

Modifiye Edilmiş Balık Kılıcı Kullanarak Sulu Çözeltiden Kadmiyum Giderimi

Seda Kula

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart 2020



Removal of Cadmium from Aqueous Solution Using Modified Fish Bone

Seda Kula

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

March 2020

Modifiye Edilmiş Balık Kılıçığı Kullanarak Sulu Çözeltiden Kadmiyum Giderimi

Seda Kula

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. İlker KIPÇAK

Mart 2020



## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç Dr. İlker Kıpçak danışmanlığında hazırlamış olduğum “Modifiye Edilmiş Balık Kılıcı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Kadmiyum Gİderimi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 09/03/2020

Seda Kula

İmza

## ÖZET

Bu çalışmada, borik asitle muamele edilen kalsine balık kılçığı ile sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle kadmiyum giderimi araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda hava veya azot atmosferinde yapılan kalsinasyonun giderim kapasitesine etkisi belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık değişkenlerinin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiştir. Kadmiyum giderimi için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmıştır.

50 mg/L başlangıç derişimi için en elverişli adsorban dozajı 0,03 g/50 mL olarak belirlenmiştir. pH için en elverişli değerin 6 olduğu bulunmuş ve 960 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır.

Kadmiyum adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. 25°C sıcaklıkta en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 253,81 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, borik asitle muamele edilen kalsine balık kılçığının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunun giderilmesinde son derece etkin ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabilceği yargısına varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Balık Kılçığı, Kadmiyum, Modifikasyon

## SUMMARY

In this study, cadmium removal from aqueous solution by adsorption using boric acid treated and calcined fish bone. The effect of calcination which was achieved under air or nitrogen atmosphere at different temperatures on the removal capacity was studied. The effects of adsorbent dosage, pH, contact time, initial solution concentration and temperature parameters on adsorption efficiency were investigated. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies were performed, for the removal of cadmium.

The most suitable adsorbent dosage was determined as 0.03 g / 50 mL when studied with 50 mg/L initial concentration. The most appropriate pH value was found to be 6 and the adsorption reached to equilibrium 960 min.

It was determined that the cadmium adsorption mechanism obeyed the Freundlich isotherm model and pseudo second order kinetic model. The maximum adsorption capacity at 25°C was found to be 253.81 mg/g. It was also determined that the adsorption process was endothermic and occurred spontaneously.

Consequently, boric acid treated and calcined fish bone can be used as an effective and low-cost adsorbent in removing cadmium ions from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, Fish bone, Cadmium, Modification

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında; bana bilgi, tecrübe ve yardımlarını sunan aynı zamanda manevi desteğini her zaman hissettiğim, hayatımın her alanında örnek alacağım tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. İlker KIPÇAK'a,

BET analizlerini gerçekleştiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hakan DEMİRAL ve tez çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve yardımlarını sunan değerli hocam Doç. Dr. Musa ŞÖLENER'e,

Çalışmalarım esnasında, yanımda olan, yardım ve dostluğunu üzerimde hissettiğim sağlayan kıymetli arkadaşım Ayşe ÇİFTÇİ'ye,

Hayatım boyunca bana her konuda desteklerini sunan, benden maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen ve kendilerine ömrüm boyunca minnet duyacağım başta annem Fevziye KULA ve babam Nazmi KULA olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiv
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xvi
<b>1.GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2.ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR</b> .....	3
2.1. Su Kirliliği .....	3
2.2. Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler .....	4
2.2.1. Madencilik endüstrisi.....	5
2.2.2. Tekstil endüstrisi.....	5
2.2.3. Kağıt endüstrisi.....	6
2.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları .....	6
2.4. Atık Suların Arıtılması .....	9
<b>3.BALIKLAR</b> .....	10
<b>4.AĞIR METALLER</b> .....	15
4.1. Ağır Metallerin Etkileri .....	17
4.2. Kadmiyum .....	20
4.2.1. Kadmiyum kullanım alanları.....	21
4.2.2. Kadmiyum toksisitesi.....	22
4.2.3. Kadmiyumun bitki, su canlıları ve çevreye etkileri.....	22
4.2.4. Kadmiyumun insan sağlığına etkileri .....	24
<b>5.ADSORPSİYON</b> .....	25
5.1. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Yerler.....	27
5.2. Adsorban Özellik ve Türleri .....	28
5.3. Adsorpsiyon Türleri .....	29
5.3.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	29
5.3.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	29
5.3.3. İyonik adsorpsiyon.....	30
5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	31

5.4.1. Gözenek büyüklüğü .....	31
5.4.2. Yüzey alanının etkisi .....	31
5.4.3. pH'nın etkisi .....	31
5.4.4. Safsızlıkların etkisi .....	32
5.4.5. Sıcaklığın etkisi .....	32
5.4.6. İyon yükü .....	33
5.4.7. Adsorbatın molekül büyüklüğü .....	33
5.4.8. Tanecik boyutu .....	33
5.4.9. Temas süresi .....	33
5.5. Adsorpsiyon İzotermi .....	34
5.5.1. Langmuir izoterm modeli .....	35
5.5.2. Freundlich izotermi .....	36
5.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	37
5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	39
<b>6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>42</b>
<b>7. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>47</b>
7.1. Adsorbanın Hazırlanması .....	47
7.2. Karakterizasyon Çalışmaları .....	49
7.2.1. Elementel analiz .....	49
7.2.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD) .....	49
7.2.3. BET spesifik yüzey alanı analizi .....	49
7.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDS) .....	49
7.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	50
7.3. Adsorpsiyon Deneyleri .....	50
7.3.1. Kimyasal ön işlemin ve kalsinasyon ortamının etkisi .....	51
7.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi .....	51
7.3.3. Adsorban dozajının etkisi .....	51
7.3.4. Başlangıç pH'nın etkisi .....	52
7.3.5. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi .....	52
7.3.6. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi .....	52
<b>8. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>53</b>
8.1. Karakterizasyon Bulguları .....	53
8.1.1. Elementel analiz .....	53
8.1.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD) .....	54
8.1.3. BET spesifik yüzey alan analizi .....	54

8.1.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDS) sonuçları.....	57
8.1.5. Kılçıkların FTIR spektrumları.....	61
8.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	63
8.2.1. Kimyasal ön işlem ve kalsinasyon ortamının etkisi .....	63
8.2.2 Kalsinasyon sıcaklığının etkisi .....	66
8.2.3. Adsorban dozajının etkisi.....	68
8.2.4. Başlangıç pH'ının etkisi.....	70
8.2.5. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi .....	72
8.2.6. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi .....	74
8.2.7. Adsorpsiyon kinetiği.....	77
8.2.8. Adsorpsiyon izotermi.....	80
8.2.9. Adsorpsiyon termodinamiği .....	83
<b>9.SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>87</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1. Kadmiyum görseli.....	20
5.1. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.....	26
5.2. Entropi kavramının şekilsel olarak gösterimi.....	40
8.1. K, KA700 ve BKA700 kılçıklarına ait XRD spektrumu.....	54
8.2. K için gözenek çapı dağılımı.....	55
8.3. KA700 için gözenek çapı dağılımı.....	56
8.4. BKA700 için gözenek çapı dağılımı.....	56
8.5. K için SEM görüntüleri.....	57
8.6. KA700 için SEM görüntüleri.....	57
8.7. BKA700 için SEM görüntüleri.....	58
8.8. BKA700-Cd için SEM görüntüleri.....	58
8.9. K adsorbanına ait SEM-EDS spektrumları.....	59
8.10. KA700 adsorbanına ait SEM-EDS spektrumları.....	59
8.11. BKA700 adsorbanına ait SEM-EDS spektrumları.....	60
8.12. BKA700-Cd örneğine ait SEM-EDS spektrumları.....	60
8.13. K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd için FTIR spektrumları.....	62
8.14. Farklı ön işlem uygulanan azot ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri.....	64
8.15. Farklı ön işlem uygulanan hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri.....	65
8.16. Farklı ön işlem uygulanan azot ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum giderim verimleri.....	65
8.17. Farklı ön işlem uygulanan hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum giderim verimleri.....	66
8.18. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri.....	67
8.19. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların giderim verimleri.....	68
8.20. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	69
8.21. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi.....	70
8.22. BKA700 için başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	71
8.23. BKA700 için başlangıç pH'nın kadmiyum giderim verimine etkisi.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

### Sekil

### Sayfa

8.24. BKA700 için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi...73	
8.25. BKA700 için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi.....74	
8.26. BKA700 için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....75	
8.27. BKA700 için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi.....76	
8.28. BKA700 ile farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyonu için denge izotermi.....76	
8.29. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.....77	
8.30. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.....78	
8.31. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri.....78	
8.32. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri.....80	
8.33. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri.....81	
8.34. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için $1/T-\ln b$ eğrisi.....83	

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yüzey suları için izin verilen ağır metal sınır derişimleri .....	8
2.2. Alıcı ortama deşarj edilen atık suda izin verilebilir maksimum ağır metal sınırları.....	9
3.1. Türkiye su ürünleri üretimi.....	11
3.2. Avcılığı en çok yapılan pelajik deniz balıklarının üretim miktarı.....	13
3.3. Balıkların 100 gramında bulunan enerji ve besin öğeleri değerleri.....	14
4.1. Ağır metallerin kullanıldığı ve atık olarak ortaya çıktığı endüstriler.....	16
4.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri.....	18
4.3. Kadmiyumun temel özellikleri.....	21
5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	30
7.1. Adsorban türü ve uygulanan işlemler.....	48
8.1. K, KA700 ve BKA700 için element bileşimleri.....	53
8.2. K, KA700 ve BKA700 yüzey ve gözenek özellikleri.....	55
8.3. K, KA700 ve BKA700 ve BKA700-Cd adsorbanlarına ait SEM-EDX analiz sonuçları ve Ca/P mol oranları.....	61
8.4. K, KA700 ve BKA700 ve BKA700-Cd örneklerine ait yapısal birimler.....	62
8.5. Farklı ön işlem uygulanan azot ve hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri.....	64
8.6. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri.....	67
8.7. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	69
8.8. BKA700 için başlangıç pH'ının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	71
8.9. BKA700 için temas süresi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	73
8.10. BKA700 için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	75
8.11. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri.....	79
8.12. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan tanecik içi difüzyon model parametreleri.....	79

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)****Çizelge****Sayfa**

8.13. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri.....	81
8.14. Çeşitli adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri açısından karşılaştırılması.....	82
8.15. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	83



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
Å	Angström
b	Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)
$C_e$	Çözünenin çözültideki denge derişimi (mg/L)
$C_0$	Çözünenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)
$D_p$	Ortalama gözenek çapı (Å)
K	Adsorpsiyon denge sabiti
$K_f$	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
$k_p$	Tanecik içi difüzyon hız sabiti ( $\text{mg}/\text{g dk}^{1/2}$ )
$k_1$	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
$k_2$	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g}/\text{mg dk}$ )
m	Adsorban kütlesi (g)
n	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
$q_e$	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_t$	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_0$	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
$R_L$	Boyutsuz ayırma faktörü
$R^2$	Regresyon katsayısı
t	Zaman (dk)
$S_{BET}$	BET yüzey alanı
V	Çözelti hacmi (L)
$V_{\text{mikro}}$	Mikro gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$V_{\text{toplam}}$	Toplam gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\Delta G^\circ$	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S^\circ$	Standart entropi değişimi (J/molK)



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda Katı Madde
BET	Brunauer, Emmett, Teller
ÇED	Çevre Etki Değerlendirilmesi
ÇOK	Çözünmüş Organik Katı Madde
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
FDA	Yiyecek ve İlaç İdaresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GAC	Granüler Aktif Karbon
PAC	Toz Aktif Karbon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-ışını Difraktometresi

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada nüfusun ve hayat standartlarının hızla artması, teknoloji ve sanayinin gelişmesi 21. yüzyıldaki toplumun temel problemlerinden biri olan çevre kirliliğini de getirmiştir. Çevre kirliliğinin büyük bir çoğunluğunu ise farklı kirleticilerin su kaynakları üzerinde yarattığı kirlilik sorunu oluşturmaktadır. Sucul ekosistemler dünya yüzeyinin önemli bir alanını işgal etmekte ve özellikle insan faaliyetleri neticesinde ortaya çıkan kirleticiler bu ekosistemleri tehdit etmektedir. Dünyada kullanılabilir su kaynaklarının azlığı da göz önünde bulundurulduğunda, bu problemin çözülmesine olanak sağlayan etkin bir metot arayışı kaçınılmaz olmuştur. Su kaynakları için tehlike oluşturabilecek kirleticilerin en temelini ağır metaller oluşturmaktadır (Chojnacka, 2010). Ağır metal, yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha fazla olan, fiziksel özellik bakımından metal özellik gösterebilen elementlerden meydana gelen, tam olarak bir tanımlama yapılamayan grupta bulunan elementlere denir. Bu grubun içerisinde bazı yarı metaller, geçiş metalleri, aktinitler ve lantanitler bulunmakla beraber kobalt (Co), kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), bakır (Cu), nikel (Ni), ve çinko (Zn) gibi elementler ile beraber 60'tan daha çok metal bulunmaktadır. Bu elementler yerkürede genel olarak silikat, karbonat, oksit ve sülfür olarak bulunmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2004; Atalay, 2007).

Su alanlarında aktarılan ağır metaller besin ögelerinin her ortamında bulunur ve biyomagnifikasyon ile insanlara aktarılır. Ağır metaller vücutta birikim sonucunda, nörolojik, gastrointestinal ve immünolojik sistemler ile beraber birtakım rahatsızlıklara neden olmaktadır. Kadmiyum (Cd), cıva (Hg) ve kurşun (Pb) gibi metaller yüksek toksisite gösterdikleri için doğal ortam koşulları ve tüm canlı türleri için ciddi tehlikeler oluştururken, nikel (Ni), bakır (Cu), kobalt (Co) gibi metaller ise belirli miktarda gerekli olmakla beraber bu metallerin yüksek ölçüdeki miktarları yine birtakım çevre ve toksisite problemleri meydana getirmektedir (Chojnacka, 2010; Stoica vd., 2015). Canlı türleri üzerinde büyük problemler oluşturan ağır metallerin giderim yolları, çevreye olan hasarların minimum hale getirilmesi ve kirlilik kontrolünün hazırlanması açısından oldukça önemlidir. Günümüzde ağır metal bulunan atık suların arıtılması için yararlanılan ve ağır metalin cinsine, arıtma ihtiyacına ve arıtımı sağlanacak olan suyun farklı değerlerine göre farklılık gösteren filtrasyon, kimyasal yükseltgeme, ve indirgeme, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, elektro-kimyasal arıtım gibi

metotların işletme maliyetlerinin fazla olması nedeniyle, farklı olarak daha az maliyetli, kullanımın güç olmayacağı ve çevreye kirlilik sağlamayacak yeni yolların gelişmesi önem arz etmektedir. Adsorpsiyon son zamanlarda diğer metotların devam ettirdiği dezavantajları yok edebilecek, etkili ve verimi yüksek bir metot olarak kullanılmak ve bu yöndeki çalışmalar üzerinde incelemeler yapılmaktadır (Sezer, 2015). Bilhassa sulu çözeltilerden ağır metal giderimi sağlayan aktif karbon, epeyce etkin bir adsorban olarak kullanılsa da ekonomik olarak yüksek gider olması araştırmacıları daha ucuz adsorbanlar bulmak için araştırma yapmaya itmiştir. Bu sebeple birtakım endüstriyel atıklar (çamur, kil, lignin, vb.) ile tarımsal atıklar (muz, ağaç kabukları, pirinç kabuğu, meyve kabukları, çeşitli bitkilerin sapları, vb.) kullanılmaktadır (Kumbur vd., 2005).

Parçalara ayrılan bir hayvanın baş, bacaklar, deri, kuyruk ve tüm iç organları ayrıldıktan sonra kalan bölüme karkas adı verilmektedir. Büyükbaş hayvanda karkasta olan kemik oranı yüzdesel olarak %20, küçükbaşta %30, kümes hayvanlarında (tavuk, horoz vs.) %40, balıklardaki kılçık oranı ise yaklaşık olarak %0'dır. Bir yıl boyunca kesilen hayvan miktarı ve avlanan balık sayısı ile bu oranlar çarpılınca ortaya çıkan değerler kemik ve kılçıkların değerlendirilerek ekonomiye kazandırılmasının kaçınılmazlığını ortaya koymaktadır. Bu gibi ürünlerin gerekli koşullarda saklanmaması, et sanayi, çevre ve bütün ülkenin ekonomik koşulları için ciddi bir kayıp oluşturur. Bu sebeple, hayvancılık sektöründe ciddi bir sanayi atığı olarak meydana gelen, küçükbaş büyükbaş ve kümes hayvanı kemik ve balık kılçıkları farklı geri kazanım kuruluşlarında gıda ürünleri tüzüğüne göre kırma, presleme, pişirme, öğütme gibi süreçlere tabi tutularak balık unu et-kemik unu ve kemik unu, olarak kullanılmakta ve geri kalan kısım atık olarak kullanılamamaktadır (TİY, 2004).

Bu çalışmanın amacı, doğal bir atık olan balık kılçığını çeşitli kimyasal ve ısı ön işlemlere tabi tutarak kadmiyum adsorplama kapasitesinin arttırılması ve adsorpsiyon sürecine etki eden parametrelerin etkilerinin incelenmesi olarak belirlenmiştir. Bu amaç çerçevesinde, sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonu sürecine adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiş, en uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanı sıra reaksiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır.

## 2. ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI ATIK SULAR

### 2.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, antropojen etkiler neticesinde meydana gelen, aynı zamanda kullanımı zorlaştıran veya tamamen engel olan ve ekolojik olarak doğal denge düzenini değiştiren bir çevre sorunu olarak tanımlanabilir. Başka bir söylemle su kaynaklarının kullanım yönünü ciddi anlamda etki eden ve köklü bozunmalar sağlayacak ölçüde inorganik, organik, radyoaktif ve biyolojik maddelerin su ile karışması ile faydanılamayacak şekilde kalitenin farklılaşması ve bu halde ekolojik durumun kötü hale gitmesi olarak tarif edilebilir. Bu tanımlamalardan yola çıkılarak; en elverişli su kirliliği tarifinin suyun kullanım hedefine göre yapılması daha anlaşılabilir olacaktır. Kullanımına göre değişebilen su kirliliği; suyun kendi yapısının farklılaşması ve kullanımının mümkün olamayacağı bir şekilde bozulma işlemidir. Örnek verilecek olursa, içme suyu için kirletici olabilen bir su kaynağı başka bir kirletici kaynağı için kirli olarak sayılmayabilir (Öztok, 2009).

Su kirliliğinin ana sebepleri;

- Sanayi kuruluşlarının atıkları,
- Toprak erezyonu,
- Hayvansal atıklar,
- Tarımsal mücadele ilaçları,
- Endüstriden kaynaklanan kirlenmeler,
- Kimyasal kirlilikler,
- Biyolojik kirlilikler,
- Atmosferik kirlilikler,
- Tarımsal faaliyetler,
- Zehirli varil ya da tehlikeli atıkların saklı olarak gömülmesi ya da atılmasından kaynaklı kirlenmeler,
- Yerleşim yerlerinde oluşan kirlenmeler,
- Fizyolojik kirlilikler,
- Bitkilerin çürümesi,
- Rüzgar sebebiyle taşınanlar,

- Ulaşım yoluyla taşınan atıklar,
- Bulaşıcı hastalıklı tabii malzemelerin su kaynaklarına atılması,

olarak sıralanabilir (Anonim, 2019b).

Bu örneklere ek olarak, yerleşim alanlarında çöp gibi katı atık oluşturan ya da sıvı atık oluşturan kanalizasyon atıkları, sularda fizyolojik, biyolojik ve kimyasal kirlenmelere yol açmaktadırlar.

Su kirliliğinin de ciddi problemlerin sebepleri; sanayi çalışmalar sonucunda meydana gelen atık suların bir işleme tabi tutulmadan alıcı ortama dozajlanmasıdır. Bu atık suların içerisindeki pestisitler, tuzlar, ağır metaller ve deterjanlar sularda fiziksel ve kimyasal farklılıklara sebep olurlar. Sanayide kullanılan atıklar, doğadaki tarım alanlarını etkileyip, ormanlara hasar vermektedir. Bununla beraber var olan yeraltı ve yerüstü su kaynakları kirlendiği için, bu kaynakların sulama ve içme sebebiyle kullanımı giderek düşmektedir. Alanların etkisi içindeki tarım kuruluşlarında, topraktaki iz element ve ağır metal oluşumuna, yetiştirilen ürünlerin verim ve kalitelerinde kayıplara, yetiştirilebilecek ürün sayısının daha da azalmasına, bazı ürünlerde mikro besin ürünlerinin toksik seviyeye gelmesine ve tarım arazilerinin değerlerinin azalmasına yol açmaktadır. Sanayinin sebep olduğu birtakım olumsuz etkilere dayalı olarak üreticilerin gelir miktarları ve kişilerin sağlığı çok çabuk etkilenmektedir (Filiz, 2007).

## 2.2. Çeşitli Endüstriyel Faaliyetler

Sanayinin hemen hemen her bölümünde çeşitli üretim yöntemleri uygulanmakla beraber, farklı kimyasal maddeler kullanılmakta ve kullanılan bu maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri atığının kendine özgü birtakım özellikleri vardır ve bu özellikler doğayı farklı şekillerde etkileyip yaşam dengesini bozmaktadır.

Sanayi alanlarının neden olduğu kirliliklerin çoğunluğunu ağır metaller ve boyar maddeler meydana getirmektedir. Boyar maddelerin, farklı alanlarda (plastik, maden, kağıt, tekstil, kozmetik vb.) kullanımının fazlalaşması, oluşan atık suların renklerinin yükselmesine sebep olmaktadır. Bu atık suların arıtılmadan geri verilmesi, alıcı su ortamının

görüntüsünü değiştirmekte ve su ortamına zarar vermektedir. Alıcı su alanlarında insan vücuduna nüfuz edebilen bu atık suların insanlarda bazı rahatsızlıklar, kanserojenik ve toksik etkilere sebep olmaktadır (Bozkan, 2012)

### **2.2.1. Madencilik endüstrisi**

Madencilik sektöründe atık faaliyetlerinin değişik aşamalarında düzenli ve gerekli önlemler alınmazsa ciddi su kirliliği problemleri ortaya çıkabilir. Su kirliliğinde mühim olan temel sebep suların hareketli durumda olmasıdır. Kirlilik, nehirler ve akıntılar aracılığıyla yüzeyden taşınabiliyorken, aynı zamanda süzülme ve sızma ile yeraltı sularına karışarak da taşınabilir. Örnek olarak, yağmur suları ya da madencilik alanları neticesinde ortaya çıkan suların atığa karışması çözünmeye sebep olur.

Su kirliliğine neden olan ağır metaller zehir niteliği taşıdığı için ilk olarak düşünülmesi gerekenlerdir. Tesis atığı içinde yer alan metaller ve diğer elementlerin büyük bir kısmı, tüm canlılar için ciddi bir tehdit oluştururlar. Bunlar arasında özellikle kadmiyum, vanadyum, krom, berilyum, bor, antimon, mangan, nikel, selenyum, titanyum, uranyum, gümüş, çinko ve alüminyum en önemlileridir. Bu maddeler, derişimlerinin sınır dozu aşması halinde öldürücü etki yapabilirler (Çetiner vd., 2006).

### **2.2.2. Tekstil endüstrisi**

Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşiminde fazla farklılıklar olabilen atık sular olarak bilinmektedir. Biyolojik olarak bölünemeyen boyar maddeler ile toksik maddeler içirme ihtimalinin fazla olması alıcı sular açısından önemli bir risk grubu oluşturur. Bu sebeple tekstil alanlarından dolayı oluşan atık suların doğru ve en etkin metotlarla giderilmesi önem arz etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002).

Tekstil endüstrisi atık suları boyar madde açısından fazlaca zengindir. Bu atık suların gereken arıtma işlemleri olmadan alıcı ortama deşarjı su kirliliğinin var olmasında önemli noktalardan biridir. Alıcı ortama deşarj edilen sanayi atıklarında suda renk kontrolünün sağlanması uluslararası alanda giderek önemini arttırmakta olup, renk değişkenleri ve limit ölçüsü Hindistan, Avrupa Birliği (AB), Çin, İngiltere gibi ülkelerde uzun yıllardır

yapılmaktadır. Renkli atık suların direkt olarak alıcı ortama verilmesi, ilgili su miktarlarında ışık geçirgenliğinin düşmesine göre fotosentetik hareketlerini kötü yönde etkilemekte ve zaman içerisinde ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunu giderek düşürmektedir. Bununla beraber boyar maddelerin ve yan ürünlerinin canlılara zehir taşıyan etkileri ve insanlar üzerinde bıraktığı kanserojenik ve mutajenik tesirlerinden dolayı arıtılmaları zorunlu bir hal olmuştur. Bu nedenle, askıda katı madde (AKM), çözünmüş organik katı madde (ÇOK) gibi kirletici değişkenlerinin yanında renk değişkeninde de kirletici bir değişken olarak bilinmesi gereklidir (Uysal, 2010).

### **2.2.3. Kağıt endüstrisi**

Kağıt endüstrisi, farklı gazlar, sıvı ve katı atıklar oluşması açısından doğaya en çok kirlilik salan alanlardan biridir. Bu özelliklerdeki atık suların; deniz, akarsu ya da diğer alıcı alanlarına bırakılmadan evvel bazı metotlarla arıtılmaları, bunun yanı sıra atık su yönetmeliklerine göre inhibitörlerden ve zehirli maddelerden belli miktarda arındırılmaları gerekli olmaktadır. Gerekli önlemler alınmazsa geri verdikleri sularda suyun oksijen seviyesini azaltmakta ve içerisindeki maddeler sebebiyle göl, deniz ve akarsulardaki canlı yaşamını tehdit etmektedirler. Kağıt endüstrisi atık suları, arıtım işlemi gerçekleştirilebilen en güç alanların başında gelmektedir. Sebebi ise, üretim sürecinde çeşitli yapılarda maddelerin kullanılması ve bu maddelerin atık suda açıkça bulunması, bununla beraber; alıcı ortama verilen atık suyun debisi çok yüksek olmasıdır. Bazı sanayi atığı sularda zararlı bileşiklerin beraberinde renkliliğin de arıtılmasında flotasyon, sedimentasyon, koagülasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal gibi arıtım işlemlerini etkin bir biçimde kullanmak gereklidir (Uğurlu, 2004).

### **2.3. Suyun Kalite Kriterleri ve Atık Su Standartları**

Suyun nerede kullanılacağı ve özelliğine göre değişen birtakım nitelik parametreleri vardır. Bu ölçütler herhangi bir sebeple kullanılacak suyun, o hedefe uyan ve yeterlilik gösteren özelliklerin bütünüyle ele alınması ile oluşur. Kalite ve kriterleri hesaplayabilmek için ihtiyaç olan değişken ve bu değişkenlerin üst ve alt sınır noktalarını suyun kullanılacağı özelliğe göre belirlemek esastır. Atık su standartları ise, kullanıldıktan sonra doğaya salınacak atık suyun kirletici sınır değerlerinin tanımlanmasıdır. Atık su arıtımında en

önemli hedef, sanayi alanında ve kentsel alanlarda kullanılıp atılan suların kirlilik oranlarının, kullanım şekline göre istenilen orana indirilmesidir.

Tarımsal ya da sanayi sebebiyle kirlenmiş su kaynaklarının temizlenmesi ve doğal su kaynaklarının korunması için su kalitesinin gözlemlenmesi çalışmalarına öncelik sağlanmalıdır. Ayrıca su kalite değişkenleri ölçümleri rutin olarak yapılmalıdır.

Su kalitesi değişkenlerinin yararlarını da aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- İnsan sağlığının korunması ve bilgi verilmesi,
- İçme suyu ölçütünün standart hale getirilmesi,
- Su kalite parametrelerinin zamana ve yere göre değişimlerinin takibi ve değerlendirilmesi,
- Doğal ve insanların müdahale etmesi neticesinde su ölçütünün nasıl etkilendiğinin belirlenmesi,
- Su kalitesinin sağlanması ve kontrolü için alınan tedbirlerin uygulanması,
- ÇED (Çevre Etki Değerlendirilmesi) suretiyle gereken bilgilerin elde edilmesi,
- Belli bir alanda genel olarak su kalitesi özelliklerinin uygulanması ya da durum envanterinin meydana getirilmesi,
- Sularda kütle taşınımının incelenmesi,
- Su kalitesinin şekillendirilmesidir.

Suyun belirli bir amaç doğrultusunda kullanımını gündeme geldiğinde, suda o amaca uyabilecek kalite değişkenlerinin olması istenir. Suyun, kullanım alanlarına göre sanayi olmayan (içme suyu, hayvan yetiştiriciliği, balık yetiştiriciliği, rekreasyon, sulama) ve sanayi (soğutma, enerji üretim, kağıt, ısıtma, demir ve çelik, petrol, gıda) şeklinde iki temel sınıfta toplanması elverişlidir (Eroğlu, 2002).

Genellikle çelik ve metal kaplama sektörlerinin atık sularında bulunan ağır metaller anaerobik ve aerobik arıtmada ve deşarj edildikleri alıcı ortamlarda aksi etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle atık sulardaki ağır metallerin yasal standartlar ile öngörülen sınır değerlerde deşarjları için birtakım arıtım yöntemleri ile ön arıtım zorunlulukları söz konusu olmaktadır (Uslu ve Türkman, 1987).



Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) verilerine göre yüzey suları için izin verilen ağır metal derişimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Erol, 2013).

Çizelge 2.1. Yüzey suları için izin verilen ağır metal sınır derişimleri

<b>Ağır Metal</b>	<b>TSE (mg/L)</b>	<b>WHO (mg/L)</b>	<b>EPA (mg/L)</b>
Cd	0,01	0,01	0,01
Cr (Toplam)	0,05	0,05	0,05
Mn	0,10	0,05	0,05
Ba	1,00	1,00	1,00
Li	-	-	-
Co	0,01	0,01	0,01
Zn	5,00	-	5,00
Ni	0,02	0,02	0,02
V	1,00	1,00	1,00
Se	-	0,01	0,01
B	0,30	0,30	0,30
Pb	0,05	0,05	0,05
Cu	3,00	-	-
As	0,05	0,05	0,05
Fe	0,30	0,10	0,30
pH	6,5-9,2	6,5-8,5	6,5-8,5

Alıcı ortama verilen atık suda kullanılabilir maksimum ağır metal sınırları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Erol, 2013).

Çizelge 2.2. Alıcı ortama deşarj edilen atık suda izin verilebilir maksimum ağır metal sınırları

Ağır metal	İzin verilen sınır değer (mg/L)	Ağır metal	İzin verilen sınır değer (mg/L)
Cd	5,0	V	3,0
Cr (Toplam)	5,0	Se	2,0
Mn	3,0	B	3,0
Ba	3,0	Pb	3,0
Li	2,0	Cu	5,0
Co	5,0	As	3,0
Zn	10,0	Fe	10,0
Ni	5,0		

#### 2.4. Atık Suların Arıtılması

Atık su arıtımı, birtakım kullanımlar sonucunda oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın bakteriyolojik, kimyasal, fiziksel, ve ekolojik değişkenlerini değişikliklere uğratmayacak bir biçime getirilmesi için uygulanan biyolojik, kimyasal ve fiziksel süreçlerin birkaçını içermektedir. Atık su içindeki kirleticilerin bertaraf edilmesi suretiyle atık su özelliklerine göre ileri arıtma, birincil ve ikincil metotlar kullanılabilir. Birincil arıtma, atık sudaki çökebilir ve yüzen katı maddelerin çıkarılması işlemlerini içeren fiziksel arıtma birimlerini içerir. İkincil arıtma organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan biyolojik ve/veya kimyasal arıtma ünitelerini içerir. İleri arıtma işlemi ise diğerlerine ek olarak ikincil arıtmada giderim sağlamayan kirleticilerin bertaraf edilmesi süreçleri içerir (Anonim, 2019b).

Atık suların kalitesini arttırmak amacıyla kimyasal ve biyolojik yöntemler ile giderilemeyen kirleticileri bertaraf etmek için, süzme, ters osmoz, dezenfeksiyon, iyon değiştirme ultrafiltrasyon, kimyasal çöktürme-azot ve fosfor giderme ve adsorpsiyon gibi birtakım arıtma yöntemlerine başvurulur.

### 3. BALIKLAR

Deniz ürünleri ve balıklar; yaşadıkları çevre, su sıcaklığı, yapıları ve yağı nerede depoladıkları gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılırlar. Balıkların yaşadıkları çevreden kasıt; balıkların denizde, gölde, dipte ve kıyıda yaşamalarıdır. Su sıcaklığı olarak bahsedilen konu ise, balıklar her sıcaklığa uyum sağlayamaz ve yaşamlarını sürdüremezler. Yaşamlarını iyi bir şekilde sürdürebilmeleri için kendi yapılarına en uygun su sıcaklığı ile yaşamaları gereklidir. Yapılarına gelince balıkların pullu, pulsu, yassı ve yuvarlak olup olmamalarına göre yapılan ayırmadan söz edilir (Dikel, 2009). Ülkemizde, hayvanlardan elde edilen proteinin oluşturabileceği besin değeri yüksek gıda ürünlerinin başında yumurta, süt ve etin yanı sıra su ürünleri sayılabilir (Çadırcı ve Göncüoğlu, 2008).

Su ürünleri içerisindeki uzun zincir bulunduran doymamış yağ asitleri, yüksek ölçüde protein, D, B12, A ve E vitaminleri, kalsiyum, iyot, çinko, selenyum, demir mineralleri sebebiyle besleyici özelliği yüksek gıdalardır (McManus ve Newton, 2011). Su ürünleri ve balık diğer, su aktivitesi, protein olmayan azot miktarı, pH değerinin fazla olması sebebiyle hızla bozulan ve atığı oldukça çok olan ürünlerdir (Robertson, 2013).

Türkiye su ürünleri üretimi (avcılık-yetiştiricilik) ile ilgili veriler Çizelge 3.1’de yer almaktadır. Bu verilerden anlaşılacağı üzere, su ürünleri yetiştiriciliği son yıllarda düzenli olarak artış göstermektedir. Buna karşılık, avcılıkta inişli çıkışlı bir grafik sergilense de, 2000-2017 yılları arasındaki son durum göz önüne alındığında bir düşüş meydana geldiği söylenebilir. Bu düşüşün sebebi birçok faktöre bağlı olabileceği gibi denizlerdeki kirlilik, yanlış avlanma, av yasaklarına uymama gibi birçok farklı sebepler olabilir. Bu da Türkiye’nin su ürünlerinden alacağı katma değerden en fazla verimin alınmasına engel bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır (Yıldırım, 2019).

Çizelge 3.1. Türkiye su ürünleri üretimi

Yıllar	Yetiştiricilik (ton)			Avcılık (ton)			TOPLAM (ton)
	Deniz	İçsu	Toplam	Deniz	İçsu	Toplam	
2000	35.646	43.385	<b>79.031</b>	582.376	460.521	42.824	<b>503.345</b>
2001	29.730	37.514	<b>67.244</b>	594.977	484.410	43.323	<b>527.733</b>
2002	26.868	34.297	<b>61.165</b>	627.847	522.744	43.938	<b>566.682</b>
2003	39.726	40.217	<b>79.943</b>	587.715	463.074	44.698	<b>507.772</b>
2004	49.895	44.115	<b>94.010</b>	644.492	504.897	45.585	<b>550.482</b>
2005	69.673	48.604	<b>118.277</b>	544.773	380.381	46.115	<b>426.496</b>
2006	72.249	56.694	<b>128.943</b>	661.991	488.966	44.082	<b>533.048</b>
2007	80.840	59.033	<b>139.873</b>	772.323	589.129	43.321	<b>632.450</b>
2008	85.629	66.557	<b>152.186</b>	646.310	453.113	41.011	<b>494.124</b>
2009	82.481	76.248	<b>158.729</b>	623.191	425.275	39.187	<b>464.462</b>
2010	88.573	78.568	<b>167.141</b>	653.080	445.680	40.259	<b>485.939</b>
2011	88.344	100.446	<b>188.790</b>	703.545	477.658	37.097	<b>514.755</b>
2012	100.853	111.557	<b>212.410</b>	644.852	396.322	36.120	<b>432.442</b>
2013	110.375	123.019	<b>233.394</b>	607.515	339.047	35.074	<b>374.121</b>
2014	126.894	108.239	<b>235.133</b>	537.345	266.078	36.134	<b>302.212</b>
2015	138.879	101.455	<b>240.334</b>	672.241	397.731	34.176	<b>431.907</b>
2016	151.794	101.601	<b>253.395</b>	588.715	301.464	33.856	<b>335.320</b>
2017	172.492	104.010	<b>276.502</b>	630.820	322.173	32.145	<b>354.318</b>

Balık çeşitleri coğrafyadan coğrafyaya farklılık gösterir ve bu çeşitler içerisinde hamsi, istavrit, çipura gibi balıklar örnek gösterilebilir. Hamsi, Türkiye’de en çok tutulan ve ekonomik değeri fazla olan bir balık türüdür. Hamsi adının nereden geldiği hakkında dilbilimciler farklı açıklamalar getirmişlerdir. Bilimsel ismi “*Engraulis encrasicolus*” olan bu balık türü eski Türkçe kaynaklarda “hapsi” olarak geçmektedir. Farsçada “ham” kıvrım, “si” otuz manasına gelmektedir. Yani otuz kıvrım anlamında olduğu söylenebilir. Hamsi balığı, iki yanında on beşerden toplam otuz kılçığın bulunmasından dolayı bu ismi almıştır. Arapça’da ise karakış anlamına gelen “hamsin” kelimesinden türemiştir. Yunanca “hampsi”, Rusça “hamsa”, Bulgarca “hamsia”, Romence “hamsie” olarak söylenen bu balık türü ülkelere göre farklı isimlerle bilinmektedir (Üstündağ, 2010). Hamsi, 10-12 cm boyutunda uzunve ince Karadeniz, Akdeniz, ve Batı Avrupa kıyılarında avlanan bir balık çeşididir

(Özel vd., 2012). Yıllar içerisinde de hem avlanma hem de yetiştiricilik anlamında bir ivme yakalamıştır. Toplam su ürünleri üretiminin %82'sini avcılık yoluyla elde edilen balıklar oluşturmakla beraber; bu miktarın %96 gibi büyük bir bölümünü aralarında hamsi, palamut, istavrit, sardalya gibi pelajik balıkları (çoğunluğu göçmen olan, yaşamlarını dip ile su yüzeyi arasında geçiren, belirli bir yere bağımlı olmayan balıklar) da kapsayan deniz balıkları oluşturmaktadır. Deniz balıkları üretiminin %70,89'unu ve su ürünleri toplam üretiminin %50,19'unu hamsi balığı oluşturmaktadır (Oğuzhan ve Angiş, 2009).

Avcılığı en fazla olan pelajik deniz balıklarının üretim ölçüsü miktarları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi denizlerde avcılıktan toplanan üretimin hamsi balığı %65–70'ini meydana getirir. Bilinçsizce yapılan avcılık sonucu istiflenmeler üzerindeki av baskısı ve ekolojik olarak doğal dengenin bozulması hamsi için ulaşılan değerlerin dalgalanmasına neden olmaktadır. 2007 senesinde 385.000 ton olan hamsi balığı avı, 2017 senesinde 158.094 tona düşmüştür (Şahinöz vd., 2017). Avlanan hamsilerin kayda değer bir çoğunluğu balık yağı ve unu üretiminde değerlendirilmekte, kalan bölümü ise dondurulmuş, taze, konserve edilmiş, marine edilmiş ve tuzlanmış bir biçimde muhafaza edilmektedir. Bu süreç esnasında çoğu kısmı baş, iç organlar ve kılçık ortaya çıkmakta ve bu atıklar genellikle çevreye atılarak kirliliğe sebep olmaktadır (Temiz vd., 2013).

Çizelge 3.2. Avcılığı en çok yapılan pelajik deniz balıklarının üretim miktarı (ton)

Yıllar	Hamsi	Sardalya	İstavrit	Palamut	Lüfer	Çaça
2017	158.094	23.426	12.985	7.578	1.936	33.950
2016	102.595	18.162	11.148	39.460	9.574	50.225
2015	193.492	16.693	16.664	4.573	4.136	76.996
2014	96.440	18.077	16.324	19.032	8.386	41.648
2013	179.615	23.919	28.424	13.158	5.225	9.764
2012	163.982	28.248	30.946	35.764	7.390	12.092
2011	228.491	34.709	25.010	10.019	3.122	87.141
2010	229.023	27.639	20.447	9.401	4.744	57.023
2009	204.699	30.091	28.268	7.036	5.999	53.385
2008	251.675	17.531	32.177	6.448	4.048	39.303
2007	385.000	20.941	32.021	5.965	6.858	11.921
2006	270.000	15.586	25.927	29.690	8.399	7.311
2005	138.569	20.656	27.518	70.797	18.357	5.500
2004	340.000	12.883	27.405	5.701	19.901	5.411
2003	295.000	12.000	28.000	6.000	22.000	6.025
2002	373.000	8.684	26.482	6.286	25.000	2.050
2001	320.000	10.000	26.180	13.460	13.060	1.000
2000	280.000	16.500	22.200	12.000	4.250	7.000

Balıkların 100 gramında bulunan enerji ve besin öğeleri değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir (Anonim, 2019a). Çizelge incelendiğinde balık etlerinde karbonhidrat, C vitamini ve posa olmadığı görülebilir. Balık çeşitleri arasında hamsinin besin değeri diğerleriyle karşılaştırıldığında, kalorisi 131 kcal, yağ oranı 4,84 g, fosfor oranı 174 mg değerleri ile ortalama değere sahip olduğu söylenebilir. Ancak protein değeri, kalsiyum, demir, potasyum, sodyum bakımından diğer balık çeşitlerine göre üst sıralarda yer almaktadır. Bu besin değerleri arasından kalsiyum oranının fazla çıkması hamsinin kılçıklı da yenilebiliyor olmasından kaynaklanmaktadır (Baysal vd., 1991).

Çizelge 3.3. Balıkların 100 gramında bulunan enerji ve besin öğeleri değerleri

<b>Balıklar</b>	<b>Su (g)</b>	<b>Enerji (kcal)</b>	<b>Protein (g)</b>	<b>Yağ (g)</b>	<b>Ca (mg)</b>	<b>Fe (mg)</b>	<b>P (mg)</b>	<b>K (mg)</b>	<b>Na (mg)</b>
Alabalık	70,60	168	19,30	10,0	-	0,80	238	-	-
Kalkan	71,40	193	14,80	14,4	-	-	-	-	-
Kılıç	64,60	164	26,30	5,60	17	1,20	258	-	-
Levrek	79,30	93	19,20	1,20	21	1,10	180	256	68
Palamut	67,60	168	24,00	7,30	-	-	-	-	-
Sardalya	70,70	160	19,20	8,60	33	1,80	215	-	-
Hamsi	73,37	131	20,35	4,84	147	3,25	174	383	104

Özellikle kalkan, alabalık ve sardalya balıkları hamsi, kılıç ve palamut balıklarına göre yağlı olması sebebiyle fosfor, magnezyum, potasyum ve iyot olmak üzere, vitamin olarak daha zengin besinlerdir. Demir ve çinko gibi vücut için önemli olan iki mineral açısından son derece zengindir (Anonim, 2019a).

#### 4. AĞIR METALLER

Ağır metaller fiziksel özellikleri bakımından yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup> değerinden daha fazla olan metalleri ifade etmektedir. Mangan, krom, demir, çinko, kadmiyum, kobalt, bakır, ve cıva olmak üzere bol miktarda metal yer almaktadır. Bu elementler var oluşları bakımından yerkürede genel olarak silikat, karbonat, sülfür ve oksitleri olarak bulunabilmektedirler (Kahvecioğlu vd., 2004).

Yapılan çalışmalar neticesinde; en fazla yayınıcı olan ağır metalin kurşun, toksikolojik özellik bakımından en çok zarar veren, kadmiyum, hayatsal faaliyetler açısından aldığı değeriğe göre kanserojen risk taşıyan elementin ise krom olduğu ifade edilebilir ve Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>3+</sup> e göre daha toksiktir (Yelboğa, 2011).

Ağır metaller, birtakım faaliyetler esnasında oluşan atık sularda, çöplerde oluşan sızıntı sularında ve maden alanlarından yağmur vb. sebeplerle ile sızan sularda bulunur. Bu sular, yeraltı suları nehir, göl, gibi alıcı içerisinde birbiriyle karışır ve sedimentlerde birikmeler oluşur. Bu sebeple deşarj noktasından mümkün olduğu kadar en uzak noktalarda bile kirlilik derecelerini kaybetmezler. Metalik kirlilik, biyolojik ve kimyasal metotlarla parçalara ayrılamamaktadır. Fakat metal bileşikleri bulunduğu alanlarda başka metal bileşiklerine dönüşüm sağlayabilirler. Bu dönüşme sırasında ise bir metalin suda çözünen bileşiği veya zehirli olma yapısı da meydana gelebilmektedir (Sağır, 2016).

Ağır metallerin doğaya yayınıcında etkili olan en mühim endüstriyel alanları demir çelik sanayi, cam üretimi, çimento üretimi, termik santraller, çöp ve atık çamur yakma alanlarıdır. Havaya salınan ağır metaller, sonuç olarak toprağa ve bitkiler ile besin zinciri aracılığıyla da insanlara ve hayvanlara ulaşırlar ve bununla beraber insanlar ve hayvanlar ile hava yoluyla aerosol olarak ya da toz biçiminde solunurlar. Ağır metaller sanayi atık suların içme sularıyla karışabilmesiyle ya da ağır metallerle kirletilmiş parçacıkların toz haline gelmesiyle de insanlar ve hayvanlar üzerinde etkili olurlar (Şener vd., 1994).



Atık sular içerisindeki ağır metallerin, organik bileşiklerde olduğu gibi biyolojik bozunmaları mümkün değildir. Ağır metallerin sık kullanımları atık sular içerisinde yüksek derişimlerde bulunmalarına sebep olur. Bazı sanayi alanlarının atık sularında yüksek oranlarda bulunan ağır metaller “öncelikli kirleticiler” kategorisinde bulunmaktadır. Bilhassa madencilik, metal alaşımı ve kaplama alanlarındaki atık ve atık sularında ağır metal konsantrasyonları oldukça yüksektir (Filiz, 2007). Ağır metallerin kullanıldığı ve atık olarak ortaya çıktığı endüstriler Çizelge 4.1’de verilmiştir (Siegel, 2002).

Çizelge 4.1. Ağır metallerin kullanıldığı ve atık olarak ortaya çıktığı endüstriler

Endüstri Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb
Metal alaşımı	▪		▪	▪	▪	▪		▪		▪	▪
Pil üretimi ve batıeri		▪					▪	▪		▪	▪
Tarım alanları	▪						▪	▪			
Cam üretimi ve seramik	Z			▪						▪	▪
Dişçilik, kimya, ilaç,	▪		▪		▪	▪	▪		▪		▪
Kaplama			▪		▪	▪			▪		▪
Madencilik		▪					▪				
Gübre	▪		▪		▪		▪	▪		▪	▪
Fosil yakıt yakımı	▪		▪				▪				▪
Elektronik cihaz üretimi	▪	▪	▪		▪	▪	▪	▪		▪	▪
Boya ve pigment	▪		▪	▪	▪	▪				▪	▪
Tekstil	▪			▪	▪	▪				▪	▪
Makine						▪					▪
Plastik üretimi			▪								▪
Kağıt üretimi					▪	▪	▪				▪
Petrol rafinasyonu	▪				▪	▪					

#### 4.1. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller, sulara daha düşük derişimlerde olmalarında halinde bile birtakım sağlık sorunlarına ve ölüme bile sebep olabilmektedir. Çok az bir ölçüde bile toksik özellik gösterebilen ağır metaller arasında en mühimleri Pb, Ag, Ni, As, Be, Cd, Cr, Zn, Hg, Se, V ve Mn gösterilebilir. Ağır metaller ciddi bir kirletici sınıfı oluştururlar. Bunların kanserojen ve toksik etkilerinin olabileceği gibi canlı hücrelerinde birikim eğilimi (biyobirikim) de görülebilmektedir. Biyobirikim, zaman geçtikçe biyolojik bir canlıda bir kimyasal derişiminin çevredeki derişimiyle mukayese edildiğinde artması anlamına gelmektedir. Bileşiklerin insan vücuduna alınma ve depolanmaları, metabolize edilme halinden ya da atılmalarından daha hızlı oluşur (Freedman, 1995).

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Vücudumuza içme suyu, hava yolu ve gıdalar ile nüfuz ederler. İz elementler gibi birtakım ağır metaller (örneğin çinko, bakır, selenyum,) insan vücudunda metabolizmayı devam ettirebilmek için eser miktarda bulunmaktadır. Ancak bu miktardan daha az ya da daha fazla olması insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Örneğin; ağır metaller canlılarda yüksek derişimlerde bulunduğu toksik etki yaratır ve zehirlenmelere yol açabilir (Hamutoğlu vd. 2012). Bu tehlikeler, hormonal, nörolojik, ve zihinsel etkinlikleri ciddi derecede etkiler; bu sebeple insanlar üzerinde negatif bir durum yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği birtakım sistemler şu şekilde sıralanabilir:

- Dolaşım ve Kan Sistemi
- Toksin Atma Sistemleri (Cilt, Karaciğer, Bağırsaklar, Böbrekler)
- Mide, Bağışıklık, Sinir ve Üreme Sistemleri
- Boşaltım Sistemi
- Hormonal Sistem

Bu sisteme ek olarak ağır metaller bazı alerjik reaksiyonlara, genlerdeki değişime, zararlı bakterilerin yanında faydalı bakterilerin de zarar görmesine ve doku kaybına sebep olur (Siegel, 2002). Bazı ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri Çizelge 4.2’de verilmiştir (Filiz, 2007).

Çizelge 4.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri

Ağır Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Pb Hg	Merkezi sinir sistemi	Beyinde ağır hasar
Cd	Böbrek	Glomerular hasarı
As, Hg	Üreme sistemleri	Bebek düşürme
Pb As Cd	Kan dolaşımı	Hafif anemi Anemi
Se As Hg Cd Zn Cu	Solunum sistemi	Anfizem Solunum yolları Akut zehirlenmeler
Cu Hg	Beyin	Deformasyon
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloji Dişlerde çürüme Eklem ağrıları
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
As	Karaciğer	Siroz
As Cd	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Mn, Co ve Ni gibi metaller çevrede genel olarak, silikat karbonat, ve mineralleri biçiminde bulunmaktadır. Suda çözünürlükleri epeyce düşük olduğu için suda fazla miktarda bulunmazlar. Bu elementlerin birçoğu su canlıları için toksik özellik taşır. Demir ve mangan sayılan ağır metaller ile kıyaslandığında daha az zehirli sayılanlar arasındadır. Mangan için katyon olarak stabilite sınır değeri sazan balıkları için 600 mg/L, alabalık için 75 mg/L'dir. Litrede 0,5 mg mangan ya da demir içeren içme suları, ağızda mürekkep tadı bırakırlar. Mangan da demir gibi zehirsiz sayılabilir Ancak sulardaki yüksek olan demir derişimi mikrofloranın önemli bir kısmının değişmesine sebep olmaktadır. Demir hidroksit, demir oksit ve iki değerlikli demir bileşikleri aşırı zararlı değildir. Farklı demir bileşikleri sert olmayan sularda pH miktarını azaltmak üzere balıklara zehir tesiri yapmaktadır. Demir hidroksit balıkların solungaç yüzeylerini tıkayarak ölümlerine sebep

olur. 1 mg Fe/L balıklar için zararlı bir derişimdir. İçme sularında ise 0,5 mg Fe/L, renk ve tat ile anlaşabilecek bir derişimdir. Nikel için balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L zarar verme sınırı balıklar için 1-5 mg/L'dir. 6 mg Ni/L sularda mikrobiyolojik durumları inhibe edebilir. Krom, kirlenmiş sularda gerek anyon gerekse de katyon (bikromat kromik asit ya da kromat) biçiminde bulunabilir. Anyon şekli katyon şeklinden daha etkindir. Balıklar için toksite sınır değeri, 28-80 mg Cr/L iken içme suyunda ise bu değer 0,05 mg Cr/L'dir. Kirlenmiş sular oluşan kurşun derişimi 0,1 mg/L'den az ise sucul ortamda yaşayan canlılar bundan fazla etkilenmezler. Çabuk etkilenebilecek balıklar için bu değer 0,1-0,2 mg Pb/L toksisite sınırını oluşturur (sert sular için bu sınır 1 mg Pb/L'dir). Bazı derişimlerde çinko, sulardaki mikroflorayı negatif olarak etkilemektedir. Balıklar için toksite sınır değeri 0,3 mg/L'dir. Nikel ve bakır çinkonun zehirleyici özelliğini artırır. İçme sularında 5 mg/L civarındaki çinko miktarı zararsız olarak sayılabilmektedir. Bakır bilhassa küçük canlılar için ciddi derecede zehir özelliği gösterir. Hafif alkali sularda ise hidroksit, çürümüş olan organik madde barındıran sularda sülfür biçiminde çökelir. Alabalık için toksite sınır değeri 0,14 mg Cu/L iken sert sularda zehir özelliği daha düşüktür. 2,5 mg Cu/L yüksek su bitkilerine aşırı zarar vermez. İçme sularında maksimum 0,05 mg Cu/L olmalıdır. Civa ve civa bileşikleri gerek sanayi kaynaklarından gerek ise tohumlarda kullanılmakta olan ilaçlardan sulara doğru nüfuz eder ve karışırlar. Civa mikrofloraya güçlü zehir etkisi gösterir. 100 mg Hg/L mikrobiyel aktivitenin kalmasına yol açar. Balıklar için ölümcül derişimler 0,80 mg Hg/L (sazan) ile 0,25 mg Hg/L (alabalık) arasında değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde, su ürünlerinde civa birikim seviyesinin artmasıyla beraber, kronik ve akut civa zehirlenme durumlarında da giderek bir artış olacağı kanısına varılmıştır.

Ağır metallerin toksisitesi, çözeltilinin hacmi, çözünmüş oksijen, sıcaklık, pH, balığın büyüklüğüne oranla çözeltilinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi etmenlere bağlı olarak değişir. Suyun pH'ı en önemli etkenlerden biridir. Tatlı sular deniz suları ile kıyaslandığında biraz daha zayıf bir şekilde tamponlanmıştır ve bu nedenle tatlı su ortamlarında ağır metal toksisitesinin etkilerinin gözle görülür düzeyde arttığı bilinmektedir. Ağır metallerin yumuşak ve distile sularda, bazik ve sert sulara nazaran daha toksik olduğu bilinmektedir. Yüksek oranda çözünmüş oksijen bakır için toksik özellikleri bir dereceye kadar azaltarak solunumu kolay hale getirir. Su yüzeyinin güçlü bir biçimde karıştırılması ile suyun pH'ını düşer ve bakırı çözümlü durumda tutacak olan serbest CO<sub>2</sub> birikiminin önüne geçilmiş olunur. Sıcaklığın artması ağır metallerin balıklara karşı toksik

özelliğini arttırır. Kurşun tuzlarının toksisite özelliği su oranı azaldıkça bununla beraber balığın büyüklüğü arttıgı gösterdikçe azalır. İşleme tabi tutulan suyun sıkça değiştirilmesi de toksisiteye etkileyen bir parametredir. Eğer su değiştirilmeden bırakılırsa balıklar bir salgı olarak metal iyonlarını çöktürerek bir miktar toksisiteyi azaltmış olurlar. İki ağır metal veya bir ağır metalle diğer bir madde arasındaki sinerjik etkileşimde örnek verilecek olursa bakır-çinko çiftinde bazen tek başına çinko ya da bakırdan daha zehirli özellik taşıyabilir. Bir diğer örneği ise bakır ile amonyaktır; bakır(II) iyonlarının amonyağa karşı affinitesi büyüktür. Dolayısıyla iyonlar  $\text{NH}_3$  ile birleşerek  $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})$  bakırtetramin kompleksi oluştururlar (Mutluay, 1996; Cicik, 2003)

## 4.2. Kadmiyum

Kadmiyum sembolik olarak “Cd” ile gösterilen metalik bir elementtir. Friedrich Stromeyer 1817’de, çinko karbonatın rengini açmak için çalışırken, kadmiyumu keşfetmiştir. Adı, daha önceden çinko cevheri için kullanılan “kadmia” sözcüğünden türetilmiştir (Akın, 2015).



Şekil 4.1. Kadmiyum görseli

Parlak, gümüş beyazı renginde, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Yüzeyinde mavimsi bir parlaklık olup bıçakla kesilecek kadar yumuşaktır ama açık havada kararma eğilimi gösterebilmektedir. Asit içinde çözünebilmesine rağmen bazlarda çözünemez.

Çinkoya bir çok özellikleri bakımından benzemekle birlikte çinkodan daha fazla kompleks bileşik oluşturur (Anonim, 2019b). Kadmiyumun temel özellikleri Çizelgede 4.3'te verilmiştir (Filiz, 2007).

Çizelge 4.3. Kadmiyumun temel özellikleri

Atom Numarası	48
Atom Ağırlığı	112,41
Elektron Dağılımı	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	8,64
Kaynama Noktası (°C)	765
Erime Noktası (°C)	320,9
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Değerliği	+2

Dünya üzerinde kadmiyumun en fazla bulunduğu alan yer kabuğudur. Daima çinko ile birleşim halindedir. Ayrıca sanayide bakır, kurşun ve çinko ekstraksiyonunun bir yan ürünüdür. Çevreye bir yılda yaklaşık 25.000 ton kadmiyum salıverilmektedir. Bu oranın hemen hemen yarısı yağışlı havalardan dolayı aşınan kayalardan direkt nehirlere bırakılmakta ve bir kısmı da yanan ormanlardan ve volkanik faaliyetlerden dolayı havaya karışmaktadır (Musial ve Uthe, 1983). Kadmiyumun geri kalan kısmı da endüstri ve tarım gibi insan kaynaklı faaliyetlerden oluşmaktadır.

#### 4.2.1. Kadmiyum kullanım alanları

En fazla üzerinde çalışılan alan elektrokaplama alanıdır. Nikel kaplama uygulamalarında da sıklıkla kullanılan kadmiyum, alüminyum lehimlerinde ve hafif lehim kolayca eriyebilme özelliği gösteren alaşım süreçlerinde, kadmiyum buhar lambalarında, mürekkep, boya, oyma süreçlerinde ve plastiklerde, güç transfer tellerinde de kullanımı mevcut olup ana renklendiricilerde, ultraviyole güneş ışınları fotometresinde, fotoelektrik hücrelerde, ve Cd-Ni pillerinde sıkça kullanılır. Dışçilikte ise toz durumunda amalgam olarak (1Cd:4Hg) kullanım sağlar. Cd kullanımında atık kaynağı olarak önem arz eden alan metal kaplama endüstrileridir (Adriano, 2001).

#### 4.2.2. Kadmiyum toksisitesi

Kadmiyum toksisitesinden sorumlu mekanizma çok etmenli olabilir.  $Cd^{2+}$ , yaşam fonksiyonlarını doğrudan ya da dolaylı olarak etkileyerek solunum sistemi, böbrek, kardiyovasküler, gastrointestinal ve sinir sistemleri ile kemikler gibi çeşitli sistem ve dokuların hücrelerinde toksisiteye neden olabilir. Bu toksik etkiler, hücrelerin dejenerasyonunu ve hatta transmutasyonuna neden olur.  $Cd^{2+}$  hücre çoğalmasını, farklılaşmasını etkiler. Bu etkiler DNA onarım mekanizması ile doğrudan ilişkilidir (Rani vd., 2014)

Ayrıca, antioksidan enzimler olan SOD, CAT,  $GP_x$ , manganez-süperoksit dismutaz ve  $Cu^+ /Zn^{2+}$  -dismutaz gibi antioksidan enzimlerin aktivitesini de baskılar (Filipic, 2012). Kadmiyum toksisitesinin derecesi akut veya kronik maruziyet durumuna göre farklılık gösterir. Akut  $Cd^{2+}$  zehirlenmesi, akciğer ödemi, hemoraji, fulminant hepatit, testis hasarı ve ölüme neden olur;  $Cd^{2+}$  kronik maruziyette nefrotoksisite, osteotoksisite ve immünotoksisiteye neden olur (Curtis vd., 2009).

#### 4.2.3. Kadmiyumun bitki, su canlıları ve çevreye etkileri

Bitkilerde ve çevrede kadmiyumun çeşitli kaynakları vardır. Bunlar;

- Rafine edilmiş yiyecekler
- Su boruları
- Kahve ve çay
- Kömür yanığı ve kabuklu deniz mahsülleri
- Kadmiyum alaşımlı maddelerin kullanıldığı elektrik materyalleri
- Seramikte kullanılan materyaller
- Depolama bataryaları
- Sigara dumanıdır.

Buğday ve pirinç gibi tahılların büyüme sürecinde kadmiyum çekirdeğin göbeğinde yoğunluktadır, çinko ise tohumun özü ve kepek kaplı kısmında çokça bulunur. Bir paket sigara yaklaşık 20  $\mu g$  ya da her bir sigara yaklaşık 1  $\mu g$  kadmiyum içerir. Bu miktarın %30'u

akciğere gider ve burada soğurulur; geriye kalan 70'i ise atmosfere gider veya çevreye bulaşır. Su boruları kadmiyum derişiminin kaynağı olabilir. Kadmiyum sık sık metalleri korozyondan korumakta kullanılır. Galvanizlenmiş borular genellikle kadmiyum içerirler.

Havadaki kadmiyum kümesi, çinko cevherinin çıkarılması, rafine edilmesi ve kömür yanıklarından meydana gelir. Ayrıca kadmiyum endüstriyel içerikli çelik proseslerinde bulunur. Topraktaki kadmiyum seviyesi, sulardaki kadmiyumdan, lağım kirliliğinden, havadaki kadmiyum ve yüksek fosfatlı gübreler tarafından artar. Kahve ve çay önemli seviyelerde kadmiyum içerir ve tahıllarda kadmiyum yoğun olarak bulunmaktadır. Deniz yiyecekleri, yengeç, istakoz ve bunun gibi kabuklu hayvanlarda, deniz tarağı, istiridyeler yüksek kadmiyum seviyesine sahiptirler (Sağlam, 2002)

$Cd^{2+}$ , toksik özellik göstermesi, doğada sıkça dağılımı ve çok az miktarlarda bile canlılarda çok ciddi etkilere sebep olması sebebiyle çevre çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir metaldir. Ayrıca  $Cd^{2+}$  vücudun önemli organlarına etki edip özellikle; dalak, sinir sistemi, karaciğer, beyin, böbrek ve kemikte patolojik bulgulara sebep olurlar.

Balık ve su canlılarında  $Cd^{2+}$  etkisinin ardından gelişimde yavaşlama, solungaçlarda  $Cd^{2+}$  alımında karaciğerde birtakım farklılıklar görülebilmektedir. Balıklar yaşamımız için önem arz eden bir besin ögesi olup, ekosistem bileşeni olduğu için  $Cd^{2+}$ 'nin balıklardaki etkisinin fizyolojik ve biyokimyasal olarak ele alınması gerekir (Almeida vd., 2001).

$Cd^{2+}$  balıklar üzerinde yavaş bir şekilde birikir ve en çok etkilediği organlar karaciğer ve böbrektir.  $Cd^{2+}$  bu derece etkili olduğundan balıklarda çeşitli enzim sistemlerini tahrip edip beyin fonksiyonları, oksidazlar ve bağışıklık sistemi, gibi ana biyokimyasal ve fizyolojik mekanizmalara da zarar vermektedir. Bu tarz etkenler  $Cd^{2+}$ 'nin kısa zamanda önemli etkiler olduğundan enzimler  $Cd^{2+}$  toksisitesinde güvenli belirteç olarak bulunmaktadır. Aynı zamanda  $Cd^{2+}$ ,  $Na^+/K^+$  gibi solungaçlarda iyonların taşınımını sağlanmasında rol oynayan enzimleri engelleyerek solungaç üzerimde iyon geçirgenliği esnasında artışa yol açmaktadırlar.  $Cd^{2+}$  alınımı daha çok fazla affiniteli  $Ca^{2+}$  ile beraber oluşmaktadır. Solungaç filament bünyesinde  $Cd^{2+}$  etkisinin değişiklik gösterdiği anlaşılmıştır (Torreblanca vd., 1989).



#### 4.2.4. Kadmiyumun insan sağlığına etkileri

Kadmiyum hava yoluyla solunum yapılarak, kadmiyum bulaşmış yiyecek ve içeceklerin tüketilmesiyle, izmarit dumanından, kadmiyum ile kirlenmiş suların içilmesiyle doğrudan vücuda alınabilir. Yüksek oranda kadmiyumun solunması akciğer rahatsızlıklara sebep olarak çok ciddi problemlere sebep olabilir. Çok fazla miktarda kadmiyumun yiyecek vasıtasıyla alınması, ishale ve kusma sebebiyet verir. Su, hava veya besin ile az miktarda kadmiyuma maruz kalma neticesinde kadmiyum böbreklerde birikim yapar ve böbrek rahatsızlıklarına sebep olabilir. Akciğerde zarar ve kemiklerin kırılabilirliğini artırması diğer etkenlerdendir. Hayvan üzerinde yapılan çalışmalarda kadmiyumun sinir sistemi, karaciğer hastalıklarına, tansiyon yükselmesine, kandaki demir oranının azalmasına ve beyinde birtakım rahatsızlıklara yol açabileceği gözlemlenmiştir. Cilt temasının sebep olduğu bir hastalık ile karşılaşılmamıştır. Kadmiyum bileşikleri yapı olarak kanserojen risk grubunda olan maddeler sınıfındadır. Hayvan deneylerindeki çalışmalarda kadmiyumun akciğer kanserine sebep olduğu bulgularına rastlanmış, insanlarda ise daha zayıf deliller elde edilmiştir. Kadmiyumun sindirim sistemi aracılığıyla veya cilt temasıyla kanser hastalıklarına sebep olup olmadığı kesin olarak bilinmemektedir. Kadmiyum idrar, saç, kan, ve tırnakta bulunabilir. Kan düzeyleri yakın süreçteki maruziyeti, idrar oranları ise gerek yakın süreçteki, gerekse daha önceki bir maruziyeti meydana getirebilir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme suları için 5 ppb değerinin geçilmemesi gerektiğini bildirmektedir. Yiyecek ve İlaç İdaresi (FDA)'ne göre ise gıdalar için bu miktar 15 ppb olarak verilmiştir (Türk Tabipleri Birliği, 2005).

## 5. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon olgusu öncelikle 1773 senesinde Scheele ve 1777 senesinde Abbe Fontana ile ortaya atılmıştır ve kömür üzerinde gazların adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Lowtitz, 1785 yılında aktif karbonun bazı çözeltilerin rengini giderebileceğini düşünmüştür (Rouquerol ve Rouqueral, 1999). Kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için araştırılmıştır. Amerika'da su arıtım sistemlerinde, 19. yüzyılın ikinci yarısından sonra aktifleştirilmemiş odun kömürü (charcoal) filtreler hayata geçirilmiştir.

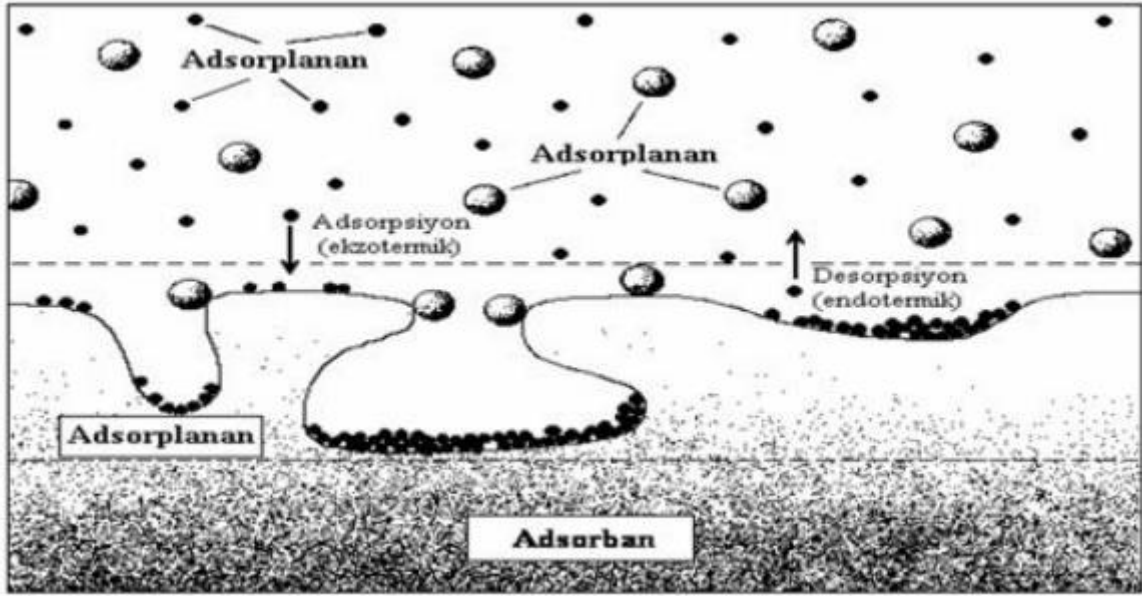
Birinci Dünya Savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere az miktarlarda granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenollerle kirlenen su kaynaklarında koku ve tat kontrolü için kullanılmıştır. 1900'lerin ortalarında ise, insanların endüstriyel atıklar, kimyasal ve tarımsal maddeler ile kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları hakkında çalışmaların hız kazanmasıyla içme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona olan ilgi artmıştır.

Günümüzde, bilhassa su arıtımında adsorpsiyon özellikle koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda, sentetik organik kimyasal maddelerin, renkli organik maddelerin, dezenfeksiyon sonucu oluşan kimyasal maddelerin giderilmesinde kullanımı da düşünülmektedir (Yavuz, 1998).

Adsorpsiyon terimi Du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olsa da ilk kez Kayser tarafından literatüre geçmiştir (Everett, 1973). İlerleyen zamanlarda yapılan birçok araştırma neticesinde, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklamak için izoterm ve izoterm eğrisi terimlerinin kullanılmasının gerektiği ortaya çıkmıştır.

Bir katı ile bir molekül, iyon veya atom temas ettirildiğinde molekül, iyon veya atomların belli bir bölümü katı tarafından tutulur. Molekül, atom veya iyonların tutulduğu katı faza adsorban, katı fazın yüzeyine tutunanlara ise adsorbat adı verilir. Adsorpsiyon bir ara yüzey olayıdır bu yüzden, çözeltide adsorplanmadan direkt olarak çıkan maddelerin derişimlerinin belirlenmesiyle anlaşılır. Adsorplanan madde katı fazın yüzeyine bağlı

olduğunda adsorplanan ile adsorban arasında ortaya çıkan güçsüz bir etkileşim ya da kimyasal tepkime gibi güçlü bir etkileşim olabilir. İlk gerçekleşen duruma fiziksel adsorpsiyon, ikinci gerçekleşen olay ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Bir başka adsorpsiyon çeşiti de iyonik adsorpsiyondur (Abak, 2008). Şekil 5.1’de adsorpsiyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi

Adsorpsiyonun büyüklüğü adsorplanan maddenin doğasına, sıcaklığa, bulunduğu alandaki derişimine (adsorplanacak madde gaz ise basıncına), adsorbe eden maddenin (adsorbanın) tabiatına ve yüzey genişliğine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Adsorpsiyonda özellikle adsorban maddenin yüzey genişliği son derece önemlidir. Bu sebeple katı fazdaki adsorban maddenin mümkün olduğunca yüzeyi genişletilerek, katı taneciklerin boyutları yeteri kadar küçültülmelidir (Sağır, 2016). Adsorpsiyonun asıl sebebi adsorplayıcı katı fazın sınırdaki yüzeyde moleküller arası güçlerin denkleşmemiş olma durumudur. Aynı adsorban birtakım gazları adsorplayabilir olduğu halde bazı gazları hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyonun seçimli olduğunun kanıtıdır. Belirli ölçüdeki gazın katı ile adsorpsiyonunda katı ya da gaz yüzeyi dışında ortamdaki gaz basıncı ve sıcaklık da son derece önemlidir. Adsorpsiyon epeyce hızlı bir biçimde oluşur. Adsorbanın doygunluğa yakın olması oranında adsorpsiyon hızı da azalma gösterir (Berkem ve Baykut, 1980).

Adsorban-adsorplanan sisteminin özellikleri adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilir. Bu izotermi adsorban ve adsorplananın birtakım fizikokimyasal özellikleri de bulunabilir (Ruthven ve Kumar, 1980; Parcher ve Hyver, 1984).

Adsorpsiyon pek çok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler için son derece etkindir. Atık sularda arıtım amacıyla sentetik reçineler ve aktif karbon gibi adsorbanlar endüstriyel amaçlı olarak sıkça kullanılmaktadır (Slejko, 1985). Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanı sıra geniş bir yüzey alanına da ihtiyaç vardır. Bu yüzden, bilhassa silika jel, aktif kömür, doğal kil mineralleri, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve (sepiolit, bentonit) birtakım adsorplama özelliğine sahip maddeler daha etkili olurlar. Bu maddeler oldukça gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahiptirler. Adsorpsiyon kapasitesi çeşitli aktiveleme işlemlerine tabi tutularak artırılabilir. Bu amaçla kurutma, asitle muamele etme, damıtma işlemi ve ısı işlem gibi işlemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun kapasitesi ve hızı üzerinde etkisi olan bazı etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Geniş yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- Büyük gözenek boyutu, büyük moleküller için adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- Çözünen maddenin çözünürlüğü düşükçe adsorpsiyon kapasitesinde bir artış meydana gelir.
- Sıcaklık farklılıkları adsorpsiyonu etkiler.

Adsorpsiyon yöntemi sıvıların sıvılardan, gazların gazlardan, buharların gazlardan ve çözünenlerin çözeltilerden uzaklaşması, sıvıların renginin açılması ve berrak hale getirilmesi, çözeltilerden iyonların uzaklaştırılması, suyun sertliğinin kırılması, çözünmüş zehirli maddelerin ve asılı taneciklerin sıvılardan uzaklaştırılması gibi pek çok işlem için uygulanmaktadır (Gül, 1992).

### **5.1. Adsorpsiyonun Kullanıldığı Yerler**

Katı-sıvı adsorpsiyonu gerek içme suların arıtımında gerekse atık su arıtımında son derece önemlidir. Adsorpsiyon süreci, atık su ve su arıtımında amaçlara uygun olarak kullanılmaktadır:

- İstenmeyen koku ve tatların bertaraf edilmesinde,
- Bakteri öldürücü, böcek öldürücü vb. maddeler biyolojik arıtmada girişim oluşturabilirler ve arıtma olmadan tesisten çıkabilirler. Buna benzer maddelerin alıcı sulara girmemesi adına üçüncül arıtma işlemi olarak adsorpsiyon işlemi,
- Az miktarlarda zehirli bileşiklerin (fenol vb.) sudan ayrılması,
- Temizleme ürünleri (deterjan vb.) ve kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Sanayi atık sularında bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin ayrılması,
- Klorlu ve azotlu bileşiklerin, organik maddelerin ve renklerinin giderilmesi,
- Klor ihtiyacının azaltılması (Erol, 2013).

## 5.2. Adsorban Özellik ve Türleri

Adsorpsiyon sürecinin etkinliğini çoğaltabilmek üzere elverişli adsorban tercih edilmelidir. Uygun adsorban, alandaki maddeyi yüksek verimle giderilecek, uzun işletme ömrüne, yüksek seçiciliğe ve kapasiteye sahip olan adsorbandır. Adsorbannın kapasitesi, aktif olan merkezdeki adsorpsiyon ortamının koşullarına, adsorbata ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Verimli bir adsorbannın arzu edilen en önemli özelliklerden biri birim kütle başına geniş bir yüzey alanı bulunmasıdır (Filiz, 2007).

Yüksek kapasite gösteren adsorbanlar kullanabilmek için genel olarak mikro gözenek boyutunda maddeler kullanılır. Desorpsiyon ve adsorpsiyon hızları genel olarak gözenekler içindeki difüzyon tarafından kontrol edildiğinden, gözenekliliğin adsorban tercihi ve işlem şartlarının belirlenmesinde önemi büyüktür (Pollard vd., 1992). Adsorbannın kimyasal özellikleri göz önüne alındığında, yüzeyindeki fonksiyonel grupların cinsi ve dağılımı, adsorbannın nötr, asidik veya bazik durumda olması önem arz eder (Özçimen, 2007). Mevcut koşullarda hem laboratuvar ölçeğindeki araştırmalarda hem de sanayi alanlarında kullanılan adsorbanlar; doğal zeolitler, kok, turba, aktif karbon, linyit, midye alüminyum oksit ve hayvan kemikleri gibi maddeler çevrede çoğunlukla bulunmakta olup direkt olarak adsorban olarak kullanılmakta ya da bazı aktivasyon işlemlerine uğratarak daha etkili duruma getirilebilmektedirler.

### 5.3. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş maddenin çözünürlük kademesi, iki etkin kuvvetin ilk olanın şiddetinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar fazla tutarsa kısaca ne kadar hidrofilik özellik gösterirse, sulu çözültiden o kadar az miktarda adsorbe sağlanabilir. Tersine, yani suyu sevmeyen bir madde sulu çözültiden o kadar kolay adsorbe edilebilir. Adsorpsiyon için etkin olan diğer bir durum ise, sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten türeyen özelliklere göre de adsorpsiyon tipleri şekillenir. Bu çeşitlerin tanımlanmasında etken olan parametreler, Van der Waals çekimi, sıvının adsorbana göre kimyasal ve elektriksel çekimidir. Buna göre de fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Erkut, 2008).

#### 5.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey molekülleri arasında fiziksel çekim kuvvetleri neticesinde meydana gelen adsorpsiyon formudur. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasında bir Van der Waals etkileşimi oluşur (bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals kuvvetleri, dışarıdan etkili olmasına karşın güçsüz etkileşim gösterir. Tanecik fiziksel yollar ile adsorplandığında bırakılan enerji, yoğunlaşma enerjisi ile aynı seviyededir. Yüzey üzerine çarparak zıplayan bir molekül, enerjisini zamanla azaltacak, sonrasında ise yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonlar çok tabakalı ve birçok fiziksel adsorpsiyon da tersinirdir (Sarıkaya, 2004; Lowel ve Shields, 2013; Atkins vd., 2018).

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden çok molekül kalınlığına sahip olabilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir durumda olduğunda derişimin azalması durumunda adsorbe olan molekül yüzeyden uzaklaşır (Erkut, 2008).

#### 5.3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey molekülleri arasındaki kimyasal bağlanma yoluyla gerçekleşir. Bu çeşit adsorpsiyonda kimyasal etkileşme olduğundan daha zor desorpsiyon olur. Kimyasal adsorpsiyon işleminde

moleküller ya da atomlar çoğunlukla bir kovalent bağ oluşumu ile yüze yapışır ve katı yüzeyinde, koordinasyon oranlarını en fazla seviyeye yükseltecek yerler ararlar. Yüzey ile en yakınlaşmış adsorplanmış atom ile mesafe, kimyasal adsorpsiyon için genellikle fiziksel adsorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomları için doymamış elektronlarını gidermek için bölünüp parçalara ayrılabilir ve kimyasal adsorpsiyonun sonucunda, yüzeyde bu parçaların varlığı, katı yüzeylerin tepkimeleri katalizlemesine sebep olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar tek tabakalı olup, tersinmezdir (Sarıkaya, 2004; Lowel ve Shields, 2013; Atkins vd., 2018). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 5.1’de verilmiştir (Kızılkaya, 2011).

Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Zayıf Van der Waals etkileşimleri söz konusudur.	Daha güçlü kimyasal bağlar vardır.
Aktivasyon enerjisi gerekli değildir.	Aktivasyon enerjisi gereklidir.
Tersinirdir.	Tersinmezdir.
Adsorbe olan molekül, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır.	Adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
Sıcaklık ile azalır.	Sıcaklık ile artar.

### 5.3.3. İyonik adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon çeşidi, seçici olarak bir iyonun bir katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim alanlarının etkili olması ile ifade edilebilir. Belli elektrolit katılarla çözelti arasındaki iyonların tersinir olarak değişmesine iyon değişimi denir. İyon değişimi durumu adsorpsiyondan daha karışık gibi görünse de, genel veriler ve çıkan bulgular oldukça benzerlik taşır. İyon değişimi kapasite yönünden adsorpsiyona en fazla rakip gösterilebilir. Her iki olayda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulup korunurlar.

Adsorpsiyon ile iyon değişimi arasındaki en göze çarpan ayırım ise; adsorpsiyonun tersine iyon değişiminin stokiometrik bir işlem oluşudur. Çözeltiden ayrılan bütün iyon eş işaretli başka iyonik çeşitlerin eşdeğer oranlarıyla yer değiştirebilir. Adsorpsiyonda ise elektrolit olmayan ya da elektrolit olan çözünen, diğer iyon cinsleri ile yer değişimi olmaksızın tutulur. Bu fark epeyce açık olmasına karşın pratik olarak bunu gerçekleştirmek

oldukça güçtür. Bunun sebebi hemen her iyon farklılaşma işlemine elektrolit sorpsiyon ya da desorpsiyon beraberlik eder (Dağdelen, 2012).

#### **5.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler**

Adsorpsiyona etki eden pek çok parametre vardır. Bunlardan bazıları, gözenek büyüklüğü, adsorbanın yüzey alanı, ortamda bulunan safsızlıklar, adsorbatın çözünürlüğü, sıcaklık, pH, iyon yükü ve adsorbanın partikül boyutu olarak sıralanabilir (Atalay, 2007; Çırakoğlu, 2008).

##### **5.4.1. Gözenek büyüklüğü**

Adsorbanın üzerinde bulunan gözeneklerin büyümesi; adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme oranlarının hızla arttırması böylece adsorpsiyon kapasitesinin artması anlamına gelmektedir (Çırakoğlu, 2008).

##### **5.4.2. Yüzey alanının etkisi**

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzeyinde gerçekleşen bir süreç olduğu için, özgül yüzey alanıyla doğru bir oran kurulur. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona elverişli olabilen bölümü şeklinde tanımlanabilir. Adsorban partikül boyutunun küçük, yüzey alanının gözenekli ve geniş yapıda olması adsorpsiyonun kapasitesini oldukça arttırmaktadır (Atalay, 2007).

##### **5.4.3. pH'nın etkisi**

Bazı adsorbanların, özellikle iyon değiştiricilerin yapılarında iyonlaşabilen asidik gruplar bulunmaktadır. pH'ın artması ile yapıdaki bu gruplar daha fazla iyonlaşmakta ve çözeltiyle olan etkileşimleri artmaktadır. Bununla beraber pH'ın artması ile iyonlaşan asidik grupların yerine daha çok metal iyonun bağlanması ile adsorpsiyon kapasitesi yükselmektedir (Atalay, 2007).



Ortamın pH'ı adsorbanın etkin olan asidik ya da bazik konjuge yapısını protoliz veya iyonlaşma derecelerini etkileyerek adsorpsiyonun kapasitesinin azalmasına yol açmaktadır. Düşük pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif (+) yüklenmesi ihtimali sebebiyle adsorban yüzeyi negatif (-) yüklü iyonların adsorpsiyonuna uygun hale gelebilmektedir. pH yüksek olduğunda ise pozitif yüklü iyon veya maddelerin adsorpsiyon kapasitesinin artması beklenir (Bıyıkoğlu, 2005; Atalay, 2007).

#### 5.4.4. Safsızlıkların etkisi

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda mevcut olabilecek diğer safsızlıklar adsorpsiyonu direkt olarak etkileyebilmektedir. Bu safsızlıklar, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini mühim bir derecede değiştirdiği için adsorplanan madde oranı da değişebilmektedir (Atalay, 2007).

#### 5.4.5. Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon, genel olarak ekzotermik (ısı veren) bir tepkime olduğundan sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon miktarı artmaktadır (Atalay, 2007). Ekzotermik tepkime neticesinde meydana gelen ısının genel olarak fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Çirakoğlu, 2008).

Adsorpsiyon olayı genellikle sıcaklığa göre değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oluşabilen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olanlara göre farklılık gösterir. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyon iken düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde oluşur. Ancak kimyasal adsorpsiyon ise karşılıklı olarak kimyasal etkileşimlerle ortaya çıkar (Berkem ve Baykut, 1980) Moleküller, katı yüzeyinde gaz içindeki vakalarına göre daha düzenli bir şekilde sahip oldukları için, serbestlik derecesi düştüğünden entropi değişimi de negatif olacaktır. ( $\Delta S^\circ < 0$ ). İşlemin kendiliğinden oluşması için serbest enerji değişimi negatif olmalıdır ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.1)$$

Verilen denkleme göre sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için entalpi değişiminin ( $\Delta H^\circ$ ), her zaman negatif olması gerekmektedir. Bu sebeple adsorpsiyon daima ekzotermik olacaktır (Gregg ve Sing, 1982).

#### **5.4.6. İyon yükü**

Bir adsorban yüzeyi ile bir adsorbat aynı iyon yüküne sahip ise, elektrostatik etkileşimlerden ötürü birbirlerinden uzaklaşacaklardır. Bu sebepten dolayı adsorbatın, adsorban yüzeyine bağlanması yani adsorpsiyonu zorlaşacaktır (Çırakoğlu, 2008).

#### **5.4.7. Adsorbatın molekül büyüklüğü**

Adsorpsiyon sırasında difüzyon da gerçekleşiyorsa ve adsorbatın molekül kütlesi ne kadar küçükse adsorpsiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül boyutu büyüdükçe adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu güçleşir ya da daha yavaşlar. Bu, molekül büyüklüğünün azalması ile beraber adsorpsiyonun artacağı anlamına gelmektedir (Çırakoğlu, 2008).

#### **5.4.8. Tanecik boyutu**

Yüzey alanını etkileyen faktörlerden biri olan tanecik boyutu azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı olarak artmaktadır. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğu için adsorbanın yüzey alanı ile adsorpsiyon doğru orantılıdır (Kızılkaya, 2011). Bunun yanı sıra tanecik çapı küçüldükçe adsorbatın taneciğin merkezine ulaşmak için kat etmesi gereken mesafe de azalacaktır.

#### **5.4.9. Temas süresi**

Adsorban ile çözelti arasındaki etkileşimi yöneten önemli parametrelerden bir diğeri de temas süresidir. Adsorban, etrafını saran sıvı filmdeki maddeyi hızlı bir şekilde adsorplar. İlk temas durumunda adsorpsiyon hızı giderek yükselir ancak zaman geçtikçe adsorpsiyon hızında bir azalış meydana gelir. Adsorpsiyon süreçlerinde adsorban ve adsorplanan

maddeye ait en iyi zamanın bulunması, özellikle endüstriyel atık suların arıtılmasında son derece önemlidir (Bayrak, 2006).

### 5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve optimizasyonu için sabit sıcaklıkta, çözeltinin denge derişimi ( $C_e$ ) ile gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı ( $q_e$ ) arasında denge ilişkisinin bulunması gereklidir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon dengeye geldiği zaman adsorplanan moleküllerin sıvı ve katı faz arasındaki dağılımını tanımlarken; aynı zamanda sabit sıcaklıkta adsorban ve adsorbat arasındaki denge ilişkisi, adsorbanın kapasitesi, adsorban yüzeyinin homojenliği ve heterojenliği ile ilgili bilgi verir (Shen vd., 2018; Ahmed vd., 2017; Salleh vd., 2011).

Adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$ , birim adsorban kütlesi (g) başına adsorplanan adsorbatın kütlesi (mg) olarak belirlenir ve birimi mg/g'dır. Adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır (Kayacan, 2007).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (5.2)$$

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_0$ : Başlangıçta çözeltideki adsorbat derişimi (mg/L)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L)

$V$ : Çözelti hacmi (L)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyonlarda,  $q_e$  sayısının büyük olması, adsorbanın adsorplama kapasitesinin fazla olması anlamını taşımaktadır (Kayacan, 2007). Langmuir ve Freundlich izotermi sıklıkla kullanılan izotermi başında gelmektedir (Yılmaz, 2007).

### 5.5.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir tarafından kurulan, kuramsal bir bağıllığı olan izoterm denklemi her basınç durumu için kullanılabilir. Bu denklem Langmuir ile kinetik, Fowler tarafından istatistiksel, Volmer tarafından termodinamik olarak bağıntı kurmuştur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu süreçlerin esasını meydana getirir. İki durumun hızlarının birbirine eşitliği sistemde denge kurulduğu anlamına gelir (Langmuir, 1916). Langmuir tarafından oluşturulan bağıntıda kullanılan varsayımlar aşağıdaki gibidir:

- Adsorpsiyon tek tabaka biçiminde meydana gelir ve en yüksek adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka haline geldiği durumdaki adsorpsiyondur.
- Adsorpsiyon yereldir, adsorplanan moleküller yüzeyin üzerinde sabit kalıp, faaliyet göstermezler.
- Yüzey kaplanması adsorpsiyon entalpisinden ayrılır.
- Katı yüzeyindeki tüm noktalar eşit adsorpsiyon davranışı göstermektedir. Yüzey homojen bir enerjiye sahip olurlar.
- Adsorplanmış moleküller ile belli bir etkileşme bulunmaz. Böylelikle birim yüzeyde adsorplanmış madde ölçüsünün adsorpsiyon hızında belli bir etki sağlamadığı görülür.
- Adsorpsiyon olayı aynı işleve göre oluşum gösterir ve adsorplanmış kompleksler benzer yapıya sahip olurlar.
- Desorpsiyon hızı yalnızca yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlı olarak değişir.
- Yüzey homojen olmakla beraber, gaz molekülleri için yüzeydeki tüm noktanın etkisi aynıdır.
- Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri olarak isimlendirilen başka noktalarda adsorplanmıştır. Her bir alan yalnızca tek bir maddenin adsorplanması için elverişlidir.

Langmuir modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (5.3)$$

Denklem 5.3 deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal olarak ifade edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (5.4)$$

Burada;

$q_e$ : Dengede birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$C_e$ : Dengede çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L),

$b$ : Adsorpsiyon entalpisiyla alakalı adsorbanın ilgisi ve aradaki bağm kuvvetliliğini belirten Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

$q_0$ : Yüzeyde tam bir tabaka elde etmek için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (adsorbanın maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Deneysel verilere göre  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesinden çıkarılan doğrunun kesim noktasından  $b$  sabiti ve eğiminden  $q_0$  hesaplanır. İzotermin etkisi, adsorpsiyon sistemin istemli ya da istemsiz olması bakımından değerlendirilmek istenirse Langmuir izoterm modeli için ayırma faktörü ya da denge değişkeni olarak tanımlanan  $R_L$  değeri:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5.5)$$

denklemleri ile bulunabilir. Denklemde  $C_0$  başlangıç çözülti derişimi (mg/L) olup hesaplanan  $R_L$  sayısına göre  $R_L > 1$  olması sürecin elverişli olmadığını,  $R_L = 1$  olması lineer olduğunu,  $0 < R_L < 1$  elverişli olduğunu ve  $R_L = 0$  olması durumu tersinmez olduğunu gösterir (Hall vd., 1966).

### 5.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlanmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan, oldukça eski modellerden bir tanesidir (Freundlich, 1906). Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde meydana gelen adsorplama alanları heterojendir, böylece farklı cinsteki adsorplama alanlarından meydana gelmiştir. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının eşit bir biçimde dağılma olmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich izotermi adsorpsiyon

ısının değişimine göre yüzey örtüsünün bir işlevi olarak değişiklik gösterebilir ve adsorplanan derişimindeki artışla beraber, adsorban yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığı görülmektedir. (Noll vd., 1992).

Freundlich izoterm aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (5.6)$$

Denklemden  $K_F$  Freundlich adsorpsiyon sabitini (L/g) ve  $n$  adsorpsiyon yoğunluğunu (g/L) simgelemektedir. İzoterm denklemini aşağıdaki şekilde doğrusal biçime dönüştürülebilir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.7)$$

Bu denkleme göre  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  grafiğinde kayma değerinden  $K_F$  ve doğrunun eğiminden  $n$  hesaplanır.

## 5.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin yapılabilmesi için etkili adsorplanan-adsorban etkileşim zamanı yani alıkonma süresinden yararlanır. Adsorpsiyon işleminde hıza etki sağlayan adsorpsiyon adımlarının idrak edilmesi son derece önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorban tarafından adsorplanması işlemlerinde dört temel basamak vardır:

1) Sıvı veya katı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırlarına doğru difüzyon olur. Bu basamak, adsorpsiyon işleminde belli bir hareket (karıştırma) olduğundan genellikle ihmal edilir.

2) Film tabakasında difüzyon: Film tabakasına gelen adsorplanan ve hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine nüfus ederler.

3) Tanecik içi difüzyon: Adsorbanın gözenek boşluklarında hareketlerinde adsorpsiyonun oluşturacağı yüzeye doğru ilerler.

4) Adsorpsiyon: Adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunma işlemini gerçekleştirir.

Eğer adsorbanın var olduğu faz hareketli durumda değil ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını etkileyen basamak olmaktadır. Bu nedenle, eğer akışkan hareket halindeyse, yüzey tabakasının kalınlığında bir azalma olacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçüm yapılamayacak kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu için adsorpsiyon hızına ters bir etki olmayacağından 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicisidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminde ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geriye kalan daha uzun bir zamanda oluştuğu için, adsorpsiyon hızına tam olarak etki sağlayan basamağın 3. basamak olduğu ifade edilebilir.

Adsorpsiyon kinetiğini kullanmak amacıyla sıklıkla kullanılan sözde birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model denklemleri aşağıda verilmiştir. (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1999).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (5.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.9)$$

Burada;

t: Zaman (dk),

k<sub>1</sub>: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk),

k<sub>2</sub>: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk),

q<sub>e</sub>: Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q<sub>t</sub>: Herhangi bir t zamanında adsorlanan madde miktarı (mg/g)'dir.

Bu denklemlerden yararlanılarak; yalancı birinci derece için t'ye karşı log(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>) grafiği çizilirse, buradan doğrunun eğimi -k<sub>1</sub>/2,303'ü, ordinatı kesim noktası ise log(q<sub>e</sub>-q<sub>t</sub>)'yi verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için t'ye karşı t/q<sub>t</sub> grafiği çizilirse, eğim 1/q<sub>e</sub> ve ordinatı kesim noktası da 1/k<sub>2</sub>q<sub>e</sub><sup>2</sup> olur.

Tanecik içi difüzyon modeli Denklem 5.10 ile ifade edilmektedir (Tsai vd., 2005; Ho ve McKay, 1999; Yue vd., 2007).

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (5.10)$$

Bu denklemde;

$q_t$ : t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  
 $k_p$ : tanecik içi difüzyon katsayısı (mg/gdk<sup>1/2</sup>)'dır.

$t^{1/2}$  'ye karşılık  $q_t$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi tanecik içi difüzyon katsayısını vermektedir. Doğrunun orjini kesmesi ( $c=0$ ), tanecik içi difüzyonun hız belirleme ölçütü olduğunu gösterirken, doğrunun orjinden geçmeme durumu ( $c \neq 0$ ) difüzyonun kademeli olarak gerçekleştiğini ve yalnızca hız belirleyici basamak olmadığını gösterir.

Deneydeki bulgulara göre bahsi geçen grafikler ile değerlendirilerek adsorpsiyona en elverişli kinetik model ve adsorpsiyon hız derecesi belirlenir (Öncü, 2006).

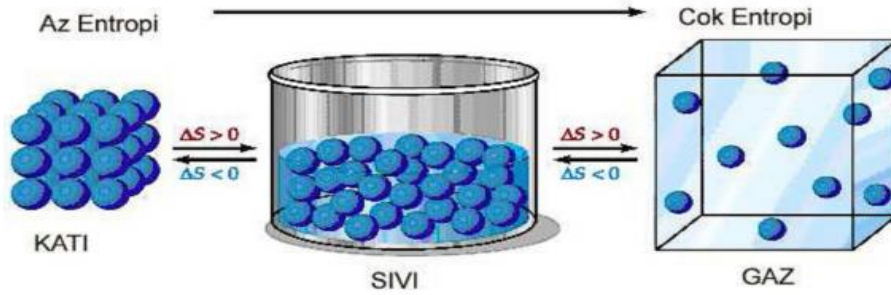
### 5.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” (sıcaklık) ve “dynamic” (değişim) sözcüklerinden meydana gelen, sıcaklık ile değişim gösterme manasında kullanılan bir kelimedir. Var olan her türlü kimyasal tepkimeler ve hareket esnasında oluşan enerji absorpsiyonu, enerjinin yayılım sağlaması ve bir enerji cinsinin bir başka enerji cinsine aktarılıp dönüşebileceğini gösterir. Bir sistemdeki farklı enerji cinsleriyle ilişkilerin gözlemlenmesi, termodinamiğin temelini oluşturur. Termodinamik, kimyasal ya da fiziksel dönüşüm esnasında sistemin serbest enerji, entalpi ve entropi değerlerini bulmakta ve reaksiyona göre farklılıklarını incelemektedir. Kimyasal tepkimelerle oluşan ısı işlemlerin ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, bilhassa entalpi ve entropinin ele alınması, tepkimelerin istemliliğiyle ilgili olağan bir bilgi edinmemize ve denge ile ilgili fikir sahibi olmamıza olanak sağlar. Entalpi, bir maddenin yapısında depo olarak tuttuğu, tüm enerjinin genel toplamını ifade eder ve simgesel olarak “H” ile gösterilmektedir. Maddelerin entalpilerinde ölçüm yapılamaz, yalnızca kimyasal bir reaksiyona giren maddeler ile ürünler arasındaki fark hesaplanabilir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasında oluşan fark, tepkimenin entalpi değişimi veya tepkime entalpisi olarak isimlendirilir ve  $\Delta H^0$  ile simgelenmektedir. Standart  $\Delta H^0$  değerleri negatif ya da pozitif



olabilir. Bu şekilde tepkimenin sisteme ısı alan ya da ısı veren olduğunu saptamak amacıyla kullanılabilir.

Bir sistemde düzensizlik var ise bunun bir ölçütü entropi ile nitelendirilir ve  $\Delta S^0$  ile simgelenir. Çoğu zaman termodinamik ve kimya bölümlerinde telaffuz edilen bu bulgu bununla beraber herhangi bir bilgideki belirsizlik gösteren değer olarak da bilinir. Termodinamikte mutlak entropiler belirlenemez, yalnızca entropide gerçekleşen değişiklikler incelenmektedir. Şekil 5.2’de de belirtildiği üzere, sistemdeki düzensizliğin artmasıyla sistemin entropisi de orantılı olarak artmaktadır. Adsorpsiyonda madde, birikmesiyle beraber daha düzenli hale ulaşıldığından entropide azalma olur (Kayacan, 2007).



Şekil 5.2. Entropi kavramının şekilsel olarak gösterimi

Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve standart entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ), adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini ve fizibilitesini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır. Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti ile  $\Delta G^0$  arasındaki ilişkiyi gösteren denklem aşağıda verilmektedir:

$$\Delta G^0 = -RT \ln b \quad (5.11)$$

Gibbs serbest enerji değişimi Denklem 5.1 ve yukarıdaki denklemin birleştirilmesi sonucunda  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  ile b arasındaki bağıntı elde edilir.

$$\ln b = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (5.12)$$

Burada T mutlak sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK)'dir. Denklem 5.12'ye göre  $1/T$ 'ye karşı  $\ln b$  grafiğinin eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanır.  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini gösterir.  $\Delta H^\circ$  değeri ise tepkimenin endotermik veya ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Endotermik tepkimeler için  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif, ekzotermik tepkimeler için ise negatiftir.  $\Delta S^\circ$  tepkimedeki düzensizliği gösterir. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değerine sahip tepkimelerde düzensizlik tepkime sonucunda artmaktadır (Sarıkaya, 2004).



## 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Farklı moleküler özelliklere sahip anyonik boyalar içeren sulu çözeltilerin renginin giderilmesi için kemik kömürünün performansı üzerinde çalışılmıştır. Asit mavisi 25 (AB25), asit mavisi 74 (AB74) ve reaktif mavi 4'ün (RB4) kemik kömürüne adsorpsiyonu için kinetik ve izoterm belirlenmiştir. Boya özellikleri incelenmiş ve boya özelliklerine göre kemik kömürünün adsorpsiyon için uygunluğu araştırılmıştır. Boya adsorpsiyonu ve partikül içi difüzyon hızları, adsorpsiyon kapasiteleri, denge sabitleri ve termodinamik özellikleri belirlenmiştir. Deneysel bulgular ve kemik kömürünün FTIR karakterizasyonu, elektrostatik etkileşimlere dayanan bir anyonik boya giderme mekanizmasını desteklemiştir. Çalışma sonucunda, anyonik boya özellikleri gösteren yapının, kemik kömürü kullanılarak adsorpsiyon işlemi için önemli olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca adsorbanın kullanılmasıyla suyun temizlenmesine ilişkin yeni bilgiler elde edilmiştir (Avilla vd., 2016).

Heksavalent kromun kemik kömürü üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada pH, başlangıç Cr (VI) derişimi ve kemik kömürü dozajının sulu çözeltiden Cr (VI) giderimine etkisi incelenmiştir. İlk olarak Cr (VI) adsorpsiyon izotermelerini araştırmak için derişimler 5 ila 800 mg/L arasında değiştirilmiştir. 2 saat denge durumundan sonra 2 g kemik kömürü kullanılmıştır. Başlangıçta 1.0 pH değerinde 10 mg/L'lik ilk Cr (VI) derişimle yaklaşık %100 Cr (VI) giderimi sağlanmıştır. Denge adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Uygun olan izoterm modeli olarak Langmuir izotermi belirlenmiş olup, bununla beraber adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Genel olarak kemik kömürü, Cr (VI) 'nın sulu çözeltiden çıkarılması için etkili bir adsorban olarak umut verici sonuçlar vermiştir. (Hyder vd., 2015)

$Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Pb^{2+}$  metallerin adsorpsiyonu için kuru aktif çamurun yeniden kullanılmasının incelenmesi konulu çalışmada adsorban olarak kullanılan tekstil çamuru atıksulardan uzaklaştırılmak istenmiştir. Bu yüzden bu atığın adsorban olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda bu şekilde iki atık türü tek bir yöntemle bertaraf edilmiş olacaktır. Çalışmada  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Pb^{2+}$  metallerinin aktif çamur üzerindeki tutunma kapasitelerini belirlemek için çalışılmıştır. Beş farklı başlangıç derişime (50, 75, 100, 150, 250 mg/L) sahip metal çözeltileri, farklı adsorban miktarları ve 5 dakikadan 90

dakikaya kadar karıştırma zaman aralığında çalışmalar yapılmıştır.  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Pb^{2+}$  metallerinin farklı adsorpsiyon kapasitelerinin tayini için Langmuir ve Freundlich izotermi çalışılmıştır. Aktif çamurun metalleri adsorplama kapasitesinin  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$  doğrultusunda azaldığı görülmüştür.  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  için yalancı ikinci derece, yalancı birinci derece ve partiküler içi uzaklık belirlenmesi için kinetik çalışmalar yapılmıştır. Yalancı birinci derece modelinin kurşun adsorpsiyonuna, yalancı ikinci derece modelinin ise kadmiyum adsorpsiyonuna uygun olduğu görülmüştür. Freundlich ve Langmuir izotermeleri de bu çalışmada elde edilen adsorpsiyon verilerini yeterince temsil ettiği görülmüştür (Yenilmez, 2012).

Mangan oksit kaplı sepiolitle sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle nikel ve kurşun giderimi ile ilgili deneysel çalışmalarda kesikli adsorpsiyon yöntemi ile nikel ve kurşun giderimi için en uygun işletme koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen adsorban miktarı, başlangıç çözelti derişimi, pH, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine katkıları araştırılmış ve her iki iyon için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmıştır. Desorpsiyon koşulları araştırılmış ve bunun neticesinde en uygun adsorban dozajı 50 mL çözelti içerisinde nikel için 0,2 g, kurşun için ise 0,02 g mangan oksit kaplı sepiolit ve her iki iyon giderimi için en uygun pH değeri 6 olarak belirlenmiştir. Nikel gideriminde 720 dakikada, kurşun gideriminde ise 960 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Nikel ve kurşun adsorpsiyon mekanizmalarının Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri 45°C sıcaklıkta nikel giderimi için 37,31 mg/g, kurşun giderimini ise 261,85 mg/g olarak saptamıştır. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir (Taştaban, 2014).

Zayed ve arkadaşlarının (2013), Kızıldeniz'deki Mullet balıklarından elde ettikleri kemikler radyasyona bağlı polimerizasyon ile akrilik asit tarafından aşılacaktır. Kurşun ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde doğal adsorban maddeler olarak kullanmışlardır. Atık sudaki başlıca kirleticiler olarak kabul edilen bu metallerin uzaklaşması için adsorbanın ayrılma etkinliği, pH, temas süresi, başlangıç metal iyon derişimi ve adsorban dozu parametreleri çalışılmıştır. Kurşun ve kadmiyum iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri optimum koşullarda sırasıyla 855 mg/g ve 785 mg/g olarak bulunmuştur. Kurşun ve kadmiyum iyonları için adsorpsiyonun kinetik çalışmalarının yalancı birinci merteye

modeline uyduğu ve her iki iyon adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Aşılı balık kılçığı,  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılmıştır (Zayed vd., 2013).

Demir oksit kaplı sepiolitle sulu çözeltilerden adsorpsiyon metoduyla nikel ve kadmiyum giderimi yapılan bir başka çalışmada ise, en uygun giderim koşullarının belirlenmesi suretiyle deneyler her iki metal için kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasına etki edecek adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Her iki iyon için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmış ve 50 mg/L başlangıç derişimi için en uygun adsorban dozajı nikel için 0,10 g/50 mL, kadmiyum için ise 0,05 g/50 mL olarak saptanmıştır. Her iki iyon için en uygun pH değerinin 6 olduğu bulunmuştur. Nikel gideriminde 720 dakikada, kadmiyum gideriminde ise 960 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Nikel ve kadmiyum adsorpsiyon mekanizmalarının Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. 25°C sıcaklıkta nikel ve kadmiyum giderimi için en fazla adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 46,95 mg/g ve 98,04 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiş, demir oksit kaplı sepiolitin sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkin ve ucuz bir adsorban olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır (Akın, 2015).

Yaptıkları çalışmada  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$ 'nin sulu çözeltilerinden kalsine edilmiş hayvan kemik unu üzerine adsorpsiyonu, adsorpsiyon tekniği kullanarak; pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorban dozajı, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Hayvan kemik unu, elementel analiz, FTIR spektrumları, SEM, XRD spektrumları ve BET ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği verileri yalancı ikinci model ile iyi tanımlanmıştır.  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  termodinamik parametreleri değerlendirilip, incelenen koşullar altında  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$ 'nin adsorpsiyonunun uygulanabilir, endotermik ve ekonomik olduğu saptanmıştır (Slimani vd., 2017).

Balık kemik kömürünün üzerine  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun incelenmiş olduğu bir diğer çalışmada ise başta, ısıtma atmosferi, ısıtma sıcaklığı, ısıtma hızı olmak üzere, balık kemik kömürünün karbonizasyon sentezi parametreleri incelenmiştir. Ayrıca,  $Pb^{2+}$  derişimi, temas

süresi, pH ve  $Pb^{2+}$ 'nin balık kemiği üzerine adsorpsiyonu üzerindeki sıcak etkisi araştırılmıştır. Balık kemiği kömürü, EDX, FTIR, XRD, Termogravimetri ve Brunauer-Emmett-Teller yöntemi ile taramalı elektron mikroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır. Denge adsorpsiyonu sonuçları, çalışmada hazırlanan balık kemiği kömürünün, 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta 688,523 mg/g, 761,471 mg/g, 961,130 mg/g'ye kadar ulaşabilen çok yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görülmüştür. Adsorpsiyon izoterm verileri, adsorpsiyonun Langmuir modeline de daha uyumlu olduğunu göstermiş ve termodinamik parametreler ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ ) verileri de bunun uygulanabilir, kendiliğinden olmayan ve endotermik adsorpsiyon işlemi olduğunu göstermiştir. Bu sebeple balık kemiği kömürünün  $Pb^{2+}$  metaline karşı yüksek verimli, düşük maliyetli ve çevresel olarak uygun bir adsorban olarak hazırlanabileceği gözlenmiştir (Wang vd., 2017).

Doğal nitelikli, ucuz, etkili ve sanayi atığı olarak ortaya çıkan balık kemiklerini kullanarak sulu çözeltilerden bakır, krom, kobalt, nikel, kadmiyum ve kurşun iyonlarının giderimi ve adsorpsiyonunu ele alan bir diğer çalışmada ise metal iyonlarının adsorpsiyon ve giderimi için hamsi (*Engraulis encrasicolus*, L., 1758), sardalya (*Sardine pilchardus*, W., 1792), kupez (*Boops boops*, L., 1758), lüfer (*Pomatomus saltatrix*, L., 1766) ve çipura (*Sparus aurata*, L., 1758) balıkları kullanılmıştır. Yağ asitleri ve diğer safsızlıkları gidermek için balık kemikleri nitrik asit, sodyum hidroksit, hekzan, alkol, hidrojen peroksit ve su ile muamele edilmiş ve pH, etkileşim zamanı, metal derişimi, sıcaklık, temizleme yöntemi, balık türleri, karıştırma hızı ve adsorban miktarına bağlı olarak balık kemiğinin giderim etkinliği araştırılmıştır.  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$  iyonlarının optimum şartlarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 150,7, 114,6, 83,7, 58,8, 131,6 ve 323,6 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Bakır, kobalt, nikel, kadmiyum ve kurşun katyonlarının derişimi Langmuir, kromun ise Freundlich izotermine uygun olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının uygulanabilirliği için  $E_a$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  gibi termodinamik parametreleri hesaplanmış ve  $\Delta H$  pozitif bulunarak adsorpsiyonların endotermik olduğu belirlenmiştir. Weber-Morris ve Urano-Tachikawa difüzyon modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Çalışma neticesinde elde edilen verilere göre balık kemiklerinin sulu çözeltilerden ağır metalleri gidermek için etkili bir adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Kızılkaya, 2011).

Filiz (2007), yaptığı çalışmada, mezbaha işlemleri ardından atık olarak meydana gelen hayvan kemiklerinden elde edilen hidroksiapatit (HA,  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ ) ile kabuklu deniz canlıları ve yumurta kabuklarından sağlanan kalsiyum esaslı maddelerin, sularındaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilmesi incelenmiştir. İzotermelerde hesaplanan korelasyon katsayılarının mukayese edilmesi neticesinde  $Zn^{2+}$  iyonlarının kabuklu su canlılarının kabuklarından sağlanan Ca esaslı adsorban ile;  $Cu^{2+}$  iyonlarının HA ile ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının uzaklaştırılmasının Langmuir izotermi ile ifade edilebilirliğine ulaşılmıştır. Adsorpsiyona etkilerinde temas süresinin etkinliği baz alındığında bütün metallerde, belirli süreye kadar adsorpsiyonun artış gösterdiği ve belli bir zamandan sonra denge durumuna geldiği saptanmıştır. Metal iyonları arasında denge durumuna en hızlı zamanda ulaşan iyonun  $Cd^{2+}$  olduğu belirlenmiştir.

Zhu ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, sentetik hidroksiapatit kullanarak sulu ortamdan  $Cd^{2+}$  (kadmiyum) iyonunun giderimini araştırmışlardır.  $Cd^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı zaman, başlangıç derişimi, HA miktarı ve pH aralıkları incelenmiştir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyduğu belirlenmiş ve adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 260,42 mg/g olarak belirlenmiştir. pH 5-8 değerleri arasında çalışılmış ve pH'ın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.

## 7. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde adsorbanın hazırlanması, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden  $Cd^{2+}$  adsorpsiyon deneyleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

### 7.1. Adsorbanın Hazırlanması

Yapılan deneylerde kullanılan balık kılçıkları Eskişehir'deki bir balık satış işletmesinden temin edilmiştir. Adsorban olarak kullanılacak olan balık kılçıkları, ilk olarak üzerlerindeki et kalıntılarının uzaklaştırılması için birkaç kez  $100^{\circ}C$  sıcaklıkta distile su ile yıkandı. Ardından  $80^{\circ}C$ 'de 24 saat boyunca kurutuldu. Kurutulan balık kılçıkları havanda öğütüldükten sonra elenerek farklı boyut aralıklarına ayrıldı ve kapaklı cam şişelerde muhafaza edildi. Deneylerde  $150-250 \mu m$  boyut aralığındaki örnek "K" ile simgelenmiştir. Balık kılçıkları çeşitli çözeltilerle muamele edildikten sonra hava ya da azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edildi.

Balık kılçıklarına uygulanan kimyasal ön işlemler aşağıda belirtilmiştir.

1.  $0,1 M C_6H_{14}O_6$  (Mannitol) ile  $50 mL$ 'de  $1 gr$  balık kılçığı  $60^{\circ}C$ 'de  $400 d/dk$  hızla manyetik karıştırıcıyla  $2 saat$  boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık  $80^{\circ}C$ 'de  $24 saat$  boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek MK olarak kodlandı.
2.  $0,1 M C_{10}H_{16}N_2O_8$  (EDTA) ile  $50 mL$ 'de  $1 gr$  balık kılçığı  $60^{\circ}C$ 'de  $400 d/dk$  hızla manyetik karıştırıcıyla  $2 saat$  boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık  $80^{\circ}C$ 'de  $24 saat$  boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek EK olarak kodlandı.
3.  $0,1 M CH_3COOH$  (Asetik Asit) ile  $50 mL$ 'de  $1 gr$  balık kılçığı  $60^{\circ}C$ 'de  $400 d/dk$  hızla manyetik karıştırıcıyla  $2 saat$  boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık  $80^{\circ}C$ 'de  $24 saat$  boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek AK olarak kodlandı.
4.  $0,1 M H_3PO_4$  (Fosforik Asit) ile  $50 mL$ 'de  $1 gr$  balık kılçığı  $60^{\circ}C$ 'de  $400 d/dk$  hızla manyetik karıştırıcıyla  $2 saat$  boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık  $80^{\circ}C$ 'de  $24 saat$  boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek FK olarak kodlandı.
5.  $0,1 M H_3BO_3$  (Borik Asit) ile  $50 mL$ 'de  $1 gr$  balık kılçığı  $60^{\circ}C$ 'de  $400 d/dk$  hızla manyetik karıştırıcıyla  $2 saat$  boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık  $80^{\circ}C$ 'de  $24 saat$  boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek BK olarak kodlandı.



6. 0,1 M NaOH (Sodyum Hidroksit) ile 50 mL’de 1 gr balık kılçığı 60°C’de 400 d/dk hızla manyetik karıştırıcıyla 2 saat boyunca karıştırıldı. Süzülerek ayrılan kılçık 80°C’de 24 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen örnek SK olarak kodlandı.

Ön işlem sırasında elde edilen her bir örnek miktarının yarısı 700°C’de azot gazı ortamında, diğer yarısı ise 700°C’de hava ortamında kalsinasyon işlemine tabii tutuldu. Hazırlanan örnekler ve bu örneklere uygulanan kimyasal ön işlemler ile ısıl işlemler Çizelge 7.1’de verilmiştir. Örnekler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır.

Çizelge 7.1. Adsorban türü ve uygulanan işlemler

Numune kodu	Ön İşlem	Kalsinasyon Ortamı	Kalsinasyon Sıcaklığı °C
K	-	-	-
KA700	-	Azot	700
MKA700	Mannitol	Azot	700
EKA700	EDTA	Azot	700
AKA700	Asetik Asit	Azot	700
FKA700	Fosforik Asit	Azot	700
BKA700	Borik Asit	Azot	700
SKA700	Sodyum Hidroksit	Azot	700
KH700	-	Hava	700
MKH700	Mannitol	Hava	700
EKH700	EDTA	Hava	700
AKH700	Asetik Asit	Hava	700
FKH700	Fosforik Asit	Hava	700
BKH700	Borik Asit	Hava	700
SKH700	Sodyum Hidroksit	Hava	700

Yapılan deney sonrasında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergileyen borik asitle ve asetik asitle muamele edilmiş kılçık örneklerine azot atmosferinde 500, 600, 700°C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır.

## **7.2. Karakterizasyon Çalışmaları**

### **7.2.1. Elementel analiz**

K, KA700 ve BKA700 örneklerin elementel analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezin'de (ARUM) laboratuvarında Perkin Elmer 2400 Series II cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, örneklerin C, H, N, ve S element tayinini tek seferde ve kısa sürede yapabilmektedir.

### **7.2.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD)**

K, KA700 ve BKA700 örneklerinin XRD analizleri ESOĞÜ ARUM laboratuvarında Panalitical Empyrean, X-ışını kırınım cihazı ile analiz edilmiştir. Numuneler  $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,541$  Å dalga boyu ve  $2\theta = 5-80^\circ$  çekim aralığında incelenmiştir.

### **7.2.3. BET spesifik yüzey alanı analizi**

K, KA700 ve BKA700'ün yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Analizler Ouantachrome Autosorb 1C yüzey karakterizasyon cihazı ile yapılmıştır.

### **7.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDS)**

K, KA700, BKA700 ve adsorpsiyon sonrası BKA700-Cd numunelerin katı fazları morfolojik yapısı ESOĞÜ ARUM laboratuvarında Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiş, görüntüler 400 ve 10.000 kat büyütme oranında çekilmiştir. Cihaza monteli EDS aparatı ile de örneklerin elementel bileşimleri saptanmıştır.

### 7.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri ESOGÜ ARUM laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometre analizi cihazıyla 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda KBr tekniği ile analiz edilmiştir.

### 7.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik kapaklı erlenler içinde, kesikli süreçle gerçekleştirilmiştir. Sentetik kadmiyum çözeltileri gerekli miktarda  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bileşiğinin distile su ile çözülüp, seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerde erlen içersine 50 mL belirlenen derişimde  $\text{Cd}^{2+}$  çözeltisi konularak, seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaOH}$  çözeltileri kullanılarak ortam pH'ı istenen değere getirilmiştir. Üzerine belirlenen miktarı adsorban tartılarak ilave edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcı Nüve marka su banyosunda 150 d/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından mavi bant filtre kağıdından süzülen numuneler cam şişelerde oda sıcaklığında saklanmıştır. Bu numunelerdeki kadmiyum miktarları Thermo ICE 3300 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Okumalar alev modunda 228,8 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde adsorbanın adsorplama kapasitesi ( $q_e$ ) eşitlik 5.2 ve giderim yüzde verimler aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Giderim verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7.1)$$

Burada;

$C_0$ : Başlangıç çözeltisindeki  $\text{Cd}^{2+}$  derişimi (mg/L),

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan  $\text{Cd}^{2+}$  derişimi (mg/L)'dir.

Deneyel çalışmaların bu aşamasında adsorpsiyon için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon verimi üzerinde önemli rol oynayan işletme koşullarının etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda;

- Kimyasal ön işlem türü,
- Kalsinasyon ortamı ve sıcaklığı,
- Adsorban dozajı,
- pH,
- Temas süresi,
- Çözeltinin başlangıç derişimi,
- Sıcaklık

parametrelerinin balık kılçığı ile kadmiyum giderimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

### **7.3.1. Kimyasal ön işlemin ve kalsinasyon ortamının etkisi**

Balık kılçıklarına Bölüm 7.1’de açıklanan farklı kimyasal ön işlemler uygulanmıştır. Bu örnekler azot ve hava atmosferinde 700°C’de kalsine edilerek en iyi giderim yapan adsorban belirlenmiştir.

### **7.3.2. Kalsinasyon sıcaklığının etkisi**

Kalsinasyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine olan etkisinin incelenmesi için borik asit ve asetik asitle muamele edilmiş kılçık örnekleri ısıtma hızı 5°C/dk ve 2 saat ısı koruma süresi ile sırayla 500, 600, 700°C sıcaklıkta azot ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

### **7.3.3. Adsorban dozajının etkisi**

Adsorban dozajının etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,10 g BKA700 adsorbanı, pH’ı 6 olan 50 mL 50 mg/L kadmiyum çözeltisine konularak, 25°C’de ve 24 saat süreyle adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan ağır metal miktarları AAS cihazı ile belirlenmiş ve farklı adsorban dozajları için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

#### 7.3.4. Başlangıç pH'ının etkisi

Adsorpsiyon işlemine başlangıç pH'ının etkisinin belirlenmesi amacı ile 50 mg/L derişimindeki kadmiyum çözeltisinin pH'ı seyreltik NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 değerlerine ayarlanmıştır. Bu çözeltilerin üzerine 0,03 g BKA700 adsorbanı eklenerek 25°C'de 24 saat çalkalayıcı su banyosunda tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin sonunda çözeltilerde kalan iyon miktarları AAS cihazı ile saptanmış, adsorbanın belirlenen pH'lar için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

#### 7.3.5. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Kadmiyum giderimine farklı sıcaklıklarda temas süresinin etkisinin incelenmesi amacıyla 0,03 g BKA700 adsorbanı ile, pH'ı 6 olan 50 mg/L kadmiyum çözeltileriyle 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 720, 960, 1440, 2880 dakika sürelerle adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltilerde kalan metal miktarları AAS cihazı ile belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

#### 7.3.6. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

Bu amaçla 0,03 g BKA700 adsorbanı ile, pH'ı 6 olan 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L derişimlerindeki çözeltilerle 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 48 saat çalkalayıcı su banyosunda adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltilerde kalan iyon miktarları AAS cihazı ile belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 8.1. Karakterizasyon Bulguları

#### 8.1.1. Elementel analiz

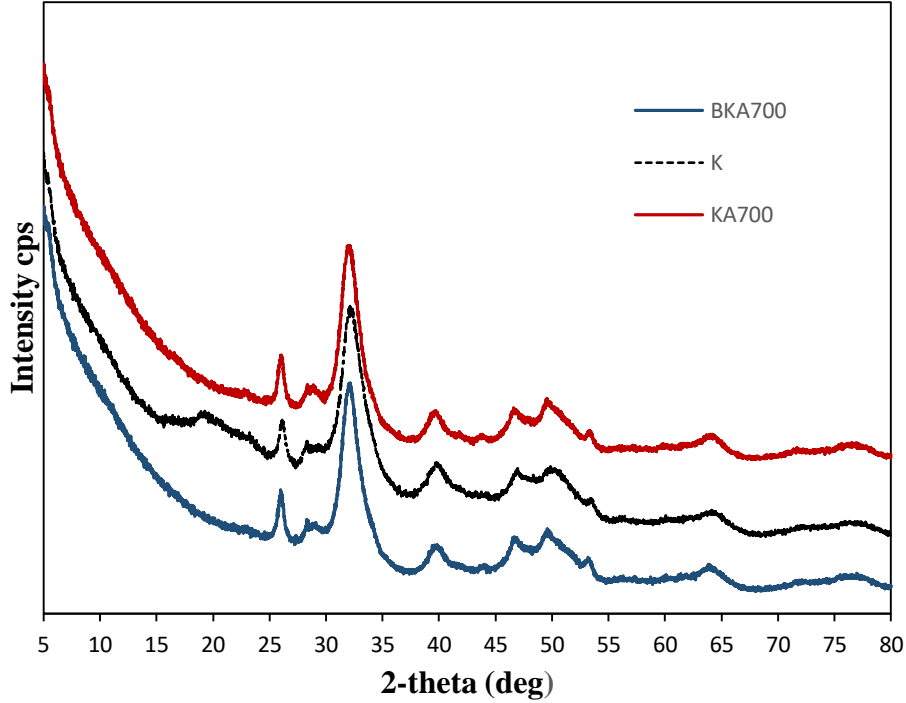
K, KA700 ve BKA700 örneklerinin yüzdesel olarak elementel bileşimleri belirlenmiş ve Çizelge 8.1'de verilmiştir. Tüm örneklerde elementel bileşimi oluşturan çoğunluk C olmakla beraber S miktarı eser olarak bulunmuş olup BKA700'de hiç gözlenmemiştir. Aynı durumlar EDS görüntülerinde de bulunmakta ve buradaki sonuçları desteklemektedir.

Çizelge 8.1. K, KA700 ve BKA700 için element bileşimleri

Element	Bileşim (%)		
	K	KA700	BKA700
C	20,31	7,83	11,18
H	3,41	0,66	0,62
N	4,34	1,04	1,44
S	0,30	0,02	0,00

### 8.1.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

K, KA700 ve BKA700 örneklerinin XRD desenleri Şekil 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.1. K, KA700 ve BKA700 kılçıklarına ait XRD spektrumu

K örneği için  $(2\theta) = 26,76^\circ; 32,72^\circ; 40,24^\circ; 47,30^\circ$ ’lerde tepe noktaları gözlenmiştir. Kalsinasyon ve kimyasal ön işlemlerinin kılçık üzerine etkisine bakıldığında KA700 için  $(2\theta) = 26,02^\circ, 32,06^\circ, 39,82^\circ, 46,71^\circ$  ve  $49,88^\circ$ ’lerde ve BKA700 için  $(2\theta) = 26,07^\circ, 30,49^\circ, 39,81^\circ, 46,73^\circ$ ’lerde pikler gözlenmiştir. Kılçığın esas maddesi hidroksiapatit  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  olmakla beraber diğer çalışmalarla da uyum göstermiştir (Wang, vd., 2017).

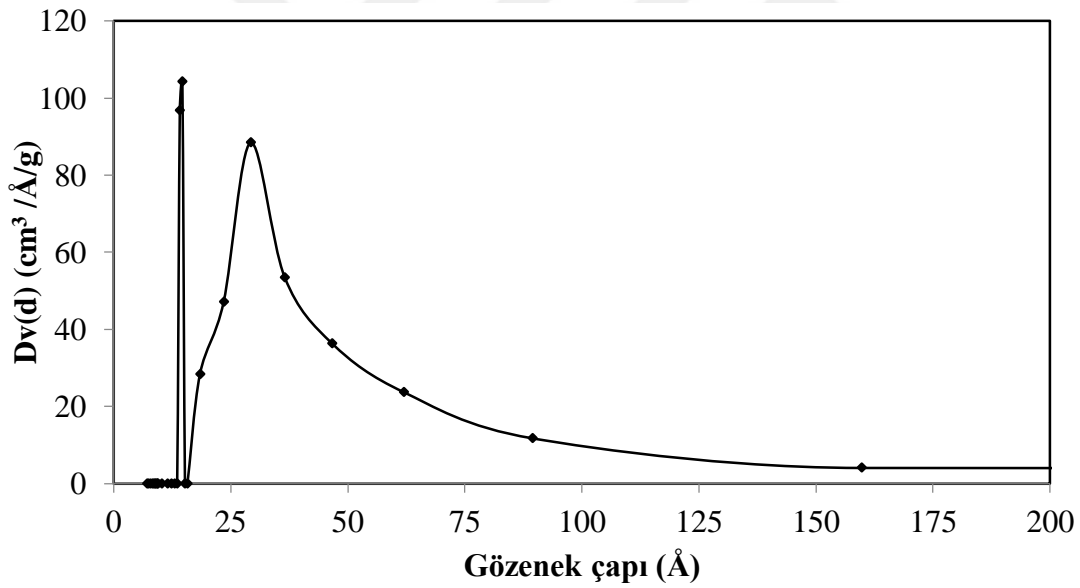
### 8.1.3. BET spesifik yüzey alan analizi

İşlem görmemiş balık kılçığı (K) ile KA700 ve BKA700 örneklerinin BET yüzey alanları ( $S_{BET}$ ), mikro gözenek hacimleri ( $V_{mikro}$ ), toplam gözenek hacimleri ( $V_{toplaml}$ ) ve ortalama gözenek çapları ( $D_p$ ) Çizelge 8.2’de verilmiştir. Bu örneklere ait gözenek çapı dağılımları sırasıyla Şekil 8.2, 8.3 ve 8.4’te verilmiştir.

Çizelge 8.2. K, KA700 ve BKA700 yüzey ve gözenek özellikleri

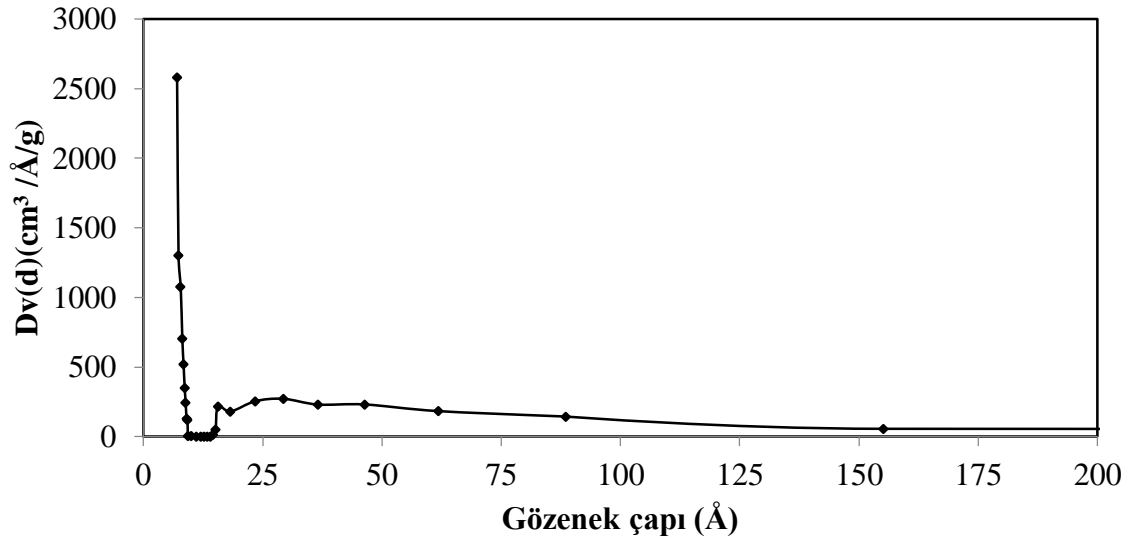
Örnek	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{mikro}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{toplam}$ ( $cm^3/g$ )	$D_p$ ( $\text{Å}$ )
K	10,75	0	0,0312	128
KA700	145	0,0511	0,273	75,54
BKA700	143,8	0,0496	0,272	75,85

Çizelge 8.2'den  $700^\circ C$ 'de azot atmosferinde kalsine edilen kılçıgın yüzey alanının  $10,75 m^2/g$  değerinden  $145 m^2/g$ 'a arttığı görülmektedir. Borik asitle ön işlem yapıldıktan sonra kalsine edilen kılçıgın yüzey alanının ön işlem yapılmayana göre çok az düşük ( $143,8 m^2/g$ ) olduğu anlaşılmaktadır. Ön işlemler sonucu yapının daha gözenekli hale geldiği ve gözeneklerin daha çok mezo boyutta olduğu gözlenmektedir (Şekil 8.2-4).

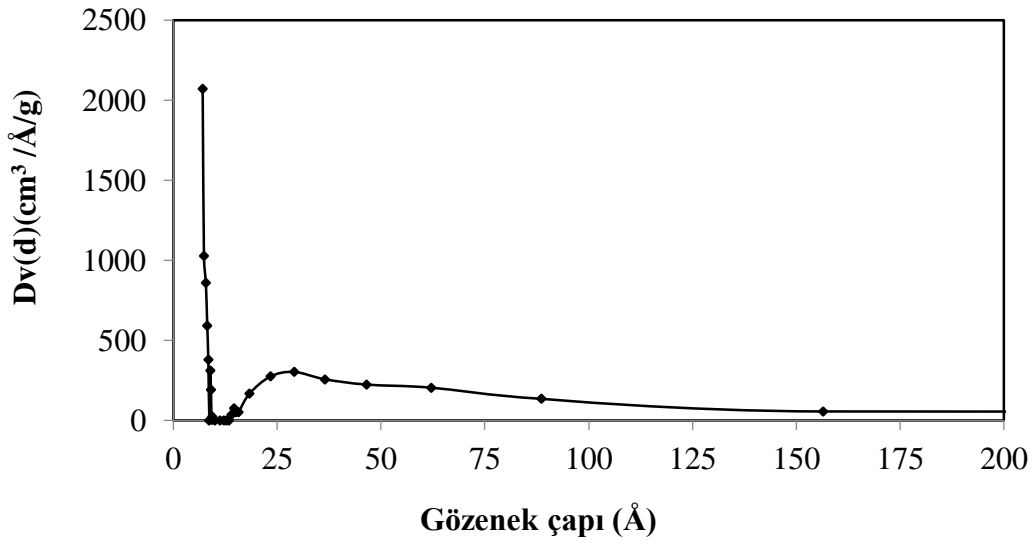


Şekil 8.2. K için gözenek çapı dağılımı





Şekil 8.3. KA700 için gözenek çapı dağılımı

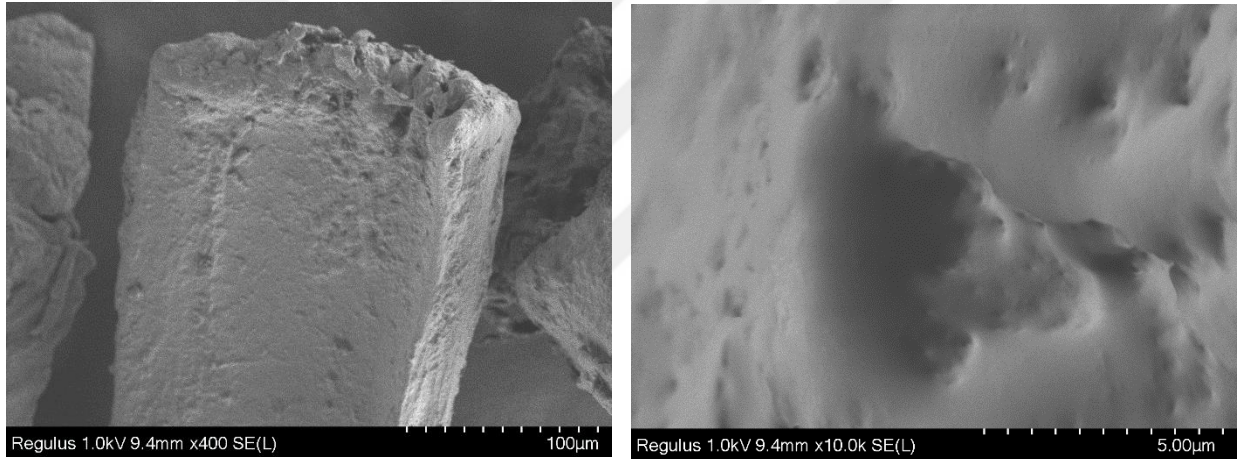


Şekil 8.4. BKA700 için gözenek çapı dağılımı

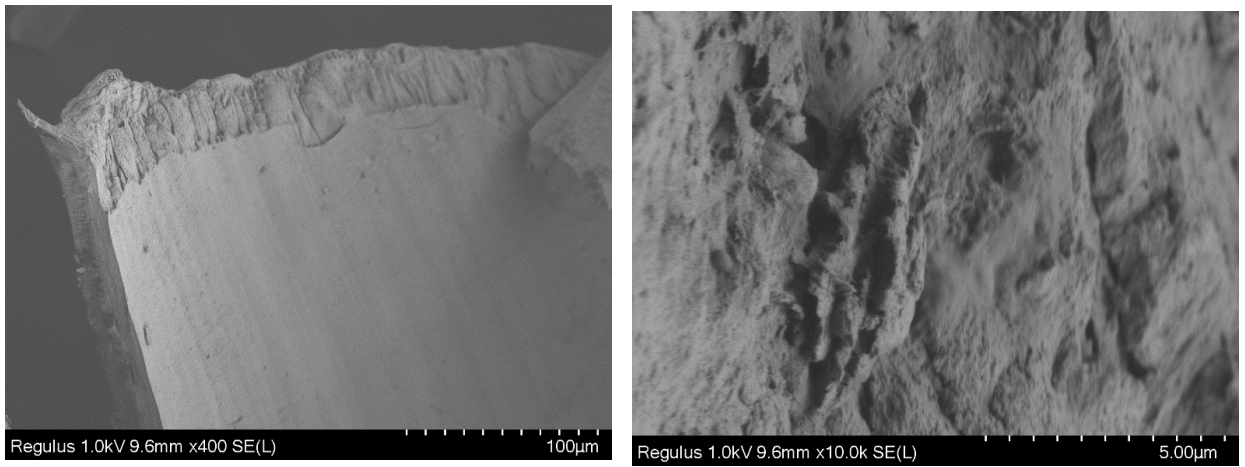
#### 8.1.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDS) sonuçları

Kılıçık partiküllerinin yüzeyleri elementel içerik bakımından heterojen yüzey olarak tanımlanabilir. Bu nedenle elektron mikroskopunun odaklandığı bölge kemik partikülünün çok küçük bir bölümü olduğundan EDS analizinden elde edilen elementel içeriğinde sapmalar olabilmektedir.

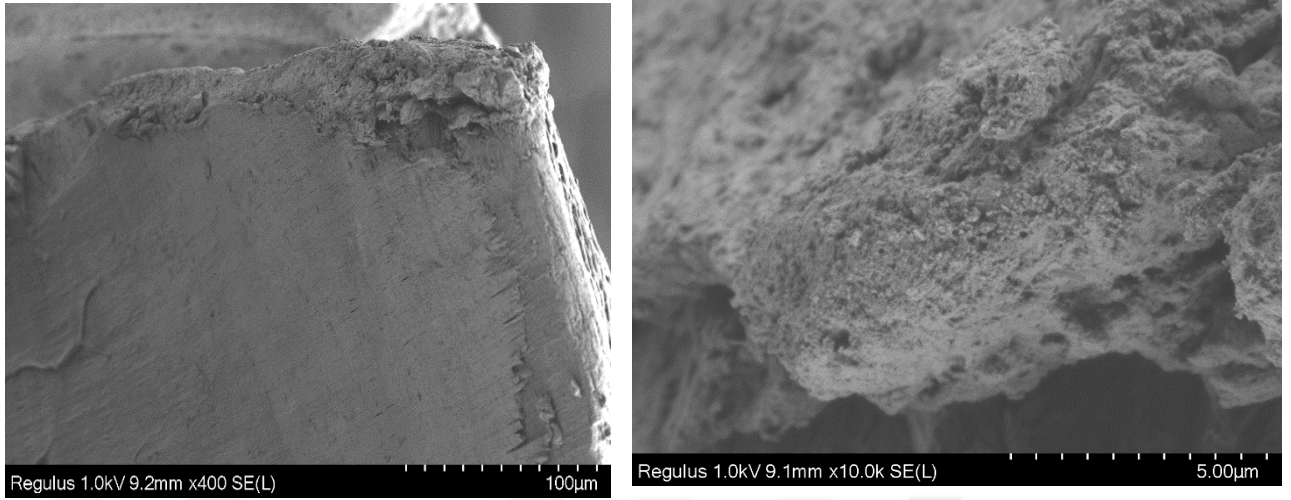
Şekil 8.5-8’de K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd için SEM görüntüleri verilmiştir.



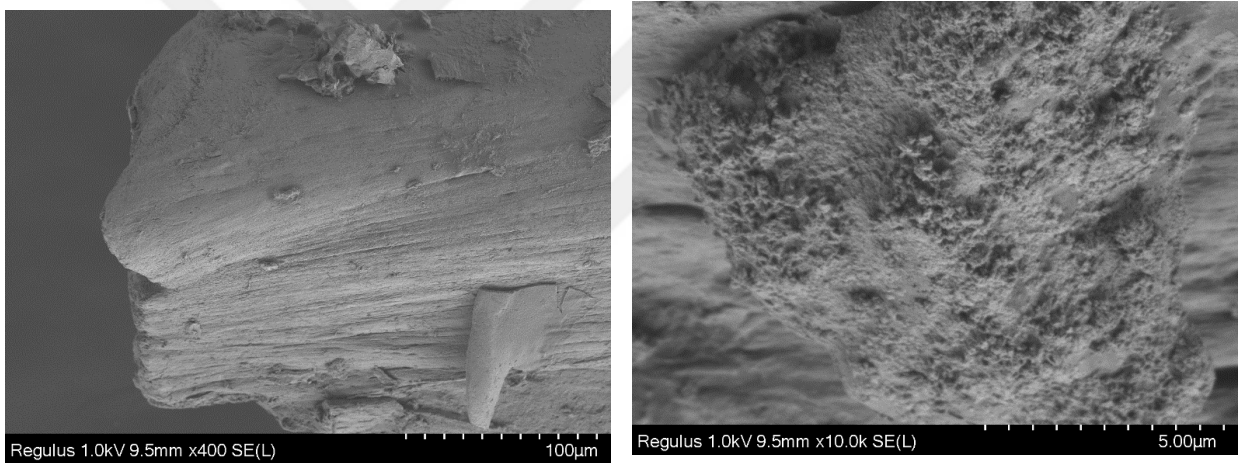
Şekil 8.5. K için SEM görüntüleri a)x400 b)x10000



Şekil 8.6. KA700 için SEM görüntüleri a)x400 b)x10000



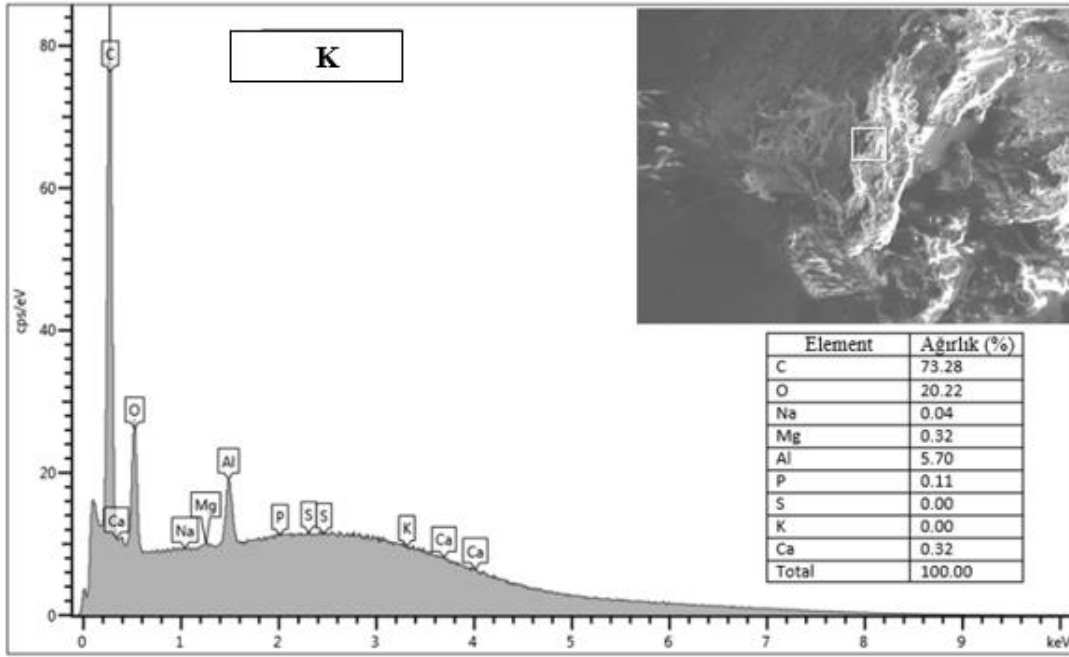
Şekil 8.7. BKA700 için SEM görüntüleri a)x400 b)x10000



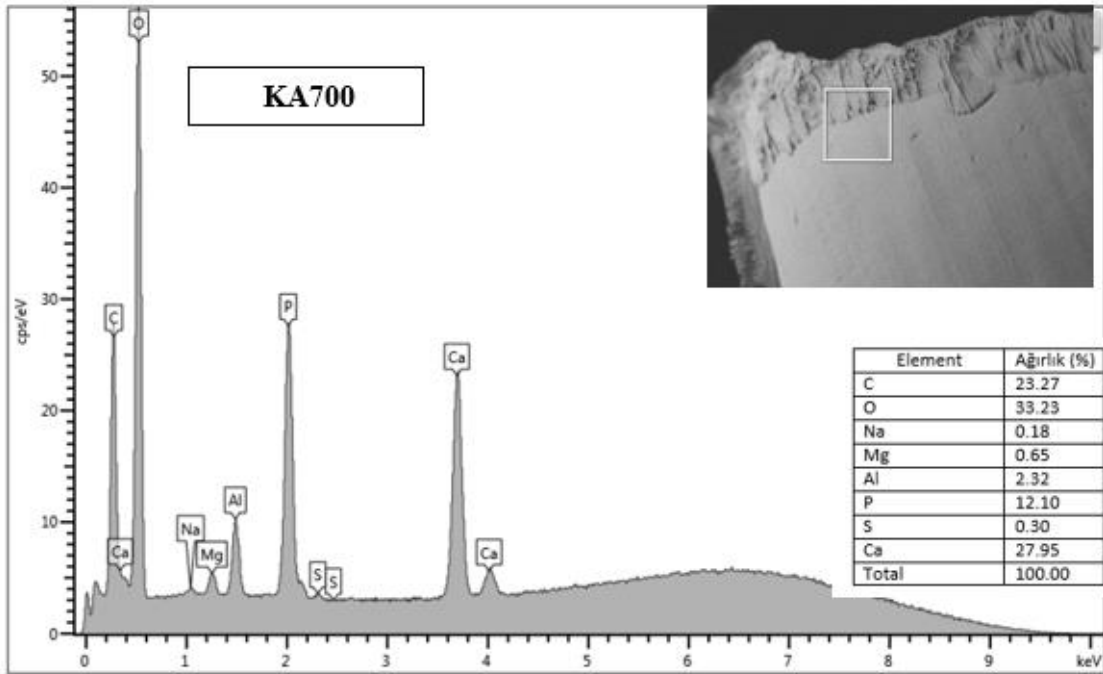
Şekil 8.8. BKA700-Cd için SEM görüntüleri a)x400 b)x10000

K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd kılçıklarına ait SEM görüntülerinde K'nın düzgün ve KA700'ün pürüzlü bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. BKA700'ün ise gözenekli ve pürüzlü bir şekilde değiştiği açık bir şekilde görülmektedir.

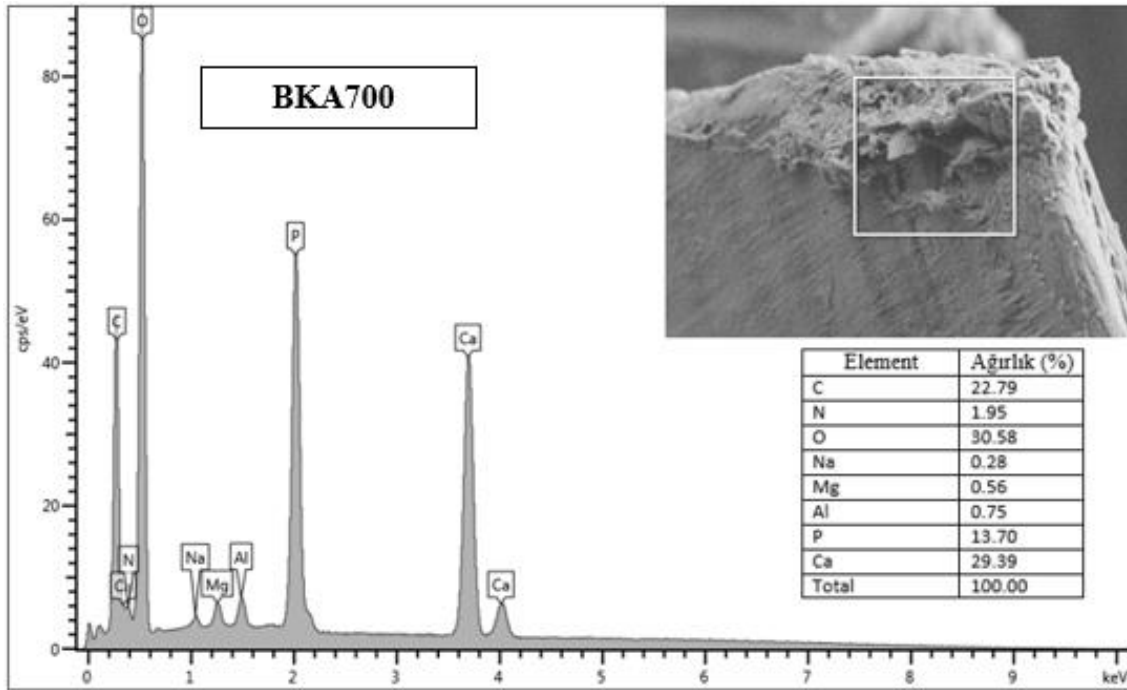
Şekil 8.9-12'de verilen elementel analiz sonuçları Çizelge 8.3'te toplu olarak listelenmiştir.



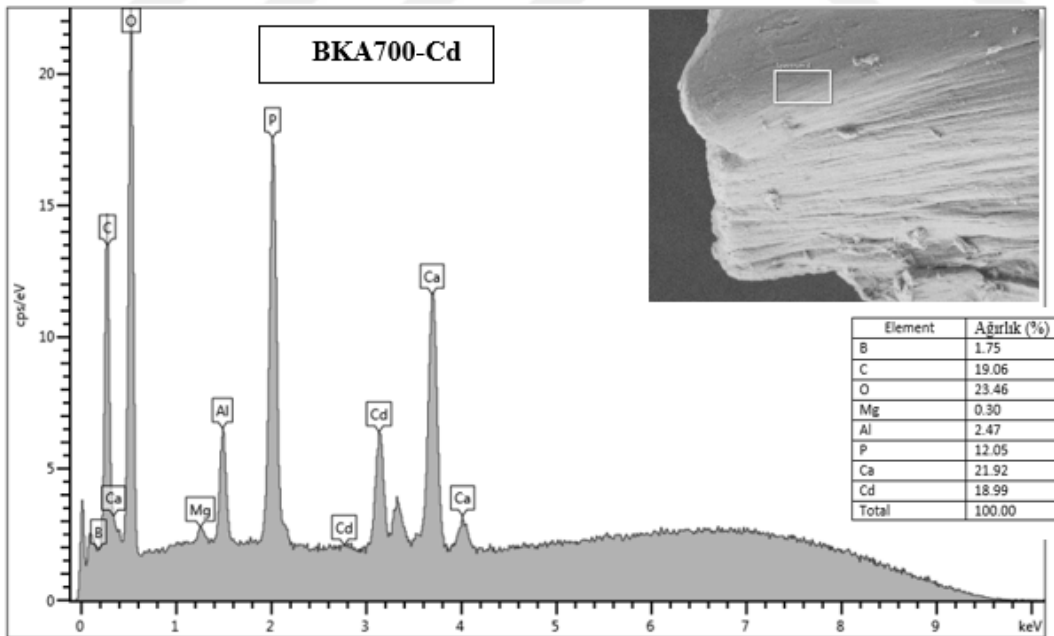
Şekil 8.9. K adsorbantına ait SEM-EDS Spektrumları



Şekil 8.10. KA700 adsorbantına ait SEM-EDS Spektrumları



Şekil 8.11. BKA700 adosrbanına ait SEM-EDS Spektrumları



Şekil 8.12. BKA700-Cd örneğine ait SEM-EDS Spektrumları

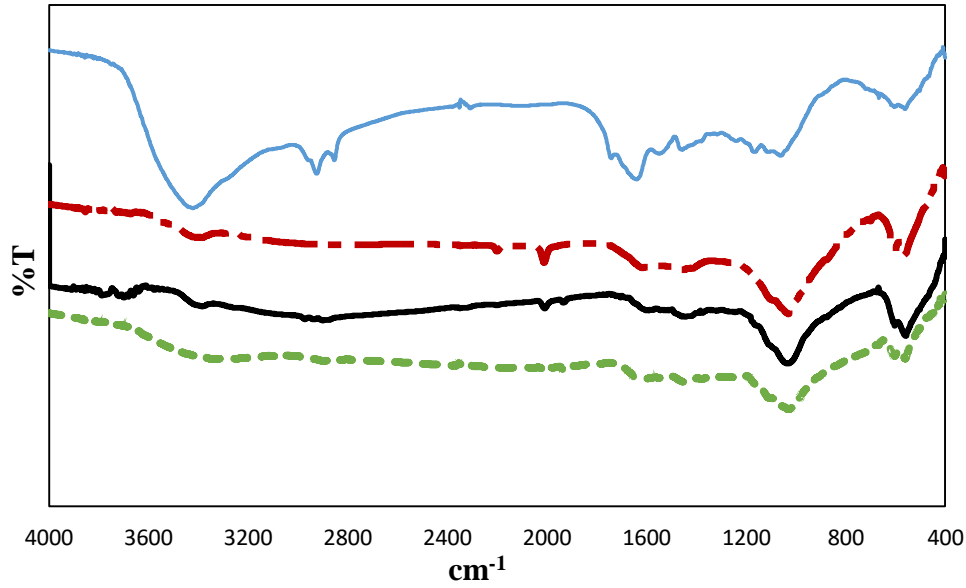
Çizelge 8.3. K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd adsorbanlarına ait SEM-EDX analiz sonuçları ve Ca/P mol oranları

Element	Bileşim (%)			
	K	KA700	BKA700	BKA700-Cd
<b>C</b>	73,28	23,27	22,79	19,06
<b>O</b>	20,22	33,23	30,58	23,46
<b>N</b>	-	-	1,95	-
<b>Na</b>	0,04	0,18	0,28	-
<b>Mg</b>	0,32	0,65	0,56	0,30
<b>Al</b>	5,70	2,32	0,75	2,47
<b>P</b>	0,11	12,10	13,70	12,05
<b>Ca</b>	0,32	27,95	29,39	21,92
<b>Cd</b>	-	-	-	18,99
<b>S</b>	-	0,30	-	-
<b>B</b>	-	-	-	1,75
<b>Toplam</b>	100	100	100	100
<b>Ca/P mol oranı</b>	2,25	1,78	1,68	1,41

K ve BKA700'ün kalsiyum yüzdesi Çizelge 8.3'e göre 0,32 ve 29,39 fosfor yüzdesi 0,11 ve 13,70 olarak belirlenmiştir. K ve BKA700 için Ca/P oranları sırayla 2,25 ve 1,68 olarak hesaplanmıştır. Her bir metalin adsorpsiyon sonrasında kemik yüzeyindeki kütlece varlığı EDS analizinde görülmektedir. Şekil 8.7'deki spektrumda borik asitle ön işlem yapılan BKA700 örneğinde Cd bandlarının varlığı kemik yüzeyindeki adsorpsiyonun göstergesidir.

#### 8.1.5. Kılçıkların FTIR spektrumları

K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 8.13'te gösterilmiştir. Muhtemel yapısal sonuçları ise Çizelge 8.4' de verilmiştir.



Şekil 8.13. K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd için FTIR Spektrumları

Çizelge 8.4. K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd örneklerine ait yapısal birimler

Bileşik	-OH (cm <sup>-1</sup> )	A-CH <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	-C=O (cm <sup>-1</sup> )	İmin (-C=N-)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (cm <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (cm <sup>-1</sup> )
K	3467	2922	1713	1633	1463	1066
KA700	3398	-	-	1604	-	1000
BKA700	-	-	-	-	1447	1040
BKA700-Cd	-	-	-	1602	1452	1000

K, KA700, BKA700 ve BKA700-Cd örnekleri incelendiğinde ise hidroksiapatitin kendi içerisinde bulunan OH grubuna ait karakteristik titreşim pikleri K ve KA700'de sırasıyla 3467, 3398 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bununla beraber kemiklerin ana yapısında bulunan PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> grubunun ait titreşim bandları K, BKA700, BKA700-Cd ve KA700 için sırayla, 1066, 1040, 1000, 1000 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bütün balık kılıçlarında 1447 ve 1463 cm<sup>-1</sup>'deki bandlar CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> gruplarına ait olduğu belirlenmiştir.

Bu piklerle beraber K'ya ait 2922  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin alifatik  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait titreşim bandları olduğu görülmüştür. Aynı zamanda 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin karbonil gruplarına ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ait titreşim bandları olduğu saptanmıştır. Spektrumun 2919  $\text{cm}^{-1}$ 'deki alifatik  $-\text{CH}_2$  ve 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil gruplarının BKA700, BKA700-Cd ve KA700'de olmadığı belirlenmiştir. Alifatik  $-\text{CH}_2$  ve karbonil gruplarına ait piklerin yağ asitlerinden dolayı geldiği görülmüştür (Kızılkaya, 2011). Bu piklerin K'da görülmesinin sebebi kılçıkta bulunan yağların arınmaması olarak değerlendirilmiş olup, diğer çalışmalarla da uyum göstermektedir.

## 8.2. Adsorpsiyon Deneyleleri

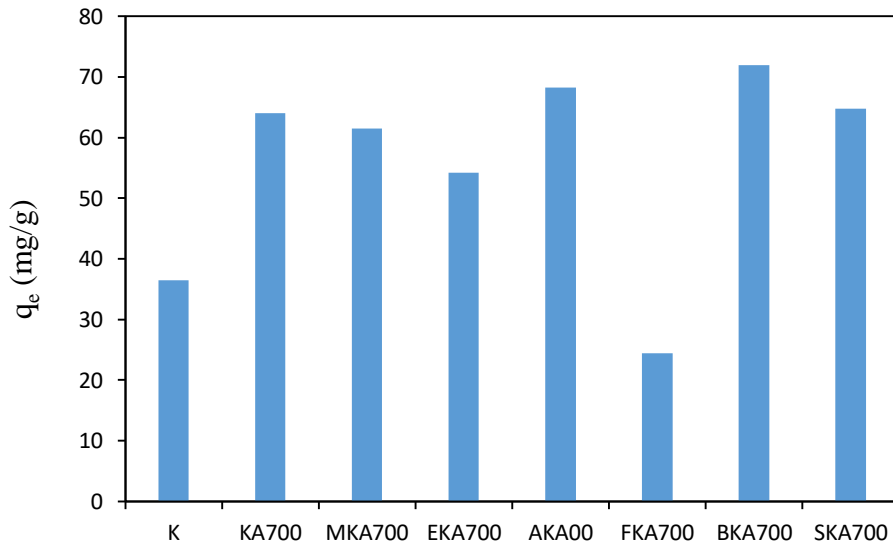
### 8.2.1. Kimyasal ön işlem ve kalsinasyon ortamının etkisi

Kimyasal ön işlem uygulanan 6 farklı örnek, azot gazı ve hava ortamında kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 8.14-15'de azot ve hava ortamındaki adsorplama kapasiteleri, Şekil 8.16-17'de ise giderim verimleri gösterilmiştir. Çizelge 8.5'de farklı ön işlemler için uygulan örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri yüzde olarak verilmiştir.

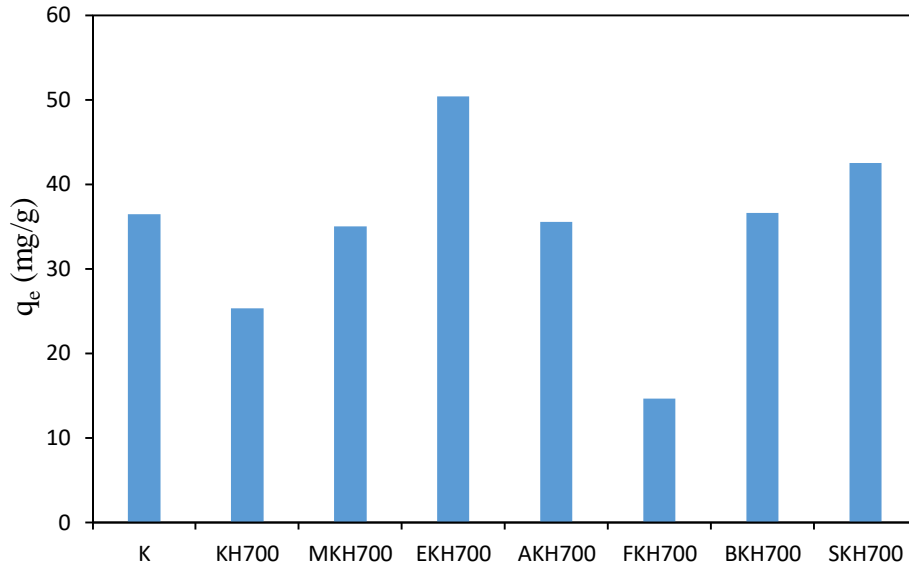


Çizelge 8.5. Farklı ön işlem uygulanan azot ve hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri

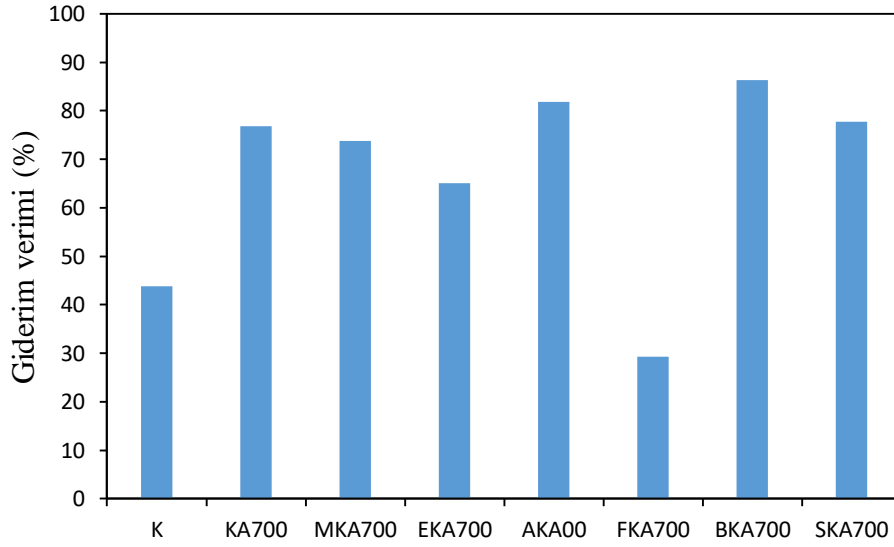
Adsorban türü	$q_e$ (mg/g)	Giderim Verimi (%)
K	36,47	43,76
KA700	63,98	76,78
MKA700	61,50	73,80
EKA700	54,22	65,07
AKA700	68,22	81,87
FKA700	24,44	29,33
BKA700	71,92	86,31
SKA700	64,72	77,67
KH700	25,30	31,20
MKH700	35,00	42,00
EKH700	50,42	60,50
AKH700	35,52	42,63
FKH700	14,62	17,55
BKH700	36,61	43,93
SKH700	42,53	51,03



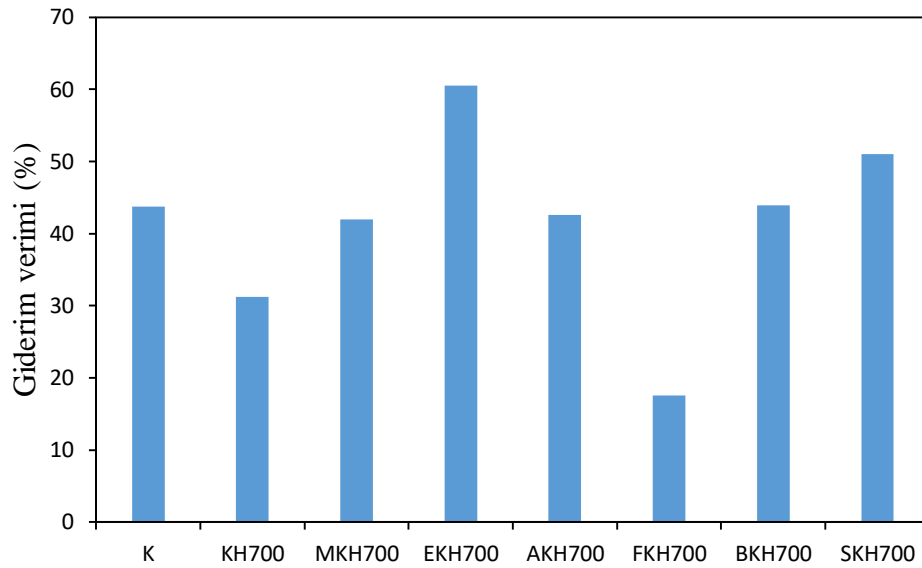
Şekil 8.14. Farklı ön işlem uygulanan azot ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 8.15. Farklı ön işlem uygulanan hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 8.16. Farklı ön işlem uygulanan azot ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum giderim verimleri



Şekil 8.17. Farklı ön işlem uygulanan hava ortamında kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum giderim verimleri

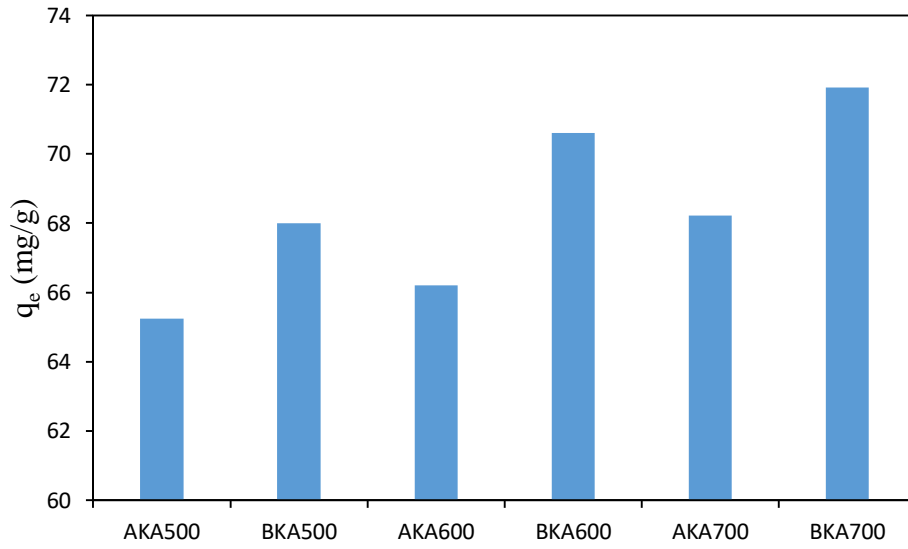
Kimyasal ön işlem ile azot gazı ve hava ortamında kalsine edilen örneklerde azot için en iyi adsorplama kapasitesi 71,92 mg/g BKA700 ve 68,22 mg/g ile AKA olurken, hava için 36,61 mg/g BKH700 ve 35,52 mg/g adsorplama kapasitesi ile AKH700 olduğu görülmüştür. Giderim verimi olarak da azot ortamında kalsine edilen BKA700 %86,31 ve AKA700 %81,87 iken hava ortamında bu değerlerin BKH700 için %43,93 ve AKH700 için %42,63'e düştüğü gözlenmiştir. Çalışmanın devamında en çok adsorplama özelliği gösteren, verimi en yüksek olan AKA700 ve BKA700 ile deneylere devam edilmiştir

### 8.2.2 Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

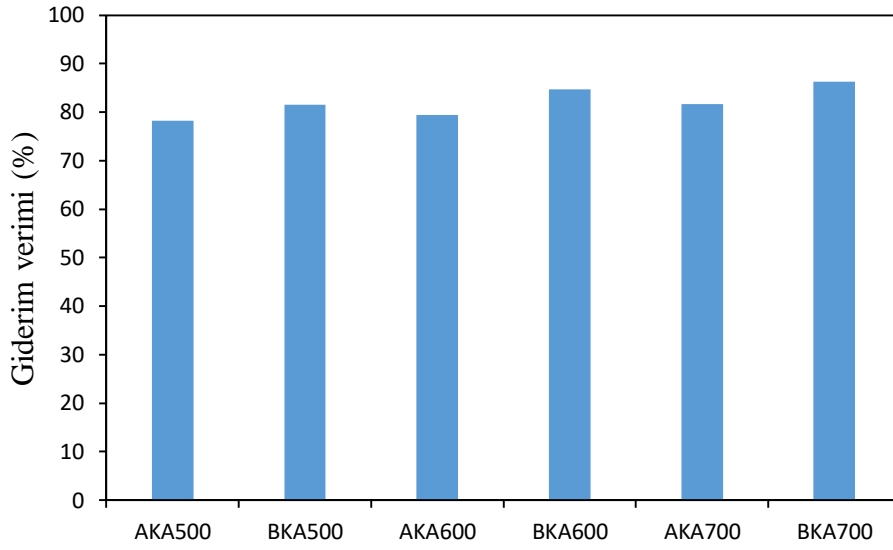
500, 600, 700°C sıcaklıklarda azot ortamında kalsinasyonun etkisi incelenmiştir. Çizelge 8.6'da AKA ve BKA örnekleri için giderim verimi ve  $q_e$  değerleri verilmiş olup bu değerler şekilsel olarak Şekil 8.18-19'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.6. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri (adsorban dozajı 0,03 g/50mL, pH 6, temas süresi 1440 dk, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban türü	$q_e$ (mg/g)	Giderim Verimi (%)
AKA500	65,25	78,30
AKA600	66,21	79,45
AKA700	68,22	81,67
BKA500	67,99	81,59
BKA600	70,61	84,73
BKA700	71,92	86,31



Şekil 8.18. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 8.19. Azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş adsorbanların giderim verimleri

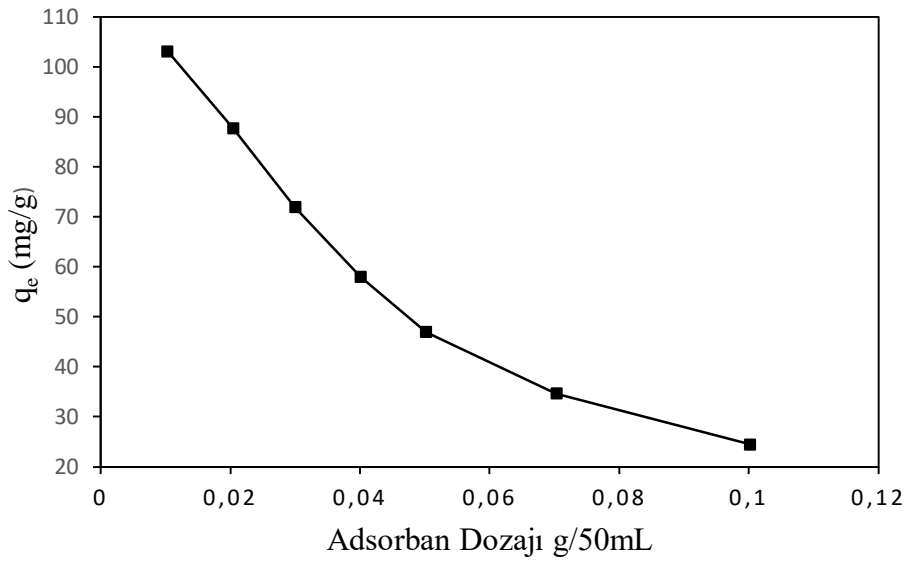
Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanan AKA ve BKA örnekleri için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimlerinin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. 500° C için AKA ve BKA adsorpsiyon kapasitesi 65,25 mg/g; 67,92 mg/g ve giderim verimleri %78,30; %81,59 iken, bu değerler 700°C’de 68,22 mg/g; 71,92 mg/g ve %81,67; %86,31 olarak artmıştır.

### 8.2.3. Adsorban dozajının etkisi

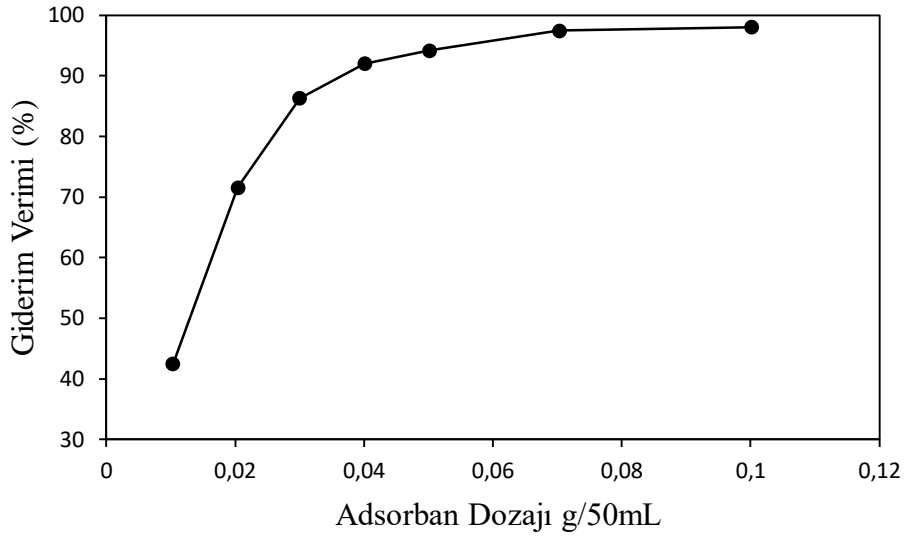
Kadmiyum adsorpsiyonuna borik asit ile muamele edilen balık kığı dozajının etkisi 0,01-0,10 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.7 ile Şekil 8.20-21’de verilmiştir.

Çizelge 8.7. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50mL,pH 6, temas süresi 1440 dakika, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban dozajı (g/50 ml)	$q_e$ (mg/g)	Giderim Verimi (%)
0,01	103,05	42,46
0,02	87,71	71,57
0,03	71,92	86,31
0,04	57,36	91,01
0,05	46,74	94,21
0,07	34,54	97,48
0,10	24,37	98,03



Şekil 8.20. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 8.21. BKA700 için adsorban dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi

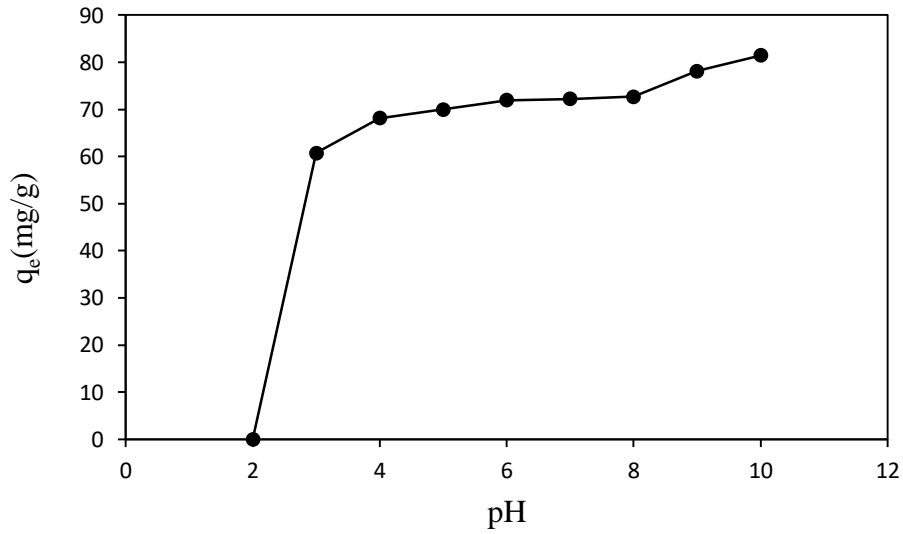
Adsorban miktarının 50 mL kadmiyum çözeltisinde 0,01 g'dan 0,10 g'a artırılması ile kadmiyum giderim verimi % 42,46'dan % 98,03'e yükselmiştir (Çizelge 8.7). Bu artışa, adsorban dozajının artması ile birlikte yüzey alanının artması, bununla beraber kadmiyum iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması sebep olmaktadır. Adsorban dozajının 0,03 gramdan yüksek değerleri için giderim veriminin daha yavaş artarak neredeyse %100'e ulaştığı gözlenmiştir. Fakat bu esnada birim adsorban başına adsorplanan kadmiyum miktarı azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, kadmiyum giderimi için en uygun adsorban dozajı 50 mL kadmiyum çözeltisinde 0,03 g borik asit ile muamele edilen balık kılçığı olarak belirlenmiştir.

#### 8.2.4. Başlangıç pH'nın etkisi

Çözeltinin başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyonuna etkisi 2-10 pH aralığında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.8 ile Şekil 8.22 ve 8.23'te verilmiştir.

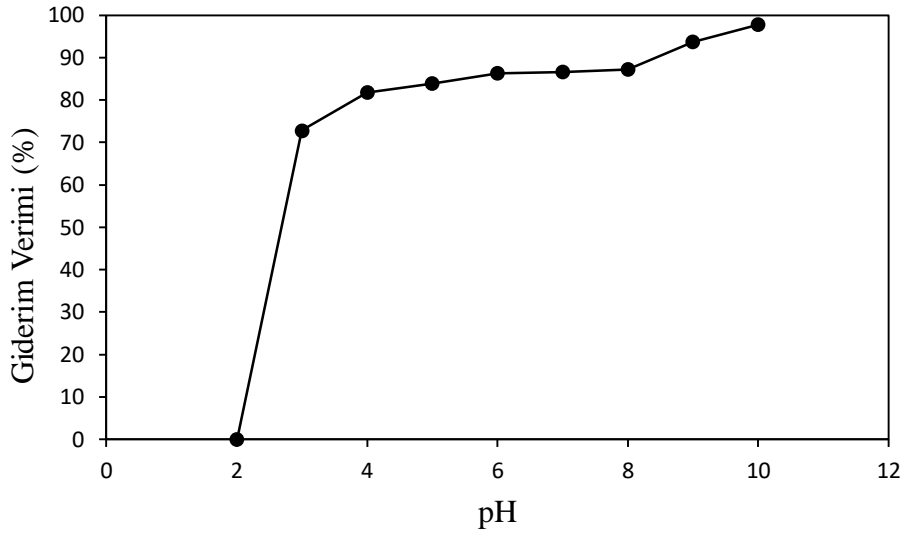
Çizelge 8.8. BKA700 için başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50 mL, temas süresi 1440 dk, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

pH	$q_e$ (mg/g)	Giderim verimi (%)
2	0,00	0,00
3	60,71	72,85
4	68,16	81,79
5	69,99	83,99
6	71,92	86,31
7	72,20	86,64
8	72,68	87,21
9	78,13	93,75
10	81,48	97,78



Şekil 8.22. BKA700 için başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi





Şekil 8.23. BKA700 için başlangıç pH'nın kadmiyum giderim verimine etkisi

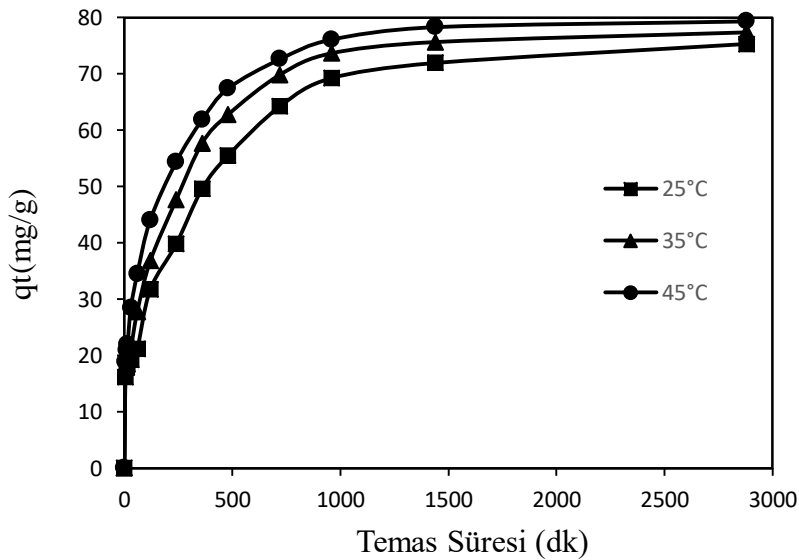
Çizelge 8.8'den çözeltinin başlangıç pH değerinin 4'e kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin önemli derecede arttığı, sonrasında pH 6'ya kadar bir miktar daha artarak sabitlendiği ve pH 9 ve 10 için tekrar artış olduğu görülmektedir. pH 6-8 aralığında kapasite ve verim değerlerinin dikkate değer derecede değişmemesi ve çözeltinin orijinal pH değerinin 6 olması nedenleriyle pH 6 değeri en uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. pH 8'in üzerindeki artış ise bazik ortamda  $Cd^{2+}$  iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesinden kaynaklanmaktadır. Düşük pH'larda adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezlerin pozitif yüklenmesi, yine pozitif yüklü kadmiyum iyonlarının bu merkezlere tutunmasını zorlaştırmakta ve böylece giderim verimini düşürmektedir.

### 8.2.5. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

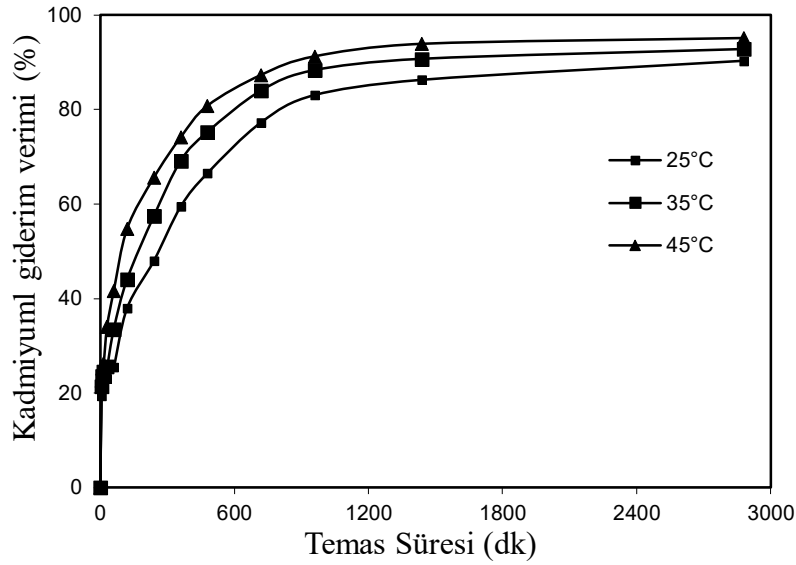
Kadmiyum adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 5-2880 dk zaman aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.9 ile Şekil 8.24-25'te verilmiştir.

Çizelge 8.9. BKA700 için temas süresi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50 mL, pH 6, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L)

Temas Süresi (dk)	qt (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	16,19	17,83	18,90	19,43	21,39	22,68
10	17,83	19,53	20,94	21,54	23,60	25,30
15	18,38	20,45	21,92	22,06	24,54	26,31
30	19,28	21,35	28,40	23,14	25,62	34,08
60	21,17	27,77	34,48	25,57	33,55	41,65
120	31,70	36,79	44,04	38,04	44,14	52,84
240	39,77	47,63	54,35	48,04	57,53	65,66
360	49,59	57,68	61,82	59,51	69,22	74,18
480	55,48	62,75	67,38	66,58	75,30	80,86
720	64,22	69,83	72,57	77,32	84,07	87,37
960	69,25	73,65	76,07	83,10	88,38	91,29
1440	71,92	75,63	78,27	86,31	90,76	93,93
2880	75,29	77,35	79,29	90,34	92,82	95,15



Şekil 8.24. BKA700 için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 8.25. BKA700 için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi

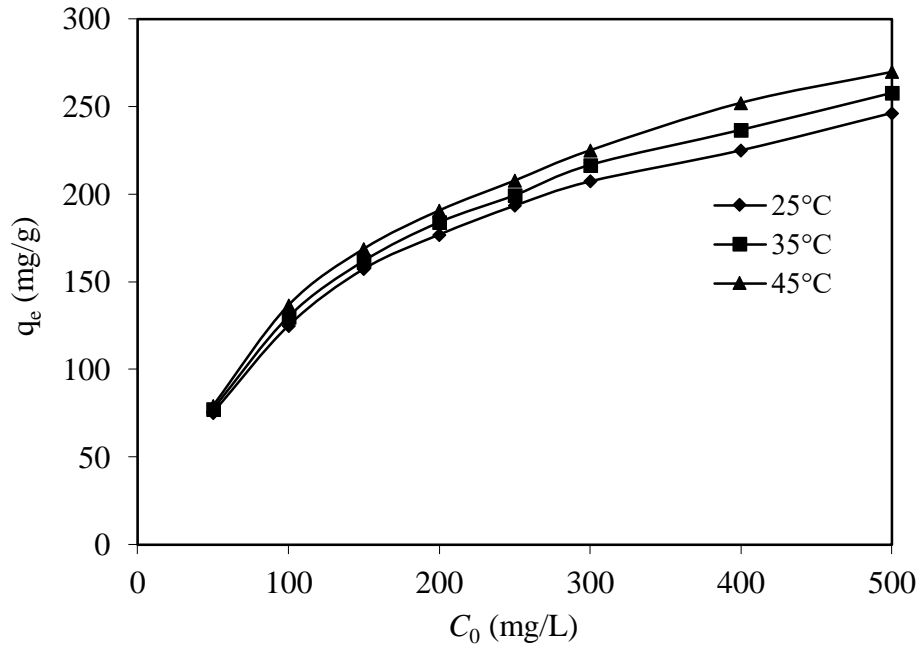
BKA700 ile gerçekleştirilen kadmiyum adsorpsiyonunda hem temas süresinin hem de sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek değerlere 45°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Dengeye ulaşma süresi 960 dk olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda 45°C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin 76,07 mg/g ve giderim veriminin ise %91,29 olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir.

### 8.2.6. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

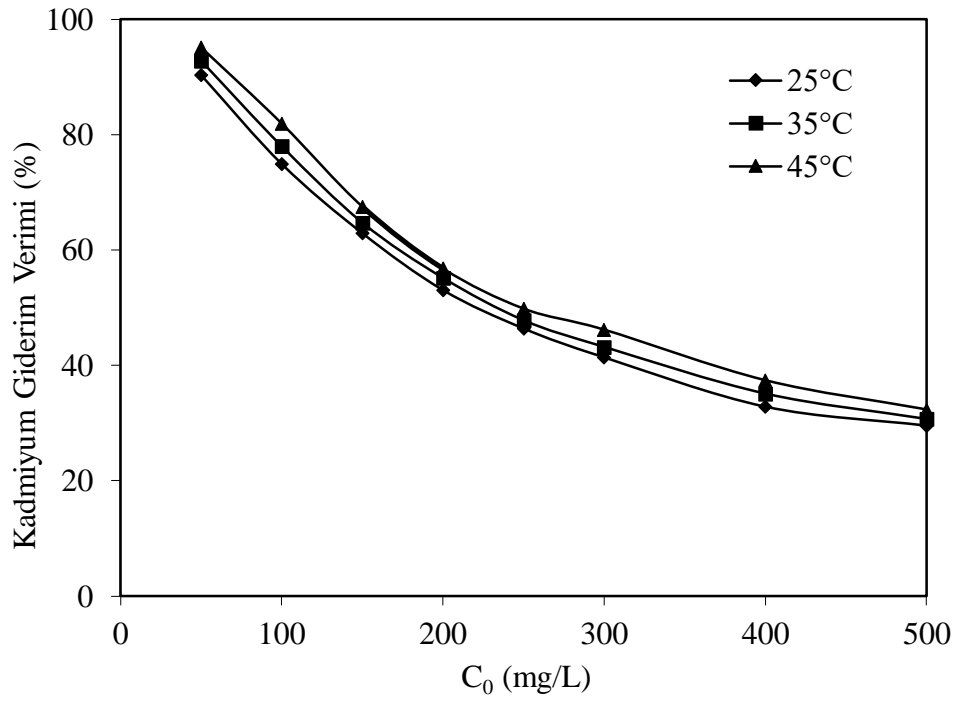
Kadmiyum adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 50-500 mg/L başlangıç çözelti derişimi aralığında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.10 ile Şekil 8.26-27'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 8.28'de adsorpsiyon denge izotemleri verilmiştir.

Çizelge 8.10. BKA700 için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50 mL, pH 6, temas süresi 2880 dk)

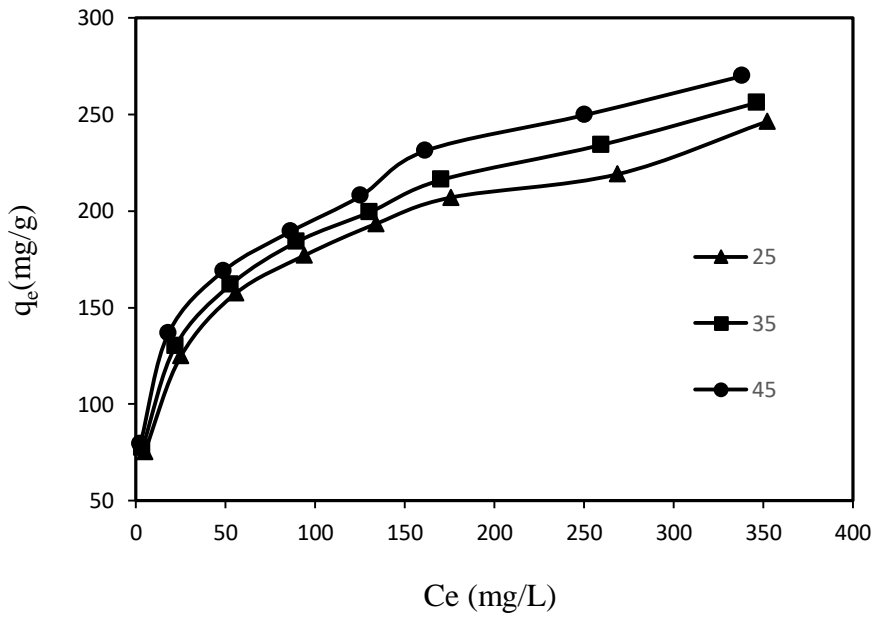
Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	$q_e$ (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
50	75,29	77,35	79,29	90,34	92,82	95,15
100	124,89	130,02	136,58	74,93	78,01	81,95
150	157,32	161,90	168,84	62,93	64,76	67,54
200	176,89	183,96	189,36	53,07	55,19	56,81
250	193,37	199,36	207,74	46,41	47,85	49,86
300	206,98	216,08	231,06	41,40	43,22	46,21
400	218,98	234,13	249,58	32,85	35,12	37,44
500	246,30	255,97	269,75	29,56	30,72	32,37



Şekil 8.26. BKA700 için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 8.27. BKA700 için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi



Şekil 8.28. BKA700 ile farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyonu için denge izotermleri

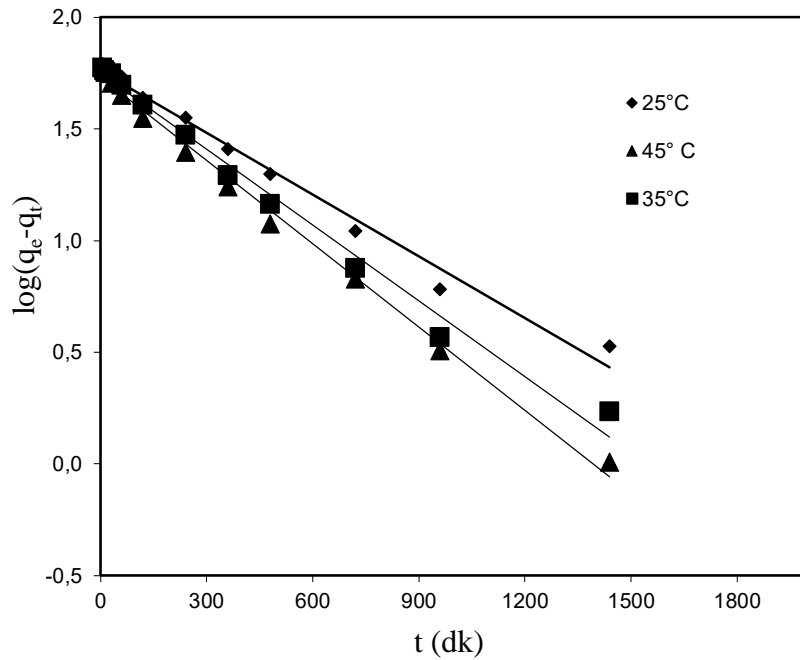
Çizelge 8.10'dan anlaşılacağı üzere, başlangıç çözelti derişiminin artmasıyla BKA700 kadmiyum iyonlarını tutma kapasitesinin arttığı, bu durumun sıcaklıkla da orantılı olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin artmasına

rağmen kadmiyum giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Bu durum birim kadmiyum iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması ve yüksek derişimli çözeltilerde adsorbanın doymun hale gelmesiyle açıklanabilir.

### 8.2.7. Adsorpsiyon kinetiğı

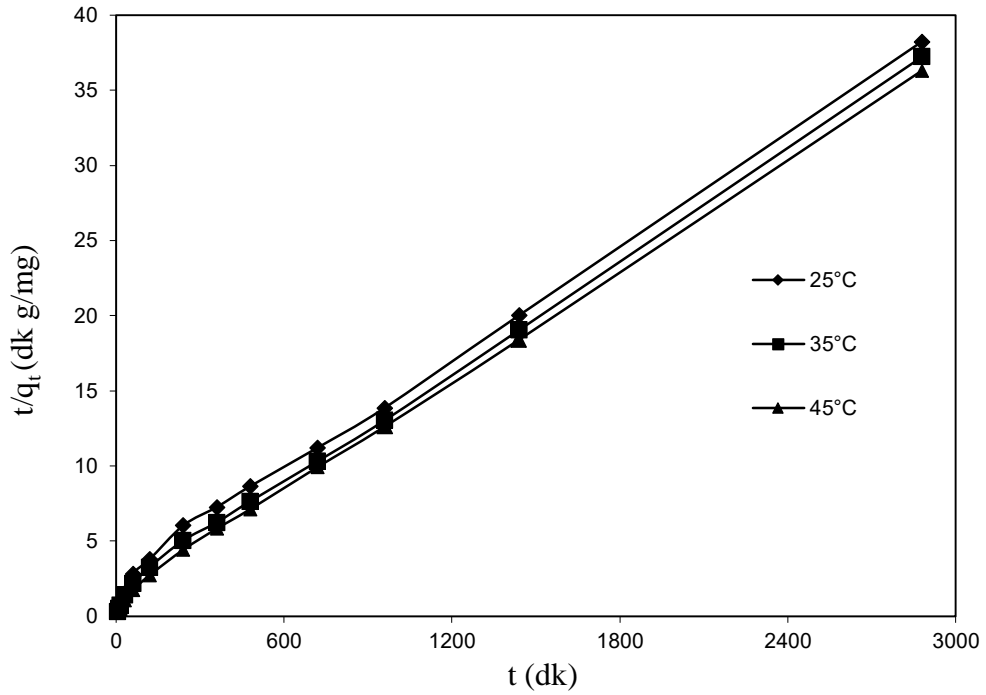
Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri farklı sürelerle çalışılarak elde edilen verilere uygulanmıştır. 48 saatlik giderim süresi baz alınarak kadmiyum giderimi için uygun olabilecek kinetik model araştırılmıştır.

Yalancı birinci derece kinetik model parametrelerinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda zamana karşı  $\log(q_e - q_t)$  değerleri grafiğe geçirilmiş, eğimden hız sabiti ( $k_1$ ) ve kesim noktasından denge adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) değerleri bulunmuştur.



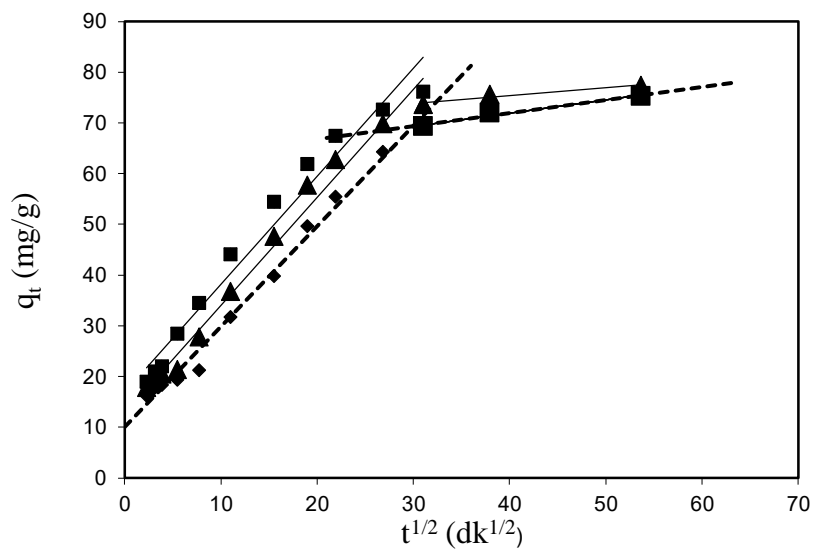
Şekil 8.29. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri

Yalancı ikinci derece kinetik modele göre ise farklı sıcaklıklar için zamana karşı  $t/q_t$  değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğruların eğiminden  $q_e$  dengede adsorpsiyon kapasiteleri ve kesim noktasından da  $k_2$  hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 8.30. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri

Tanecik içi difüzyon modeline göre Şekil 8.31’de verildiği gibi farklı sıcaklıklardaki  $t^{1/2}$ ,ye karşı  $q_t$  değerleri grafikte gösterilmiştir. Doğruların eğiminden  $k_p$  hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 8.31. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri

$t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  grafiğinin eğim değerlerinden tanecik içi difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Kesim noktaları (c) sıfırdan geçmemekle birlikte  $R^2$  değerleri 1'e yakın olan iki kademeli doğrular gözlenmesi adsorpsiyon sürecinin yüzey adsorpsiyonu ve tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edildiğini göstermiştir (Tanyol, 2016).

Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modeli kinetik sabitleri ve determinasyon katsayıları Çizelge 8.11-12 de verilmiştir.

Çizelge 8.11. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri

T (°C)	q <sub>deney</sub> (mg/g)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece		
		q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> , 10 <sup>-4</sup> (1/dk)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> , 10 <sup>-4</sup> (mg/gdk)	R <sup>2</sup>
25	75,29	57,43	21,19	0,988	77,76	1,02	0,993
35	77,35	55,97	26,02	0,989	79,55	1,38	0,997
45	79,29	53,96	28,56	0,994	81,04	1,76	0,999

Çizelge 8.12. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan tanecik içi difüzyon model parametreleri

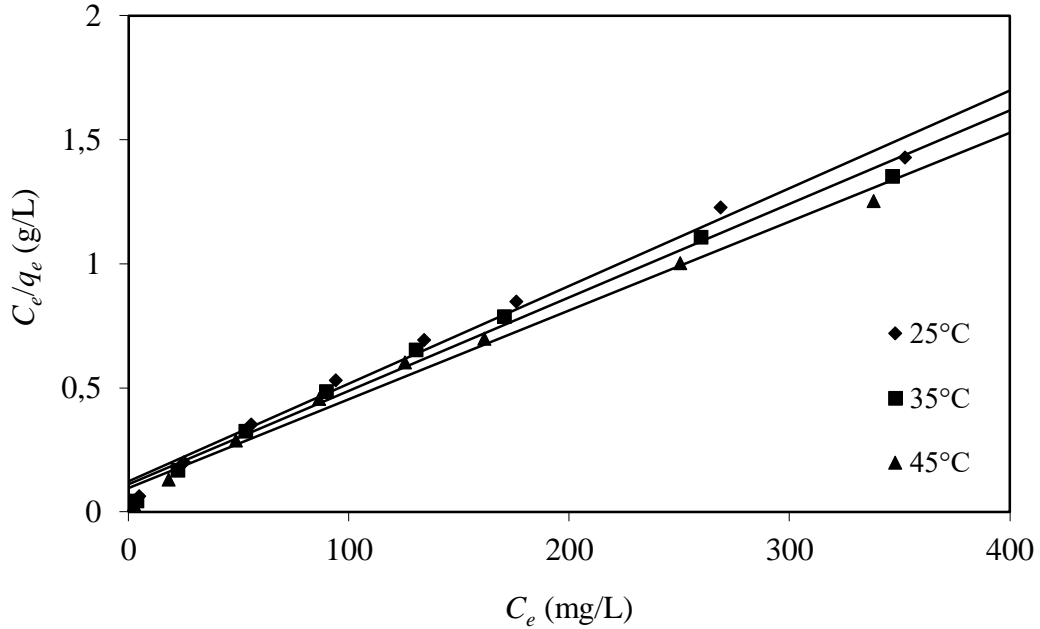
T (°C)	k <sub>p1</sub> (mg/gdk <sup>1/2</sup> )	C <sub>1</sub> (mg/g)	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	k <sub>p2</sub> (mg/gdk <sup>1/2</sup> )	C <sub>2</sub> (mg/g)	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
25	1,98	10,07	0,990	0,26	61,64	0,977
35	2,13	12,81	0,984	0,15	69,24	0,934
45	2,13	16,92	0,970	0,13	72,62	0,828

Çizelge 8.11-12'den, incelenen üç kinetik modelin determinasyon katsayıları kıyaslandığında kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyum gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, yalancı ikinci derece kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q<sub>e</sub>), deneysel olarak elde edilen değerlerle (q<sub>deney</sub>) uyum içinde olması modelin uygunluğunun diğer bir kanıtıdır.

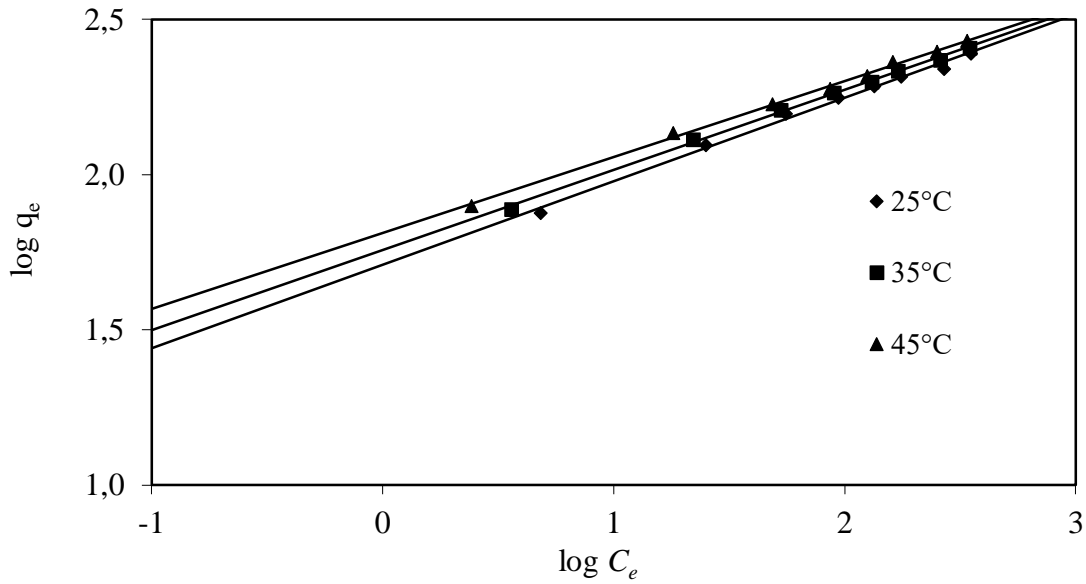


### 8.2.8. Adsorpsiyon izotermi

BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonunun uyduğu izotermi belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri göz önünde bulundurulmuştur. Langmuir izoterm modeline göre Şekil 8.32’de verildiği gibi  $C_e$ ’ye karşı  $C_e/q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından  $q_0$  ve  $b$  değerleri belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeline göre ise Şekil 8.33’te verildiği gibi  $\log C_e$ ’ye karşı  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından  $n$  ve  $K_f$  sabitleri bulunmuştur. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile determinasyon katsayıları Çizelge 8.13’te verilmiştir.



Şekil 8.32. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri



Şekil 8.33. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri

Çizelge 8.13. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

T (°C)	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
	$b, 10^{-2}$ (L/mg)	$q_0$ (mg/g)	$R_L$	$R^2$	n	$K_f$ ( $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	$R^2$
25	3,23	253,81	0,0598-0,389	0,988	3,71	51,17	0,993
35	3,42	265,25	0,0568-0,375	0,988	3,87	57,03	0,998
45	3,68	279,33	0,0523-0,355	0,987	4,08	64,87	0,997

Çizelge 8.13'te verilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabitler ve determinasyon katsayıları incelendiğinde kadmiyum adsorpsiyonu deneysel verilerinin her iki model için bire oldukça yakın determinasyon katsayıları ( $R^2$ ) vermekle birlikte katsayının Freundlich modeli için daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca hesaplanan  $R_L$  değerlerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyon sürecinin uygun olduğunu belirtmektedir. Borik asitle muamele edilen balık kılıcı ile kadmiyum adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 253,81 mg/g, 265,25 mg/g ve 279,33 mg/g olarak bulunmuştur.

Çeşitli adsorbanların adsorplama kapasiteleri, borik asitle muamele edilen balık kılıcıyla karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.14'te verilmiştir.

Metilen mavisine yönelik NaOH ile modifiye edilen balık kılçığı kömürünün (FBC) adsorpsiyonunda kullanıldığı bir çalışmada (Wang vd., 2017) 25, 35 ve 45°C için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri FBC için sırasıyla 54,64 mg/g, 61,16 mg/g, 70,42 mg/g NaOH-FBC için ise sırasıyla 183,51 mg/g, 376,52 mg/g, 605,82 mg/g olarak bulunmuştur. İzoterm verileri korelasyon katsayısını ( $R^2$ ) baz alarak adsorpsiyonun Freundlich İzotermine daha uygun olduğu rapor edilmiştir

Kalkan balığı kılçığı ile sulu çözeltilerden kadmiyum giderimi amacıyla yapılan çalışmada (Kızılkaya, 2011) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu saptanmış ve 20°C sıcaklıkta kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi 131,6 mg/g olarak bulunmuştur. Uygulanan istatistiksel analizler sonucunda Cd (II) iyon derişimi arttıkça balık kılçığının tuttuğu miktar artışının istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir.

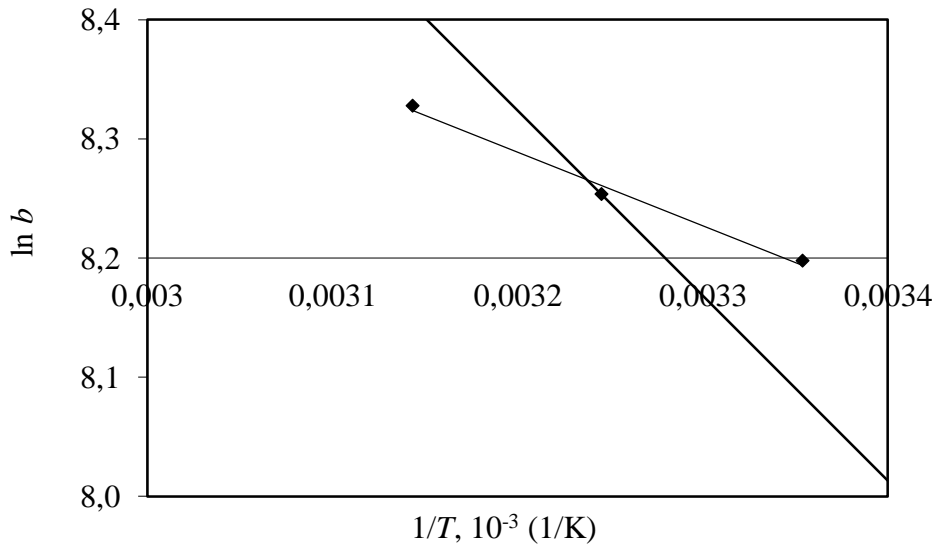
Çizelge 8.14'ten BKA700'ün, diğer adsorbanlarla kıyaslandığında kayda değer bir kadmiyum adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Deneylerde kullanılan kılçıkların atık olması nedeniyle ekonomik avantajı da düşünüldüğünde, borik asit ile muamele edildiğinde kadmiyum gideriminde kullanılmasının etkili ve ekonomik bir giderim yöntemi olacağı söylenebilir.

Çizelge 8.14. Çeşitli adsorbanların kadmiyum adsorpsiyon kapasiteleri açısından karşılaştırılması

Adsorban türü	$q_0$ (mg/g)	Sıcaklık (°C)	pH	Kaynak
Balık kılçığı	131,60	40	5,5	Kızılkaya, 2011
Modifiye edilen balık kılçığı	39,17	25	3-5	Zayed vd., 2013
NaOH ile muamele edilmiş balık kılçığı kömürü	183,51	25	11	Wang vd., 2017
At Kestanesi ve Meşe Palamudu	26,32	25	5	Murathan ve Koçyiğit, 2013
BKA700	253,81	25	6	Mevcut çalışma

### 8.2.9. Adsorpsiyon termodinamiği

BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için, termodinamik parametrelerin hesaplanması amacıyla Çizelge 8.13'te verilen  $b$  değerleri kullanılmıştır.  $1/T$ 'ye karşı  $\ln b$  değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 8.34'te elde edilen doğrunun eğiminden standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), kesim noktasından ise standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) belirlenmiştir. Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) ise Denklem 5.1'e göre hesaplanmıştır. Hesaplanan  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri Çizelge 8.15'de verilmektedir.



Şekil 8.34. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için  $1/T$ - $\ln b$  eğrisi

Çizelge 8.15. BKA700 ile kadmiyum adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
		25°C	35 °C	45 °C
5,12	85,28	-20,32	-21,15	-22,03

Çizelge 8.15'ten görüleceği üzere, standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değerlerinin negatif değere sahip olması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) değerinin pozitif olması sürecin endotermik olduğunu ve standart entropi değişiminin ( $\Delta S^\circ$ ) pozitif olması ise sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. NaOH ile modifiye edilen balık kılçığı boyar madde gideriminde  $\Delta H^\circ$  değeri 17,51 kJ/mol,  $\Delta S^\circ$  değeri ise 0,0611 kJ/mol K olarak bulunmuştur (Wang, vd., 2017). Bu değerlerle kıyaslandığında BKA700'e ait  $\Delta H^\circ$  değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da BKA700 için kadmiyum adsorpsiyonu sırasında daha az ısı alındığını göstermektedir.



## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gelişen sanayi ile endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımını son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak da ağır metal kirliliğinin insanlar üzerindeki etkisi giderek tehlikeli sınırlara ulaşmıştır. Su ve atık su kaynaklarından ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli ve en etkili yöntem adsorpsiyon ve iyon değişimidir. Birçok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterlerden dolayı adsorban olma özelliği taşımaktadır. Bir adsorbanın hem maliyet bakımından ucuz, hem de bol bulunabilen malzeme olması tercih sebebidir.

Yapılan çalışmada borik asitle muamele edilen balık kılçığı ile hazırlanan adsorbanın sulu çözeltilerden kadmiyum iyonunu adsorpsiyon yoluyla gidermede kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban hava ve azot ortamında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. En uygun işletme koşullarının belirlenmesi için adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç derişimi ile çalışıldığında en uygun adsorban dozajı 0,03 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Kadmiyum adsorpsiyon işleminde en uygun pH değeri çözeltilerin orjinal pH'ı olan 6 olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyum sağladığını göstermiştir. 25°C sıcaklıkta yalancı ikinci derece hız sabiti  $1,02 \cdot 10^{-4} \text{g/mgdk}$  olarak bulunmuştur.

Kadmiyum giderim sürecinde elde edilen denge verileri daha çok Freundlich izoterm modeliyle uyum gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C sıcaklıkta 253,81 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan termodinamik incelemelerden kadmiyum adsorpsiyonu için standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) değerinin 5,12 kJ/mol; standart entropi değişiminin ( $\Delta S^\circ$ ) ise 85,28 J/molK olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değerlerinin negatif olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar için adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiğini ve düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Sonuç olarak, insan yaşamının sürekliliği için hayati öneme sahip olan su kaynaklarından ağır metal giderimi için ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen ve doğal nitelikli bir materyal olan balık kılçıklarının kullanılabilceği deneysel verilerle ortaya konulmuştur. Ülkemizin üç tarafının deniz ile çevrili olması sebebiyle balık ürünlerinin üretim ve tüketimi çok geniş bir alana sahiptir. Bu doğrultuda, balık işleme ve üretimi yapan sanayi kuruluşlarında atık olarak çıkan balık kılçıklarının ağır metal kirliliğini gideriminde adsorban malzeme olarak kullanılması sağlanabilir. Yapılan çalışma çerçevesinde elde edilen bilgiler doğrultusunda adsorpsiyon sürecinin daha yüksek verimle ve daha uygulanabilir gerçekleştirilebilmesi açısından yapılması gereken başlıca çalışma önerileri;

- Balık işleme endüstrisi atığı olan ve başka herhangi bir alanda değerdendirilmeyen balık pullarının ekonomiye kazandırılması ve adsorpsiyon süreçlerinde adsorbandan kaynaklanan maliyetin düşürülmesi amacıyla kullanılabilirliğinin araştırılması,
- Üretilen adsorbanın gerçek atık su arıtımında kullanılabilirliğinin araştırılması,
- Adsorbanın farklı metal ya da metal gruplarının uzaklaştırılmasındaki etkinliğinin araştırılması,
- Ardı ardına tekrarlanan adsorpsiyon - desorpsiyon işlemleri ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir kayıp olmadan tekrar kullanılabilirliğinin uygunluğunun saptanması.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abak, H., 2008, Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi,
- Adriano, D. C., 2001, Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Ahmed M. A., Brick A. A., Mohamed A. A., 2017, An Efficient Adsorption of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution on Mesoporous Mg/Fe Layered Double Hydroxide Nanoparticles Prepared by Controlled Sol-Gel Route, Chemosphere, 174, 280 – 288.
- Akın, C., 2015, Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Almeida J. A., Novelli E.L.B, Dal Pai Silva M., Alves Junior R., 2001, Environmental Cadmium Exposure and Metabolic Responses of the Nile Tilapia, *Oreochromis Niloticus*. Environmental Pollution, 142 (2), 169-175.
- Anonim, 2019a, <https://www.diyetasistan.com/besinler-kac-kalori.html> (Erişim Tarihi: 27.12.2019)
- Anonim, 2019b, <https://www.nedir.com/su-kirliligi> (Erişim Tarihi: 12.12.2019)
- Atalay N., 2007, Ni (II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksi Furan) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi.
- Atkins, P., De Paula, J., Keele, J., 2018, Physical chemistry. Oxford university press.
- Avilla, H., Castillo, D., Petriciolet, A., 2016, Relevance of Anionic Dye Properties on Water Decolorization Performance Using Bone Char: Adsorption Kinetics, Isotherms and Breakthrough Curves
- Bayrak, E. H., 2006, Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Baysal, A., Keçeçioğlu, S., Arslan, P., Yücecan, S., Pekcan, G., Güneyli, U., 1991, Besinlerin Bileşimleri (3.Bası). Ankara: Yeniçağ Matbaa, Türkiye Diyetisyenler Yayını, 1-53.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bıykoğlu M., 2005, Cu (II) İyonlarının Poli(2,5-Dihidro-2,5-Dimetoksi Furan) Üzerine Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bozkan, H., 2012, Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Chojnacka, K., 2010, Biosorption and Bioaccumulation the Prospects for Practical applications, *Environment International*, 36, 3, 299-307.
- Cicik, B., 2003, Bakı-Çinko Etkileşiminin Sazanın Karaciğer, Solungaç ve Kas Dokularındaki Metal Birikimi Üzerine Etkileri, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 48, 32-36.
- Curtis, D. K., Jie, L., Bhalchandra, A. D., 2009, Metallothionein Protection of Cadmium Toxicity, *Toxicol Appl Pharmacol*; 238(3): 215-20.
- Çadırcı, Ö., Göncüoğlu, M., 2008, Balıkların raf ömürlerinin uzatılmasında uygulanan teknikler, *Vet. Hekim Der. Derg.*, 79 (4), 23-28.
- Çetiner, E. G., Ünver, B., Hindistan, M. A., 2006, Maden Atıkları ile İlgili Mevzuat: Avrupa Birliği ve Türkiye, *Madencilik*, 45, 23-34.
- Çirakoğlu S., 2008, Zn<sup>2+</sup>'nin Valeks Tanin Reçinesiyle Adsorpsiyonu ve Geri Kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Dağdelen S., 2012, Remazol Brilliant Blue R Boyasının Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması için Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent olarak Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kilis.
- Dikel, S., 2009, Su Sıcaklığının Balık Yetiştiriciliğine Etkisi, *Alınleri Zira Bilimler Dergisi*, 16, 44.
- Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Eroğlu, V., 2002, Atıksuların Tasfiyesi, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Erol, S., 2013, Manyezit Artıkları ile Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Everett, D. H., 1973, "IUPAC Manual Appendix II", Part I, *Pure Appl. Chem.* 31 579.
- Filipic, M., 2012, Mechanisms of Cadmium Induced Genomic Instability. *Mut. Res.* 2012; 733: 69-77.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Filiz, E., 2007, Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Freedman, B., 1995, Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 7A, 385 - 470.
- Gregg, S. J., Sing, K.S.W., 1982, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, 303 p.
- Gül, R., 1992, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı:75, 53- 58.
- Güler, M., 2019, Düşük Maliyetli Çevre Dostu Bir Adsorbent olarak Tarçın Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Anyonik ve Katyonik Boyaların Giderilmesi için Adsorpsiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212-223.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., Duman, D., Aras S., 2012, Biosorption, Adsorption, Phytoremediation Methods And Applications. Turk Hij Den Biyol Derg: 69(4):235-25.
- Ho, Y.S., MacKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption proses, Process Biochemistry, 34, 451-465.
- Hyder, A., Begum, S., Egiebor, N., 2015, Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri I. Metalurji Dergisi, 136: 47-53.
- Kayacan S., 2007, Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kızılkaya, B., 2011, Balık Kemikleri Kullanılarak Sulu Ortamdan Ağır Metal Giderimi, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kocaer, F. O., Alkan, U., 2002., Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 47-55.
- Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H., Misci, O., 2005, Pamuk Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerden Cu(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İTÜ, İstanbul, 24-26 Kasım, s. 308-313.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Vetensk. Handl., 24, 4, 1-39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. American Chem. Soc., 38, 2221-2232.
- Lowel, S., Shields, J., 2013, Powder surface area and porosity. Springer Science Business Media, Vol. 2. 52-56.
- McManus, A., Newton W., 2011, Seafood, nutrition and human health: A synopsis of the nutritional benefits of consuming seafood. Centre of Excellence Science, Seafood Health, Academic Press, 201 p.
- Musial, C. J., Uthe, J. F., 1983, Heavy Metals in the Enviroment, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66, 290–293.
- Mutluay, H., 1996, Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul.
- Murathan, A., Koçyiğit, H., 2013, Sulu Çözeltilerden Kadmiyum İyonlarının Dolgulu Yataklarda At Kestanesi Ve Meşe Palamudu Kullanılarak Giderilmesi, Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi 303-306.
- Noll, K. E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, 347 p.
- Oğuzhan, P., Angiş, S., 2009, Karadeniz'deki Hamsi Balığı (*Engraulis EncrasicoluL.*)' nın Bazı Populasyon Parametreleri Üzerine Bir Araştırma. XV. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu.
- Öncü, E. M., 2006, Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Özçimen, D., 2007, Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özel, S., Kutlu, A., Yaşayan, S., Küçükaras, H., Özdemir, K., 2012, Türkçe Sözlük. 3.Basım. Ankara: Dil Derneği Yayınları, s.9-1939.
- Öztok İ., 2009, Fiziki Çevrenin İnsan Psikolojisi Üzerine Etkileri ve Suç İlişkisi, Yüksek Lisans Tezi Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Parcher, F., Hyver, K. J., 1984, Hyver Gas Chromatographic Determination Of Binary Adsorption Isotherms Chemistry Department, The University Of Mississippi, Ms 38677 (U.S.A.)
- Pollard, S. T. J., Fowler, G. D., Sollars C. J., Perry, R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment a review, Science of the Total Environment, 116, 31-52.
- Rani, A., Kumar, A., Lal, A., Pant, M., 2014, Cellular mechanisms of cadmium- induced toxicity: a review, Int J Environ Health Res ,24: 378-99.
- Robertson, G. L., 2013, Food Packaging: Principle and Practise. 3rd. Edition, CRC Press, New York, 1, 49-90, 467.
- Rouquerol, F. J., Rouquerol, K., 1999, Adsorption by Powdwers and Porous Solids, Academic Pres.
- Ruthven, E., Kumar, U., 1980, Experimental-study of single-component and binary adsorption equilibria by a chromatographic method, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 19, 27-32.
- Sağır, M., 2016, Kadmiyumun Killer Üzerinde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Sağlam, H. B., 2002, Çay Türlerinde İki farklı Demleme Metodu Kullanılarak Kadmiyum ve Vanadyum tayini, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Salleh M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A., Idris A., 2011, Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive review Desalination, 280, 1–13.
- Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Sezer K., 2015, Atıksulardaki Kadmiyum(II) Ve Nikel(II) İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Kitosana, Kile Ve Kitosan-Kil Kompozitine Adsorpsiyonunun Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shen J., Shahid S., Amura I., Sarihan A., Tian M., 2018, Enhanced Adsorption of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solutions by polyacid Doped polyaniline, *Synthetic Metals*, 245, 151–159.
- Siegel, F., 2002, *Environmental geochemistry of potential toxic metals*. Verlag Berlin Heidelberg, New York, 12s.
- Slejko, F. L., 1985, *Adsorption Technology*, New York, Marcel Dekker, 214 p.
- Slimani, R., Oubahabi, I., Elmchaouri., Cagnon, B., Antri, S., Lazar, S., 2017, Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters.
- Stoica, L., Stanescu, A.-M., Constantin, C., Oprea, O., Bacioiu, G., 2015, Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions by Biosorption-Flotation, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 274.
- Şahinöz, E., Doğu, Z., Aral, F., 2017, Türkiye’de ve Dünya’da Su Ürünlerinin Mevcut Durumu. *Kent Kültürü ve Yönetimi Hakemli Elektronik Dergisi*, 10(4), 466- 476.
- Şener, S., Gedikoğlu, İ., Bilgin, N., Güngör, H., Üstün, H., 1994, Çeşitli Etkenlerle Kirlenen Sulama Sularının Toprak Özelliklerine ve Bitki Verimine Etkisi, T.C. Başkanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü APK Daire Başkanlığı, Yayın no: 80, Ankara.
- Tanyol, M., 2016, Ham ve Modifiye Edilmiş Bentonit Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Remazol Brilliant Blue R Giderimi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kafkas Üniversitesi Fen Bil. Enst. Derg.* 9 (1): 46-52, Kars.
- Taştaban, M., 2014, Mangan Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Temiz, H., Ustun, N.S., Turhan, S., Aykut, U., 2013, Partial purification and characterization of alkaline proteases from the Black Sea anchovy (*Engraulis encrasicolus*) digestive tract, *African Journal of Biotechnology*, 12, 56-63.
- Torreblanca, A., DelRamo, J., Arnau, J. A., Diaz-Maynas, J., 1989, Cadmium, Mercury and Lead Effects on Gill Tissue of Freshwater Crayfish *Procambarus clarkii* (Girard). *Biol. Trace Elem. Res.* 21, 343-347.
- Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai C. W., Lo C. C., 2005, Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Applied Clay Science*, 29, 149-154.
- Türk Tabipleri Birliği, 2005, “İnsan Sağlığını Etkileyebilecek Unsurlarda Türk Tabipleri Birliği Görüşü”, Ankara.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TİY, 2004, Türkiye İstatistik Yıllığı, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Ankara.
- Uğurlu, M., 2004, The Removal of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method, G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 17(3), 85-99.
- Uslu, O., Türkman, A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü. T.C Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Dizisi 1, Ankara. 364s.
- Uysal, R., 2010, Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyar maddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Üstündağ, E., 2010, İçinden Hamsi Çıkan Kitaplar. Yunus Araştırma Bülteni, 10(2), 18-21.
- Wang, W., Liu, Y., Song, S., Cai W., 2017, Facile Pyrolysis of Fishbone Charcoal with Remarkable Adsorption Performance Towards Aqueous Pb (II), Journal of Environmental Chemical Engineering (5) 4621-4629.
- Yavuz, Y., 1998, Tekstil Atıksularından Boyarmadelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yelboğa, E. G., 2011, Atıksularda Ağır Metal Kirliliğinin Doğal Adsorbanlarla Giderilme Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.
- Yenilmez., 2012, The Investigation of Reuse of Dried Activated Sludge for Adsorption of Cd, Cr And Pb Metals, Journal of Chemical Engineering (2) 372-375.
- Yıldırım, F., 2019, Balık Lokantalarında Müşteri Tercihinde Hamsinin yeri ve önemi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Yılmaz, N., 2007, Doğal Kil Minareli Bentonit ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Yue, Y. Q., Li, Q., Gao, B.Y., Wang, Y., 2007, Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, Separation and Purification Technology, 54, 279-290.
- Zayed, E., Sokker, H., Albishri, H., Farag, A., 2013, Potential use of novel modified fishbone for anchoring hazardous metal ions from their solutions,
- Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Mao, D., Xing, C. Wang, D., 2008, Removal of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions By Hydroxyapatite. Catalysis Today, 139: 94–99.