun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

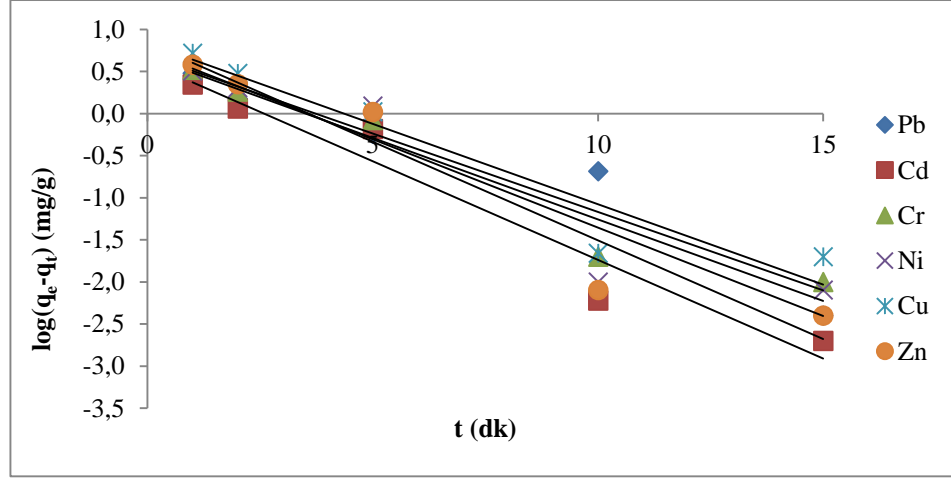
Çizelge 4.4: Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R ve BET izoterm sabitleri

	Langmuir	Freundlich	Temkin	D-R	BET
Cd	Q_o (mg/g) =20.589	k (mg/g) =2.862	B (J/mol) =7.057	X^*m (mg/g)=8.259	C_{BET} =23.38
	b (L/mg) =0.185	n (g/L) =1.564	A_T (L/g) = 2.108	K' (mol ² /J ²)=-0.0014	Q_s =13.91
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.94$	$R^2 = 0.79$	$R^2 = 0.99$
Cr	Q_o (mg/g) =18.285	k (mg/g) = 3.157	B (J/mol) =7.759	X^*m (mg/g)=8.735	C_{BET} =35.72
	b (L/mg) =0.260	n (g/L) = 1.715	A_T (L/g) = 1.857	K' (mol ² /J ²)=-0.0012	Q_s =12.30
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 0.96$	$R^2 = 0.84$	$R^2 = 0.99$
Pb	Q_o (mg/g) =19.694	k (mg/g) =4.252	B (J/mol) =7.723	X^*m (mg/g)=9.940	C_{BET} =42.94
	b (L/mg) =0.376	n (g/L) = 1.790	A_T (L/g) = 1.585	K' (mol ² /J ²)=-0.0008	Q_s =15.01
	$R^2 = 0.98$	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 0.93$	$R^2 = 0.88$	$R^2 = 0.99$
Ni	Q_o (mg/g) =17.297	k (mg/g) =3.255	B (J/mol) = 8.524	X^*m (mg/g)=7.847	C_{BET} =44.13
	b (L/mg) =0.295	n (g/L) = 1.828	A_T (L/g) = 1.729	K' (mol ² /J ²)=-0.0009	Q_s =11.27
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.98$	$R^2 = 0.95$	$R^2 = 0.78$	$R^2 = 0.99$
Cu	Q_o (mg/g) =16.229	k (mg/g) =3.004	B (J/mol)= 8.897	X^*m (mg/g)=8.576	C_{BET} =49.42
	b (L/mg) =0.281	n (g/L) = 1.864	A_T (L/g) = 1.783	K' (mol ² /J ²)=-0.0012	Q_s =9.819
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.96$	$R^2 = 0.96$	$R^2 = 0.87$	$R^2 = 0.99$
Zn	Q_o (mg/g) =17.524	k (mg/g) =3.419	B (J/mol)= 9.133	X^*m (mg/g)=8.691	C_{BET} =41.15
	b (L/mg) =0.289	n (g/L) = 1.952	A_T (L/g) = 1.626	K' (mol ² /J ²)=-0.0008	Q_s =11.76
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.92$	$R^2 = 0.86$	$R^2 = 0.99$

Çizelge 4.4’de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R ve BET izotermi için elde edilen adsorpsiyon izoterm sabitleri ve korelasyon değerleri (R^2) verilmiştir. Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metalleri için adsorpsiyon değerlerinin Langmuir, Freundlich ve BET izotermine daha çok uyum sağladığı görülmektedir.

4.7 Kinetik İncelemeleri

Pirina üzerine ağır metallerin adsorpsiyonun kinetiği yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelendi. Şekil 4.66 ile 4.68 arasında kinetiklerin grafikleri gösterilmektedir.

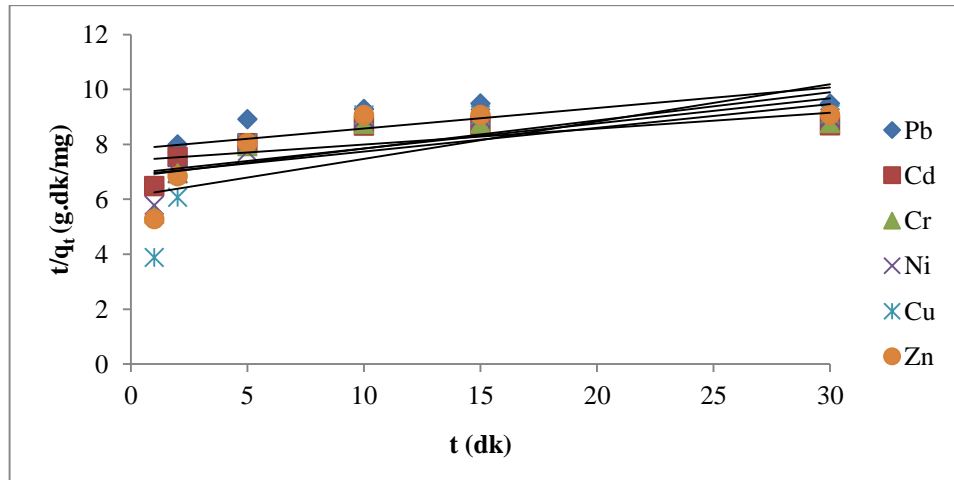


Şekil 4.66: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.66'daki her bir ağır metal grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Pb için;	$y = -0.1863x + 0.6954$	$R^2 = 0.934$	$k_1 = -0.42914$
Cd için;	$y = -0.2343x + 0.6063$	$R^2 = 0.946$	$k_1 = -0.53949$
Cr için;	$y = -0.1936x + 0.6792$	$R^2 = 0.946$	$k_1 = -0.44593$
Ni için;	$y = -0.2098x + 0.7451$	$R^2 = 0.9004$	$k_1 = -0.48316$
Cu için;	$y = -0.1906x + 0.8303$	$R^2 = 0.9131$	$k_1 = -0.43910$
Zn için;	$y = -0.2343x + 0.8361$	$R^2 = 0.9318$	$k_1 = -0.53956$

Denklemlere dikkat edildiğinde tüm konsantrasyonlar için yüksek korelasyon değerlerinin elde edildiği ve bu değerlerin $R^2 = 0.9004-0.946$ arasında yer aldığı belirlendi.

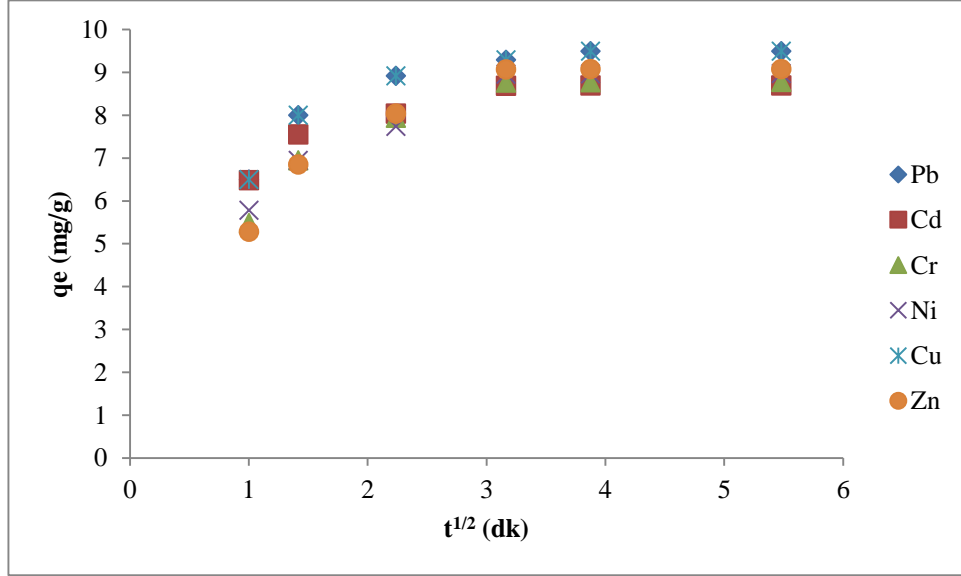


Şekil 4.67: Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik grafiği

Şekil 4.67'deki her bir ağır metal grafiği için elde edilen denklemler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Pb için;	$y = 0.0749x + 7.8303$	$R^2 = 0.479$	$k_2=0.000716$
Cd için;	$y = 0.058x + 7.4165$	$R^2 = 0.5023$	$k_2=0.000453$
Cr için;	$y = 0.0868x + 6.8691$	$R^2 = 0.4994$	$k_2=0.001096$
Ni için;	$y = 0.0913x + 6.9346$	$R^2 = 0.5615$	$k_2=0.001096$
Cu için;	$y = 0.1361x + 6.1089$	$R^2 = 0.481$	$k_2=0.00303$
Zn için;	$y = 0.1023x + 6.8245$	$R^2 = 0.5124$	$k_2=0.001533$

Yukarıdaki denklemlere dikkat edildiğinde korelasyon değerlerinin çok düşük olduğu ve bu değerlerin $R^2 = 0.479-0.5615$ arasında olduğu belirlendi. Bu nedenle ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetiğe uymamaktadır.



Şekil 4.68. Ağır metallerin pirina üzerine adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Şekil 4.68.'deki her bir ağır metal grafiği için elde edilen denklemler ve sabitler sırasıyla aşağıda gösterilmiştir.

Pb için;	$y = 0.5775x + 6.9644$	$R^2 = 0.6678$	$k_i = 0.577494$
Cd için;	$y = 0.4448x + 6.7526$	$R^2 = 0.6961$	$k_i = 0.444822$
Cr için;	$y = 0.6684x + 5.8682$	$R^2 = 0.6945$	$k_i = 0.668352$
Ni için;	$y = 0.6913x + 5.9163$	$R^2 = 0.7536$	$k_i = 0.691269$
Cu için;	$y = 1.0553x + 4.5195$	$R^2 = 0.6776$	$k_i = 1.055252$
Zn için;	$y = 0.786x + 5.6505$	$R^2 = 0.7087$	$k_i = 0.785955$

Denklemlere dikkat edildiğinde uyum olmadığı görülmektedir. Partikül içi difüzyona uyumun olabilmesi için elde edilen doğruların (plot) orjinden geçmesi gerekir. Şekle dikkat edilirse 30. dk'ya kadar tüm süreler için bütün konsantrasyonlarda lineer bir doğrunun elde edilmediği görülmektedir. Ancak ilk 5 dk'da adsorpsiyon mekanizması lineerlik göstermektedir. Grafik göz önüne alındığında korelasyon değerlerinin 0.85'ten daha büyük oldukları gözlenmiştir. Beşinci dakikadan sonraki tüm süreler için ise korelasyon değerlerinin 0.668 ile 0.754 arasında yer aldığı görülmüştür. Buna göre ilk beş dakika içerisinde adsorpsiyonun sulu fazdan pirina yüzeyine hızlı bir şekilde yüzey adsorpsiyonu şeklinde gerçekleştiği, ilk beş dakikadan sonraki tüm süreler için ise elde edilen düşük korelasyon değerlerinden dolayı partikül içi difüzyonun meydana gelmediği söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zeytin ve zeytinyağı endüstrisinin atığı olan pirinanın adsorban olarak kullanılması ile sulu çözeltilerde ağır metallerin giderim çalışması yapılmıştır. Çalışma içerisinde işletme koşullarının optimizasyonu için temas süresi, adsorban miktarı, pH ve sıcaklık değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. Bu araştırma sırasında adsorban olarak kullanılan pirinanın üç formu hazırlanmış ve yukarıda belirtilen işletme koşulları altında değerlendirilmiştir. İzoterm ve kinetik çalışmaları aktifleştirilmiş pirina üzerinden incelenmiştir.

Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalarda Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metallerinin 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L'lik başlangıç ağır metal konsantrasyonlarında ham pirinanın 0.5 g/100 mL adsorban miktarında, pH 2-4, 20 °C sıcaklıkta ve 10-15 dk bekletme sürelerinde maksimum giderim verimleri elde edilmiştir. Bu giderim verimleri Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için başlangıç konsantrasyonlarına göre 5 mg/L'de % 52-62, 10 mg/L'de % 45-53, 25 mg/L'de % 34-45, 50 mg/L'de % 32-38 ve 100 mg/L'de % 27-33 arasında elde edilmiştir.

Kimyasal ön işlem yapılan pirinanın kullanılması sonucunda başlangıç konsantrasyonlarına karşı tüm ağır metaller için giderim oranı 5 mg/L'de % 87-92, 10 mg/L'de % 81-90, 25 mg/L'de % 79-85, 50 mg/L'de % 77.5-90 ve 100 mg/L'de % 77-87 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Aktifleştirme işlemi sonucunda elde edilen pirinanın kullanımı ile 5, 10, 25, 50 ve 100 mg/L başlangıç ağır metal konsantrasyonları için sırası ile % 97-99.7, % 95-97.8, % 90-98.6, % 86.9-92, % 80-89 arasında giderim verimleri elde edilmiştir.

Tüm ağır metaller için aktifleştirilmiş pirinanın adsorpsiyon yönteminde kullanılması ile en yüksek arıtım verimi gerçekleştirilmiştir. Bu arıtma 20°C sıcaklıkta, 250 rpm çalkalama hızında, 0.5-2 mm dane boyutlarında, 3-4 pH aralığında gerçekleştirilmiştir. En uygun işletme şartları altında Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metallerinin adsorplanma kapasiteleri (q_e) 5 mg/L kirletici konsantrasyonunda 0.9-1 mg/g, 10 mg/L kirletici konsantrasyonunda 1.8-1.9 mg/g, 25 mg/L kirletici

konsantrasyonunda 4.5-5 mg/g, 50 mg/L kirletici konsantrasyonunda 8.8-9.2 ve 100 mg/L kirletici konsantrasyonunda 16.1-18.7 mg/g arasında elde edilmiştir.

Yapılan izoterm incelemelerine göre Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn ağır metallerinin tümünde en çok Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Langmuir izotermi incelemeleri sonucunda R^2 değerleri Pb için 0.98, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için ise 0,99 olarak bulunmuştur. Freundlich izotermi incelemeleri sonucunda R^2 değerleri Cd ve Zn için 0.99, Ni 0.98, Cr ve Pb 0.97, Cu için ise 0.96'dır. Tempkin izoterminde ise R^2 değerleri 0.92-0.96 arasındadır. BET izotermi için ise R^2 değerleri tüm ağır metaller için 0.99'luk korelasyon değeri vermiştir.

Kinetik incelemeler sonucunda elde edilen korelasyon değerleri sonucunda adsorpsiyonun Pb, Cd, Cr, Ni, Cu ve Zn için yalancı birinci dereceden kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Korelasyon değerleri yukarıdaki ağır metallerde sırası ile 0.934, 0.946, 0.946, 0.9004, 0.9131 ve 0.9318 olarak bulunmuştur.

Bu konu ile ilgili yapılacak bilimsel çalışmalara önerilerimiz ise;

1. Çalışmadan elde edilen adsorpsiyon şartlarının kullanılmasıyla, tüm ağır metalleri içeren sulu çözelti hazırlanarak adsorpsiyon için kolon çalışması yapılması,
2. Endüstriyel atıksularda adsorpsiyon yöntemiyle ağır metal gideriminde pirina kullanılarak hazırlanan kolon çalışmasının yapılması,
3. Adsorpsiyonda kolon çalışması yapılarak maliyet analizinin çıkartılması,
4. Adsorban olarak kullanılan pirinanın SEM görüntüleri ve FT-IR analizlerinin alınması,
5. Pirina ile adsorpsiyon çalışmasında desorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve termodinamik incelemelerinin yapılmasıdır.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Alma, M.H., 2004a. Removal of Cu (II) from Aqueous Solution by Calabrian Pine Bark Wastes, *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 585-590.
- Acemioğlu, B., 2004b. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes, *Bioresource Technology* 93, 99-102.
- Adamson A.W., Gast, 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, A.P. John Bill and Sons Inc, Canada, Toronto, 6 th edition, 617-620.
- Addemir O., Ağma E., Arslan C., 1995. *Çinko*, Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- Aeresol & Particulate Research Lab. 2006. Adsorption Reading, Chap12. Adres: www.ees.ufl.edu/homepp/cywu/ENV4121/adsorption.ppt
- Ahmaruzzaman M., 2001. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Advances in Colloid and Interface Science*, 36–59.
- Akyıldız, H., 2007. H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Albayrak, F., 1990. Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. ve Guan, C.T., 2004. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes - A review, *Global Nest*, 6, 3, 222-230.
- Alkhamis, T.M., Kablan, M.M., 1999. Olive cake as an energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment, *Energy Conversion & Management*, 40, 17, 1863–1870.
- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Foul, A.A., 2013. Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 589–599.

- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C., Karatas, M., 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J. Hazardous Materials*, 141, 77–85.
- Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Lewandowski, G.A., Jou, C.J., 1999. *Water Research*, 33, 681–692.
- Aydın İli Araştırma ve Geliştirme Vakfı raporları, 2001.
- Aziza, A., Oualia, M.S., Elandaloussia, E.H., 2009. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441–447.
- Banat I.M, Nigam P, Singh D, Marchant R., 1996. *Bioresources Technology*, 58, 217.
- Baral, S.S., Das, S.N., Rath, P., 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochemical Engineering*, 31, 216–222.
- Baş, L. ve Demet, Ö., 1992. Çevresel toksikoloji yönünden bazı ağır metaller, *Ekoloji Dergisi*, 5, 42-46.
- Başbüyük, M., Forster, C.F, 2003. An examination of adsorption characteristics of basic dye on to live activated sludge system, *Process Biochemical*, 38, 1311-1316.
- Berkem A.R., S.Baykut, 1980. *Fizikokimya*, İ.Ü.Yayıncılık, İstanbul.
- Bozkan H., 2012. Azo boyaların zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- CEC, 1980. Adapting and supplementing in respect of certain contracting authorities, Brussels, Belgium.
- Cegarra, J., Amor, J.B., Gonzalvez, J., Bernal, M.P., Roig, A., 2000. Characteristics of a new solid olive-mill by-product (alperujo) and its suitability for composting, *Proceedings of the International Composting Symposium*, 124–140.
- Chu, H. C. ve Chen, K.M., 2002a. Reuse of activated sludge biomass I. Removal of basic dyes on biomass, *Process Bio.*, 37, 1129-1134.

- Chu, H. C. ve Chen, K. M.,2002b. Reuse of activated sludge biomass II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Bio.*, 37, 1129-1134.
- Çakır, E.Ü., Tosunoğlu, V., Bayhan, Y.K., 2013. Ceviz ağacı talaşı (*Juglans Regia L.*)'nın krom (VI) adsorpsiyonu üzerine etkileri, *Alınteri dergisi*, 24, 12-19.
- Dağdelen, S., 2012, Remazol brilliant blue R boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A, Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.
- Demiral, H., Demiral İ., Tümsek F., Karabacakoğlu B., 2008. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, *Chemical Engineering Journal*, 144, 188–196.
- Demirbaş, Ö., Alkan, M. and Doğan, M. 2002. *Adsorption*, 8, 341-349.
- Demirbaş, E., Kobya, M., Senturk, E., Ozkan, T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, 30, 4, 533–539.
- Demirtepe, M., 2008. Balık yemlerinde pirina ve pirina yağı üzerine araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, 50, 4, 517-528.
- Doymaz, I., Gorel, O., Akgün, N. A., 2004. Drying characteristics of the solid by product of olive oil extraction, *Biosystems Engineering*, 88, 213-219.
- Doyurum, S., 2005. Pirinanın Pb(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorpsiyon performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Eren, ve Acar, 2004. Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2, 253-258.
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S.,Shoya M., 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash, *J Colloid and Interface Science*, 278, 1–8.

- Görel, Ö., Doymaz, İ., Akgün N. A, 2004. Zeytinyağı fabrikası atıklarının enerji amaçlı kullanımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü, İstanbul.
- Güneysu, S., 2003. Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, 2, Weinheim, Wiley.
- Han, R.P., Wang, Y., Sun, Q., Wang, L., Song, J., He, X., Dou, C., 2010. Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation. Journal of Hazardous Materials, 175, 1056–1061.
- Hanafiah, M.A.K., Ibrahim, S.C., Yahya, M.Z.A., 2006a. Equilibrium adsorption study of lead ions onto sodium hydroxide modified Lalang (*Imperata cylindrica*) leaf powder, J. Appl. Sci. Res., 2, 1169–1174.
- Hanafiah, M.A.K., Ngah, W.S.W., Ibrahim, S.C., Zakaria, H., Ilias, W.A.H.W., 2006b. Kinetics and thermodynamic study of lead adsorption onto rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder, J. Appl. Sci., 6, 2762–2767.
- Ho, Y.S., Mckay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption by peat., Chemical Engineering Journal, 70, 115-124.
- Hodaifa G., Ochando-Pulido J.M., Alami S.B.D., Rodriguez-Vives S., Martinez-Ferez A., 2013. Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones, Industrial Crops and Products, 49, 526–534.
- Hussein H, Ibrahim S. F., Kandeel K., Moawad H., 2004. Biosorption of heavy metals from wastewater using *Pseudomonas* sp., Electron J Biotechn, 7, 38-46.
- Isa, M.H., Ibrahim, N., Aziz, H.A., Adlan, M.N., Sabiani N.H.M., Zinatizadeh, A.A.L., Kutty, S.R.M., 2008. Removal of chromium(VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre, Journal of Hazardous Materials, 152, 662–668.
- Duffus, J.H., Howard G.J. Worth, 1996. Fundamental toxicology for chemists, Cambridge, Royal Society of Chemistry Information Services, UK.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001a. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption on to activated carbon prepared from an agricultural solid waste, Bioresource Technology, 76, 63-65.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001b. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith, Separation Purification Technology, 24, 497–505.

- Kahvecioglu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. 2004. Metallerin çevresel etkileri-I, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Metalürji Dergisi, 136, 47-53.
- Kapdan, I., Kargı, F., 1998. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences, 24, 161-169.
- Kaya, K., Pehlivan, E., Schmidt, C., Bahadır, M., 2014. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions, Food Chemistry, 158, 112–117.
- Kertmen, M., 2006. Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), Process Biochemical, 39, 2, 179-183.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). Bioresource Technology, 92, 2, 197-200.
- Kocataş, A., 2002. Ekoloji ve Çevre Biyolojisi, E.Ü Su Ürünleri Fak. Yayınları, 51, İzmir.
- Koçer, O., 2013. Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Köseoğlu, C., 2007. Atık çamurun iyileştirilebilmesi için bitkisel arıtımın kullanım olanaklarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998. Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı, Konya.
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Acosta-Rodriguez, I., 2005. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, Separation Purification Technology, 45, 41–49.

- Li, Q., Zhai, J., Zhang, W., Wang, M., Zhou, J., 2006a. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *J. Hazardous Materials*, 141, 163–167.
- Li, X., Tang, Y., Xuan, Z., Liu, Y., Luo, F., 2006b. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution, *Separation Purification Technology*, 55, 69–75.
- Lin, S.H., Liu, W., Y., 1994. Continuous treatment of textile water by ozonation and coagulation, *Journal of Environmental Engineering*, 120, 437-44.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y., Dundar, M., 2006. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 142–151.
- Martin-Lara M.A. vd., 2008. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 448–457.
- Mckay, G., Al Duri, B., 1989. Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chemical Engineering Journal*, 41, 9–23.
- McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat IM., Marchant R., Smyth WF., 2001. *Application Microbiology Biotechnology*, 56, 81.
- Metcalf & Eddy, 2001. *Wastewater Engineering, Treatment Disposal and Reuse*, 4th edition, Mc Graw-Hill, Inc., North America.
- Mohan, S.V. ve Karthikeyan, J., 1997. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal, *Environmental Pollution*, 1, 183-187.
- Murathan, A, Alıcılar, A., 1998. Stronsiyum dolgulu kolonlarda bej sepiyolit üzerine adsorpsiyon, III. Ulusal Kimya Müh. Kongresi, Erzurum, 240-244.
- Murathan, A., Koçyiğit H., 2013. Sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının dolgulu yataklarda at kestanesi ve meşe palamudu kullanılarak giderilmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2, 303-306.
- Noeline, B.F., Manohar, D.M., Anirudhan, T.S., 2005. Kinetic and equilibrium modeling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. *Separation Purification Technology*, 45, 131–140.

- Öncel, M., Güvenç, İ., Acemioğlu, B., 2012. Use of pirina pretreated with hydrochloric acid for the adsorption of methyl violet from aqueous solution, *Assian Journal of Chemistry*, 24, 1698-1704.
- Özdemir, Y., 2005. Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özer, A., Pirinççi, H.B., 2006. The adsorption of Cd(II) ions on sulfuric acid-treated wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 849–855.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A., 2004. The adsorption of copper(II) ions onto dehydrated wheat bran (DWB): determination of equilibrium and thermodynamic parameters, *Process Biochemical*, 39, 2183–2191.
- Pehlivan, E., Cetin, S., Yanık, B.H., 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc a copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 193–199.
- Pekin, B., Güler, Ç., 2007. Kuramsal Uygulamalı Fizikokimya, Cilt 1, E.Ü Fen Fakültesi, İzmir.
- Peterlene, W, S., Heecheleitner, W, A, A, Pineda, G, A, E., 1999. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on to functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, *Bioresource Technology*, 68, 95-100.
- Radojevic, M., Bashkin, V., N., 1999. *Practical Environmental Analysis*, RSC.
- Raghuwanski P., Deshmukh A., Dashi A., 2003, Adsorption of Lead(II), Cadmium(II) and Copper(II) Ions on Agricultural Byproducts, *Asian Journal of Chemical*, 15, 3, 1531-1534.
- Rehman, H., Shakirullah, M., Ahmad, I., Shah, S., Hamedullah, 2006. Sorption studies of nickel ions onto sawdust of Dalbergia sissoo., *Journal Chinese Chemical Society*, 53, 1045–1052.
- Rether A., 2002. Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi, Münih.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., ve Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.

- Rulkens W.H., Tichy R., 1998. Remediation of polluted soil and sediment: Perspectives and Failures, *Water Science Technology*, 37, 27–35.
- Ruthven, D. M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 124-166, New York.
- Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya, Gazi Büro Yayınevi, Ankara.
- Sawyer, C.N. ve McCarty P.L., 1978. Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.
- Sayılı, M., Akman, Z., 1994. Tarımsal uygulamalar ve çevreye olan etkileri, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Çevre Koruma ve Araştırma Vakfı Yayını, 12, 28-32.
- Seventekin, N., 1998. Boyar madde kimyasına giriş, 1. Baskı, İzmir.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre mühendisliğinde fiziksel kimyasal temel işlemler ve süreçler, DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, 211, İzmir.
- Topal, M., Arslan Topal, E. I., Aslan, S., 2011. Limon kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 27, 3, 265-270.
- Türkman, A, Aslan, Ş., Kırar, B., Kılıç, E., 2000. Endüstri atık sularında iyon değiştirme yöntemi ile kurşun giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, XIV, Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır.
- Uğurlu M., Gürses A., Açıkyıldız M., 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Microporous and Mesoporous Material*, 111, 228-235.
- Uslu Y., Türkman A., 1987. Su Kirliliği ve Kontrolü, Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review *Bioresource Technology*, 99, 3, 935–948.
- Walter, M., 1987. Trace elements in human and animal nutrition, 15th edition, Volume 1 Academic Pres.
- Weber, W., J, Jr., 1972. Physicochemical process for water quality control., 199-219, Wiley, NewYork.
- Weber, W.J. ve Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89, 31.

Williams, C.J., Aderhold, D., Edyvean, G.J., 1998. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Water Resource*, 32, 216–224.

Wu, J., ve Wang, T., 2001. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor, *Water Research*, 35, 4, 1093-1099.

Yabe, M., J., S., Oliveira E., 2003. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment, *Advances in Environmental Research*, 7, 263-272.

URL-1 <http://en.wikipedia.org/wiki/Freundlich_equation>, alındığı tarih: 05.11.2014.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özgül ÇİMEN

Doğum Yılı : 1989

Eğitim Bilgileri (Kurum ve Yıl)

Lisans : Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği / 2012

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi / 2014

Doktora : -

İletişim Bilgileri

Adres :Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 68100 Kampüs/AKSARAY

Telefon : 0382 288 2314

E-posta : ozgulcimen@gmail.com; ozgulcimen@aksaray.edu.tr