



**NORMAL VE İŞLENMİŞ GÖKNAR KOZALARI İLE SENTETİK  
SULU ÇÖZELTİLERDEN Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> İYONLARININ  
BİYOSORPSİYON GİDERİM VERİMLERİ, KAPASİTELERİ,  
SEÇİCİLİK, TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI VE  
BİYOSORPSİYON KİNETİKLERİ**

**Saliha DAL**

**Yüksek Lisans Tezi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı  
Prof. Dr. Ensar OĞUZ  
2019**

**Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NORMAL VE İŞLENMİŞ GÖKNAR KOZALARI İLE SENTETİK  
SULU ÇÖZELTİLERDEN  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  İYONLARININ  
BİYOSORPSİYON GİDERİM VERİMLERİ, KAPASİTELERİ,  
SEÇİCİLİK, TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI VE  
BİYOSORPSİYON KİNETİKLERİ

Saliha DAL

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

ERZURUM  
2019

Her hakkı saklıdır



TEZ ONAY FORMU

**NORMAL VE İŞLENMİŞ GÖKNAR KOZALARI İLE SENTETİK SULU  
ÇÖZELTİLERDEN Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> İYONLARININ BİYOSORPSİYON GİDERİM  
VERİMLERİ, KAPASİTELERİ, SEÇİCİLİK, TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI VE  
BİYOSORPSİYON KİNETİKLERİ**

Prof. Dr. ENSAR OĞUZ danışmanlığında, SALİHA DAL tarafından hazırlanan bu çalışma, 16/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof.Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Necla BARLIK

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 26.09./2019 tarih ve 38.../...84..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Mehmet KARAKAN**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### NORMAL VE İŞLENMİŞ GÖKNAR KOZALARI İLE SENTETİK SULU ÇÖZELTİLERDEN $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ İYONLARININ BİYOSORPSİYON GİDERİM VERİMLERİ, KAPASİTELERİ, SEÇİCİLİK, TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI VE BİYOSORPSİYON KİNETİKLERİ

Saliha DAL

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ensar OĞUZ

Normal ve İşlenmiş Gökmar Kozalarını kullanarak sentetik sulu çözeltilerden  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu ve seçicilik çalışmaları yapılmıştır. Biyosorpsiyon işlemleri farklı deneysel şartlarda gerçekleştirilmiştir. Normal Gökmar (yıkama, kurutma ve eleme işlemlerinden farklı bir işleme tabi tutulmamış) kozaları 0.01 M NaOH ile muamele edilerek İşlenmiş Gökmar (NaOH ile muamele edilmiş) kozaları elde edildi.  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonu ve seçicilik çalışmalarında Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbent ile elde edilen sonuçlar birbirleriyle mukayese edildi. Normal ve İşlenmiş biyosorbentlerin biyosorpsiyondan önce ve sonra elde edilen zeta potansiyel değerleri, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları, por hacmi, partikül çapları, pH diyagramları, Fourier Transform Infrared Spektrumları (FTIR) analiz sonuçlarına dayanarak  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon giderim mekanizmaları açıklandı. Elde edilen deneysel veriler; Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izotermine göre değerlendirildi.

Elde edilen pozitif  $\Delta H^\circ$  değerleri, *Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon prosesinin endotermik*,  $\Delta G^\circ$  değerleri ise biyosorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermiştir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir. Biyosorpsiyon kinetikleri; yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak açıklanmıştır. Farklı deneysel şartlarda biyosorpsiyon çalışmalarında 30 dakikalık bir biyosorpsiyon süresi sonucunda  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları için yüksek biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerine ulaşılmıştır.

**2019, 163 sayfa**

**Anahtar Kelimeler;** Biyosorpsiyon; Cd (II); Hg (II); Gökmar Kozalağı; Seçicilik; İzoterm

## ABSTRACT

Master Thesis

### **BIOSORPTION REMOVAL EFFICIENCIES, CAPACITIES, SELECTIVITY, THERMODYNAMIC STUDIES AND BIOSORPTION KINETICS OF Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> IONS FROM SYNTHETIC AQUEOUS SOLUTIONS BY NORMAL AND TREATED GÖKNAR CONES**

Saliha DAL

Ataturk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering  
Department of Environmental Technologies

Supervisor: Prof. Dr. Ensar OĞUZ

Biosorption and selectivity studies of Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions from synthetic aqueous solutions were realised using normal and treated Göknar cones. The processes of Biosorption were performed on different experimental conditions. Treated Göknar cones (using by NaOH) were obtained treating 0.01 M NaOH to Normal Göknar cones (were not experienced any treatment other than washing, drying, and eliminating). The results that were obtained from Treated biosorbent and Normal biosorbent, were compared with the ones from selectivity studies of Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> biosorption. Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> biosorption removal mechanisms were explained based on the results of Zeta potential values, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, pore volume, particle diameters, pH diagrams, Fourier Transform Infrared Spectrums (FTIR) of Normal and Treated biosorbent gained before and after biosorption. The obtained experimental datas were evaluated according to Freundlich, Langmuir, Dubinin, Radushkevich and Temkin isotherm models.

The obtained ( $\Delta H^\circ$ ) values showed that the processes of biosorption realised with Normal and Treated biosorbent were endothermic and the ( $\Delta G^\circ$ ) values showed that the processes of biosorption were easier on the high temperatures. The positive values of  $\Delta S^\circ$  showed that the increase of randomness on the surface of the solid and solution. Biosorption kinetics were described using pseudo-first, pseudo-second and intraparticle diffusion kinetics models. At different experimental conditions for the biosorption time of 30 minutes It were obtained high biosorption efficiencies and capacities for Cd<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions.

**2019, 163 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Biosorption; Cd (II); Hg (II); selectivity; isotherm

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam süresince her konuda bana anlayış gösteren yardım ve katkılarıyla bana destek olan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ensar OĞUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal madde, laboratuvar araç gereçlerin kullanımında desteklerini esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında şüphesiz en büyük pay sahibi olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek her türlü fedakârlıkta bulunan başta annem Nuran DAL'a, babam Cahit DAL'a, kardeşim M. Taha DAL ve sevgili eşi Melike DAL'a, kardeşim Yusuf İslam DAL'a ve çalışmalarım süresince gerek materyal gerek teorik araştırmalarımnda her türlü desteği sağlayan arkadaşlarım, Kübra BOZKURT, Fatma YILDIRIM, Ebru SAĞLAR'a, teşekkürlerimi sunarım.

**Saliha DAL**

**Eylül, 2019**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>6</b>
2.1. Çevre Kirliliği.....	6
2.2. Çevre Kirliliği Çeşitleri .....	7
2.2.1. Su kirliliği.....	7
2.2.2. Hava kirliliği.....	10
2.2.3. Toprak kirliliği .....	11
2.2.4. Gürültü kirliliği.....	11
2.2.5. Görüntü kirliliği.....	12
2.2.6. Işık kirliliği .....	12
2.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri .....	13
2.4. Ağır Metal Kaynakları.....	27
2.4.1. Endüstriyel kaynaklı atık sular .....	28
2.4.2. Çeşitli endüstriyel faaliyetler.....	28
2.4.3. Ağır metal içeren atıksularda arıtma yöntemleri .....	31
2.5. Adsorpsiyon.....	34
2.5.1. Adsorpsiyon çeşitleri .....	35
2.5.1.a. Fiziksel adsorpsiyon .....	36
2.5.1.b. Kimyasal adsorpsiyon .....	37
2.5.1.c. Değişim adsorpsiyonu .....	39
2.5.2. Adsorpsiyon izotermeleri .....	39
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	43
2.7. Adsorpsiyon Kinetiği .....	45

2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	47
2.9. Biyosorpsiyon Prosesi .....	49
2.9.1. Biyosorpsiyon.....	50
2.9.2. Biyosorbentler .....	51
2.9.3. Biyosorpsiyon temelinde rol oynayan mekanizmalar .....	52
2.10. Kaynak Özetleri.....	57
<b>3. MATERYAL ve METOD.....</b>	<b>67</b>
3.1. Kullanılan Biyosorbent.....	67
3.2. Biyosorbentin Hazırlanma Aşaması .....	68
3.3. Biyosorbente NaOH ile Muamele Edilmesi .....	68
3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	68
3.5. Stok Çözeltilerinin Hazırlanması .....	69
3.6. Kullanılan Cihaz ve Aletler .....	71
3.7. Deney Sistemi.....	71
3.8. Hg <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonlarının Analizleri .....	72
3.8.1. Hg <sup>2+</sup> analizi.....	72
3.8.2. Cd <sup>2+</sup> analizi.....	72
3.9. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi .....	72
3.10. BET Yüzey Alanı Analizi .....	73
3.11. Zeta Potansiyel .....	75
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>76</b>
4.1. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Sentetik Sulu Çözeltilerden Cd <sup>2+</sup> İyonlarının Giderim Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri .....	76
4.1.1. Biyosorbat konsantrasyonun Cd <sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	76
4.1.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarının Cd <sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	78
4.1.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent partikül boyutunun Cd <sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	81
4.1.4. Karıştırma hızının Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	83



4.1.5. Çözelti Sıcaklığının Cd <sup>2+</sup> İyonlarının Biyosorpsiyon Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Etkisi .....	85
4.1.6. Çözelti pH'sının Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	87
4.1.7. Tuz çözeltisinin Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	91
4.2. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Tekli ve İkili Sistemde Cd <sup>2+</sup> ve Hg <sup>2+</sup> Biyosorpsiyonu.....	95
4.2.1. Tekli ve ikili sistemlerde Cd <sup>2+</sup> ve Hg <sup>2+</sup> biyosorpsiyon verimleri ve kapasitesi .....	95
4.2.2. İki bileşenli sistemde tuz konsantrasyonunun Cd <sup>2+</sup> ve Hg <sup>2+</sup> biyosorpsiyon verimleri ve kapasitesi üzerine etkisi .....	97
4.3. Normal ve İşlenmiş Gökmar Kozaları ile Cd <sup>2+</sup> İyonlarının Biyosorpsiyonunda İzoterm, Termodinamik Çalışmaları ve Biyosorpsiyon Kinetikleri .....	100
4.3.1 Normal ve işlenmiş gökmar kozaları ile Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm çalışmaları .....	100
4.3.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonunun termodinamik çalışmaları.....	104
4.3.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile Cd <sup>2+</sup> iyonlarına ait biyosorpsiyon kinetik çalışmaları .....	106
4.4. Normal ve İşlenmiş Gökmar Ağacı Kozalarının FTIR Analizleri .....	109
4.5. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Sentetik sulu çözeltilerden Hg <sup>2+</sup> İyonlarının Giderim Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri .....	115
4.5.1. Biyosorbent konsantrasyonunun Hg <sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	115
4.5.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarının Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	117
4.5.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent partikül boyutunun Hg <sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	119
4.5.4. Karıştırma hızının Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	121

4.5.5. Çözelti sıcaklığının $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	123
4.5.6. Çözelti başlangıç pH'sının $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	125
4.5.7. Tuz çözeltisinin $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	131
4.5.8. Normal ve işlenmiş göknar kozaları ile $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm modelleri, termodinamik çalışmaları ve biyosorpsiyon kinetikleri .....	134
4.5.8.a. Normal ve işlenmiş göknar kozaları ile $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm modelleri.....	134
4.5.8. b. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyon termodinamik çalışmaları.....	136
4.5.9. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyon kinetik çalışmaları .....	138
4.5.10. Normal ve işlenmiş göknar ağacı kozalarının FTIR analizleri.....	142
4.5.11. Normal ve işlenmiş göknar ağacı kozalarının yüzey alanı analizleri.....	145
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>147</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>157</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>164</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR

$b_L$	Adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabittir
$b_{Te}$	Temkin izoterm sabiti
$C_0$	Çözünenin başlangıç konsantrasyonu
$C_e$	Dengede çözültide adsorplanmadan kalan çözünen derişimi ( $mg L^{-1}$ )
$C_s$	Çözünenin doygunluk konsantrasyonu
$C_t$	t zamanında kolondan çıkan kirletici konsantrasyonu ( $mg L^{-1}$ )
D-R	Dubinin- Raduskevich izotermi
E	Sorpsiyon enerjisi ( $kJ/mol$ )
$K_d$	Adsorpsiyon denge sabiti
$K_f$	Adsorplama kapasitesi ( $mmol/g$ )
$K_{Te}$	Temkin izoterm sabiti ( $L/g$ )
m	Adsorbent miktarı
n	Freundlich izoterminde adsorplama yoğunluğu
pH	Bir çözültinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
pH	Çözültinin asitlik veya bazlık değerini tarif eden ölçü birimi
$q_{D-R}$	Adsorbatın maksimum kapasitesi
$q_e$	Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ( $mg g^{-1}$ )
$q_{m,L}$	m kütesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı
R	Gaz sabiti ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )
$R^2$	Korelasyon katsayısı
t	Zaman (dakika)
T	Mutlak sıcaklık (K)
T	Sıcaklık ( $^{\circ}C$ )
V	Hacim (ml)
$\beta_{D-R}$	D-R izoterm sabiti
$\Delta G^{\circ}$	Standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $kJ mol^{-1}$ )
$\Delta H^{\circ}$	Standart entalpi değişimi ( $kJ mol^{-1}$ )
$\Delta S^{\circ}$	Standart entropi değişimi ( $kJ mol^{-1} K^{-1}$ )

$k_p$  Partiküller arası difüzyon hız sabitidir ( $\text{mg g}^{-1} \text{dak.}^{-1/2}$ )

### **Kısaltmalar**

BET	Brunauer-Emmet-Teller Adsorpsiyon İzotermi
EDTA	Etilen diamin tetra asetikasit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
KH	Karıştırma hızı
mL	Mililitre
nm	Nanometre
PB	Adsorbentin partikül boyutu
Rpm	Revolutions Per Minute (Dakikadaki devir sayısı)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	14
Şekil 2.2. Kadmiyum yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km <sup>2</sup> /yıl .....	21
Şekil 2.3. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri .....	34
Şekil 2.4. Metallerin ve metaloitlerin biyosorpsiyonu ile ilgili mekanizmalar .....	53
Şekil 3.1. Gökmar kozalağı.....	67
Şekil 4.1. Başlangıç Cd <sup>2+</sup> iyon konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	77
Şekil 4.2. Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarının Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri üzerine etkisi .....	79
Şekil 4.3. Normal ve İşlenmiş biyosorbent partikül boyutunun Cd <sup>2+</sup> iyonlarının gideriminde biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	81
Şekil 4.4. Karıştırma hızının Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi .....	83
Şekil 4.5. Çözelti sıcaklığının Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	85
Şekil 4.6. Çözelti başlangıç pH değerlerinin Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	87
Şekil 4.7. 25°C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak deiyonize suda Cd <sup>2+</sup> iyon türlerinin dağılımı (Cheraghi <i>et al.</i> 2015).....	89
Şekil 4.8. Normal ve İşlenmiş biyosorbentin pH değerleri ve zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki.....	91
Şekil 4.9. Tuz çözeltisinin Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	93
Şekil 4.10. Normal ve İşlenmiş biyosorbentle tekli ve ikili bileşenli sistemde Cd <sup>2+</sup> ve Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri.....	95
Şekil 4.11. Normal ve İşlenmiş biyosorbentle Ca <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> ve K <sup>+</sup> iyonları mevcudiyetinde ikili bileşenli sistemde Cd <sup>2+</sup> ve Hg <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri .....	97

<b>Şekil 4.12.</b> Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri.....	101
<b>Şekil 4.13.</b> Normal ve işlenmiş biyosorbent ile Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonunda 1/T'ye karşı çizilen LnKd grafiği.....	104
<b>Şekil 4.14.</b> Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonunda t'ye karşı çizilen (t/qt) grafiği .....	106
<b>Şekil 4.15.</b> Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak Cd <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda t <sup>1/2</sup> 'ye karşı çizilen (qt) grafiği.....	108
<b>Şekil 4.16.</b> Normal biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentlerin FTIR spektrum değerleri.....	109
<b>Şekil 4.17.</b> Normal biyosorbent ve normal biyosorbentin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları .....	111
<b>Şekil 4.18.</b> İşlenmiş biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları .....	113
<b>Şekil 4.19.</b> Başlangıç Hg <sup>2+</sup> iyon konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	115
<b>Şekil 4.20.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarının Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri üzerine etkisi.....	117
<b>Şekil 4.21.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent partikül boyutunun Hg <sup>2+</sup> iyonlarının gideriminde biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	120
<b>Şekil 4.22.</b> Karıştırma hızının Hg <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	122
<b>Şekil 4.23.</b> Çözelti sıcaklığının Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	124
<b>Şekil 4.24.</b> Çözelti başlangıç pH değerlerinin Hg <sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi.....	126
<b>Şekil 4.25.</b> 25°C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak deiyonize suda Hg <sup>2+</sup> iyon türlerinin dağılımı (Cheraghi <i>et al.</i> 2015) .....	127
<b>Şekil 4.26.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbentin pH değerleri ve zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki .....	130

<b>Şekil 4.27.</b> Tuz çözeltisinin $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi .....	132
<b>Şekil 4.28.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri.....	134
<b>Şekil 4.29.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı çizilen $LnKd$ grafiği.....	137
<b>Şekil 4.30.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonunda $t$ 'ye karşı çizilen $(t/qt)$ grafiği .....	139
<b>Şekil 4.31.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda $t/2$ 'ye karşı çizilen $(qt)$ grafiği .....	141
<b>Şekil 4.32.</b> Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin $Hg^{2+}$ biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumları .....	142
<b>Şekil 4.33.</b> İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin $Hg^{2+}$ biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları .....	144

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri .....	16
Çizelge 2.2. TS 266 içme suyu standartları .....	17
Çizelge 2.3. İçme suyu standartlarında bazı parametrelerin en çok tavsiye edilen değerleri.....	17
Çizelge 2.4. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (İleri 2000; Hamutoğlu vd 2012).....	18
Çizelge 2.5. Ağır metal iyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direk deşarjına ilişkin standartlar (İleri 2000) .....	19
Çizelge 2.6. Temel endüstrilerden atılan metal türleri (Rether 2002) .....	29
Çizelge 2.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri .....	36
Çizelge 2.8. Farklı Biyosorbentlerle yapılan çalışmalarda Biyosorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi.....	66
Çizelge 4.1. Normal ve İşlenmiş biyosorbentlerle Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait izoterm ve sabitleri .....	102
Çizelge 4.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreler .....	105
Çizelge 4.3. Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile Cd <sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini q <sub>e</sub> değerleri ve hız sabitleri .....	107
Çizelge 4.4. Normal biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentin FTIR spektrumunda pik değerlerine karşılık gelen fonksiyonel gruplar.....	110
Çizelge 4.5. Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar .....	112
Çizelge 4.6. İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin Cd <sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar .....	114



<b>Çizelge 4.7.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbentlerle $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonuna ait izoterm ve sabitleri.....	135
<b>Çizelge 4.8.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanılarak $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreler .....	138
<b>Çizelge 4.9.</b> Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile $Hg^{+2}$ iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı-birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini qe değerleri ve hız sabitlerinin karşılaştırılması.....	140
<b>Çizelge 4.10.</b> Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin $Hg^{2+}$ biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar .....	143
<b>Çizelge 4.11.</b> İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin $Hg^{2+}$ biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar .....	145

## 1. GİRİŞ

Dünyada artan nüfus ile doğru orantılı olarak üretim artmış ve mukabilinde doğal kaynaklarımızın tüketimi de hızla artmıştır. Teknoloji üzerine kaydedilen ilerlemelerle birlikte sanayileşmede bilinçsiz, dikkatsizce bırakılan atıklar sonucunda çevre kirliliği büyük sorun teşkil eder hale gelmiş ve bu kirlilikler doğal dengeyi bozarak canlı hayatını ve insan sağlığını ciddi manada tehdit etmeye başlamıştır (Saatçi vd 2011).

Çevre kirliliğinin yoğun olduğu bölgelerde bulunan insanların sağlığı bu kirliliklerden doğrudan ya da dolaylı olarak etkilenmektedir. Çevre kirliliği, endüstrileşmenin başladığı kentsel alanlarda çoğunlukla kendini hava kirliliği olarak hissettirirken, tarım alanlarında yoğun olarak kullanılan kimyasallar toprağı, suyu ve besinleri kirleterek insan sağlığını tehdit etmektedir. Çevre kirliliği sonucunda su kaynakları, hava, toprak ve tarım ürünleri kirlenmekte ve bu bölgelerde yaşayan canlılar ciddi manada bu kirliliklerden olumsuz yönde etkilenmektedirler (Sultanoğlu ve Yücel 2011).

Çevre kirliliği genel olarak; su, toprak, hava, gürültü ve görüntü kirliliği olarak sınıflandırılabilir. Çevre kirliliğine sebep olan etkenler doğaya zarar vererek doğrudan ve dolaylı olarak doğada yaşamını sürdüren tüm canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Günümüzde görüntü kirliliği ve ışık kirliliği de çevre kirliliği olarak adlandırılmaktadır, bu kirliliklerin sebebi olan insan, tüm insanların ve diğer canlıların ciddi boyutta zarar görmesine sebep olmaktadır. Çevrenin kirletilmesi ekosistem dengesinin bozulmasına ve mukabilinde iklimsel değişikliklere sebep olmaktadır.

İnsanoğlu doğada yer edinmek, doğaya hükmetmek için gerekli olan ihtiyaçlarını doğadan karşılamışlardır. Öncelikli olarak üretmeleri gereken aletler için metalleri kullanmışlardır. Çok eski zamanlardan beri medeniyetlerin gelişmesinde metallerin ve ağır metallerin etkisi büyük olmuştur. Teknolojik gelişmelere sağladıkları katkıdan dolayı metallerin kullanımı son yüzyıllarda giderek artmıştır. Artan metal kullanımı sonucunda bu malzemenin üretiminde su kullanımı da doğru orantılı olarak ihtiyaç

dâhilinde artmıştır. Bu kullanım sonucu sular kirlenmiş veya başka bir deyişle sularda ağır metal içeriği artmıştır. Farklı endüstri türlerinde işlenen hammaddenin cinsine göre kullanılan su da bazen eser bazen de yüksek miktarda ağır metal vardır.

Çevresel ortamlarda ağır metal içeriğinin belirli konsantrasyon üzerinde bulunması canlı türleri üzerinde olumsuz yani zehirleyici etki yapmaktadır. Yapılan araştırmalarda endüstriyel atıklardan alıcı ortamlara veya arıtma sistemlerine gelen ağır metaller arıtım sürecinde negatif girişim yaparak arıtma sistemlerinde performansı ve arıtma verimini düşürdüğü görülmüştür (Kahvecioğlu vd 2009). Su kirliliğinin oluşmasında çeşitli faaliyetlerden kaynaklanan deterjanların, pestisitlerin, organik maddelerin, gübre atıklarının, petrol ve türevlerinin, bakteri ve virüsler gibi hastalık yapıcı canlıların, tuzluluk ve canlılarda toksik etki yapan maddelerin su ortamına kontrolsüz bırakılmasının etkisi büyüktür. Bu kirletici kaynakların en önemlilerinden birini de toksik etki yapan ağır metaller oluşturur (Wang *et al.* 2014).

Endüstrilerden gelen yüksek ağır metal içerikli atık sular mutlaka kontrol altına alınmalıdır. Atık suların uygun teknoloji ile arıtılması, geri kazanımının sağlanması çevre kirliliğinin önlenmesinde ya da azaltılmasında önemli etkenlerdendir ve arıtım aşamalarında harcanan yüksek maliyetin önlenmesinde de faydalı olacaktır.

Bahsedildiği gibi endüstriyel atık sulardan kaynaklanan yüksek miktarda ağır metal içerikli atık sular en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal içeren atık sular genellikle BOI değeri düşük asidik sulardır. Bu yapıdaki atık sular verildiği alıcı ortamdaki sucul yaşamı olumsuz etkilemektedir. Bu sebepten bu suların verildiği alıcı ortamların içme suyu olarak kullanılması durumunda pahalı arıtma tekniklerinin uygulanması gerekmektedir. Ağır metal içerikli atık suların arıtılması sonucu oluşacak çamur tarımsal amaçlı kullanılamaz hale gelir, bu atık sular evsel nitelikli atık suların arıtma verimini de olumsuz etkilemektedir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda denebilir ki; ağır metal içeren endüstriyel atık suların standartların altına düşürülmeden arıtma tesisine verilmemeleri gerekmektedir (Turkman *et al.* 2001).

Toksik etki gösteren (zehir etkisi) metal veya ağır metaller, sularda düşük konsantrasyonlar da bulunmaları halinde bile insan sağlığına ciddi boyutta zararlar verir. Hastalıklarla ve hatta ölümlerle bile sonuçlanabilir. Bu sebeple endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller veya metallerin arıtılması elzemdir. Eser miktarlarında bile zehirleyici etki yapan bu maddelerden en önemlilerini; Hg, Cd, Be, As, Ag, Be, Cr, Pb, Mn, Se, Ni, V ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir (Kahvecioğlu vd 2002).

Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki mühim sebebi vardır. Bunlar; Ağır metallerin sulara vermiş olduğu toksisitenin ciddi boyutta insan ve canlı sağlığına zarar vermesi diğerisi ise gelişen teknoloji de ekonomik değerisi olan metallerin geri kazanımının gerekliliği (Vieira *et al.* 2000), bu sebeple ağır metal iyonu iğereren atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemlerden genellikle iyon değişimi, ters osmoz, filtrasyon, elektrokoagölasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal çöktürme gibi ikincil arıtım gerektiren yöntemler sečilerek yapılmaktadır.

Bu arıtma teknolojilerinde genellikle arıtma verimleri düşük olmaktadır. İz konsantrasyonlardaki (10 - 100 ppm) metal iyonlarının uzaklaştırılmasının da maliyeti yüksek olduğundan pratikte uygulanabilir değillerdir. (Igbal *et al.* 2004) Kimyasal yöntemlerle yapılan arıtlarda çöktürülen çamur içerisindeki ağır metallerin geri kazanımı mümkün görünmemektedir, bu çamur ise iğerdiği yüksek ağır metal oranından dolayı toksik etkisi bulunan ve herhangi bir alanda kullanımı mümkün olmayan bir atıktır. Bu sebeplerden dolayı kimyasal arıtım haricinde ekonomik ve geri kazanımı mümkün olan arıtma yöntemlerinin arayışına girilmiştir. Son yıllarda ekonomik ve emniyetli teknolojilerin geliştirilmesi sonucunda biyosorpsiyon fazlaca önem kazanmıştır (Gözükızıll vd 2013).

Bu çalışmada su kirliliğine sebep olan ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi üzerine yoğunlaşılmıştır.

Suyun doğal yapısını bozacak oranda zararlı maddelerin suya karışması sonucu su kirliliği oluşmaktadır. Su kirliliğinin başlıca nedenleri sanayi kuruluşları, termik santraller, gübreler, kimyasal ilaçlar, sanayi atıkları, nükleer santrallerdeki sıcak sular, toprak erozyonu vb. etkenlerdir. Bu etkenler sebebiyle ağır metal kirliliği de artmakta ve çevreye insana, diğer canlılara ciddi manada zarar vermektedir. Ağır metaller toksik etkiye sahip olabilirler. Toksikite, metalden metale değişebildiği gibi, organizmadan organizmaya da geçebilmektedir. Olumlu veya olumsuz (toksik) etkiler yalnızca elementin tipi ve konsantrasyonuna bağlı olmayıp değişik türlerin genetik esaslı fizyolojik davranışları ile de ilgilidir. (Haktanır vd 1998). Toksik ağır metaller canlı bünyesinde biyoakümülyasyona (Organizmalarda bazı kimyasal maddelerin birikmesi)' sebep olmaktadır. Madencilik, demir çelik fabrikaları, kaplama sanayi, metal işlem prosesleri, otomotiv sanayi, boya, tekstil, gübre ve petrol sanayi gibi endüstriler çevreye bol miktarda toksik ağır metal salmaktadır.

Yapılan çalışmalar; ağır metallerin insanlar üzerinde önemli ölçüde zararlı etkilerinin olduğunu göstermektedir. Bu ağır metaller içme sularından insanlara direkt olarak geçebildiği gibi; lağım sularından, endüstriyel atıklardan ve tarımsal faaliyetlerle bitkilere yani tüketilen besinler vasıtasıyla dolaylı olarak da insanlara geçebilmektedir. Bu yüzden içme suları ve atık sularda bulunan bu ağır metallerin uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır (Ozdemir vd 2004).

Çevre kirleticilerine maruz kalmış alanlarda kullanılan remediasyon (toprak, su (hem yeraltı hem de yüzey suyu) ve havanın, kirlilikten ya da kirleticilerden arındırılmasıdır) tekniği genellikle yüksek maliyetli olmaktadır. Endüstriyel atıklardan metallerin uzaklaştırılması için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yerine biyolojik moleküllerin kullanımı, alternatif ve oldukça etkili yöntemdir. Metal gideriminde biyolojik moleküllerin kullanıldığı uygulamalar arasında biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri yer almaktadır. Bu çalışmada gerçekleştirilecek olan biyosorpsiyon yöntemi sulu ortamlardan metal iyonlarının biyokütle tarafından alınması işlemidir. Çalışmamızda biyosorbent olarak ucuzluğu, Türkiye'de kolay elde

edilebilirliği, uygulanabilirliği göz önünde bulundurularak Göknaç kozalağı (*Abies*) seçilmiştir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Çevre Kirliliği

Çevre; bir organizmanın var olduğu ortam ya da şartlarıdır ve yeryüzünde ilk canlı ile birlikte var olmuştur. Diğer bir deyişle ekosistem olarak tanımlanabilmektedir. Çevre, en genel anlamıyla, bir canlının yaşam ortamı olarak tanımlanmaktadır. Ekolojik anlamda, bireyle ilişkili canlı-cansız her şeyi kapsayan bir terimdir. Bu tanım doğal ve yapay çevreyi içine almaktadır. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir. Sağlıklı bir yaşamın sürdürülebilmesi ancak sağlıklı bir çevre ile mümkündür. Bir ilişkiler sistemi olan çevrenin bozulması ve çevre sorunlarının ortaya çıkması, genellikle insan kaynaklı etkenlerin doğal dengeleri bozmasıyla başlamıştır. İnsan yaşamı çeşitli dengeler üzerine kurulmuştur. İnsanın çevresiyle oluşturduğu doğal dengeyi meydana getiren zincirin halkalarında meydana gelen kopmalar, zincirin tümünü etkileyip, bu dengenin bozulmasına sebep olmakta ve çevre sorunlarını oluşturmaktadır.

Doğal çevre; içinde doğa etkinliklerinin ve doğa güçlerinin olduğu, insan etkisinin görülmediği veya önemli ölçüde değiştirilemeyen çevredir. İnsanlar toplumsal yaşamlarında doğal çevredeki kaynakları kullanarak, teknolojiyi geliştirerek, ekonomik etkinliklerde bulunarak doğal çevreden farklı olan yapay çevreyi oluştururlar ve yapay çevre içindeki yaşam koşullarını geliştirmeye çalışırken doğa ile sürekli bir etkileşim halindedirler (Çabuk 2003). Teknolojik ilerlemelerde ve sanayileşmede dikkatsizce ve duyarsızca davranılması, dünyadaki ekolojik dengeleri alt üst etmiş, bunun sonucunda kirlenme, canlı türlerinin yok olması, enerji kaynaklarının tükenmesi, kullanılabilir tarım alanlarının azalması, nükleer tehlike, hızlı nüfus artışı gibi çevre sorunları ortaya çıkmıştır.

Ekosistem, bir alandaki canlı organizmalar ve cansız varlıkların hepsinin birden oluşturduğu sistemdir. Doğal çevre ekosistemin temel bileşenlerinden biridir. İnsan ve doğa arasındaki etkileşim sonucu her geçen gün doğal çevre azalırken yapay çevre büyümektedir.

Çevre kirliliği; insan kaynaklı olsun veya olmasın ekolojik sistemi bozan her türlü oluşum ya da etki olarak tanımlanabilir. Doğanın temel fiziki unsurları olan, hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen, cansız çevre öğeleri üzerinde yapısal zararlar meydana getiren ve niteliklerini bozan maddelerin hava, su ve toprağa yoğun bir şekilde karışması sonucu oluşur. Gelişen teknolojinin yaşantımızda sağladığı avantajlarının yanı sıra, bu gelişmelerin doğaya ve çevreye verdiği zararlarının boyutu artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi çevre kirliliğidir.

## **2.2. Çevre Kirliliği Çeşitleri**

Çevre kirliliği çeşitleri genel olarak; hava kirliliği, su kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve görüntü kirliliği olarak sınıflandırılır. Çevre kirlilikleri doğaya zarar vererek doğrudan veya dolaylı olarak doğada yaşamını sürdüren tüm canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Günümüzde görüntü kirliliği ve ışık kirliliği de çevre kirlilikleri olarak karşımıza çıkmakta, bu çevresel kirlilikler yine insanlar tarafından oluşturularak insanların ve diğer canlıların zarar görmesine neden olmaktadır. Çevrenin kirlenmesi, ekosistemin dengelerini bozarak iklimsel değişikliklere sebep olmaktadır.

### **2.2.1. Su kirliliği**

Yeryüzündeki sular, güneşten alınan enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. Canlılar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durumu



ortaya çıkarır. Su kirlenmesi, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde olur. Suyun yapısal özelliklerinde meydana gelen bu tip olumsuz değişimler sucul ortamdaki organizmaların yaşam döngüsü ile ekosistem dengesi ve enerji döngüsünde bozulmalara sebep olmaktadır (Alrumman *et al.* 2016).

Yeryüzünü saran ve okyanuslarda, denizlerde, göllerde, akarsularda ve yer altı sularında bulunan sularla atmosferdeki su buharının tümüne hidrosfer (su küre) adı verilir. Yeryüzündeki sular, güneş enerjisi etkisi ile sürekli bir dolaşım içinde bulunur. Yeryüzünden buharlaşarak atmosfere çıkan sular yoğunlaşarak tekrar yeryüzüne dönerler. Bu dolaşma "Hidrolojik devre" denir. İnsanlar yaşamlarını sürdürebilmek ve ekonomik ihtiyaçlarını giderebilmek için suyu bu dolaşımdan alır, kullandıktan sonra yine aynı dolaşıma iade ederler.

Bu olaylar sırasında suya karışan maddeler suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak özelliklerinin değişmelerine neden olurlar. Su kirliliği olarak adlandırılan bu özellik değişimleri, aynı zamanda sularda yaşayan çeşitli canlı varlıkları da etkiler. Böylece su kirlenmesi suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir.

Dünyadaki tüm suların %99'undan daha fazlası bir tek sistem içinde birbirine bağlı olup genel mahiyette kirlenme tehdidi altında bulunmaktadır. Sularda, muazzam bir canlı varlık hazinesi, dolayısı ile gıda deposu mevcuttur. Burada vaki olabilecek bir denge bozulması bütün dünyamızdaki yaşamı ciddi ve olumsuz yönde etkiler. Kirletici madde miktarı çok az olsa bile suda çözünmediği zaman, su üzerinde çok ince bir tabaka teşkil edince sudaki hayat önemli bir derecede etkilenebilir. Bunun nedeni atmosferden oksijen ve ısı alışverişinin zorlaşmasıdır.

Çevre kirlenmesi denilince genellikle hava, su ve toprağın kirlenmesi düşünülür. Bunlardan en kolay ve çabuk kirlenen kuşkusuz sudur. Çünkü her kirlenen şey genelde

su ile yıkanarak temizlenir, bu da kirliliğin son mekânının su olması anlamına gelir. Havanın ve toprağın kirlilik bakımından zamanla kendi kendilerini yenilemeleri bir bakıma kirliliklerini suya vermelerine neden olur.

Havanın içinde bulunan katı ve sıvı tanecikler genellikle havadan çok ağır olduklarından, çok geçmeden aşağı doğru inerek karalara ve sulara ulaşırlar. Havanın içinde bulunan gaz ve buhar halindeki kirleticilerde zamanla yağmur suları ile yeryüzünde toprak ve suya karışırlar. Bunlara örnek olarak, kükürt, azot ve karbondioksitler verilebilir. Havaya karışan pek çok kirletici madde çok dayanıklı olmadığından, zamanla oksijen, ışık ve ultraviyole ışınlarının etkisi ile parçalanır. Daha sonra dünyada toprağa, göle, denize ve havaya inerler. Bu kirleticilerden toprağa yayılanlarda zamanla Kesikli Reaktörsel ve sel suları yardımı ile veya başka etkenlerin yardımı ile topraktan suya geçerler.

Su kirliliği antropojen etkiler (insan tarafından yapılan) sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleridir. Su kirliliğinin bir başka tanımı ise; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Denizlerden buharlaşan sular yukarıda yoğunlaşır yağmur halinde aşağıya düşünce pek çok pislikleri ve suda çözünen maddeleri beraberce nehirlere ve özellikle denizlere doğru sürüklerler. Bu şekilde pislikler ve kirleticiler durmadan havadan ve topraktan sulara geçerler. Karalardan sökülebilen ve sular tarafından sürüklenen taş ve topraklarda bu kirletici maddeler gibi denizlere ulaştınca bir daha eski yerlerine gidemezler. Onun içindir ki denizler bilhassa nehir ağızlarında mütemadiyen dolmakta ve karaların yüzölçümü az da olsa artmaktadır. Kısacası karalardan ve atmosferden ister suda çözülmüş olsun, ister çözünmemiş olsun suya sürüklenen maddeler ve bu arada kirleticiler bir daha eski yerlerine gidemezler. Her şeyden önce yer çekimi buna

manidir. Erozyon sonucunda her yıl milyonlarca ton kıymetli toprak karalardan sulara ve dolayısı ile denizlere geçer. Bir bakıma bu da önemli bir çevre sorunudur.

Dünyanın verimliliği bu yüzden gittikçe azalmaktadır. Sulara ve denizlere geçen maddelerin okside edilebilir olanları (mesela organik maddeler) sudaki çözünmüş oksijeni yakacaklarından sudaki hayat şartlarını zorlaştırırlar. Genellikle organik maddeler oksijenle tahrip edilip zamanla parçalanırlar ve hüviyetlerini kaybedip zararsız hale gelirler. Suda çözülmüş haldeki oksijen oradaki hayatın devamında büyük bir etkindir. Bir kısım organik madde çok dirençli olup uzun zaman bozulmadan kalabilirler. Bu gibi maddelerin çevre üzerindeki menfi etkileri de uzun sürer ve ekolojik sistem dengesini ciddi olarak bozabilirler. Örnek olarak petrol ürünlerinden, suda ağır olup dibe çökenler gösterilebilir.

### **2.2.2. Hava kirliliği**

Atmosferde toz, duman, gaz, koku ve saf olmayan su buharı şeklinde bulunabilecek kirleticilerin, insanlar ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verebilecek miktarlara yükselmesi, “Hava Kirliliği” olarak nitelenmektedir. Havayı kirleten maddelerin sınır değerleri (havada zararlı olmayacak derecedeki en yüksek değerleri), her ülkenin ilgili kuruluşları tarafından yönetmeliklerle belirlenir. Kirletici maddelerin niteliğine göre, canlılara vereceği zarar şekil ve dereceleri de değişir. Hava kirliliğine karşı alınabilecek önlemler, kirlilik kaynağına göre (fabrika, termik santral, konutlar, taşıt araçları) çeşitlidir (Bayram ve Dikensoy 2006).

Hava kirliliğindeki artışlar canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyerek özellikle insanlarda çeşitli akut sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Kirleticilere uzun süreli maruz kalınması sağlıkta kronik etkilerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hava kirliliğinin sağlık etkisi öksürük ve bronşitten, kalp hastalığı ve akciğer kanserine kadar değişmektedir. Kirliliğin olumsuz etkileri sağlıklı kişilerde bile gözlenmekle birlikte, bazı duyarlı gruplar daha kolay etkilenmekte ve daha ciddi sorunlar ortaya çıkmaktadır.

### **2.2.3. Toprak kirliliği**

Toprak kirliliğinin asıl kaynağı olan antropojenik kirleticilerin toprakta birikimi pek çok yerleşim bölgesinde önemli seviyelere ulaşmıştır (FAO ve ITPS 2015).

Toprağın verim gücünü düşürecek, optimum toprak özelliklerini bozacak her türlü teknik ve ekolojik baskılar ve olaylar”, toprak kirliliği veya toprak kirlenmesi olarak nitelenir. Toprak kirlenmesi, hava ve suları kirleten maddeler tarafından meydana getirilir. Örneğin, kükürtdioksit oranı yüksek olan bir atmosfer tabakasından geçen yağmur damlacıkları asit yağışları halinde toprağa gelir. Toprak içine giren bu asitli sular ağaç köklerini, bitkisel ve hayvansal toprak canlılarını zarara uğratar.

Toprağın reaksiyonunu etkileyerek besin maddesi dengesini bozar, taban sularını içilmez hale getirir. Aynı şekilde çöp yığınlarından toprağa sızan sular, kirli sulama suları, gübre çözeltileri, radyoaktif maddeler, uçucu küller, toprağı kirleten madde ve kaynaklardır. Toprak kirliliğini önlemek için çok çeşitli teknik, ekolojik ve hukuksal önlemler alınır.

Toprak kirliliğinin önlenmesi amacıyla; arazi ve doğal kaynaklarla ilgili planlama, uygulama, değerlendirme, kontrol, izleme ve eşgüdüm mekanizmaları güçlendirilmeli; tarım ve orman arazilerinin amaç dışı kullanımı engellenmeli; ormanlaştırma, yeniden ormanlaştırma, erozyon kontrolü ve çayır/mera ıslahı için gerekli finansman sağlanmalıdır. Toprak kirliliğinin ulusal düzeyde tespiti için envanter çalışması oluşturulmalı, belirlenen alanların kayıt edilmesi, izlenmesi ve iyileştirme çalışmaları yapılması gerekmektedir.

### **2.2.4. Gürültü kirliliği**

İnsanlar üzerinde olumsuz etki yapan ve hoşla gitmeyen seslere genel olarak gürültü denir. Özellikle büyük kentlerimizde gürültü yoğunlukları oldukça yüksek seviyede olup, Dünya Sağlık Örgütü’nce belirlenen ölçülerin üzerindedir. Kent gürültüsünü

artıran sebeplerin başında trafiğin yoğun olması, sürücülerin yersiz ve zamansız korna çalmaları ve belediye hudutları içerisinde bulunan endüstri bölgelerinden çıkan gürültüler gelmektedir. Meskenlerde ise televizyon ve müzik aletlerinden çıkan yüksek sesler, zamansız yapılan bakım ve onarımlar ile bazı işyerlerinden kaynaklanan gürültüler insanların işitme sağlığını ve algılamasını olumsuz yönde etkilemekte, fizyolojik ve psikolojik dengesini bozmakta, iş verimini azaltmaktadır.

### **2.2.5. Görüntü kirliliği**

İnsanın görme alanına girdiğinde insan tabiatına hoş gelen, onu rahatsız etmeyen görüntülere güzel; insanı rahatsız eden, bir şekilde olumsuz etkileyen görüntülere de çirkin denilebilir. Bu tanıma uygun olarak insanların doğal çevrede yapmış olduğu olumsuz değişikliklerle sağlıklı insanların görüntü alanlarının kişileri rahatsız edici hale getirilmesine “görüntü kirliliği” denilmektedir. Günümüzde sanayileşmenin, nüfusun ve çarpık kentleşmenin hızla artması insanları etkileyen görüntü kirliliklerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Sanayileşme beraberinde görüntü kirliliği ve çevre kirliliğini getirmektedir. Gelişi güzel kurulmuş ve çevresel olarak hiç bir önlem almamış sanayiler aynı zamanda çevrede yaşayan ve o çevrede zorunlu olarak bulunmak zorunda kalan insanların yaşamlarında kötü görüntülerin oluşmasına neden olmaktadır. Nüfusun hızla artması ile birlikte plansız kentleşme sıklığı da artmaktadır.

### **2.2.6. Işık kirliliği**

Işık kirliliği; aydınlatmada ışığın yanlış yerde, yanlış miktarda, yanlış yönde ve yanlış zamanda kullanılmasıdır (Ansarı 2012).

Yerleşim alanlarının her geçen gün büyümesi, açık alanların güçlü aydınlatıcılarla aydınlatılması, park ve bahçelerin çoğalması ve nüfusun artması dolayısıyla gökyüzüne yayılan ışık miktarı her an artmaktadır. Bütün çevre kirliliklerinde olduğu gibi ışık kirliliği de çevreye zarar vermektedir. Bu fazlaca yayılan ışık kirliliği gökyüzünün olağan görüntüsünü bozmaktadır. Aydınlatmalar çevresel açıdan bazı olumsuz sonuçlar

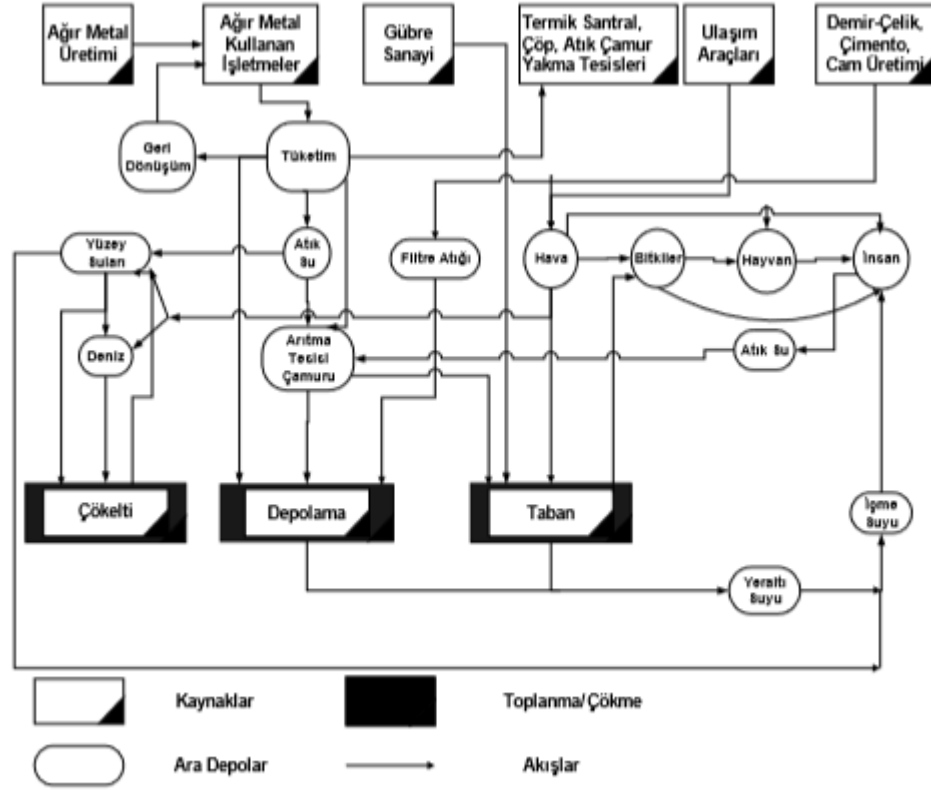
doğurabilmektedir. Kentlerde insanların aktivitelerini geceleri de sürdürebilmelerini sağlamak için yapılan dış aydınlatmaların neden olduğu ışık kirliliği bu olumsuzlukların en büyüğüdür. Diğer olumsuzluklar da ışık kirliliğine bağlı olarak ortaya çıkmıştır.

### 2.3. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri

**Ağır metaller;** yoğunluğu  $5.00 \text{ g/cm}^3$ 'ten büyük olan veya atom ağırlığı 50 ve daha büyük olan elementlere ağır metaller denir. Ağır metallere örnek olarak; Civa (Hg), Kadmiyum (Cd), Demir (Fe), Bakır (Cu), Kobalt (Co), Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Krom (Cr), Nikel (Ni) verilebilir (Hamutoğlu vd 2012). Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir, bozulmaz ve yok edilemezler. Ancak genellikle potansiyel toksisite veya ekotoksisite gösteren tüm metalleri içeren “ağır metal” terimi sadece ağır metaller için değil, sağlık açısından toksisite gösteren tüm metaller için kullanılan ortak bir terimdir (Hamutoğlu vd 2012). Vücudumuza gıdalar, hava yolu ve içme suyu ile girmektedirler. İz elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin selenyum, bakır, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler ve zehirlenmelere yol açabilirler. Ağır metaller biyoakümülyasyona yol açtığından oldukça tehlikeli maddelerdir (Hamutoğlu vd 2012).

Endüstrinin gelişmesi çevreye ve canlı ekosistemlere ağır metal salınımını artırmış, canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakmıştır. Biyoakümülyasyon, zaman içerisinde organizmalardaki kimyasal konsantrasyonun o kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir.

Atık sulardaki ağır metaller genellikle endüstrilerden ve belediye kanalizasyonlarından gelmektedir. Su ve toprak kirliliğinin ana nedenlerinden biri haline gelmiştir. Bu metallerin atık sularda aşırı birikimi insanoğlunun yaşam tarzına ve bölgedeki endüstriyel kuruluşlar gibi yerel faktörlere de bağlıdır. Atık su tesislerinden çeşitli biyolojik organizmaları kullanarak ağır metallerin arındırılması ve kontrolünün sağlanması beklenmektedir.



**Şekil 2.1.** Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları (Kahvecioğlu vd 2003)

Mikroorganizmalar için ağır metal kirliliği çok iyi belgelenmektedir. Belli konsantrasyonlarda ağır metallerin bitkilerde, yüksek organizmalarda ve mikroorganizmalarda toksik etki yarattığı belirlenmiştir. Bu nedenle, ağır metallerin atık sularındaki varlıkları sadece büyük bir çevresel tehdit olarak görülmemekte aynı zamanda mikrobiyal aktiviteyi de son derece düşürmektedir. Sonuç olarak biyolojik atıksu arıtma süreçlerini de olumsuz etkilemektedir.

Ağır metallerin ayrıca nitrifikasyon ve denitrifikasyon mekanizmalarını inhibe ettiği ve organik bileşenlerin mikrobiyal oksidasyonlarını azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca atık sularındaki ağır metal kirliliğinin, sulu çamur konsantrasyonu, pH, metal türleri ve konsantrasyonları ile metal iyonlarının çözünürlüğü gibi faktörlere bağlı olduğu gösterilmiştir (Kahvecioğlu vd 2003).

Ağır metaller önemli ve tehlikeli maddelerdir. Havaya karışan ağır metaller besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Hayvan ve insan tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunarak metabolizmayı etkileyecekleri alanlara akciğerler yoluyla ulaşırlar.

Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularımıza karışmasıyla hayvan ve insanlar üzerinde etkili olurlar. Ağır metaller biyolojik süreçlerde kullanılma şekillerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı organizmanın türüne göre değişebilmektedir. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir. Bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından düzenli olarak besin yoluyla alınmaları gereklidir. Örneğin Cu, hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon sürecinin vazgeçilmez parçasıdır (Bigersson, B., Sterner, O., & Zimerson, E., 1988). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilirler. Bu gruba en iyi örnek, kükürtlü enzimlere bağlanan Hg'dir (Duffus and Worth 1996).

Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmayada bağlıdır. Örneğin Ni, bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz element olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir (Kahvecioğlu vd 2003).

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Ancak ağır metallerin canlı bünyelerindeki etkisi sadece konsantrasyonlarına bağlı olmayıp, canlı türüne ve metal iyonunun çeşidi ve yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değeri vb). Bu nedenle sürekli tüketilen içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum ağır metal değerleri sınırlandırılmış ve resmi kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunlu kılınmıştır.



Ağır metaller bitkilerde depolanmakta ve enzimlerle birlikte pek çok yaşamsal faaliyeti düzenlemektedir. Bu nedenle ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır.

Doğada bulunan ağır metallerin besin zincirine katılan canlıların bünyelerinde biyolojik olarak birikme eğiliminde olmaları ve zehirlilik etkilerinden dolayı bitki, hayvan ve insan yaşamı açısından büyük bir tehdit haline gelmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren evsel ve endüstriyel atık suların alıcı ortamlara deşarjı sağlanmadan önce artırılmalıdır (Hamutoğlu vd 2012)

**Çizelge 2.1.** Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri (Siegel 2002)

Ağır Metal(ler)	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg Pb <sup>+2</sup>	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular
Pb Cd As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması Hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd As Hg Se Zn Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd Se Zn	İskelet	Osteomoloji Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Halk sağlığı açısından çeşitli ülkelerde izin verilebilen en yüksek iz element konsantrasyonları hukuki düzenlemelerle belirlenmiştir. Ülkemizde ise, TS 266 olarak bilinen içme sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren normlara göre izin verilebilen en yüksek iz element konsantrasyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir

**Çizelge 2.2.** TS 266 içme suyu standartları

İz anorganik madde	İzin verilebilen konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Üst sınır değeri (mg L <sup>-1</sup> )
Pb	-	0.01
Se	-	0.01
As	-	0.05
Cr	-	0.2
CN	-	0.005
F	1.0	1.5
Fe	0.3	1.00
Mn	0.02	0.05
Cu	0.1	2.0
Zn	5.0	15.0

**Çizelge 2.3.** İçme suyu standartlarında bazı parametrelerin en çok tavsiye edilen değerleri

Parametreler	EC (1998)	TSS 266 (2005)	WHO (2008)	EPA (2009)
pH	6,5-9,5	6,5-9,5	6,5-8,0	6,5-8,5
Sıcaklık(°C)	-	25	-	-
Nitrat (mg L <sup>-1</sup> )	50	50	50	10
Amonyum (mg L <sup>-1</sup> )	1,5	0,5	1,5	-
Sülfat (mg L <sup>-1</sup> )	250	250	250	250
Klorür (mg L <sup>-1</sup> )	250	250	250	250
Demir (µg L <sup>-1</sup> )	200	200	300	300
Kalsiyum (mg L <sup>-1</sup> )	-	200	300	-
Magnezyum (mg L <sup>-1</sup> )	-	150	-	-
Potasyum (mg L <sup>-1</sup> )	-	12	-	-
Sertlik (CaCO <sub>3</sub> ) (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	-	-

**Ağır Metal Giderim Yöntemleri;** Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili metot kullanılmış ve yeni ayırma teknikleri geliştirilmiştir. Atık sularda; kimyasal çökeltme, iyon değiş tokuşu, membran filtrasyonu, buharlaşma, ters osmoz, biyolojik absorpsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı metotlardır (İleri 2000). Çizelge 2.4’de ağır metal

gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır.

**Çizelge 2.4.** Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (İleri 2000; Hamutoğlu vd 2012)

<b>METOT</b>	<b>AVANTAJ</b>	<b>DEZAVANTAJ</b>
<b>Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon</b>	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamuru oluşumu
<b>Elektrokimyasal yöntemler</b>	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
<b>Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme</b>	İnaktivasyon	Ortam Hassasiyeti
<b>İyon Değişimi</b>	Etkin Arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
<b>Buharlaştırma</b>	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
<b>Ters Osmoz</b>	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
<b>Adsorpsiyon</b>	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanması

Ağır metallerin biyolojik arıtma sistemleri üzerinde de olumsuz etkileri vardır. Son yıllarda diğer biyolojik arıtma sistemleri ile karşılaştırıldığında anaerobik proseslerin ağır metal toksisitesine karşı daha duyarlı olduğu ortaya çıkmış ve yapılan çalışmalar, ağır metallerin anaerobik çürüme proseslerindeki ters etkileri üzerine yoğunlaşmıştır. Ağır metaller düşük konsantrasyonlarda bile anaerobik popülasyonları olumsuz yönde

etkilemektedir. Ayrıca bu maddeler biyolojik arıtma tesislerinde arıtmayı engelleyici etkilere sebep olduklarından, evsel ve endüstriyel atık suların birlikte arıtılmasına önemli bir engel teşkil etmektedir.

Metal kirliliğinin başka bir boyutu ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan besin zincirine girmektedir (Anonim 1980).

**Çizelge 2.5.** Ağır metal iyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direkt deşarjına ilişkin standartlar (İleri 2000)

Ağır Metal İyonu (mg L <sup>-1</sup> )	İçme-Kullanma Suyu (TS 266) (max.)	Sulama Suyu (SKKY (Teknik Usuller Tebliği) (max.)	Metal Endüstrisi Direkt Deşarjı (SKKY) (max.)
<b>Cd(Kadmiyum)</b>	0,01	0,01	0,5
<b>Hg(Civa)</b>	0,01	0,01	0,5
<b>Ag(gümüş)</b>	0,05	0,1	0,1
<b>Cr<sup>+6</sup> (Krom)</b>	0,01	0,1	0,5
<b>Cu (Bakır)</b>	1,0	2,0	3,0
<b>Zn (Çinko)</b>	5,0	2,0	5,0
<b>Pb(Kurşun)</b>	0,5	5,0	2,0
<b>Ni(Nikel)</b>	0,5	0,5	3,0
<b>Mn(Mangan)</b>	0,5	-	-

### **Kurşun (Pb);**

Kurşun, su ve havadan oksitlenmemesi nedeni ile boruların yapımında, su altı telefon kablolarının korunmasında, sülfürik asitten etkilenmemesi nedeniyle özellikle sülfürik

asit endüstrisinde ve kurşun akümülatörlerin yapımında kullanılır. Kurşunun radyoaktif ışınlarla karşı koruyucu etkisi nedeniyle atom enerjisi çalışmalarında ve radyoaktif maddelerle yapılan çalışmalarda da geniş ölçüde koruyucu olarak kullanılmaktadır (Dündar vd 2012).

Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde %5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır.

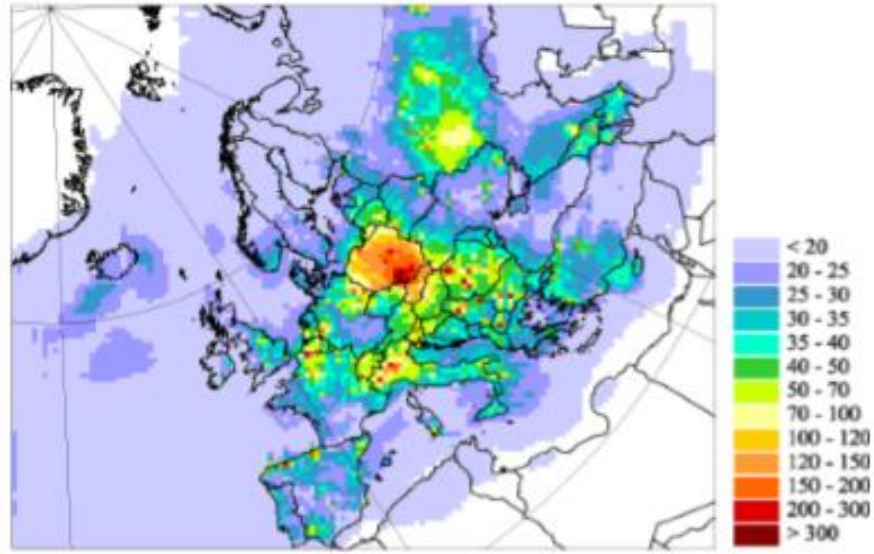
Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Kurşun bir nevi nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır (Baldwin *et al.* 1999).

### **Kadmiyum (Cd);**

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. (Kahvecioğlu vd 2003).

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 – 30,000 tondur ve bunun 4,000 – 13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 2.2’de Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımı görülmektedir. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır (Kahvecioğlu vd 2003).

Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyle olur. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır.



**Şekil 2.2.** Kadmiyum yayılımı (katı ve sulu ortam toplam) kg/km<sup>2</sup>/yıl (2001)

Kadmiyum diğer ağır metallere içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd<sup>2+</sup> halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir.

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıyla beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yüklemeye söz konusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür (Duffus 1980).

Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlarda dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkileridir (Duffus 1980).

### **Çinko(Zn);**

Enzimlerin etki mekanizmasında bulunur. Çinko, demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. En önemli kullanım alanları; kuru pil yapımı, kaplamacılık (galvanizleme) ve alaşımlarının yapımıdır. En önemli alaşımları; pirinç (%10-40 Zn, %60-90 Cu), tunç (%70-95 Cu, %1-18 Sn, %1-25 Zn), Alman gümüşü (%50-60 Cu, %20 Zn, %20-25 Ni)'dür (Dündar vd 2012).

### **Bakır(Cu);**

Bakır, normal koşullarda veya kızıl derecede sudan ve kuru havadan etkilenmez. Çok kullanışlı bir metal olmasına karşın çok az bulunur. Doğada serbest halde veya bileşikleri halinde bulunur. Bakır en çok elektrikli araçlarda elektrik kablolarında (%53), buhar boruları ve kazanları gibi yapı inşaatında (%16), endüstriyel makinelerde (%12), ulaşım (%8) ve diğer alanlarda (%11) kullanılır. Bakırın sularda fazla bulunması özellikle bakteri, deniz yosunları, mantarlar ve balıklar için zehirleyici etki yapar. İnsanlar tarafından alınan fazla miktardaki bakır karaciğerde ve midede rahatsızlıklara neden olur (Dündar vd 2012).

### **Arsenik ve Bileşikleri;**

Arsenik, metalurji, cam ve seramik, tabaklama, boya, petrokimya endüstrilerinde açığa çıkan atık suların içerisinde mevcuttur. Çözümlerde genellikle arsenit ( $AsO_2^-$ ) ve arsenat ( $AsO_4^-$ ) şeklinde bulunur. Ortamdaki çözülmüş oksijen yardımıyla tüm iyonlar arsenata yükseltgenirler. Arsenik bileşiklerinin en toksik olanı arsenik trioksittir. Vücuda alındığında kemik, kas, deri ve az miktarda karaciğer ve böbreklerde birikmektedir. (Mohan and Pittman 2007).

Arsenik zehirlenmeleri sonucu sinirlerde ve sindirim sisteminde iltihaplanmalar, siroz, kemik iliği hasarları, değişen deri pigmentasyonları ve böbrek dejenerasyonları görülebilmektedir. Arsenik triklorür ve türevleri tahriş edici özelliktedir. Arsin gazı şiddetli kan zehirleyicidir (Mohan and Pittman 2007).

Geleneksel olarak arsenik maruziyetinin değerlendirilmesinde saç ve tırnak gibi deri eklentileri ve idrar (Samanta *et al.* 2004; Caceres *et al.* 2005) kullanılsa da, Hall ve diğerlerinin yaptıkları bir çalışmada kan arsenik değerlerinin süre giden kronik arsenik maruziyetinin değerlendirilmesi konusunda faydalı olabileceğini ve kan arsenik değerlerinin vücut toplam arsenik düzeylerini yansıtmakta olduğunu belirtilmiştir. Ayrıca idrar arsenik değerlerinin değerlendirilmesi için kan kreatinin değerlerine göre ayarlamalarında yapılması gerekli olduğu da belirtilmiştir. Çalışmalarında içme suyu arsenik değerleri ile kan ve idrar arsenik değerleri arasında da pozitif bir korelasyon da göstermişlerdir (Hall *et al.* 2006).



**Nikel;**

Nikel, gümüş beyazlığında parlak ve sert bir metaldir. Nikel; sert, korozyona dayanıklı ve parlak olması nedeni ile metal kaplamada önemli bir yer tutar. Özellikle demir, çelik ve bakır, nikelle kaplanır. Üretilen nikelin yaklaşık %65'ten fazlası önemli demir alaşımlarının yapımında kullanılır. Kimyasal maddelere dayanıklılığı nedeniyle laboratuvarlarda kullanılan araçların yapımında kullanılır. Nikelin diğer önemli kullanım alanı birçok organik tepkimede katalizör olmasıdır (Dündar vd 2012).

**Gümüş ve Bileşikleri;**

Gümüşnitrat üretiminde, gümüş kaplamalı elektronik cihazlarda, su arıtma ve sterilizasyon cihazlarında, bazı güç kaynaklarında, su deiyonize cihazlarında, reflektör farlarda, düşük sıcaklık alaşımlarında, diş, tıp, kuyumculukta kullanılan aletlerde, fotokopi ve röntgen cihazlarında kullanılır.

Atık sularda gümüş bulunan endüstrilerden en önemlisi galvonateknik yöntemi ile metal kaplama endüstrileridir. Bu yöntemle siyanürlü suda gümüş, metal üzerine kaplanır. Daha sonra içinde 0.1-0.5 g L<sup>-1</sup> gümüş ve 0.2-0.6 g L<sup>-1</sup> toplam siyanür bulunan durgun yıkama banyolarında yıkanır. Gümüş ve bileşikleri kaş, saç ve deride renk açılmasına neden olur.

**Kalay ve Bileşikleri;**

Tarımda böcek ve mantar ilaçlarında, deniz araçlarında pas önleyici boyalarda ve kalay kaplamada kullanılır. Trialkilalay, kalay bileşikleri içinde en zehirli olanıdır. Bitki ölümlerine ve hayvanlarda merkezi sinir sistemlerinin bozulmasına neden olur.

## **Krom;**

Kromun büyük bir kısmı çelik üretiminde kullanılır. Demir, nikel, mangan ve alüminyumla önemli alaşımlar yapar. Kıvılcık derecede bile dayanıklı oluşu nedeniyle elektrik fırınlarının yapımında kullanılır. Bir başka ve yaygın kullanım alanı ise deri sanayidir. Paslanmaz çelik ise %12-14 kadar krom içeren çeliktir. İçine az miktarda gümüş eklenmesi deniz suyuna karşı dayanıklılık kazandırır. Kromun kullanım alanlarından bir diğeri de kaplamadır. Kaplama işlemi çoğunlukla elektrokaplama yöntemi ile yapılır (Dündar vd 2012).

## **Civa ve Bileşikleri;**

Civa elementi, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir ağır metaldir. Rengi gümüş beyazdır. Oda sıcaklığında buharlaşma özelliğine sahiptir. Suda çözünmez, havaya oranla yedi kat daha yoğun, suya oranla 13.55 kat daha ağırdır.

Civa doğada nadir olarak bulunan elementlerdendir. Doğada bulunan civa maden cevheri ise **Zincifre (Sinober)** “HgS” dir. Yüzde 86.2 oranında civa içerir.

Civanın  $Hg_2^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  halinde çeşitli bileşikleri vardır. Başlıca civa bileşikleri,  $Hg_2Cl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgSO_4$ ,  $(CH_3)_2Hg$ ,  $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $HgO$ ,  $HgS$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $Hg(SCN)_2$  dir. Civa sülfür ısıtıldığı zaman civa okside dönüşür. Civa oksit,  $500^\circ C$ 'ın üzerinde ısıtıldığı zaman elementel civaya dönüşür. Dimetil civa,  $(CH_3)_2Hg$  ve mono metil civa,  $CH_3Hg^+$  diğeri civa bileşiklerine göre çok daha zehirli ve zararlıdır. Mono metil civa suda çözünmez yapıdadır. Dimetil civa ise suda çözünmez, fakat uçucu özelliğe sahiptir. Civanın, dimetil civaya dönüşümü mono metil civaya göre çok yavaştır (Öztürk 2008). Düşük pH'lı su ortamları,  $Hg^{2+}$  nin metil civaya dönüşümünü hızlandırır. Düşük pH şartlarında dimetil civa yerine daha fazla mono metil civa oluşur (Wu 2006).

Doğal kaynak suları içerisinde civa üç temel halde bulunur, inorganik civa ( $Hg^{2+}$  ve kompleksleri), organik civa (monometil civa ve dimetil civa) ve elementel civa ( $Hg^0$ )

(Leopold 2009). Çeşitli kaynaklardan toprağa ve suya (deniz, göl, yer altı suyu vb.) karışan her türlü civa ve civa bileşikleri anaerobik ve aerobik şartlarda bakteriler ve kimyasal reaksiyonlarla çok toksik form olan mono veya dimetil metil civaya 7 dönüşürler. Civa ile kirlenmiş yüzeysel sularının tabanında yaşayan balıklarda organik civa veya civa bileşikleri birikebilir. Civayı depolayan balıkları yiyenler risk altındadır (Khanmohammadı, 2011). Balıklardaki civa bileşiği metil civa bileşiğidir. Alıcı ortamlarda civa birikmesini önlemek amacı ile deniz suyu, yüzme suyu ve regrasyon amacı ile kullanılacak suda civa derişimi  $0.004 \text{ mg L}^{-1}$ 'den fazla olmamalıdır. Civa derişiminin, Avrupa Birliğine göre değeri  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , Dünya Sağlık Örgütü Kılavuz değeri  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  ve Doğal Mineral Kaynak Suları İçin Avrupa Birliği Sınır Değeri  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Civa; bileşikleri ve alaşımlarından elde edilen maddeler tarımdan tıpa, kuyumculuktan elektrik sektörüne kadar geniş bir kullanım alanına sahip. Örneğin, altın, gümüş ve platinin cevherlerinden ayırıştırma işleminde civa kullanılır. Termometrelerde elementel yani metalik civa kullanılıp, Klor ve kostik soda üretimlerindeki katotlarda, civa gazlı lambalarda, ayna kaplamalarında, ısıtıcılarda ve elektrikli aletlerin üretiminde de kullanılır. Kâğıt ve kloro alkali endüstrisi atık sularında doğal ortama karışan civa ve bileşikleri mikrobiyal aktivite sonucunda canlı bünyesi için zararlı olan metil civaya dönüşmektedir. Bir başka civa kirletici kaynağı ise endüstrilerden açığa çıkan civa emisyonlarıdır. Hidrolojik döngü esnasında kimyasal dönüşümler sonucu asit yağmurlarının içinde Hg ve  $\text{Hg}^{2+}$  formunda yeryüzüne döndüğü bilinmektedir. Civa, metalik, organik ve anorganik civa olmak üzere 3 formda bulunur. Bunlar arasında en az toksik olan anorganik civadır.

Civa buharı, solunum yolu ile alındığı zaman akciğerde birikir ve akciğer kanserine neden olabilir. Alkali civa bileşikleri, kararlı ve yüksek derecede toksiktirler. Vücuda alındıklarında dokularda birikebilmektedir.

Dolayısıyla hücre parçalanması ve kromozomal bozukluklara sebebiyet verebilmektedir. Metalik civa, deniz sedimantasyonlarında anaerobik şartlarda Clostridium, Chlearium bakterileri yardımıyla metil ve dimetil türevlerine dönüşerek balık ölümlerine neden

olmaktadır. 0.001 mg L<sup>-1</sup>'den bile daha düşük konsantrasyondaki organik civa bileşikleri deniz ve tatlı su fotoplanktonlarının fotosentez randımanını düşürmekte, bazı alglerinin ve su bitkilerinin bünyelerinde birikerek yüksek konsantrasyonlarda ölümlere neden olmaktadır (Filiz 2007).

### **Vanadyum ve Bileşikleri;**

Çelik ve demir alaşımlarında ve seramik endüstrilerinde boya maddesi olarak kullanılır. Bazı petrol ürünlerinin yanmasıyla atmosfere yayılır. Vanadyum ve bileşikleri insanlarda nefes darlığı, göğüs ağrı ve öksürük nöbetlerine neden olur. Hayvanlarda ise deriye yerleşerek hayvanların deri solunumunu engeller (Adriano 2001).

### **2.4. Ağır Metal Kaynakları**

Doğal dolanım mekanizmalarına giren metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye ulaşır. Denizde yapılan araştırmalar sonucunda ekolojik dolaşımlara girdikleri gözlenmiştir. Fe, Mn, Co gibi elementlerin doğal olarak yerkabuğundan sulara karıştığı; Mg, K ve Ca elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup hava ortamına bu kaynaktan geçtiği; buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, Ag, Pb ve Cr gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin, atmosfere insan eliyle karıştıktan sonra denize ve yerkabuğuna geçtiği belirlenmiştir. Bu metallerin bir kısmı akarsular, drenaj yolları, atıksu deşarjları gibi yollar başta olmak üzere tarımsal alanlar dahil, karalardan denizlere taşınarak deniz suyunda bulunmaktadır (Özkan 2012).

Atıksularda bulunabilecek ağır metallerin kaynakları çok çeşitli olmakla beraber, başlıca kaynakları mineral gübreler, bazı anataşlar, kanalizasyon atıkları, biyositler, atık sular, kentsel atıklar, motorlu araçların egzoz gazları ve madenciliktir (Önder 2012). Genellikle tamamına yakını endüstriyel alanlardan kaynaklanmaktadır. Bu kaynaklar arasında maden endüstrisi, tekstil endüstrisi, kâğıt endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

#### 2.4.1. Endüstriyel kaynaklı atık sular

**Su kirliliğinin en önemli nedenleri;** endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık suların herhangi bir işlemde geçirilmeden alıcı ortamlara verilmesidir. Bu atık suların içerdikleri çeşitli ağır metaller, tuzlar, pestisitler ve deterjanlar, sularda kimyasal ve fiziksel değişikliklere neden olur. Endüstrilerin çıkardığı atıklar, çevredeki tarım arazilerini etkilemekte, ormanları tahrip etmektedir. Mevcut ve potansiyel yeraltı ve yerüstü su kaynakları kirlendiğinden, bu kaynakların içme ve sulama amacıyla kullanım olanakları azalmaktadır (Güler ve Çobanoğlu 1994).

Tesislerin etki alanı içindeki tarım işletmelerinde kirliliğe, toprakta iz element ve ağır metal birikimine, yetiştirilen ürünlerin verim ve kalitelerinde kayıplara, yetiştirilebilecek ürün sayısının azalmasına, yetiştirilen ürünlerde bazı mikro besin maddelerinin toksik düzeylere ulaşmasına ve tarım arazilerinin değerlerinin düşmesine neden olabilmektedir. Sanayinin neden olduğu olumsuzluğa bağlı olarak üreticilerin geliri ve bireylerin sağlığı ve mal varlıkları olumsuz etkilenmektedir.

#### 2.4.2. Çeşitli endüstriyel faaliyetler

Endüstrinin her dalında farklı üretim işlemleri uygulanmakta, çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı atıklara karışmaktadır. Her endüstri atığı kendine göre bazı özellikler taşımakta ve zararlı etkileri ile doğal dengeyi bozmaktadır.

**Çizelge 2.6.** Temel endüstrilerden atılan metal türleri (Rether 2002)

Endüstri	Cd	Hg	Cu	Cr	Pb	Sn	Ni	Zn
<b>Kâğıt Endüstrisi</b>	-	+	+	+	+	-	+	-
<b>Petrokimya</b>	+	+	-	+	+	+	-	+
<b>Klor-Alkali Üretimi</b>	+	+	-	+	+	+	-	+
<b>Gübre Sanayii</b>	+	+	+	+	+	-	+	+
<b>Demir-Çelik Sanayii</b>	+	+	+	+	+	+	+	+
<b>Enerji Üretimi</b>	+	+	+	+	+	+	+	+

**Madencilik endüstrisi;** Madencilik faaliyetlerinde atık yönetiminin farklı aşamalarında yeterli ve doğru tedbirler alınmadığı takdirde su kirliliği kaçınılmaz olacaktır. Su kirliliği sorununu önemli kılan başlıca neden suların hareketli olmasıdır. Kirlilik, akıntılar ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, süzülme ve sızma yollarıyla da yeraltı sularına karışarak taşınabilir. Örneğin, yağmur sularının veya madencilik faaliyetleri sonucu oluşan suların atığa sızması çözünmeye neden olabilir. Bu yolla oluşan özüt (liç), sülfid oksidasyonuna ve asit oluşumuna ve böylece ağır metallerin çevreye yayılmasına neden olur (Kahvecioğlu vd 2009).

Ağır metaller su kirliliğinde başlıca kirleticiler olarak ilk akla gelenlerdendir. Madencilik faaliyetlerden kaynaklanan tesis atıklarının içeriğinde bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu, canlılar için zehirleyici özelliktedirler. Bunlar arasında titanyum, alüminyum, mangan, gümüş, antimon, berilyum, bor, krom, kadmiyum, nikel, uranyum, vanadyum ve çinko en önemlilerindedir. Bu maddelerin derişimleri sınır değerleri aştığı takdirde öldürücü etki yapabilirler.

**Tekstil endüstrisi;** Tekstil atık suları yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösterebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler ve toksik bileşikler içermesi olasılığının yüksek olması alıcı sular açısından risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atık suların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak genel olarak tekstil endüstrisi oldukça büyük hacimlerde, renkli, yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg L<sup>-1</sup>), AOX (Adsorplanabilir Klorlu Bileşikler), toplam çözünmüş madde, ağır metal içeren atık sular üretmektedir (SHEN 2006).

Fiziksel yöntemler içinde yaygın şekilde kullanılan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım verimliliği açısından etkili olurken malzemenin pahalı oluşu ve rejenerasyon ihtiyacı dezavantaj oluşturmaktadır. Daha ucuz adsorbantların kullanımı rejenerasyon ihtiyacını ortadan kaldırırken bertaraf edilmesi gereken atık problemi doğmaktadır. Diğer bir fiziksel yöntem olan membran filtrelerde, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar söz konusudur. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir.

**Metal endüstrileri;** Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksuları da bu metal iyonlarını içerir (Aksu 1988).

**Kâğıt endüstrisi;** Kâğıt endüstrisi, çeşitli gazlar, sıvılar ve katı atıklar oluşturması bakımından çevreye en fazla kirlilik veren endüstrilerden biridir. Bu özelliklere sahip atık suların; akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atıksu yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri sularda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar.

Kâğıt endüstrisi atıksuları, arıtımı en zor yapılabilen atıksulardandır. Bunun nedeni, proses esnasında farklı yapılarda maddelerin kullanılması ve bu bileşiklerin atık suda belirgin olarak bulunması, ayrıca; alıcı ortamlara verilen atıksuyun debisinin çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu gibi endüstriyel atık sularda zararlı bileşiklerin yanı sıra renkliliğin giderilmesinde, koagülasyon, sedimentasyon, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal işlemler etkili bir şekilde kullanılabilir (Uğurlu 2004).

**Diğer sanayi kuruluşları;** En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrileri atıksuları yer almaktadır (Metcalf and Eddy 1991). Bakır çok değişik alanlarda kullanılır. Bağcılıkta pestisid olarak ve zaman zaman alglerin yok edilmesinde pestisid olarak bakır tuzları kullanılabilir. Ayrıca bakır kaplama, petrol, kağıt ve boya endüstrileri atıksuları bakır kirliliği içeren ana kaynaklardır. Civa ise bilimsel aletler, pil, bambu, amalgam, gümüş ve altın ekstraksiyonu sanayisinde kullanılır (Samsunlu 1999).

Metal kirliliğinin başka bir boyutu ise radyoaktif bulaşmadır. Nükleer silahların denenmesi, nükleer endüstri atıkları ve atmosferde oluşan radyoizotoplar bu tür kirliliğin kaynaklarıdır. Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli miktarlar besin zincirine girmektedir (Anonim 1980).

#### **2.4.3. Ağır metal içeren atıksularda arıtma yöntemleri**

Bu bölümde ağır metallerin giderim yöntemleri genel hatlarıyla anlatıldıktan sonra bu araştırmada kullanıldığı için civa ve kadmiyum giderimi için uygulanan biyosorpsiyon prosesi adsorpsiyonun alt kademesi olduğu için adsorpsiyon daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Atıksularda ağır metaller ve toksisite yapan maddelerin uzaklaştırılması en önemli olan giderimlerdendir. Zira bu maddeler çevre sorunlarını en fazla öne çıkaran kirlilik sebeplerindendir. Uzun yıllardır bu tür problemlerle karşılaşılmasına rağmen etkili çözüm yöntemleri getirilememiştir. Ağır metal içeren atık sular işletmede uygulanan işlemlere, kullanılan malzemelere, kullanılan suya, işletmenin kapasitesine göre büyük farklılıklar göstermektedir. Ağır metal içeren atık suların arıtılması atık suların kaynaklarına göre farklılıklar gösterirler bu farklılıklar işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntemle bağlı olmakla beraber, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşik şekline dönüştürülmesi esasına dayanır. Ağır metallerle kirlenmiş atık sular genel olarak iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, sedimentasyon ya da kimyasal çöktürme yoluyla arıtılır (Lanouette 1977). Bu prosesler için yüksek enerji, pahalı sentetik reçineler ve kimyasal kullanımı gerekmektedir. Daha iyi teknolojilerin maliyeti daha yüksek olmakla birlikte çoğu zaman yeterli etkiye de sahip olmamaktadır. Günümüzde yapılan çalışmalarda ise hedef daha düşük maliyetle yüksek verim elde edilmesidir.

Başlıca olanları;

#### **a) İndirgeme-çökeltme yöntemi**

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir bileşik şekline indirgenir ve sonrasında, nötralize edilir, reaktifin aşırısı ise metali çökeltir. Metali ayırmak için karıştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri gerçekleştirilir. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır (Eckenfelder and Patterson 1977).

#### **b) Yükseltgeme – çökeltme yöntemi**

Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen formlara dönüştürülür. Bu atık arıtma prosesinde, havalandırma sedimentasyon(çökeltme) – filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Çöktürme havuzunda,

yükseltgenmenin tamamlanması için gerekli olan süreçte metal tutulduktan sonra yükseltgenmiş metal filtre ile sudan ayrılır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için, sadece havalandırma işlemi genellikle etkisi düşük veya etkisizdir. Bu durumda prosese kimyasal yükseltgeme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atık suların arıtımında kullanılır. Fe(II) iyonlarının giderilmesinde en önemli parametre pH'yı 7 (nötr) civarına getirip kimyasal çöktürme işlemini sağlamaktır (Eckenfelder and Patterson 1977).

#### **c) Nötralizasyon – çökeltme yöntemi**

Kadmiyum(II), krom(VI), bakır(II), demir(II), nikel(II), çinko(II) gibi ağır metal iyonları içeren atıksuya kireç, soda ve / veya sodyum hidroksit katılarak nötralize edilir. Hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için ise sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılmaktadır. Bu yöntem “doğrudan çöktürme” yöntemi olarak da bilinir.

#### **d) İyon değişimi**

Bu yöntemde ise ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvetler sayesinde fonksiyonel gruplar haline getirip katı yüzeyinde tutulmasını sağlamak amaçlanır, ortamdaki farklı türdeki iyonlar ile değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu sebepten iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Keskinler vd 1994).

#### **e) Adsorpsiyon**

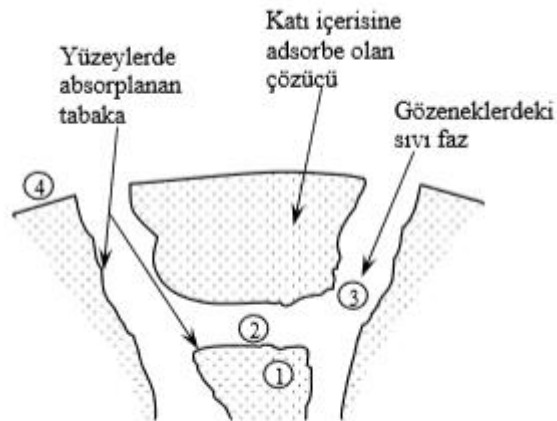
Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Çözülmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Weber 1972).

## 2.5. Adsorpsiyon

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi adsorpsiyon olayını açıklamaktadır, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış cisim adsorplanmış madde olarak adlandırılırken adsorplayan maddeye ise adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilmektedir. Taneciklerin tüm yüzeyinde ve kenar çizgileri üzerinde adsorpsiyonun gerçekleşmesi halinde yüzey doymuş denmektedir.

Gazlar için aynı durum yüksek sıcaklık ve basınç altında görölmektedir. Kılcal yoğuşumun gerçekleşmediği zamanlarda adsorpsiyon monomoleküler(yüzey tek tabaka halinde kaplanmış) yapıda gerçekleşmektedir.

Belirli bir adsorpsiyondan sonra, adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir denge haline gelmektedir. Şekil 2.3 bir gaz veya sıvının katı tanecik tarafından adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.3. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri (Perry and Green 1984)

Şekil 2.3 taşınım mekanizmasındaki bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve yerlerini göstermektedir. Şekildeki numaralar kütle transfer mekanizmalarını göstermektedir. Her bir kademe, farklı bir sürücü güç içermektedir ve bu yüzden her bir kademe farklı şekilde matematiksel olarak incelenebilir. Bu bağımsız kademeler şu şekilde ifade edilebilir.

1. Adsorplanmış durumda difüzyon. Bu kısım tanecik faz difüzyonu olarak da ifade edilmektedir.
2. Faz sınır tabakalarında tepkime
3. Tanecikler içinde sıvı fazda gözenek difüzyonu
4. Sorbent taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birbirlerinden farklıdır. Absorpsiyon da sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılmaktadır. Örneğin suyun sünger tarafından, su buharının  $\text{CaCl}_2$  tarafından soğurulması absorpsiyon olayıdır. Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır.

Adsorpsiyon tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel, kimyasal adsorpsiyon (veya aktive edilmiş adsorpsiyon), değişim adsorpsiyonu olmak üzere üçe ayrılır.

### **2.5.1. Adsorpsiyon çeşitleri**

Adsorpsiyon olayı üç şekilde gerçekleşebilmektedir: fiziksel adsorpsiyon (veya Van Der Waals adsorpsiyonu), kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Çizelge 2.7'de görülmektedir.

**Çizelge 2.7.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri

Özellikler	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon Isısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K'de hızlı	273 K'de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tek tabaka

### 2.5.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van Der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyonu pek çok madde, özellikle düşük sıcaklıklarda göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda maddenin sıvılaşmaya geçtiği derecelerde gerçekleşebilir ve adsorplanmış mol başına 10 kilokaloriden daha azdır. Van Der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hızları ölçülerek, yüzey alan ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü (tersinir) olup, hızlıca gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkileşimin karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin yaklaşmasıyla meydana geldiği kabul edilmektedir. Adsorpsiyondaki etkileşim nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan tipler, disperse adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler adsorban yüzeyinde kümelerin veya adacıkların oluşumunu meydana getirmektedir. Kümeleşme

şiddetli adsorplanan maddenin moleküler yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

### **2.5.1.b. Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal Adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmaktadır.

Adsorplanan tabaka, monomoleküler bir tabaka şeklinde meydana gelmektedir. Birçok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir.

Adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir (Berkem ve Baykut,1980; Erkut ve Tüzün,1984). Bu tip adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısısına eş değer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir. (Berkem ve Baykut 1980). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağlantının, tuz veya şelat türü komplekslerden meydana geldiği belirlenmiştir (Erdik ve Sarıkaya 1984; Schubert 1986; Sabah 1998). Kimyasal adsorpsiyon aktif adsorpsiyon veya kemisorpsiyon olarak da tanımlanabilir.

### **Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar**

- Fiziksel adsorpsiyon normal sıcaklıklarda herhangi bir adsorban ve adsorplanan madde arasında gözlenebilirken, kimyasal adsorpsiyon adsorban ile adsorplanan madde arasında kimyasal enerji gerektirir.
- Fiziksel adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalır. Kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıkta gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça artar.
- Fiziksel adsorpsiyonda Van Der Waals kuvvetleri etkinken kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
- Fiziksel adsorpsiyon adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı derecesinde (10 kcal mol<sup>-1</sup>) iken kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkime ısısı mertebesindedir (10-100 kcal mol<sup>-1</sup>)
- Fiziksel adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı olabilir
- Fiziksel adsorpsiyon yüksek sıcaklık ve düşük basınçta kolayca tersinirken kimyasal adsorpsiyon çok zor tersinir (Alp 2012).

Fiziksel adsorpsiyon meydana gelmemesi durumunda ise kimyasal adsorpsiyonun, adsorpsiyon enerjisi adsorplanmış gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşılık gelir (Hazırbulan 2006). Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farklar ise aşağıda sıralanmıştır.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van Der Waals kuvvetleri etkilidir ve bu iki molekül arasında elektron alış verişi veya elektron ortaklaşması söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon da ise adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında elektron alış verişi veya ortaklaşması ile fiziksel adsorpsiyondakine göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, desorpsiyon söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal şartlar değişmedikçe tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon,

adsorbent yüzeyinde belirli yerlerde sabit değildir, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir.

Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kkal/mol'ün altında olmasına karşılık kimyasal adsorpsiyonda 40 kkal/mol'den büyüktür. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulumlar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez, kimyasal adsorpsiyon da ise gerekir.

### **2.5.1.c. Değişim adsorpsiyonu**

Değişim adsorpsiyonu, adsorlanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ile küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

### **2.5.2. Adsorpsiyon izotermi**

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olacaktır. Bu durumda bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözültideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır.

Adsorpsiyonla ilgili olarak Langmuir, Freundlich, Temkin, Flory-Huggins, Hill, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, Halsey ve Henderson, Dubinin-Radushkevich(DR), Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi gibi birçok izoterm eşitliği ortaya konmuştur. Ancak bunlardan en sık kullanılanları *Langmuir*,



*Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin* izoterm modellerine göre bu çalışmalardan elde edilen veriler yorumlanmıştır (Sarıkaya 2019).

### **Freundlich izotermi**

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde (2.1) matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Her iki tarafın Ln'i alındığı zaman eşitlik aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (2.2)$$

$\ln C_e$ 'ye karşı  $\ln q_e$ 'nin grafiği çizildiğinde eğimden  $1/n$  değeri doğrunun kesim noktasından ise K değeri bulunur.

Burada;

$q_e$ , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı

$C_e$ , adsorplanan maddenin derişimi

$K_F$ , ve  $n$  adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

## Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. x/m oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen bir sınır değeri gösterir. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir (Langmuir 1916), yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekülli tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak,

Langmuir izotermi türetmiştir. Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir. Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_{m,L} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (2.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m,L}} + \frac{1}{q_m} \cdot C_e \quad (2.4)$$

Burada ;

$q_e$ , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{m,L}$ , m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı

$C_e$ , adsorplanan maddenin derişimi

$b_L$ , adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabittir.

Bu denkleme göre  $C_e$ 'ye karşı  $\frac{C_e}{q_e}$  grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden  $q_m$ , kayma değerinden ise  $K_L$  sabiti hesaplanır.

### Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir (Aharoni and Sparks 1991). Temkin izotermi şu şekilde ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{R.T}{b_{Te}} \cdot \ln(K_{Te} \cdot C_e) \quad (2.5)$$

Temkin eşitliğini lineer forma dönüştürecek olursak;

$$q_e = B \cdot \ln K_{Te} + B \cdot \ln C_e$$

Burada,

$K_{Te}$ , Temkin izoterm sabiti ( $L \cdot g^{-1}$ )

$b_{Te}$ , Temkin izoterm sabiti ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$R$ , gaz sabiti ( $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ )

$T$ , mutlak sıcaklık (K)'dir ve lineer formda yer alan  $B = \frac{R.T}{b_{Te}}$  oranıdır.

### Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

D-R izotermi yüzeyin homojen olduğu velhasıl adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu varsaydığından Langmiur izoterminden daha genel bir ilişkidir (Redlich and Peterson 1959). Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = q_{D-R} \exp(-\beta_{D-R} \epsilon_{D-R}^2) \quad (2.6)$$

$$\ln q_e = \ln q_{D-R} - K \epsilon^2 \quad (2.7)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \text{ olarak ifade edilebilir.} \quad (2.8)$$

Bu denklemde,

$C_e$  Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg dm}^{-3}$ ).

$R$  Evrensel gaz sabiti ( $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$ )

$T$  Sıcaklık (K)

$q_e$  Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$\epsilon$  Polanyi potansiyeli

$q_{D-R}$  Adsorbatın maksimum kapasitesi

$\beta_{D-R}$  D-R izoterm sabiti

$\ln q_e$ 'ye karşılık  $\epsilon^2$  grafiği çizilirse,  $\beta$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde ile  $\beta$  sabiti kullanılarak ortalama adsorblama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2 \beta)^{-1/2} \quad (2.9)$$

D-R izotermi adsorbentın poroz yapısıyla ilgilidir D-R izoterminde adsorbatın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri  $8-12 \text{ kJ mol}^{-1}$  değerleri arasında yer alması adsorblamanın genel olarak iyon değişimi ile olduğu anlamına gelir. Enerjinin  $8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ 'den küçük olması durumunda, adsorblama fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. Bunun tersine, enerji değeri  $8 \text{ kJ. mol}^{-1}$ 'den daha büyük ise, adsorblama mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Kurtoğlu 2006).

## 2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik adsorpsiyon işleminde sıcaklığa bağlı değişimin incelenmesi durumu söz konusudur. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminde prosesin kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğinin belirlenmesinde termodinamik parametrelerinden yararlanılmaktadır.

Literatür incelemelerinde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabileceği belirtilmektedir.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için (2.10.) temel termodinamik eşitliğine göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir (Singh and Pant 2003)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.10)$$

Adsorpsiyon denge sabiti ( $K_d$ )

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.11)$$

Formülü ile hesaplanır.

**$K_d$**  : Adsorpsiyon denge sabiti

**$C_{ads}$**  : dengedeki adsorplanan madde derişimini ( $mg L^{-1}$ ),

**$C_e$**  : denge anında çözültide kalan adsorplanan maddenin derişimini ( $mg L^{-1}$ ) göstermektedir.

(2.11.) yukarıda verilen denklem yardımı ile bulunan  $K_d$ , aşağıdaki denkleme (2.12.) yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunabilir.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (2.12)$$

Bu eşitliklerden yola çıkarak bağıntı (2.13)'de li Van't Hoff eşitliği türetilebilir.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (2.13)$$

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi değişimi (Kj/mol)

$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (Kj/mol)

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi (Kj/mol)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (8,314 J mol K<sup>-1</sup>)

Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından da  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunup reaksiyon gidişatı hakkında gerekli değerlendirmeler yapılabilir (Amana *et al.* 2008). Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki artışı ifade etmektedir (Kluczka *et al.* 2013).

## 2.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon dengesinin kurulması için gereken zamanı belirleyen teorik temeldir. Bir adsorpsiyonun kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi mekanizmalarını tespit etmek amacıyla uygulanan pek çok teori geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları Lagergren tarafından önerilen yalancı birinci dereceden kinetik model, Ho tarafından önerilen yalancı ikinci dereceden kinetik model ve kütle transfer mekanizması için Weber-Morris'in geliştirdiği partiküller arası difüzyon eşitliği modelidir.

Lagergren'in yalancı ***birinci dereceden kinetik modeli***, adsorpsiyon hızının adsorban yüzeyindeki boşluk sayısı ile doğrusal olarak orantılı olduğunu öne sürmektedir. Bu varsayım göre adsorpsiyon kapasitesi ile temas süresi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Febrianto *et al.* 2009).

$$q_t = q_e[1 - \exp(-K_1 t)] \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte;

$q_e$  : Denge durumundaki madde miktarını ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$  : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$  : Yalancı birinci dereceden hız sabitini ( $\text{dak.}^{-1}$ ) göstermektedir.

Eşitlik 2.14'den yararlanarak  $\ln(q_d - q_t)$  değerleri t'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi  $-k_1$  ve kesim noktası  $\ln q_e$  olan bir doğru vermektedir. Grafiğin doğrusallığını ifade eden  $r^2$  değerlerinin ise 1'e yakın olması gerekir. Hız sabiti  $k_1$ ,  $\log (q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik  $q_e$  değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

Ho'nun yalancı *ikinci dereceden kinetik modeli*, uygulamasının basit olması ve deneysel sonuçları makul bir şekilde temsil etmesinden dolayı birçok araştırmacı tarafından tercih edilen bir modeldir. Bu kinetik model aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.15)$$

Burada;

$k_2$  : Yalancı ikinci dereceden denge hız sabitini ( $\text{dak.}^{-1}$ )

$q_t$  : t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesini ( $\text{mg g}^{-1}$ ) göstermektedir.

Weber-Morris difüzyon eşitliği;

$$q_t = k_{id} x t^{\frac{1}{2}} + c \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir.

Bu eşitlikte;

$q_t$  : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_{id}$  : Partiküller arası difüzyon hız sabitidir ( $\text{mg g}^{-1} \text{ dak.}^{-1/2}$ )

Deneysel olarak hesaplanan (2.16)  $q_t$  değerlerinin  $t^{1/2}$  ye karşı grafiğinin doğrusal olması, partiküller arası difüzyonun adsorpsiyon sistemi içerisinde yer aldığı bir göstergesidir. Bununla birlikte doğrunun orijinden geçiyor olması ise difüzyonun hız belirleyici basamak olduğunu göstergesidir. Doğrunun orijinden geçmemesi difüzyonun kademeli olarak tabakalar şeklinde gerçekleştiğinin ve tek başına hız belirleyen basamak olmadığının bir göstergesidir (Metcalf *et al.* 2003).

## 2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbentin yüzey alanı, tanecik boyutu, adsorpsiyon sıcaklığı, pH, adsorbatın çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, karıştırma hızı gibi çeşitli faktörler adsorpsiyona etki etmektedir (Koçer 2013).

- **Adsorbentin Yüzey Alanı**

Bir adsorpsiyon işleminde adsorbentin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına "spesifik yüzey alanı" denir. Belli kütledeki katı adsorbentin adsorpsiyon yüzdesi, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ve gözenekli olması ile artar. Böylece adsorpsiyon olayında adsorbentin yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

- **Adsorbentin Tanecik Boyutu**

Adsorpsiyon olayında, adsorbentin tanecik boyutu adsorpsiyon hızını etkilediği için çok önemlidir. Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutu küçüldükçe artmaktadır. Çünkü daha küçük taneciklerin yüzey alanı daha büyüktür ve adsorbat madde ile teması daha fazla olacağından böyle yüzeylerde adsorpsiyon yüksek oranda gerçekleşir.



- **Adsorbentin Gözenek Boyutu**

Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. 0,8- 2 nm arasında olan adsorbentler mikropor, 2-50 nm arasında olan adsorbentler mezopor, 50 nm nin üzerindeki ise makropor yapıdadırlar. Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Ayrıca adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Geniş boyutlu maddelerin gözenek boyutunun adsorbentin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

- **Adsorbentin Çözünürlüğü**

Genellikle; bir maddenin adsorpsiyonu bulunduğu ortamdaki çözünürlüğü ile oldukça alakadardır. Adsorbentin çözünürlüğü ne kadar fazla ise adsorbent çözelti arasındaki bağ o kadar güçlü ve adsorpsiyon da o kadar fazla olur. Ayrıca; adsorpsiyon olayında adsorbentin çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder.

- **Karıştırma Hızı**

Adsorpsiyon hızı ortamın karıştırma hızına bağlı olarak etkilenmektedir. Genellikle adsorpsiyon artan karıştırma hızıyla artış göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşim artmakta ve daha fazla adsorpsiyon söz konusu olmaktadır. Ancak belli bir karıştırma hızından sonra adsorpsiyonda azalmalar söz konusu olabilir. Yani maksimum adsorpsiyon için limit bir karıştırma hızının belirlenmesi önem arz eder.

- **Çözelti pH'sı**

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etmenlerden biri de pH'dır. Çözeltide bulunan hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetli bir şekilde adsorplandıklarından ve her iki iyonda pH'ın ana etkeni olduğundan diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ortamın pH'sı hem adsorbent yapısını hem de adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Örneğin, yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve bu yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir.

Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Ayrıca ortamın pH'sı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar.

- **Sıcaklık**

Adsorpsiyon için sıcaklık önemli bir parametre olup adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlılığı endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Genellikle, adsorpsiyonda sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve buna bağlı olarak sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon artar. Sıcaklığın artması, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat bileşiğinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasında difüzyon oranını artırmaktadır (Bahadır 2005; Arslan 2009).

## **2.9. Biyosorpsiyon Prosesi**

Biyosorpsiyon, istenen maddelerin sulu çözeltiden biyolojik materyal ile uzaklaştırılması/bağlanması olarak tanımlanabilir. Bu tür maddeler organik ve inorganik olabilir ve çözünür ya da çözünmez yapıdadırlar (Gadd 2009). Özellikle kirletici konsantrasyonunun 100 mg L<sup>-1</sup>'den az olduğu yerlerde ve diğer arıtma yöntemlerinin

kullanımının etkisiz ve çok maliyetli olduğu durumlarda (Schiewer and Volesky 1995), literatürde, çok çeşitli doğal biyokütlenin sorplayıcı özellikleri genellikle atık su arıtımı için test edilmektedir.

### **2.9.1. Biyosorpsiyon**

Sorpsiyon, hem absorpsiyon hem de adsorpsiyon için kullanılan bir terimdir, bu terimler çoğu zaman karıştırılmaktadır. Absorpsiyon, bir haldeki bir maddenin başka bir hale geçişidir (yani, bir katı tarafından absorbe edilen sıvılar veya su tarafından absorbe edilen gazlar). Adsorpsiyon, iyonların ve moleküllerin katı madde yüzeyine fiziksel tutunması veya bağlanmasıdır. Bu durumda, arayüzde biriken malzeme adsorbat ve katı yüzey adsorbenttir (Gadd 2009). Biyosorpsiyon, sorbentin biyolojik bir matris olduğu adsorpsiyonun bir alt kategorisidir.

Biyosorpsiyon, iyonların sulu çözeltilerden biyokütle yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara hızlı ve geri dönüşümlü bağlanma işlemidir. Bu süreç hücrel metabolizmadan bağımsızdır. Biyosorpsiyon, literatürde etkili ve seçici bir işlem olarak sunulmaktadır. Biyosorpsiyon, pH 3-9 değerlerinde ve T 4-90°C sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilir. Optimum biyosorbent partikül büyüklüğü 1 ile 2 mm arasında olduğu zaman hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonun denge durumu çok hızlı bir şekilde elde edilir.

Bu proses yüksek sermaye yatırımı gerektirmediğinden işletme maliyetleri ekonomiktir. Ek olarak, biyolojik materyaller genellikle ucuzdur ve tarımdan veya endüstriyel atıklardan elde edilebilir (Kuyucak 1990). Konvansiyonel arıtma yöntemlerine göre biyosorpsiyonun etkileyici özellikleri şunlardır: düşük maliyet, yüksek verim, kimyasal ve biyolojik çamurun en aza indirilmesi, ilave bir besin gereksiniminin olmaması, biyosorbent rejenerasyonu ve metal geri kazanımı olasılığıdır (Kratochvil and Volesky 1998).

## 2.9.2. Biyosorbentler

Doğada mevcut olan çok çeşitli biyomalzemeler arzu edilen kirletici maddelerin uzaklaştırılması için biyosorbent olarak kullanılmıştır. Her türlü mikrobiyal, bitkisel ve hayvansal biyokütle ve bunların türevleri, çeşitli şekillerde ve çeşitli maddelerle ilgili olarak büyük ilgi görmüştür (Al-Masri *et al.* 2010). Bununla birlikte, son yıllarda tarımsal atık maddelere, polisakaritlere ve endüstriyel atık biyomateryallere dikkat çekilmiştir (Reddy 2012, 2013). Bu biyomalzemeler arasında, doğal bir amino polisakarit olan kitosan, yüksek amino ve hidroksil fonksiyonel grupları içerdiği için çok sayıda su kirletici maddeyi uzaklaştırmada büyük ilgi görmüştür.

Ayrıca, biyolojik maddeler, özellikle bakteri, siyanobakteriler, algler (mikro algler, makro algler, deniz yosunları), mayalar, mantarlar ve likenler dahil olmak üzere çok sayıda biyolojik malzeme, iyi performansları, düşük maliyetleri ve büyük miktarlarda bulunabilirlik nedeniyle ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılması için büyük dikkat çekmiştir. Bol şelatlayıcı fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle, tüm biyolojik materyaller, metal iyonları için daha fazla afiniteye sahiptir (Volesky 2007).

Yukarıda belirtilen doğal biyosorbentlerin dışında, literatürde, diğer birkaç biyomalzeme çok ilgi görmüştür ve bunlar: pirinç kabuğu (Manique *et al.* 2012), hindistan cevizi kabuğu (Acheampong *et al.* 2013), bitki kabukları (Reddy *et al.* 2012, 2011) , yapraklar (Reddy *et al.* 2010, 2012), talaş (Witek-Krowiak 2011, 2013), şeker kamışı torbası (Khoramzadeh *et al.* 2013) ve turba yosunu (Ma and Tobin 2003) gibi biyolojik malzemelerden oluşmaktadırlar.

Biyosorbentler genellikle doğal olarak bol atıklı biyokütlenin etkisiz hale getirilmesi ile hazırlanır ve genellikle son kurumadan önce asit veya baz ile yıkayarak bir ön işleme tabi tutulur. Ayrıca, kuru biyokütlenin basit bir şekilde kesilmesi veya öğütülmesi, istenen boyutta stabil biyosorbent partikülleri elde edilmesini sağlar (Fourest *et al.* 1994).

Genel olarak, kullanılan biyosorbentlerin çoğu ölü biyokütledir; bu, canlı mikroorganizmaların kullanımıyla karşılaştırıldığında özel avantajlar sağlar: ölü hücreler kolayca saklanabilir veya daha uzun süreler boyunca kullanılabilir, ölü biyokütle metal toksisite sınırlamalarına tabi değildir, besin kaynağı gerektirmez, metal iyonu yüklü biyosorbentler kolayca desorbe edilip tekrar kullanılır (Baysal vd 2009; Selatnia *et al.* 2004). Bununla birlikte, canlı olmayan biyokütlenin toz halinde kullanımı, bazı biyokütlelerin reaksiyon sisteminden ayrılmasındaki zorluk, rejenerasyondan sonra kütle kaybı, zayıf mekanik mukavemet ve kesikli ve sürekli sistemlerde kullanımını zorlaştıran küçük partikül boyutu gibi bazı dezavantajlara sahiptir.

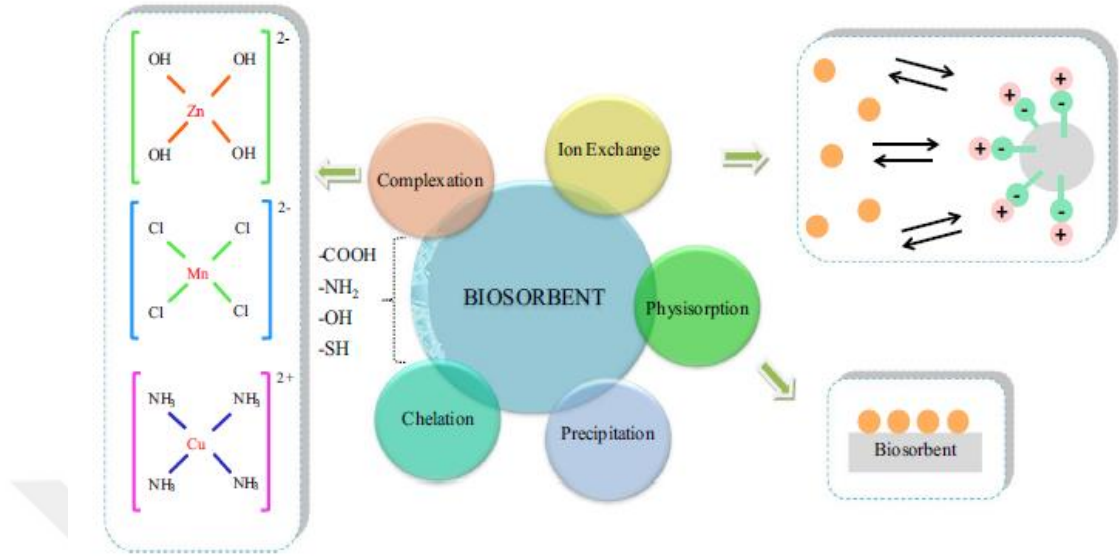
### **2.9.3. Biyosorpsiyon temelinde rol oynayan mekanizmalar**

Metal bağlanmasından sorumlu mekanizmalar, biyokütle tipine ve örnek numunede bulunan kirleticiye göre farklılık göstermektedir (Michalak *et al.* 2013).

Biyolojik maddelerin karmaşıklığından dolayı, aynı anda birkaç mekanizmanın mevcut olması oldukça olası bir durumdur (Fomina *et al.* 2014; Vijayaraghavan *et al.* 2015).

Fiziksel sorpsiyon, Van der Waals çekim kuvvetlerinin varlığı ile ilişkiliyken, kemisorpsiyon adsorbatlar ve biyokütle yüzey fonksiyonel grupları arasındaki nispeten güçlü kimyasal bağların bir sonucu olarak gerçekleşir (Abdolali *et al.* 2014). Toksik metallerin ve metaloidlerin uzaklaştırılması, hem kimyasal hem de fiziksel mekanizmaları içerebilir (Vijayaraghavan *et al.* 2008a).

Şekil 2.4 biyolojik substratlar kullanılarak metallerin uzaklaştırılmasında rol oynayan farklı mekanizmaları göstermektedir (Leticia *et al.* 2019).



**Şekil 2.4.** Metallerin ve metaloitlerin biyosorpsiyonu ile ilgili mekanizmalar (Leticia *et al.* 2019).

Metallerin ve metaloidlerin biyosorpsiyonunda kimyasal bağlanma (kompleksleşme, şelatlaşma), iyon değişimi, physisorpsiyon, mikro çökeltme ve/veya oksit indirgenmesi aynı anda bulunabilir. Bir biyosorbent yüzeyinde, COOH, NH<sub>2</sub>, OH ve SH gibi bazı fonksiyonel gruplar, sıklıkla mevcut gruplardır. Biyolojik substratın işlevsel bir grubu ile bir metal iyonu arasında oluşabilen bazı metal komplekslerinin örnekleri gösterilmiştir. Örneğin, tetrakloromanganez (II) iyonu, biyosorbent yüzeyinde bulunan klorür grupları ile sulu bir çözeltide bulunan mangan arasında oluşturulabilir.

( ● ) Metal iyonu.

### 2.9.3.a. Kimyasal bağlanma

- **Kompleks oluşumu**

Çözeltilerden metal uzaklaştırılması, metal iyonu ve hücre duvarının aktif grupları arasındaki etkileşimin ardından hücre yüzeyinde kompleks bir oluşumla gerçekleşebilir. Kompleks bir bileşik, metal katyonları olan bir veya daha fazla merkezi atomun

etrafındaki bağılı bir ligand dizisi ile birleştirilmesiyle gerçekleşen çok atomlu bir moleküldür. Bunlar, serbest çift elektron içeren organik moleküller veya inorganik türlerdir (katyonlar veya anyonlar). Bağlanma işlemi elektrostatik, kovalent veya her ikisinin bir kombinasyonu olabilirken (Srivastava et al. 2010; Volesky 2003a), kompleks bileşikler, nötral, pozitif veya negatif yüklü olabilir. Şekil 2, biyolojik substratın fonksiyonel bir grubu ile bir metal iyonu arasında oluşturulabilecek bazı metal kompleks örneklerini gösterir.

- **Şelatlaşma**

Şelatlaşma, şelat bileşiklerinin oluştuğu bir işlemdir. Bir ligand merkez atomuna iki veya daha fazla koordinatör atom aracılığıyla bağlanırsa, kompleks şelat olarak adlandırılır (Javanbakht *et al.* 2014). Farklı biyokütlenin, metal şelatlaşması için faydalı ligandları içerdiği bildirilmiştir. Örneğin, Jaafar *et al.* Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasının, *Deinococcus Radiodurans* bakteriyel biyokütlesinin karboksil grupları ile bir şelat oluşumu yoluyla meydana geldiğini bildirmiştir (Jaafar ve ark. 2016). Biyokütle ile metal bağılı biyokütle arasındaki FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla, C-O bağına atfedilen  $1387\text{ cm}^{-1}$ 'de pik bölgesinde bazı değişikliklerin gözlemlendiği, biyokütle sırasıyla Cd (II) ve Pb (II) iyonlarına maruz kaldığında bu pikin  $1392$  ve  $1390\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı açıklanmıştır.

- **İyon değişimi**

İyon değişimi, çözeltide bulunan katyonlar ve hücre duvarının negatif yüklü grupları veya tersi arasındaki elektrostatik etkileşimleri içeren geri dönüşümlü bir değişim süreci olarak bilinir (Abdolali *et al.* 2014). Biyokütlenin hücre duvarı temel yapı taşları olarak çoğunlukla polisakkaritler içerir ve iki değerli metal iyonlarının polisakkaritlerin zıt yüklü iyonları ile yer değiştirdiği iyi bilinen bir gerçektir (Veglio *et al.* 1997; He *et al.* 2014). Aslında, biyomalzemeler  $-\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , fosfat, sülfat, tiyol veya diğer gruplar da dahil olmak üzere iyon değişim bölgeleri sunabilen sayısız fonksiyonel gruba sahiptir (Escudero *et al.* 2016). Cu (II)'nin *Cystoseira crinitophylla* biomass tarafından

biyosorpsiyonunun, metal iyonları ile kahverengi alglerin polisakkarit zincirlerinde bulunan hidroksil oksijenleri arasında gerçekleştiği gösterilmiştir (Christoforidis *et al.* 2015). İyon değişim mekanizmasında pH önemli bir rol oynar. Düşük pH değerlerinde, bağlanma bölgeleri için metal iyonları ve protonlar arasındaki rekabet sonucunda biyosorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde azaldığı, bazik pH değerlerinde ise Cu (II)'nin hidroksil olarak çökelme riskinin olduğu doğrulanmıştır.

- **Fiziksel sorpsiyon**

Daha önce yorumlandığı gibi, fiziksel sorpsiyon spesifik değildir ve kimyasal mekanizmalara kıyasla daha zayıf kuvvetler içerir. Fiziksel sorpsiyon işlemlerinde yer alan aktivasyon enerjisi 1 kcal/gmol'den azdır (Volesky 2003b). Etkileşim enerjisi çok zayıf olmasına rağmen (~ 10–100 meV) (Oura *et al.* 2003), fiziksel sorpsiyon kirlilik uzaklaştırma alanında önemli bir rol oynar. Cid ve diğ., Cu (II)'nin kahverengi makroalg olan *Durvillaea Antarctica* yüzeyindeki biyosorpsiyonunun iyon değişimi mekanizmasından sonra heterojen çoklu bir tabaka oluşumu ile fiziksel sorpsiyona bağlı olduğunu bildirmiştir (Cid *et al.* 2015). Bu, biyokütle kullanılarak toksik metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için gerçekleşebilecek eş zamanlı mekanizmaların iyi bir temsilidir.

- **Mikro-çökelme**

Mikro çökelme mekanizması, sorbatın çözünürlüğü sınır değerine ulaştığında meydana gelir. Metal ve hücre yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşimle tanımlanır ve metabolizmaya bağlı olmayan bir işlemdir (Naja *et al.* 2011). Liu ve iş arkadaşları, karpuz kabuğunun, Cu (II), Zn (II) ve Pb (II)'nin uzaklaştırılmasında etkili bir biyosorbent olduğunu ve iyon değişimi ve mikro çökelme mekanizmalarının metal biyosorpsiyonundan sorumlu olduğunu göstermişlerdir (Liu *et al.* 2012). Dahası, bakteriyel biyokütle kullanılarak Pb (II)'nin, fiziksel sorpsiyon, mikro çökelme ve iyon değişimi dahil olmak üzere çeşitli mekanizmalar yoluyla uzaklaştırılması da incelenmiştir (Jin *et al.* 2016).



- **Oksit indirgemesi**

Bir elektron veren element ve bu elektronu kabul edecek başka bir element mevcutsa bir oksit indirgeme reaksiyonu meydana gelebilir. Bununla birlikte, metalleri biyokütle kullanarak nihayet ortadan kaldırmak için başka bir mekanizmaya ihtiyaç duyulur. Örneğin, çay atıkları ve hurma çekirdekleri, toksik Cr (VI) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırma potansiyelleri açısından araştırılmıştır (Albadarin *et al.* 2013). Yazarlar, biyosorpsiyon prosesinin, Cr'nin biyokütlenin pozitif yüklü fonksiyonel gruplarına ilk biyosorpsiyonu ve ardından asidik bir ortamda Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesiyle gerçekleştiğini kanıtlamışlardır. FTIR analizleri,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  ve  $O - CH_3$  fonksiyonel grupların metallerin biyosorpsiyonu ve indirgenmesinde önemli bir oynadığı kanıtlamıştır (Albadarin *et al.* 2013).

### **Biyosorpsiyon yönteminin avantajları**

- Ölü biyokütle genellikle atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
- Biyokütle cansız olduğundan üreme parametreleri elimine edilebilir. 3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir, biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
- Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
- Metal desorbe edilebilir veya geri kazanılabilir.
- Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

### **Biyosorpsiyonun dezavantajları**

- Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metale doymun hale gelmektedir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda daha ileri arıtım için metali desorbe etmek gerekmektedir.
- Ölü hücreler çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.

- Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
- Organik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir.

## 2.10. Kaynak Özetleri

Gözükızıl (2013) tarafından yapılan çalışmada Sentetik tekstil boyarmaddesi olan reaktif grubu remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin biyosorpsiyon ve fenton prosesi yöntemi ile giderimi bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. Biyosorpsiyon deneyleri için ayçiçeği küspesi biyosorbent olarak kullanılmıştır. Deneylerde boyarmadde biyosorpsiyonu için; pH, başlangıç konsantrasyonu, biyosorbent miktarı etkisi, elektrolit etkisi, temas süresi ve sıcaklık etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetiği, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmıştır.

Ayçiçeği küspesine ön ve elementel analizi uygulanıp, FTIR spektrum değerleri alınmıştır. Fenton ve foto-fenton prosesleri için yapılan deneylerde; demir sülfat miktarı, hidrojen peroksit miktarı ve pH etkisi incelenmiş, kinetik çalışmaları yapılmıştır.

Ayçiçeği küspesi üzerine boyarmaddelerinin biyosorpsiyonun da optimum şartlarda renk giderimi remazol red için %71 ve remazol yellow için %70 olarak bulunmuştur. Deneysel verilerin, yalancı ikinci dereceden kinetik model ile ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Fenton ve Foto-Fenton proseslerinden oluşan ileri oksidasyon teknikleri remazol red ve remazol yellow boyarmaddelerinin üzerinde uygulanmış ve her bir sistem özellikle renk giderimi açısından ayrı ayrı incelenmiştir. Fenton prosesi ve Foto-Fenton prosesi için optimum şartlarda renk parametrelerinde elde edilen giderim verimleri Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için sırasıyla remazol red için %98 ile %99, remazol yellow için %85 ile %87 olarak bulunmuştur.

Deniz vd. (2014)'ın yaptıkları çalışmada, kızılçam kozalak ve yaprak biyosorbentleri tarafından biyosorplanan Basic Red 46 ve Acid Yellow 220 boyalarının biyosorbent yüzeylerinden desorpsiyonu için seyreltik (0.1 M) HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Biyosorbentlerin boya biyosorpsiyonunda yeniden kullanım potansiyellerini değerlendirmek için ardışık biyosorpsiyon/desorpsiyon döngüsü aynı biyosorbentle üç kez tekrarlanmıştır. 0.1 M HCl kullanımı ile Basic Red 46 boyasının kozalak ve yaprak biyosorbentlerinden en düşük boya desorpsiyonu sırası ile %90.88 ve %95.99 olarak belirlenmiştir. 0.1 M NaOH kullanımı ile Acid Yellow 220 boyası için kozalak ve yaprak biyosorbentlerinden en düşük boya desorpsiyonu sırası ile %88.37 ve %86.79 olarak bulunmuştur. Sonuçlar, bu biyosorbentlerin ekonomik bir şekilde boya biyosorpsiyon çalışmalarında tekrar tekrar kullanılabilceğini göstermiştir.

Sentürk vd (2013) tarafından yapılan çalışmada "Equilibrium and Kinetic Studies on the Biosorption of 2-chlorophenol and 4-chlorophenol by Live *Aspergillus niger*." Canlı *Aspergillus niger* Üzerine 2-Klorofenol ve 4-Klorofenol Biyosorpsiyonunu Gösteren Denge ve Kinetik Çalışmalarında canlı olarak kullanılan *Aspergillus niger*'in 2-klorofenol ve 4-klorofenolü giderme potansiyeli değerlendirildi Biyosorpsiyon özellikleri başlangıç pH'ı, temas zamanı, başlangıç klorofenol konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu ve sıcaklık gibi artım koşullarından etkilendi Canlı *A. niger* üzerine 2-klorofenol ve 4-klorofenol biyosorpsiyonu için optimum pH değeri doğal pH (pH 5.1) olarak bulundu. 2-klorofenol biyosorpsiyonu 48 saatte dengeye ulaşırken 4-klorofenol 96 saatte dengeye ulaştı. Sorpsiyon çalışmalarından 2-klorofenol alımının 4-klorofenol alımından daha yüksek olduğu gözlemlendi 2-klorofenol ve 4-klorofenolün sorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich eşitliğine göre modellendi Denge verisi 2-klorofenol ve 4-klorofenol için Langmuir izoterm modeline uydu.

Biyosorpsiyon hızları özellikle 4-klorofenol için iyi korelasyonla partikül içi difüzyon modeline uygunluk gösterdi Başlangıç 2- klorofenol konsantrasyonu 50 mg L<sup>-1</sup>'den 690 mg L<sup>-1</sup>'ye arttığı zaman *A.niger*'in biyosorpsiyon kapasitesi 4.81'den 38.8 mg g<sup>-1</sup>'e arttı. Fakat maksimum 4-klorofenol biyosorpsiyon kapasitesi pH 5.1 ve 28°C sıcaklıkta 260.8 mg L<sup>-1</sup> başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonu için 12,26 mg g<sup>-1</sup> olarak elde edildi

Bu araştırma gösterdi ki seçilen mantar türü ile biyosorpsiyon işlemi atıksudan 2-klorofenol ve 4-klorofenolü gidermek için kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Özbay (2012)'ın gerçekleştirdiği çalışmada ayçiçeği küspesini kullanmıştır öncelikle ayçiçeği küspesini havada kurutmuş, öğütmüş ve  $0.85 > D_p > 0.50$  parçacık boyutu elde etmek için elemiştir. Hammaddenin ön analizi yapılmış, elementel analizi ve FT-IR spektrumu alınmıştır. Biyosorpsiyon deneylerinde  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ lik Remazol Red stok çözeltisi hazırlanmıştır. pH etkisini incelemek için yapılan deneyler pH 2-8 arasında çalışılmıştır. Uygun pH belirlendikten sonra deneyler adsorban miktarı, bekleme süresi, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık–bekleme süresi etkisini incelemek için tekrarlanmıştır.

Çözeltideki boyar madde derişimi UV Spektrofotometresi (Perkin Elmer LAMBDA-25) kullanılarak saptanmıştır. Sulu çözeltilerden biyosorpsiyon yöntemi ile Remazol Red boyarmaddesinin giderimi sonuçlarına göre en iyi giderim pH 2'de gerçekleşmiştir. Optimum adsorban miktarı  $0.1 \text{ g/50 mL}^{-1}$  bekleme süresi 1 saat ve boyarmadde derişimi  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sıcaklık  $20^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Adsorsiyon verilerine göre çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi incelenildiğinde sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_0$ )  $39.84 \text{ mg g}^{-1}$  olarak hesaplanmış, sıcaklık ve bekleme süresi verilerine göre yüksek korelasyon değerleri bulunmuş, adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

Özdemir (2015) yaptığı çalışmasında Viktorya Mavisı R (VMR) boyarmaddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimi için iki farklı biyosorban olan kitosan ile immobilize edilmiş kemik unu (KİKÜ) ve kitosan ile immobilize edilmiş ayçekirdeği kabuğu (KİAK) biyosorban olarak kullanılmıştır. VMR tekstil boyarmaddesinin biyosorpsiyonuna pH, biyosorban miktarı, temas süresi, iyonik şiddetin etkisi, başlangıç adsorbat derişimi, sıcaklık ve biyosorpsiyon-desorpsiyon döngü çalışmaları kesikli sistemde her iki biyosorban için araştırılmıştır. Optimum koşullar belirlendikten sonra KİKÜ ve KİAK'ın atık su sisteminden giderimi incelenmiş ve

verimler %90.40 ve %89.99 olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel bulgular kinetik ve izoterm modellerle analiz edilmiştir.

Kinetik modeller olarak yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeli yanında tanecik içi difüzyon modeli kullanılırken, izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich modelleri kullanılmıştır.

Dede (2018)'nin gerçekleştirdiği çalışmasında Atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme çalışmasında atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması çalışmasında, atık sulardan Al, Fe, Pb, Cr, Cu, As ve Cd metallerinin aynı anda gideriminde tarımsal bir atık olan fındık kabuğu adsorbent olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun ortam pH'ı ve sıcaklığından önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Optimum pH 5.0 ve optimum sıcaklık 22°C olarak bulunmuştur. Başlangıç metal derişiminin etkisi 0.5-20 mg L<sup>-1</sup> aralığında değişen derişimlerde, adsorbent miktarının etkisi ise 1-20 g L<sup>-1</sup> aralığında incelenmiştir. Başlangıç metal derişimi 10 mg L<sup>-1</sup>'e kadar arttıkça giderim değerleri kadmiyum genel olarak artış eğilimi göstermiştir. Adsorbent miktarının ise 10 g L<sup>-1</sup>'e kadar artması ile giderimin arttığı, daha ileri bir artışın sonuçları önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve hız kısıtlayıcı basamağın belirlenmesi amacıyla, deneysel verilere basit kütle aktarımı ve kinetik modeller uygulanmıştır. Her bir kirletici metalin adsorpsiyonunda hem dış kütle aktarımının hem de iç difüzyonun önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ise ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı gözlenmiştir.

Terzioğlu vd (2017) Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi çalışmasının amacı manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltiden kurşun ve nikel ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesi üzerine perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri araştırılmıştır.

Mikrokürelerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiş ve ıslak mikrokürelerin çaplarının 2.4-2.8 mm arasında, kuru mikrokürelerin çaplarının ise 1.8 - 1.9 mm arasında değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. Mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24. saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Demiroksit içeren mikrokürelere perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır.

SEM görüntüleri mikrokürelerin yüzeylerinin pürüzlü ve küremsi yapıda olduğunu göstermiştir. SEM-EDX analizi manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe içerdiğini ortaya koymuştur. XRD spektrumuna göre demir oksit partiküllerinin kristal yapı gösteren  $Fe_3O_4$  olduğu sonucuna varılmıştır. TGA analizine göre perlit eklenmesi mikrokürelerin termal dayanıklılığını artırmıştır. Mikrokürelerin adsorpsiyon veriminin çözeltinin pH'ı, çözeltideki başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve perlit eklenmesiyle değiştigi görülmüştür. Çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı da artmıştır.

Yüksek oranda perlit ilave edilmesi mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur. Tablolar incelendiğinde yüksek regresyon katsayısı ( $R^2$ ) değerinden dolayı Pb (II) ve Ni (II) metal iyonu içinde en uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bulgulara göre manyetik aljinat/perlit kompozit mikroküreler sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilir. Çalışmada kullanılan mikrokürelerin etkinliğini gösterebilmek ve genel bir varsayım yapabilmek için diğer metal iyonlarının yanısıra perlit veya demiroksit partiküllerinin adsorpsiyon verimlerinin araştırılması önem taşımaktadır.

Bingöl (2018) tarafından yapılan çalışmada Kerozende Di-2-etilhekzil Fosforik Asit İçeren Bulk Sıvı Membranla Çinko İyonlarının Taşınımına Karıştırma Hızının Etkisi

çalışmasında, sıvı membran prosesiyle çinko iyonlarının çift yönlü taşınımına taşıyıcı ve verici faz karıştırma hızlarının etkisi incelenmiştir.

Taşıyıcı olarak kerozende çözülmüş di-2-etilhekzil fosforik asit kullanılmıştır. Denemelerde verici faz karıştırma hızı 100 rpm'de sabit tutulurken yakalayıcı faz karıştırma hızı 100, 200, 300 ve 450 rpm olarak değiştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çalışılan karıştırma hızlarında verici fazdaki çinko iyonlarının zamanla tek üssel logaritmik eğri verecek şekilde azaldığını, yakalayıcı fazda ise arttığını göstermiştir. Denemelerde karıştırma hızının artmasıyla çinko iyonlarının giderim hızının arttığı, ancak çok yüksek karıştırma hızlarında organik çözücünün verici ve yakalayıcı fazlar içerisinde emülsiyon zerrecikleri şeklinde dağıldığı tespit edilmiştir.

Demirbaş vd (2016)'ın gerçekleştirdikleri çalışmada Kazein Yüzeyine Metil Violetin Biyosorpsiyonu amaçlanmıştır, sulu çözeltilerden kazein yüzeyine Metil Violet boyar maddesinin adsorpsiyonu için zaman, pH, iyon şiddeti ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi Deneysel sonuçlara göre; kazein yüzeyine adsorbe olan boyar madde miktarlarının, artan iyon şiddeti (0.1-0.01) ile azaldığı fakat artan sıcaklık (18-45 °C) ve artan pH (2.2-3.8) ile arttığı bulundu. Deneysel çalışmalar sonucu; adsorpsiyon denge süresinin yaklaşık olarak 3 saat, adsorpsiyon işleminin endotermik ve ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi.

Rocha *et al.* (2009)'nın gerçekleştirdiği çalışmada Endüstriyel atıklarda Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında biyosorban olarak pirinç samanının kullanılması incelenmiştir. Bu çalışmada Adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında sulu çözeltilerden Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) iyonlarını adsorbe etmek için bir biyosorban olarak En iyi adsorpsiyon koşullarını sağlamak için çeşitli türde pirinç samanı kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon izotermi Freundlich denklemine yerleştirildi Deneysel verilere ve Freundlich modeline göre, adsorpsiyon sırası, pirinç samanında Cd (II) > Cu (II) > Zn (II) > Hg (II) idi. Bu hızlı adsorpsiyon prosesi, pH

5.0'da maksimum adsorpsiyon ile 1.5 saatten önce dengeye ulaştı. Adsorpsiyon işleminin termodinamik yönleri incelendi.

Biyosorbent materyali, endüstriyel atık suların gerçek numunelerinin Cu, Zn, Cd ve Hg iyonlarının giderilmesi için kolonlarda kullanıldı ve verimi incelendi.

Pirinç samanı, çok hızlı bir adsorpsiyon işleminde sulu çözeltilerden iki değerlikli Cu (II), Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) uzaklaştırılması için çekici bir adsorbandır. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri pH değerleri ile değişmektedir, pH 5.0'da daha yüksektir, tüm adsorpsiyonlar için deneysel olarak  $25\pm 1^\circ\text{C}$ 'de sabitlenir ve elde edilen değerler Cu (II) için 0.128, 0.132, 0.133 ve 0.110 mmol  $\text{g}^{-1}$ 'dir. Toplu adsorpsiyon sistemi kullanılarak sırasıyla Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) değerleri incelenmiştir.. Pirinç samanı, metal iyonlarını Cu (II), Zn (II), Cd (II) veya Hg (II) çözeltileriyle ayrı ayrı kontamine olmuş endüstriyel etkenlerden ekstrakte etme kabiliyetini gösterir.

Metalik iyonların uzaklaştırılması için kolonlarda biyosorbent kullanımı, Cu, Zn, Cd ve Hg ile kontamine olmuş endüstriyel etkiler için yüksek verim göstermiştir. Termodinamik açıdan, zehirli metal iyonlarının pirinç samanı üzerindeki adsorpsiyon işlemi, adsorban yüzeyinde adsorbe edilen metalin organizasyonu ile ilişkili entropinin azalmasıyla ekzotermik olmuştur.

Feng *et al.* (2011)'in gerçekleştirdiği çalışmada amaç Sentetik sulu çözeltilerden biyosorbent olarak kullanılan portakal kabuğu ile ağır metallerin giderimidir. Bu eleştirel derlemede, ağır metal kirliliğinin gideriminde düşük maliyetli lignoselülozik malzemelerin potansiyel uygulamaları vurgulanmaktadır. Bağlanma mekanizması, nispi alım kapasiteleri, modifikasyonun alım kapasitelerindeki artışa etkisi, denge, kinetik ve termodinamik modelleme ile ilgili bilgileri içerir. Bu çalışma, fonksiyonel grupların biyosorpsiyon sürecinde rolü hakkında iyi bir analiz yapmaktadır. Bununla birlikte, endüstrinin geleneksel teknolojilerinin yerine biyosorpsiyon işlemi gerçekleştirilememektedir.



Çok metalli numuneler ve gerçek dünya örneklerinde düşük maliyetli lignoselülozik malzemelerin değerlendirilmesi, düşük maliyetli modifikasyon yöntemleri, çok işlevli lignoselülozik malzemelerin geliştirilmesi bu arıtım yönteminin tercih edilmesinde yardımcı olabilir.

Šćiban *et al.* (2007)'ın gerçekleştirdiği çalışmada amaç Galvanik atıksudan ağır metallerin ahşap talaşı tarafından adsorpsiyonudur. Bu çalışmada  $Cr^{3+}$ 'ün su çözeltilerinden, *Jatropha curcas*'ın biyosorbent olarak talaş kullanılarak giderilmesi değerlendirildi. Adsorpsiyon testleri, çözeltinin pH'sının, adsorban kitlesinin, temas süresinin, ilk  $Cr^{3+}$  konsantrasyonlarının ve adsorpsiyon prosesi sırasında çözelti sıcaklığının etkisini değerlendirmek için çeşitli denemeler gerçekleştirildi. Adsorpsiyonu kontrol eden mekanizmaları araştırmak için kinetik, adsorpsiyon izotermi ve termodinamik çalışmalar yapıldı. Adsorpsiyon prosesi için ideal koşullar, adsorban ve adsorbat arasındaki 60 dakikalık bir süre zarfında, 5.5 ve 8.0 g L<sup>-1</sup> adsorban kütlesinin çözeltisinin pH'ını içermiştir.

*Curcas*'ın testerere tozu olarak nitelendirilen talaş için Langmuir modelinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mono ve çoklu tabakalarda kemisorpsiyonun meydana geldiği ve sırasıyla 22.11, 18.20 ve 22.88 mg g<sup>-1</sup> kaydedildi. Sonuçlar, *J. curcas*'tan elde edilen biyosorbentler ile, kirlenmiş su kaynaklarından  $Cr^{3+}$ 'ı geri kazanma potansiyelinin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Ding *et al.* (2012)'in yaptığı çalışmada Pirinç samanı ile sulu çözeltilerden Cd(II)'nin biyosorpsiyon ile giderimi amaçlanmıştır. Bu çalışmada Kadmiyum pirinç üretiminde toksik etkisi yüksek olan metallere aittir. Pirinç samanı, ağır metaller tarafından kirlenmiş büyük ölçekli atık sulardan Cd'yi uzaklaştırma potansiyeline sahiptir, çünkü 5 dakikalık kısa bir biyosorpsiyon denge süresi, yüksek biyosorpsiyon kapasitesi (13.9 mg g<sup>-1</sup>) ve 2.0-6.0 pH aralığında yüksek temizleme verimi sergilemiştir.

Ana Cd biyosorpsiyon mekanizması, CC, CO, OH ve karboksilik asitler gibi fonksiyonel gruplarla bağ yapması sonucu K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> ile Cd<sup>2+</sup> iyon değişimi

gerçekleşmiştir. %0.5 (ağ/hac) pirinç samanı, 3 saat boyunca 150 r/dak.'da çalkalanarak 50 mg mL<sup>-1</sup> CdSO<sub>4</sub> çözeltisine maruz bırakıldığında, sudaki Cd'nin yaklaşık %80'i emilmiş ve pirinç samanındaki Cd içeriği %8'e ulaşmıştır. -10 mg g<sup>-1</sup>, metal bakımından zenginleştirilmiş pirinç samanının, metal içeriğinin endüstriyel maden kalitesi ve kolay metal geri kazanımı sayesinde yüksek kalitede biyo-cevher olabileceği öne sürülmektedir.

Fiol *et al.* (2006)'un gerçekleştirdiği çalışmada Sulu çözeltilerden zeytin çekirdekleri ile Pb(II), Ni(II), Cu(II) ve Cd(II)'nin sorpsiyonu amaçlanmıştır. Bu çalışmada Zeytinyağı üretim sürecinde ortaya çıkan zeytin çekirdeği atıklarının biyosorbent olarak kullanımı ile, Pb (II), Ni (II), Cu (II) ve Cd (II)'ca zengin atık sularında ve tarımsal faaliyetler sonucu ağır metallerce zengin atık suların arıtımında kullanılabilirliği açısından incelemeler yapılmıştır. Bu zeytin çekirdekleri selülozik, matriks yapısıyla ve potansiyel metal bağlama aktif bölgelerinin zengin olmasına bağlı olarak arıtımda avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Temas süresi, çözelti pH'ı, iyonik ortam ve başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi, oda sıcaklığında yapılan deneylerle incelenmiştir. Maksimum metal emiliminin başlangıç pH'ta 5.5-6.0 civarında gerçekleştiği bulunmuştur.

Kinetik araştırmalar, başlangıçtaki alımın hızlı olduğunu ve çalışılan tüm metaller için 1 saat içinde denge kurulduğunu ve verilerin yalancı ikinci dereceden reaksiyonu takip ettiğini ortaya koydu. İlk pH 5.5'teki tek metal sistemler için denge emilim verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri; Bununla birlikte, rekabetçi olmayan Freundlich modelinin en iyi korelasyonu sağladığı bulunmuştur. Langmuir maksimum alımının (q<sub>max</sub>) en yüksek değeri, kadmiyum ( $6.88 \times 10^{-5}$  mol g<sup>-1</sup>), ardından kurşun ( $4.47 \times 10^{-5}$  mol g<sup>-1</sup>), nikel ( $3.63 \times 10^{-5}$  mol g<sup>-1</sup>) ve bakır ( $3.19 \times 10^{-5}$  mol g<sup>-1</sup>) olarak bulunmuştur.

Tüm metaller için benzer Freundlich ampirik sabitleri k elde edildi ( $2.4 \times 10^{-5}$  ila  $2.8 \times 10^{-5}$ ). İyon değişiminin yanı sıra adsorpsiyon-kompleksi bakır, kurşun ve kadmiyumun emilim sürecine dahil olurken iyon değişiminde Ni emiliminin en önemli

mekanizmasıdır. İyonik kuvvet konsantrasyonunun artması, metal uzaklaştırılmasında azalmaya neden olmuştur. İkili karışımlarda her bir metalin eş molar konsantrasyonlu sorpsiyon deneyleri de yapılmış ve sonra genişletilmiş Langmuir izoterm modelinin deneysel verilere uygun olduğu gözlenmiştir. Desorpsiyon deneyleri, üç temastan sonra ne HCl ne de EDTA çözeltilerinin metalleri zeytin çekirdeğinden tamamen çözemediğini kanıtlamıştır.

Elde edilen sonuçlar, ekonomik değeri çok düşük olan zeytin çekirdeği atıklarının ağır metallerce zengin içeriğe sahip atık suların arıtılmasında kullanılabileceğini göstermektedir.

**Çizelge 2.8.** Farklı Biyosorbentlerle yapılan çalışmalarda Biyosorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi

Adsorbent	Metal	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referanslar
Sugarcane(Şeker Kamışı)	Cd(II)	69.06	Garg <i>et al.</i> (2008)
Sawdust(Talaş)	Cu(II)	6.88	Şc'iban <i>et al.</i> (2007)
	Zn(II)	0.96	
	Cd(II)	0.15	
Rice Straw (pirinç sapı)	Cd(II)	13.89	Ding <i>et al.</i> (2012)
Olive Stone (Zeytin çekirdeği)	Pb(II)	92.6	Fiol <i>et al.</i> (2006)
	Cd(II)	77.3	
	Ni(II)	21.3	
	Cu(II)	20.2	
Orange peel (portakal kabuğu)	Pb(II)	113.5	Feng <i>et al.</i> (2011)
	Cd(II)	63.35	
	Ni(II)	9.82	
Cashew nut Shell (kaju fıstığı kabuğu)	Zn(II)	24.98	Kumar <i>et al.</i> (2012)
Tea waste (Çay atığı)	Cu(II)	48	Amarasinghe and Williams (2007)
	Pb(II)	65	

### 3. MATERYAL ve METOD

#### 3.1. Kullanılan Biyosorbent

Çalışmada kullanılan Gökmar kozalağı Kastamonu ili Azdavay ilçesinden temin edilmiştir. Yaygın olarak bilinen ismi Uludağ Gökmarı'dır. Uludağ Gökmarı'nın Latince adı "*Abies bornmulleriana*" dır. Çalışmada kullanılan Gökmar kozalağına ait görüntü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Gökmar kozalağı

### 3.2. Biyosorbentin Hazırlanma Aşaması

Bu araştırmada biyosorbent olarak kullanılan, Göknar kozalağı 2016 yılının 6. ayında Kastamonu ili Azdavay ilçesi kaynaklıdır. Toplanan kozalar öncelikli olarak deiyonize su ile bünyelerindeki kirleticiler uzaklaştırılmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra açık havada yaklaşık olarak 10 gün kurutuldu. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra kozalar parçalanıp mutfak tipi mixerde öğütülme işlemi gerçekleştirildi. Öğütme işleminden sonra kozalar, paslanmaz Loyka marka (AEK20T) krom tel elekten istenilen partikül boyutlarına ulaşmak için (0.125 mm-0.25 mm, 0.25 mm – 0.5 mm ve 0.5- 1 mm) geçirildi. Çalışmada biyosorbent miktarlarının değiştirildiği analizler hariç, biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbent miktarı 800 mg/400 mL idi.

### 3.3. Biyosorbente NaOH ile Muamele Edilmesi

Farklı partikül boyutlarındaki (0.125-0.25, 0.25-0.5, 0.5-1 mm) biyosorbent boyutlarının her birinden 15 gr alınıp 400 mL, 0.01 M NaOH çözeltisi ile Edmund Bühler Incubator HoodTH15 marka karıştırıcıda 20°C ve 320 rpm'de 60 dak. muamele edildi. Çözeltinin başlangıç pH değeri 10.50 olarak belirlendi. Daha sonra biyosorbent üzerinde bulunan OH<sup>-</sup> iyonlarının uzaklaştırılması için muamele görmüş biyosorbent birçok kez deiyonize su ile yıkandı. Etüvde 60°C'de kuruyuncaya kadar bekletildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra çalışmalarda kullanıldı.

### 3.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma marka olup sentetik atıksu formunda çözelti hazırlamak için Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, geri titrasyonda ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O,

NH<sub>3</sub>(Amonyak), Puffer Tableti (İndikatör), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, titrasyonda EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) kullanıldı.

pH ayarlamalarında  $\text{NH}_3$  ve  $\text{HNO}_3$ 'ün seyreltik çözeltileri kullanıldı.

### 3.5. Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

#### **$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Araştırmalarda kullanılan 200 ppm'lik  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stok çözeltisi hazırlamak için 270,7 mg  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (katı-beyaz)'dan alındı ve balon joje içerisinde 1 L deiyonize su ile çözülmesi sağlandı. Analizlerde kullanılacak konsantrasyonlar, bu stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır.

#### **$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Geri titrasyonda kullanılacak 0,01 M'lık  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  stok çözeltisini hazırlamak için; 2.8756 gr  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'den alınarak önce bir miktar deiyonize suda çözdürdükten sonra (karıştırarak) 1L'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır.

#### **$\text{EDTA} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (Etilen diamin tetra asetik asit)**

Kompleksleşme titrasyonlarında ayarlı çözelti olarak EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) kullanılmıştır.

EDTA, üzerinde bulunan serbest elektron çiftleriyle koordinasyon sayısı 6 olan iyonları bile bağlayabilecek durumda olduğundan çok iyi ve sağlam bir kompleks yapıcıdır. Çözeltide bulunan EDTA tanecikleri büyük ölçüde ortamın pH'ına bağlıdır. Bu nedenle titrasyon esnasında ortamın pH'ı önemlidir.

Ortam için gerekli olan pH, çözeltilere ilave edilen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  tampon çözeltisinin farklı miktarlarda ilave edilmesi ile sağlanır. 0.01 molar EDTA çözeltisini ayarlamak için kullanılan primer standart maddeler  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ 'tür.

Çalışmamızda  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  kullanılmıştır.  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  analizinde hazırlanan numune içerisinde geri titrasyonda  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  kullanılmıştır.

0.01 M'lık EDTA stok çözeltisini hazırlamak için; 3.73 gr EDTA alınarak diğer stok çözeltilerin hazırlanma işleminde olduğu gibi önce az miktar deiyonize su ilavesi ile çözünmesi sağlanarak 1 L'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır.

### **NH<sub>3</sub> Çözeltisi**

pH ayarlamalarında kullanılan 0.01 M Amonyak çözeltisi, yoğunluğu  $0.91 \text{ gr/cm}^3$  olan %25'lik derişik Amonyaktan hazırlanmıştır.

### **NaOH**

İşlenmiş biyosorbent hazırlanmasında 400 mL, 0.01 M NaOH kullanılmıştır.

### **HNO<sub>3</sub> (Nitrik asit)**

pH ayarlamalarında kullanılan 0.01 M  $HNO_3$  çözeltisi, yoğunluğu  $1.42 \text{ gr/cm}^3$  olan %63'lük konsantre  $HNO_3$ 'den hazırlanmıştır.

### **Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,**

Araştırmalarda kullanılan 200 ppm'lik  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  stok çözeltisi hazırlamak için 548.85 mg  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 'den alındı ve balon joje içerisinde 1 L deiyonize su ile çözüldü. Çalışmalarda kullanılan farklı  $Cd^{2+}$  konsantrasyonları bu stok çözeltilerden seyreltme yolu ile elde edilmiştir.

### 3.6. Kullanılan Cihaz ve Aletler

Volumetrik analiz yöntemiyle çalışılmış deneyler sırasında 5-10 ml'lik pipet, puar, büret düz cam musluklu(100 ml), erlen kullanılmış biyosorbent ölçümünde Pioneer™ marka hassas terazi, pH ayarlama da METTLER TOLEDO(Seven compact) marka pH ölçüm cihazı kullanılmıştır. İzoterm deneylerde Edmund Bühler Incubator HoodTH15 marka ısıtıcılı karıştırıcıda deneyler yapılmıştır. Kesikli reaktör olarak EUROSTAR digital IKA-WERKE marka min-max 50-2000 rpm'de çalışan 500 mL hacimdeki çelik iç ısıtma ve soğutma sistemi bulunan reaktör kullanılmıştır. Reaktör ısısını ayarlamak ve ısıyı sabit düzeyde tutmak içinse LAUDA SCOLINE\*STAREDITION RE 108 marka termostatlı su sirkülatörü kullanılmıştır.

Bruker VERTEX 70v marka FT-IR Spektrofotometresi, Malvern Zetasizer Nano ZSP marka Tane Büyüklüğü ve Zeta Potansiyel Tayin Cihazı (Zetasizer, Zetametr 3:0 + 542, USA), Micromeritics 3flex marka BET Yüzey Alanı ve Mikrogözenek Boyutu Ölçüm Cihazı

### 3.7. Deney Sistemi

Sentetik sulu çözeltilerden  $Hg^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda 500 mL'lik ceketli çelikten yapılmış kesikli reaktör kullanılmıştır. Her iki ağır metal için kullanılan çözelti hacimleri 400 mL dir. Soğutma suyu olarak musluk suyu kullanılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak amacı ile LAUDA (ECOLINE STAREDITION RE 106) marka termostat kullanılmıştır. Deney sisteminde çözeltinin karıştırma işlemi EUROSTAR DIGITAL IKA-WERKE marka mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Kesikli biyosorpsiyon çalışmalarında 30 dakikalık biyosorpsiyon süresi boyunca 5'er dakikalık aralıklarla numuneler alındı. Alınan numuneler Milipore Millex-HV, Hydrophilic PVDF 0.45 marka filtreden geçirildikten sonra  $Hg^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının analizleri için hazır hale getirildi.



### 3.8. Hg<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının Analizleri

#### 3.8.1. Hg<sup>2+</sup> analizi

Tayinin yapılışı: 100 mL’de takriben 30 mg kadar Hg(II) tuzu ihtiva eden nötrale yakın çözelti, 5 mL 1/10 molar Titripleks-III çözeltisi ile karıştırılır. Takriben 5 dak. sonra bir adet indikatör Puffer Tableti ve 1 mL amonyak çözeltisi ilave edilir. Titripleks-III çözeltisinin fazlası, daha sonra 1/10 molar Çinko Sülfat çözeltisi ile renk pembe kırmızıya dönünceye kadar titre edilir (Gülensoy 1984).

#### 3.8.2. Cd<sup>2+</sup> analizi

**Tayinin yapılışı:** 100 mL ve 100 mg kadar Cd<sup>2+</sup> ihtiva edebilen çözelti, kuvvetli asidik olduğu takdirde, NaOH çözeltisi ilavesi ile takriben nötralleştirilir. Titre edilecek bu çözeltinin hacmi, deiyonize su ilavesi ile 100 mL’ye kadar seyreltilir. 1 adet indikatör Puffer tableti ile 1 mL NH<sub>3</sub> çözeltisi katılır. Bundan sonra, 1/10 molar titripleks-III çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilir (Gülensoy 1984).

### 3.9. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi

Bu çalışmada biyosorbent olarak kullanılan göknar kozalaklarının fonksiyonel gruplarını belirlemek için Perkin-Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır. FTIR spektrumlarını elde edebilmek için %0.5 biyosorbent ve %95.5 oranında KBr (potasyum bromür)’nin karıştırılması sonucu elde edilen paletler FTIR spektrometresinde okunmuştur.

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik

olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir.

Bir foto diyot serisi veya yük eşleşmiş düzenek spektrumu tek seferde ölçülebilir. Spektrum kendisini oluşturan dalga boylarına ayrılır ve her bir dalga boyu bir dedektör elemanına yönlendirilir. FTIR cihazının can damarı interferometredir. Işın kaynağından çıkan ışın, bir ışın demeti bölücüsüne çarpar. Işın demeti bölücüsü ışığın bir kısmını geçirirken, bir kısmını yansıtır. Numunenin içinden geçen ışının bir kısmı soğrulur. Soğrulmayan ışın dedektöre ulaşır ve burada çeşitli dalga boylarında pikler verir (Harris 2015).

Çalışmalarda Normal ve İşlenmiş Biyosorbentin FTIR spektrum değerlerine bakılmış ve analiz sonuçları 4. Bölüm ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA kısmında verilmiştir.

### **3.10. BET Yüzey Alanı Analizi**

Gök nar kozalaklarının yüzey alanı 77 Kelvinde BET metodu kullanılarak QUANTACHROME QS-17 marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Normal ve işlenmiş biyosorbente ait yüzey alanları belirlenmiştir. BET cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan (300°C'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir, ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır.

Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), Mikro gözenek Boyut Dağılımı

(0.5 nm–2 nm), Mezo gözenek Boyut Dağılımı (2 nm – 50 nm), Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.

Normal ve İşlenmiş biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan önce ve sonra yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı, Otomatik Mikromeritik Gemini Modeli 2385 hacimsel sorpsiyon analizör cihazı ile belirlendi.

Normal biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırası ile ( $5.05 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.00119 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $9.34 \text{ \AA}$ ) ve ( $0.84 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.000317 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $15.13 \text{ \AA}$ ) olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbentin biyosorpsiyondan sonra fiziksel özelliklerindeki bu değişimler  $Hg^{2+}$ 'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırası ile ( $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.000363 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $12.57 \text{ \AA}$ ) ve ( $0.0198 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.000312 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $17.45 \text{ \AA}$ ) olarak belirlenmiştir. Yine İşlenmiş biyosorbentin fiziksel özelliklerindeki bu değişimler  $Hg^{2+}$ 'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

Normal biyosorbentin  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırası ile ( $5.05 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.00119 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $9.34 \text{ \AA}$ ) ve ( $0.7618 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.000274 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $14.41 \text{ \AA}$ ) olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbentin biyosorpsiyondan sonra fiziksel özelliklerindeki bu değişimler  $Cd^{2+}$ 'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

İşlenmiş biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırası ile ( $1.16 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.000363 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $12.57 \text{ \AA}$ ) ve ( $0.93 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.00033 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $14.255 \text{ \AA}$ ) olarak belirlenmiştir. Yine İşlenmiş biyosorbentin fiziksel özelliklerindeki bu değişimler  $Cd^{2+}$ 'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

### 3.11. Zeta Potansiyel

Göknar kozalaklarının zeta potansiyel değerleri (ZETAMETR 3:0+542, USA marka zetametre cihazı kullanılarak belirlendi.

Taneciği çevreleyen sıvı tabakası iki parçadan oluşur: İyonların tanecik yüzeyine sıkıca tutunduğu iç bölge (stern tabakası) ve iyonların daha gevşek olarak tutunduğu dış bölge (dağılmış tabaka). Bu dağılmış tabaka içerisinde, kayma (slipping) düzlemi olarak bilinen soyut bir sınır vardır ve bu sınırdan itibaren tanecik tek bir nesne olarak davranır. Bu sınırdaki potansiyele zeta potansiyel denir. zeta potansiyel bir taneciğin bir dispersiyonda kazandığı net yüküdür. Simgesi, “  $\zeta$  ” birimi Volt’tur. Zeta potansiyelin büyüklüğü, koloidal sistemin kararlılığının göstergesidir. Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyele sahipse, tanecikler birbirini iterler ve dispersiyon kararlı olur.

Tanecikler düşük zeta potansiyele sahipse taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararsızlığı (topraklanma ve çökme) oluşur.

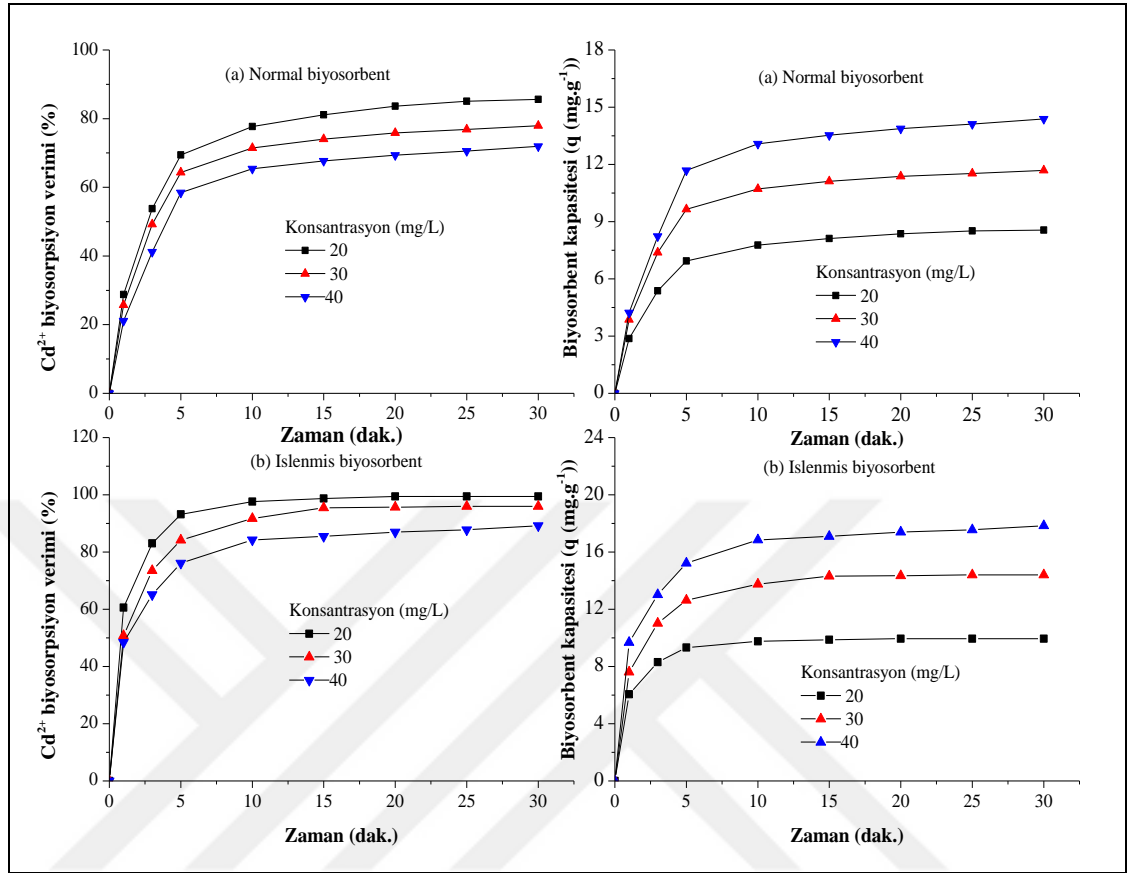
Çalışmalarda Normal ve İşlenmiş Biyosorbentin Zeta potansiyeline bakılmış ve analiz sonuçları 4. Bölüm Araştırma Bulguları ve Tartışma kısmında verilmiştir.

#### **4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA**

##### **4.1. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Sentetik Sulu Çözeltilerden Cd<sup>2+</sup> İyonlarının Giderim Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri**

###### **4.1.1. Biyosorbat konsantrasyonunun Cd<sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Gerçekleştirilen kesikli reaktör çalışmasında, Normal ve İşlenmiş göknar kozaları (*Abies nordmanniana subsp.nordmanniana*) ile Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonuna, başlangıç Cd<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Araştırmada; başlangıç Cd<sup>2+</sup> iyon konsantrasyon değerleri 20 mg L<sup>-1</sup>, 30 mg L<sup>-1</sup> ve 40 mg L<sup>-1</sup> olarak değiştirilmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre çizilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinin değişim grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** Başlangıç Cd<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi (m=800 mg(400 mL)<sup>-1</sup>, T=20°C, pH =5.2, KH=450 rpm, PB=0.5-0.1 mm).

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere Normal biyosorbent ile Cd<sup>2+</sup> gideriminde başlangıç Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasiteleri artarken biyosorpsiyon verimleri ise azalmıştır. Biyosorpsiyon kapasitelerinin artışı, çözeltideki Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak biyosorbent parçacıklarıyla metal iyonlarının çarpışma olasılığının artması olarak düşünülmektedir. Biyosorpsiyon verimleri, ortamda 20 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonu varlığında %85.61 iken bu değer 40 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonu varlığında %71.95’e düşmüştür. Ortamda 20 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> varken biyosorbentin gramı başına biyosorplanan kadmiyum miktarı 30 dak. sonunda 8.56 mg iken, Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonu 40 mg L<sup>-1</sup>’ye yükseltildiğinde bu değer 14.39 mg’a yükselmiştir.

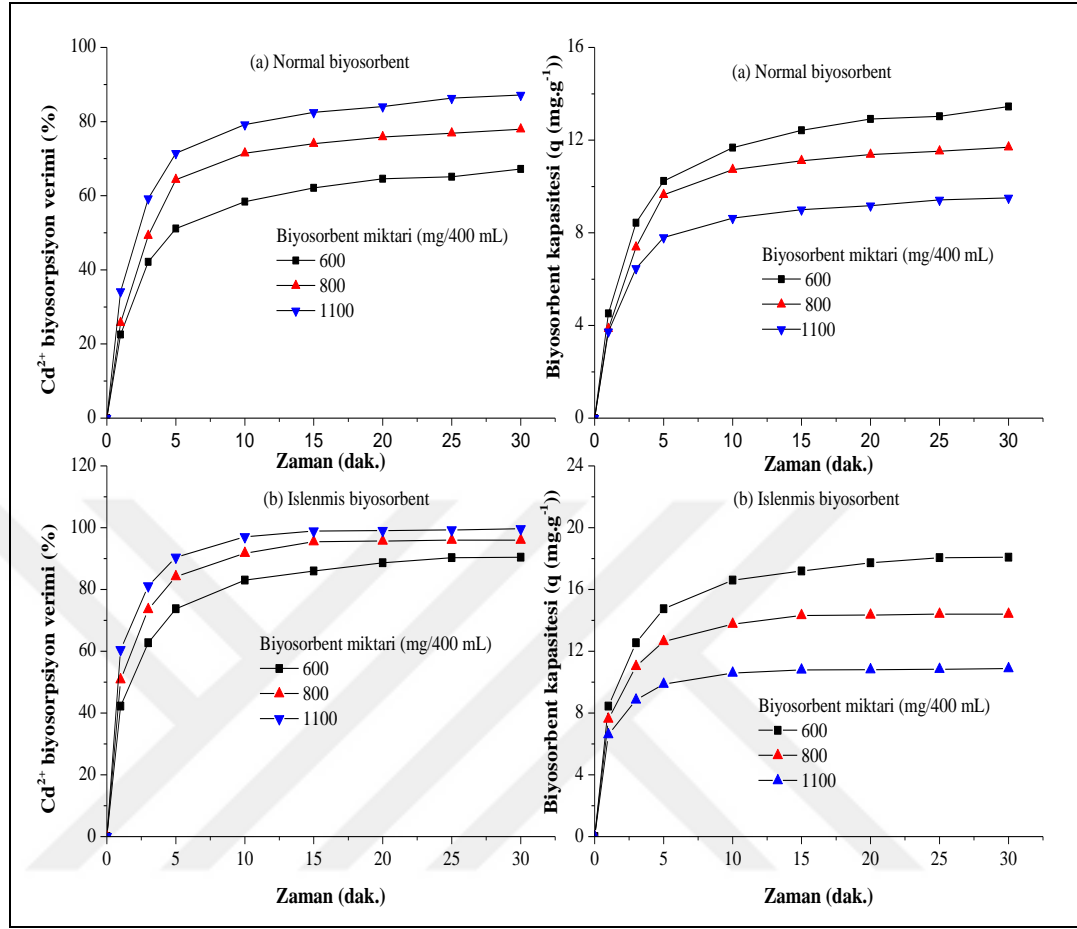
Şekil 4.1’de görüldüğü üzere İşlenmiş biyosorbent ile Cd<sup>2+</sup> gideriminde Cd<sup>2+</sup> giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla artmıştır.

Biyosorpsiyon kapasitelerinin artışı, benzer şekilde çözeltideki  $Cd^{2+}$  konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak biyosorbent partikülleriyle metal iyonlarının çarpışma olasılığının artması ve modifikasyon işlemiyle biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan  $OH^-$  iyonlarının  $Cd^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Biyosorpsiyon verimi, ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %89.45 iken bu değer  $40 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %89.2'e düşmüştür. Çözelti ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  varken İşlenmiş biyosorbent gramı başına biyosorplanan kadmiyum miktarı 30 dak. sonunda  $9.45 \text{ mg}$  iken,  $Cd^{2+}$  konsantrasyonu  $40 \text{ mg L}^{-1}$ 'ye yükseltildiğinde bu değer  $17.84 \text{ mg}$ 'a yükselmiştir.

Elde edilen bu değerler doğrultusunda hem normal biyosorbent hem de işlenmiş biyosorbent ile  $20 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  gideriminde verimler sırası ile %85.6 ve %99.45 olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki değişimi daha rahat gözlemleyebilmek için optimum  $Cd^{2+}$  başlangıç konsantrasyonu olarak  $30 \text{ mg L}^{-1}$  tercih edilmiştir.

#### **4.1.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarının $Cd^{2+}$ iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, normal ve işlenmiş Gökmar kozaları ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonuna başlangıç Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarının etkisi araştırılmıştır. Araştırmada; başlangıç normal ve işlenmiş biyosorbent miktarı değeri  $600 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  ve  $1100 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  olarak değiştirilmiştir. Farklı normal ve işlenmiş biyosorbent miktarlarında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarının  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere normal biyosorbent miktarının artmasıyla biyosorpsiyon verimleri sürekli olarak artmıştır.  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  giderimi için 30 dak.’lık biyosorpsiyon süresi sonunda  $600 \text{ mg}(400 \text{ mL})^{-1}$  normal biyosorbent miktarında biyosorpsiyon verimi %67.23 iken normal biyosorbent miktarının  $1100 \text{ mg}(400 \text{ mL})^{-1}$ ’ye yükseltilmesiyle verim %87.16’a yükselmiştir. Normal biyosorbent miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasiteleri azalmıştır.  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  giderimi için 30 dak.’lık biyosorpsiyon süresi sonunda  $600 \text{ mg}(400 \text{ mL})^{-1}$  normal biyosorbent miktarında biyosorpsiyon kapasitesi  $13.44 \text{ mg g}^{-1}$  iken normal biyosorbent miktarının  $1100 \text{ mg} (400 \text{ mL})^{-1}$ ’ye yükseltilmesiyle biyosorpsiyon kapasitesi  $9.5 \text{ mg g}^{-1}$  değerine düşmüştür.



Normal biyosorbent miktarında belli bir miktarın ötesindeki herhangi bir artış, biyosorpsiyon bağlanma bölgelerinin kümelenmesine ve birbirlerini engelleyerek tıkanmasına neden olabilir (Hamdy *et al.* 2018).

Bu eğilim biyosorbat iyonları ve normal biyosorbent arasındaki etkileşim için mevcut etkili yüzey alanını azaltabilir. Dahası, yüksek miktardaki normal biyosorbent (işlenmemiş) partiküller arasındaki etkileşimler, yüzey yüklerini bozabilir ve hali hazırda biyosorplanan  $Cd^{2+}$  iyonlarının desorpsiyonuna neden olabilir (Iqbal *et al.* 2017).

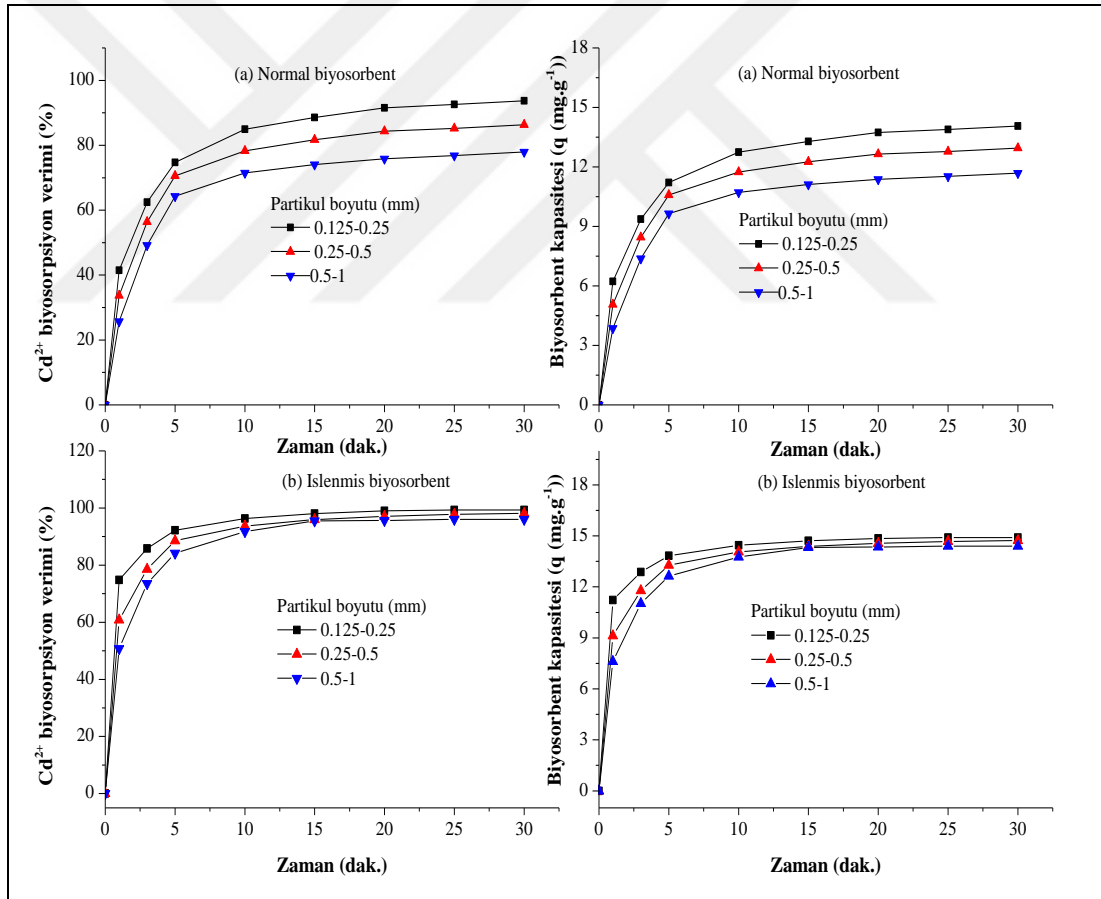
Bu nedenle,  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ 'lik bir normal biyosorbent miktarı,  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için yeterli yüzey alanı sağlayan optimum bir değer olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere işlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının gideriminde  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri normal biyosorbente kıyasla artmıştır. Normal biyosorbente kıyasla işlenmiş biyosorbent biyosorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni; normal biyosorbentteki biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel gruplarla etkileşen  $OH^-$  iyonları ve işlenmiş biyosorbentte oluşan OH grubu ile  $Cd^{2+}$  iyonları arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $Cd^{2+}$  mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda  $600 \text{ mg}$ ,  $800 \text{ mg}$  ve  $1100 \text{ mg}$ 'lık işlenmiş biyosorbent için  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri sırası ile %90.4, %96 ve %99.56 olarak hesaplanmıştır.

Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $Cd^{2+}$  iyonları varken  $600 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  miktarındaki işlenmiş biyosorbent gramı başına biyosorplanan kadmiyum miktarı 30 dak. sonunda  $18.08 \text{ mg}$  iken, işlenmiş biyosorbent miktarı  $1100 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  olduğunda bu değer  $10.87 \text{ mg}$ 'a düşmüştür.

#### 4.1.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent partikül boyutunun $Cd^{2+}$ iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Yapılan kesikli sistem çalışmasında,  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna normal ve işlenmiş göknar kozalağı partikül boyutunun etkisi araştırılmıştır. Araştırmada partikül boyutu 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Normal ve İşlenmiş biyosorbent partikül boyutunun biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Normal ve İşlenmiş biyosorbent partikül boyutunun  $Cd^{2+}$  iyonlarının gideriminde biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30$   $mg L^{-1}$ ,  $m=800$   $mg.(400 mL)^{-1}$ ,  $pH=5.2$ ,  $KH=450$   $rpm$ ,  $T=20^\circ C$ ).

Yukarıdaki Şekil 4.3’de görüldüğü gibi Normal biyosorbent çapının azalması biyosorpsiyon verimlerini ve kapasitelerini artırmıştır. Bunun sebebi, biyosorbent çapının küçülmesiyle yüzey alanının genişlemesi ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon bölgelerinin sayısının artması olarak düşünülmektedir. Partikül boyutu, biyosorpsiyon işlemlerinde kütle transfer aşamasını etkileyen önemli bir parametredir. Partikül boyutu daha fazla arttığında partiküldeki difüzyon yolu gözenek uzunluğu ile birlikte artar. Bu durum, yüzey bölgelerine  $Cd^{2+}$  iyonlarının daha düşük hızda transfer olmasına neden olur. Başka bir literatürde benzer gözlemler rapor edilmiştir (Malkoc vd 2006)

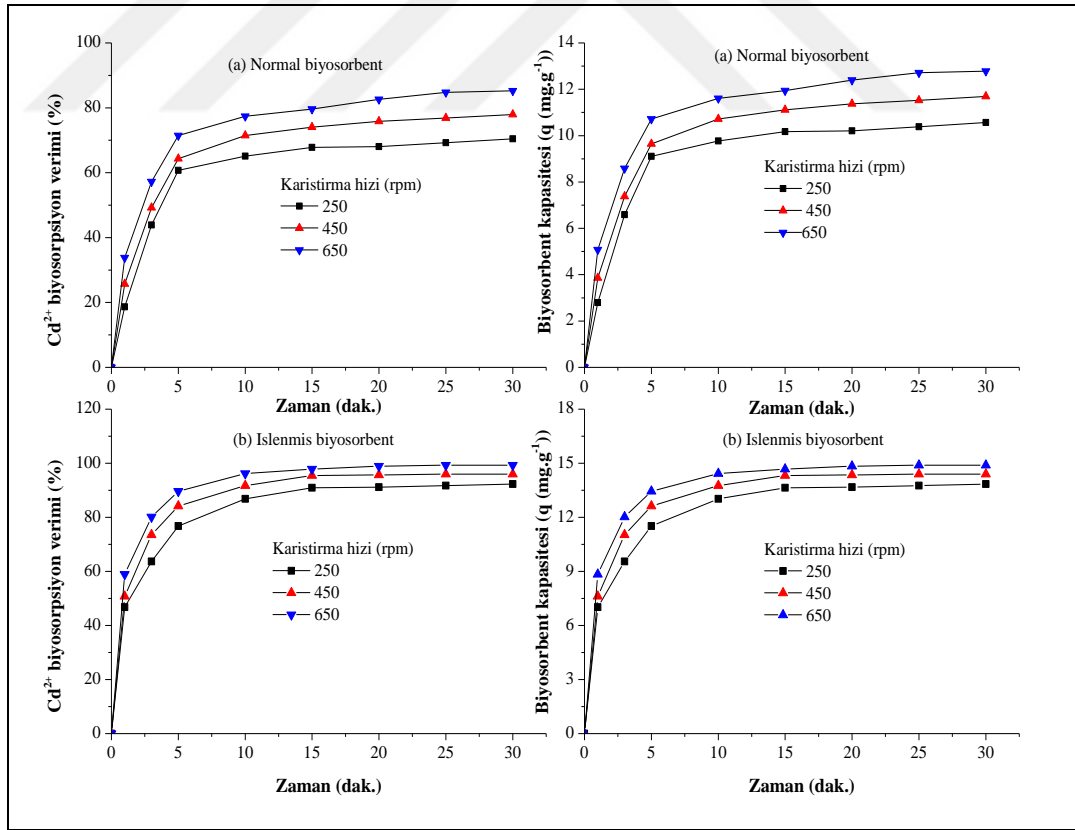
Normal biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  giderim verimleri 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için sırasıyla %93.7, %86.35 ve %77.9 olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbent partikül boyutunun azalmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için sırasıyla  $14.1 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.95 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$  şeklinde artış göstermiştir.

Şekil 4.3’de görüldüğü üzere İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla artmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni; Normal biyosorbente fonksiyonel bölgelere bağlanan  $OH^-$  iyonlarının  $Cd^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $Cd^{2+}$  mevcut olduğunda 30 dak.’lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için  $Cd^{2+}$  giderim verimleri sırası ile %99.3, %98.13 ve %96 biyosorpsiyon kapasiteleri ise sırası ile  $14.9 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.72 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.4 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.4. Karıştırma hızının $Cd^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Gerçekleştirilen kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmasında, normal ve işlenmiş göknar kozaları ile  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi araştırılmıştır. Araştırmada karıştırma hızı; 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm olarak değiştirilmiştir.

Elde edilen değerler doğrultusunda oluşturulan, farklı karıştırma hızlarında ortamdan uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Bu şekilde de görüleceği üzere karıştırma hızının artmasıyla birlikte ortamdan giderilen  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri artarken, ortamda biyosorplanmadan kalan  $Cd^{2+}$  iyon konsantrasyonu ise azalmıştır.



Şekil 4.4. Karıştırma hızının  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verileri ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ( $C_0=30$   $mg L^{-1}$ ,  $m=800$   $mg.(400 mL)^{-1}$ ,  $T=20^{\circ}C$ ,  $pH=5.2$ ,  $PB=0.25-0.5$  mm)

Karıştırma hızındaki artış her zaman biyosorbat molekülünün çözeltide homojen dağılımını teşvik eder ve deney süresi boyunca homojen konsantrasyon gradyanının korunmasına yardımcı olur. Ayrıca, karıştırma hızı, sınır tabakası kalınlığını azaltır ve dış film transfer katsayısını artırır (George 2012).

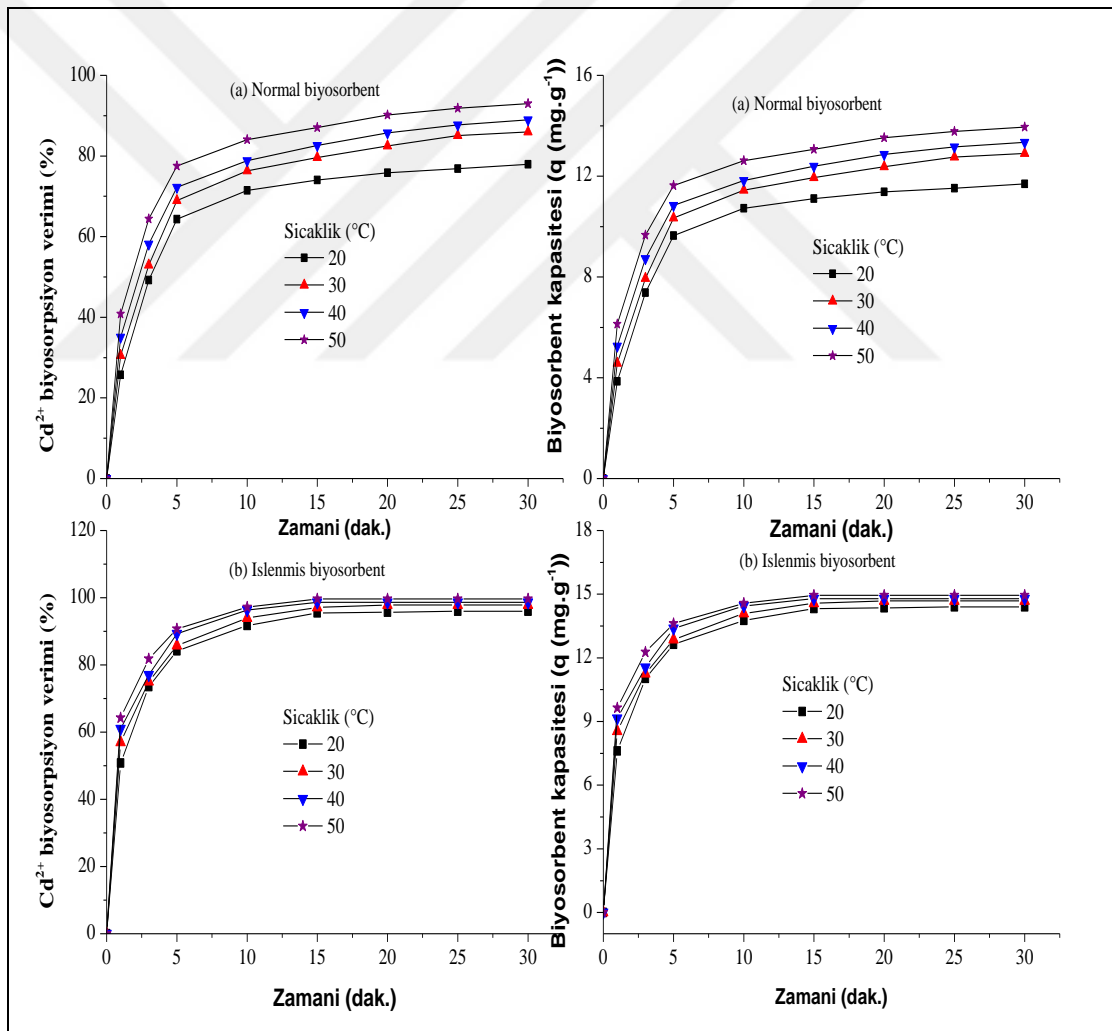
Yüksek karıştırma hızlarında daha hızlı hareket eden biyosorbent ve biyosorbat tanecikleri birbirleri ile daha çok temas ederek çarpışma olasılıklarını artırır. Bu durum biyosorbentin birim ağırlığı tarafından biyosorplanan metal iyon miktarını ve biyosorpsiyon verimini artırmaktadır.

Normal biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasında biyosorpsiyon veriminin karıştırma hızıyla arttığını göstermektedir. Biyosorpsiyon verimi 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızlarında sırasıyla %70.46, %77.93 ve %85.23 olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasiteleri de artan karıştırma hızıyla artmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızlarında sırasıyla  $10.57 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $11.70 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $12.78 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla artmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni; Normal biyosorbente biyosorpsiyon bölgelerindeki aktif bölgeler ile kimyasal olarak reaksiyona giren  $\text{OH}^-$  iyonlarının ve işlenmiş biyosorpsiyon bölgelerinde oluşan  $\text{OH}$  grubunun çözeltideki  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızları için giderim verileri sırası ile %92.26, %96 ve %99.20 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $13.84 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.40 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.90 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.5. Çözelti Sıcaklığının $Cd^{2+}$ İyonlarının Biyosorpsiyon Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Etkisi

Yapılan bu kesikli sistem çalışmasında, Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Araştırmada sıcaklık değeri; 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C olarak değiştirilmiştir. Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile farklı çözelti sıcaklıklarında ortamdan uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorbent kapasiteleri Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Çözelti sıcaklığının  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg.}(400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $KH=450 \text{ rpm}$ ,  $pH=5.2$ ,  $PB=0.25-0.5 \text{ mm}$ )

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbentle  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri artan çözelti sıcaklığıyla artmıştır. Buda gerçekleşen biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Normal biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri  $20^{\circ}C$ ,  $30^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$  ve  $50^{\circ}C$  çözelti sıcaklık için sırası ile %77.3, %86.1, %88.9 ve %93 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.9 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.34 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $13.95 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

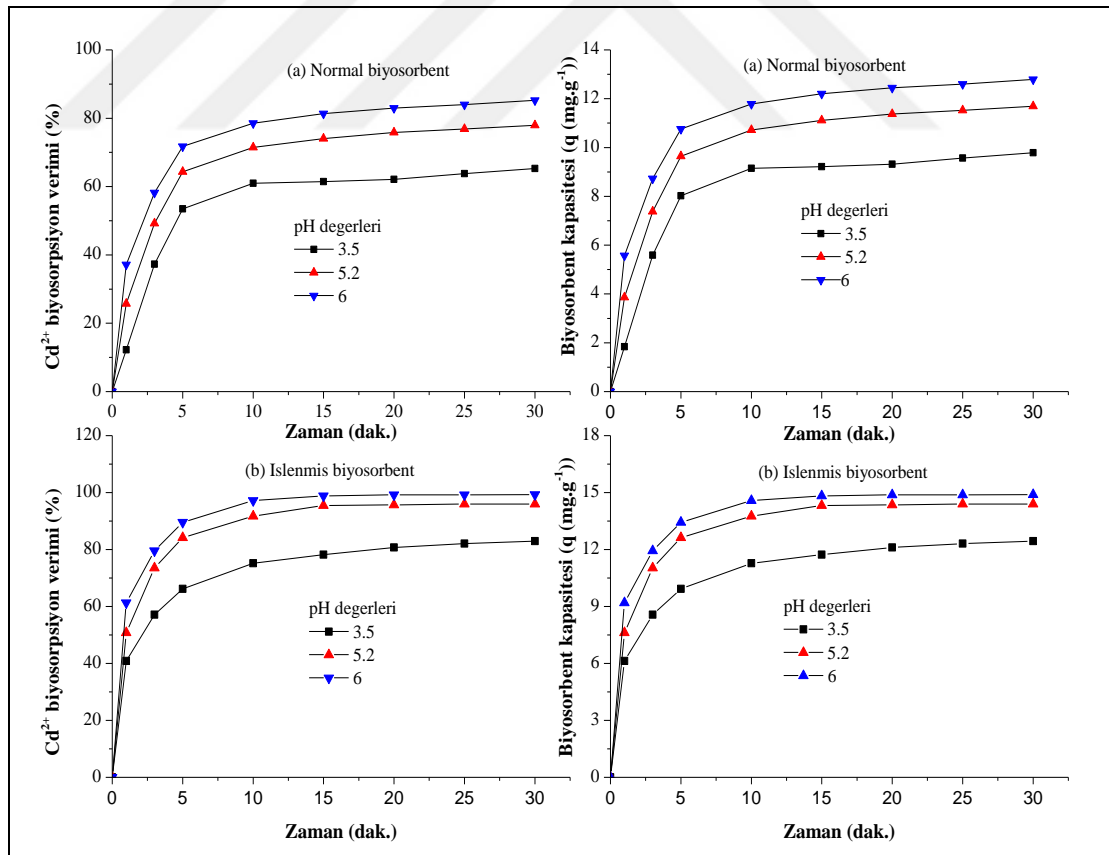
Giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesindeki bu artış, biyosorpsiyon işleminin endotermik yapısını göstermektedir. Bu artış, yüzeyde mevcut olan aktif bağlama bölgelerinde ki bir artıştan veya biyosorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığındaki bir azalmadan kaynaklanabileceği söylenebilir (Meena *et al.* 2008). Artan çözelti sıcaklığı, kadmiyum iyonlarının biyosorbentlerin gözenekleri içerisindeki taşınımını destekleyebilir (Shafey 2005).

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi işlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla artmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni; Normal biyosorbente biyosorpsiyon bölgelerindeki aktif bölgeler ile kimyasal olarak reaksiyona giren  $OH^-$  iyonlarının ve işlenmiş biyosorpsiyon bölgelerinde oluşan  $OH$  grubunun çözültideki  $Cd^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg gr}^{-1}$   $Cd^{2+}$  iyonları mevcut olduğunda 30 dak.’lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda  $20^{\circ}C$ ,  $30^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$  ve  $50^{\circ}C$  çözelti sıcaklık için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %96, %97.8, %98.6 ve %99.6 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $14.4 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.68 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.79 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.96 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.6. Çözelti pH'sının $Cd^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Yapılan bu kesikli sistem çalışmasında, normal ve işlenmiş göknar kozalakları ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri üzerine başlangıç pH'sının etkisi araştırılmıştır. 800 mg normal ve işlenmiş göknar kozalaklarının 400 mL deiyonize suda başlangıç pH değerleri sırası ile 6.4 ve 6.8 olarak belirlenmiştir. Araştırmada başlangıç pH değeri; 3.5, 5.2 ve 6.0 olarak değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, pH ile verimin orantılı bir şekilde arttığı görülmüştür.

Farklı pH değerlerinde elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Çözelti başlangıç pH değerlerinin  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg.}(400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.25\text{-}0.5 \text{ mm}$ )

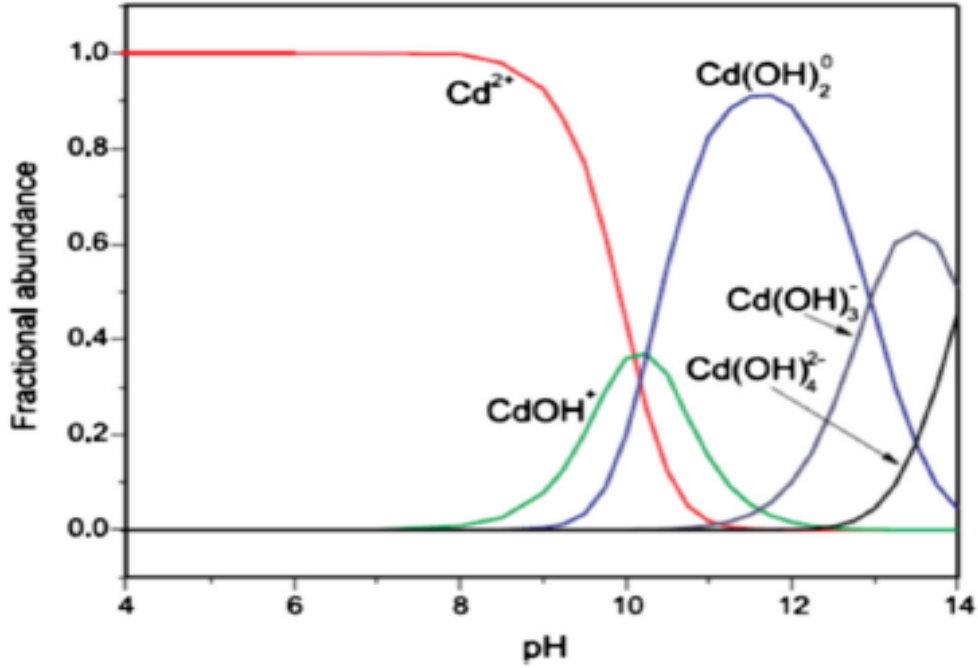


Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi farklı başlangıç pH değerlerinde Normal Gökna kozalarının  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri pH 3.5, 5.2 ve 6.0 değerlerinde sırasıyla %65.26, %77.92 ve %85.26 olarak artmış aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $9.79 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $12.79 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak artış göstermiştir.

Biyosorpsiyon verimi pH 5.2'de %77.92 iken pH 3.5'de ortamda mevcut hidrojen iyonlarının kadmiyum biyosorpsiyonunu engellemesinden dolayı %65.26 değerine düşmüştür.

Normal Gökna kozalarının pH ile biyosorpsiyon kapasitelerinin değişimi, Şekil 4.7'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Maksimum  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu pH 6.00'da gerçekleşmiş ve pH 6.00'nın altında azalmıştır. Normal biyosorbent kullanımında biyosorpsiyon kapasitesi, pH'nın artışıyla birlikte artış göstermiştir. Normal biyosorbent için pH 3.5, 5.2 ve 6.00 değerlerinde biyosorpsiyon kapasitesi sırasıyla  $9.79 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $12.79 \text{ mg gr}^{-1}$  şeklinde artış göstermiştir.

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi sulu bir çözeltideki kadmiyumun iyonlarının hidrolizi, çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak çeşitli türlerin oluşumu ile sonuçlanmıştır (Cheraghi *et al.* 2015).



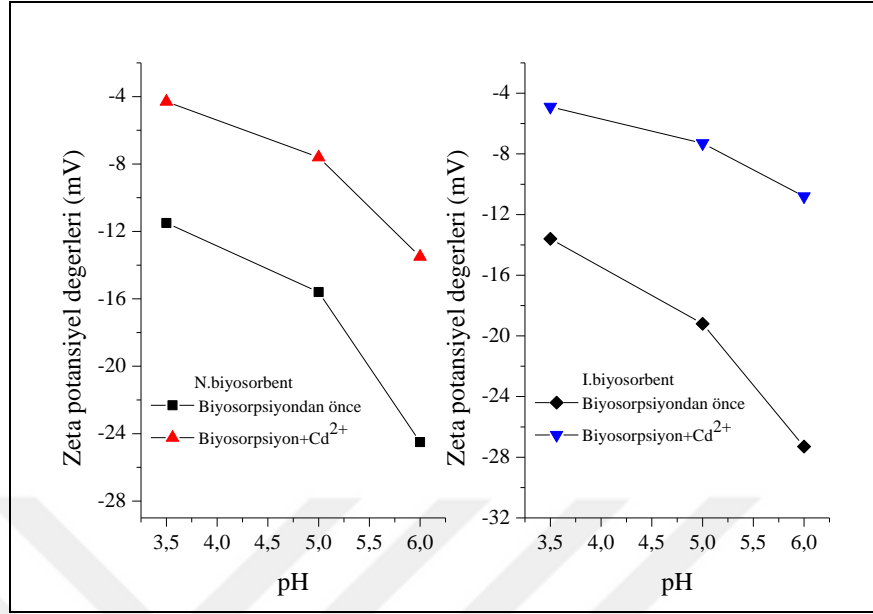
**Şekil 4.7.** 25°C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak deiyonize suda  $\text{Cd}^{2+}$  iyon türlerinin dağılımı (Cheraghi *et al.* 2015)

Şekil 4.7'den görüldüğü gibi pH 5-9 aralığında başlıca hidrolize olmuş  $\text{Cd}^{2+}$  iyon türleri,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  formunda görünmektedir. pH 5-8 aralığında bu türler içerisinde  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları çözültide baskın türdür. Negatif yüklü hidroliz ürünlerinin çözültideki fraksiyonu, pH arttıkça artmaktadır (Madala *et al.* 2017). Hidrolize olmuş kadmiyum türlerinin konsantrasyonu, kadmiyum konsantrasyonu ve çözülti pH'sı ile ilgilidir (Garge *et al.* 2008).

Düşük pH değerlerinde  $\text{H}^+$  iyonları, biyosorbent yüzeyindeki biyosorpsiyon bölgelerinin çoğunu işgal edip elektrostatik itme nedeniyle daha az miktarda kadmiyum iyonunun biyosorpsiyonuna neden olmaktadır. Normal biyosorbent yüzeyi asidik ortamda büyük ölçüde protonlanmıştır, bu ortam kadmiyum biyosorpsiyonu için elverişli olmamış ve en küçük giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi pH 3.5 değerinde gerçekleşmiştir çünkü bu ortamda  $\text{Cd}^{2+}$  baskın iyondur (Huang *et al.* 1978).

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla artmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin artmasının nedeni; Normal biyosorbente biyosorpsiyon bölgelerindeki aktif bölgeler ile kimyasal olarak reaksiyona giren  $OH^-$  iyonlarının ve işlenmiş biyosorpsiyon bölgelerinde oluşan  $OH^-$  grubunun çözeltideki  $Cd^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu olduğu düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $Cd^{2+}$  mevcut olduğunda 30 dak.’lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 3.5, 5.2 ve 6.00 pH değerleri için biyosorpsiyon giderim verimleri sırası ile %82.93, %96 ve %99.27 bulunurken aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $12.44 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.40 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.89 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

$Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılan Normal ve İşlenmiş biyosorbent partiküllerine ait zeta potansiyel değerleri ve pH değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Şekil 4.8’den görüldüğü gibi pH değerlerine bağlı olarak işlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki zeta potansiyel değerleri normal biyosorbentin değerlerinden negatif olarak büyüktür ve her iki partikülün yüzeyi de negatif yüklüdür. Normal biyosorbentin NaOH ile muamele edilmesi; işlenmiş biyosorbent yüzeyindeki negatif yüklü biyosorbent bölgelerinin sayısında önemli bir artışa neden olduğu söylenebilir. Biyosorpsiyondan sonra her iki partikülün zeta potansiyel değerleri  $Cd^{2+}$  iyonlarının giderimi nedeniyle azalmıştır, ancak bu durumda da yine işlenmiş partiküllerin zeta potansiyel değerleri normal biyosorbente kıyasla daha negatif olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.8.** Normal ve İşlenmiş biyosorbentin pH değerleri ve zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki ( $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $K.H = 250 \text{ rpm}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ dak}$ .  $PB = 0.5-1 \text{ mm}$ ; biyosorbent/çözelti=  $100 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ ).

Çözeltinin pH değerine bağlı olarak NaOH ile işlem görmüş biyosorbent kullanarak  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesindeki artışlar, çözelti pH'sının yükselmesiyle işlenmiş biyosorbent yüzeyindeki negatif yükteki artışa ve biyosorpsiyon için  $\text{Cd}^{2+}$  ile rekabet halinde bulunan  $\text{H}^+$  iyonlarının azalmasına bağlanabilir. Çözelti başlangıç pH değerinde işlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri normal biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük bulunmuştur.

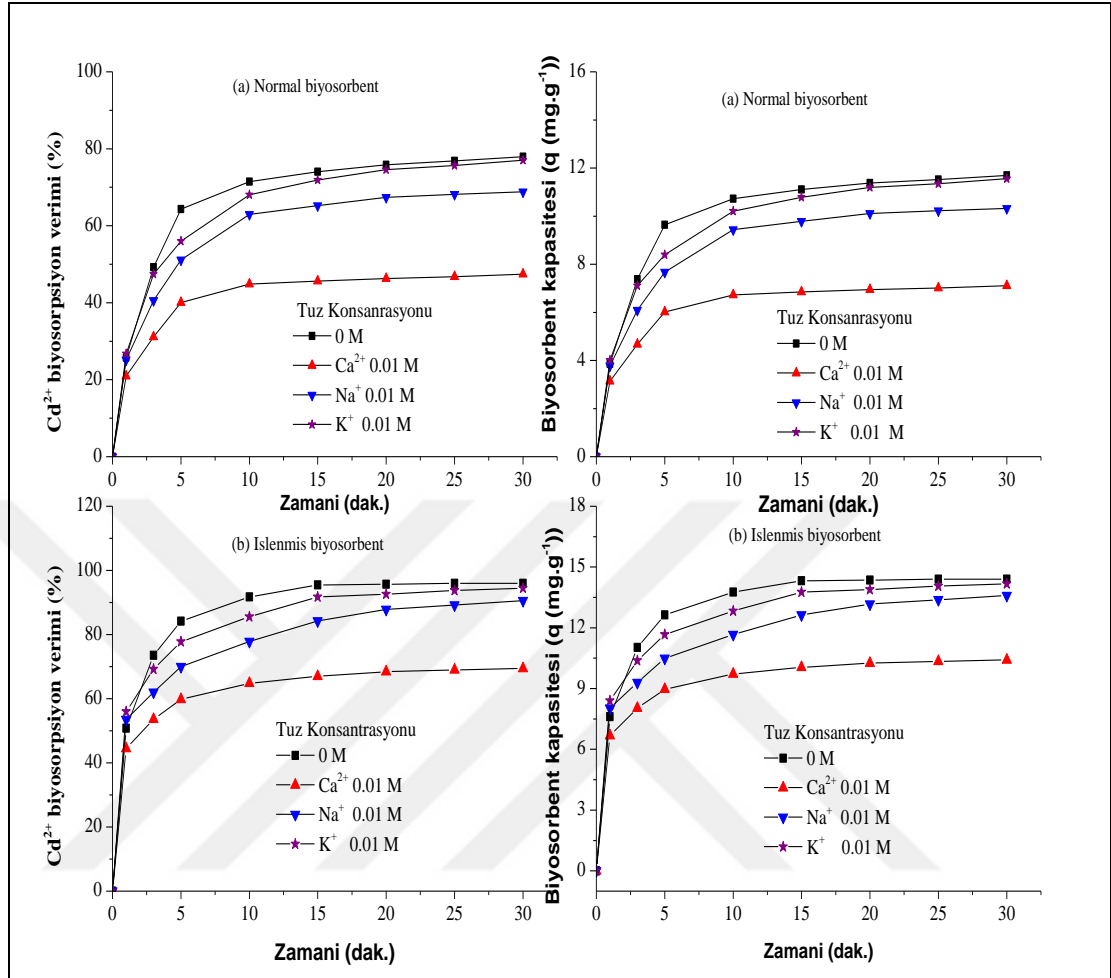
#### 4.1.7. Tuz çözeltisinin $\text{Cd}^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş göknar kozaları ile  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonuna  $0.01 \text{ M}$  konsantrasyonuna sahip  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının nasıl etki yapacağı araştırılmıştır.

Elde edilen değerler doğrultusunda  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu Şekilden de görüleceği üzere Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak zltide  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyon türleri varlığında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri Şekil 4.9'dan grldği gibi azalmıştır.

Normal biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları için sırası ile %47.10, %68.80 ve %77.10 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $7.11 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $10.33 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $11.56 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının gideriminde ise  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %69.10, %90.57 ve %97.10 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $10.42 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.59 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.57 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları varlığında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerleri ortamda bu iyonlar bulunmadığında benzer deneysel Şartlarda  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerlerinden daha küçük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.9.** Tuz çözeltisinin  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg.}(400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.25\text{-}0.5 \text{ mm}$ )

İyonik kuvvetin, sırasıyla normal ve işlenmiş biyosorbent üzerindeki  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna etkisini test etmek için, 0.01 M konsantrasyona sahip  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  gibi farklı tuzlar çözeltiye ilave edilip sonuçlar, Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Çözeltinin genel bir faktörü olan iyon gücü, biosorbat ve biyosorbent arasındaki afiniteyi etkileyebilir. İyonik kuvvetin artmasının ardından, her iki biyosorbent için biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri, metal iyonlarının biyosorpsiyonununun iyonik şiddete bağlı olduğunu ve yüksek iyonik şiddetten olumsuz bir şekilde etkilendiğini göstermiştir.

Farklı türlerde tuz konsantrasyonunun ilave edilmesi ile hem elektriksel çift tabakanın özelliklerinde değişiklik hem de etkinlik katsayısında değişiklik meydana gelmesi  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının Normal ve İşlenmiş biyosorbent yüzeyine transferini sınırlandırdığı düşünülmektedir (Cheraghi *et al.* 2015). Ayrıca, çözeltiye ilave edilen tuz iyonları, Normal ve İşlenmiş biyosorbente kimyasal ve elektrostatik bağlanma için  $\text{Cd}^{2+}$  türleriyle rekabet edebilir ve bu da  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinde düşüşe yol açabilir.

İlave olarak, farklı türlerdeki tuzlar da aynı ilave tuz konsantrasyonu altında metallerin biyosorpsiyonunda farklı etkiler göstermektedir. Aynı tuz konsantrasyonunda  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  iyonları ile karşılaştırıldığında bu etki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları için, iki kat iyonik kuvvetle sonuçlanabilir. Bu nedenle, kalsiyumun elektriksel çift tabaka ve sonuç olarak da metal biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  iyonlarından çok daha güçlüdür.

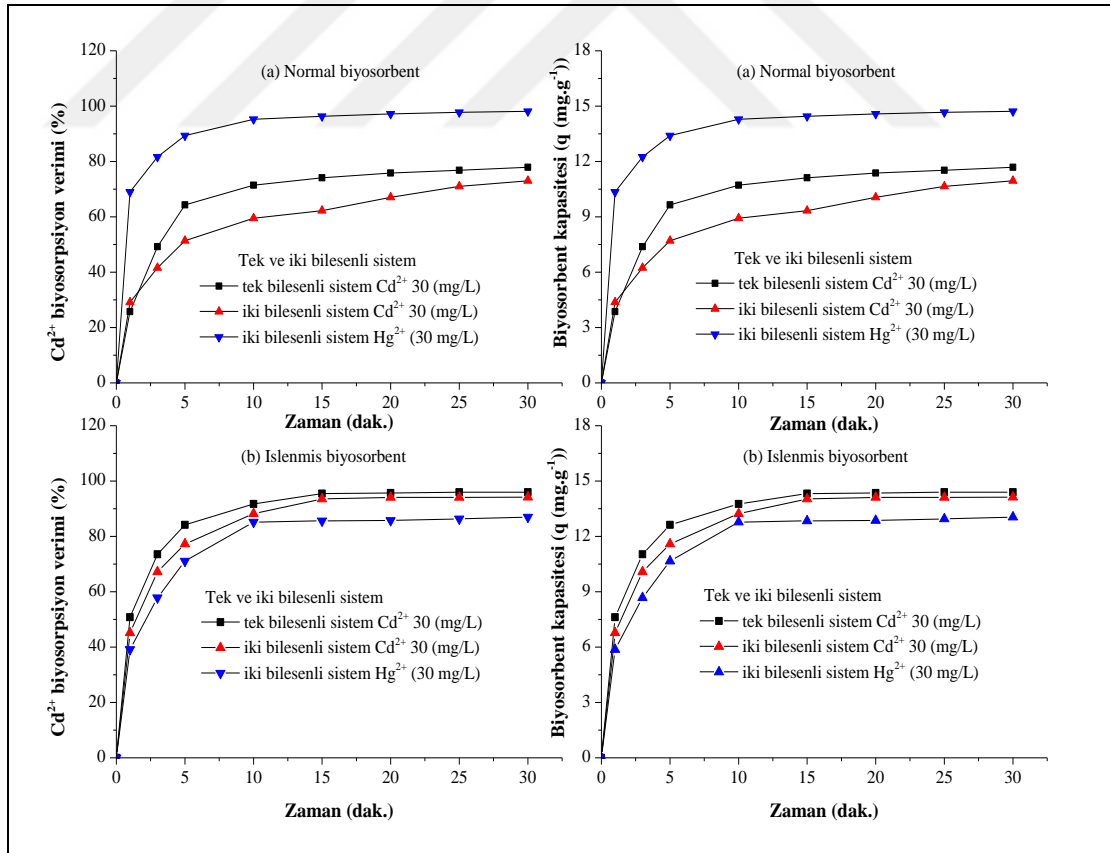
İyonik yarıçap, metallerin giderimi için rekabetli biyosorpsiyonunda baskın bir etkiye sahiptir. İyonik yarıçap, bir iyonun merkezinden o iyonla en yakın komşularından biri arasındaki elektron yoğunluğunda minimum değere sahip olan mesafedir. İyonik yarıçap kristal bir matristeki bir iyonun boyutunun bir ölçüsüdür. Tipik iyonik yarıçap değerleri 0.3 ile 2Å arasındadır (Zhoua *et al.* 2009).

$\text{Na}^+$  iyonlarının  $\text{K}^+$  iyonlarından daha küçük iyon yarıçapı nedeniyle,  $\text{Na}^+$ 'nın Normal ve İşlenmiş biyosorbent üzerindeki bağlama bölgeleri için  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları ile rekabet etmesi daha kolaydır. Sonuç olarak, tuzların eklenmesi, Şekil 4.9'da gösterildiği gibi  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$  sırasındaki  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının giderim verimleri ve kapasitelerini azaltmıştır.

## 4.2. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Tekli ve İkili Sistemde $Cd^{2+}$ ve $Hg^{2+}$ Biyosorpsiyonu

### 4.2.1. Tekli ve ikili sistemlerde $Cd^{2+}$ ve $Hg^{2+}$ biyosorpsiyon verimleri ve kapasitesi

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile tek bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu iki bileşenli sistemde ise  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonu gerçekleştirilerek mukayese edilmiştir. Araştırmada tek bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  iyonlarının konsantrasyonu  $30 \text{ mg L}^{-1}$  iki bileşenli sistemde ise  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  konsantrasyonları  $30 \text{ mg L}^{-1}$  alınarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Tek ve iki bileşenli sistemde ortamdan uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** Normal ve İşlenmiş biyosorbentle tekli ve ikili bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg}$ .(400 mL)<sup>-1</sup>,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ ).



Şekil 4.10'da görüldüğü gibi tek bileşenli sistemde Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri sırası ile %78, 11.69 mg gr<sup>-1</sup> ve %96, 14.40 mg L<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Tek bileşenli sistemde Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak elde edilen  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri iki bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük olduğu Şekil 4.10'den görülmektedir.

İki bileşenli sistemde Normal biyosorbent kullanılarak elde edilen  $Hg^{2+}$  giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi iki bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerinden daha büyük olarak belirlenmiştir. Buna karşın, işlenmiş biyosorbent ile iki bileşenli sistemde elde edilen  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden biraz daha küçük çıkmıştır. Normal biyosorbent kullanılarak elde edilen  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri işlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

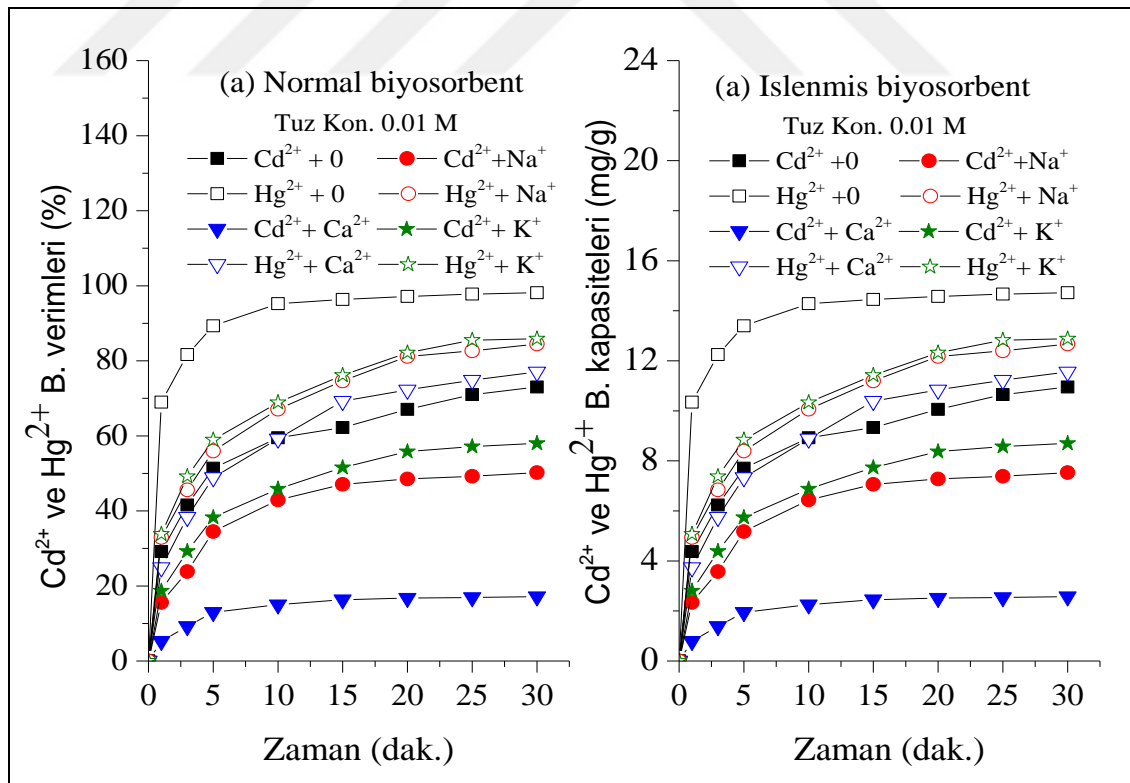
İki bileşenli sistemde Normal biyosorbent kullanılarak  $Cd^{2+}$  giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi %73 ve 10.95 mg gr<sup>-1</sup>,  $Hg^{2+}$  iyonu için giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi ise sırası ile %94.20 ve 14.13 mg gr<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. İki bileşenli sistemde işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Cd^{2+}$  giderim verimi ve kapasitesi %94.2, 14.13 mg gr<sup>-1</sup> değerlerine yükselirken  $Hg^{2+}$  giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi ise %86.96 ve 13.10 mg gr<sup>-1</sup> değerlerine düşmüştür.

$Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının sulu yarıçapları sırası ile 0.426 nm ve 0.422 nm dir. Bu nedenle  $Hg^{2+}$  Normal biyosorbent yüzeyi ve gözeneklerinde daha fazla biyosorplamak için  $Cd^{2+}$  iyonundan daha fazla erişilebilirliğe sahiptir.  $Hg^{2+}$  (M.A. 200.59 gr/mol),  $Cd^{2+}$  (M.A. 112.41 gr/mol)'ye kıyasla minimum hidratlanmış yarıçapa ve maksimum moleküler ağırlığa sahiptir (Kadirvelu vd 2008).

Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, her bir metal iyonu için, birlikte biyosorpsiyon, denge biyosorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olmuştur, ancak azalmanın yüzdesi sistemde bulunan ortak metal iyonlarının mevcudiyetine bağlıdır (Kandah *et al.* 2002)

#### 4.2.2. İki bileşenli sistemde tuz konsantrasyonunun $\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{Hg}^{2+}$ biyosorpsiyon verimleri ve kapasitesi üzerine etkisi

Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile iki bileşenli sistemde tuz konsantrasyonunun  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  biyosorpsiyonuna etkisi yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında gerçekleştirilerek mukayese edilmiştir. Araştırmada iki bileşenli sistemde  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyon konsantrasyonları  $30 \text{ mg L}^{-1}$  alınarak çalışma gerçekleştirilmiştir. İki bileşenli sistemde ortamdaki uzaklaştırılan  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Normal ve İşlenmiş biyosorbentle  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  ve  $\text{K}^{+}$  iyonları mevcudiyetinde ikili bileşenli sistemde  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi iki bileşenli sistemde Normal biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri sırası ile (%73.00, 10.95 mg gr<sup>-1</sup>) ve (%98.20, 14.72 mg gr<sup>-1</sup>) olarak işlenmiş biyosorbentle ise  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları için biyosorpsiyon verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi sırası ile (%94.20, 14.10 gr<sup>-1</sup>) ve (%86.98, 13.10 gr<sup>-1</sup>) olarak hesaplanmıştır. İki bileşenli sistemde Normal biyosorbent kullanarak  $Cd^{2+}$  için elde edilen  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Cd^{2+}$  için elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden Şekil 4.11’den de görüldüğü gibi küçük çıkmıştır.

Normal biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  için elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri işlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden Şekil 4.11’den görüldüğü gibi büyük çıkmıştır. İki bileşenli sistemde işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Cd^{2+}$  giderim verimi ve kapasitesi %94.2, 14.13 mg gr<sup>-1</sup> değerlerine yükselirken  $Hg^{2+}$  giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi ise %86.96 ve 13.10 mg gr<sup>-1</sup> değerlerine düşmüştür.

$Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının sulu yarıçapları sırası ile 0.426 nm ve 0.422 nm dir. Bu nedenle  $Hg^{2+}$  iyonları Normal biyosorbent yüzeyi ve gözeneklerinde daha fazla biyosorplanmak için  $Cd^{2+}$  iyonundan daha fazla erişilebilirliğe sahiptir.  $Hg^{2+}$  (M.A. 200.59 gr/mol),  $Cd^{2+}$  (M.A. 112.41 gr/mol)’ye kıyasla minimum hidratlanmış yarıçapa ve maksimum moleküler ağırlığa sahiptir.

Elde edilen değerler doğrultusunda  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$  ve  $K^{+}$  iyonlarının iki bileşenli sistemde ortamdaki uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak çözeltide  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$  ve  $K^{+}$  iyon türleri varlığında 30 dak.’lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri artmıştır.

Normal biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için sırası ile %17.13, %53.00 ve %58.00 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $2.57 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $7.95 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $8.70 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

İki bileşenli sistemde  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları varlığında İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %53.00, %85.50 ve %89.16 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $7.95 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.83$  ve  $13.37 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları varlığında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerleri ortamda bu iyonlar bulunmadığında benzer deneysel şartlarda  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerlerinden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen değerler doğrultusunda  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının iki bileşenli sistemde ortamdaki uzaklaştırılan  $\text{Hg}^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorbent kapasiteleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak çözeltilerde  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyon türleri varlığında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri Şekil 4.11'den görüldüğü gibi artmıştır.

Normal biyosorbent ile  $\text{Hg}^{2+}$  gideriminde biyosorpsiyon verimleri  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için sırası ile %77.10, %84.50 ve %85.50 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $11.55 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.67 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $12.88 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

İki bileşenli sistemde  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları varlığında İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Hg}^{2+}$  giderimi için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %69.33, %80.66 ve %82.63 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $10.40 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.10$  ve  $12.34 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları varlığında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerleri ortamda bu tuz iyonları

bulunmadığında benzer deneysel şartlarda  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerlerinden daha küçük olduğu belirlenmiştir.

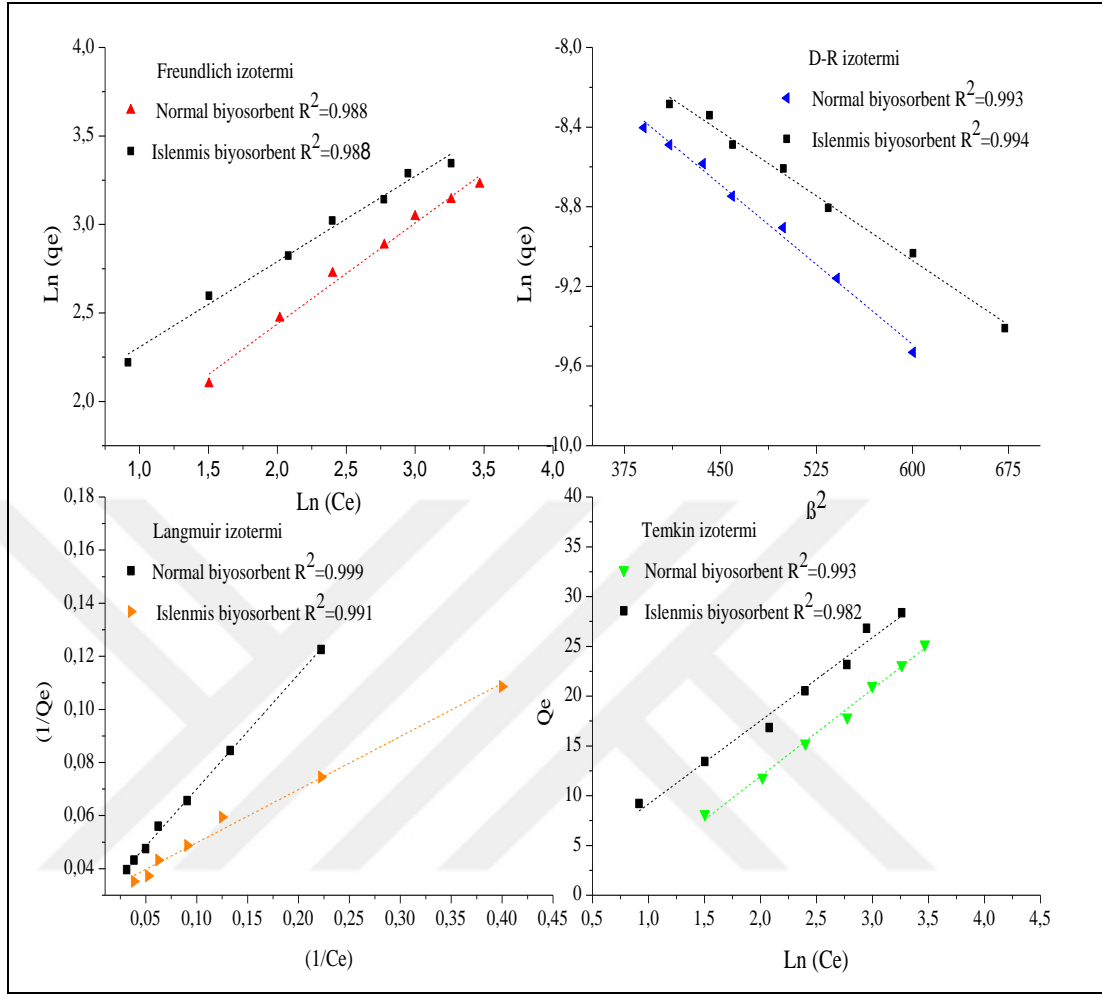
$Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonlarının sulu yarıçapları sırası ile 0.426 nm ve 0.422 nm dir. Bu nedenle  $Hg^{2+}$  Normal biyosorbent yüzeyi ve gözeneklerinde daha fazla biyosorplanmak için  $Cd^{2+}$  iyonundan daha fazla erişilebilirliğe sahiptir.  $Hg^{2+}$  (M.A. 200.59 gr/mol),  $Cd^{2+}$  (M.A. 112.41 gr/mol)'ye kıyasla minimum hidratlanmış yarıçapa ve maksimum moleküler ağırlığa sahiptir. Bu nedenle İki bileşenli ortamda normal biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  iyonları  $Cd^{2+}$  iyonlarından daha fazla uzaklaştırılarak giderim verimleri ve kapasiteleri daha fazla belirlenmiş ancak ortak iyon etkisi ile ikili sistemdeki giderim verim ve kapasiteleri tek bileşenli sisteme göre azalmıştır. İki bileşenli sistemde işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Hg^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorbent kapasitelerinde bir miktar azalma olmuştur.

Bu durum normal biyosorbentin yüzeyinin NaOH ile muamelesi sonucunda yüzeyde meydana gelen  $OH^-$  iyonlarının diğer fonksiyonel gruplara bağlanması neticesinde ortamdaki pH değerinin artması ve bunun sonucunda meydana gelen negatif yüklü civa komplekslerinin oluşumuna bağlanabilir (Kadirvelu vd 2008).

### **4.3. Normal ve İşlenmiş Gökmar Kozaları ile $Cd^{2+}$ İyonlarının Biyosorpsiyonunda İzoterm, Termodinamik Çalışmaları ve Biyosorpsiyon Kinetikleri**

#### **4.3.1 Normal ve işlenmiş gökmar kozaları ile $Cd^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm çalışmaları**

Normal ve işlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonları kullanılarak elde edilen değerler doğrultusunda literatürde en fazla kullanılan izotermelerden Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modelleri bu çalışmada araştırılmıştır. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermelerine ait grafikler Şekil 4.12'de verilmiştir



**Şekil 4.12.** Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri

Biyosorpsiyon dengeye ulaştığında normal ve işlenmiş biyosorbent üzerindeki Cd<sup>2+</sup> ve çözeltideki Cd<sup>2+</sup> konsantrasyonu arasındaki ilişkiye dayanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilerek izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Normal ve İşlenmiş biyosorbentlerle Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait izoterm ve sabitleri

İzoterm Modelleri	Normal Biyosorbent	İşlenmiş Biyosorbent
	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
<b>Langmuir</b> $q_e = \frac{q_{m,L}b_L C_e}{1+b_L C_e}$		
q <sub>m,L</sub> (mg gr <sup>-1</sup> )	37.17	33.55
b <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0.062	0.149
SSE	0.96	9.38
R <sup>2</sup>	0.99	0.99
RMSE	0.79	2.27
<b>Freundlich</b> $q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$		
K <sub>F</sub>	3.66	6.21
n	1.75	2.34
SSE	3.37	58.62
R <sup>2</sup>	0.98	0.99
RMSE	1.53	6.64
<b>Dubinin-Radushkevich</b> $q_e = q_{D-R} \exp(-\beta_{D-R} \epsilon_{D-R}^2)$		
q <sub>D-R</sub> (mg gr <sup>-1</sup> )	209	173
β <sub>D-R</sub>	0.005	0.004
E (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> ) = $\frac{1}{\sqrt{2\beta_{D-R}}}$	10	11.18
SSE	3.49	4.41
R <sup>2</sup>	0.99	0.99
RMSE	1.52	1.79
<b>Temkin</b> $q_e = \left(\frac{RT}{b_{Te}}\right) \ln(K_{Te} C_e)$		
K <sub>Te</sub> (L g <sup>-1</sup> )	8.76	8.36
b <sub>Te</sub> (kJ. kmol <sup>-1</sup> )	0.53	1.10
SSE	1.47	5.12
R <sup>2</sup>	0.99	0.98
RMSE	1.05	1.88

Normal biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi biyosorpsiyon izotermi gerek  $R^2$  değerinin 0.99 ve gerekse standart hatalar toplamı (SSE) ve standart hataların ortalama karekökü (RMSE) değerlerinin sırası ile 0.96 ve 0.79 olması nedeni ile diğer izotermle karşılaştırıldığında bu değerlerin küçük olması nedeniyle izoterm çalışmaları Langmuir izotermine uymuştur.

İşlenmiş biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi biyosorpsiyon izotermi gerek  $R^2$  değerinin 0.99 ve gerekse standart hatalar toplamı (SSE) ve standart hataların ortalama karekökü (RMSE) değerlerinin sırası ile 4.41 ve 1.79 olup diğer izoterm modellerindeki SSE ve RMSE değerlerinden küçük olması nedeniyle izoterm çalışmaları D-R izotermine uymuştur.

Biyosorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için uygulanan Dubinin–Radushkevich izotermi, meydana gelen biyosorpsiyon prosesinin iyon değişimi ile domine edilen kimyasal prosesle mi ya da fiziksel prosesle mi meydana gelip gelmediğini gösterir (Abdolali *et al.* 2014).

D-R izotermine dayanarak, biyosorpsiyon enerji (E) değerleri 8 ila 12 kJ/mol arasında ise biyosorpsiyon prosesinin iyon değişimi yöntemi ile gerçekleşerek kimyasal biyosorpsiyon anlamına gelirken, E değerleri 8 kJ/mol'den düşük olduğunda ise fiziksel biyosorpsiyon anlamına gelmektedir.

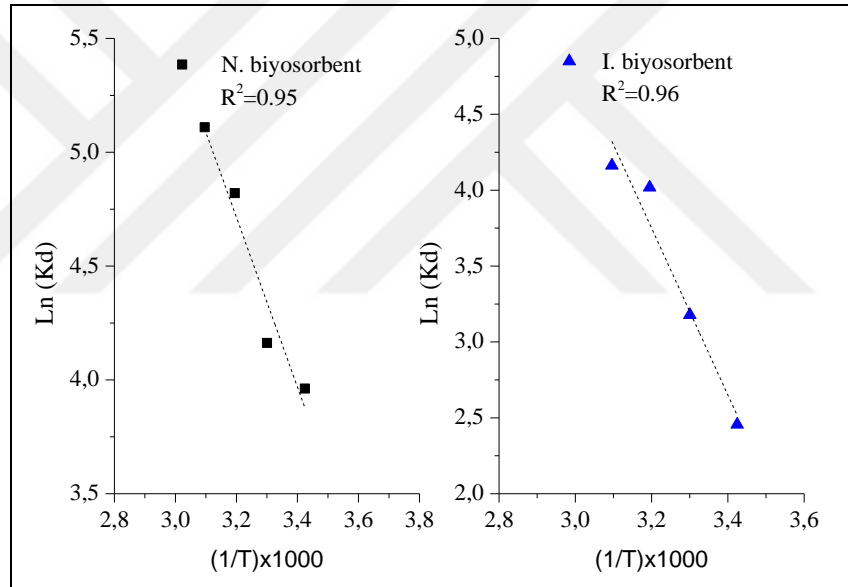
D-R izotermine dayanarak, Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonundan elde edilen E değerleri sırası ile 10 ile 11.18 kJ/mol olarak hesaplanmış olup bu değerler 8-12 kJ/mol aralığına düşmektedir. Dolayısı ile gerçekleşen biyosorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilir.



### 4.3.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Cd^{2+}$ iyonları biyosorpsiyonunun termodinamik çalışmaları

Normal ve işlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri kullanılarak biyosorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Yapılan bu termodinamik çalışması  $T=293$  K ( $20^{\circ}C$ ),  $T=303$  K ( $30^{\circ}C$ ),  $T=313$  K ( $40^{\circ}C$ ) ve  $T=323$  K ( $50^{\circ}C$ ) olmak üzere değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

$LnKd$  değerlerinin  $1/T$ 'ye karşılık çizilen grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir.



**Şekil 4.13.** Normal ve işlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda  $1/T$ 'ye karşı çizilen  $LnKd$  grafiği ( $C_0=30$  mg  $L^{-1}$ ,  $m= 800$  mg.( $400$  mL) $^{-1}$ ,  $t=30$  dak.  $pH=5.2$ ,  $KH=450$  rpm,  $PB=0.5-1$  mm)

$1/T$ 'ye karşı çizilen  $LnKd$  grafiği Şekil 4.14'den görüldüğü gibi bir doğru teşkil etmektedir. Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H^{\circ}$ , kesim noktasından da  $\Delta S^{\circ}$  değerleri bulunup reaksiyon gidişatı hakkında gerekli değerlendirmeler yapılabilir (Amana *et al.* 2008).

Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonların biyosorpsiyon ile ilgili termodinamik parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreler

	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			293	303	313	323
<b>Normal Biyosorbent</b>	32.24	0.122	-3.10	-4.57	-5.43	-6.93
<b>İşlenmiş Biyosorbent</b>	58.03	0.220	-7.72	-9.64	-11.07	-15.04

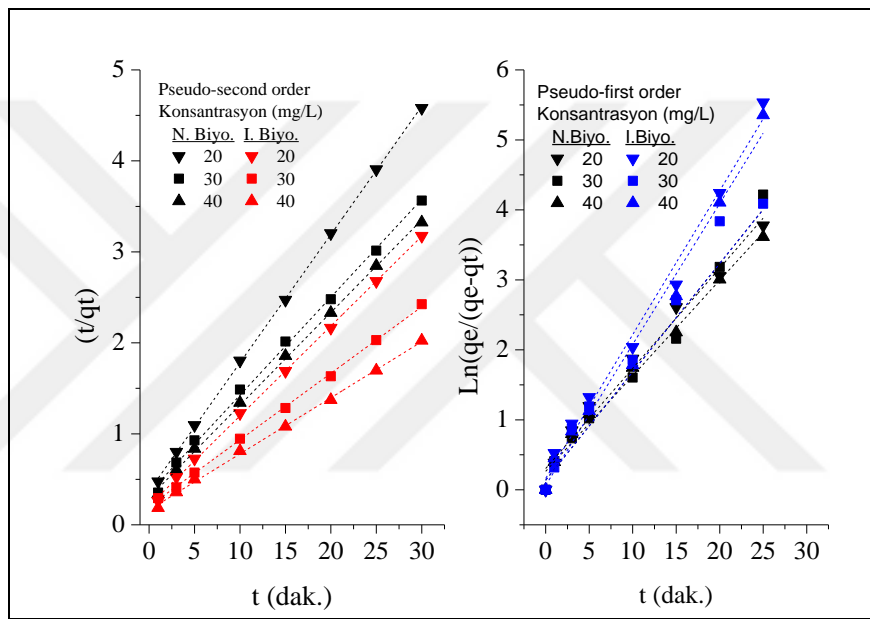
$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri biyosorpsiyonun endotermik, negatif değerleri de ekzotermik olduğunu gösterir (Atkins *et al.* 2006). Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif olması Normal ve işlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunun pozitif yani endotermik olduğunu göstermektedir.

Yine Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi; tüm sistem için serbest enerji ( $\Delta G^\circ$ ) değerleri negatif olup sıcaklık artışıyla azalmıştır.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu açıklamaktadır. Başka bir deyişle biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değerinin pozitif ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta G^\circ$ 'nin sıcaklık artışı ile azalması ise reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermektedir.

Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak biyosorpsiyon prosesi için  $\Delta S^\circ$  değeri ise pozitif bulunmuştur.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Atkins *et al.* 2006).

### 4.3.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Cd^{2+}$ iyonlarına ait biyosorpsiyon kinetik çalışmaları

Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $40 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik farklı konsantrasyonlarda  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu ait yalancı ikinci derece model kullanılarak elde edilen model çalışmaları Şekil 4.14'de verilmiştir.



**Şekil 4.14.** Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda  $t$ 'ye karşı çizilen  $(t/q_t)$  grafiği

Bu modellerin deneysel verileri ve elde edilen parametreleri STATİSTİKA ile belirlenmiş ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini q<sub>e</sub> değerleri ve hız sabitleri

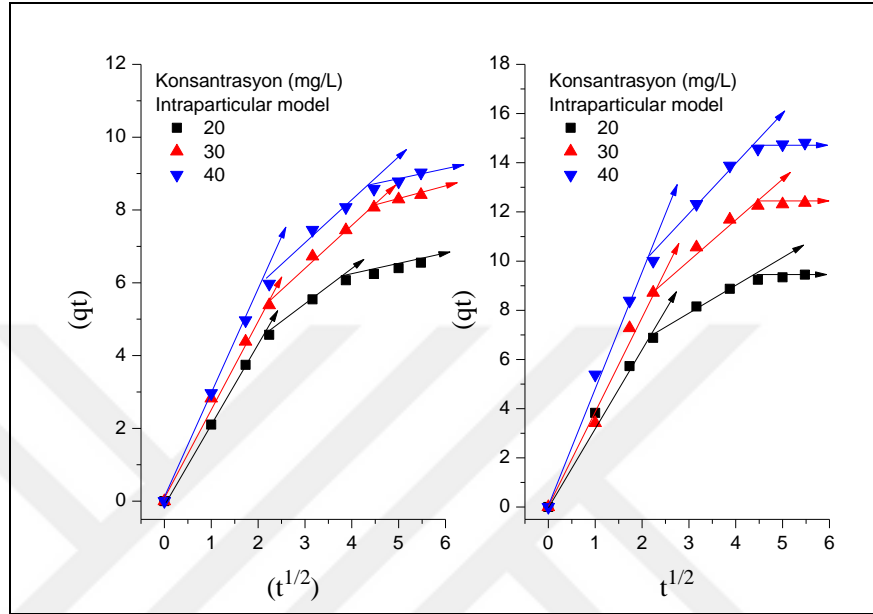
Model	Parametre	Normal Biyosorbent			İşlenmiş Biyosorbent		
		Cd <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )			Cd <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		
		20	30	40	20	30	40
<b>Deneysel</b>	q <sub>e,den</sub> (mg gr <sup>-1</sup> )	8.56	11.69	14.99	9.95	14.40	17.84
<b>Yalancı birinci mertebeye kinetik model</b> q <sub>t</sub> = q <sub>e</sub> [1 - exp(-K <sub>1</sub> t)]	K <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	0.187	0.162	0.150	-	0.095	0.151
	q <sub>e,hes</sub> (mg gr <sup>-1</sup> )	8.59	11.78	14.55	-	15.284	18.03
	R <sup>2</sup>	0.978	0.955	0.945	0.005	0.160	0.911
<b>Yalancı ikinci mertebeye kinetik model</b> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	0.057	0.043	0.029	0.178	0.074	0.052
	q <sub>e,hes</sub> (mg gr <sup>-1</sup> )	9.14	12.43	15.47	10.17	14.93	18.38
	R <sup>2</sup>	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
<b>Partikül içi difüzyon modeli</b> q <sub>t</sub> = K <sub>id</sub> t <sup>0.5</sup> + C	K <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> dak <sup>-0.5</sup> )	2.51	1.98	1.46	1.41	2.68	2.68
	C	2.84	2.64	1.91	3.89	5.83	5.83
	R <sup>2</sup>	0.840	0.822	0.833	0.647	0.741	0.741

Sonuçlar, yalancı ikinci derece kinetik modelin deneysel verileri diğer iki kinetik modelden (R<sup>2</sup>≈0.99) daha iyi tanımlayabileceğini göstermektedir, bu da kimyasal reaksiyonun muhtemelen normal ve işlenmiş biyosorbent ile gerçekleştirilen Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonunda hız sınırlayıcı aşaması olacağını göstermektedir.

20 mg L<sup>-1</sup>, 30 mg L<sup>-1</sup> ve 40 mg L<sup>-1</sup>'lik Cd<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model için normal ve işlenmiş biyosorbent ile hesaplanan q<sub>e</sub> değeri sırası ile “9.14, 12.43 ve 15.47 mg gr<sup>-1</sup>” ve “10.17, 14.92 ve 18.35 mg gr<sup>-1</sup>” olarak hesaplanıp deneysel olarak belirlenen q<sub>e</sub> “8.56, 11.69 ve 14.95 mg gr<sup>-1</sup>” ve “9.95, 14.40 ve 17.84 mg gr<sup>-1</sup>” değerlerine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

Ne yalancı birinci mertebeden ne de yalancı ikinci mertebeden kinetik model difüzyon mekanizmasını tanımlayamadığından, kinetik sonuçlar partikül içi difüzyon modeli ile analiz edilmiştir. Birçok durumda, partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olması

ihtimali vardır ve bu normalde Weber ve Morris tarafından açıklanan denklem kullanılarak belirlenir (Weber *et al.* 1963).



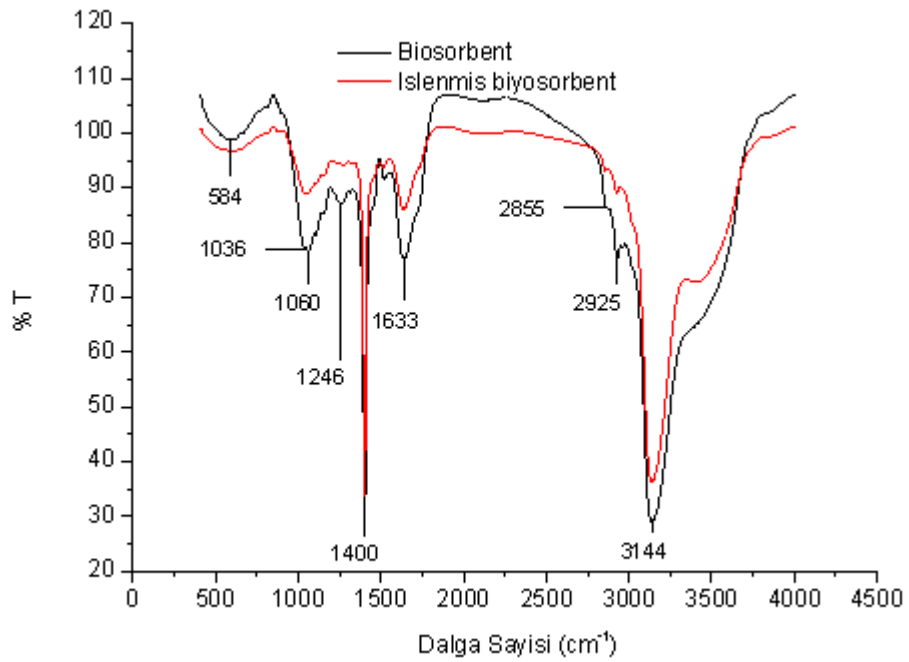
**Şekil 4.15.** Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanarak  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda  $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen  $(qt)$  grafiği

Bu grafiklerin üç ayrı bölgeye sahip olduğu Şekil 4.15.'den açıkça görülebilir. Eğrinin ilk bölgesi, dış yüzeydeki biyosorpsiyon ile ilgilidir. İkinci bölgesi, hız sınırlayıcı adım olarak partikül içi difüzyonunu yansıtan kademeli biyosorpsiyon miktarına karşılık gelir. Son plato bölgesi denge durumundaki biyosorpsiyonu gösterir. Bu durum partikül içi difüzyonunun tek hız kontrol eden adım olmadığını gösterir (Popuri *et al.* 2009).

$K_{id}$  değerleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki eğrinin doğrusal bölümlerinin eğiminden elde edilmiştir ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

#### 4.4. Normal ve İşlenmiş Göknaç Ağacı Kozalarının FTIR Analizleri

Bu çalışmada Normal ve İşlenmiş biyosorbent olarak kullanılan göknaç kozalağının biyosorpsiyona katılan aktif gruplarını belirlemek için Perkin-Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır.



**Şekil 4.16.** Normal biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentlerin FTIR spektrum değerleri

500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında normal ve NaOH ile muamele edilmiş göknaç kozalaklarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir.

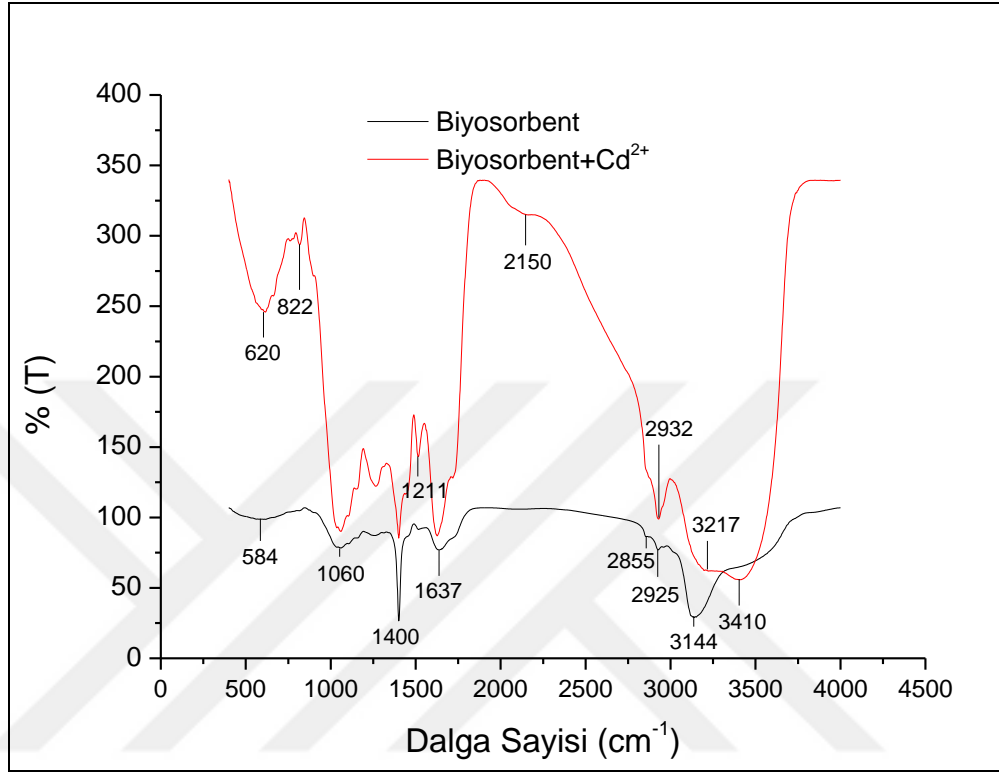
**Normal Biyosorbent için;** 584  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlarda tertiary alkanes (üçüncül alkanlar) gruplarının orta derecede bağlanmasına; 1036  $\text{cm}^{-1}$  de S=O sülfoksitlerin bağlanmasına; 1246  $\text{cm}^{-1}$  de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  titreşim grubuna; 1400  $\text{cm}^{-1}$  de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine; 1633  $\text{cm}^{-1}$  de bir nitril grubu ile konjugasyonun varlığına; 2925  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik yapıya metil grubu bağlanmasına; 3144  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantları göstermektedir (Colthup 2012).

**İşlenmiş Biyosorbent için;** 584  $\text{cm}^{-1}$ 'de ki bantlarda tertiary alkanes (üçüncül alkanlar) gruplarının orta derecede bağlanmasına; 1060  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıların varlığına; 1246  $\text{cm}^{-1}$  de  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  titreşim grubuna 1400  $\text{cm}^{-1}$ 'de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine; 1633  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir nitril grubu ile konjugasyonun varlığına; 2855  $\text{cm}^{-1}$ 'de siklohegzanlara ve 3144  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantlar görülmektedir. Okunan spektrum değerlerinde NaOH ile saponifikasyon sonrası Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi modifikasyon ile esterleştirilmiş karboksil gruplarının miktarında gözle görülür bir azalış mevcuttur (Colthup 2012).

**Çizelge 4.4.** Normal biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentin FTIR spektrumunda pik değerlerine karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Normal Biyosorbent Dalga Boyu( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup	İşlenmiş Biyosorbent Dalga Boyu ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup
584(580-590)	3. Alkanlar	584 (580-590)	3. Alkanlar
1036(1030-1075)	S=O Sülfoksid	1060(1055-1060)	Aromatik
1246(1240-1265)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1246(1240-1265)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1400(1393-1400)	Tersiyer Bütül Grubu	1400(1393-1400)	Tersiyer Bütül Grubu
1633(1609-1635)	Bir Nitril grubu ile konjugasyon	1633(1609-1635)	Bir Nitril grubu ile konjugasyon
2925(2920-2930)	Aromatik- $\text{CH}_3$	2855(2850-2897)	Siklohegzan
3144	O-H gerilimi COO-H	3144	O-H gerilimi COO-H

### Normal biyosorbentin $\text{Cd}^{2+}$ biyosorpsiyonu;



**Şekil 4.17.** Normal biyosorbent ve normal biyosorbentin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları

**Normal Biyosorbent için;** 584  $\text{cm}^{-1}$ 'de ki bantlarda tertiary alkanes (üçüncül alkanlar) gruplarının orta derecede bağlanmasına; 1060  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıların varlığına; 1400  $\text{cm}^{-1}$ 'de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine; 1637  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir fenil halkası ile konjugasyonun varlığına(C=C); 2925  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıya metil grubu bağlanmasına; 3144  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantları göstermektedir (Colthup 2012).

**Normal Biyosorbentin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra;** 620  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlarda İkincil alkin bağlarına; 822  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik ether (simetrik C-O-C) gerilme titreşimine; 1060  $\text{cm}^{-1}$  de aromatiklerin bağ titreşim gerilmesine; 1400  $\text{cm}^{-1}$ 'de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine; 1211  $\text{cm}^{-1}$ 'de ikincil alkil tuzları (Her iki grupta metal iyonlarından güçlü bir şekilde etkilenir.); 1637  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir fenil halkası ile konjugasyon (C=C); 2150

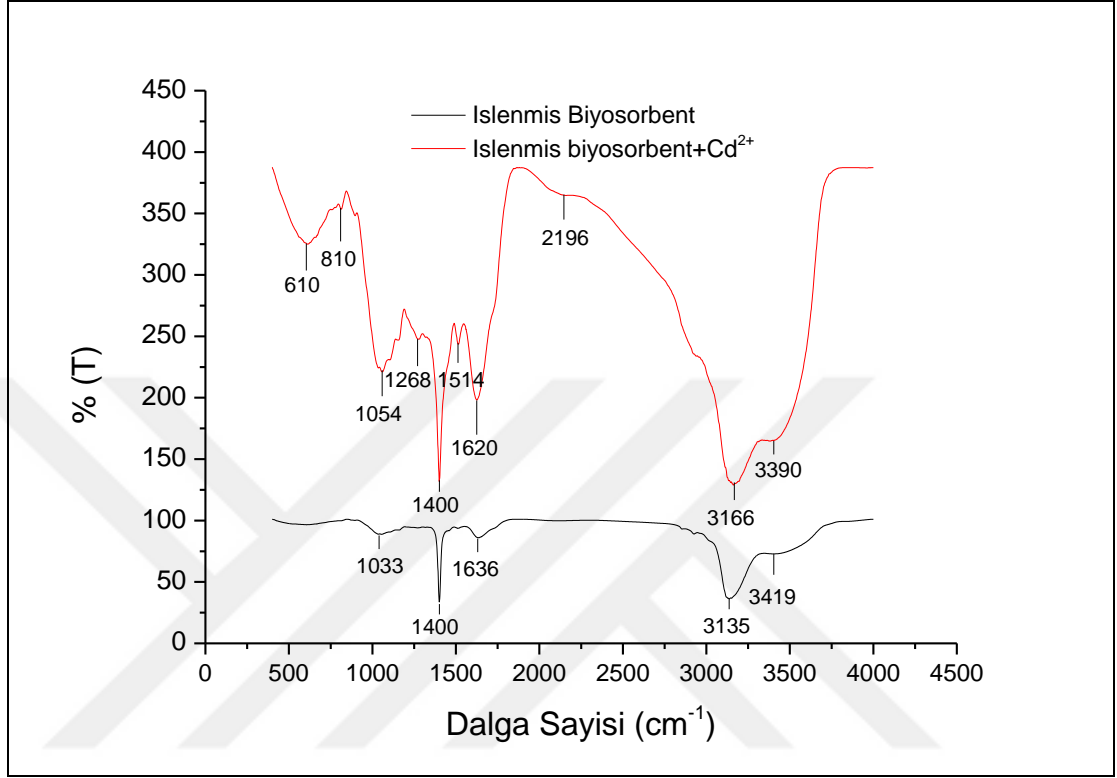


$\text{cm}^{-1}$ 'de intro moleküler eğilmiş OH.....O;  $3410 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilme bantlarının varlığını göstermektedir.  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyon işlemi sonrası Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi biyosorpsiyon işleminden önceki geçirimsizlik oranlarında ve dalga boylarında büyük farklılıklar gözlemlenmiştir.  $\text{Cd}^{2+}$  ile biyosorpsiyon işleminden sonra geçirimsizlik artmıştır. Bu da yapıda az bağın bulunduğunun göstergesidir.  $\text{Cd}^{2+}$  yüzeye adsorplanmıştır (Colthup 2012).

**Çizelge 4.5.** Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Normal Biyosorbent Dalga Boyu( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup	Normal Biyosorbent+ $\text{Cd}^{2+}$ Dalga Boyu( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup
584 (580-590)	3. Alkanlar	620 (605-620)	Secondary alkines(CH trans bromine)
		822 (820-890)	Aliphatik Ethers(symetric C-O-C)
1060(1055-1060)	Aromatik	1060(1055-1060)	Aromatik
1400(1393-1400)	Tersiyer Bütil Grubu	1400(1393-1400)	Tersiyer Bütil Grubu
		1211(1210-1270)	İkincil Alkil Tuzları(Her iki grupta metal iyonlarından güçlü bir şekilde etkilenir.)
1637(1619-1637)	Bir fenil Halkası ile konjugasyon (C=C)	1637(1619-1637)	Bir fenil halkası ile konjugasyon C=C
2855(2850-2897)	Siklohegzan	2150(2150-2160)	Alkines
2925(2920-2930)	Aromatik- $\text{CH}_3$	2932	OH COO-H gerilimi
3144	OH COO-H gerilimi	3217(3200-3400)	İntro moleküler bended OH.....O
		3410(3208-3450)	N-H (piroliz)

### İşlenmiş Biyosorbentin $\text{Cd}^{2+}$ biyosorpsiyonu;



**Şekil 4. 1.** İşlenmiş biyosorbent ve işlenmiş biyosorbentin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları

**İşlenmiş Biyosorbent için;**  $1033 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlarda S=O sülfoksitler (Kükürt bağlanmış hegzan frekansı artırır) bantlarda titreşim gerilmesi;  $1400 \text{ cm}^{-1}$  de tersiyer bütıl grubu;  $1636 \text{ cm}^{-1}$  de bir fenil halkası ile konjugasyon (C=C);  $3135 \text{ cm}^{-1}$  de OH, COO-H gerilme titreşimine;  $3419 \text{ cm}^{-1}$  de N-H (piroliz)gerilme titreşimine ait bantları göstermektedir (Colthup 2012).

**İşlenmiş Biyosorbentin  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra;**  $610 \text{ cm}^{-1}$  deki bantlarda -C-O-C-O-C(deformation) bağlarına;  $810 \text{ cm}^{-1}$  de siklohegzan bağının varlığına;  $1054 \text{ cm}^{-1}$  de aromatic ether(aryl-alkyl) O-CH<sub>2</sub> veya O-CH<sub>3</sub> bağına;  $1268 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşimine;  $1400 \text{ cm}^{-1}$  de tersiyer bütıl grubu;  $1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de Furan'ların varlığına  $1620 \text{ cm}^{-1}$ 'de antrosenler (alkil) grubu bağına;  $2196 \text{ cm}^{-1}$ 'de R-C≡C-R kuvvetli titreşim gerilme bağına;  $3166 \text{ cm}^{-1}$ 'de O-H, COO-H gerilim titreşimi ve  $3390 \text{ cm}^{-1}$ 'de intro

molekülerin bağı eğmesi OH....O'da titreşim gerilimi spektrum değerlerinden gözlenmektedir. Okunan spektrum değerlerinde Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyon işlemi sonrası Şekil 4.18'den de görüldüğü gibi biyosorpsiyon işleminden önceki geçirimsizlik oranlarında ve dalga boylarında büyük farklılıklar gözlemlenmiştir. Bir frekansta yüksek geçirgenlik, numunedeki "renk" ışığını emecek az bağı olduğu anlamına gelir, düşük geçirgenlik, olay ışığına karşılık gelen titreşimli enerjilere sahip yüksek bir bağı popülasyonu olduğu anlamına gelmektedir. Cd<sup>2+</sup> ile biyosorpsiyon işleminden sonra geçirimsizlik artmıştır. Bu da yapıda az bağı bulunduğunun göstergesidir. Cd<sup>2+</sup> yüzeye adsorplanmıştır (Colthup 2012).

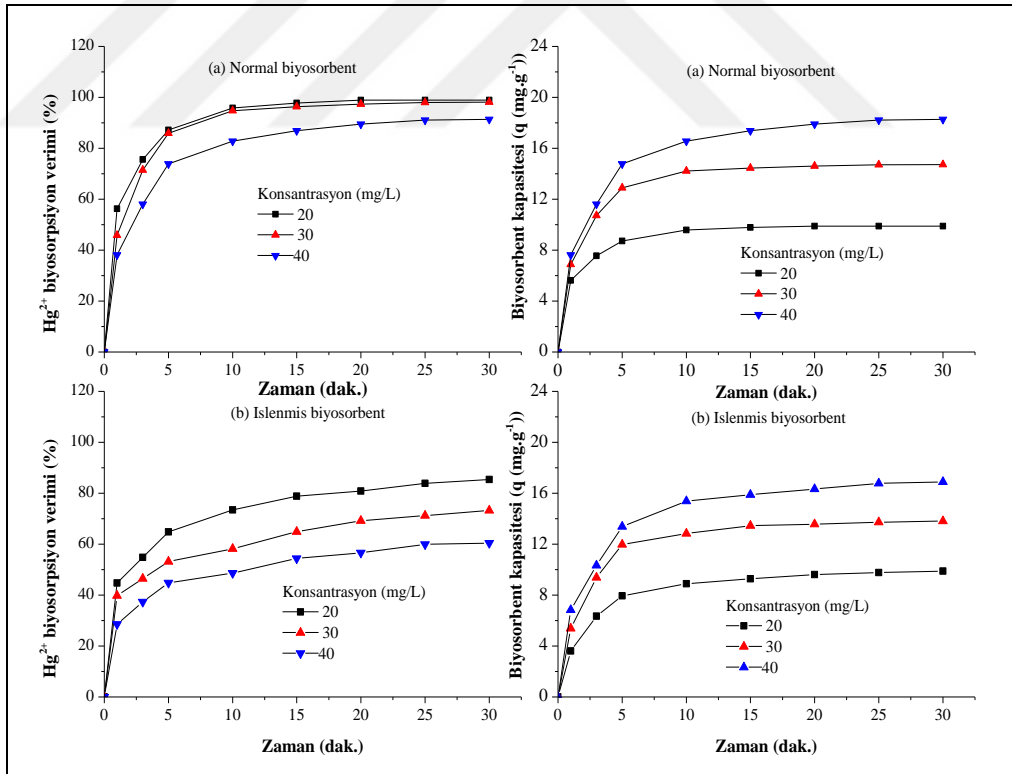
**Çizelge 4.6.** İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin Cd<sup>2+</sup> biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar

<b>İşlenmiş Biyosorbent Dalga Boyu(cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fonksiyonel Grup</b>	<b>İşlenmiş Biyosorbent+Cd<sup>2+</sup> Dalga Boyu(cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fonksiyonel Grup</b>
		610 (600-660)	-C-O-C-O-C (deformasyon)
		810 (795-810)	siklohegzan
1033(1030-1075)	Sulfoxides (S=O) Kükürt bağlanmış hegzan frekansı artırır.	1054(1010-1050)	Aromatik ether(aryl-alkyl O-CH <sub>2</sub> or O-CH <sub>3</sub> )
		1268	C-O, C-X(F)
1400(1393-1400)	Tersiyer Bütil Grubu	1400(1393-1400)	Tersiyer Bütil Grubu
		1514(1490-1515)	Furans (2-substituted)
1636(1619-1637)	Bir fenil halkası ile konjugasyon (C=C)	1620(1620-1640)	Antrosenler (Alkyl)
		2196(2190-2300)	R-C≡C-R
3135	OH COO-H gerilimi	3166	O-H gerilimi, COO-H
3419	N-H(pirroliz)	3390(3200-3400)	İntro moleküler bended OH....O

#### 4.5. Normal ve İşlenmiş Biyosorbent ile Sentetik sulu çözeltilerden $Hg^{2+}$ İyonlarının Giderim Verimleri ve Biyosorpsiyon Kapasiteleri

##### 4.5.1. Biyosorbat konsantrasyonunun $Hg^{2+}$ iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Gerçekleştirilen kesikli reaktör çalışmasında, Normal ve İşlenmiş göknar kozaları (*Abies nordmanniana subsp.nordmanniana*) ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna başlangıç  $Hg^{2+}$  iyon konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Araştırmada; başlangıç  $Hg^{2+}$  iyon konsantrasyon değerleri  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $40 \text{ mg L}^{-1}$  olarak değiştirilmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre çizilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinin değişim grafiği Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Başlangıç  $Hg^{2+}$  iyon konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $m=800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5-0.1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere Normal biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  gideriminde başlangıç  $Hg^{2+}$  konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasiteleri artarken biyosorpsiyon verimleri ise azalmıştır. Biyosorpsiyon kapasitelerinin artışı, çözeltideki  $Hg^{2+}$  konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak biyosorbent parçacıklarıyla metal iyonlarının çarpışma olasılığının artması olarak düşünülmektedir. Biyosorpsiyon verimleri, ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %98.90 iken bu değer  $40 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %91.36’e düşmüştür. Ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  varken biyosorbentin gramı başına biyosorplanan civa miktarı 30 dak. sonunda 9.89 mg iken,  $Hg^{2+}$  konsantrasyonu  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ’ye yükseltildiğinde bu değer  $18.27 \text{ mg}$ ’a yükselmiştir.

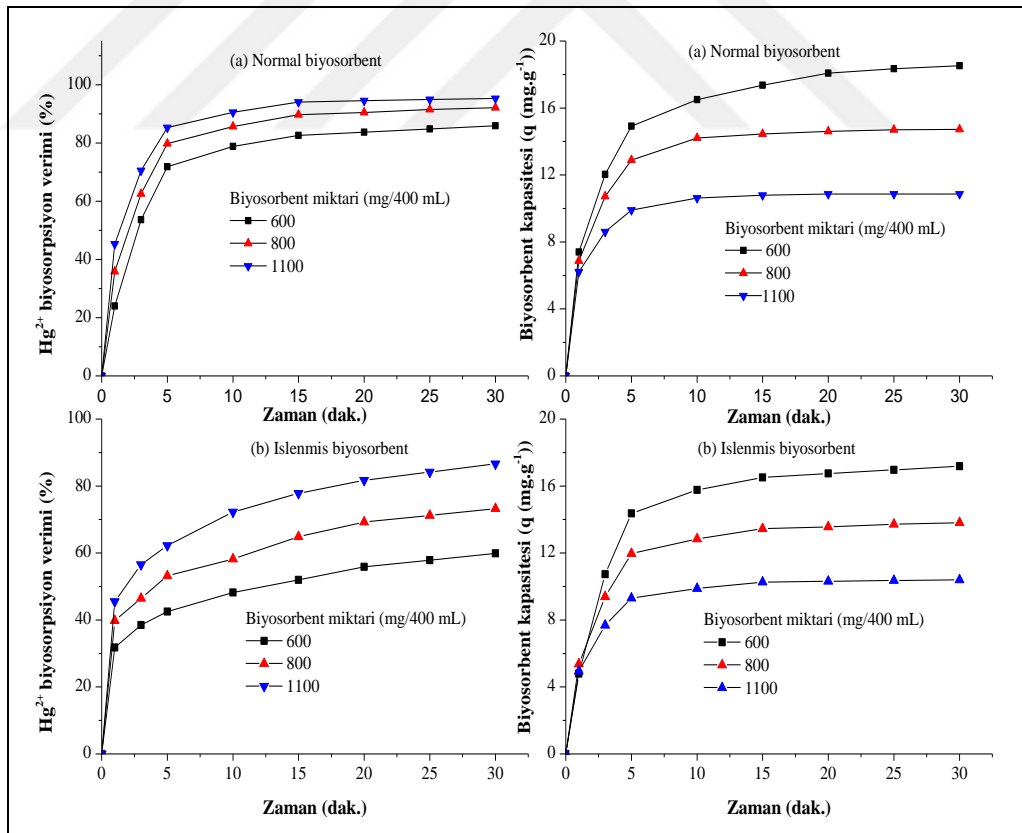
Şekil 4.19’da görüldüğü üzere İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  gideriminde  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanımında çözeltideki biyosorbat konsantrasyonunun artması ile biyosorpsiyon kapasitelerinin artışı, biyosorbent partikülleriyle metal iyonlarının çarpışma olasılığının artmasına bağlanabilir ancak işlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerindeki azalma; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan  $OH^-$  iyonlarının  $Hg^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini (pH 5) artırması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir. İşlenmiş biyosorbent ile elde edilen biyosorpsiyon verimi, ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %85.40 iken bu değer  $40 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  konsantrasyonu varlığında %60.47’e düşmüştür. Çözelti ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Hg^{2+}$  varken İşlenmiş biyosorbentin gramı başına biyosorplanan civa miktarı 30. dak. sonunda 9.89 mg iken,  $Hg^{2+}$  konsantrasyonu  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ’ye yükseltildiğinde bu değer  $16.89 \text{ mg}$ ’a yükselmiştir.

Elde edilen bu değerler doğrultusunda; hem Normal biyosorbent hem de İşlenmiş biyosorbent ile  $20 \text{ mg L}^{-1}$  15.dak. sonunda  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri sırası ile i %97.80 ve %78.85 olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki değişimi

daha rahat gözlemleyebilmek için optimum  $\text{Hg}^{2+}$  başlangıç konsantrasyonu olarak 30  $\text{mg L}^{-1}$  tercih edilmiştir.

#### 4.5.2. Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarının $\text{Hg}^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile  $\text{Hg}^{2+}$  biyosorpsiyonuna başlangıç Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarının etkisi araştırılmıştır. Araştırmada; başlangıç Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarı değeri 600  $\text{mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ , 800  $\text{mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  ve 1100  $\text{mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  olarak değiştirilmiştir. Farklı Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarlarında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Normal ve İşlenmiş biyosorbent miktarının  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere Normal biyosorbent miktarının artmasıyla biyosorpsiyon verimleri sürekli olarak artmıştır.  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  giderimi için 30 dak.’lık biyosorpsiyon süresi sonunda  $600 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  Normal biyosorbent miktarında biyosorpsiyon verimi %85.90 iken Normal biyosorbent miktarının  $1100 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ’ye yükseltilmesiyle verim %95.26’a yükselmiştir. Normal biyosorbent miktarının artması ile biyosorpsiyon kapasiteleri azalmıştır.  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  giderimi için 30 dak.’lık biyosorpsiyon süresi sonunda  $600 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  Normal biyosorbent miktarında biyosorpsiyon kapasitesi  $18.52 \text{ mg gr}^{-1}$  iken Normal biyosorbent miktarının  $1100 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ’ye yükseltilmesiyle biyosorpsiyon kapasitesi  $10.86 \text{ mg gr}^{-1}$  değerine düşmüştür.

Normal biyosorbent miktarında belli bir miktarın ötesindeki herhangi bir artış, biyosorpsiyon bağlanma bölgelerinin kümelenmesine ve bir birlerini engelleyerek tıkanmasına neden olduğu düşünülmektedir (Hamdy *et al.* 2018).

Bu eğilim biyosorbat iyonları ve Normal biyosorbent arasındaki etkileşim için mevcut etkili yüzey alanını azaltabilir. Dahası, yüksek bir Normal biyosorbent miktarında, partiküller arasındaki etkileşimler, yüzey yüklerini bozabilir ve hali hazırda biyosorplanan  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının debiyosorpsiyonuna neden olabilir (Iqbal *et al.* 2017).

Bu nedenle,  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ’lik bir Normal biyosorbent miktarı,  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için yeterli yüzey alanı sağlayan optimum bir değer olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının gideriminde  $\text{Hg}^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin azalmasının nedeni; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan OH gruplarının  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini (pH 5) artırması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil

kopmlekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde düşünölmektedir. Çözelti ortamında 30 mg L<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> iyonları mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 600 mg, 800 mg ve 1100 mg'lık İşlenmiş biyosorbent için Hg<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyon verimleri sırası ile %59.90, %73.25 ve %86.60 olarak hesaplanmıştır.

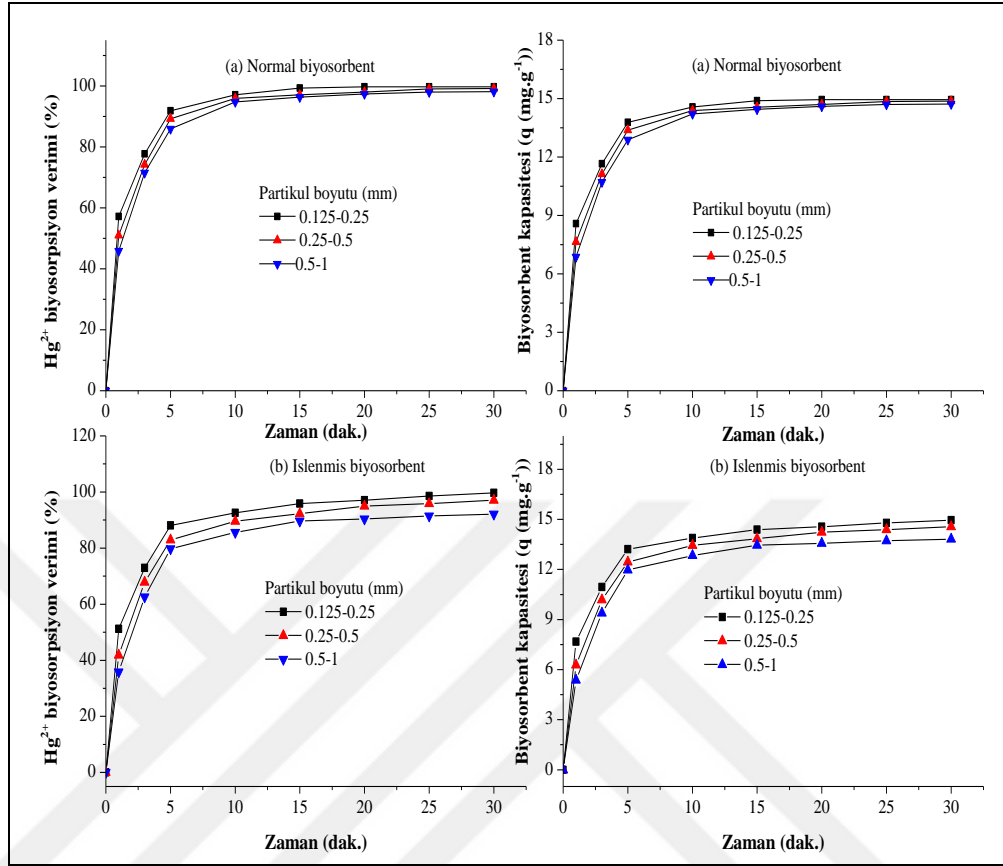
Çözelti ortamında 30 mg L<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> iyonları varken 600 mg.(400 mL)<sup>-1</sup> miktarındaki İşlenmiş biyosorbentın gramı başına biyosorplanan civa miktarı 30 dak. sonunda 17.18 mg iken, İşlenmiş biyosorbent miktarı 1100 mg.(400 mL)<sup>-1</sup> olduğunda bu değer 10.39 mg'a düşmüştür.

#### **4.5.3. Normal ve işlenmiş biyosorbent partiköl boyutunun Hg<sup>2+</sup> iyonlarının giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Yapılan kesikli sistem çalışmasında, Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonuna Normal ve İşlenmiş göknar kozalağı partiköl boyutunun etkisi araştırılmıştır. Araştırmada partiköl boyutu 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm olarak değiştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Normal ve İşlenmiş biyosorbent partiköl boyutunun biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi Şekil 4.21'de verilmiştir.





**Şekil 4.21.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent partikül boyutunun  $Hg^{2+}$  iyonlarının gideriminde biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $pH=5$ ,  $KH=450 \text{ rpm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Yukarıdaki Şekil 4.21’de görüldüğü gibi Normal biyosorbent çapının azalması biyosorpsiyon verimlerini ve kapasitelerini artırmıştır. Bunun sebebi, biyosorbent çapının küçülmesiyle yüzey alanının genişlemesi ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon bölgelerinin sayısının artması olarak düşünülmektedir. Partikül boyutu, biyosorpsiyon işlemlerinde kütle transfer aşamasını etkileyen önemli bir parametredir. Partikül boyutu daha fazla arttığında partiküldeki difüzyon yolu gözenek uzunluğu ile birlikte artmaktadır. Bu durum, yüzey bölgelerine  $Hg^{2+}$  iyonlarının daha az hızlı bir şekilde transfer olmasına neden olur. Başka bir literatürde benzer gözlemler rapor edilmiştir (Shafey 2005).

Normal biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  giderim verimleri 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için 15 dak.’lık bir biyosorpsiyon sonunda sırasıyla %99.30,

%97.06 ve %96.33 olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbent partikül boyutunun azalmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi ise 15 dak.'lık bir biyosorpsiyon sonunda 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için sırasıyla 14.89 mg gr<sup>-1</sup>, 14.56 mg gr<sup>-1</sup> ve 14.45 mg gr<sup>-1</sup> şeklinde değişim göstermiştir.

Şekil 4.21'de görüldüğü üzere İşlenmiş biyosorbent ile Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda Hg<sup>2+</sup> biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin azalmasının nedeni; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan OH gruplarının Hg<sup>2+</sup> iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini (pH 5) artırması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde düşünülmektedir.

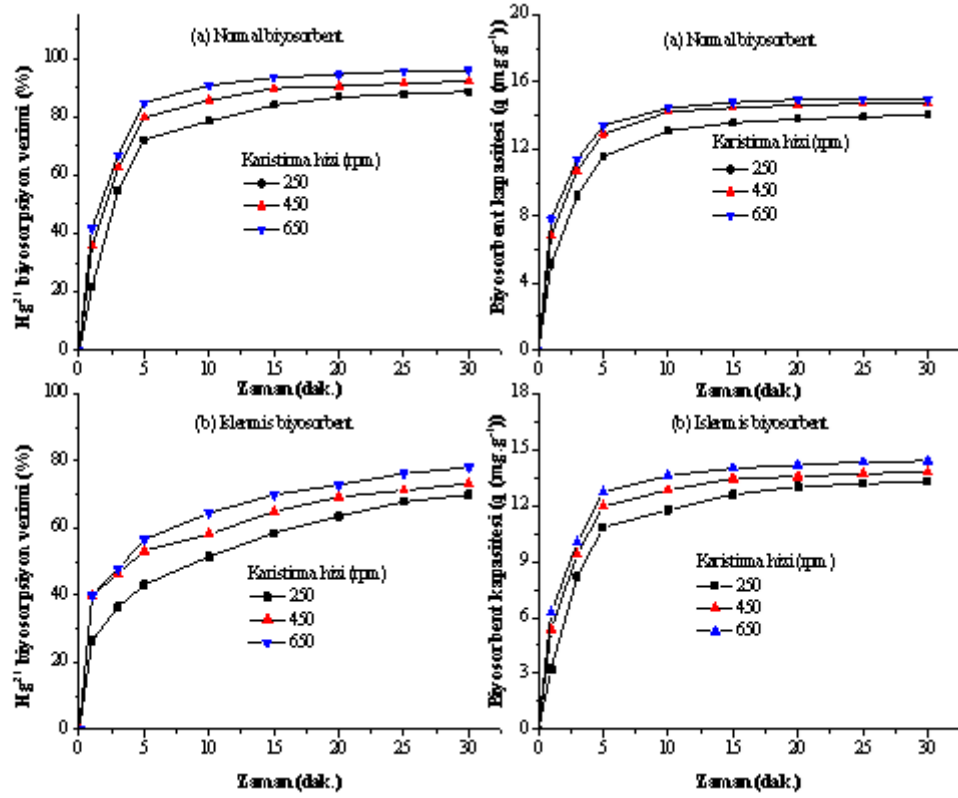
Çözelti ortamında 30 mg L<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> mevcut olduğunda 15 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 0.125-0.25 mm, 0.25-0.5 mm ve 0.5-1 mm partikül boyutu için için Hg<sup>2+</sup> giderim verimleri sırası ile %95.86, %92.26 ve %89.66, ve biyosorpsiyon kapasiteleri ise sırası ile 14.38 mg gr<sup>-1</sup>, 13.84 mg gr<sup>-1</sup> ve 13.45 mg gr<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

#### **4.5.4. Karıştırma hızının Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi**

Gerçekleştirilen kesikli sistem biyosorpsiyon çalışmasında, normal ve işlenmiş göknar kozaları ile Hg<sup>2+</sup> iyonları biyosorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi araştırılmıştır. Araştırmada karıştırma hızı; 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm olarak değiştirilmiştir.

Elde edilen değerler doğrultusunda oluşturulan, farklı karıştırma hızlarında ortamdan uzaklaştırılan Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri

Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Bu şekilde de görüleceği üzere karıştırma hızının artmasıyla birlikte ortamdan giderilen  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri artarken, ortamda biyosorplanmadan kalan  $Hg^{2+}$  iyon konsantrasyonu ise azalmıştır.



**Şekil 4.22.** Karıştırma hızının  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30$  mg L<sup>-1</sup>,  $m=800$  mg. (400 mL)<sup>-1</sup>,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1$  mm)

Karıştırma hızındaki artış her zaman biyosorbent molekülünün çözültide homojen dağılımını teşvik eder ve deney süresi boyunca homojen konsantrasyon gradyanının korunmasına yardımcı olur. Ayrıca, karıştırma hızı, sınır tabakası kalınlığını azaltır ve dış film transfer katsayısını artırır (Kyzas 2012).

Yüksek karıştırma hızlarında daha hızlı hareket eden biyosorbent ve biyosorbent tanecikleri birbirleri ile daha çok temas ederek çarpışma olasılıklarını artırır. Bu durum biyosorbent birim ağırlığı tarafından biyosorplanan metal iyon miktarını ve biyosorpsiyon verimini artırmıştır.

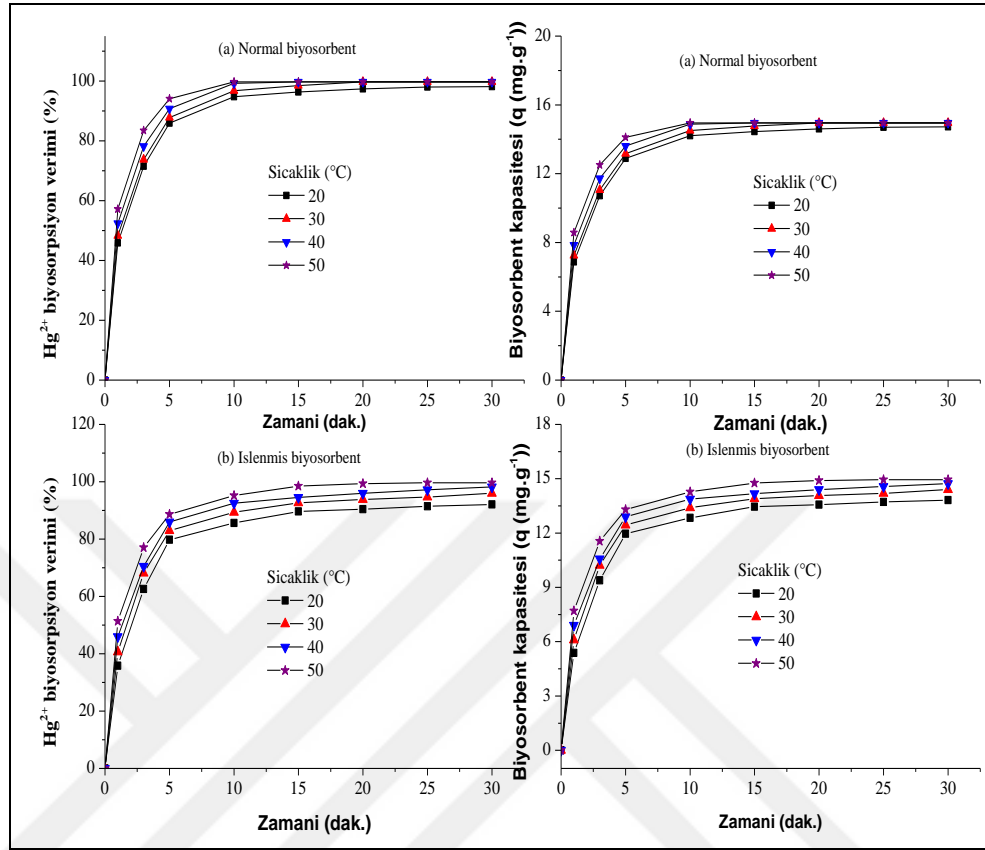
Normal biyosorbent ile gerçekleştirilen biyosorpsiyon çalışmasında biyosorpsiyon veriminin karıştırma hızıyla arttığını göstermektedir. Biyosorpsiyon verimi 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızlarında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda sırasıyla %88.6, %92.10 ve %96.00 olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon kapasiteleri de artan karıştırma hızıyla artmıştır. Biyosorpsiyon kapasitesi 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızlarında sırasıyla 14.01 mg gr<sup>-1</sup>, 14.72 mg gr<sup>-1</sup> ve 14.95 mg gr<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi İşlenmiş biyosorbent ile Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyon kapasitelerinin azalmasının nedeni; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan OH gruplarının Hg<sup>2+</sup> iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini pH 5'ten pH 5.8'e çıkarması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde düşünülmektedir.

Çözelti ortamında 30 mg gr<sup>-1</sup> Hg<sup>2+</sup> mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 250 rpm, 450 rpm ve 650 rpm karıştırma hızları için giderim verimleri sırası ile %69.90, %73.25 ve %85.90 iken benzer karıştırma hızlarında biyosorpsiyon kapasiteleri ise 13.29 mg gr<sup>-1</sup>, 13.81 mg gr<sup>-1</sup> ve 14.40 mg gr<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

#### **4.5.5. Çözelti sıcaklığının Hg<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Yapılan bu kesikli sistem çalışmasında, Normal ve İşlenmiş Gök nar kozaları ile Hg<sup>2+</sup> biyosorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Araştırmada sıcaklık değeri; 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C olarak değiştirilmiştir. Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile farklı çözelti sıcaklıklarında ortamdaki uzaklaştırılan Hg<sup>2+</sup> biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.23.** Çözelti sıcaklığının  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg (400 mL)}^{-1}$ ,  $KH=450 \text{ rpm}$ ,  $pH=5.2$ ,  $PB=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbentle  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri artan çözelti sıcaklığıyla artmıştır. Buda gerçekleşen biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Normal biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının 15 dak.’lık biyosorpsiyon süresi sonunda biyosorpsiyon verimleri  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  ve  $50^\circ\text{C}$  çözelti sıcaklık için sırası ile %96.33, %98.46, %99.66 ve %99.66 hesaplanmış aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $14.45 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.77 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.95 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.95 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesindeki bu artış, biyosorpsiyon işleminin endotermik yapısını göstermektedir. Bu artış, yüzeyde mevcut olan aktif bağlama bölgelerinde ki bir artıştan veya biyosorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığındaki

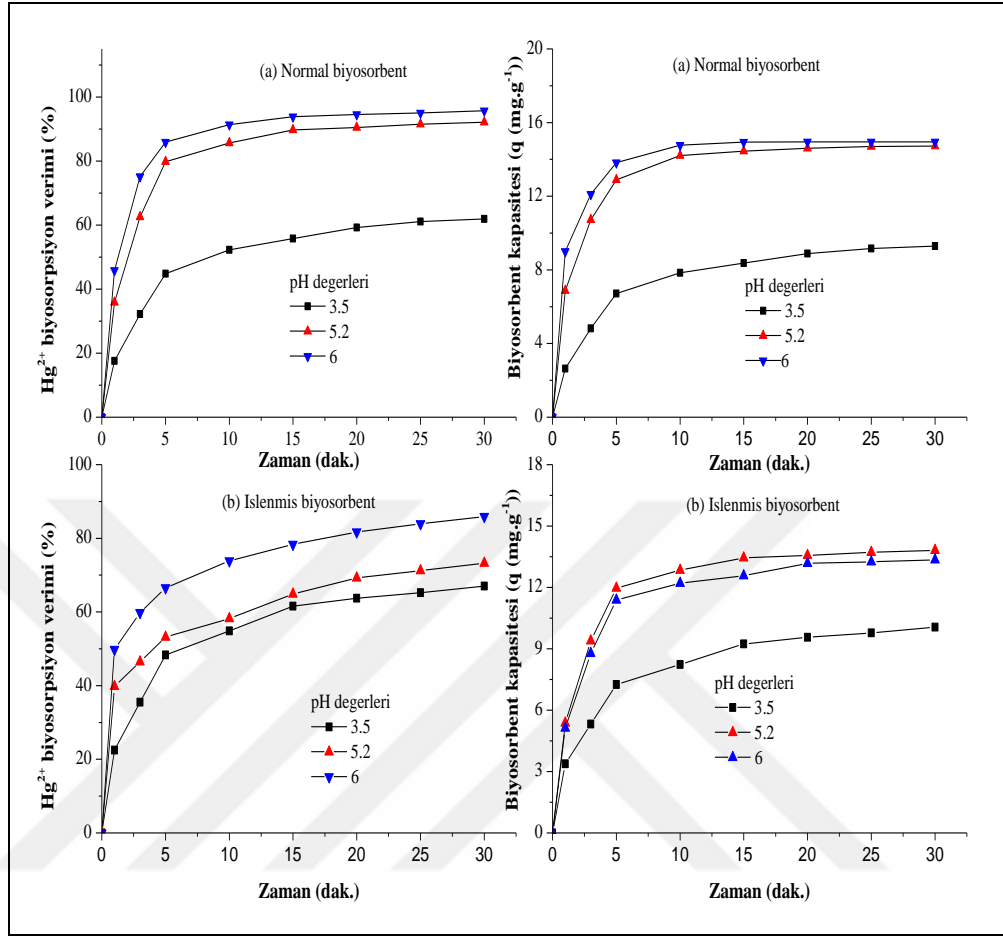
bir azalmadan kaynaklanabileceği şeklinde açıklanabilir (Meena *et al.* 2005). Artan çözelti sıcaklığı, civa iyonlarının biyosorbentlerin gözenekleri içerisindeki taşınımını destekleyebilir (Shafey 2005).

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi işlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır. Normal biyosorbente kıyasla İşlenmiş biyosorbentın biyosorpsiyon kapasitelerinin azalmasının nedeni; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde oluşan OH grupları ile  $Hg^{2+}$  iyonları arasındaki kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerinin pH 5.00’den pH 5.80’e yükselip çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde düşünülmektedir. Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1}$   $Hg^{2+}$  iyonları mevcut olduğunda 15 dak.’lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  ve  $50^{\circ}\text{C}$  çözelti sıcaklık için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %89.66, %92.66, %94.50 ve %98.46 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $13.45 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.90 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.75 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.77 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

#### **4.5.6. Çözelti başlangıç pH’sının $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Yapılan bu kesikli sistem çalışmasında, normal ve işlenmiş göknar kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri üzerine başlangıç pH değerlerinin etkisi araştırılmıştır.  $800 \text{ mg}$  normal ve işlenmiş göknar kozalaklarının  $400 \text{ mL}$  deiyonize suda başlangıç pH değerleri sırası ile 6.4 ve 6.8 olarak belirlenmiştir Normal biyosorbent kullanılarak civa biyosorpsiyonunda çözeltinin başlangıç pH değeri; 3.5, 5 ve 6 olarak değiştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar neticesinde, pH ile verimin orantılı bir şekilde arttığı görülmüştür. Farklı pH değerlerinde elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorbent kapasiteleri Şekil 4.24’de gösterilmiştir.



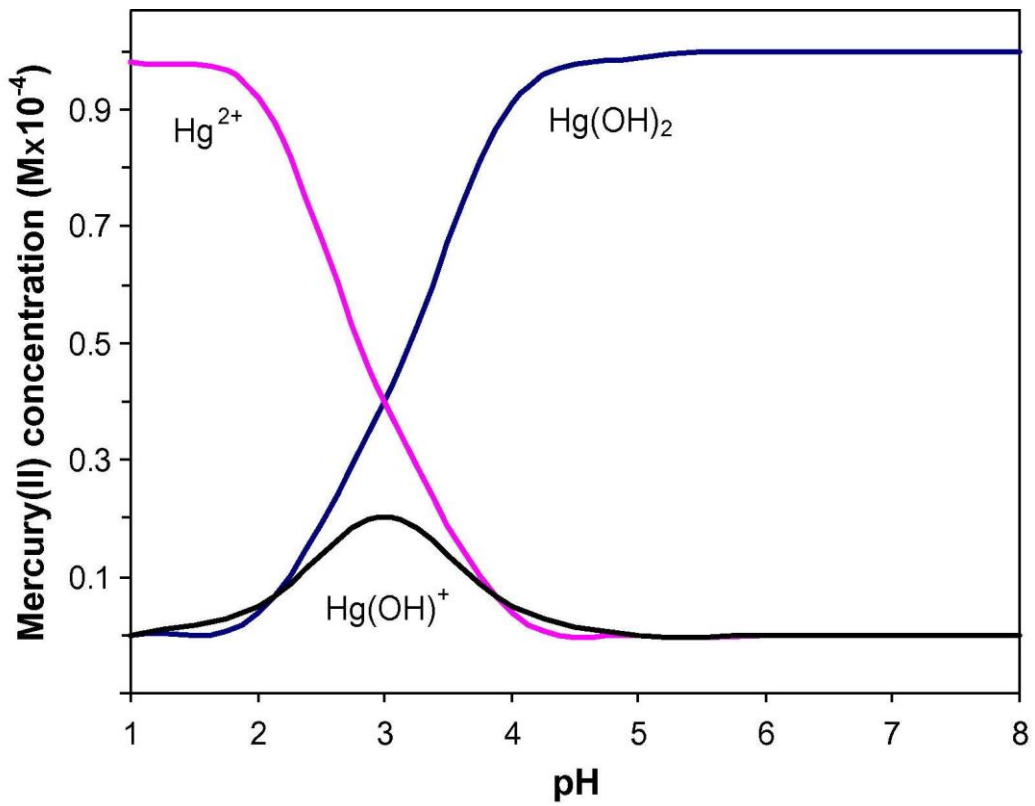
**Şekil 4.24.** Çözelti başlangıç pH değerlerinin  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg.}(400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi farklı başlangıç pH değerlerinde Normal Göknar kozalarının kullanılması ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri pH 3.5, 5.2 ve 6 değerlerinde sırasıyla %61.93, %92.10 ve %95.16 olarak artmış aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $9.29 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.72 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.95 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak artış göstermiştir. Biyosorpsiyon verimi pH 5.2'de %92.10 iken pH 3.5'de ortamda mevcut hidrojen iyonlarının civa biyosorpsiyonunu engellemesinden dolayı %61.93 değerine düşmüştür.

Normal Göknar kozalarının pH ile biyosorpsiyon kapasitelerinin değişimi, Şekil 4.24'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Maksimum  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu pH 6.00'da gerçekleşmiş ve pH 6.00'nın altında azalmıştır. Normal biyosorbent kullanımında

biyosorpsiyon kapasitesi, pH'nın artışıyla birlikte artış göstermiştir ve pH 6.00'de maksimum olmuştur.

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi sulu bir çözeltideki civa iyonlarının hidrolizi, çözeltinin pH değerlerine bağlı olarak çeşitli türlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Cheraghi *et al.* 2015).



Şekil 4.25. 25°C'de pH değerlerinin fonksiyonu olarak deiyonize suda Hg<sup>2+</sup> iyon türlerinin dağılımı (Cheraghi *et al.* 2015)

Teorik olarak, çözeltinin pH değerine bağlı olarak çözeltideki Hg<sup>2+</sup> iyonları Şekil 4.25'den de görüldüğü gibi farklı türlerde mevcut olarak bulunmaktadır. Hg(OH)<sup>+</sup>, Hg(OH)<sub>2</sub> stabilite sabitleri hakkında literatüre (Nazarenko *et al.* 1979) dayanarak yukarıdaki şekildeki gibi bir dağılım diyagramı oluşturulmuştur. Hesaplamalarda kullanılan civa iyonlarının toplam konsantrasyonu  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>dir.



pH 3.5’de  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu düşük olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbent kullanarak pH 3.5 - 6.00 aralığında  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerinde keskin bir artış olup bu değer pH 6.00’da maksimum bir değere ulaşmıştır. pH’ın etkisi, biyosorbent tarafından başlatılan elektrostatik etkileşimlere göre açıklanabilir.

Düşük pH’da, biyosorbentin yüzey yükü, çözeltildeki baskın metal türlerine benzer şekilde pozitifdir. Bu nedenle, metallerin pH 3.5’de uzaklaştırılması, metal türlerinin biyosorbente doğru harekât etmeleri benzer yüklerin birbirlerini itmelerinden dolayı düşüktür. pH daha az asitli hale geldikçe (daha yüksek pH), pozitif metal iyonlarının giderek artan şekilde negatif yüklü biyosorbentlere doğru çekilmesi için daha büyük bir olasılık vardır. Ayrıca, çözeltildeki katyonlarla değiştirilebilen  $H^+$  iyonlarının spesifik biyosorpsiyonu için karbonlu yüzeyde olası bölgelerde mevcuttur (Anbia and Amirmahmoodi 2016).

pH 6.00’da  $Hg^{2+}$  iyonlarının gideriminde biyosorbent ve işlem görmüş biyosorbent için en yüksek biyosorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon prosesinde genel ve önemli bir parametre olduğu için başlangıç pH değeri ile ağır metal iyonlarının biyosorpsiyonu arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Biyosorpsiyon özellikleri, pH değişikliklerinden etkilenebilir. İşlenmiş biyosorbent üzerinde  $Hg^{2+}$  giderim hızı ve pH arasındaki ilişki, pH 7.00’den fazla olduğunda,  $Hg^{2+}$  sulu çözeltilde çökeleceği için pH 3.5 – 6.00 arasında incelenmiştir.

İşlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesi, pH 3.5 değerinden pH 5.2 değerine yükseltildiğinde bir artış ve pH 6.00 değerinde ise bir azalma göstermiştir.

Çözeltinin pH değeri düşük olduğunda, işlenmiş biyosorbent protonlanıp  $Hg^{2+}$  ile İşlenmiş biyosorbent arasındaki şelatlaşma kısıtlanmıştır (Saleh 2016), böylece düşük biyosorpsiyon verimi ve kapasitesi elde edilmiştir. Normal biyosorbente kıyasla

işlenmiş biyosorbent kullanılarak pH 3.50' değerinde biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri bir artış göstermiştir.

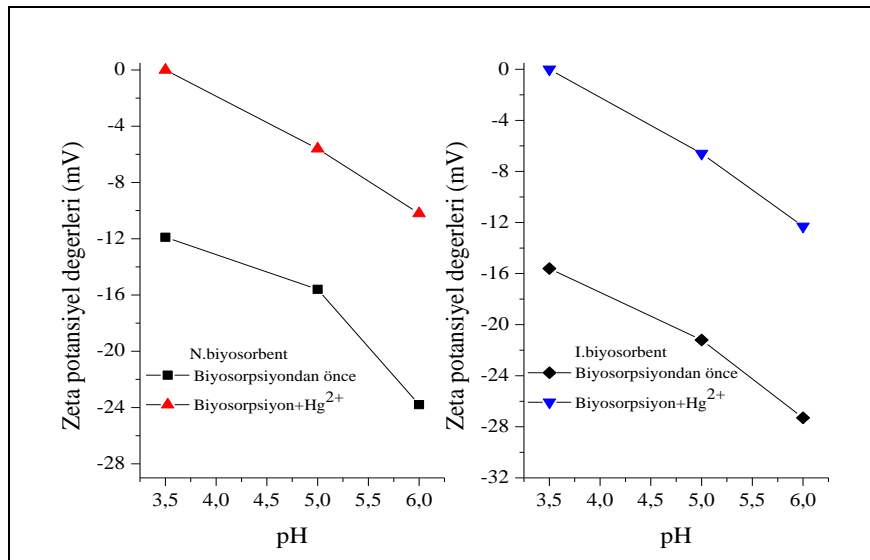
Bu artışın nedeni; başlangıç pH değeri 3.50 olan çözeltinin İşlenmiş biyosorbentle 30 dak'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda pH değeri yaklaşık olarak 5.00'a yükselmiş ve bu nedenle biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. İşlenmiş biyosorbent kullanılarak pH 5.2 ve pH 6.00'da çözeltiden  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon giderim verimleri ve kapasitelerinde Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi bir azalma görülmüştür.

İşlenmiş biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  gideriminde pH değeri arttığında civa komplekslerinin oluşumunun arttığı ve bu oluşumların biyosorpsiyon verimlerini ve kapasitelerini azalttığı düşünülmektedir. Bununla birlikte,  $Hg(OH)_3^-$  ve  $Hg(OH)_4^{2-}$  kompleksleri,  $pH > 5.00$ 'da oluşur ve bu komplekslerin suda çözünebilmeleri nedeniyle İşlenmiş biyosorbentin yüzeyinde biyosorplanmaları söz konusu olmadığı belirtilmiştir (Shadbad *et al.* 2011).

Kompleks hidroksit türleri meydana geldiğinde, İşlenmiş biyosorbente  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu inhibe edilmiştir, böylece biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri azalmıştır. Bunun nedeni; modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan  $OH^-$  iyonlarının  $Hg^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini pH 5.00'den pH 5.80'e yükseltmiştir. Çözeltinin işlenmiş biyosorbentle 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda çözelti pH değerindeki artışın normal biyosorbente kıyasla işlenmiş biyosorbent kullanılarak pH 6.00'da  $Hg^{2+}$  gideriminde biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerindeki azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. İşlenmiş biyosorbent ile çözeltinin karışımından sonra pH değerinin artması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde açıklanabilir.

Çözelti ortamında  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$  iyonu mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda pH 3.5, 5.2 ve 6 değerleri için İşlenmiş biyosorbent kullanılarak biyosorpsiyon giderim verimleri Şekil 4.26'da görüldüğü gibi sırası ile %67.10, %73.25 ve %85.9 bulunurken aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $10.05 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.82 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $13.35 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

$\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılan Normal ve İşlenmiş biyosorbent partiküllerine ait zeta potansiyel değerleri ve pH değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.26.'da gösterilmiştir. Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi pH değerlerine bağlı olarak işlenmiş biyosorbentten biyosorpsiyondan önceki zeta potansiyel değerleri normal biyosorbentten değerlerinden negatif olarak büyüktür ve her iki partikülün yüzeyi de negatif yüklüdür. Normal biyosorbentten NaOH ile muamele edilmesi; işlenmiş biyosorbent yüzeyindeki negatif yüklü biyosorbent bölgelerinin sayısında önemli bir artışa neden olduğu söylenebilir. Biyosorpsiyondan sonra her iki partikülün zeta potansiyel değerleri  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının giderimi nedeniyle azalmıştır, ancak bu durumda da yine işlenmiş partiküllerin zeta potansiyel değerleri normal biyosorbente kıyasla daha negatif olarak belirlenmiştir.



**Şekil 4.26.** Normal ve İşlenmiş biyosorbentten pH değerleri ve zeta potansiyel değerleri arasındaki ilişki ( $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; K.H = 250 rpm; T = 20°C, t = 30 dak. PB = 0.5-1 mm; biyosorbent/çözelti= 100 mg/100 ml)

Çözeltinin pH değerine bağlı olarak NaOH ile İşlem görmüş biyosorbent kullanarak  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesindeki değişimler, çözelti pH'sının yükselmesiyle işlenmiş biyosorbent yüzeyindeki bölgelere  $OH^-$  iyonlarının bağlanması ve diğer bölgelerdeki fonksiyonel uçlarla  $OH^-$  iyonlarının oluşturduğu reaksiyonlara ve biyosorpsiyon için  $Hg^{2+}$  ile rekabet halinde bulunan  $H^+$  iyonlarının azalmasına bağlanabilir. Her iki biyosorbent için çözelti başlangıç pH değeri 3.5 olduğunda İşlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri normal biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük bulunmuştur, ancak bu değerler pH 5.2 ve 6.00 olduğunda Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır.

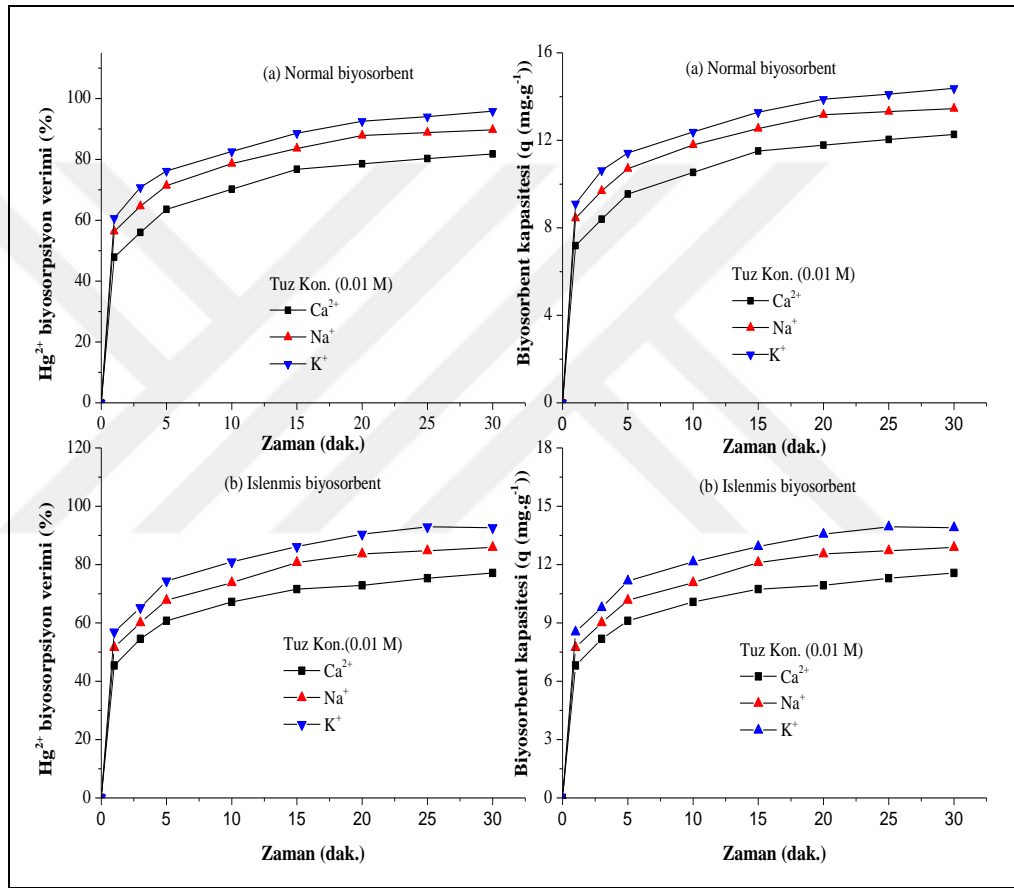
#### **4.5.7. Tuz çözeltisinin $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi**

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş göknar kozaları ile  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonuna 0.01 M konsantrasyonuna sahip  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarının nasıl etki yapacağı araştırılmıştır.

Elde edilen değerler doğrultusunda  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarının ortamdan uzaklaştırılan  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak çözültide  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyon türleri varlığında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri Şekil 4.27'de görüldüğü gibi azalmıştır. Normal biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları için sırası ile %81.76, %89.66 ve %95.86 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $12.26 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.45 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.38 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının gideriminde ise  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonları için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %77.1, %85.90 ve %92.63 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $11.51 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.88 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $13.89 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak

hesaplanmıştır. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları varlığında elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerleri ortamda bu iyonlar bulunmadığında benzer deneysel şartlarda  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve kapasite değerlerinden daha küçük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.27.** Tuz çözeltisinin  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri üzerine etkisi ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.2$ ,  $\text{KH}=450 \text{ rpm}$ ,  $\text{PB}=0.5\text{-}1 \text{ mm}$ )

İyonik kuvvetin, sırasıyla normal ve işlenmiş biyosorbent üzerindeki  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna etkisini test etmek için, 0.01 M konsantrasyona sahip  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  gibi farklı tuzlar çözeltiye ilave edilip biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri için elde edilen sonuçlar, Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

Çözeltinin genel bir faktörü olan iyon gücü, biyosorbat ve biyosorbent arasındaki afiniteyi etkilediği görülmüştür (Kiran *et al.* 2007).

İyonik kuvvetin artmasının ardından, her iki biyosorbent için biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri, metal iyonlarının biyosorpsiyonunun iyonik şiddete bağlı olduğunu ve yüksek iyonik şiddetten olumsuz bir şekilde etkilendiğini göstermiştir.

Farklı türlerde tuz konsantrasyonunun ilave edilmesi ile hem elektriksel çift tabakanın özelliklerinde değişiklik hem de etkinlik katsayısında değişiklik meydana gelmesi  $Hg^{2+}$  iyonlarının Normal ve İşlenmiş biyosorbent yüzeyine transferini sınırlandırdığı düşünülmektedir (Krishnan *et al.* 2002). Ayrıca, çözeltiliye ilave edilen tuz iyonları, normal ve işlenmiş biyosorbent yüzeyine kimyasal ve elektrostatik bağlanma için  $Hg^{2+}$  türleriyle rekabet edebilir. Bunun da  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinde düşüşe yol açtığı düşünülmüştür.

İlave olarak, farklı türlerdeki tuzlar da aynı ilave tuz konsantrasyonu altında metallerin biyosorpsiyonunda farklı etkiler göstermektedir. Aynı tuz konsantrasyonunda  $Na^+$  veya  $K^+$  iyonları ile karşılaştırıldığında bu etki  $Ca^{2+}$  iyonları için, iki kat iyonik kuvvetle sonuçlanabilir. Bu nedenle, kalsiyumun elektriksel çift tabaka ve sonuç olarak da metal biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi  $Na^+$  veya  $K^+$  iyonlarından çok daha güçlüdür.

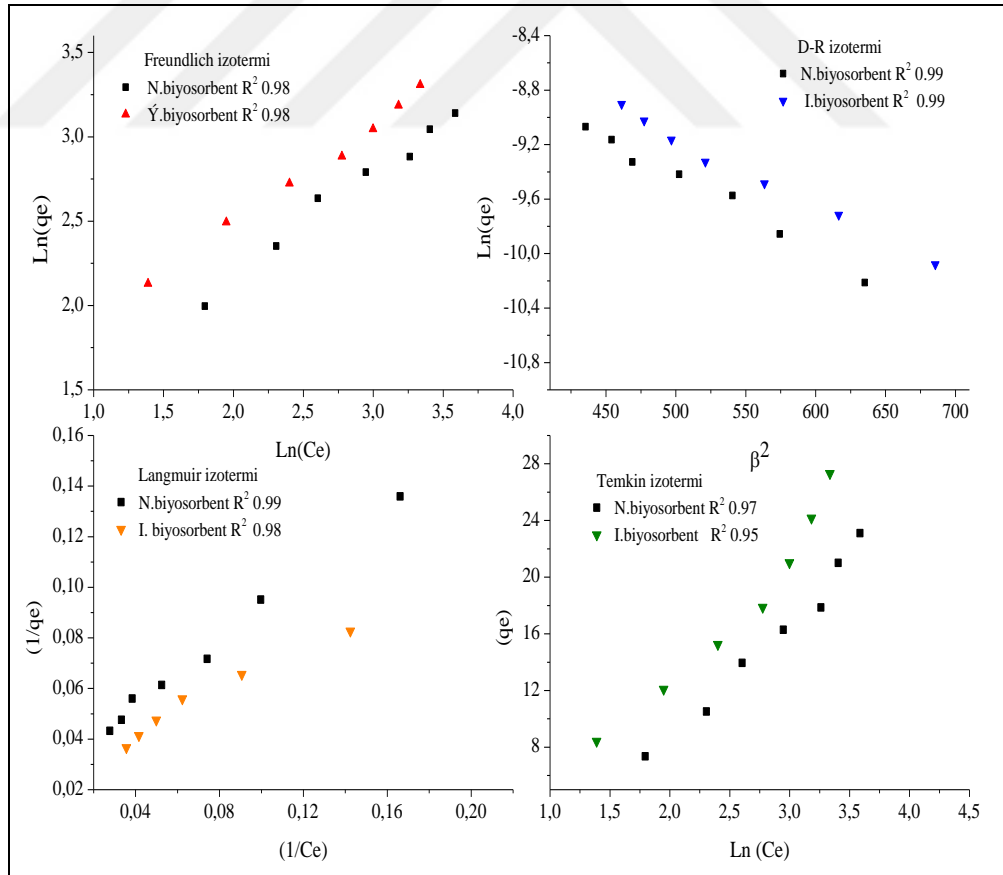
İyonik yarıçap, metallerin giderimi için rekabetli biyosorpsiyonunda baskın bir etkiye sahiptir. İyonik yarıçap, bir iyonun merkezinden o iyonla en yakın komşularından biri arasındaki elektron yoğunluğunda minimum değere sahip olan mesafedir. İyonik yarıçap kristal bir matristeki bir iyonun boyutunun bir ölçüsüdür. Tipik iyonik yarıçap değerleri 0.3 ile 2Å arasındadır (Zhoua *et al.* 2009).

$Na^+$  iyonlarının  $K^+$  iyonlarından daha küçük iyon yarıçapı nedeniyle,  $Na^+$ 'nın Normal ve İşlenmiş biyosorbent üzerindeki bağlama bölgeleri için  $Hg^{2+}$  iyonları ile rekabet etmesi daha kolaydır. Sonuç olarak, tuzların eklenmesi, Şekil 4.27'de gösterildiği gibi  $K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$  sırasındaki  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerini azaltmıştır.

#### 4.5.8. Normal ve işlenmiş göknar kozaları ile $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm modelleri, termodinamik çalışmaları ve biyosorpsiyon kinetikleri

##### 4.5.8.a. Normal ve işlenmiş göknar kozaları ile $Hg^{2+}$ iyonlarının biyosorpsiyonunda izoterm modelleri

Normal ve işlenmiş Göknar ağacı kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbat konsantrasyonları kullanılarak elde edilen değerler doğrultusunda literatürde en fazla kullanılan izoterm modellerden Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modelleri bu çalışmada araştırılmıştır. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermine ait grafikler Şekil 4.28'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28. Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modelleri

Biyosorpsiyon dengeye ulaştığında normal ve işlenmiş biyosorbent üzerindeki  $Hg^{2+}$  ve çözeltildeki  $Hg^{2+}$  konsantrasyonu arasındaki ilişkiye dayanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilerek izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler Çizelge 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.7.** Normal ve İşlenmiş biyosorbentlerle  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna ait izoterm ve sabitleri

İzoterm Modelleri	Normal Biyosorbent	İşlenmiş Biyosorbent
	$Hg^{2+}$	$Hg^{2+}$
<b>Langmuir</b> $q_e = \frac{q_{m,L} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$		
$q_{m,L}$ (mg gr <sup>-1</sup> )	37.45	33.09
$b_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.040	0.077
SSE	3.50	31.28
R <sup>2</sup>	0.99	0.98
RMSE	3.77	1.45
<b>Freundlich</b> $q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$		
$K_F$	2.54	3.70
n	1.62	1.72
SSE	3.64	3.98
R <sup>2</sup>	0.98	0.98
RMSE	1.56	1.46
<b>Dubinin-Radushkevich</b> $q_e = q_{D-R} \exp(-\beta_{D-R} \epsilon_{D-R}^2)$		
$q_{D-R}$ (mg gr <sup>-1</sup> )	240	264
$\beta_{D-R}$	0.0056	0.005
$E$ (kJ/mol) $= \frac{1}{\sqrt{2\beta_{D-R}}}$	9.45	14.12
SSE	3.30	5.80
R <sup>2</sup>	0.99	0.99
RMSE	1.92	1.35
<b>Temkin</b> $q_e = \left(\frac{RT}{b_{Te}}\right) \ln(K_{Te} C_e)$		
$K_{Te}$ (L/g)	8.56	9.23
$b_{Te}$ (kj/kmol)	0.36	0.54
SSE	4.29	13.55
R <sup>2</sup>	0.97	0.95
RMSE	3.17	1.81

Normal biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında Çizelge 4.7’den görüldüğü gibi biyosorpsiyon izotermi gerek R<sup>2</sup> değerinin 0.99 olarak büyük ve gerekse standart hatalar toplamı (SSE) ve standart hataların ortalama karekökü (RMSE) değerlerinin



sırası ile 3.30 ve 1.92 olması ve diğer izotermle karşılaştırıldığında bu değerlerin küçük olması nedeniyle izoterm çalışmaları D-R izotermine uymuştur.

İşlenmiş biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi biyosorpsiyon izotermi için gerek  $R^2$  değerinin 0.99 ve gerekse standart hatalar toplamı (SSE) ve standart hataların ortalama karekökü (RMSE) değerlerinin sırası ile 5.80 ve 1.35 olup diğer izoterm modellerindeki SSE ve RMSE değerlerinden küçük olması nedeniyle izoterm çalışmaları D-R izotermine uymuştur.

Biyosorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için uygulanan Dubinin–Radushkevich izotermi, meydana gelen biyosorpsiyon prosesinin iyon değişimi ile domine edilen kimyasal prosesle mi ya da fiziksel prosesle mi meydana gelip gelmediğini gösterir (Abdolali *et al.* 014).

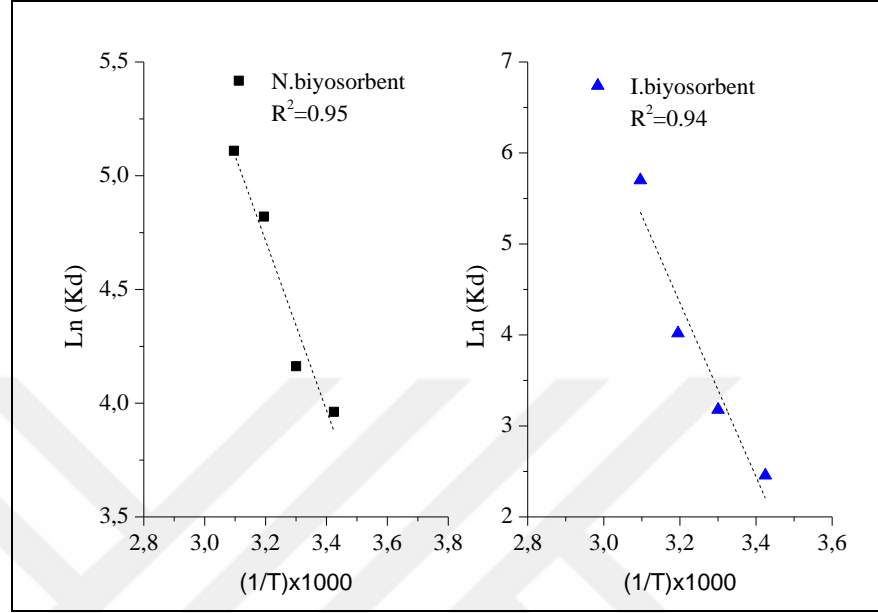
D-R izotermine dayanarak, biyosorpsiyon enerji (E) değerleri 8 ila 12 kJ/mol arasında ise biyosorpsiyon prosesinin iyon değişimi yöntemi ile gerçekleşerek kimyasal biyosorpsiyon anlamına gelirken, E değerleri 8 kJ/mol'den düşük olduğunda ise fiziksel biyosorpsiyon anlamına gelmektedir.

D-R izotermine dayanarak, Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonundan elde edilen E değerleri sırası ile 9.45 ile 14.12 kJ/mol olarak hesaplanmış olup bu değerler 8-12 kJ/mol aralığına düşmektedir. Dolayısı ile gerçekleşen biyosorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilir.

#### **4.5.8. b. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyon termodinamik çalışmaları**

Normal ve İşlenmiş Göknaar ağacı kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri kullanılarak biyosorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Yapılan bu termodinamik çalışması  $T=293$  K (20°C),  $T=303$  K (30°C),  $T=313$  K (40°C) ve  $T=323$  K (50°C) olmak üzere değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

LnKd değerlerinin 1/T'ye karşılık çizilen grafiği Şekil 4.29'da verilmiştir.



**Şekil 4.29.**Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda 1/T'ye karşı çizilen LnKd grafiği ( $C_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m= 800 \text{ mg.}(400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $t=30 \text{ dak}$ ,  $pH =5.2$ ,  $KH=450 \text{ rpm}$ ,  $PB=0.5-1 \text{ mm}$ )

1/T'ye karşı çizilen LnKd grafiği Şekil 4.29'da görüldüğü gibi bir doğru teşkil etmektedir. Bu doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından da  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunup reaksiyon gidişatı hakkında gerekli değerlendirmeler yapılabilir (Amana *et al.* 2008).

Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonların biyosorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler Çizelge 4.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonundan elde edilen termodinamik parametreler

	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			293	303	313	323
Normal Biyosorbent	31.00	0.14	-9.61	-10.48	-12.54	-13.72
İşlenmiş Biyosorbent	45.70	0.18	-5.94	-7.98	-10.45	-11.17

$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri biyosorpsiyonun endotermik, negatif değerleri de ekzotermik olduğunu gösterir (Atkins *et al.* 2006). Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif olması Normal ve İşlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunun pozitif yani endotermik olduğunu göstermektedir.

Yine Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi; tüm sistem için serbest enerji ( $\Delta G^\circ$ ) değerleri negatif olup sıcaklık artışıyla azalmıştır.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu açıklamaktadır. Başka bir deyişle biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değerinin pozitif ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta G^\circ$ 'nin sıcaklık artışı ile azalması ise reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermektedir.

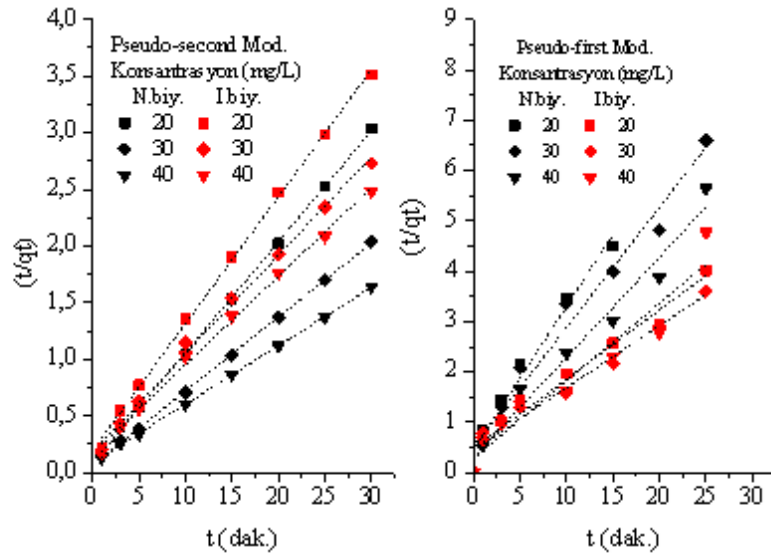
Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak biyosorpsiyon prosesi için  $\Delta S^\circ$  değeri ise pozitif bulunmuştur.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Atkins *et al.* 2006).

#### **4.5.9. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile $Hg^{2+}$ iyonları biyosorpsiyon kinetik çalışmaları**

Kesikli sistem çalışmalarında, biyosorpsiyon kinetiği, yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri gibi çeşitli karmaşıklık

derecelerine sahip birtakım modeller ile tanımlanmıştır. Lagergren denklemleri olarak bilinen yalancı birinci dereceden kinetik model formu aşağıdaki gibidir (Febrianto *et al.* 2009).

Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $40 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik farklı konsantrasyonlarda  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece model grafikleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



**Şekil 4.30.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanılarak  $\text{Hg}^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda  $t$ 'ye karşı çizilen  $(t/qt)$  grafiği

Bu modellere ait deneysel veriler ve elde edilen parametreler STATİSTİKA ile belirlenmiş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı-birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini  $q_e$  değerleri ve hız sabitlerinin karşılaştırılması

Model	Parametre	Normal Biyosorbent			İşlenmiş Biyosorbent		
		$Hg^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )			$Hg^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )		
		20	30	40	20	30	40
Deneysel	$q_{e,den}$ (mg gr <sup>-1</sup> )	9.89	14.72	18.34	9.89	13.82	16.89
1. mertebe kinetik model; $q_t = q_e[1 - \exp(-K_1 t)]$	$K_1$ (dak <sup>-1</sup> )	-	0.228	0.192	0.154	0.175	0.166
	$q_{e,hes}$ (mg gr <sup>-1</sup> )	-	14.735	18.32	9.98	13.88	17.00
	$R^2$	0.158	0.978	0.974	0.982	0.966	0.967
2. mertebe kinetik model; $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	0.118	0.062	0.031	0.0316	0.048	0.031
	$q_{e,hes}$ (mg /g)	10.22	15.33	19.37	10.50	14.53	17.92
	$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Partikül içi difüzyon modeli; $q_t = K_p t^{0.5} + C$	$K_p$ (mg g <sup>-1</sup> dak <sup>-0.5</sup> )	1.478	2.320	3.015	1.653	2.268	2.806
	C	3.455	4.512	4.562	2.309	3.663	4.016
	$R^2$	0.713	0.752	0.827	0.833	0.787	0.838

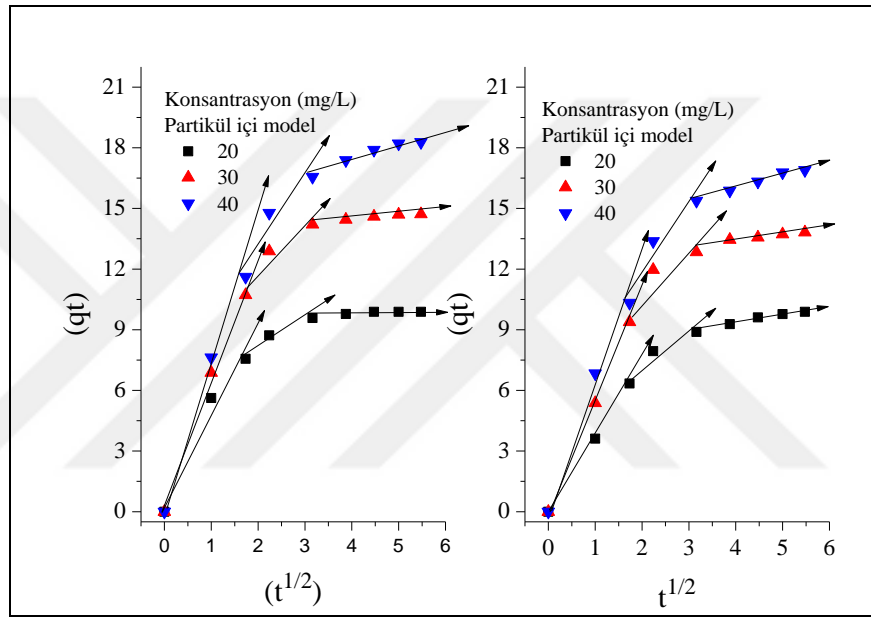
Elde edilen sonuçlar yalancı ikinci derece kinetik modelin deneysel verilerin diğer iki kinetik modelden ( $R^2 \approx 0.999$ ) daha iyi tanımlayabileceğini göstermektedir, bu da kimyasal reaksiyonun muhtemelen Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile gerçekleştirilen  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda hız sınırlayıcı aşaması olacağını göstermektedir.

20 mg L<sup>-1</sup> , 30 mg L<sup>-1</sup> ve 40 mg L<sup>-1</sup>'lik  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik model için Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile hesaplanan  $q_e$  değeri sırası ile '10.22, 15.33 ve 19.37 mg gr<sup>-1</sup>' ve '10.50, 14.53 ve 17.92 mg gr<sup>-1</sup>' olarak hesaplanıp deneysel olarak belirlenen  $q_e$  '9.89, 14.72 ve 18.34 mg gr<sup>-1</sup>' ve '9.89, 13.82 ve 16.89 mg gr<sup>-1</sup>' değerlerine oldukça yakın olarak bulunmuştur.

Ne yalancı birinci mertebeden ne de yalancı ikinci mertebeden kinetik model difüzyon mekanizmasını tanımlayamadığından, kinetik sonuçlar partikül içi difüzyon modeli ile analiz edilmiştir. Birçok durumda, partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olması

ihtimali vardır ve bu normalde Weber ve Morris tarafından açıklanan denklem kullanılarak belirlenir (Weber *et al.* 1967).

Şekil 4.31 sabit bir biyosorbent miktarı ile üç farklı konsantrasyonda ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $30 \text{ mg L}^{-1}$ )  $t^{1/2}$ 'ye karşı biyosorplanan metal miktarını (partikül içi difüzyon modeli) göstermektedir.



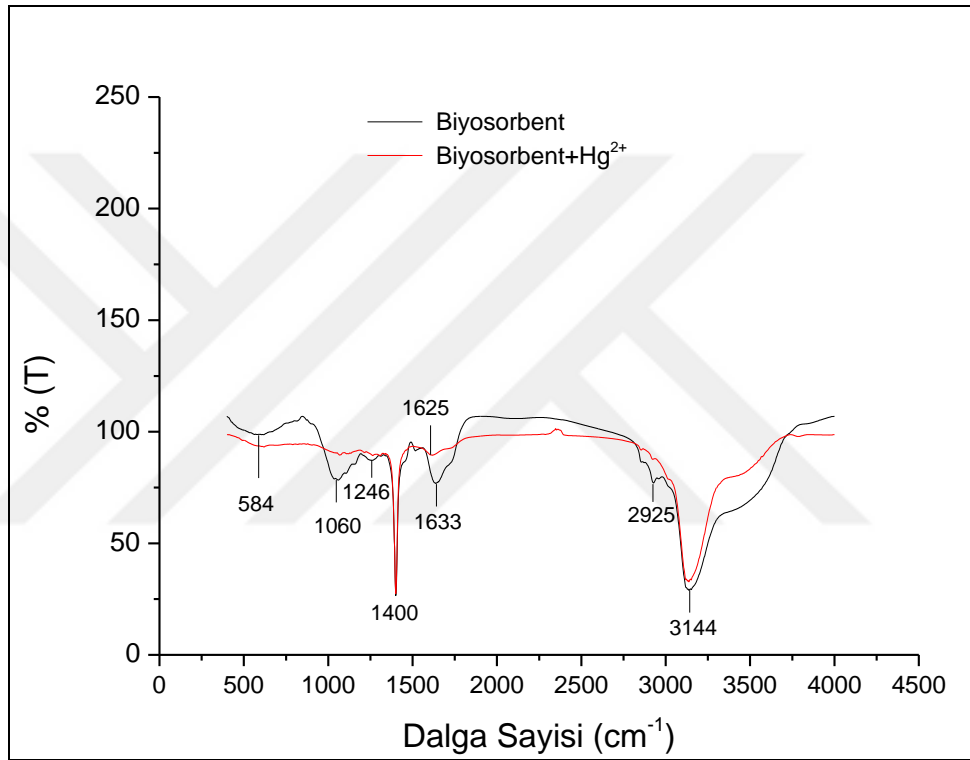
**Şekil 4.31.** Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda  $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen  $(q_t)$  grafiği

Bu grafiklerin üç ayrı bölgeye sahip olduğu Şekil 4.31'den açıkça görülebilir. Eğrinin ilk bölgesi, dış yüzeydeki biyosorpsiyon ile ilgilidir. İkinci bölgesi, hız sınırlayıcı adım olarak partikül içi difüzyonunu yansıtan kademeli biyosorpsiyon miktarına karşılık gelir. Son plato bölgesi denge durumundaki biyosorpsiyonu gösterir. Bu durum partikül içi difüzyonunun tek hız kontrol eden adım olmadığını gösterir (Vijaya *et al.* 2009).

$K_{id}$  değerleri, farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki eğrinin doğrusal bölümlerinin eğiminden elde edilmiştir ve Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

#### 4.5.10. Normal ve işlenmiş göknar ağacı kozalarının FTIR analizleri

Bu çalışmada Normal ve İşlenmiş biyosorbent olarak kullanılan göknar kozalağının biyosorpsiyona katılan aktif gruplarını belirlemek için Perkin-Elmer Spectrum One model FTIR spektrometresi kullanılmıştır.



**Şekil 4.32.** Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumları

**Normal Biyosorbent için;**  $584\text{ cm}^{-1}$ 'de ki bantlarda tertiary alkanes (üçüncül alkanlar) gruplarının orta derecede bağlanmasına;  $1060\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıların varlığına;  $1246\text{ cm}^{-1}$  de  $-C(CH_3)_3$  titreşim grubuna;  $1400\text{ cm}^{-1}$ 'de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine;  $1633\text{ cm}^{-1}$ 'de bir nitril grubu ile konjugasyonun varlığına;  $2925\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik yapıya metil grubu bağlanmasına;  $3144\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantları göstermektedir (Colthup 2012).

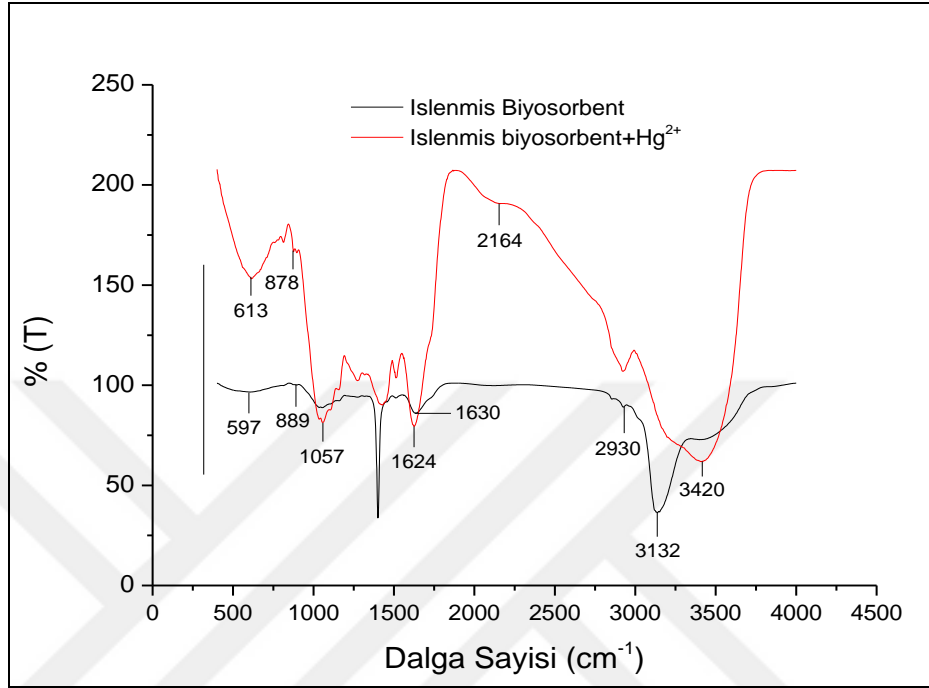
**Normal Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra;** 584  $cm^{-1}$ 'de ki bantlarda tertiary alkanes (üçüncül alkanlar) gruplarının orta derecede bağlanmasına; 1400  $cm^{-1}$ 'de tersiyer bütül grubu gerilme titreşimine; 1625  $cm^{-1}$ 'de hem alkil hem de aril asidlerinin varlığına; ve 3144  $cm^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantlar görülmektedir.  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra Aromatik yapıların veya bir metil grubunun yapıya bağlanmadığı gözlemlenmiştir. Okunan pik değerlerinde  $Hg^{2+}$  yüzeye bağlanmış ve malzemenin geçirimsizliğinin azaldığı gözlemlenmiştir (Colthup 2012).

**Çizelge 4.10.** Normal Biyosorbent ve Normal Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar

Normal Biyosorbent Dalga Boyu( $cm^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup	Normal Biyosorbent+ $Hg^{2+}$ Dalga Boyu( $cm^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup
584(580-590)	3. Alkanlar	584(580-590)	3. Alkanlar
1060(1055-1060)	Aromatik		
1246(1240-1265)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
1400(1393-1400)	Tersiyer Bütül Grubu	1400(1393-1400)	Tersiyer Bütül Grubu
1633(1609-1635)	Bir Nitril grubu ile konjugasyon	1625(1608-1625)	Alkil ve aril azidleri
2925(2920-2930)	Aromatik-CH <sub>3</sub>		
3144	O-H gerilimi COO-H	3144	O-H gerilimi COO-H



### İşlenmiş Biyosorbentin $Hg^{2+}$ biyosorpsiyonu;



**Şekil 4.33.** İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR spektrumları

**İşlenmiş Biyosorbent için;**  $597\text{ cm}^{-1}$  deki bantlarda C-I (Primary) gerilme titreşiminin varlığına;  $889\text{ cm}^{-1}$  de siklopentan yapısının varlığına;  $1057\text{ cm}^{-1}$  de  $-C(CH_3)_3$  titreşim grubuna;  $1625\text{ cm}^{-1}$  de aril ve alkil azidlerinin gerilme titreşimine;  $2930\text{ cm}^{-1}$  de aromatik yapıya bir metil grubunun bağlanmasına;  $3132\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş emme tepe noktalarının varlığı O-H, COO-H gerilme titreşimine ait bantları göstermektedir (Colthup 2012).

**İşlenmiş Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra;**  $613\text{ cm}^{-1}$  deki bantlarda -C-O-C-O-C (deformasyon) bağlarına;  $1057\text{ cm}^{-1}$  de bir metil grubunun bağlanmasına; ve  $1630\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik yapılar ve türevlerinin yapıya bağlandığı düşünülmemektedir;  $2164\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik yapılara Alkinlerin bağlanarak gerilme titreşimine;  $3420\text{ cm}^{-1}$ 'de yine aromatik yapılara ve buna mukabil birincil aminler yapıya bağlanmış olabilir. Okunan spektrum değerlerinde  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon işlemi sonrası Şekil 4.33'den de görüldüğü

gibi biyosorpsiyon işleminden önceki geçirimsizlik oranlarında ve dalga boylarında büyük farklılıklar gözlemlenmiştir. Bir frekansta yüksek geçirgenlik, numunedeki “renk” ışığını emecek az bağın olduğu anlamına gelir, düşük geçirgenlik, olay ışığına karşılık gelen titreşimli enerjilere sahip yüksek bir bağ popülasyonu olduğu anlamına gelmektedir.  $Hg^{+2}$  ile biyosorpsiyon işleminden sonra geçirimsizlik artmıştır. Bu da yapıda az bağın bulunduğu göstergesidir.  $Hg^{+2}$  yüzeye adsorplanmıştır (Colthup 2012).

**Çizelge 4.11.** İşlenmiş Biyosorbent ve İşlenmiş Biyosorbentin  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonundan sonra okunan FTIR Spektrumunda pik değerlere karşılık gelen fonksiyonel gruplar

İşlenmiş Biyosorbent Dalga Boyu( $cm^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup	İşlenmiş Biyosorbent+ $Hg^{2+}$ Dalga Boyu( $cm^{-1}$ )	Fonksiyonel Grup
597(590-600)	C-I(Primary)	613 (600-660)	-C-O-C-O-C(deformasyon)
889(880-910)	Siklopentan	878 (870-910)	$SiF_2$
	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1057(1056-1060)	-CH <sub>3</sub>
1625(1608-1625)	Azines	1630(1610-1630)	Aromatik(derivates)
2930(2920-2930)	Aromatik-CH <sub>3</sub>	2164(2160-2174)	Aromatik-Alkinler
3132	O-H COO-H gerilimi	3420(3420-3500)	Aromatik(primary amines)

#### 4.5.11. Normal ve işlenmiş göknar ağacı kozalarının yüzey alanı analizleri

Normal ve İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyondan önce ve sonra yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı, Otomatik Mikromeritik Gemini Modeli 2385 hacimsel sorpsiyon analizör cihazı ile belirlendi.

Normal biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı sırası ile ( $5.05 m^2/g$ ,  $0.00119 cm^3/g$  ve  $9.34 \text{ \AA}$ ) ve ( $0.84 m^2/g$ ,  $0.000317 cm^3/g$  ve  $15.13 \text{ \AA}$ ) olarak belirlenmiştir. Normal biyosorbentin biyosorpsiyondan sonra fiziksel özelliklerindeki bu değişimler  $Hg^{2+}$ 'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.

İşlenmiş biyosorbentin biyosorpsiyondan önceki ve sonraki BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırası ile (1.16 m<sup>2</sup>/g, 0.000363 cm<sup>3</sup>/g ve 12.57 Å ) ve (0.0198 m<sup>2</sup>/g, 0.000312 cm<sup>3</sup>/g ve 17.45 Å) olarak belirlenmiştir. Yine İşlenmiş biyosorbentin fiziksel özelliklerindeki bu değişimler Hg<sup>2+</sup>'nin biyosorbent yüzeyinde tutulduğunu göstermektedir.



## 5. SONUÇLAR

Normal ve işlenmiş göknar kozaları kullanılarak sentetik sulu çözeltilerden  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon giderim verimleri, kapasiteleri, seçicilik, termodinamik çalışmaları ve biyosorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda biyosorbat konsantrasyonu, ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ), biyosorbent miktarı ( $600 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ,  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$  ve  $1100 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ ), biyosorbent partikül boyutu ( $0.125-0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25-0.5 \text{ mm}$  ve  $0.5-1 \text{ mm}$ ), karıştırma hızı ( $250 \text{ rpm}$ ,  $450 \text{ rpm}$  ve  $650 \text{ rpm}$ ), çözelti sıcaklığı ( $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  ve  $50^\circ\text{C}$ ), çözelti pH'sı ( $3.5$ ,  $5.2$  ve  $6.0$ ) farklı değerler alınarak analizler yapılmıştır.

Ortama farklı tuz çözeltileri ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$ ) ilave edilerek sonuçlar alınmış, tekli, ikili sistemlerde de yine biyosorpsiyon kapasitesi ve verimi incelenmiştir. İki bileşenli sistemde tuz konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve yine normal ve işlenmiş biyosorbentler kullanılarak biyosorpsiyon çalışmasında izoterm, termodinamik, kinetik çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca her iki ağır metal için biyosorpsiyondan önce ve sonra FTIR spektrum analizleri yapılmış, normal ve işlenmiş biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyon işleminden sonra biyosorpsiyona katılan aktif grupları belirlemek için FTIR spektrum sonuçları değerlendirilmiştir. Normal ve işlenmiş biyosorbentin Zeta potansiyelleri ve BET yüzey analizi ölçümleri de gerçekleştirilmiştir.

$Cd^{2+}$  için gerçekleştirilen analiz sonuçlarında yüksek verimin gerçekleştiği aralıklar;

Biyosorpsiyon verimleri için normal ve işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda ortamda  $20 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  varlığında verimler diğer çalışılan konsantrasyon değerlerine göre daha yüksek çıkmıştır, sırasıyla bu değerler %85.61, %99.45 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen bu değerler doğrultusunda; hem normal biyosorbent hem de işlenmiş biyosorbent ile  $20 \text{ mg L}^{-1} Cd^{2+}$  gideriminde verimler sırası ile %85.61 ve %99.45

olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki değişimi daha rahat gözlemleyebilmek için optimum  $Cd^{2+}$  başlangıç konsantrasyonu olarak  $30 \text{ mg L}^{-1}$  tercih edilmiştir.

Normal ve işlenmiş biyosorbentler üzerine başlangıç biyosorbentlerinin miktarlarının yapıldığı araştırmalarda ise  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ 'lik bir normal biyosorbent miktarı,  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için yeterli yüzey alanı sağlayan optimum bir değer olarak belirlenmiştir.

Normal ve işlenmiş biyosorbentler üzerine yapılan çalışmalarda biyosorbentün partikül boyutlarının biyosorpsiyon verime etkisi araştırıldığında gözlemlerin daha doğru yapılabilmesi için uygun partikül boyutunun  $0.5-1 \text{ mm}$  aralığında olduğu belirlenmiştir. Normal biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  giderim verimleri  $0.125-0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25-0.5 \text{ mm}$  ve  $0.5-1 \text{ mm}$  partikül boyutu için sırasıyla sırasıyla %93.7, %86.35 ve %77.9 olarak belirlenirken işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda %99.3, %98.13 ve %96 olarak hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon kapasiteleri normal biyosorbent çalışmalarında  $0.125-0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25-0.5 \text{ mm}$  ve  $0.5-1 \text{ mm}$  partikül boyutu için sırasıyla  $14.1 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $12.95 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$  şeklinde artış gösterirken işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda sırası ile  $14.9 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.72 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.4 \text{ mg gr}^{-1}$  azalma göstermiştir.

Normal ve işlenmiş biyosorbentler üzerine yapılan çalışmalarda karıştırma hızının biyosorpsiyon verimi ve kapasitesi üzerine yapılan incelemeler sonucunda gözlemlenmelerin daha rahat yapılabilmesi için uygun karıştırma hızının  $450 \text{ rpm}$  olarak ideal çalışma hızı belirlenmiştir. Normal biyosorbent ile yapılan çalışmalarda  $250 \text{ rpm}$ ,  $450 \text{ rpm}$  ve  $650 \text{ rpm}$  karıştırma hızlarında biyosorpsiyon kapasitesi  $10.57 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $11.70 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $12.78 \text{ mg gr}^{-1}$ , işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasiteleri  $13.84 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $14.40 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.90 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Biyosorpsiyon verimleri ise normal biyosorbentte  $250 \text{ rpm}$ ,  $450 \text{ rpm}$  ve  $650 \text{ rpm}$  karıştırma hızlarında sırasıyla %70.46, %77.93 ve %85.23, işlenmiş biyosorbentte sırasıyla %92.26, %96 ve %99.20 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmalarda uygun sıcaklık 20°C olarak gerçekleştirilmiştir. Normal ve işlenmiş biyosorbent ile yapılan analizlerde çözelti sıcaklığının biyosorpsiyon verimine ve kapasitesine etkisi incelendiğinde ise artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak biyosorpsiyon kapasitesi ve verimleri artmıştır. Bu artış biyosorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Artan çözelti sıcaklığı kadmiyum iyonlarının biyosorbentlerin gözenekleri içerisindeki taşınımını desteklediği söylenebilir. Normal biyosorbent ile Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C çözelti sıcaklık için sırası ile %77.3, %86.1, %88.9 ve %93 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise 11.69 mg gr<sup>-1</sup>, 12.9 mg gr<sup>-1</sup>, 13.34 mg gr<sup>-1</sup> ve 13.95 mg gr<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. İşlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda çözelti ortamında 30 mg gr<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> iyonları mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C çözelti sıcaklık için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %96, %97.8, %98.6 ve %99.6 hesaplanırken aynı sıcaklıklarda biyosorpsiyon kapasiteleri ise 14.4 mg gr<sup>-1</sup>, 14.68 mg gr<sup>-1</sup>, 14.79 mg gr<sup>-1</sup> ve 14.96 mg gr<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çalışmalarda uygun pH Aralığı 5.2 olarak belirlenmiştir. Çözelti başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine kapasitesine etkisi incelendiğinde normal Gökmar kozalarının Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyon verimleri pH 3.5, 5.2 ve 6 değerlerinde sırasıyla %65.26, %77.92 ve %85.26 olarak artmış aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise 9.79 mg gr<sup>-1</sup>, 11.69 mg gr<sup>-1</sup> ve 12.79 mg gr<sup>-1</sup> olarak artış göstermiştir.

İşlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda çözelti ortamında 30 mg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> mevcut olduğunda 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda 3.5, 5.2 ve 6.00 pH değerleri için biyosorpsiyon giderim verimleri sırası ile %82.93, %96 ve %99.27 bulunurken aynı pH değerlerinde biyosorpsiyon kapasiteleri ise 12.44 mg gr<sup>-1</sup>, 14.40 mg gr<sup>-1</sup> ve 14.89 mg gr<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Cd<sup>2+</sup> iyonlarının biyosorpsiyonunda kullanılan Normal ve İşlenmiş biyosorbent partiküllerine ait zata potansiyel değerleri ve pH değerleri arasındaki ilişki de incelenmiş ve çözeltinin pH değerine bağlı olarak Na ile işlem görmüş biyosorbent

kullanarak  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesinde artışlar gözlenmiş çözelti pH'sının yükselmesiyle işlenmiş biyosorbent yüzeyindeki negatif yükteki artışa ve biyosorpsiyon için  $\text{Cd}^{2+}$  ile rekabet halinde bulunan  $\text{H}^+$  iyonlarının azalmasına bağlanabileceği yorumu yapılmıştır. Çözelti başlangıç pH değerinde işlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasiteleri normal biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük bulunmuştur.

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş göknar kozaları ile  $\text{Cd}^{2+}$  biyosorpsiyonuna 0.01 M konsantrasyonuna sahip  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarının nasıl etki yapacağı araştırılmıştır. Normal biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için sırası ile %47.10, %68.80 ve %77.10 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $7.11 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $10.33 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $11.56 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. İşlenmiş biyosorbent ile  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının gideriminde ise  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları için biyosorpsiyon verimleri sırası ile %69.10, %90.57 ve %97.10 olarak belirlenirken biyosorpsiyon kapasiteleri ise  $10.42 \text{ mg gr}^{-1}$ ,  $13.59 \text{ mg gr}^{-1}$  ve  $14.57 \text{ mg gr}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

İyonik kuvvetin, sırasıyla normal ve işlenmiş biyosorbent üzerindeki  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonuna etkisini test etmek için, 0.01 M konsantrasyona sahip  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  gibi farklı tuzlar çözeltiye ilave edilmiş farklı türlerde tuz konsantrasyonunun ilave edilmesi ile hem elektriksel çift tabakanın özelliklerinde değişiklik hem de etkinlik katsayısında değişiklik meydana gelmesi  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının Normal ve İşlenmiş biyosorbent yüzeyine transferini sınırlandırdığı düşüncesine varılmıştır. Ayrıca, çözeltiye ilave edilen tuz iyonları, Normal ve İşlenmiş biyosorbente kimyasal ve elektrostatik bağlanma için  $\text{Cd}^{2+}$  türleriyle rekabet edebilir ve bu da  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinde düşüşe yol açabilir.

İlave olarak, farklı türlerdeki tuzlar da aynı ilave tuz konsantrasyonu altında metallerin biyosorpsiyonunda farklı etkiler göstermektedir. Aynı tuz konsantrasyonunda  $\text{Na}^+$  veya

$K^+$  iyonları ile karşılaştırıldığında bu etki  $Ca^{2+}$  iyonları için, iki kat iyonik kuvvetle sonuçlanabilir. Bu nedenle, kalsiyumun elektriksel çift tabaka ve sonuç olarak da metal biyosorpsiyonu üzerindeki etkisi  $Nh^+$  veya  $K^+$  iyonlarından çok daha güçlüdür.  $Na^+$  iyonlarının  $K^+$  iyonlarından daha küçük iyon yarıçapı nedeniyle,  $Na^+$ 'nın Normal ve İşlenmiş biyosorbent üzerindeki bağlama bölgeleri için  $Cd^{2+}$  iyonları ile rekabet etmesi daha kolaydır. Sonuç olarak, tuzların eklenmesi  $K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$  sırasındaki  $Cd^{2+}$  iyonlarının giderim verimleri ve kapasitelerini azaltmıştır.

Yapılan kesikli biyosorpsiyon çalışmasında, Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile tek bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  biyosorpsiyonu iki bileşenli sistemde ise  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonu gerçekleştirilerek mukayese edilmiştir. Araştırmada tek bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  iyonlarının konsantrasyonu  $30 \text{ mg L}^{-1}$  iki bileşenli sistemde ise  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  konsantrasyonları  $30 \text{ mg L}^{-1}$  alınarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri sırası ile %78,  $11.69 \text{ mg gr}^{-1}$  ve %96,  $14.40 \text{ mg L}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

Tek bileşenli sistemde Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak elde edilen  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri iki bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden daha büyük olduğu görülmüştür. İki bileşenli sistemde Normal biyosorbent kullanılarak elde edilen  $Hg^{2+}$  giderim verimi ve biyosorpsiyon kapasitesi iki bileşenli sistemde  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerinden daha büyük olarak belirlenmiştir. Buna karşın, işlenmiş biyosorbent ile iki bileşenli sistemde elde edilen  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitelerinden biraz daha küçük çıkmıştır. Normal biyosorbent kullanılarak elde edilen  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyon verimleri işlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Normal ve İşlenmiş Gökmar kozaları ile iki bileşenli sistemde tuz konsantrasyonunun  $Cd^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonuna etkisinin analizi için kesikli sistemde çalışmalar



yapılmış ve sonuçlar mukayese edilmiştir. Elde edilen değerler doğrultusunda Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak çözeltide  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyon türleri varlığında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri artmıştır.  $Hg^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorbent kapasiteleri için yapılan incelemelerde ise Normal ve İşlenmiş biyosorbent kullanarak çözeltide  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyon türleri varlığında 30 dak.'lık bir biyosorpsiyon süresi sonunda uzaklaştırılan  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerinin arttığı görülmüştür.

İki bileşenli ortamda normal biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  iyonları  $Cd^{2+}$  iyonlarından daha fazla uzaklaştırılarak giderim verimleri ve kapasiteleri daha fazla belirlenmiş ancak ortak iyon etkisi ile ikili sistemdeki giderim verim ve kapasiteleri tek bileşenli sisteme göre azalmıştır. İki bileşenli sistemde işlenmiş biyosorbent kullanarak  $Hg^{2+}$  giderim verimleri ve biyosorbent kapasitelerinde bir miktar azalma olmuştur.

Bu durum normal biyosorbentin yüzeyinin NaOH ile muamelesi sonucunda yüzeyde meydana gelen  $OH^-$  iyonlarının diğer fonksiyonel gruplara bağlanması neticesinde ortamdaki pH değerinin artması ve bunun sonucunda meydana gelen negatif yüklü civa komplekslerinin oluşumuna bağlanmıştır.

Normal ve işlenmiş Göknaar ağacı kozaları ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbat konsantrasyonları kullanılarak elde edilen değerler doğrultusunda literatürde en fazla kullanılan izotermelerden Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modelleri bu çalışmada araştırılmıştır.

Normal biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında biyosorpsiyon izotermeleri hesaplanmıştır. İzoterm hesaplamaları sonucu Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. İşlenmiş biyosorbent ile yapılan izoterm çalışmalarında ise D-R(Dubinin–Radushkevich) izotermine uyduğu görülmüştür. Biyosorpsiyon özelliklerini değerlendirmek için uygulanan Dubinin–Radushkevich izotermi, meydana gelen

biyosorpsiyon prosesinin iyon değişimi ile domine edilen kimyasal prosesle mi ya da fiziksel prosesle mi meydana gelip gelmediğini gösterir (Abdolali *et al.* 2014).

D-R izotermine dayanarak, Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonundan elde edilen E değerleri sırası ile 10 ile 11.18 kJ/mol olarak hesaplanmış olup bu değerler 8-12 kJ/mol aralığına düşmektedir. Dolayısı ile gerçekleşen biyosorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilmektedir.

Normal ve işlenmiş Göknaç ağacı kozaları ile  $Cd^{2+}$  iyonlarının biyosorsiyonunda farklı sıcaklık değerleri kullanılarak biyosorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Yapılan bu termodinamik çalışması  $T=293$  K ( $20^{\circ}C$ ),  $T=303$  K ( $30^{\circ}C$ ),  $T=313$  K ( $40^{\circ}C$ ) ve  $T=323$  K ( $50^{\circ}C$ ) olmak üzere değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yine Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi; tüm sistem için serbest enerji ( $\Delta G^{\circ}$ ) değerleri negatif olup sıcaklık artışıyla azalmıştır.  $\Delta G^{\circ}$ ’nin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden olduğunu açıklamaktadır.

Başka bir deyişle biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değerinin pozitif ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta G^{\circ}$ ’nin sıcaklık artışı ile azalması ise reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermektedir. Normal ve işlenmiş biyosorbent kullanılarak biyosorpsiyon prosesi için  $\Delta S^{\circ}$  değeri ise pozitif bulunmuştur.  $\Delta S^{\circ}$ ’nin pozitif değerleri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Atkins *et al.* 2006).

Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini  $q_e$  değerleri ve hız sabitleri hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda yalancı ikinci dereceden kinetik model deneysel verilerinin diğer iki kinetik modelden daha iyi tanımlayabileceği görülmüştür, bu da kimyasal reaksiyonun muhtemelen normal ve işlenmiş biyosorbent ile gerçekleştirilen  $Cd^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda hız sınırlayıcı aşaması olacağını göstermektedir.

Tüm çalışmalar  $Hg^{2+}$  çalışmalarında yinelenmiştir. Elde edilen değerler doğrultusunda; hem Normal biyosorbent hem de İşlenmiş biyosorbent ile  $20 \text{ mg L}^{-1}$  15.dak. sonunda  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri sırası ile  $\%97.80$  ve  $\%78.85$  olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki değişimi daha rahat gözlemleyebilmek için optimum  $Hg^{2+}$  başlangıç konsantrasyonu olarak  $30 \text{ mg L}^{-1}$  tercih edilmiştir.

Biyosorbent miktarları üzerine yapılan çalışmalarda  $800 \text{ mg} \cdot (400 \text{ mL})^{-1}$ 'lik bir Normal ve işlenmiş biyosorbent miktarı,  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonu için yeterli yüzey alanı sağlayan optimum bir değer olarak belirlenmiştir.

Partikül boyutlarının biyosorpsiyon verimine ve kapasitesine etkisi incelendiğinde ise normal biyosorbent ile yapılan çalışmalarda partikül boyutunun azalmasıyla biyosorpsiyon verimi ve kapasitesi artmıştır. İşlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda normal biyosorbente kıyasla verim ve kapasiteleri azalmıştır. Bunun sebebi modifikasyon işleminden sonra biyosorbent yüzeyinde bulunan biyosorpsiyon bölgelerindeki fonksiyonel uçlarla etkileşen ve yüzeyde oluşan OH gruplarının  $Hg^{2+}$  iyonları ile kimyasal etkileşimi sonucu çözelti başlangıç pH değerini (pH 5) artırması ile çözelti ortamında oluşan civa hidroksil komplekslerinin yüzey yüklerinin değişmesi sonucu işlenmiş biyosorbent yüzeyinde bu komplekslerin biyosorplanmasını olumsuz yönde etkilediği şeklinde düşünülmektedir.

Karıştırma hızının etkisi incelendiğinde normal biyosorbentle gerçekleştirilen çalışmalarda karıştırma hızının artırılmasıyla biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri artmıştır. İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri Normal biyosorbente kıyasla azalmıştır.

Çözelti sıcaklığının biyosorpsiyon verimi ve kapasitesine etkisi incelendiğinde ise Normal biyosorbent ve İşlenmiş biyosorbentle  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasiteleri artan çözelti sıcaklığıyla artmıştır. Buda gerçekleşen biyosorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

Çözelti başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimi ve kapasitesine etkisi incelendiğinde normal biyosorbent ile yapılan çalışmalarda Normal Gökmar kozalarının kullanılması ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ve kapasiteleri artan pH değerleriyle doğru orantılı olarak artmıştır.

İşlenmiş biyosorbent kullanılarak elde edilen biyosorpsiyon verimleri ve biyosorpsiyon kapasitesi, pH 3.5 değerinden pH 5.2 değerine yükseltildiğinde bir artış ve pH 6.00 değerinde ise bir azalma göstermiştir. İşlenmiş biyosorbent kullanılarak  $Hg^{2+}$  gideriminde pH değeri arttığında civa komplekslerinin oluşumunun arttığı ve bu oluşumların biyosorpsiyon verimleri ve kapasitelerini azalttığı düşünülmektedir.

Normal ve İşlenmiş gökmar kozaları ile  $Hg^{2+}$  biyosorpsiyonuna 0.01 M konsantrasyonuna sahip  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$  ve  $K^{+}$  iyonlarının nasıl etki yapacağı araştırıldığında ise Normal ve işlenmiş biyosorbent ile yapılan çalışmalarda  $K^{+}$  iyonlarının kullanılmasıyla biyosorpsiyon kapasitesinin ve veriminin arttığı gözlenmiştir.

Normal ve işlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda, farklı başlangıç biyosorbent konsantrasyonları kullanılarak elde edilen değerler doğrultusunda literatürde en fazla kullanılan izotermelerden D-R izotermine uyduğu görülmüştür. D-R izotermine dayanarak, Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonundan elde edilen E değerleri sırası ile 9.45 ile 14.12 kJ/mol olarak hesaplanmış olup bu değerler 8-12 kJ/mol aralığına düşmektedir. Dolayısı ile gerçekleşen biyosorpsiyonun kimyasal olduğu söylenebilir.

Normal ve İşlenmiş Gökmar ağacı kozaları ile  $Hg^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri kullanılarak biyosorpsiyon termodinamiği incelemelerinde tüm sistem için serbest enerji ( $\Delta G^{\circ}$ ) değerleri negatif olup sıcaklık artışıyla azalmıştır.  $\Delta G^{\circ}$ 'nin negatif olması biyosorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu açıklamaktadır. Başka bir deyişle biyosorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi değerinin pozitif ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta G^{\circ}$ 'nin sıcaklık artışı ile azalması ise reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kolay olduğunu göstermektedir.

Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile  $Hg^{+2}$  iyonları biyosorpsiyonuna ait Lagergren yalancı-birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleriyle ilişkili korelasyon katsayıları, tahmini qe değerleri ve hız sabitlerinin karşılaştırıldığında yalancı ikinci derece kinetik modelin deneysel verilerin diğer iki kinetik modelden daha iyi tanımlayabileceğini göstermektedir, bu da kimyasal reaksiyonun muhtemelen Normal ve İşlenmiş biyosorbent ile gerçekleştirilen  $Hg^{2+}$  iyonları biyosorpsiyonunda hız sınırlayıcı aşaması olacağını göstermektedir.

Bu çalışma bir kere daha biyosorpsiyon işleminin ağır metal gideriminde kolay ve etkili bir şekilde kullanılabilirliğini gösterdiği gibi göknar kozalağının ucuz ve kolay elde edilebilir olması ile pahalı adsorbentlere alternatif olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

**KAYNAKLAR**

- A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajgopal, and P.N. Nagar, 2005. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 113, 137–144.
- Abdolali A, Guo WS, Ngo HH, Chen SS, Nguyen NC, Tung KL., 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Biores Technol* 160:57–66.
- Acheampong, M. A., Pakshirajan, K., Annachhatre, A. P., & Lens, P. N., 2013. Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 841-848.
- Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Aharoni, C. and Sparks, D. L., 1991. Kinetics of soil chemical reactions-a theoretical treatment. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.), Rates of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1–18.
- Aksay, Cemal Seçkin, Osman KETENOGLU, 2007. and Latif Kurt. "Işık Kirliliği" Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 7.2: 231-236.
- Aksu, Z., 1988. *Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden Chlorella vulgaris'e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi* (Doctoral dissertation, Ph. D. Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniv., Ankara).
- Alexander Rether, 2002, Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen
- Al-Masri, M. S., Amin, Y., Al-Akel, B., & Al-Naama, T., 2010. Biosorption of cadmium, lead, and uranium by powder of poplar leaves and branches. *Applied biochemistry and biotechnology*, 160(4), 976-987.
- Alp. T., 2012. Montmorillonit Türü Kil Minerali ile Sulu Ortamdan Nitrit İyonlarının Giderimi ve İyon Kromatografi ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alrumman, S., El-kott, A. & Sherif, K., 2016. Water pollution: source and treatment. *American Journal of Environmental Engineering*, 6, 88-89. Alvarado
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., & Bano, Q., 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1), 116-121.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K., Williams, R.A., 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chem. Eng. J.* 132, 299–309.
- Ansarı, B. K., 2013. Işık kirliliği (karanlık kirliliği) ve çevreye olan etkileri. *Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28(1), 11-22.
- Anşin, R., 1994. "Tohumlu Bitkiler, Gymnospermae (Açık Tohumlular), I." KT Ü. Orman Fakültesi Yayın(122/15).

- Atkins, P. and Paula, J., Physical, 2006. Chemistry, Oxford University Press, Eight edition,.
- Baldwin, Dianne R.; Marshall, 1999. William J. Heavy metal poisoning and its laboratory investigation. *Annals of clinical biochemistry*, , 36.3: 267-300
- Bayram, H., & Dikensoy, Ö., 2006. Hava kirliliği ve solunum sağlığına etkileri. *Tüberküloz Toraks*.
- Baysal, Z., Cinar, E., Bulut, Y., Alkan, H., & Dogru, M. (2009). Journal of Hazardous Materials B, 161,
- Bigersson B, Sterner O, Zimerson, E. Chemie und gesundheit, Eine Verst 2nd liche einführung in die toxikologie. VCH Verlagsgesellschaft, 1988.
- Bingül, Z., 2018. Kerozende Di-2-etilhekzil Fosforik Asit İçeren Bulk Sıvı Membranla Çinko İyonlarının Taşınımına Karıştırma Hızının Etkisi Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8(4), 67-75.
- Cheraghi, E., Ameri, E., & Moheb, A., 2015. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies. *International journal of environmental science and technology*, 12(8), 2579-2592.
- Christoforidis AK, Orfanidis S, Papageorgiou SK, Lazaridou AN, Favvas EP, Mitropoulos A (2015) Study of Cu(II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. *Chem Eng J* 277:334–340.
- Cid H, Ortiz C, Pizarro J, Barros D, Castillo X, Giraldo L, Moreno- Piraján JC, 2015. Characterization of copper (II) biosorption by brown algae *Durvillaea antarctica* dead biomass. *Adsorption* 21:645–658.
- Colthup, N., 2012. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier. U.S.A.
- Çabuk, B., 2003. Üniversiteli öğrencilerinin çevre duyarlılıklarının incelenmesi. *Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi Dergisi*, 36(1), 189-198.
- Dede, Ö. T., 2018. Atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 232-242.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Dalkıran, V., & Yıldız, C., 2016. Kazein Yüzeyine Metil Violetin Biyosorpsiyonu. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(1), 93-102.
- Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zhou, L., Yang, X., 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresour. Technol.* 114, 20–25
- Duffus JH, Worth HGJ. *Fundamental toxicology for chemists*. UK: Royal Society of Chemistry Information Services, 1996.
- Dündar, M. Ş., vd, 2012. "Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi" *Sakarya University Journal of Science* 16(1): 6-12.
- E.I. El-Shafey, 2005. Behavior of reduction-sorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a modified sorbent from rice husk. *Water, Air, and Soil Pollution* 163, 81–102.
- Eckenfelder, W. W. 1977. *Industrial water pollution control*, Mc-Graw Hill, USA, 100-118, 1977.
- FAO, I., 2015. Status of the world's soil resources (SWSR)—main report. *Food and agriculture organization of the United Nations and intergovernmental technical panel on soils, Rome, Italy*, 650.

- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- Feng, N. , Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 185, 49–54
- Filiz, E., 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fiol, N. , Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N. , Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste.
- Fomina M, Gadd GM., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour Technol* 160:3–14.
- Fourest, E., Canal, C., & Roux, J. C., 1994. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. *FEMS Microbiology Reviews*, 14(4), 325-332.
- G.Z. Kyzas, 2012. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*. 5, 1826–1840
- Gadd, G. M., 2009. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 84(1), 13-28.
- Garg, U., Kaur, M.P., Jawa, G.K., Sud, D., Garg, V.K., 2008. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 154, 1149–1157.
- Gözükızıl, M. F., 2013. *Tekstil endüstrisi atıksularından fenton prosesi ve biyosorpsiyon yöntemi ile renk giderimi ve örnek tesis modeli* (Master's thesis, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Gülensoy, H., 1968. *Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar*. Kutulmuş Matbaası.
- Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z., 1994. Su kirliliği. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 12.
- Haktanır, K., & Arcak, S., 1998. Çevre kirliliği Ankara Üni. Ziraat Fak. Toprak Bölümü, Ankara Üni. Yayın, (1503).
- Hamdy A, Mostafa M, Nasr M., 2018. Zero-valent iron nanoparticles for methylene blue removal from aqueous solutions and textile wastewater treatment, with cost estimation. *Water Sci Technol.* 78(1–2):367–378. doi: 10.2166/wst.2018.306.
- Hamutoğlu, R., vd, 2012. "Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları." *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi* 69(1): 179-244.
- Hazırbulan, S., 2006. Zeytin Karasuyunun İleri Oksidasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri Kullanılarak Arıtılması.
- He J, Chen JP., 2014 A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Biores Technol* 160:67–78.
- Huang CP, Ostovis FB, 1978. Removal of cadmium(II) by activated carbon adsorption. *J Environ Eng* 104:863–878



- Igbal, M., & Edyvean, R. G. J., 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa immobilized biomass of *Phanerochaete chysosporium*. *Miner. Eng.* 17, 217-223
- Iqbal M, Ali Z, Qamar M, Ali A, Hussain F, Abbas M, Nisar J., 2017. Nickel adsorption onto polyurethane ethylene and vinyl acetate sorbents. *Water Sci Technol.* 76(1):219–235. doi:10.2166/wst.2017.213.
- İleri R., 2000, Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları: 501-22.
- Jaafar R, Al-Sulami A, Al-Tae A, Aldoghachi F, Suhaimi N, Mohammed S (2016) Biosorption of some heavy metals by *Deinococcus radiodurans* isolated from soil in Basra governorate-Iraq. *J Bioremediat Biodegrad* 7:1 – 4.
- Javanbakht V, Alavi SA, Zilouei H., 2014. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. *Water Sci Technol* 69:1775–1787.
- Jin Y, Wang X, Zang T, Hu Y, Hu X, Ren G, Xu X, Qu J (2016) Biosorption of lead(II) by *Arthrobacter* sp. 25: process optimization and mechanism. *J Microbiol Biotechnol* 26:1428–1438.
- John H. Duffus, 1980. "Environmental toxicology", New York : Wiley,
- Journal of Hazardous Materials 153, 2008. 502–507 . Kadirvelu, Jyotsna Goel, C. Rajagopal Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent
- K. Flogéac, E. Guillon, M. Aplincourt, 2007. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies, *Geoderma* 139, 180–189.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal G, Güven, A. ve Timur S., 2009. Metallerin Çevresel Etkileri-I, İTÜ, [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf)
- Khanmohammadi, Mohammadreza, *et al.* Partial least squares for simultaneous determination of Fe (III) and hg (II) in water and pharmaceutical preparations by rp-hplc using 1, 4-bis-(4-pyridil)-2, 3-diazo-1, 3-butadiene chelating agent. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2011, 56.3: 774-777.
- Khoramzadeh, E., Nasernejad, B., & Halladj, R., 2013. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 266–269.
- Kiran, B., Kaushik, A., & Kaushik, C. P., 2007. Biosorption of Cr (VI) by native isolate of *Lyngbya putealis* (HH-15) in the presence of salts. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 662-667.
- Koçer, O., 2013. "Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu." *Kilis* 7: 1-67
- Kratochvil, D., & Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in biotechnology*, 16(7), 291-300.
- Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S., 2002. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 92(2), 161-183.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Abhinaya, R.V., Kirupha, S.D., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S., 2012. Adsorption equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design of zinc (II) ions onto cashew nut shell. *CaNormal J. Chem. Eng.* 90, 973–982.
- Kurtoğlu, A., E., Atun, G., 2006. Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 50, 62– 70.

- Kuyucak, N., & Volesky, B., 1990. Biosorption by algal biomass. *Biosorption of heavy metals*, 2(4), 173-198.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2295.
- Lanouette, K. H., 1977. Treatment of phenolic wastes. *Chem. Eng*, 84(22), 99-106.
- LEOPOLD, Kerstin; FOULKES, Michael; WORSFOLD, Paul J. Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28.4: 426-435.
- Liu C, Ngo HH, Guo W, 2012. Watermelon rind: agro-waste or superior biosorbent? *Appl Biochem Biotechnol* 167:1699–1715.
- M. Kandah, F.A. Ul Rub, N. Al- Dabaibeh, 2002., Competitive sorption of coppernickel and copper–cadmium binary on ship manure waste, *Eng. Life Sci.* 2, 237–243.
- Ma, W., & Tobin, J. M. (2003). Development of multimetal binding model and application to binary metal biosorption onto peat biomass. *Water Research*, 37(16), 3967-3977.
- Malkoc E, Nuhoglu Y., 2006. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. *Chem Eng Sci* 2006;61:4363–72.
- Manique, M. C., Faccini, C. S., Onorevoli, B., Benvenuti, E. V., & Caramão, E. B., 2012. *Fuel*, 92, 56–61.
- Metcalf and Eddy, Inc., 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*. 3rd Edition, McGraw-Hill, Inc., Singapore.
- Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A (2013) State of the art for the biosorption process—a review. *Appl Biochem Biotechnol* 170:1389–1416.
- Mohan, D. and Pittman., C. U., 2007. Arsenik Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents-A Critical Review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Naja G, Volesky B., 2011. The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: Kotrba P, Mackova M, Macek T (eds) *Microbial biosorption of metals*. Springer, Dordrecht, pp 19–58.
- Orbak, İ., 2009.. *Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Oura K, Lifshits V, Saranin A, Zotov A, Katayama M., 2003. Atomic structure of surfaces with adsorbates, *surface science*. Springer, Berlin.
- Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F., & Cosar, T., 2004. Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea* sp. TEM18. *Chemical Engineering Journal*, 102(3), 249-253.
- Önder, S., 2012. *Atıksular ile sulanan zirai alanlardaki ağır metal kirliliğinin araştırılması* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Özkan G., 2009. Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kırsal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9,12-22.
- Özkan, E. Y., 2012. A new assessment of heavy metal contaminations in an eutrophicated bay (Inner Izmir Bay, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 12(1), 135-147.
- P.S. Rao, Y. Vijaya, V.M. Boddu, A. Krishnaiah, 2009. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresour. Technol.* 100 194–199.

- Patterson, J. W. 1977. Waste water treatment, Science Publishers Inc.,USA, 4355, 59-67, 69-81
- Reddy, D. H. K., Harinath, Y., Seshaiyah, K., & Reddy, A. V. R., 2010. Chemical Engineering Journal, 162, 626–634.
- Redlich, O. and Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm, Journal of Physical Chemistry, 63, 6, 1024.
- Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. Arabian Journal of Chemistry (2016)9, S319–S325 Mansoor Anbia\*, Shahram Amirmahmoodi
- Rocha, C. G., Zaia, D. A. M., da Silva Alfaya, R. V., & da Silva Alfaya, A. A., 2009. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents. Journal of hazardous materials, 166(1), 383-388.
- S. Singh, M.K.N. Yenkie, 2004. Competitive adsorption of some hazardous organic pollutants from their binary and ternary solutions onto granular activated carbon columns, J. Water, Air, Soil Pollut. 156, 275–286.
- Saatçi, M., & Dumrul, Y., 2011. Çevre kirliliği ve ekonomik büyüme ilişkisi: Çevresel kuznets eğrisinin Türk ekonomisi için yapısal kırılmali eş-bütünleşme yöntemiyle tahmini. Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, (37), 65-86.
- Saleh, 2016. T.A. Saleh Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism Desali Normal Water Treat, 57 (2016), pp. 10730-10744
- Samsunlu, A., 1999. *Çevre mühendisliği kimyası*. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları.
- SARIKAYA, A. G., 2019. Direct Blue 2 diazo-boyarmaddesinin sulu çözeltiden P (HEMA) nanopartiküller ile uzaklaştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 278-294.
- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Z., Klačnja, M., 2007. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresour. Technol.* 98, 402–409
- Schiewer, S., & Volesky, B., 1995. Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental science & technology*, 29(12), 3049-3058.
- Schreiner, H. C., Bechhofer, D. H., Pohlman, R. F., Young, C., Borden, P. A., & Figurski, D. H., 1985. Replication control in promiscuous plasmid RK2: kil and kor functions affect expression of the essential replication gene trfA. *Journal of bacteriology*, 163(1), 228-237.
- Selatnia, A., Madani, A., Bakhti, M. Z., Kertous, L., Mansouri, Y., & Yous, R., 2004. *Minerals Engineering*, 17, 903–911.
- Sep. Purif. Technol. 50, 132–140 Feng, N. , Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., Liu, J., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *J. Hazard. Mater.* 185, 49-54
- Siegel, F. R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York
- Srivastava S, Goyal P., 2010 Biosorption: mechanistic aspects. In: *Novel biomaterials. Environmental science and engineering*. Springer, Berlin, pp 47–50.
- Suguna Madala a\*, Siva Kumar Nadavala b, Sreenivasulu Vudagandla a, Veera M. Boddu c, Krishnaiah Abburi, 2017. *Arabian Journal of Chemistry Equilibrium*,

- kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent 10, S1883–S1893
- Sultanoğlu, P., & YÜCEL, Y., 2011. Hatay İlinde Üretilen Balların Eser Element Düzeyleri ve Kemometrik Yöntemlerle Karakterizasyonu. *Mustafa Kemal Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, 243.
- Terzioğlu, K., Türe, H., & Tunca, E., 2017. Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 21(6), 1484-1496.
- Türkman, A., Aslan, Ş., & İlknur, E. G. E., 2001. Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(2), 13-19.
- Uğurlu, M., 2004. The Removal of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method, 17(3), 85-99.
- V.A. Nazarenko, V.P. Antonovich, E.E. Neveskaya, 1979. Hydrolysis of metal ions in diluted solutions. *Atomizdat, Moscow*, pp. 458–503
- Veglio F, Beolchini F., 1997 Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44:301–316.
- Vieira, R. H., & Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution?. *International microbiology*, 3(1), 17-24.
- Vijayaraghavan K, Balasubramanian R., 2015. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J Environ Manage* 160:283–296.
- Vijayaraghavan K, Yun Y-S (2008a) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol Adv* 26:266–291.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 179-190.
- Volesky, B., & Naja, G., 2005. Biosorption: application strategies. In *16th International Biohydrometallurgy Symposium* (pp. 25-29).
- W.J. Weber, J.C. Morris, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. A.S.C.E.* 89 31–59.
- Wang, L. F., Yang, L.Y., Kong, L. H., Li, S., Zhu, J. R., Wang, Y. Q., 2014. Spatial distribution, source identification and pollution assessment of metal content in the surface sediments of Nansi Lake, China. *Journal of Geochemical Exploration*, p.9, China.
- Weber, J. R., 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Willey Interscience, USA, 246-254
- Witek-Krowiak, A., 2011. *Chemical Engineering Journal*, 171, 976–985.
- Witek-Krowiak, A., 2013. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71, 227–236.
- Zhou, W., Wang, J., Shen, B., Hou, W., & Zhang, Y., 2009. Biosorption of copper (II) and cadmium (II) by a novel exopolysaccharide secreted from deep-sea mesophilic bacterium. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 72(2), 295-302.

## ÖZGEÇMİŞ

26.05.1991 yılında Sivas ili Gemerek ilçesinde doğdu. İlkokul, Ortaokul, Lise ve Lisans eğitimini Erzurum'da tamamladı. Lisans Eğitimini 2010 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünden aldı. 2016 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalına ait, Çevre Teknolojileri bilim dalında yüksek öğrenimine başlamıştır.

Erzurum DOĞUÇEV MÜHENDİSLİK ve DANIŞMANLIK firmasında Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.