

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇÖREK OTU (*Nigella Sativa* L.) İLE AĞIR METALLERİN
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve HERCAN

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Deniz BİNGÖL

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇÖREK OTU (*Nigella Sativa* L.) İLE AĞIR METALLERİN
UZAKLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve HERCAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02 MART 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 04 NİSAN 2012


**Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Deniz BİNGÖL**

(..........)

**Üye
Prof.Dr. Sabiha MANAV YALÇIN**

(..........)

**Üye
Yrd.Doç.Dr. Ümit AY**

(..........)

KOCAELİ, 2012

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada sulu çözeltilerden kurşun, bakır, nikel ve çinkonun çörek otu ile adsorpsiyonu araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir.

Ayrıca çalışmada sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının çörek otu ile giderilmesine uygulanan adsorpsiyon işlemi, yanıt yüzey metodu (RSM) kullanılarak başarılı bir şekilde optimize edilmiştir

Tez çalışmamın her aşamasında karşılaştığım problemlerin çözümünde bana yol gösteren, çalışmam boyunca bana karşı hep motive edici yönde tavır sergileyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Deniz BİNGÖL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan, maddi ve manevi yönden destek olan babam Ajnan HERCAN, annem Hatice HERCAN ve tüm aileme, sabır ve moral desteğiyle sürekli yanımda olan nişanlım Çınar MAMMAD'a ve çalışmalarım boyunca bana emeği geçen ve özveri gösteren tüm dostlarıma sonsuz sevgi ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	v
SİMGELER	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Ağır Metaller.....	2
2.1.1. Kurşun (Pb).....	3
2.1.2. Bakır (Cu)	3
2.1.3. Nikel (Ni).....	4
2.1.4. Çinko (Zn).....	4
2.1.5. Literatür özetleri	5
2.2. Biyosorbent: Çörek Otu (<i>Nigella Sativa</i> L.).....	8
2.3. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	9
2.3.1. Adsorpsiyon teorisi.....	9
2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen temel faktörler.....	11
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	12
2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	14
2.4.3. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi	14
2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	15
3. MALZEME VE YÖNTEM	17
3.1. Kullanılan Cihazlar	17
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
3.3. Adsorbent.....	18
3.4. Adsorpsiyon İşlemi.....	19
3.4.1. Sıcaklık deneyleri	20
3.4.2. pH deneyleri.....	20
3.4.3. Adsorbent miktarı deneyleri	20
3.4.4. Derişim deneyleri.....	21
3.5. Termodinamik ve Denge İzoterm Çalışmaları.....	21
3.6. Yanıt Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyon	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. Temas Süresinin Etkisi	23
4.2. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	24
4.3. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine pH Değişiminin Etkisi	26
4.4. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi	29
4.5. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Derişim Değişiminin Etkisi	31

4.6. İzoterm Çalışmaları.....	34
4.7. Termodinamik Çalışmalar	39
4.8. Deneysel Koşulların Optimizasyonu	39
4.8.1. Deneysel modelin validasyonu	43
4.8.2. Yanıt yüzey ve kontür grafikleri	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
5.1. Termodinamik ve Denge Adsorpsiyon İzotermi	47
5.2. Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyon	48
KAYNAKLAR	49
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3. 1: Çörek otunun FT-IR spektrumu	18
Şekil 4. 1: Metal iyonları giderimine temas süresinin etkisi.....	23
Şekil 4. 2: Kurşun iyonları giderimine sıcaklığın etkisi	24
Şekil 4. 3: Bakır iyonları giderimine sıcaklığın etkisi	25
Şekil 4. 4: Nikel iyonları giderimine sıcaklığın etkisi	25
Şekil 4. 5: Çinko iyonları giderimine sıcaklığın etkisi	26
Şekil 4. 6: Kurşun iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi.	27
Şekil 4. 7: Bakır iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	27
Şekil 4. 8: Nikel iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	28
Şekil 4. 9: Çinko iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi	28
Şekil 4. 10: Kurşun iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi.....	29
Şekil 4. 11: Bakır iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi.....	30
Şekil 4. 12: Nikel iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi.....	30
Şekil 4. 13: Çinko iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi.....	31
Şekil 4. 14: Kurşun iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	32
Şekil 4. 15: Bakır iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	32
Şekil 4. 16: Nikel iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	33
Şekil 4. 17: Çinko iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi.....	33
Şekil 4. 18: Kurşun iyonu Langmuir izoterm grafiği	34
Şekil 4. 19: Kurşun iyonu için Freundlich izoterm grafiği	35
Şekil 4. 20: Bakır iyonu için Langmuir izoterm grafiği	35
Şekil 4. 21: Bakır iyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	36
Şekil 4. 22: Nikel iyonu için Langmuir izoterm grafiği	36
Şekil 4. 23: Nikel iyonu için Freundlich izoterm grafiği.....	37
Şekil 4. 24: Çinko iyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	37
Şekil 4. 25: Çinko iyonu için Freundlich izoterm grafiği	38
Şekil 4. 26: Çörek otunun üzerinde Pb ²⁺ biyosorpsiyonu için temel etki grafikleri..	42
Şekil 4. 27: CCD için artıkların normal olasılık grafiği	43
Şekil 4. 28: Artıkların eşit varyansları için test	44
Şekil 4. 29: pH ile sıcaklık için CCD kullanılarak elde edilen yanıt yüzeyleri	45
Şekil 4. 30: pH ile sıcaklık için CCD kullanılarak elde edilen kontür grafikleri.....	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2. 1: R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği	14
Tablo 3. 1: Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler...	19
Tablo 4. 1: Metaller için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	38
Tablo 4. 2: Metallerin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler....	39
Tablo 4. 3: CCD için deneysel değişkenler ve seviyeleri	40
Tablo 4. 4: CCD için tasarım matrisi ve elde edilen sonuçlar	40
Tablo 4. 5: q_e (mg/g) için kodlu birimlerde tahmin edilen etkiler ve katsayıları.....	41
Tablo 4. 6: Azaltılmış modele göre tahmin edilen etkiler ve katsayılar	42

SİMGELER

- b : Langmuir izoterminde enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
C₀ : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi, (mg/L)
C_e : Çözeltideki denge derişimi, (mg/L)
K_F : Freundlich sabiti
n : Freundlich sabiti
q_e : Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, (mg/g)
q_m : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
R : Reel gaz sabiti, (J/mol K)
R² : Korelasyon katsayısı
ΔG° : Standart serbest enerji, (kJ/mol)
ΔH° : Entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS° : Entropi değişimi, (J/mol)

Kısaltmalar

- BBD : Box-Behnken Tasarım (Box-Behnken Design)
CCD : Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design)
RSM : Yanıt yüzey metodu (Response Surface Methodology)

ÇÖREK OTU (*Nigella Sativa* L.) İLE AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI

Merve HERCAN

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, çörek otu, kurşun, bakır, nikel, çinko

Özet: Bu çalışmada adsorbent olarak çörek otu kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderimi araştırılmıştır. Bu metal iyonlarının çörek otu ile gideriminde adsorbent miktarı, sıcaklık, pH ve başlangıç metal derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge sisteminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliği test edilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarının çörek otu ile uzaklaştırılmasına uygulanan adsorpsiyon işlemi, yanıt yüzey metodu (RSM) kullanılarak başarılı bir şekilde optimize edilmiştir. Sonuç olarak optimum şartlar sağlandıktan sonra çörek otunun, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının giderilmesinde etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

REMOVAL OF HEAVY METALS BY BLACK CUMIN (*Nigella Sativa* L.)

Merve HERCAN

Keywords: Adsorption, black cummin, lead, copper, nickel, zinc.

Abstract: In this study, removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by using black cummin was investigated. The removal of these metal ions from aqueous solutions using black cummin under different experimental conditions such as adsorbent mass, temperature, pH and initial metal concentration was investigated to find out optimum process conditions. The applicability of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for the adsorption equilibrium system has been tested. Various thermodynamic parameters, including the Gibbs free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°), were calculated. In addition, adsorption process was successfully optimized for the removal of Pb^{2+} ions from aqueous solution with black cummin by using response surface methodology (RSM). It was found that the black cummin can be used as an efficient adsorbent to remove Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution.

1. GİRİŞ

Son yıllarda endüstrinin gelişmesi ve fabrikaların artmasıyla ortaya çıkan en önemli hususlardan biri de çevre kirliliğidir. Bu da beraberinde su kaynaklarının kirlenmesini getirir. Suda bulunan ağır metaller; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilirler. Böylece insanlar yiyecek ve içecekler ile birlikte belirli miktarda metalleri de alırlar (Kabaş, 2007).

Son yıllarda sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanılan düşük maliyetli, en etkili, en uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon; gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbentler; killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorbent olmakla beraber, pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır. Son zamanlarda ağır metal gideriminde aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller (biyosorbentler) ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır (Bilgin ve diğ., 2003)

Bu çalışmanın amacı, sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının gideriminde çörek otunun adsorbent olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.

Adsorbsiyon denge sisteminin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulanabilirliği test edilmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerle çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Ayrıca sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarının çörek otu ile uzaklaştırılmasına uygulanan adsorpsiyon işlemi, yanıt yüzey metodu (RSM) kullanılarak optimize edilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. İnsan vücuduna eser miktarda gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek derişimlerde toksik olabilirler. Ağır metaller vücutta zaman içinde birikirler ve geri dönüşümü mümkün olmayan sağlık sorunlarını da beraberinde getirirler.

Denizde yapılan araştırmalar Se, Fe, Mn, Ce, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını; Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına deniz yoluyla geçtiğini gösterir. Buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, Ag, As, Pb, Cr ve Se gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin ise atmosfere insan eliyle karıştığı anlaşılmaktadır (Dönmez, 2006).

İnsan ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturan ağır metallerin su ve atık sulardan giderimi büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ters ozmos, oksidasyon, ultrafiltrasyon gibi metotlar kullanılmaktadır (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi, 1997). Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır (Yetiş ve diğ., 2000).

2.1.1. Kurşun (Pb)

Kurşun metali, mavimsi-beyaz görünümünde atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan bir elementtir. Erime noktası 327,5°C, kaynama noktası 1740°C'dir. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile birleşik halde bulunur.

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatı olup, yer altı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu, kurşun tetraetil ve tetrametil formlarında benzin içinde oktan ayarlayıcı olarak radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle x-ışınlarından korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde önemli kullanım alanları bulmuştur (Tombul, 2005).

2.1.2. Bakır (Cu)

Bakır kızıla yakın kahverengi renkte bir metaldir. Atom numarası 29 ve atom kütlesi 63,57 g/mol olan bir elementtir. Erime noktası 1084,62°C, kaynama noktası 2562°C'dir.

Günümüzde bilinen bakır cevherinin yaklaşık %85'i sülfürlü, %15'i oksitli minerallerdir. 200 civarında mineralin bakır içerdiği, bunlardan 30-40 kadarının doğada yaygın bulunduğu bilinmektedir. En önemli ve yaygın bakır minerallerin bazıları: kalkopirit (CuFeS₂), kalkosin (Cu₂S), kovellin (CuS), bornit (Cu₅FesS₄), enarjit (3Cu₂S.As₂S₅), küpşit (Cu₂O), tenörit (CuO), malahit (CuCO₃.Cu(OH)₂)'dir.

Bakır; bakır tel yapımında, yüksek frekans hattı yapımında, müzik aletlerinin yapımında, renkli cam yapımında, kabartma metal olarak, elektrik endüstrisinde, bakır sülfat tarım ilacı olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Gökağaçlı, 2007).

2.1.3. Nikel (Ni)

Nikel gümüş-beyaz renkte, sert bir metaldir. Atom numarası 28 ve atom kütlesi 58,69 g/mol olan bir elementtir. Erime noktası 1455°C, kaynama noktası 2913°C'dir. Doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur.

Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs₂), pendlandit (Fe,Ni)S, millerit (NiS), annabergit Ni₃(AsO₄)₂·8H₂O, garnierit (Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄ sayılabilir.

Endüstride nikel, nikel arıtma tesisleri, elektrokaplama, paslanmaz çelik ve nikel-kadmiyum pillerin üretiminde yer almaktadır. Saf nikel, elektron tüplerinde ve kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Demir, bakır, krom ve çinko gibi bazı metallerle alaşım oluşturabilir. Demir ve krom alaşımı içeren paslanmaz çelik, %35 oranında nikel içermektedir (Demiralay, 2007).

2.1.4. Çinko (Zn)

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metaldir. Atom numarası 30 ve atom kütlesi 65,38 g/mol olan bir elementtir. Erime noktası 419,53°C, kaynama noktası 907°C'dir.

En çok kullanılan çinko cevheri sfalerit (ZnS) olup %40-50 çinko ve yaklaşık %10 demir içerir. Çinkonun ayrıştırıldığı diğer mineraller smitsonit (çinko karbonat), hemimorfite (çinko silikat) ve franklinittir.

Çinko; demir, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada en yaygın olarak kullanılan dördüncü metaldir.

Metalik çinko, endüstrinin pek çok alanında kullanım olanağına sahiptir. Çinko en yaygın olarak, aşınma ve korozyona karşı demir ve çelik gibi metallerin kaplamasında kullanılmaktadır. Metalik çinko diğer metaller ile pirinç ve bronz gibi alaşımlar oluşturabilir (Güçlü, 2009).

2.1.5. Literatür özetleri

Lee ve diğ. (1997), fosfor(V) ile modifiye edilmiş elma kalıntılarıyla Pb, Cd ve Cu iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Adsorpsiyona derişimin ve pH'nın etkilerini incelemişler ve sonuç olarak fosfor(V) ile modifiye edilmiş elma kalıntılarının düşük derişimlerde dahi etkili bir adsorban olduğu sonucuna varmışlardır.

Stasinakis ve diğ. (2003), atık sulardaki Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının aktif çamur üzerinde sorpsiyon oranlarını karşılaştırmışlardır. Cr(III) %90 oranında, Cr(VI) ise %15 oranında adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Villaescusa ve diğ. (2004), üzüm sapının atıklarının sulu çözeltilerdeki bakır ve nikel iyonlarını adsorplaması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Her iki metalinde maksimum sorpsiyona pH 5,5-6,0 arasında ulaştığını bulmuşlardır. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir.

Selvaraj ve diğ. (2004), damıtık çamur kullanarak sulu çözeltilerden ve endüstri atıklarından Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Metal adsorpsiyonu üzerinde pH, temas süresi, başlangıç derişimi ve adsorbent miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir.

Acar ve Malkoç (2004), kayın ağacından elde ettikleri talaş tozunu kullanarak, çalkalama yöntemiyle sulu çözeltilerden Cr(VI)'yı uzaklaştırmışlardır. Optimum temas süresi 80 dakika iken maksimum tutulma pH 1'de gözlenmiştir.

Cr(VI)'nın başlangıç derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Adsorpsiyon sonuçları, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir.

Iqbal ve diğ. (2005), yeni bir biyosorbent olarak papaya odununu bakır, kadmiyum ve çinko iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanmışlardır.

Yapılan çalışmada sulu çözeltiden ağır metallerin Cu(II)>Cd(II)>Zn(II) seçicilik sırası ile etkin şekilde giderildiği görülmüştür. Bakır için %97,8; kadmiyum için %94,9 ve çinko için %66,8'lik bir giderim sağladıklarını ifade etmişlerdir. Biyosorpsiyon sonuçları Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir.

Saeed ve diğ. (2005), buğday kabuğu ile Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada sulu çözeltiden ağır metallerin Pb(II)>Cd(II)>Zn(II)>Cu(II)>Ni(II) seçicilik sırası ile etkin şekilde giderildiği görülmüştür. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyan çalışmada 30 dakika içinde dengeye ulaşılmış, ve denge anında adsorplanan maksimum ağır metal miktarı Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) için sırasıyla 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 ve 19,56 mg/g buğday kabuğu olarak belirlenmiştir. Pb(II) için 62 mg/g, Cd(II) için 21 mg/g, Cu(II) için 15 mg/g, Ni(II) için 12 mg/g bulunmuştur.

Nasarnejad ve diğ. (2005), havuç artığının sulu çözeltilerdeki Cr, Cu ve Zn iyonlarını adsorblaması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Freundlich ve Langmuir izotermelerinde modellemişlerdir. Adsorpsiyonda en iyi kapasite sıralamasını Cu>Zn>Cr olarak bulmuşlardır. Ve havuç artığının iyi bir adsorbent olduğu sonucuna varmışlardır.

Villaescusa ve diğ. (2006), zeytin çekirdeğinin sulu çözeltilerdeki Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını adsorblaması amacıyla yaptıkları çalışmalar sonucu, bu yöntemin çevre temizliği açısından yararlı olacağı sonucu ortaya çıkarılmıştır.

Örnek (2006), adsorbent olarak kullandığı palamut posasında giderim verimini Pb metalinde %75, Zn ve Cd metallerinde ise %45-50 seviyelerinde bulmuştur.

Benaissa ve Elouchdi (2007), kurutulmuş ayçiçeği yapraklarını kullanarak sulu çözeltilerdeki bakır iyonunu uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyona pH, zaman ve derişim parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi 89,37 mg/g olarak bulunmuştur.

Amarasinghe ve Williams (2007), çay atığını kullanarak atık sulardan kurşun ve bakır giderimini araştırmışlardır. İki metal içinde maksimum adsorpsiyona pH 5-6 arasında ulaşılmış, adsorpsiyon kapasitesi Cu(II) için 48 mg/g, Pb(II) için 65 mg/g bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin Pseudo II. dereceden kinetik modeline uygunluk gösterdiği bulunmuştur. Sonuç olarak, çay atığının düşük maliyetli, uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Veli ve diğ. (2007), doğal kilin (Çankırı yöresinden) sulu çözeltilerdeki Cu ve Zn iyonlarını adsorblaması ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Adsorbsiyon; Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermlerine uygunluk göstermiştir. Sonuç olarak; doğal kilin etkili bir adsorban olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Hamidpour ve diğ. (2011), İran dan çıkarılan bentonit ve zeoliti kullanarak sulu çözeltilerden kurşun iyonunu uzaklaştırmışlardır. Reaksiyon kinetiğinin Pseudo II. dereceden kinetik modelini takip ettiği bulunmuştur. Adsorpsiyon sonuçları Koble-Corrigan modeline uygunluk göstermiştir.

Witek-Krowiak ve diğ. (2011), adsorbent olarak yer fıstığı kabuğunu kullanmışlar ve sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cr(III) iyonlarını uzaklaştırmadaki etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, 1 g biosorbentte sorpsiyon kapasitesi; 25,39 mg Cu(II) ve 27,86 mg Cr(III) bulunmuştur. Bu da yer fıstığı kabuğunun sulu çözeltilerde ağır metal uzaklaştırmada ucuz etkili, alternatif bir biosorbent olduğu sonucunu ortaya koyar.

Boudrahem ve diğ. (2011), hurma ağacının yapraklarını (Cezayir'in güneyinden) sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak için kullanmışlardır.

Maksimum adsorbsiyon kapasitesini %94 olarak bulmuşlardır (pH 5,8; başlangıç Pb(II) derişimi 10 mg/L, adsorbent miktarı 1 g/L, çalkalama hızı 200 rpm ve sıcaklık 25°C).

2.2. Biyosorbent: Çörek Otu (*Nigella Sativa* L.)

Türkiye'de 12 kadar *Nigella* (çörek otu) türü yetişmektedir. Bunların büyük bir kısmının kimyasal ve farmakolojik incelemesi yapılmamıştır. Aşağıda bahsedilen türlerin tohumları tedavi alanında ve baharat olarak kullanılmaktadır.

Adi çörek otu tohumu (Semen *Nigella sativa*): Anavatanının Güney Avrupa veya Batı Asya olduğu tahmin edilen çörekotu bitkisi olan (*Nigella sativa* L.); Ranunculacea (düğün çiçeğigiller) familyasına ait ve halk hekimliğinde, birçok hastalığın tedavisinde kullanılan yıllık otsu bir bitkidir. Özellikle Doğu Akdeniz ülkelerinde yaygın olan bu bitkinin, bu gün birçok ülkede (Kuzey Afrika, Hindistan, Mısır, Türkiye vb.) tarımı yapılmaktadır. Türkiye'de ise birçok yörede özellikle de Afyon, Burdur, Isparta ve Konya yörelerinde yetiştirilmektedir (Baytop, 1999; Türker ve Bayrak, 1997).

Şam çörek otu tohumu (Semen *Nigella damascena*): *N. damascena* L. türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20-30 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bir bitkidir. Çiçek beş parçalı ve açık mavi renklidir. Trakya ve Kuzey Anadolu da yabani olarak yetişir. Bahçelerde süs bitkisi olarak da yetiştirildiğine rastlanmaktadır (Baytop, 1999).

Yabani çörekotu tohumu (Semen *Nigella arvensis*): *N. arvensis* L. türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20-50 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bir bitkidir. Çiçekler beş parçalı, kirli beyaz, yeşilimsi veya mavimsi renklidir (Baytop, 1999).

Türkiye de tarımı yapılan ve ticarete konu olan çörekotu yalnızca *Nigella sativa* türü olup, diğer türler florada yetişir (Türker ve Bayrak, 1997).

Bu bitkinin tohumları ve tohumlarından elde edilen materyallerden; çok sayıda farmakolojik özellikleri nedeniyle birçok hastalığın tedavisinde faydalanılmaktadır. Örneğin, idrar ve süt artırıcı, iştah açıcı ve adet söktürücü olarak kullanılmakta olup, ayrıca çörekotu yağı; saç dökülmesini ve kepeği önlemek amacıyla başa sürülerek kullanılmaktadır (Baytop, 1999).

Bunlara ilaveten çörekotu tohumu, sabit ve uçucu yağ bileşenlerinin çok sayıda farmakolojik etkiye sahip olduğu yapılan bilimsel çalışmalar neticesinde belirlenmiştir. Türkiye'nin değişik yörelerinden temin edilen çörekotu tohumları sabit yağ ve uçucu yağ bileşimlerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; tohumların %0,09-0,36 uçucu yağ ve %24,96-37,17 sabit yağ içerik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Türker ve Bayrak, 1997).

Çörek otu tohumları; uçucu yağ ve sabit yağ yanında acı madde ve saponinler de içermektedir (Kar, 2008).

2.3. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

2.3.1. Adsorpsiyon teorisi

Fazlar arasında ya da ara yüzeylerde maddelerin birikimine “adsorpsiyon” denir. Adsorplanan, adsorplayan olarak adlandırılan katı faz üzerinde tutulan çözünmüş ve kolloidal maddedir. Adsorbsiyon, adsorplanan ve adsorplayan yüzey arasında ya kimyasal bağlanma, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler gibi adsorplayanı harekete geçiren itici güç ya da yüzey gerilimi ile ilişkili çözücünün itici gücünün bir sonucu olarak meydana gelir. Genelde adsorpsiyon her iki gücün ortaklaşa etkisi ile gerçekleşir (Kılıç, 2004).

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır.

Hava veya diğler gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi, gazalinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır.

Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilir (Murathan, 1994).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekteşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı 2-20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara “fiziksel adsorpsiyon”, 20-400 kJ/mol civarında olan etkileşme sonundaki tutunmalara ise “kimyasal adsorpsiyon” denir.

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabileği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 1997).

İyonik adsorpsiyon; Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözeltilerdeki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz (Özmert, 2005).

2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen temel faktörler

1. Adsorbentin yüzey alanı: Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbentin yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

2. Adsorbentin gözenek büyüklüğü: Burada adsorbentin gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

3. Adsorbatın çözünürlüğü: Bir çözeltildeki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorbatı çözeltilen ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

4. Adsorbatın molekül büyüklüğü: Eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

5. Adsorbatın iyon yükü: Adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorbent yüzeyi ile adsorbat yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorbatın, adsorbent üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilen adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

6. Çözeltinin pH değeri: Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar içermektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur.

Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

7. Ortam sıcaklığı: Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır (Etcı, 2008).

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorbent üzerinde adsorbat madde miktarı ile sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar.

Adsorpsiyon izotermi, deneysel sonuçlarının açıklanması için iki veya üç parametrelili modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich modelleridir. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir (Suen, 1995).

2.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir.

Langmuir bu izotermini önerirken aşağıda verilen kabulleri yapmıştır:

- a) Adsorplayan materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından aynıdır.
- b) Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim ve rekabet yoktur.
- c) Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir.
- d) Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tek moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981).

Langmuir ifadesi aşağıdaki verilmiştir. (Eşitlik 2.1)

$$C_e/q_e = (1/q_m \cdot b) + (1/q_m)C_e \quad (2.1)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)

q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla q_m ve b sabitlerinin değerini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz (dağılma) sabiti, R_L hesaplanır (Eşitlik 2.2) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını gösterir (Langmuir, 1916).

$$R_L = 1/1+b.C_0 \quad (2.2)$$

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)

Tablo 2. 1: R_L değerine göre adsorpsiyonun özelliği

R_L değerleri	Adsorpsiyon hakkında bilgi
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil oluşturulmuştur.

Freundlich, çözültülerin adsorplanmasını açıklamak için Eşitlik 2.3'te verilen denklemi türetmiştir (Freundlich, 1926).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

K_F : Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır)

n : Adsorplama yoğunluğu

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek Eşitlik (2.4) te verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2.3a)$$

$\log q_e$ nin $\log C_e$ ye karşı değişimi grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Genel olarak Freundlich modeli kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

2.4.3. Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermi

Brunaur, Emmet ve Teller tarafından geliştirilen bu izoterm çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir.

BET izotermi, adsorplananın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır (Sawyer ve McCarty, 1978).

BET izotermi şu şekilde verilebilir.

$$q_e = K.C_e.b / (C_s - C_e) [1 + (K-1) (C_e / C_s)] \quad (2.4)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek;

$$C_e / (C_s - C_e) q_e = 1/K.b + (K-1)C_e / K.b.C_s \quad (2.4a)$$

denklemi elde edilir.

Burada;

K: Enerji ile ilgili sabit (L/mg)

b: Birim adsorbent üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı

C_s: Çözeltinin doyumluk derişimi (mg/L)

C_e/C_s'ye karşılık C_e/(C_s-C_e)q_e grafiğı çizilirse, grafiğın eğimi (K-1)/K.b ve kesim noktası da 1/K.b olur. Buradan K ve b sabitleri bulunabilir.

2.5. Adsorpsiyon Termodinamiğı

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağıllığını inceler.

Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliğı hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur (Etcı, 2008).

Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için Eşitlik (2.5)'deki ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.5)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_d , Eşitlik 2.6 yardımı ile hesaplanır.

$$K_d = q_e/C_e \quad (2.6)$$

K_d : Denge sabiti

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/R.T \quad (2.7)$$

Daha sonra Eşitlik 2.7 kullanılarak $\ln K_d$ ile $1/T$ ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanabilir (Abou El-Reash, 2011).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Metal analizleri için Perkin Elmer model döteryum ark zemin düzeltmeli AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS) kullanılmıştır. Oyuk katot lambası Pb^{2+} için 283,3 nm, Cu^{2+} için 324,8 nm, Ni^{2+} için 231,1 nm ve Zn^{2+} için 213,9 nm dalga boyuna ayarlanmıştır. Alev bileşenleri; hava-asetilen olarak ve uygulanan koşullar üretici firmanın kataloğuna göre seçilmiştir. Çözeltilerin pH değerleri, Hanna pH 211 Microprocessor model pH-metre kullanılarak ölçülmüştür. pH-metre her kullanım öncesi NBS tampon çözeltileri ile ayarlanmıştır. Spektroskopik çalışma, Bruker Tensor 27 model FT-IR spektrofotometre ile yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri, ARE marka magnetik karıştırıcılar kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonrasında örnekler, Elektromag M815P marka santrifüj cihazı kullanılarak santrifüjlenmiştir.

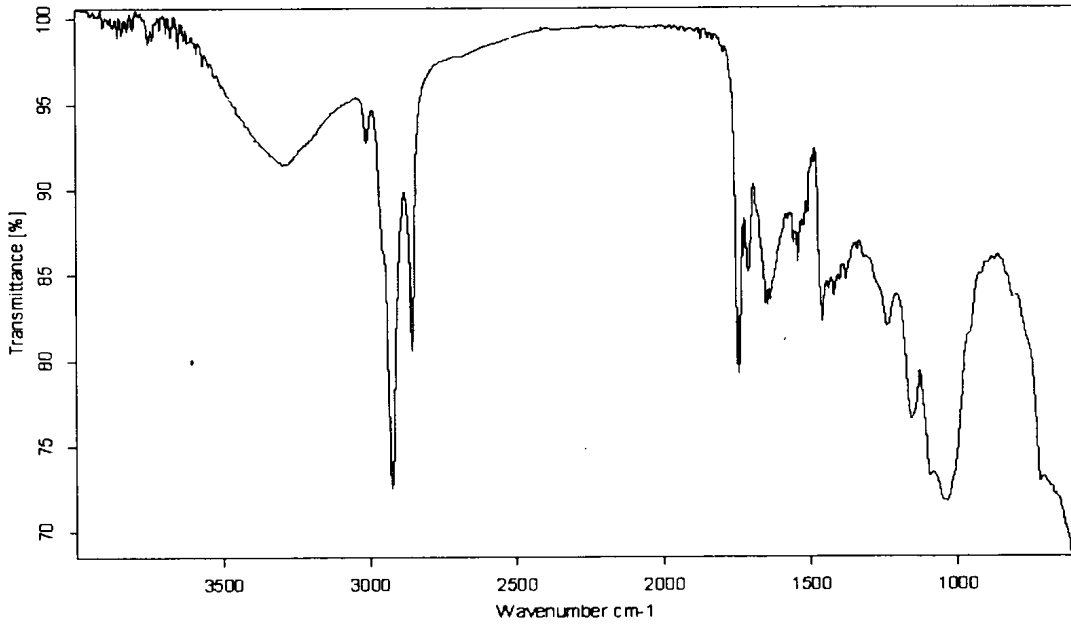
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda Pb^{2+} iyonları için $Pb(NO_3)_2$ tuzu, Zn^{2+} iyonları için $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzu, Ni^{2+} iyonları için $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ve Cu^{2+} iyonları için $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ tuzu kullanılmıştır. Metal tuzları ve deneylerde kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck firmasından temin edilmiştir.

Bütün cam malzemeler kullanım öncesi seyreltik HNO_3 (1+9) ile yıkandıktan sonra damıtık suyla çalkalanmıştır. Kullanılan saf su 18,2 μs iletkenliğine sahip olup Labconco marka cihazla temin edilmiştir.

3.3. Adsorbent

Deneysel çalışmalarda kullanılan çörek otu, Kocaeli’de (İzmit) yerel bir marketten temin edilmiştir. Çörek otu kırılıp öğütülerek etüvde 100°C’ta 2 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Çörek otunun kimyasal bileşimini belirlemek için gerekli analizler, TÜBİTAK MAM’da yaptırılmıştır. Çörek otunun kimyasal bileşimi: Karbonhidrat: %15,57; Yağ: %28,91; Lif: %21,98; Kül: %4,00; Protein: %22,00; Nem: %5,54; Ca: %0,36, P: %0,72 ve Mg: %0,25. Enerji: 4,18 kcal/g. Çörek otunun FT-IR spektrumu Şekil 6.1’de görülmektedir. FT-IR spektrumu; 3500-3000 cm^{-1} bölgesindeki O–H, ikincil amitler ve NH_3^- deki N–H a bağlı hidrojen gerilmesi ve 2921-2852 cm^{-1} dolaylarında alkil zincirlerine ait güçlü bantlar nedeniyle yüzeyde amin, karboksil ve hidroksil gruplarının varlığını göstermiştir (Hasan ve diğ., 2009). 1715 cm^{-1} ’de karboksilik asitin karbonil bandının (C=O) gerilmesi yer almaktadır (Pavan ve diğ., 2008). FT-IR spektrumu, protonlar ya da metal iyonları ile etkileşebilecek iyonlaşabilen fonksiyonel grupların (karboksil, amin, amit ve hidroksil gibi) varlığını göstermiştir.



Şekil 3. 1: Çörek otunun FT-IR spektrumu

3.4. Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyon deneyleri, 50 mL ve 250 mL'lik beherlerde magnetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında çalışmalar 20°C sıcaklıkta yapılmıştır.

Adsorpsiyona başlangıç adsorbent miktarı etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında çalışmalar 0,1 g adsorbent kullanılarak yapılmıştır.

Adsorpsiyona başlangıç metal derişimi etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında çalışmalar her bir metal için cihazın belirleme sınırı içindeki derişimler kullanılarak yapılmıştır.

Adsorpsiyona pH'ın etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında çalışmalar her bir metal için çözeltinin doğal pH'da yapılmıştır (pH; Pb²⁺ için 5,20; Cu²⁺ için 5,60; Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 6,00). Deneylerde Pb(NO₃)₂, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O ve Cu(NO₃)₂.3/2H₂O tuzlarından 1000 mg/L'lik stok çözeltiler hazırlanmış ve istenen derişimlerdeki çözeltiler stok çözeltilerden seyreltme yoluyla 100, 80, 60, 40, 20 mg/L derişimlerinde hazırlanmıştır.

Deneyel çalışmalardaki pH ayarlamalarında pH ın düşürülmesi için 0,1 mol/L HCl ve yükseltilmesi için 0,1 mol/L'lik NaOH kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1: Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler

Parametreler	Seçilen değerler
Ortam sıcaklığı (°C)	20; 30; 40; 50
pH	2; 3; 4; 5; 6
Adsorbent miktarı (g)	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5
Metal çözeltilerinin başlangıç derişimi (mg/L)	20; 40; 60; 80; 100

Adsorpsiyon işlemleri sonunda santrifüjlenen çözeltilerden belli hacimde örnek alınıp metal tayinleri FAAS cihazında yapılmıştır. Çözeltilerde kalan metal miktarları dikkate alınarak adsorbent için adsorplanan madde miktarları hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir.

3.4.1. Sıcaklık deneyleri

Daha öncesinde hazırlanan metal çözeltilerinden 250 mL'lik behere konulmuş ve üzerine 0,5 g çörek otu eklenmiştir. 5, 15, 30, 60, 120, 180 dakika (dk) karıştırma sürelerinde, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C de adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sıvı fazlar alınarak santrifüjlendikten sonra, FAAS ile ölçümler yapılmış ve deney sonuçları değerlendirilmiştir.

3.4.2. pH deneyleri

0,1 mol/L lik HCl ve NaOH kullanılarak metal çözeltilerinin (20 mg Pb²⁺/L, 1 mg Zn²⁺/L, 5 mg Ni²⁺/L ve 5 mg Cu²⁺/L) 100 mL sinin pH ı 2, 3, 4, 5 ve 6'ya ayarlanmış ve adsorbent maddeden 0,1 g alınarak belirlenen optimum sürede (kurşun ve bakır için 60 dk, nikel ve çinko için 30 dk) magnetik karıştırıcıda karıştırılmış, sıvı fazdan alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerde kalan metal derişimleri FAAS cihazında belirlenmiştir.

3.4.3. Adsorbent miktarı deneyleri

Her bir metal için belirtilen derişimlerde 50 mL'lik çözeltiler hazırlanmış, ayrı ayrı 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 g çörek otu tartılıp beherlere eklenmiştir. Deneylerden sonra alınan numuneler santrifüjlendikten sonra, FAAS ile ölçümler yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar 20°C, 300 rpm, her bir metalin adsorpsiyon denge süresinde ve çözeltilinin doğal pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. Derişim deneyleri

Her bir metal çözeltisi için; 50 mL'lik 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L'lik çözeltiler hazırlanmış ve 0,1 g çörek otu tartılıp beherlere eklenmiştir. Her bir metalin adsorpsiyon denge süresinde karıştırılmış elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki metal miktarları FAAS ile belirlenip sonuçlar değerlendirilmiştir.

Adsorplanan metal iyonlarının miktarı (q), başlangıç ve dengedeki metal iyonlarının derişimleri arasındaki fark olarak hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C_e)V/m \quad (3.1)$$

V: metal çözelti hacmi (L)

m: kullanılan çörek otunun kütlesi (g)

3.5. Termodinamik ve Denge İzoterm Çalışmaları

Deneyler 293 K (20°C)'de yapılmıştır. 20, 40, 60, 80, 100 mg/L'lik çözeltilerden 50 mL alınıp üzerine 0,1 g adsorbent eklenmiş, karıştırıcıda her bir metal için denge sürelerinde karıştırılmıştır. Elde edilen sıvı fazlar alınarak santrifüj edilmiş ve çözeltilerdeki metal derişimleri FAAS ile belirlenip sonuçlar değerlendirilmiştir.

3.6. Yanıt Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyon

Son yıllarda çok değişkenli istatistiksel teknikler, deneysel çalışmalarda bir değişken değiştirilirken diğerlerinin sabit seviyede tutulduğu tek değişkenli optimizasyon tekniklerinde olası olmayan, değişkenler arasındaki etkileşimleri tanımlamak için tercih edilmektedir. Ayrıca bu teknikler çalışmanın süresini ve maliyetini azaltmak için çok faydalı araçlardır.

Yanıt yüzeyleri belirlemek için en yaygın olarak kullanılan yanıt yüzey metotları (RSM); merkezi kompozit tasarım (CCD), Box-Behnken tasarım (BBD), Doehlert tasarım ve karışık tasarımlardır (Montgomery, 2008).

CCD'da değişkenlerin temel etkileri ve etkileşimleri tahmin edilebilmektedir. Yanıt modeli aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \pm \varepsilon \quad (3.2)$$

Burada y yanıt, f yanıt fonksiyonu, X_i bağımsız değişkenler ve ε deneysel hata. f yanıt fonksiyonu; yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiye büyük ölçüde bağlıdır. RSM, yaklaşık f değerini uygun bir polinom model ile bulmayı amaçlamaktadır (Singh ve diğ., 2010).

Deneysel veriler, bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki 2. derece polinom eşitliği kullanılarak yanıtların (y) bulunması için analiz edilebilir.

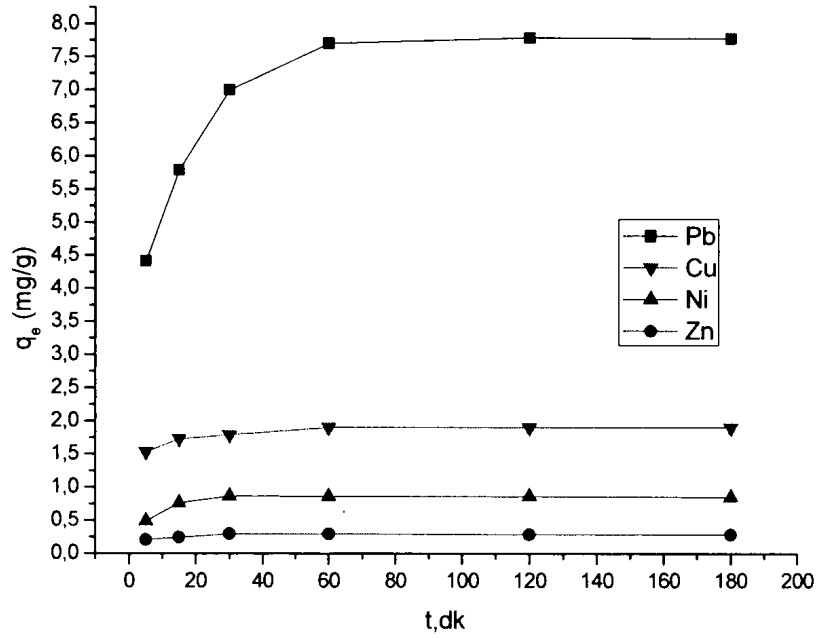
$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.3)$$

Burada x_1, x_2, \dots, x_k , yanıt (y) üzerinde etkili olan giriş değişkenleri; β_0, β_i ($i= 1, 2, \dots, k$); β_{ii} ve β_{ij} ($i= 1, 2, \dots, k$; $j = 1, 2, \dots, k$) sırasıyla kesim, lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları ve ε rastgele hatayı göstermektedir (Montgomery, 2008). CCD, şimdiye kadar çeşitli çalışmalarda optimizasyon amacıyla uygulanmıştır. Çörek otu kullanılarak sulu çözeltilerden Pb^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için CCD kullanılan bir literatürle karşılaşılmamıştır. Bu çalışmada, CCD; çözeltinin başlangıç pH'ı, biyosorbent kütlesi ve sıcaklık gibi deneysel değişkenlerin etki ve etkileşimlerini değerlendirmek için kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Temas Süresinin Etkisi

Öncelikle çörek otu ile sulu çözeltilerden başlangıç metallerin adsorpsiyonuna temas süresinin etkisini ve adsorpsiyon denge süresini bulmak amacıyla sonuçlar irdelenmiştir. Temas süresinin hesaplanan q_e değerleri değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. (C_o : 20 mg Pb^{2+} /L, pH: 5,20; C_o : 1 mg Zn^{2+} /L, pH: 6,00; C_o : 5 mg Ni^{2+} /L, pH: 6,00; C_o : 5 mg Cu^{2+} /L, pH: 5,60; V: 250 mL; $m_{adsorbent}$: 0,1 g; T: 20°C)



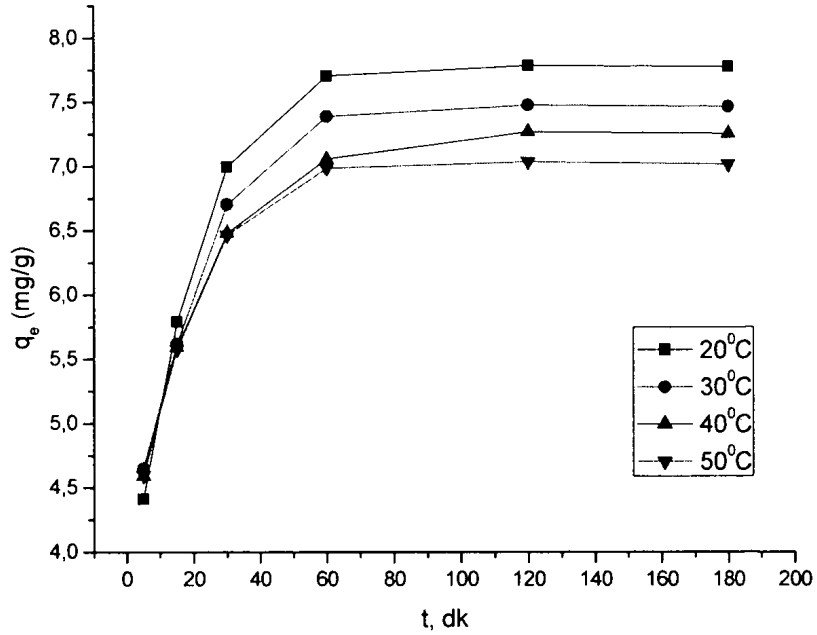
Şekil 4. 1: Metal iyonları giderimine temas süresinin etkisi.

Uygulanan karıştırma süreleri sonunda adsorpsiyon denge süresi; kurşun ve bakır için 60 dk, nikel ve çinko için 30 dk olarak bulunmuştur.

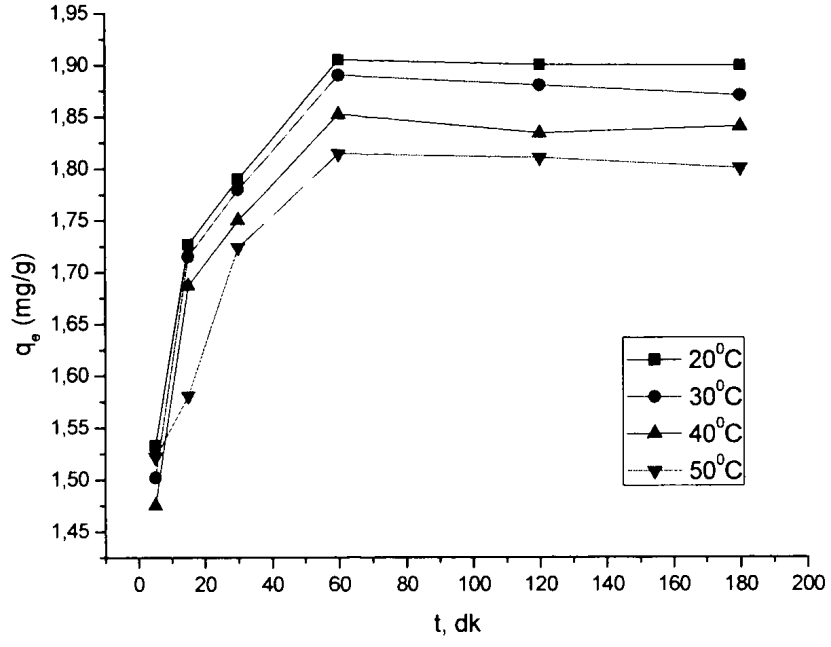
4.2. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler verir.

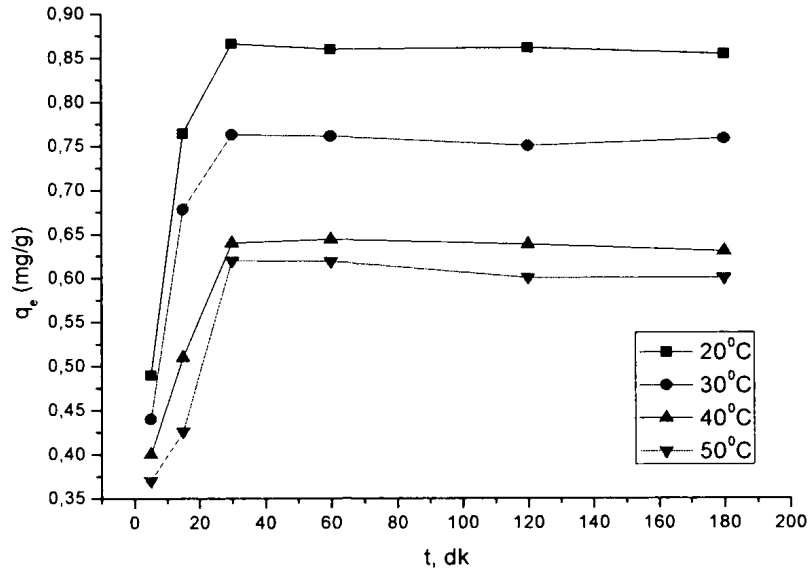
Sonuçlar, deneylerde kullanılan metal iyonlarının tümünde adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıktaki artış ile azaldığını göstermektedir. Bu nedenle, desorpsiyon hız sabitinin adsorpsiyon hız sabitinden daha büyük olmasından dolayı adsorpsiyonun artan sıcaklıkla azaldığı söylenebilir.



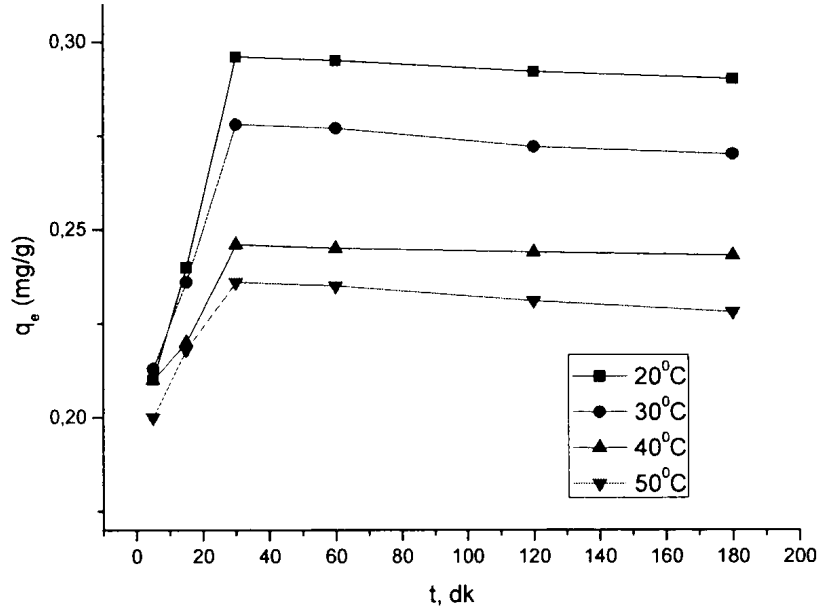
Şekil 4. 2: Kurşun iyonları giderimine sıcaklığın etkisi



Şekil 4. 3: Bakır iyonları giderimine sıcaklığın etkisi



Şekil 4. 4: Nikel iyonları giderimine sıcaklığın etkisi

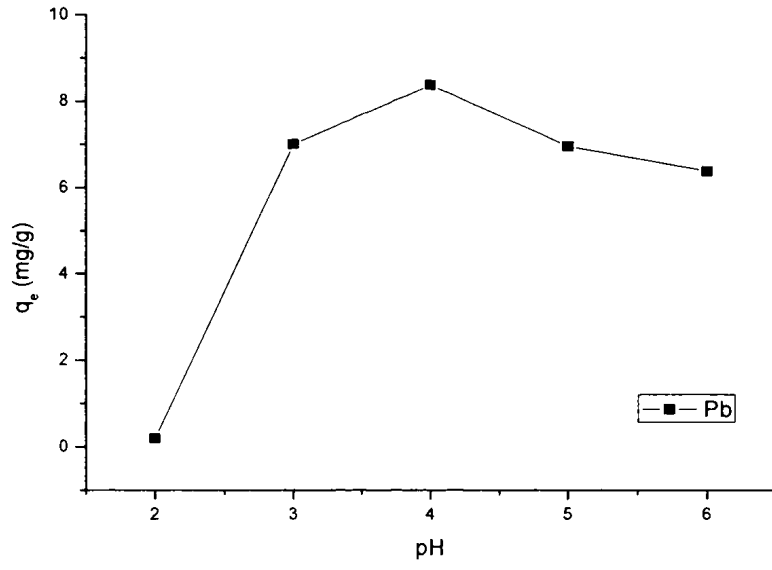


Şekil 4. 5: Çinko iyonları giderimine sıcaklığın etkisi

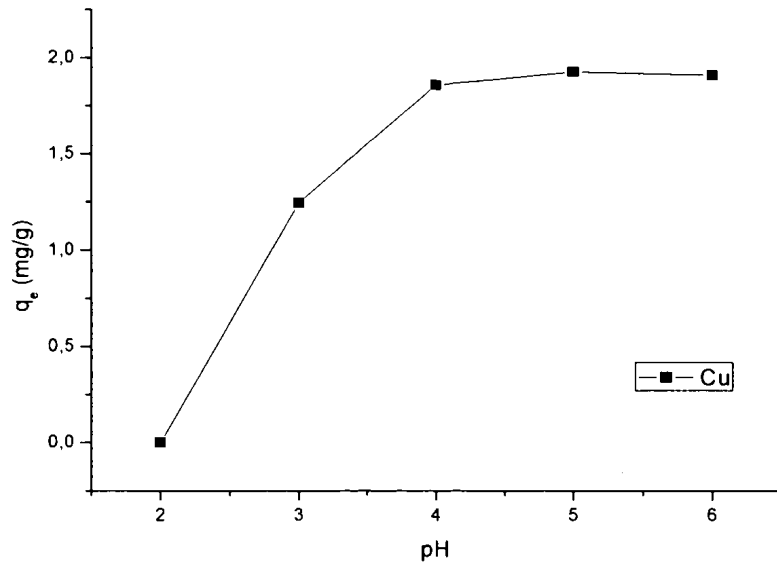
4.3. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine pH Değişiminin Etkisi

pH değerleri 2, 3, 4, 5 ve 6 olarak değiştirilerek kurşun, bakır, nikel ve çinko iyonlarının adsorpsiyon dengesi üzerine etkisine bakılmıştır. Çalışmada düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düşük olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarının artan pH ile arttığı görülmüştür. Düşük pH değerlerinde ortamdaki H^+ iyonu derişiminin yüksek olması çözeltideki metal iyonunun, adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmasını engellemektedir. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir.

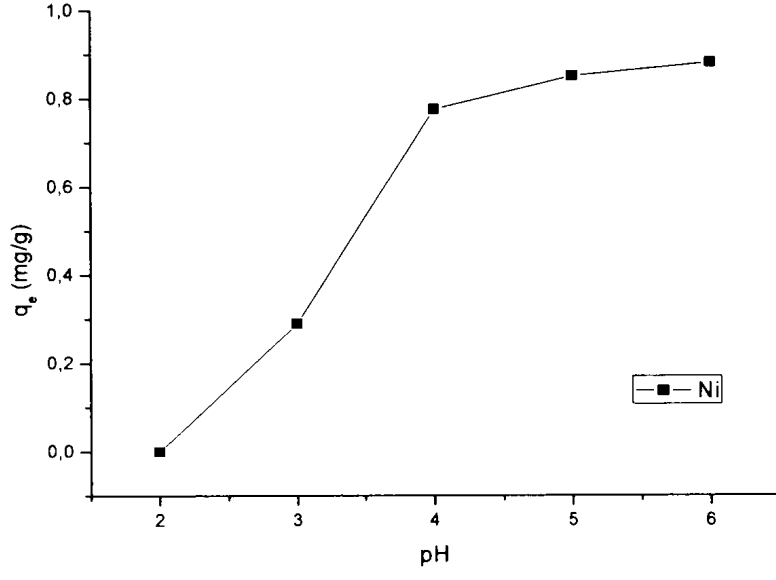
Optimum pH değerleri, kurşun için 4-6, bakır için 5-6 arasında, nikel ve çinko için 6 bulunmuştur.



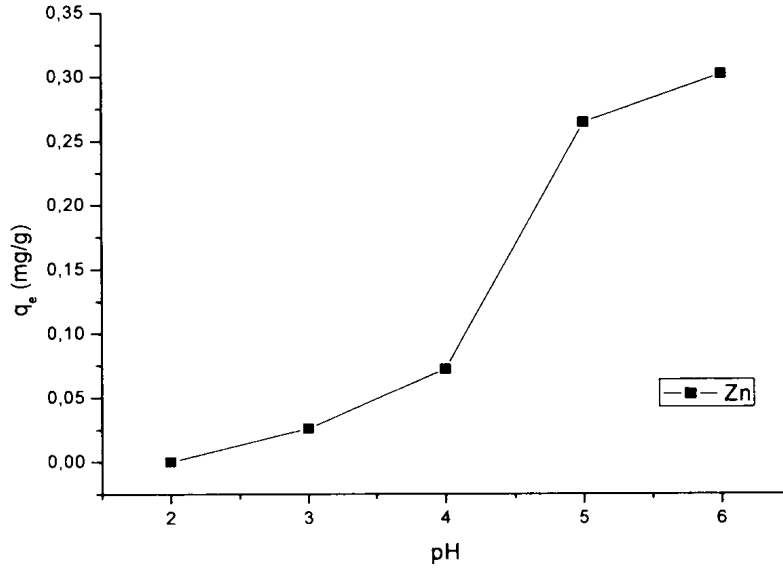
Şekil 4. 6: Kurşun iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi.



Şekil 4. 7: Bakır iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi



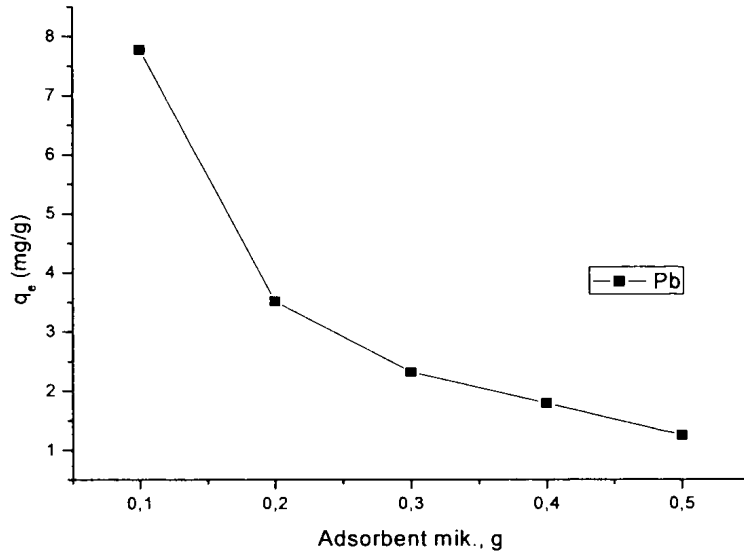
Şekil 4. 8: Nikel iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi



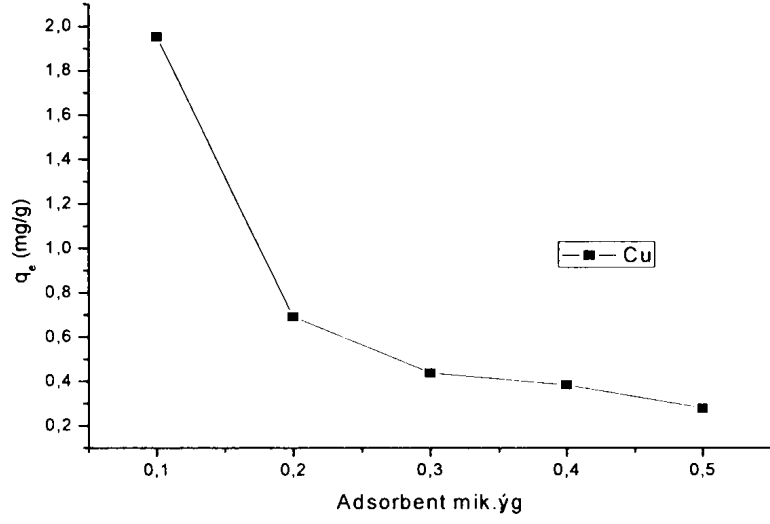
Şekil 4. 9: Çinko iyonu için adsorpsiyonun pH ile değişimi

4.4. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Adsorbent Miktarının Etkisi

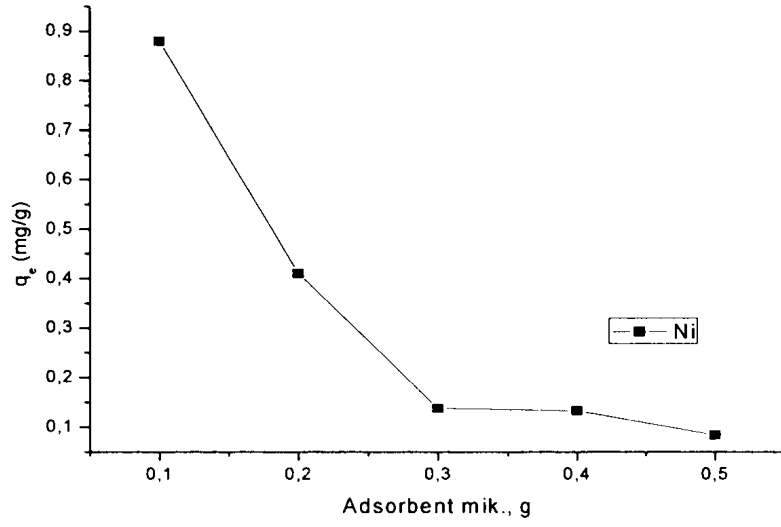
Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13’de 20 mg Pb²⁺/L, 1 mg Zn²⁺/L, 5 mg Ni²⁺/L ve 5 mg Cu²⁺/L başlangıç derişimi için adsorpsiyonun adsorbent miktarı ile değişimi görölmektedir. pH değerleri Pb²⁺ için 5,20; Cu²⁺ için 5,60; Ni²⁺ ve Zn²⁺ için 6,00 dır. Denge süreleri, kurşun ve bakır için 60 dk, nikel ve çinko için 30 dk dır. Şekillerden göröldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi, adsorbent miktarı arttıkça azalmaktadır. Bunun iki sebebi vardır. Birincisi; metal iyonlarının sabit derişim ve hacmi üzerindeki adsorbent miktarının artmasıdır. İkincisi; artan madde miktarının kümeleme gibi partiküler arası etkileşime sebep olmasıdır.



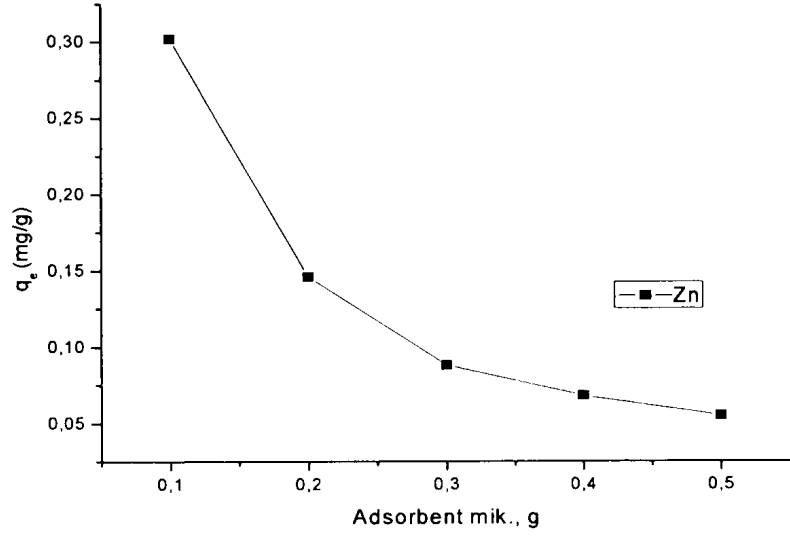
Şekil 4. 10: Kurşun iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi



Şekil 4. 11: Bakır iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi



Şekil 4. 12: Nikel iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi

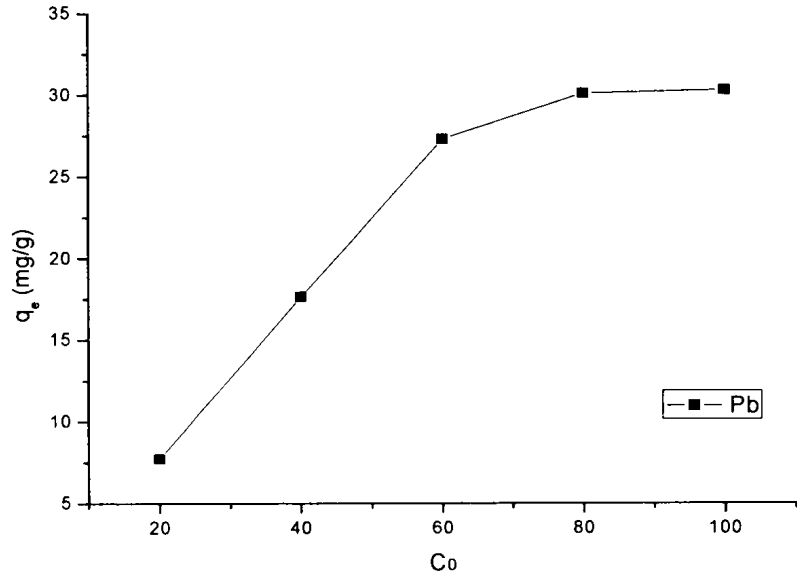


Şekil 4. 13: Çinko iyonları için adsorpsiyonun adsorbent miktarıyla değişimi

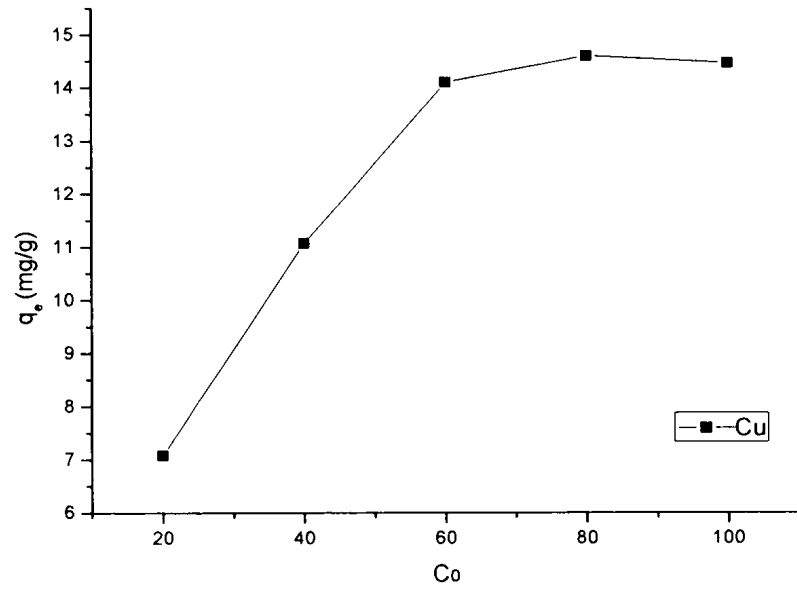
4.5. Adsorplanan Metal Miktarı Üzerine Derişim Değişiminin Etkisi

Biyosorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için çözeltilerde metal derişiminin düşük olmaması gerekir (Veglio ve Beolchini, 1997). Bu noktadan bakıldığında belli bir değere kadar başlangıç derişimi arttıkça biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesinde bir artış olacaktır (Aksu ve Akpınar, 2001).

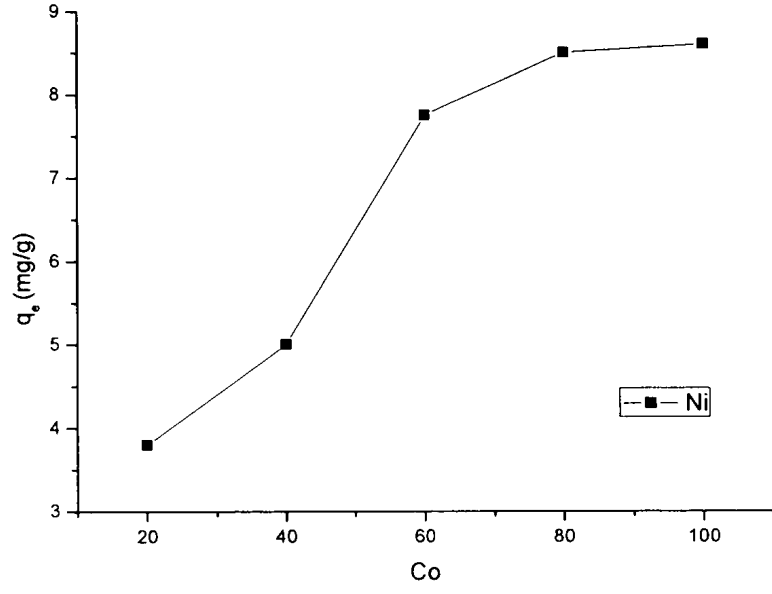
Belli bir noktadan sonra biyosorbent doyunluğa ulaştığında hiçbir artış söz konusu olmayacaktır. Bu durum biyosorbentin ağır metali adsorbe etme açısından gitgide doyunluğa ulaşması ve artık metal yakalayamayacak olması ile açıklanabilir.



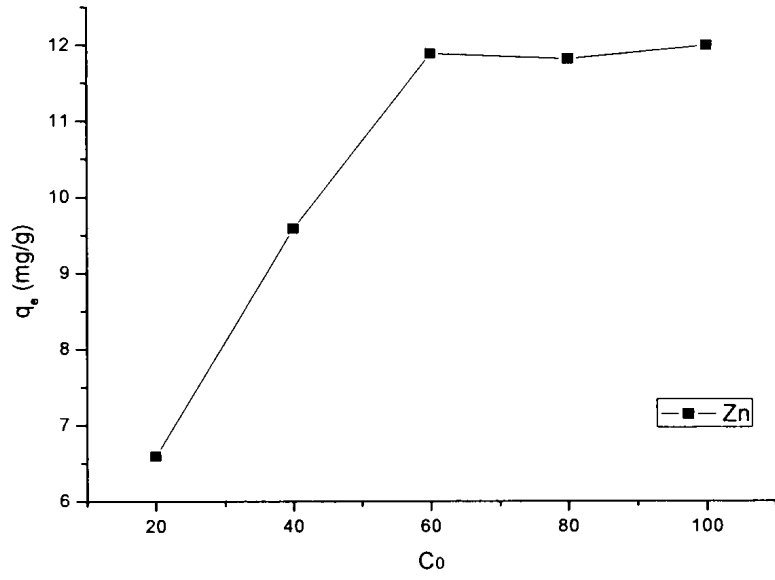
Şekil 4. 14: Kurşun iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 4. 15: Bakır iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



Şekil 4. 16: Nikel iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi



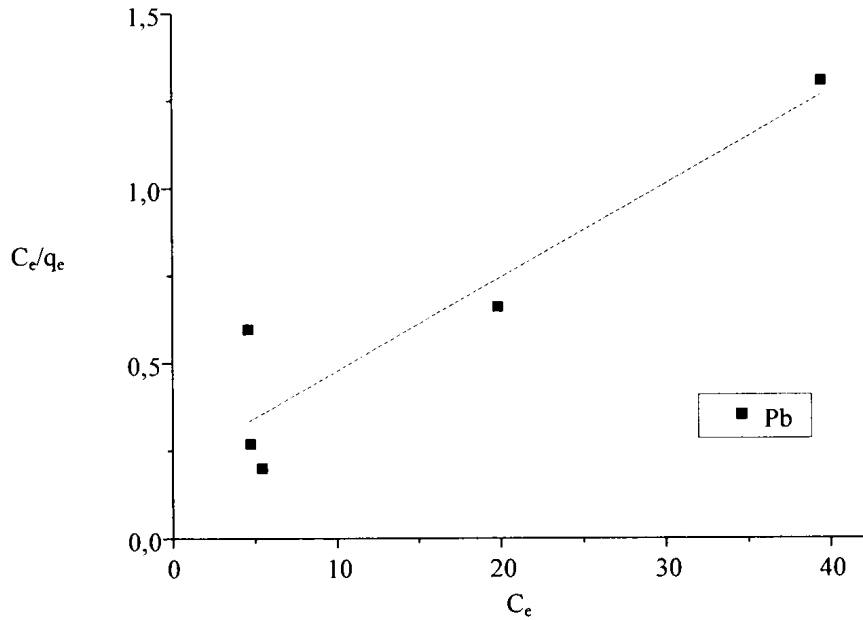
Şekil 4. 17: Çinko iyonu için adsorpsiyonun başlangıç derişimi ile değişimi

Optimum şartlardaki adsorplanan miktar; kurşun, bakır, nikel ve çinko için sırasıyla q_e : 7,704 mg Pb²⁺/g, q_e : 1,905 mg Cu²⁺/g, q_e : 0,866 mg Ni²⁺/g ve q_e : 0,296 mg Zn²⁺/g olarak bulunmuştur.

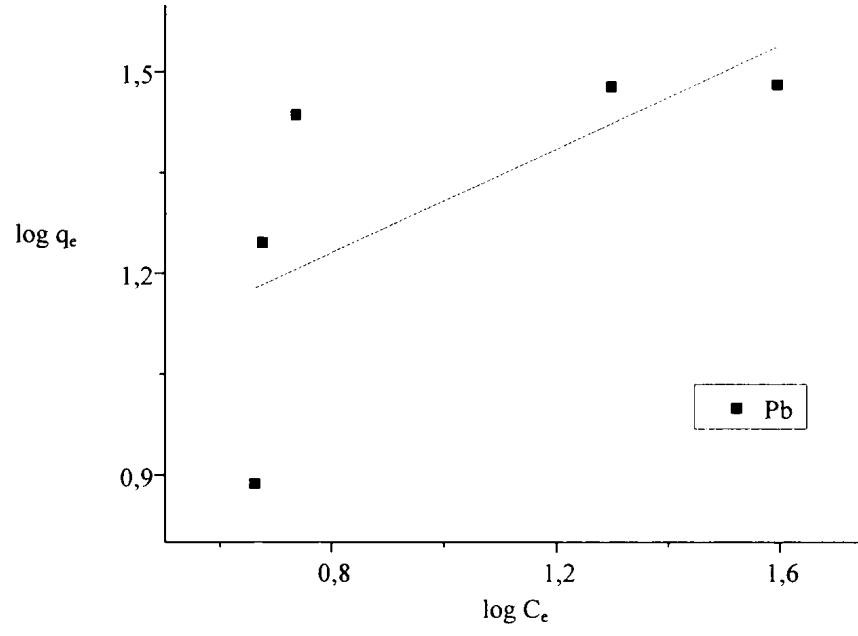
4.6. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişim arasındaki bağlantıdır. Pek çok durumda ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılır. Bu durumu açıklamak için değişik izoterm bağıntıları kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur.

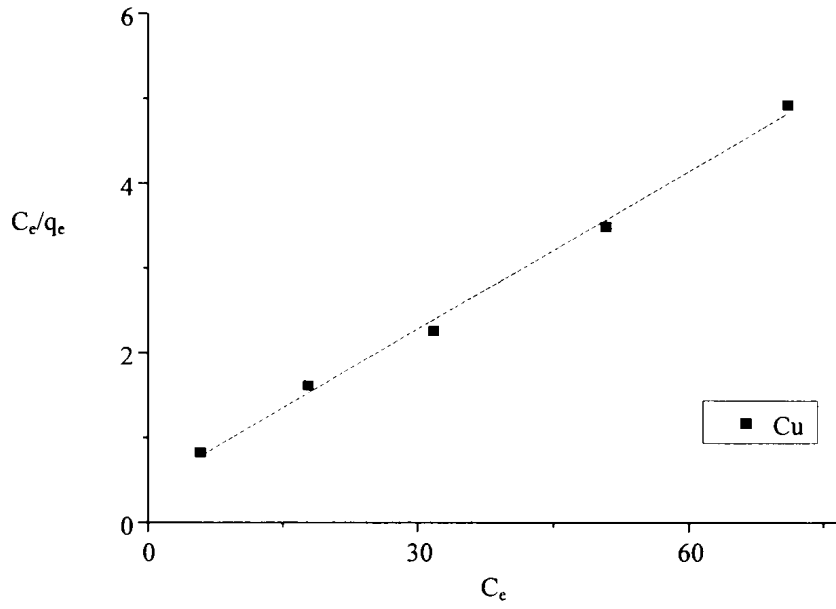
İzoterm deneyleri, başlangıç pH değerleri kurşun ve bakır için sırasıyla, 5,20 ve 5,60; nikel ve çinko için 6,00; 50 mL'lik metal çözeltileri ve 0,1 g adsorbent kullanılarak 20°C de yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich izoterm değerleri hesaplanıp grafikler çizilmiştir ve izoterm sabitleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



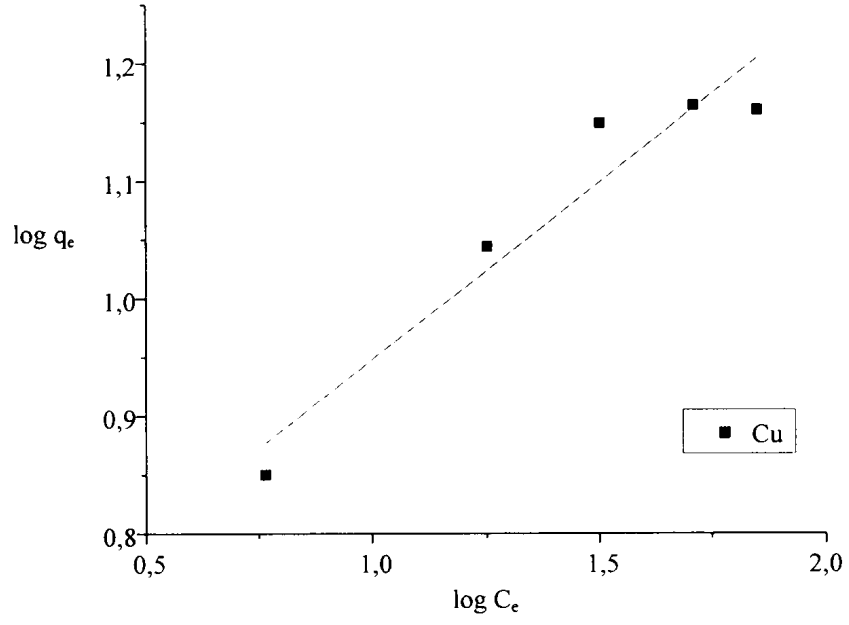
Şekil 4. 18: Kurşun iyonu Langmuir izoterm grafiği



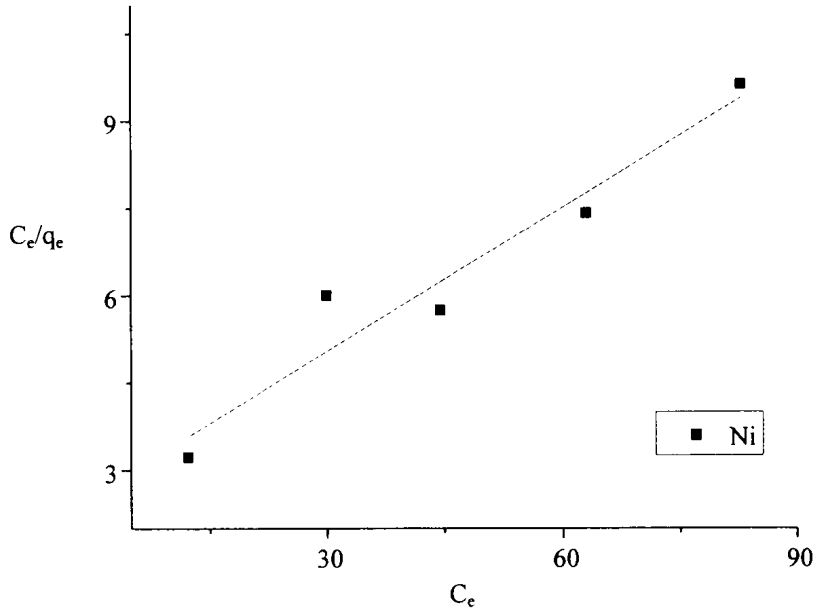
Şekil 4. 19: Kurşun iyonu için Freundlich izoterm grafiği



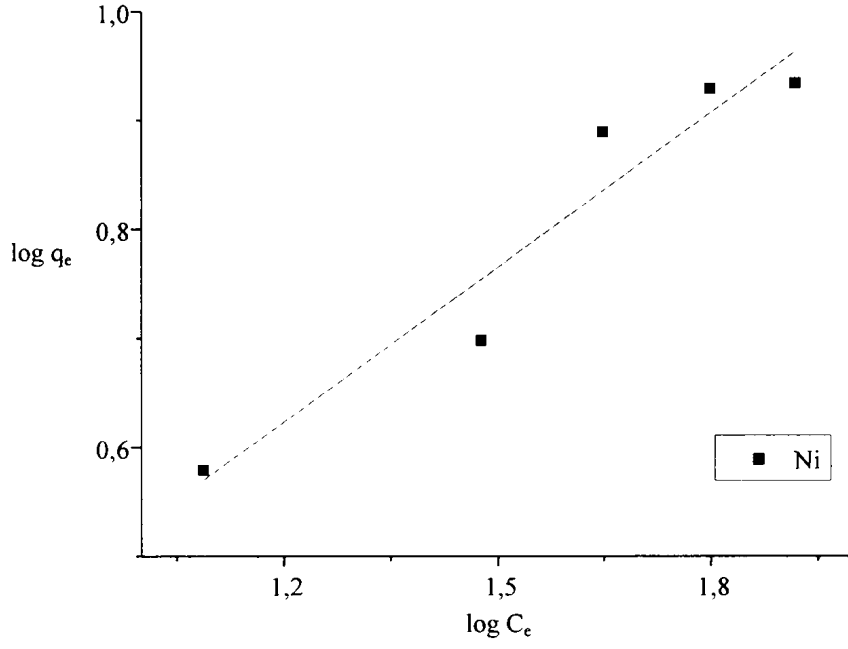
Şekil 4. 20: Bakır iyonu için Langmuir izoterm grafiği



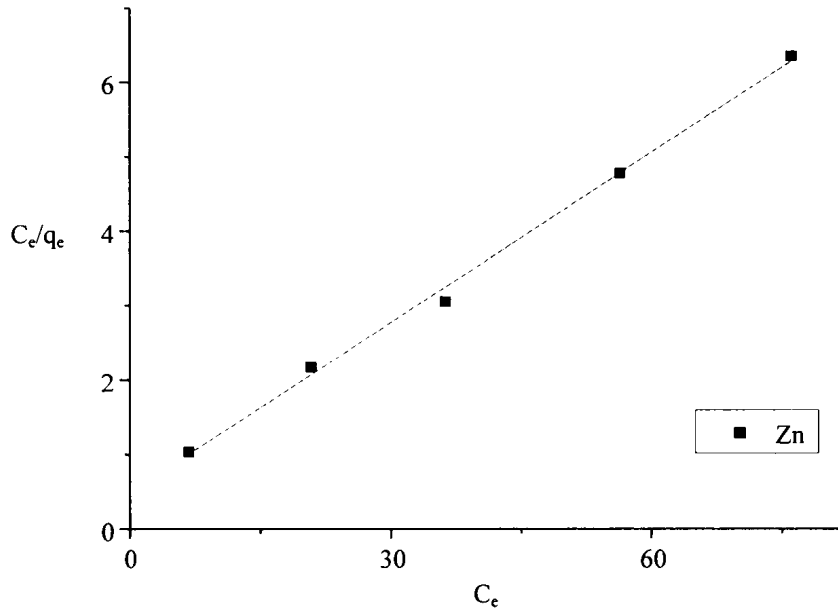
Şekil 4. 21: Bakır iyonu için Freundlich izoterm grafiği



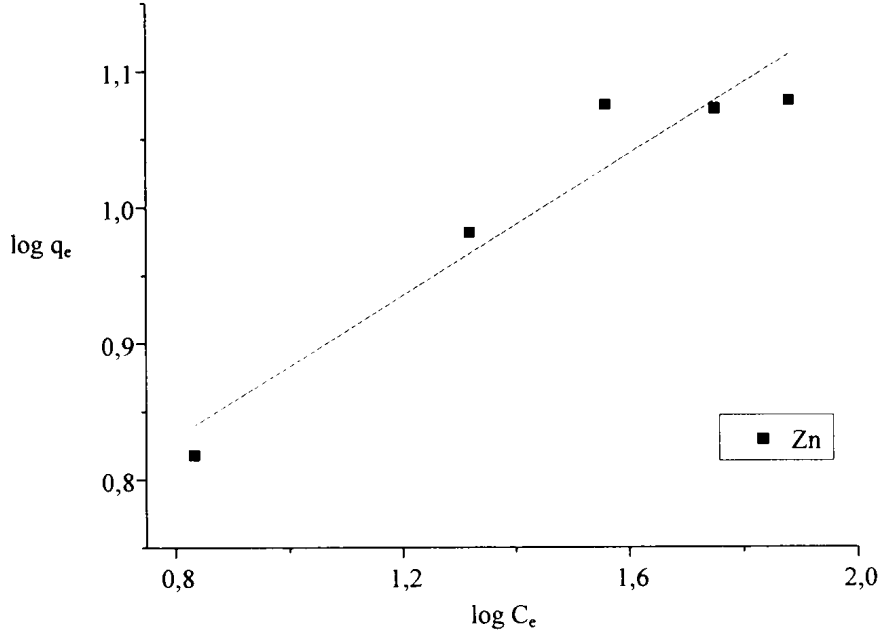
Şekil 4. 22: Nikel iyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4. 23: Nikel iyonu için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4. 24: Çinko iyonu için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 4. 25: Çinko iyonu için Freundlich izoterm grafiği

Adsorpsiyon sürecini açıklamak için kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri Tablo 4.1 de özetlenmiştir.

Tablo 4. 1: Metaller için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal türü	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	q _m	b	R _L	R ²	n	K _F	R ²
Kurşun	37,38	0,128	0,281	0,81619	2,597	8,375	0,23248
Bakır	16,13	0,146	0,578	0,99443	1,331	4,426	0,89695
Nikel	12,05	0,032	0,862	0,91162	2,109	1,132	0,90186
Çinko	1,31	1,579	0,388	0,99593	0,740	4,198	0,89176

Elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları (R²) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Aynı zamanda Langmuir sabitleri dikkate alınarak ayırma faktörü R_L de Tablo 4.1'de sunulmuştur. R_L değeri 0-1 arasında çıktığı için Hall ve diğ. (1966) e göre uygun adsorpsiyon olarak belirtilebilir.

Çörek otu ile kurşun, bakır, nikel ve çinko adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyması çörek otunun tüm yüzeyinin enerji bakımından uniform (aynı) olduğu ve dolayısı ile aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu ilgili teorilere göre ifade etmektedir (Kılıç, 2004).

4.7. Termodinamik Çalışmalar

Adsorpsiyon prosesi ile ilgili serbest enerji değişimleri, standart entalpi değişimler ve standart entropi değişimlerini içeren termodinamik parametreler, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılmaktadır. Tablo 4.2’de kurşun, bakır, nikel ve çinko adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler verilmiştir.

Tablo 4. 2: Metallerin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Metal	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	20°C	30°C	40°C	50°C	20°C	20°C
Kurşun	-1,42	-1,08	-0,75	-0,42	-11,12	-33,12
Bakır	-1,35	-1,22	-1,08	-0,42	-5,17	-13,05
Nikel	3,26	3,82	4,37	4,93	-13,08	-55,76
Çinko	0,70	1,20	1,71	2,21	-14,07	-50,41

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi ΔH° değerleri negatiftir. Bu da adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu gösterir. Negatif ΔS° değerleri, katı-çözelti ara yüzünde meydana gelen rastgele durumlardaki azalmayı ifade eder. Negatif ΔG° değerleri ise adsorbent üzerine metal iyonlarının kendiliğinden tutulduğunu göstermektedir (Chowdhury ve Saha, 2011).

4.8. Deneysel Koşulların Optimizasyonu

Deneyler, adsorplanan Pb^{2+} miktarını etkileyen değişkenleri (pH, biyosorbent kütlesi ve sıcaklık) incelemek için CCD yöntemine göre oluşturulmuştur. Adsorplanan Pb^{2+} miktarı (q_e), başlangıç ve dengedeki Pb^{2+} iyonlarının derişimleri arasındaki fark olarak Eşitlik 3.1’e göre hesaplanmıştır.

Üç bağımsız değişkenin kodlanmış ve gerçek değerleri, Tablo 4.3'te verilmiştir. Deneysel koşullar; 60 dk temas süresi, 50 mL başlangıç çözelti hacmi ve 20 mg/L başlangıç Pb^{2+} derişimi olarak seçilmiştir.

Tablo 4. 3: CCD için deneysel değişkenler ve seviyeleri

Değişkenler	Kod	Değişken düzeyleri				
		$-\alpha (-1,68)$	-1	0	+1	$+\alpha (+1,68)$
pH	X_1	2,0	2,8	4,0	5,2	6,0
Biyosorbent kütlesi, m (g)	X_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Sıcaklık, T (°C)	X_3	20	26	35	44	50

Tasarım matrisi ve her bir değişken için kodlanmış ve gerçek değerler ile CCD'nin seviyeleri, deneysel sonuçları (q_e) ile birlikte Tablo 4.4'de verilmiştir.

q' yu hesaplamak için 6 star nokta ($\alpha= 1,68$), 8 faktöriyel (2^3) ve 6 merkez noktalı farklı değişken kombinasyonlarında toplam 20 deney (iki tekrarlı olarak) yapılmıştır. Deneyler sistematik hatalardan kaçınmak için aşağıdaki deneysel plana göre rastgele düzende yapılmıştır.

Tablo 4. 4: CCD için tasarım matrisi ve elde edilen sonuçlar

Deney No	Değişkenlerin gerçek ve kodlanmış düzeyleri			q_e (mg/g)
	pH (X_1)	m (g) (X_2)	T (°C) (X_3)	
1	2,8(-1)	0,2(-1)	26(-1)	4,5464
2	5,2(+1)	0,2(-1)	26(-1)	4,9229
3	2,8(-1)	0,4(+1)	26(-1)	2,0129
4	5,2(+1)	0,4(+1)	26(-1)	2,0217
5	2,8(-1)	0,2(-1)	44(+1)	3,8535
6	5,2(+1)	0,2(-1)	44(+1)	2,1410
7	2,8(-1)	0,4(+1)	44(+1)	1,5610
8	5,2(+1)	0,4(+1)	44(+1)	0,8068
9	2,0(-1,68)	0,3(0)	35(0)	0,2567
10	6,0(+1,68)	0,3(0)	35(0)	2,6126
11	4,0(0)	0,1(-1,68)	35(0)	7,8453
12	4,0(0)	0,1(+1,68)	35(0)	1,4195
13	4,0(0)	0,3(0)	20(-1,68)	2,4279
14	4,0(0)	0,3(0)	50(+1,68)	1,8032
15	4,0(0)	0,3(0)	35(0)	2,6071

CCD'den elde edilen varyans analizi (ANOVA) sonuçları, kodlu değerler kullanılarak tahmin edilen T ve P-değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. T-değerleri parametrelerin regresyon katsayılarının önemini belirlemek için kullanılmaktadır ve tahmin edilen parametrelerin, kendi standart hatalarına oranı olarak hesaplanmaktadır. P-değerleri null hipotezinin reddedilmesine götüren en küçük önem düzeyi olarak tanımlanmaktadır. Null hipotezi, etkilerin sıfıra eşit olduğunu belirtir. Genelde daha büyük T-değeri ve daha küçük P-değerine sahip olan katsayı terimi daha önemli olmaktadır (Hasan ve diğ., 2009). Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi bazı lineer, kare ve etkileşim katsayıları sonuç (q_e) için %5 olasılık düzeyinde ($P<0,05$) oldukça önemlidir.

Tablo 4. 5: q_e (mg/g) için kodlu birimlerde tahmin edilen etkiler ve katsayıları

Terim	Katsayılar	Standart Hata	T-değeri	P-değeri	
Sabit	2,7954	3,91198	0,715	0,480	
pH (X_1)	3,5078	0,92684	3,785	0,001	
m (X_2)	-51,9528	8,65856	-6,000	0,000	
T (X_3)	0,1769	0,12991	1,362	0,183	
pH*pH (X_1^2)	-0,2965	0,08428	-3,518	0,001	
m*m (X_2^2)	50,2900	8,42802	5,967	0,000	
T*T (X_3^2)	-0,0022	0,00150	-1,499	0,144	
pH*m (X_1X_2)	0,5220	1,13118	0,461	0,648	
pH*T (X_1X_3)	-0,0336	0,01508	-2,228	0,033	
m*T (X_2X_3)	0,2131	0,15082	1,413	0,168	
S= 0,6399		R-Sq= %87,95		R-Sq(adj)= %84,34	
q _e için ANOVA testi					
Kaynak	sd*	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	P-değeri
Regresyon	9	89,682	9,9646	24,34	0,000
Artık hatası	30	12,284	0,4095		
Toplam	39	101,965			

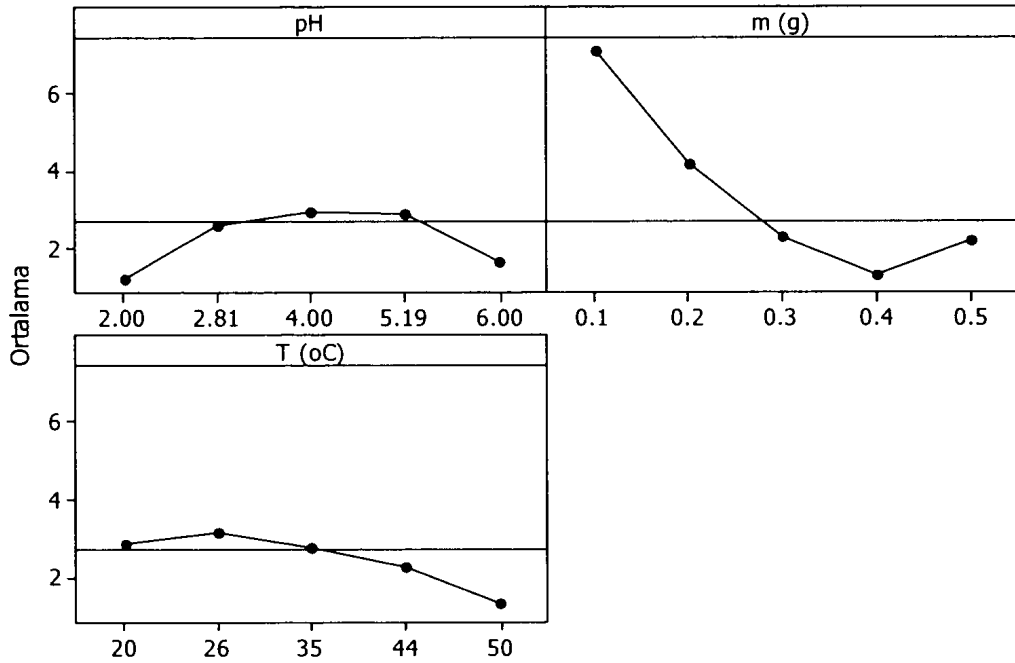
*sd: serbestleşme derecesi

ANOVA tablosuna göre, pH ve biyosorbent kütlesi ile pH*pH (X_1^2), m*m (X_2^2) ve pH*T (X_1X_3) etkileşimleri adsorplanan Pb²⁺ miktarı üzerinde istatistiksel olarak önemlidir. Azaltılmış modele göre önemli katsayılar Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4. 6: Azaltılmış modele göre tahmin edilen etkiler ve katsayılar

Terim	Katsayılar	Standart hata	T-değeri	P-değeri
Sabit	2,8498	0,98323	2,898	0,007
pH (X_1)	3,5641	0,31592	11,282	0,000
m (mg) (X_2)	-43,1600	1,88701	-22,872	0,000
T ($^{\circ}$ C) (X_3)	0,0836	0,02273	3,678	0,001
pH*pH (X_1^2)	-0,2840	0,03081	-9,217	0,000
m*m (X_2^2)	51,5442	3,08118	16,729	0,000
pH*T (X_1X_3)	-0,0336	0,00554	-6,066	0,000
S= 0,2351	R-Sq= %97,97		R-Sq(adj)= %97,60	

Ayrıca Şekil 4.26'da çörek otunun üzerine Pb^{2+} biyosorpsiyonu için temel etki grafikleri görülmektedir. Biyosorbent kütlesi, %95 güven düzeyinde q üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Biyosorbent kütlesinin negatif katsayı ya sahip olması nedeniyle çörek otu kütlesi arttıkça çözeltideki Pb^{2+} iyonları ve biyosorbent yüzeyindeki Pb^{2+} iyonlarının derişimleri arasındaki derişim farkı nedeniyle q_e azalır (Hasan ve diğ., 2009). $m*m (X_2^2)$ etkileşimi, diğ er etkileşimlerden daha güçlüdür.



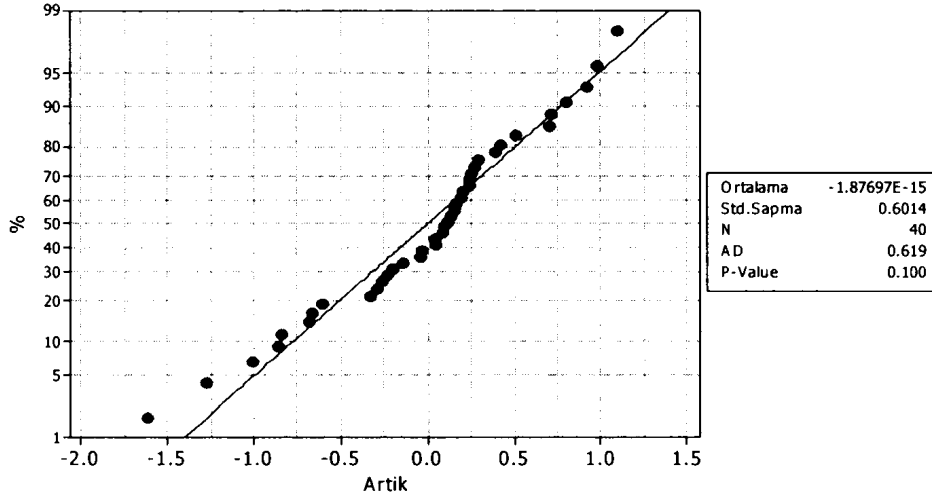
Şekil 4. 26: Çörek otunun üzerinde Pb^{2+} biyosorpsiyonu için temel etki grafikleri

4.8.1. Deneysel modelin validasyonu

Bir model iyi tahmin edilebiliyorsa geçerlidir. q_e i gösteren 2. derece yanıt fonksiyonu, Tablo 4.3 te verilen önemli katsayıların bir fonksiyonu olarak gösterilebilir. q_e ve değişkenler arasındaki ilişki kodlu birimlerde aşağıdaki gibidir.

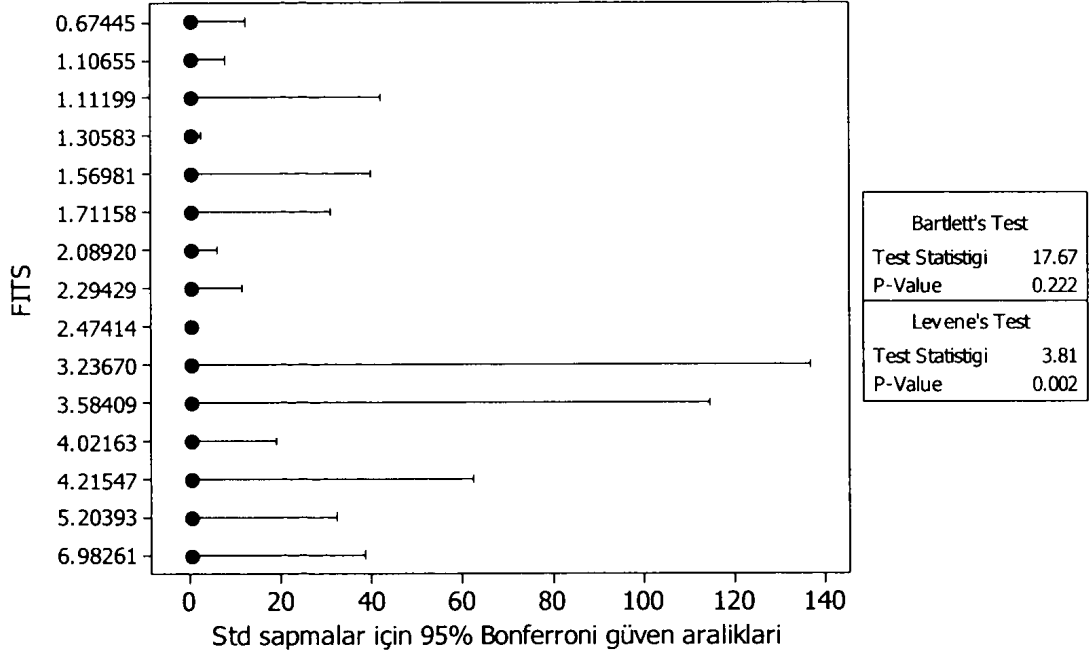
$$q_e \text{ (mg/g)} = 2,8498 + 3,5641 X_1 - 43,1600 X_2 + 0,0836 X_3 - 0,2840 X_1^2 + 51,5442 X_2^2 - 0,0336 X_1 X_3 \quad (4.1)$$

Modelin belirleme katsayısı ($R^2(\text{adj})= 0,9760$) dikkate alındığında, gözlenen sonuçlar ile Eşitlik 4.1 kullanılarak tahmin edilen değerler arasındaki iyi bir uyumun olduğunu ve toplam varyasyonun yalnızca %2,40'nın (artıklar) bu model ile açıklanamayacağını göstermektedir. Artıklar; gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki farkı göstermektedir. Artıkların normal dağılıp dağılmadığının incelenmesi gerekmektedir. Normal olasılık grafiği Şekil 4.27'de verilmiştir. Bu grafik, verilerin normal dağıldığını göstermiştir. Anderson-Darling testine göre elde edilen P-değeri ($>0,05$), null hipotezinin reddedilemeyeceğini ve artıkların keskin bir çizgi etrafında dağılacığını göstermektedir.



Şekil 4. 27: CCD için artıkların normal olasılık grafiği

Varyansların eşitliğini (bağımsızlık tahmini) kontrol etmek için kullanılan artıkların grafiği (Şekil 4.28), deneylerin yapıldığı düzene göre çizilmektedir. Normal dağılım nedeniyle Bartlett testine göre değerlendirilen artıkların P-değerleri ($0,222 > 0,05$), farklı fit (tahmin edilen) değerlerine sahip artıkların eşit varyanslı olduğunu göstermiştir.



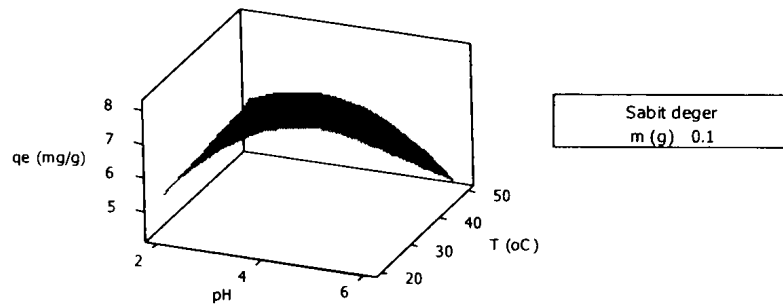
Şekil 4. 28: Artıkların eşit varyansları için test

4.8.2. Yanıt yüzey ve kontür grafikleri

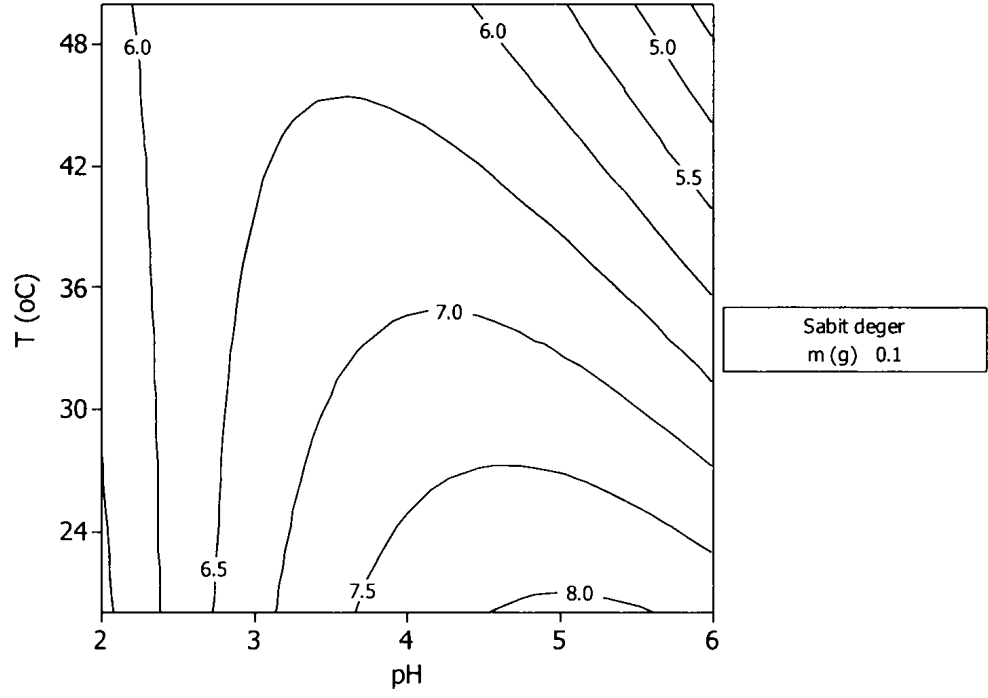
Yanıt yüzey ve kontür grafikleri, adsorplanan Pb^{2+} miktarı üzerinde 3 değişkenin etkisini göstermek için çizilmiştir. Bu analizler, yanıt üzerinde değişkenlerin ve onların etkileşim etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlar. Her bir şekil, sıfır seviyesinde sabit tutulan bir değişken ile diğer iki değişkenin etkisini göstermektedir. Kontür grafiklerinin şekilleri etkileşimlerin niteliğini ve içeriğini göstermektedir. Şekiller 4.29 ve 4.30, pH ve sıcaklığın birleşik etkisini göstermektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi adsorpsiyon, pH 2'den 5'e kadar değiştiğinde artmaktadır.

Büyük pH'larda çörek otunun negatif yüzey yükü nedeniyle pH ın artmasıyla adsorplanan Pb^{2+} miktarı artmaktadır. Böylece elektrostatik etkileşimler ve de Pb^{2+} adsorpsiyonu artmaktadır. Asidik çözeltide oluşan düşük adsorpsiyon, çörek otunun yüzeyindeki aktif bölgeler için hidrojen ve Pb^{2+} iyonları arasındaki yarışma nedeniyle olabilir.

Karboksilik asit içeren başka biyosorbentlerde de gözlenen durum; 5,0'ten daha büyük pH değerlerinde, Pb^{2+} iyonlarının hidrolizi ile biyosorpsiyonda azalma olmaktadır (Xu ve diğ., 2008; Pavan ve diğ., 2008). Çörek otu yüzeyinin negatif yüklü olduğu pH 5'e kadar pH daki artma adsorpsiyonda da artmaya neden olmaktadır ve adsorplanan türler yine pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü adsorplanan türler (Pb^{2+} ve $Pb(OH)^+$) ve negatif yüzey bölgeleri arasındaki artan elektrostatik etkileşim, çörek otu üzerine Pb^{2+} nin artan adsorpsiyonuna götürecektir. Yüksek sıcaklıklarda ve 0,1 g sabit bir biyosorbent kütlelerinde adsorplanan miktar, sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Bu durum, azalan sıcaklıklarda adsorbentın gözeneklerine adsorplanan türlerin taşınmasının daha tercih edilmesi ile açıklanabilir. Çörek otunun yüzeyine Pb^{2+} ,nin en yüksek adsorpsiyonu, pH 5,1 ve 20°C'da elde edilmiştir.



Şekil 4. 29: pH ile sıcaklık için CCD kullanılarak elde edilen yanıt yüzeyleri



Şekil 4. 30: pH ile sıcaklık için CCD kullanılarak elde edilen kontür grafikleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Termodinamik ve Denge Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının çörek otu ile adsorpsiyonuna adsorbent miktarı, sıcaklık, pH ve başlangıç metal derişimi gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve bu metallerin maksimum adsorpsiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir.

Artan sıcaklıkla metal iyonlarının tutulumu azalmıştır. Bu da çörek otunun Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları ile adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterir.

Farklı metal iyonları derişimleri ile yapılan deneylerde derişimin artmasıyla adsorpsiyonda önce bir artış görülmüş, derişimin daha fazla artmasıyla belli bir değerden sonra adsorpsiyon sabit kalmıştır.

Yapılan çalışmada adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmıştır.

İzoterm çalışmaları sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde çörek otu ile Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile daha iyi bir şekilde açıklanabileceği görülmüştür.

Sonuçlar göstermiştir ki, çörek otu (herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanıldığında) yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (karboksil, hidroksil ve amin grupları) nedeniyle sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbenttir. Dolayısıyla bu çalışmanın devamında çörek otu adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlayacak çeşitli kimyasal maddelerle modifiye edilerek metal iyonlarının sulu çözelti ve atık sulardan gideriminde kullanılabilir.

5.2. Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyon

Deneysel sonuçlar ve model ile tahmin edilen sonuçlar arasında ($R^2= \%98,0$) oldukça iyi bir uyum vardır. Adsorplanan Pb^{2+} miktarının sıcaklık ve biyosorbent kütlesi arttıkça azaldığı, ancak pH arttıkça arttığı görülmüştür.

Model ile pH 5,1, sıcaklık $20^{\circ}C$ ve adsorbent kütlesi 0,1 g olduğunda elde edilecek tahmini adsorplanan Pb^{2+} miktarı, $8,08 \pm 0,24$ mg/g (ortalama \pm standart sapma) olarak bulunur.

KAYNAKLAR

Abou El-Reash, Y.G., Otto, M., Kenawy, I.M., Ouf A.M., “Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 49, 513–522, (2011).

Acar, F.N., Malkoc, E., “The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L.”, *Bioresource Technology*, 94, 13–15, (2004).

Aksu, Z., Akpınar, D., “Biosorption of reactive dyes by dried anaerobic activated sludge; equilibrium and kinetic modelling” *Chemical Engineering*, 7, 79–84, (2001).

Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., “Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff”, *Journal of Chemical Technological Biotechnology*, 69, 27–34, (1997).

Amarasinghe B.M.W.P.K., Williams R.A., “Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 132, 299–309, (2007).

Baytop, B., “Türkiye’de bitkiler ile tedavi ”, 2.Baskı, *Nobel Tıp Kitapevleri Ltd. Şti*, 189–190, (1999).

Benaissa, H., Elouchdi, M.A., “Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves”, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 614–622, (2007).

Bilgin, A., Balkaya, N., “Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı”, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 12, 1–4, (2003).

Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Soualah, A., “Adsorption of lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 1804–1812, (2011).

Chowdhury, S., Saha, P., “Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto *Tamarindus indica* seed powder”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 88, 697– 705, (2011).

Demiralay, E., “Nikel baskılanmış monolitik kolonlar”, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 7–8, (2007).

Donmez, R., “Doğal kil minerallerini kullanarak atık sulardan Kurşun(II) iyonunun adsorpsiyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 3, Manisa, (2006).

Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H., “Thermodynamics of Pb(II) and Ni(II) adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43–52, (2005).

Etcı, Ö., “Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (2008).

Freundlich, H., “Colloid and Capillary Chemistry”, *Methuen*, (1926).

Gökağaçlı, G., “Microcystis sp. ile demir, çinko ve bakır metallerinin giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 18, (2007).

Güçlü, Z., “Bazı *scenedesmus* türlerinde bakır ve çinko iyonlarının toksik etki düzeyi ve soğurum oranının belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 27, (2009).

Hai-ling, W., Zheng-hao, F., Jin-long, C., Quan-xing, Z., Yan-hua, X., “Adsorption thermodynamics and kinetic investigation of aromatic amphoteric compounds onto different polymeric adsorbents”, *Journal of Environmental Science*, 19, 1298–1304 (2007).

Hall, K. R., Egleton, L. C., Acrivos, A., Vemeulen, T., “Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions”, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212–223, (1966)

Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Furrer, G., “ Sorption of lead on Iranian bentonite and zeolite: Kinetics and isotherms”, *Environmental Earth Sciences*, 62, 559–568, (2011).

Hasan, S.H., Srivastava, P., Talat, M., “Biosorption of Pb(II) from water using biomass of *Aeromonas hydrophila*: Central composite design for optimization of process variables”, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1155–1162, (2009).

Iqbal, M., Saeed, A., Akhter, W., “Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent”, *Separation and Purification Technology*, 45, 25–31, (2005).

Kabaş, N., “Modifiye edilmiş pomza ile ağır metal uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 1, (2007).

Kar, Y., “Çörekotu (*nigella sativa* l.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 102, (2008).

Kılıç, M., “Kurşun (II) ve cıva (II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi”, Doktora Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta, 8, (2004).

Lee, S. H., Jung, C. H., Chung, H., Lee, M. Y., Yang, J. W., “Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues”, **Process Biochemistry**, 33(2), 205–211, (1998).

Langmuir, I., “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids”, **Journal of American Chemistry Society**, 38, 2221–2232, (1916).

Murathan, A., “Aşağı doğru paralel üç fazlı reaktörde izleyici metodu yardımıyla radyal ve aksel sıvı dağılımı için bir model geliştirme”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (1994).

Montgomery, D.C., “Design and Analysis of Experiments”, Seventh Edition, **John Wiley & Sons**, (2008).

Nasernejad, B., Zadeh, T. E., Pour, B. B., Bygi, M. E., Zamania, A., “Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II) adsorption from wastewater by carrot residues”, **Process Biochemistry**, 40, 1319–1322, (2005).

Örnek, A. “Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonların adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2005).

Özmert, S., “Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) Metallerini Sulu Çözeltilerinden Pomza ve Kompozit Kullanarak Uzaklaştırma”, Yüksek Lisans Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta, (2005).

Pavan, F.A., Mazzocato, A.C., Jacques, R.A., Dias, S.L.P., “Ponkan peel: A potential biosorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution”, **Biochemical Engineering Journal**, 40, 357–362, (2008).

Sarıkaya, Y., “Fizikokimya”, **Gazi Kitabevi**, 1151, (1997).

Sawyer, C.N., McCarty, P.L., “Chemistry For Environmental Engineering”, Third Edition, **McGraw Hill Inc.**, 519, (1978).

Selvaraj, K., Manonmani, S., Pattabhi, S., 2004. “Removal of hexavalent chromium using distillery sludge”, **Bioresource Technology**, 89, 207–211, (2004).

Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K., Sinha, S., “Experimental design and response surface modeling for optimization of Rhodamine B removal from water by magnetic nanocomposite”, **Chemical Engineering Journal**, 165, 151–160, (2010).

Smith, J.M., “Chemical Engineering Kinetics”, **McGraw-Hill**, (1981).

Stasinakis, A., S., Thomaidis, N., S., Mamais, D., Karivali, M., Lekkas, T., D., “Chromium species behaviour in the activated sludge process”, *Chemosphere*, 2, 1059–1067, (2003).

Suen, S.Y., “A comparison of isotherm and kinetic models for binarysolute adsorption to affinity membranes”, *Journal of Chemical Technological Biotechnology*, 65, 249–257, (1995).

Tombul, B., “Akülerin çevreye zararları ve geri kazanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 30, (2005).

Türker, L., Bayrak, A. “Çörekotu (*nigella sativa* L.)’nun sabit ve uçucu yağ kompozisyonunun araştırılması”, Ekim Sayısı, *Standard*, 128–137, (1997).

Xu, D., Tan, X., Chen, C., Wang, X., “Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 407–416, (2008).

Veglio, F., Beolchini, F., “Removal of Metals By Biosorption”, *Hydrometallurgy*, 44, 301-316, (1997).

Veli, S., Bilge Alyüz, B., “Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 226–233, (2007).

Villaescusa, I., Fiola, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., “Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes”, *Water Research*, 38, 992–1002, (2004).

Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Seraols, J., “Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste”, *Separation and Purification Technology*, 50,132–140, (2006).

Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., Modelski, S., “Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent” *Desalination*, 265, 126–134, (2011).

Yetiş, U., Dölek, A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., “The Removal Pb(II) by Phanerochaete Chrysosporium”, *Water Research*, 34, 4090–4100, (2000).

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

1. Atalay E.D., Karacanlı S., Göde F., Hercan M., “Modelling of chromium ions adsorption on orange peel”, **5th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry**, Fatsa-Ordu/Turkey, PPII-27, (2009).
2. Bingöl, D., Hercan, M., Eevli, S., Kılıç, E., “Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin”, **Bioresource Technology**, 112, 111-115, (2012).
3. Bingöl, D., Hercan, M., Eevli, S., “Evaluation of lead removal onto black cumin by using multi linear regression”, **Vth International Scientific Conference on Water, Climate and Environment, BALWOIS 2012**, Ohrid, Macedonia, May 28, 2012–June 2, (2012). (Tam metin olarak kabul edildi).

ÖZGEÇMİŞ

21.04.1987 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlk ve orta öğretimini Adapazarı'nda tamamladıktan sonra 2004 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2009 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2010-2011 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve 2012 yılında mezun oldu.