

**DOĞAL VE İŞLEME TABİ TUTULMUŞ
ADSORBENTLER İLE ATIKSULARDAN
AĞIR METAL GİDERİMİ
Zeynep EKMEKYAPAR**

**Y. Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU**

**2009
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**DOĞAL VE İŞLEME TABİ TUTULMUŞ ADSORBENTLER İLE
ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ**

Zeynep EKMEKYAPAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM

2009

Her Hakkı Saklıdır

Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU danışmanlığında, Zeynep EKMEKYAPAR tarafından hazırlanan bu çalışma ^{24/07}2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

İmza:



Üye: Doç. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza:



Üye: Doç. Dr. Ensar OĞUZ

İmza:



Yukarıdaki Sonucu onaylıyorum

(İmza)

.....


Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü 7.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL VE İŞLEME TABİ TUTULMUŞ ADSORBENTLER İLE ATIKSULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ

Zeynep EKMEKYAPAR

Atatürk Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU

Bu çalışmada kurşun (Pb^{2+}) iyonlarının çay fabrikası atığı ve mangan (Mn^{2+}) iyonlarının meşe palamudu atığı ile biyosorpsiyonları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Başlangıç pH'sı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, biyosorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı, partikül boyutu ve sıcaklığın biyosorpsiyon verimine etkisi incelenmiş ve biyosorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Kinetik çalışmalarla elde edilen verilerin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir.

Biyosorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yürütülmüş ve denemeler oda sıcaklığında ($25^{\circ}C$) yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında (1-60 dak.) örnekler alınarak çözeltide kalan Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Deneylerde çözeltilerin kendi pH'larının optimum giderim koşullarını sağladığı tespit edilmiş ve adsorpsiyon her iki çözelti için de yaklaşık 15 dakikada dengeye ulaşmıştır. En yüksek giderim verimleri, her iki çözelti için 200 rpm karıştırma hızında, Pb^{2+} iyonları için 7 g/L biyosorbent ilavesiyle %94,07 ve Mn^{2+} iyonları için 5 g/L biyosorbent ilavesiyle %66,67 olarak bulunmuştur. Metallerin başlangıç konsantrasyonlarının artması ile biyokütlede kuru birim ağırlığı başına adsorplanan metal miktarları artmıştır.

DeneySEL veriler her iki metal için de Freundlich modeliyle uygunluk göstermiştir. Kinetik çalışması sonucunda Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının her ikisinin de biyosorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesine uyum sağladığı görülmüştür. Ayrıca biyosorbentler H_2SO_4 ve $NaOH$ kullanılarak aktifleştirilmiş ve aktifleştirme sonrası optimum şartlardaki verimler Pb^{2+} iyonları için %94,07'den %97,73'e, Mn^{2+} iyonları için ise %66,67'den %99,97'ye yükselmiştir.

2009, 127 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, ağır metal, kurşun, mangan, atık çay, palamut atığı

ABSTRACT

MS Thesis

HEAVY METAL REMOVAL FROM WASTEWATER ONTO NATURAL AND TREATED ADSORBENT

Zeynep EKMEKYAPAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

In this study the biosorption of Pb^{2+} on tea factory waste and Mn^{2+} ions onto waste acorn of oak-tree were investigated. The effects of initial pH, initial metal ion concentration, biomass concentration, stirring speed, particulate size and temperature on biosorption efficiency were conducted and the convenience of the experimental biosorption data to the adsorption isotherms of Freundlich and Langmuir were searched. Kinetic studies were conducted and experimental data to the kinetic modeling of Pseudo first and Pseudo second order were investigated.

The biosorption studies were carried out in a batch system and the experiments were conducted at room temperature (25°C). The samples were taken at certain time intervals (1-60 dak.) and unadsorbed Pb^{2+} and Mn^{2+} ions in the supernatant were determined by using atomic absorption spectrophotometer. In the experiments, the conditions of optimum heavy metal removal for Pb^{2+} and Mn^{2+} ions were determined as the solution pH's. The equilibrium time was reached at about 15 minutes. The highest efficiencies of biosorptions were obtained as 94,07% and 66,67% for Pb^{2+} and Mn^{2+} , respectively with adding 7 g and 5 g of biosorbent at 200 rpm. The adsorbed metal ion per unit mass of dried biomass increased with increasing initial metal ion concentrations.

The experimental data well fitted with Freundlich model for both Pb^{2+} and Mn^{2+} biosorption. The kinetic data were in good agreement with Pseudo second order kinetic modeling for both Pb^{2+} and Mn^{2+} ions. Additionally the biomasses were activated by H_2SO_4 and NaOH and after the activating processes the efficiencies on optimum conditions were increased for Pb^{2+} ions from 94,07% to 97,73% and for Mn^{2+} ions from 66,67% to 99,97%.

2009, 127 Pages

Keywords: Biosorption, heavy metal, lead, manganese, waste tea, waste acorn

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tezime değerli fikirleriyle katkıda bulunan ve deneysel çalışmam boyunca yardımlarıyla yanımda olan ablam Sayın Arş. Gör. Fatma EKMEKYAPAR'a, atomik absorpsiyon okumaları sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Eda KELEŐ'e, yardıma ihtiyacımın olduğu her an benden desteklerini ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Sayın evre Mühendisi Sinan KUL, Sayın evre Mühendisi Murat DÜNDAR, Sayın Arş. Gör. Bircan KÖSE ve Sayın evre Mühendisi Nejdet DEĞERMENCI'nin şahıslarında evre Mühendisliğinin tüm çalışanlarına teőekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca benden her türlü desteklerini ve hoşgörülerini esirgemeyen çok sevgili aileme, çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları teővik ve ilgi için sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Zeynep EKMEKYAPAR

Temmuz 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	12
2.1. Su Kirliliği	12
2.2. Atıksuların Arıtılması	14
2.2.1. Fiziksel temel işlemler	14
2.2.2. Kimyasal temel prosesler	15
2.2.3. Biyolojik temel prosesler	15
2.3. Su Kalite Kriterleri ve Standartları ile Atıksu Standartları	15
2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri	18
2.5. Ağır Metallerin Kaynakları	21
2.5.1. Maden endüstrisi	22
2.5.2. Metal endüstrileri	22
2.5.3. Diğer sanayi kuruluşları	22
2.6. Ağır Metallerin Canlılar Üzerine Etkileri	23
2.6.1. Kurşun ve etkileri	25
2.6.2. Mangan ve etkileri	26
2.7. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri	28
2.7.1. Kurşun giderim yöntemleri	30
2.7.2. Mangan giderim yöntemleri	30
2.8. Adsorpsiyon	32
2.8.1. Fiziksel adsorpsiyon	34
2.8.2. Kimyasal adsorpsiyon	34
2.8.3. İyonik adsorpsiyon	35
2.9. Biyosorpsiyon Prosesi ve Ağır Metallerin Biyosorpsiyon Mekanizması.	35
2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri	39
2.11. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler	41
2.12. Biyosorpsiyon İzotermi	42
2.12.1. Freundlich izotermi	43
2.12.2. Langmuir izotermi	44
2.12.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) modeli	45
2.13. Kullanılan Biyosorbentlerin Özellikleri	46
2.13.1. Çay fabrikası atığı (<i>Camelia sinensis</i>)	46
2.13.2. Palamut atığı (<i>Quercus ithaburensis</i> -Anadolu palamut meşesi)	49

3. MATERYAL ve METOT	51
3.1. Materyal.....	51
3.1.1. Biyosorbentler	51
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	51
3.1.3. Deney sistemi	51
3.2. Metot	52
3.2.1. Biyosorbentlerin Hazırlanması.....	52
3.2.2. Aktifleştirme çalışması için biyosorbentlerin hazırlanması	52
3.2.3. Pb ²⁺ ve Mn ²⁺ stok çözeltilerinin hazırlanması	53
3.2.4. Analiz yöntemleri	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	54
4.1. Çay Fabrikası Atığı ile Kurşun (Pb ²⁺) İyonlarının Giderimi	54
4.1.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi	54
4.1.2. Başlangıç Pb ²⁺ iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi.....	57
4.1.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	63
4.1.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi	65
4.1.5. Ortamda biyosorplanmadan kalan Pb ²⁺ iyonlarının zamanla değişimi	67
4.1.6. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi	68
4.1.7. Partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisi	71
4.2. Meşe Palamudu Atığı ile Mangan (Mn ²⁺) İyonlarının Giderimi	72
4.2.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi	72
4.2.2. Başlangıç Mn ²⁺ iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	74
4.2.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi	79
4.2.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi	82
4.2.5. Ortamda biyosorplanmadan kalan Mn ²⁺ iyonlarının zamanla değişimi	84
4.2.6. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi	85
4.2.7. Partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisi	87
4.3. Zeta Potansiyeli ve pH'nın Zeta Potansiyeli Üzerine Etkisi.....	88
4.4. Aktifleştirme Çalışması	91
4.4.1. Aktifleştirilme sonrası Pb ²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu	91
4.4.2. Aktifleştirilme sonrası Mn ²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu	94
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	97
4.5.1. Pb ²⁺ iyonları için adsorpsiyon kinetiği	99
4.5.2. Mn ²⁺ iyonları için adsorpsiyon kinetiği	106
5. SONUÇ	115
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	128

SİMGELER DİZİNİ

a	Langmuir adsorpsiyon izoterminde tek bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
B	Birim adsorbent üzerine adsorplanan en yüksek madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)
C	Konsantrasyon (mg/L)
C _e	Dengede çözültide adsorplanmadan kalan çözünen konsantrasyonu (mg/L)
C _s	Çözünenin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)
C _o	Çözünenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
K	Langmuir adsorpsiyon izotermine ait deneysel sabit
K _f	Freundlich izoterminde adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit
k ₁	Birinci derece kinetik hız sabiti (1/dak)
k ₂	İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg dak)
Me ²⁺	Çift değerlikli metal iyonları
n	Freundlich izoterminde adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
q=x/m	Dengede birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg adsorplanan/g adsorplayıcı)
q _e	Denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _t	t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q _o	Enerji ile ilgili bir sabit
r	Regresyon katsayısı
R	Gaz sabiti (J/K mol)
t	Zaman (dakika)
T	Sıcaklık (°C)
T	Sıcaklık (K)
x=Cads	Adsorplanan çözünenin konsantrasyonu (mg/L)
zP	Zeta potansiyeli (mV)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Biyosorpsiyon mekanizmaları.....	37
Şekil 2.2.	Biyosorpsiyondan önce atık çayın FTIR spektrumu.....	47
Şekil 2.3.	Biyosorpsiyondan sonra atık çayın FTIR spektrumu.....	48
Şekil 2.4.	Biyosorpsiyondan önce palamut atığının FTIR spektrumu.....	49
Şekil 2.5.	Biyosorpsiyondan sonra palamut atığının FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.1.	Çay atığına Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi.....	55
Şekil 4.2.	Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	57
Şekil 4.3.	Başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.4.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	60
Şekil 4.5.	Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi değişimi.....	61
Şekil 4.6.	Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi değişimi.....	61
Şekil 4.7.	Çay atığı konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	64
Şekil 4.8.	Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	65
Şekil 4.9.	Farklı karıştırma hızlarında çözültideki Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi.....	66
Şekil 4.10.	Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	67
Şekil 4.11.	Çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi.....	68
Şekil 4.12.	Farklı sıcaklıklarda ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi.....	69
Şekil 4.13.	Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	70
Şekil 4.14.	Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen partikül boyutlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	72
Şekil 4.15.	Meşe palamudu atığına Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi.....	73
Şekil 4.16.	Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	74
Şekil 4.17.	Başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	76
Şekil 4.18.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	77
Şekil 4.19.	Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi.....	78
Şekil 4.20.	Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi.....	78

Şekil 4.21. Meşe palamudu atığı konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	81
Şekil 4.22. Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi	81
Şekil 4.23. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} miktarının zamanla değişimi	83
Şekil 4.24. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi	83
Şekil 4.25. Meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi	85
Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda ortamdaki Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi.....	86
Şekil 4.27. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi	87
Şekil 4.28. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen partikül boyutlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi	88
Şekil 4.29. pH'nın zeta potansiyeli üzerine etkisi	90
Şekil 4.30. Aktifleştirilen çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi	92
Şekil 4.31. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi	93
Şekil 4.32. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için farklı zamanlarda Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon verimleri.....	93
Şekil 4.33. Aktifleştirilen meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi	95
Şekil 4.34. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi.....	96
Şekil 4.35. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için farklı zamanlarda Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon verimleri.....	96
Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli	100
Şekil 4.37. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ eğrisi.....	101
Şekil 4.38. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ eğrisi	103
Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli.....	104
Şekil 4.40. Çay atığı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi.....	105
Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli.....	107
Şekil 4.42. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ eğrisi	108
Şekil 4.43. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ eğrisi	110
Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli.....	112
Şekil 4.45. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları	17
Çizelge 2.2.	TS 266 içme suyu standartları atıksu standartları.....	20
Çizelge 2.3.	Ağır metal iyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direk deşarjına ilişkin standartlar	21
Çizelge 2.4.	Mangan için içme suyu standartları (mg/L)	27
Çizelge 2.5.	Mangan oksidasyonunda oksidant ihtiyaçları	32
Çizelge 2.6.	Atık çayın FTIR spektrumu karakteristikleri	48
Çizelge 2.7.	Palamut atığının FTIR spektrumu karakteristikleri.....	50
Çizelge 4.1.	Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi	58
Çizelge 4.2.	Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n , a , K ve r (regresyon katsayısı) değerleri.....	62
Çizelge 4.3.	Farklı başlangıç çay atığı konsantrasyonları ile C_e ve q değerlerinin değişimi	64
Çizelge 4.4.	Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi	75
Çizelge 4.5.	Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında Mn^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n , a , K ve r (regresyon katsayısı) değerleri	79
Çizelge 4.6.	Farklı başlangıç meşe palamudu atığı konsantrasyonları ile C_e ve q değerlerinin değişimi	80
Çizelge 4.7.	Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (deneysel), q_t (deneysel) ve $\ln(q_e-q_t)$ değerleri.....	100
Çizelge 4.8.	Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri.....	101
Çizelge 4.9.	Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için $\ln k_1$ değerleri	101
Çizelge 4.10.	Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için K_c ve ΔG değerleri.....	102
Çizelge 4.11.	Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için t/q_t (dak g/mg) değerleri.....	103
Çizelge 4.12.	Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri.....	104
Çizelge 4.13.	Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için $\ln k_2$ değerleri	105
Çizelge 4.14.	Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (deneysel), q_t (deneysel) ve $\ln(q_e-q_t)$ değerleri	107
Çizelge 4.15.	Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri	108
Çizelge 4.16.	Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için $\ln k_1$ değerleri	108
Çizelge 4.17.	Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için K_c ve ΔG değerleri.....	109

Çizelge 4.18. MCR ile sulu çözeltilerden ağır metal giderme çalışmasının kinetik sonuçları	111
Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için t/q_t (dak g/mg) değerleri	111
Çizelge 4.20. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri	112
Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için $\ln k_2$ değerleri	113

1. GİRİŞ

Her türlü insan faaliyetleri sonucu, havada, suda ve toprakta meydana gelen olumsuz gelişmelerle ekolojik dengenin bozulması ve aynı faaliyetler sonucu ortaya çıkan koku, gürültü ve atıkların çevrede meydana getirdiği arzu edilmeyen sonuçlara “Çevre Kirliliği” denir (Anonim 1983). Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve insan ihtiyaçlarının değişmesi sonucu oluşan atıkların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi sonucu oluşan çevre kirliliği insanların yanı sıra bütün canlıları etkilemekte, onların çeşitli şekilde zarar görmesine ve birçok canlı türünün yok olmasına sebep olmaktadır. Hızlı nüfus artışına bağlı oluşan atıksuları bertaraf etmek için kurulan altyapı sistemleri zaman içerisinde yetersiz kalarak ülkemizde ve dünyanın birçok yerinde doğal kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Doğanın kendini yenileme yeteneğinin sınırlı olduğu, doğal kaynakların tahrip edilerek ekolojik dengenin bozulduğu fark edildiğinde ise geriye dönüşün mümkün olmamaktadır. Diğer kirleticiler bir tarafa radyoaktif maddelerin bile deniz ve göllere dökülmeye başlaması ve bunun zararlarının somut olarak görülmesi doğal dengenin bir daha düzeltilemeyecek şekilde bozulduğunun göstergesidir. Canlılar ve onları etkileyen çevre faktörleri arasında meydana gelen bu dengesizlik “Çevre Sorunları” olarak bilinmektedir. Bu dengesizlik son 25-30 yıl içerisinde en yüksek düzeye ulaşmıştır.

Çevre sorunları dünyanın pek çok ülkesinde olduğu gibi ülkemizin de en önemli problemlerinden birisi haline gelmiştir. Kirlenen kaynakların yeniden doğal haline dönüştürülmesi çoğu zaman kirlenmenin önlenmesinden daha zor ve pahalı olmaktadır. Bu durumda ülkemiz gibi gelişmekte olan, ancak sınırlı ekonomik ve teknolojik imkanlara sahip ülkelerde doğal kaynakların düzenli kullanılarak kirlenmeye karşı korunması büyük önem taşımaktadır.

Çevre kirliliği, kirletilen ortamlar dikkate alındığında genel olarak hava, su ve toprak kirliliği olarak üç grupta incelenmektedir. Çevre kirliliği sonucunda, insan ile birlikte tüm organizmalar, yapılar, kültür anıtları, kısacası canlı ve cansız çevre olumsuz yönde

etkilenmektedir (Çepel 1983). Çevre kirliliğinin önüne geçilebilmesi için, nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, kaynakların daha iyi ve tekrar kullanma imkanlarının geliştirilmesi gerekmektedir (Karpuzcu 1991).

Doğal çevrenin önemli bir kısmını oluşturan çeşitli su kaynaklarının (akarsu, göl ve denizler) çeşitli etkenlerle kirlenmesi ve bu kirlenmenin insan başta olmak üzere diğer canlıların yaşamını olumsuz yönde etkilemesi su kirliliği olarak tanımlanır. Su kirliliğinin kaynağı; kentlerde, toplu yerleşim alanlarında ve endüstriyel kuruluşlarda kullanıldıktan sonra atılan atıksulardır. Su kirliliğinin başlıca etmenleri olarak biyolojik ve kimyasal faktörler sayılabilir. Biyolojik kirlenmenin başlıca nedenleri olan patojen mikroorganizmalar yeraltı ve yüzey sularına karışarak ciddi sağlık tehlikelerine neden olmaktadır. İlgili mevzuat ve yasalara uyulmaması, denetimlerin yetersiz olması kirliliğin boyutlarının artmasına neden olmaktadır (Dökmeci 1999).

Kimyasal kirlenmenin en önemli nedeni; endüstri tesislerinde kullanıldıktan sonra alıcı ortama verilen endüstriyel atıksulardır. Su kaynaklarına ulaşarak suyun kalitesini bozan endüstriyel atıksular, su ortamındaki yaşam dengesini bozmaktadır. Bu nedenle alıcı ortamlara atıksularla taşınan kirleticiler, uygun bir arıtım tesisinde arıtılarak alıcı ortama verilmelidirler.

İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için, sürekli bir döngü içindeki suyu alıp kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye verirler. Bu süreçte suya karışan maddeler, suların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek, su kirliliğine neden olur (Anonim 1991). Su kirlenmesi, sularda yaşayan çeşitli canlı varlıklara zarar vererek, sucul ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir (Gündüz 1994). Bu nedenle özellikle son yıllarda kaliteli suya olan ihtiyaç dünya genelinde giderek artmaktadır. Halk sağlığını tehdit eden bulaşıcı hastalıkların daha çok içme suyu yolu ile bireylerden yayılarak toplumun diğer fertlerine ulaşması, içme sularını diğer kaynaklara oranla daha duyarlı duruma getirmiştir. Dolayısıyla suları sadece bugünkü kullanma imkanları için değil,

gelecekteki muhtemel faydalanmalar için de koruma zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu durum sadece aşırı kirlenmiş bölgeler için değil, temiz ortamlar için de geçerli olmalıdır.

İnsanoğlu doğaya hükmetmek, ihtiyaçlarını giderecek alet-edavat üretmek için metalleri kullanmıştır. İnsanoğlunun çok eski zamanlardan beri kullanmakta olduğu metaller ve ağır metaller, medeniyetlerin gelişmesinde çok büyük rolü olan maddelerdir. Teknolojik önemleri nedeniyle metallerin kullanımı özellikle son birkaç yüzyıldır katlanarak artmaktadır. Teknolojinin ilerlemesine paralel olarak artan metal malzeme üretimi bu malzemeyi üretirken kullanılan suların kirlenmesine, metal veya ağır metallerin sularda toplanmasına neden olmuştur. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan bu atıksuların içinde bazen eser bazen de yüksek miktarlarda ağır metaller bulunmaktadır. Çevresel ortamlardaki ağır metallerin canlı türler üzerinde olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Kalıcı seyrelme ve çökme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde doğrudan zehirleyici etkiler yapmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklardan alıcı ortamlara veya arıtma sistemlerine gelen ağır metallerin arıtma sistemlerinde performansı düşürücü etkiye sahip oldukları ve bu kaynakların mutlaka kontrol altına alınması gereği iyi bilinmektedir (Temizel 1988). Dünyada ve ülkemizde birçok sanayi kuruluşu atıksu problemi ile karşı karşıyadır. Atıksuların uygun bir teknoloji ile arıtılması ve geri kazanılması çevre kirliliği ve ülke ekonomisine pek çok fayda sağlamış olacaktır.

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların standartların altına düşürülmeden kanalizasyon sistemine deşarj edilmemesi büyük önem arz etmektedir (Türkman vd 2001).

Toksik (zehir) etkisi gösteren metal veya ağır metaller, sularda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Bu nedenle endüstriyel atıksularda bulunan metal veya ağır metaller arıtılmak zorundadır. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir (Kahvecioğlu vd 2002).

Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi çevresel açıdan toksisitenin azaltılması, diğeri ise teknolojik açıdan ekonomik değer olan metallerin geri kazanımıdır (Volesky 2000). Bu amaçla ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılmasında genellikle iyon değişimi, ters osmoz, elektokoagölasyon, filtrasyon, kimyasal çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtımlar gerektiren yöntemler kullanılmaktadır. Bu arıtma teknolojileri, arıtma verimlerinin düşük olması ve özellikle iz konsantrasyonlardaki (10-100 ppm) metal iyonlarının uzaklaştırılmasında oldukça pahalı olmaları nedeniyle pratikte uygulanabilir değildirler (Rostami and Joodaki 2002; Göksungur *et al.* 2003; Beolchini *et al.* 2004; Iqbal and Edyvean 2004). Ayrıca kimyasal yöntemlerle çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp oluşan çamur başlı başına bir kirlilik oluşturmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak, son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknoloji geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış ve biyosorpsiyon çok önem kazanmıştır (Bayhan 1996).

Ağır metallerin canlılar tarafından alınıp metabolizma esnasında doku veya hücrelerinde biriktirmesi “Biyokümülyasyon”, ölü biyokütlenin hücre duvarı elemanları tarafından pasif olarak alınmasına “Biyosorpsiyon” denilmektedir (Churchill *et al.* 1995; Volesky 2000). Biyosorpsiyon ağır metallerin arıtılmasında son yıllarda kullanılan alternatif bir prosestir (Beolchini *et al.* 2004). Yapılan araştırmalarda mantar, bakteri, maya hücresi ve algler gibi mikroorganizmalar ile diğer biyolojik materyallerin suda çözünmüş ağır metal ve radyoaktif elementleri adsorplama kapasitelerinin yüksek olduğu belirlenmiş ve bu biyosorbentler atıksu arıtımında hızlı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır

(Kuyucak and Volesky 1988; Veglio and Beolchini 1997; Kratochvil and Volesky 1998; Yang and Volesky 1999; Gadd 2000; Davis *et al.* 2003; Beolchini *et al.* 2004; Bingöl *et al.* 2004; Feng and Aldrich 2004).

Biyosorpsiyon ile ilgili yapılan çalışmalar, ağır metallerin biyosorbentler tarafından adsorpsiyonunun hızlı ve tersinir olduğunu, metabolik proseslerin yardımına gerek kalmadan meydana gelebileceğini göstermiştir. Ayrıca biyosorbentlere bağlanan metal iyonlarının desorbe edilerek geri kazanımı da oldukça kolaydır. Bu yöntemle biyomasın; adsorbe etme özelliği kaybolmadan, devam eden adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünde tekrar tekrar kullanımı mümkün olmaktadır (Gupta *et al.* 2001; Adhiya *et al.* 2002; Jalali *et al.* 2002; Ekinci-Doğan *et al.* 2003; Rangsayatorn *et al.* 2004).

Bu çalışmanın amacı bir atık ile başka bir atığı arıtarak “çevreye dost” arıtma teknolojisine örnek teşkil etmektir. Bu amaçla Doğu Karadeniz bölgesinde yoğun bir şekilde yetiştirilen çay fabrikası atığı (*Camelia sinensis*) ile Ege Bölgesi’nde deri sepilemede kullanılan meşe palamudundan tanen maddesi üreten fabrika atığı (*Quercus ithaburensis*) kullanılarak sentetik atıksularda Pb(II) ve Mn(II) iyonlarının biyosorpsiyonu incelenmiştir. Araştırmada biyosorpsiyon üzerinde etkili pH, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, başlangıç biyosorbent konsantrasyonu, zaman, karıştırma hızı, sıcaklık ve partikül boyutu parametrelerinin etkilerinin tespiti amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada biyosorbentin metal yakalama kapasitesini artırmak için biyosorbent H₂SO₄ ve NaOH ile muamele edilerek aktifleştirme deneyleri yapılmış, aktifleştirmeden sonraki verimde meydana gelen artış incelenmiştir.

Literatürde farklı biyolojik kökenli biyosorbentlerin metal tutma kapasiteleri ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalardan yakın tarihteki çalışmalara örnek teşkil edecek bazılarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, çam ağacı kozalağını kullanarak sentetik atıksulardan bakır giderimi çalışmışlar ve yapılan araştırmada 1 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L bakırı %100 oranında gidermiştir (Ucun *et al.* 2002).

Akar *et al.* (2009), bu konuda önemli araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda kurşun, bakır, nikel, krom ve tekstil boyası gidermişlerdir. Kurşun giderimi ile ilgili yaptıkları araştırmada; *Symphoricarpus albus* adlı bitkinin meyvası kullanılmış ve 4 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L kurşun %100'e yakın giderilmiştir.

Nuhoğlu and Oğuz (2003), mazi kozalağı kullanarak sentetik atıksulardan bakır giderimi çalışmışlar ve mazi kozalağının uygun bir adsorbent olduğunu göstermişlerdir. Yapılan araştırmada 4 g/L adsorbent kullanılarak 50 mg/L bakır %99 oranında giderilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada adsorbent olarak kırmızı çamur kullanılarak bakır (Cu^{2+}) ve (Pb^{2+}) iyonları giderilmeye çalışılmıştır. %96 kırmızı çamur, %2,5 polipropilen ve %0,5 uçucu kül karışımının sinterlenmesi ile oluşturulan adsorbentlerin Pb iyonunu yüksek verimle giderdiği bulunmuştur (Kim *et al.* 1999).

Bilgin ve Balkaya (2003), yaptıkları çalışmada atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yününün kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, yün miktarının ve temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve gözenek boyunca difüzyon hız sabiti belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, 200 mg/L kurşun içeren atıksudan yarım saat içerisinde %48 kurşun adsorpsiyonu gerçekleştiği belirlenmiştir.

Doğan and Alkan (2003), perlit ile metil violetin giderimini çalışmış ve adsorpsiyon üzerine temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH'nın etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar birinci tip kinetik modele uygunluk göstermiş ve aktivasyon enerjisi 13,2

kJ/mol olarak bulunmuştur. Düşük aktivasyon enerjisinin adsorpsiyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunun göstergesi olduğu sonucuna varmışlardır.

Zhan and Zhao (2003), yapmış oldukları çalışmada, doğal yoğunlaştırılmış mazi tozundan sentezlenmiş bir adsorbent kullanarak kesikli sistemde kurşun gideriminin mekanizmasını aydınlatmaya çalışmışlardır. Adsorbentin sulu solüsyonlarda bir iyon değiştirici gibi davrandığını ve pH'nın sulu solüsyonlardan kurşun giderimini etkileyen önemli bir parametre olduğunu belirtmişlerdir. Kurşun ayrılma verimini pH 3'de %71, pH 3,6'da %87 ve pH 4,2'de %91 olarak kaydetmişlerdir.

Bhattacharyya and Sharma (2004), yapmış oldukları çalışmada yalancı tespih ağacının olgun yapraklarını adsorbent olarak kullanarak sudan Pb^{2+} iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Sıcaklık, çalkalama süresi, pH, adsorbent miktarı ve farklı Pb^{2+} konsantrasyonu parametreleri çalışılmıştır. Deneysel verilere Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmış ve adsorbent 300 mg/g kapasite ile Langmuir izotermine daha iyi uyum sağlamıştır. pH ise 2 ile 7 arasında çalışılmıştır ve pH 7'den sonra metalde çökme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek pH'larda çalışılmamıştır.

Yapılan bir çalışmada, yengeç kabuğu asit ve alkali ile muamele edilerek aktifleştirilmiş ve Pb^{2+} iyonlarının giderimi incelenmiştir. Aktifleştirme çalışmasında yengeç kabuğunun 1 gramı için, %2'lik HCl çözeltisi ile 20°C'de 2 saat, %2'lik KOH ve NaOH çözeltisi ile 90°C'de 2 saat muamele yapılmıştır. Ardından saf su ile 2 saat boyunca yıkanmıştır. Sonuçta aktifleştirme çalışmasının Pb^{2+} iyonlarının giderimini arttırdığını göstermiştir (Kim 2004).

Göksungur *et al.* (2005), mayalanmış biyokütle atığı kullanarak yapay sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemişlerdir. Maya hücreleri, biyosorpsiyon kapasitesinin artması için kostik etanol ve ısı ile muamele edilmiş ve ardından yıkanmıştır. En yüksek metal tutma kapasiteleri Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 15,63 mg/g ve 17,49 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilere Langmuir ve

Freundlich izotermi uygulanmıştır ve Langmuir modelinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Biyokütle başına adsorplanan metal miktarı (q_{max}) Cd^{2+} ve Pb^{2+} için sırasıyla 31,75 mg/g ve 60,24 mg/g olarak bulunmuştur.

Moon and Lee (2005), adsorbentlerden elde edilmiş aktif karbon ile bir polimer olan curdolan kullanarak Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderilmesini kesikli sistemde araştırmışlardır. Bu metal iyonlarının solüsyondan yüksek miktarda ayrıldığı sonucuna varılmıştır. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 161 mg/g, 75 mg/g, 72 mg/g ve 41 mg/g olarak belirlenmiştir.

Malkoç *et al.* (2006), yaptıkları bir çalışmada sabit yataklı adsorpsiyon prosesinde *Quercus ithaburensis* tipi meşe palamudu atığını biyosorbent olarak kullanarak Cr(IV) iyonlarının sudan giderimi incelemiştir. Yapılan çalışmada akış oranı ve partikül boyutundaki düşüşün daha iyi bir yatak kapasitesi sağladığı bulunmuş, sabit yataklı kolonda en yüksek yatak kapasitesi pH 2'de elde edilmiştir. Bu çalışma *Quercus ithaburensis* tipi meşe palamudu atığının, atıksudan Cr(IV) giderimi için kullanılabilir ve çevre dostu bir adsorbent olduğunu göstermiştir.

Mohan and Chander (2006), linyit kullanarak asidik memba kuyularından Fe(II), Fe(III), Mn(II) ve Zn(II) iyonlarının giderimi için bir çalışma yapmışlardır. Farklı sıcaklıklarda Langmuir ve Freundlich izotermi hesaplanmış ve 25°C'de maksimum linyit adsorpsiyon kapasiteleri Fe(II), Mn(II) ve Fe(III) için sırasıyla 34,22, 25,84 ve 11,90 mg/g olarak bulunmuştur. Fe^{2+} adsorpsiyonu artan sıcaklık ile artarken (10°C'de 24,70 mg/g ve 40°C'de 46,46 mg/g), Mn^{2+} adsorpsiyonu artan sıcaklık ile azaldığı tespit edilmiştir (10°C'de 28,11 mg/g ve 40°C'de 7,70 mg/g).

Yapılan bir çalışmada toprak endüstrisinden kaynaklanan kirlilik için biyosorbent olarak pirinç kabuğu kullanılarak, birçok metalin giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyonda metal konsantrasyonu ve pH değişimleri araştırılmış, deneysel çalışmaların sonucunda metal biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Maksimum

adsorpsiyon kapasiteleri (mmol/g) Şu Şekilde bulunmuştur: Ni (0,094), Zn (0,124), Cd(0,149), Mn (0,151), Co (0,162), Cu (0,172), Hg (0,18) ve Pb (0,28) (Krishnani *et al.* 2007).

Malkoç *et al.* (2007), çay fabrikası atığı ile sulu ozeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonunu araŐtırmıŐ, çalışmada pH, Cr(IV) iyonu konsantrasyonu, sıcaklık, çalkalama sũresi ve adsorbent miktarının adsorpsiyon ũzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Maksimum adsorpsiyonun pH 2’de meydana geldiği belirlenmiş, adsorpsiyon sonrası elde edilen verilere gũre Langmuir izotermi Freundlich izotermine gũre daha uygun sonuçlar vermiŐ ve çay fabrikası atığı ile 60°C’de Cr(IV) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 54,65 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik alıŐmalar pseudo first order kinetik modeline uygunluk gũstermiŐ ve aktivasyon enerjisi (E_a) 18,57 kJ/mol olarak hesaplamıŐtır.

Dũndar *et al.* (2008), doğal titrek kavak ormanı lũ rtũsũ kullanarak kesikli adsorpsiyon deneylerinde Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonunu incelemiŐler; partikũl boyutu, pH, karıştırma hızı, başlangıç Cu(II) konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri ile doğal titrek kavak ormanı lũ rtũsũnũn adsorpsiyon kapasitesini araştırmışlardır. Bu çalışmalarda biyosorpsiyon çok hızlı meydana gelmiŐ, 5 dakikada %94 Cu(II) giderimi sađlanmıŐ, sistem yaklaşık 30 dakikada dengeye gelmiştir. Doğal titrek kavak ormanı lũ rtũsũnũn, atıksudan Cu(II) iyonlarının gideriminde ekonomik ve bol bulunur bir adsorbent olduğunu ortayla konulmuŐtur.

Gupta *et al.* (2008), yapmış oldukları çalışmada pipal yapraklarını sorbent olarak kullanarak Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunu gũzlemlemiŐlerdir. Bu sorbentle en gũlũ biyosorpsiyonun pH 4 veya 5’ten daha dũŐuk pH’larda gerçekleştiği gũrũlmũŐtũr. Biyosorpsiyon sonrasında Pb^{2+} iyonları 10 dakika içinde %90’dan daha fazla adsorplanmıŐtır. Pb^{2+} biyosorpsiyonunun kinetik verileri pseudo first ve pseudo second kinetiğine gũre incelenmiştir. Ayrıca Pb^{2+} biyosorpsiyonunun izoterm verileri Langmuir izotermine ($r^2=0,96-0,99$) daha iyi uyum sağlamıştır.

Erođlu *et al.* (2009), yaptıkları çalışmada lifli çay fabrikası atığı ile atıksudan çok dūřuk konsantrasyonlardaki radyoaktif Tl-201'in adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışma parametrelerini 10-40°C sıcaklık, pH 2-10, 300-720 rpm karıştırma hızı, 1-15 mg/L adsorbent dozu ve 0,15-0,71 mm partikūl çapı aralıklarında denemişlerdir. Deneysel veriler Freundlich, Halsey, Handerson ve Dubinin–Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Termodinamik analizler sonucu ΔG ve ΔH değerleri negatif olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon sonrası en iyi kinetik model pseudo second order olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara gōre çok dūřuk konsantrasyonlardaki radyoaktif Tl-201'in adsorpsiyonu için atık çayın uygun bir adsorbent olduğunu gōzlemlemiřlerdir.

Yapılan bir çalışmada sulu ōzeltilerden Pb iyonlarının giderimi için adsorbent olarak portakal kabuğu kullanılmıştır. Adsorbent hem doğal haliyle hem de aşılanarak kullanılmış ve optimum çalışma pH 5'te gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon prosesinde aşılanmış adsorbent için 20 dakikada, doğal biyokūtle için 10 dakikada %99 verim elde edilmiştir (Lugo *et al.* 2009).

Yapılan bir başka çalışmada ise bentonit kili ūzerine 8-hidroksi kuinolin immobilizasyonu uygulanmış ve sonrasında bu biyokūtle sulu ōzeltilerden Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunun incelenmesi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde pH, zaman, başlangıçtaki Pb^{2+} iyonlarının konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Dođal bentonit ūzerine 8-hidroksi kuinolinin immobilizasyonunu gōzlemek için XRD, FTIR, elemental ve termal analizler yapılmıştır. Sıcaklık çalışmalarının tūmūnde Langmuir izotermi kabul edilmiştir. 50°C'deki Langmuir izoterm modeline gōre 142,94 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bentonitin 8-hidroksi kuinolin ile immobilizasyonunun ağır metal kirliliğinin giderimi için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır (Őzcan *et al.* 2009).

Sulu ōzeltilerden metilen mavisinin giderimi için atık çay kullanılan bir çalışmada kesikli sistemde denge zamanı, metilen mavisi konsantrasyonu, adsorbent dozu ve pH parametreleri araştırılmıştır. pH 4,3±0,2'de 20 ile 50 mg/L ōzelti konsantrasyonlarındaki metilen mavisi atık çay ile 5 saat muamele edilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri pseudo first ve pseudo second kinetik modeline uygulanmış ve pseudo second modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltilerdeki deneysel veriler Langmuir izotermine uyum göstermiştir ve atık çay ile metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesi 85,16 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi için atık çayın kullanılabilir bir adsorbent olduğu kanısına varılmıştır (Uddin *et al.* 2009).

Vagheti *et al.* (2009), biyosorbent olarak pekan ağacı fıncığının kabuğunu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimini incelemiştir. Deneysel verilere Langmuir, Freundlich, Sips ve Redlich–Peterson izoterm modellerini uygulamışlardır. Bu metallerin biyosorpsiyonu Sips izoterm modeline uyum göstermiştir. Fındık kabuğu ile yapılan deneyde maksimum biyosorpsiyon kapasiteleri Cu(II), Mn(II) ve Pb(II) iyonları için sırasıyla 1,35, 1,78 ve 0,946 mmolg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Su Kirliliği

Teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi, su kaynaklarından azami faydanın sağlanmasına aracı olmakla birlikte, bu ilerlemeye paralel olarak sanayileşmenin ve şehirleşmenin de artması beraberinde çevre kirliliğini ve özellikle de su kirliliğini getirmiştir. İnsanlar devamlı olarak doğal hidrolojik çevrime müdahale etmekte, su kaynaklarının kalitesini düşürecek düzeylerde organik, inorganik ve biyolojik kirlenme meydana getirmektedir. Su kirliliğinin çeşitli tanımlamaları yapılmakla beraber ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), su kirliliğini, suyun kalitesini ölçülebilecek düzeyde kötüleştirecek miktar veya konsantrasyonlarda kanalizasyon suyu, endüstriyel atıksu ve diğer zararlı veya istenmeyen maddelerle bozulması olarak tanımlanmaktadır (Bayhan 1996).

Günümüzde kentsel alanlardan, endüstriyel kuruluşlardan ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atıksular, su kirliliğinin en önemli sebepleri arasında yer almaktadır. Sanayinin neden olduğu su kirlenmesi, hızlı nüfus artışından ileri gelen kirlenmeden çok daha fazladır. 1975'te bilim adamları tarafından yapılan bir çalışmaya göre İzmit körfezinde bulunan 14 fabrikanın atıksularının körfezde yaptığı kirlenme, 2.250.000 kişinin yapabileceği kirlenmeye eşdeğerdir (Dökmeci 1999). Sanayi tesislerinin neden olduğu su kirlenmesi, endüstri koluna göre farklılıklar göstermektedir. Ayrıca her işletme, işletmede kullanılan ana ve yardımcı hammaddelere ve proseslere bağlı olarak, değişik türden organik ve inorganik madde içeren atıksular üretmektedir (Taner vd 1995). Endüstriyel atıkların bir kısmı çabuk biyodegradasyona uğradığından, çevre kirlenmesinde olumsuz etkileri nispeten azdır. Ancak petrokimya, tekstil, maden, boya, kağıt vb. gibi endüstri kollarından çıkan atıksuların bileşiminde canlılar için zararlı olan aromatik, alifatik hidrokarbonlar, ağır metaller, metaloidler, radyoaktif maddeler, plastikler, gazlar ve mineral tozlar bulunmaktadır (Dökmeci 1999).

Suların kirlenmesinde sanayi atıklarından sonra evsel atık adını verdiğimiz, yerleşim bölgelerinden sulara karışan atıklar da önemli etkiye sahiptir. Evsel atıklar özellikle nüfusu hızla artan, çarpık kentleşme gösteren yerleşim birimlerinde, çevre kirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Su kirlenmesinde rol oynayan evsel atıklar; dışkı atıkları, şeker, nişasta, alkol, yağ gibi yiyecek atıklarını, kağıt, plastik, bez gibi atıkları ve deterjanları içermektedir (Dökmeci 1999).

Atıksuların kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir. Gerek tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıksular, gerekse endüstriyel ve evsel kaynaklı atıksular, suyun fiziksel özelliklerini bozucu etkiye sahiptirler. Fiziksel kirlenmeye; katı atıklar ile renk, koku, sıcaklık ve bulanıklık oluşturan maddeler neden olmaktadır. Bu tür sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; katı maddelerin konsantrasyonu, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir.

Sulardaki kimyasal kirlenmenin önemli nedenlerinin başında endüstriyel atıklar gelmektedir. Endüstride su, soğutma, yıkama, çözücü vb. gibi çok değişik amaçlarla kullanılır ve yabancı maddeler bu işlemler sırasında sulara karışır. Özellikle petrol ve ilaç endüstrilerinin atıksularında binlerce değişik organik bileşik bulunabilir (Dökmeci 1999). Atıksuyun kimyasal özelliklerini içerdiği çözülmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Bu anlamda kimyasal kirlilik, proteinler, yağlar, yüzey reaktifleri, fenoller, klorür, azot, fosfor, kükürt, ağır metaller, oksijen, hidrojen, sülfür, metan gibi organik ve inorganik kökenli maddelerin karışmasıyla oluşmaktadır (Gündüz 1994). Organik maddeler su kaynağına ulaştığında, doğal olarak ortamda bulunan mikroorganizmalarca hemen parçalanmaya başlamakta ve bu olay su ortamında oksijenin hızla tüketilmesine neden olmaktadır. Suyun oksijen kapasitesinin üzerinde organik madde sulara karıştığında, bu maddeler mikroorganizmalar tarafından parçalanırken ortamdaki oksijen yok denilecek kadar azalmakta ve bu durumun devam etmesi halinde oksijen konsantrasyonu sıfırlanmaktadır. İnorganik atıklar içinde başlıca kimyasal kirleticilerden sayılan ağır metaller, su kaynağına karıştığı zaman canlı hayat olumsuz etkilenmekte, düşük konsantrasyonlarda bile organizmada biyolojik birikim yaparak, besin zinciri yoluyla sekonder tüketicilere geçmektedirler.

Çeşitli faaliyetler sonucu patojenik özellikte olan bakteri, alg, mantar ve virüs gibi mikroorganizmalar biyolojik kirliliğe neden olmaktadır (Temizel 1988). Özellikle hayvan kesim yerleri, et işleme tesisleri, hastaneler ve evsel atıksulardan kaynaklanmaktadır. Biyolojik olarak kirletilen suların içme suyu ve kullanma suyu olarak tüketilmesi çeşitli salgın hastalıkların oluşmasına neden olmaktadır.

2.2. Atıksuların Arıtılması

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri değişmiş sular ile maden ocakları, cevher hazırlama tesisi çıkış suları, şehirlerde cadde, sokak ve benzeri alanlarda yağışlarla akışa geçen sular atık su olarak kabul edilebilir (Anonim 1988; Tünay 1996a; Tünay 1996b). İnsan başta olmak üzere diğer tüm canlıların yaşamını ve doğal dengeyi olumsuz yönde etkileyen atıksular ilk olarak 1870 yılında ABD’de arıtmaya başlanmış olup günümüzde başta gelişmiş ülkeler olmak üzere bütün dünya ülkeleri tarafından çeşitli derecelerde arıtıma tabi tutulmakta, konuyla ilgili yaptırım gücü yüksek hukuki düzenlemeler ve denetim mekanizmaları uygulamaya konulmaktadır (Ekmekyapar 2004).

Atıksuların arıtımında temel amaç, atıksuların kirlilik derecelerinin, kullanım yerlerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaçla kullanılan yöntemler genelde fiziksel temel işlemler, kimyasal temel prosesler ve biyolojik prosesler olarak üç grupta toplanabilir (Metcalf and Eddy 1991).

2.2.1. Fiziksel temel işlemler

Arıtım yöntemleri arasında fiziksel kuvvetlerin önde ve baskın olduğu uygulamalar fiziksel temel işlemler olarak bilinmektedir. En önemli temel işlemler ızgara, karıştırma, flokülasyon, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon ve gaz transferidir. Fiziksel arıtmada atıksular, içerisindeki kaba maddeler ayrılarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) düşük olan sular haline getirilir.

2.2.2. Kimyasal temel prosesler

Kimyasal maddelerin ilavesi veya diğer kimyasal reaksiyonlarla kirleticilerin giderilmesini veya çevrilmesini sağlayan arıtım metodu kimyasal temel prosesler olarak adlandırılır. Atıksuların arıtılmasında, çöktürme, adsorpsiyon ve dezenfeksiyon en çok kullanılan yöntemlerdir (Ekmekyapar 2004).

2.2.3. Biyolojik temel prosesler

Biyolojik aktivitelerle atıksuların arıtılması biyolojik prosesler olarak bilinmektedir. Biyolojik arıtıma özellikle kolloidal veya çözünmüş halde bulunan parçalanabilir organik maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu maddeler ya gaz haline çevrilerek atmosfere verilmekte veya biyolojik hücre dokularına geçerek giderilmektedir (Metcalf and Eddy 1991). Biyolojik arıtım aynı zamanda atıksuda bulunan besin maddelerinin (azot ve fosfor) gideriminde kullanılmaktadır. Birçok durumda atıksular biyolojik olarak arıtılabilmektedir.

Belirtilen bu temel operasyon ve prosesler çeşitli arıtım seviyelerini sağlamak için kendi aralarında gruplanabilmektedir. Önceden beri fiziksel işlemler birincil, kimyasal ve biyolojik prosesler ikincil, üçünün birleştirilmesi ise ileri veya üçüncül arıtım olarak adlandırılır. İleri arıtımda ayrıca aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ gibi yöntemlerden faydalanılmaktadır (Pekin 1983).

2.3. Su Kalite Kriterleri ve Standartları ile Atıksu Standartları

Su kirliliğini önlemek için yapılacak müdahalelerde ilk akla gelen girişim kirlilik standartlarının belirlenmesidir. Standart belirlemede amaç su ortamlarında çeşitli kirletici unsurların konsantrasyonları için üst limitlerin saptanmasıdır. Su kirliliği kontrolünün etkin biçimde yürütülebilmesi için özellikle tüm suların kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması ve bu sınıflamaya uygun düşecek şekilde kirlilik

sınırlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu sınırlar; kriterler, amaçlar ve standartlar çerçevesinde belirlenmektedir. Su kalitesi kriterleri, sularda bulunabilecek çeşitli kirletici unsurların insan ve canlı yaşamı üzerindeki etkilerini, hangi konsantrasyonlarda ve hangi koşullar altında ne tür zararların oluşabileceğini belirleyen bilgilerdir (Anonim 1988). Suyun kullanılacağı yere ve amaca göre değişen kalite kriterleri vardır. Kalite kriteri kavramı, standart kavramından farklıdır. Kriterler; herhangi bir amaçla kullanılacak suyun o amaca uygun ve yeterli özelliklerinin, standartlar ise kullanıldıktan sonra çevreye bırakılacak atıksuyun özelliklerinin ayrıntılı tarifidir. Kalite kriterini saptamak için gerekli olan parametre sayısı ve bu parametrelerin alt ve üst limitleri, suyun kullanılacağı amaca göre belirlenir (Sağ 1993).

Çevre Kanunu'na dayalı olarak yürürlüğe giren "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" 1988 yılından beri su kirliliği kontrolü ve su kaynakları kullanımını kapsayan yasal ilkeleri ortaya koymuştur. Yönetmelik ön arıtmada uyulması gereken hususların yanısıra tam arıtma ile sonuçlanan ve deniz deşarjı yapılan haller için gerekli standartları tanımlamıştır. Çizelge 2.1'de atıksuların altyapı tesislerine bırakılmasında ön görülen standartlar verilmektedir (Anonim 1988).

Çizelge 2.1. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6,5-10	6-10
Askıda katı madde	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
SO ₄ ²⁻ (sülfat) (mg/L)	1000	1000
Toplam sülfür (S ²⁻) (mg/L)	2	2
Fenol(mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	-(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	-(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (CN ⁻) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0,2	0,2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Klorür (Cl ⁻) (mg/L)	10000	-
Yüzey aktif maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

2.4. Sularda Ağır Metal Kirliliği ve Çevreye Etkileri

Su kirliliğinin temel nedenlerinden birisi de ağır metallerdir. Yoğunlukları $4,5 \text{ gr/cm}^3$ 'den büyük olan bütün metaller ağır metal olarak tanımlanır (Yıldız vd 2000). 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.

Ağır metaller gerek topraktan çıkarılırken gerekse işlenip mamul haline dönüştürülürken sulara karışırlar. Özellikle, çeşitli endüstrilerde kullanılan ağır metal atıklarının suya karışması kalıcı toksik etkiye sahip atıksuların oluşmasına neden olmaktadır. Ağır metallerin sulardaki birikimi, bunların nedenleri ve sonuçları önemli çevresel sorunlar arasına girmiştir. Ancak metallerin genellikle eser miktarlarda bulunmaları ve dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının büyüklüğünün yanı sıra, iz miktarlardaki bu kirleticilerin, fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal mekanizmalardaki yolunun ayrıntıları ile bilinmemesi gibi nedenlerle; metallerin doğadaki dolanım hızları güçlükle saptanabilmektedir (Samsunlu 1999).

Atıksuların kirlilik durumu kimyasal yönden incelendiğinde kirliliğin, organik veya inorganik nitelikte olduğu görülür. İnorganik kirlilik organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökme olmadığı sürece çok zehirli boyutlara ulaşabilir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOİ değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan civa (Hg), kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) gibi ağır metaller ve radyoaktif elementleri içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları; deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Anonim 1980).

Toksisiteleri açısından ağır metaller üç gruba ayrılabilir; ilk grupta bulunan Cu, Zn, Ni, V, Se gibi iz metaller biyolojik açıdan hücre yapısında besin maddesi olarak kullanılırlar. Sınır değerleri aşıldığında giderek zehirli olmaya başlarlar. Bu maddelerin bazıları nükleik asitlerle olan zararlı etkileşimleri sonucu kanserojen etki oluşturabilirler. İkinci grupta yer alan As, Sb, Bi, Tl gibi metaller, hiçbir biyokimyasal yararlılığı ve gerekliliği bilinmeyen zehirli maddeler olmalarına karşın organizmada sınır değerleri aşılmadıkça izin verilebilen metallerdir. Son olarak yer alan Pb, Cd, Cr, Hg gibi metaller ise, besin maddesi olarak kullanılmayan ve yüksek toksisitesi olan elementlerdir (Onar 1989).

Metal kirliliği içeren atık su kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan birisidir. Demir, bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır (Dündar 2004).

Metal kirliliğine sebep olan ikinci grup, metal endüstrileridir. Demir-çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanır ve atık sularında bu maddeleri içerirler (Dündar 2004).

Metal kirliliği oluşturan sonuncu grup en çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip, metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makina ve boya endüstrileri atık sularındır (Gurnham 1965; Clark *et al.* 1971).

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 (Samsunlu 1999).

Çizelge 2.2. TS 266 içme suyu standartları

İz anorganik madde	İzin verilebilen konsantrasyon (mg/L)	Üst sınır değer (mg/L)
Pb	-	0,05
Se	-	0,01
As	-	0,05
Cr	-	0,20
CN	-	0,01
F	1,0	1,50
Fe	0,3	1,00
Mn	0,1	0,50
Cu	1,0	1,50
Zn	5,0	15,00

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 (Hayes and Theis 1978). Ayrıca bu maddeler biyolojik arıtma tesislerinde arıtmayı engelleyici etkilere neden olduklarından, evsel ve endüstriyel atık suların birlikte arıtılmasına önemli bir engel teşkil etmektedir (Şengül 1986).

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 2.3. Ağır metal iyonlarının içme suyu, sulama suyu ve metal endüstrisi direk deşarjına ilişkin standartlar (İleri 2000).

Ağır Metal İyonu (mg/ L)	İçme-Kullanma Suyu (TS 266) (maks.)	Sulama Suyu (SKKY Usuller (maks.) Teknik Tebliği)	Metal Endüstrisi Direkt Deşarjı (SKKY) (maks.)
Ag (Gümüş)	0,05	0,1	0,1
Cd (Kadmiyum)	0,01	0,01	0,5
Cr ⁶⁺ (Krom)	0,01	0,1	0,5
Cu (Bakır)	1,0	2,0	3,0
Hg (Civa)	0,01	0,01	0,05
Ni (Nikel)	0,5	0,5	3,0
Pb (Kurşun)	0,5	5,0	2,0
Zn (Çinko)	5,0	2,0	5,0
Mn (Mangan)	0,50	-	-

2.5. Ağır Metallerin Kaynakları

Doğal dolanım mekanizmalarına giren metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye ulaşır. Denizde yapılan araştırmalar ekolojik dolaşımlara girerler. Fe, Mn, Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan 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 yer kabuğuna 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 (Samsunlu 1999).

Atıksularda bulunabilecek ağır metallerin kaynakları çok çeşitli olmakla beraber, tamamına yakını endüstriyel alanlardan kaynaklanmaktadır. Bu kaynaklar arasında maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir.

2.5.1. Maden endüstrisi

Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenaj suları, yüksek konsantrasyonlarda Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} , düşük konsantrasyonlarda Al^{3+} , Mn^{2+} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek konsantrasyonlarda adı geçen metal iyonlarını içerir (Anonim 1980).

2.5.2. 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).

2.5.3. 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, kağıt, petrol ve boya endüstrileri atıksuları bakır kirliliği içeren ana kaynaklardır. Civa ise bilimsel aletler, pil, amalgam, bambu, 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).

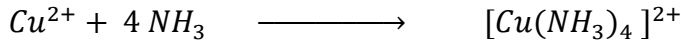
2.6. Ağır Metallerin Canlılar Üzerine Etkileri

Ağır metaller veya diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici etki eder ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar. Kitle halindeki balık ölümleri çoğu zaman zehirli maddelerin su yataklarına verilmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Bazı pestisitler, civa, kadmiyum, kurşun, bakır, nikel, çinko, krom ve arsenik gibi ağır metaller ve radyoaktif elementler belli konsantrasyonlar üzerinde toksik etki yapar ve su ortamındaki besin zinciri yoluyla biyolojik yükseltgenmeye uğrayarak, organizmadan organizmaya artan konsantrasyonlar halinde taşınırlar (Karpuzcu 1991; Çakmak ve Demir 1997). Organizmada birikim yapan ve vücuda alındıktan sonra atılması çok zor olan ağır metallerin önemli kirlilik unsuru oldukları, çevreye ve canlı organizmasına zarar verdikleri, önemli hastalıklara yol açtıkları bilinmektedir (Durham 1974; Yılmaz 1977; Salihoğlu 1978; Ürün 1983; Sağlam vd 1984). Ağır metaller, pestisitler, radyoaktif maddeler gibi zehirli kirleticilerin büyüme üzerinde kısıtlayıcı etkisi vardır (Karpuzcu 1991).

Ağır metaller genelde protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedir ve birçok durumda enzim-metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Çoğu enzimin fonksiyonu özel bir protein – metal iyonu kombinasyonuna bağlı olarak yürümektedir. Bununla beraber, ağır metallerin civa, kurşun gibi olanları organizma için gerekli olan iz elementlerle rekabet içinde olup, bu iz elementlerin yerini almakta, iz elementlerin de bakır, çinko gibi bazılarının yüksek konsantrasyonları belirli proteinlerin işlevini durdurmakta veya bozabilmektedir. Örneğin civa ve kurşun, merkezi sinir sisteminde belirli enzimler ile kuvvetli olarak birleşmekte ve bu olay sonucunda sinir sisteminde bozukluklar oluşmakta, zeka geriliği, delilik, koma hali ve ölüm görülmektedir. Civa, ilave olarak özel bir proteinle birleşerek genetik materyal DNA'nın fonksiyonlarını işlemez hale getirmektedir. Civanın neden olduğu ciddi anormal bebek doğumları bu

olayla açıklanabilmektedir (Bayhan 1996). Suda kolayca çözünmediğinden, içme sularından civa alınması ihtimali yok denecek kadar azdır. Teneffüs edilen hava ile alınan civa, gıdalarla alınandan çok daha tehlikelidir ve diğer metallerin üretimi esnasında da atmosfere önemli miktarda civanın karıştığı bilinmektedir.

Ağır metallerin proteine bağlanması toksisite yaptığı gibi aynı zamanda biyoakümülyasyona da neden olmaktadır. Metal dozu öldürücü seviyede değilse, küçük dozlar halinde zamanla artmakta ve vücuda zarar verecek şekilde birikim yapmaktadır. İnorganik maddeler, vücutta karaciğer ve böbrekte toplanma meyli gösterirler. Bu bir yandan karaciğer ve böbrekleri tahrip ederken bir yandan da metalin diğer metallerle sinerjistik etki etmesine neden olur. Örneğin bakır ve çinko beraber bulduklarında, ayrı ayrı bulduklarına oranla on kat daha fazla etki yapmaktadırlar (Nebel 1981; Bacon and Kirch 1987). Başka bir örnek ise bakır ile amonyaktır. Bakır (II) iyonlarının amonyağa karşı ilgisi büyüktür. Bu iyonlar NH_3 ile birleşerek $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bakır tetramin kompleksi verir.



Bu kompleks toksisite olarak bakıra eşdeğerdir (Mutluay ve Demirak 1996).

İçme suyunda demir ve mangan iyonlarının fazla oluşu insan bünyesinde zararlı etkiler yapmaz, kalıcı renkleri nedeniyle estetik açıdan sakıncalıdır ve demir suya karakteristik bir tad verir. Baryum için 1 mg/L limiti aşılsa canlılarda böbrek ve dolaşım bozukluklarına sebep olur. Pil, boya, plastik ve kaplama sanayilerinde kullanılan kadmiyum, standartlarda belirtilen miktarlar aşılsa; yüksek kan basınçlarına ve böbrek bozukluklarına neden olmaktadır. Krom(VI) kalıcı birikim yapan kirleticilerdendir. Balık ve sulardaki canlılar için çok küçük konsantrasyonlarda bile zehir etkisi gösterir. İçme sularında belirtilen sınırları aştığı zaman insan vücudunda özellikle akciğer dokularında birikerek akciğerde kanser oluşumuna, deri rahatsızlıklarına ve karaciğer bozukluklarına yol açar. Nikel ve kobaltın ise kansere sebep olabileceği düşünülerek

içme suyu standartlarına bu metalleri de eklemek için çalışılmaktadır. Arsenik, selenyum ve siyanür gibi metal olmayan iz elementler de belirtilen standartlar aşıldığı zaman canlılar için zehirli olmaktadır (Aksu 1994; Samsunlu 1999).

Bu araştırmada atıksulardan kurşun ve mangan giderimi yapıldığı için bu iki metalin toksik etkileri aşağıda biraz daha geniş olarak verilmiştir.

2.6.1. Kurşun ve etkileri

Çeşitli faaliyetler sonucu çevreye karışan metaller, havada, suda ve toprakta birikebilmekte ve hava hareketleri ile çok uzak mesafelere kadar taşınabilmektedirler. Besin zincirinde birikerek canlılara geçmeleri, mevcut zararları nedeniyle ayrı bir endişe kaynağıdır. Çok düşük seviyelerdeki ağır metal düzeylerinin bile canlılarda akut ve kronik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Kurşun ise, çevre ve canlılar açısından en toksik metallerden biri olarak bilinmektedir (Balkaya ve Cesur 2002).

Kurşun, mavi-gri renkte ve doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir ağır metaldir. Diğer ağır metaller gibi kurşun da metabolik bir zehir ve enzim inhibitörüdür. İnorganik kurşun tuzlarının bir kısmı (asetat, nitrat tuzları gibi) suda çözüldüğü halde bir kısmı (kurşun sülfat) suda çözünmemektedir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetra etil eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlarından çıkan gazlarla dünya atmosferine verilmektedir. Tetra etil kurşun ve tetra metil kurşun gibi organik kurşun bileşikleri, inorganik kurşun bileşiklerinden çok daha fazla toksik etkiye sahiptirler. Bu metal atmosferden, büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün önemli miktarlarda yayılmaktadır (Bayhan 1996; Volesky 2000).

Kurşun; pil, petrol endüstrisi, boya sanayi, fotoğrafçılık, matbaa, metal kaplama sanayi atıksularında bulunur. Boya fabrikası atıksularında EPA (Environmental Protection

Agency) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 20 mg/L derişimlerde, DCP (Data Collection Portfolio) tarafından yapılan çalışma sonuçlarına göre 4,3 mg/L derişimlerde kurşuna rastlanmıştır (Balkaya ve Cesur 2002). Pil fabrikası atıksularında 5-66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, tetra etil kurşun üreten fabrika atıksularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşunun koruyucu olarak kaplama yoluyla kullanıldığı durumlarda, kaplama banyolarının çıkışında kullanılan yıkama sularında 98 mg/L'ye kadar yüksek değerlere rastlanmaktadır. Atıksularda kurşunun genellikle inorganik formda olduğu belirtilmektedir (Aksu vd 1994; Bayhan 1996).

İnsan vücuduna giren kurşunun atılım hızı çok yavaş olduğundan hayat boyu birikim yapabilmektedir. Genç ve orta yaşlılarda daha çok yumuşak dokularda toplanmaktadır. Kan yoluyla pankreas, böbrek, dalak ve akciğere dağılmaktadır. Özellikle çocuklarda beyin hasarına neden olan kurşun zehirlenmesinin ilk bulguları, heyecan, depresyon ve sinirlilik gibi fiziksel şekillerde ortaya çıkmaktadır. Kandaki kurşun içeriği, insanlarda inorganik kurşun zehirlenmesi seviyesinin genel bir göstergesidir. En güvenli aralığın 0,2 ile 0,8 ppm arasında olduğu belirtilmektedir. Ancak insan kanındaki doğal kurşun seviyesinin, zehirlenmeye neden olabileceği düşünülen sınır değerlere çok yakın olması tedirginlik verici bir durum ortaya çıkarmaktadır (Volesky 2000). Kurşunun olumsuz etkisinden en fazla zarar gören başlıca organlar hematopetik sistem, merkezi sinir sistemi, periferik sinirler ve böbreklerdir. Kurşun, eritrositlerin zar bütünlüğünü bozarak parçalanmalarını kolaylaştırmakta ve hemoliz sonucu anemiye neden olmaktadır.

2.6.2. Mangan ve etkileri

Yerkabuğunda fazla bulunan elementlerden olan mangan su kaynaklarında istenmeyen maddelerdendir. Yeraltı suları ve ötrofik göllerin hipolimnion tabakaları gibi oksijenin yetersiz olduğu sulu ortamlarda mangan iki değerliklidir. Çözünmüş oksijen miktarı çok az veya sıfır olan manganlı tabakalardan geçen yeraltı suları, yüksek konsantrasyonlarda Mn(II) içermektedirler. Diğer taraftan ötrofik göllerin anaerobik hale geçmiş hipolimnion tabakalarında Mn(IV)'ün indirgenmesi sonucu Mn(II) konsantrasyonu

yükselmektedir. Bu tür sular atmosfer ile dolayısıyla oksijen ile temasa geçtikleri zaman sudaki Mn(II), Mn(IV) halinde yükseltgenerek kahverengi siyah renkte MnO₂ şeklinde çökelmektedir. Çat barajından Erzurum'a verilen içme suyu içerisinde de bulunan bu tip mangan özellikle klorlama esnasında sarımsı-kahverengi renk vermektedir. Su kaynaklarının evsel ve endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için manganın giderilmesi gerekmektedir. Birçok konvansiyonel arıtma tesisinde mangan gideriminde önemli problemlerle karşılaşıldığı görülmektedir. Suda mangan giderimi içme ve kullanma açısından çok büyük öneme sahiptir. Çeşitli endüstrilerde renk, görünüş ve tat açısından problemler ortaya çıkarmaktadır. İçme suyunda manganın standartlarda belirtilen konsantrasyonların üzerinde bulunması halinde su kötü bir görünüş ve tada sahip olmaktadır. Ayrıca birkaç mg/L'den daha yüksek mangan konsantrasyonlarında su metalik bir tat kazanmaktadır (Giammanco *et al.* 1996).

EPA'nın içme suyu standartlarında mangan ikincil kirletici sınıfındadır. İkincil standartlara sahip olan maddeler suda istenmeyen tat, koku, korozyon, köpük yada lekelerle yol açan ancak sağlık üzerine direk etkisi olmayan maddelerdir. ABD'de Maksimum Kirlilik Seviyesi (SMCL) mangan için 0,05 mg/L olarak belirlenmiştir. Türk Standartlarına (TSE 266'ya) göre manganın kabul edilebilir ve maksimum seviyeleri 0,05 ve 0,5 mg/L'dir. Değişik otoritelerce belirlenen içme suyu standartlarındaki mangan değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir (Giammanco *et al.* 1996).

Çizelge 2.4. Mangan için içme suyu standartları (mg/L)

TSE 266	W.H.O.	E.P.A.	Avrupa Ekonomik Topluluğu	Kanada Standardı (C.A.)
1*	1*	1*	1*	1*
2*	2*	2*	2*	2*
0,05	0,1	0,05	0,05	0,05
0,5	0,1	0,1	0,1	0,1

1* Müsaade edilen değer

2* Maksimum değer

2.7. Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Bu bölümde ağır metallerin giderim yöntemleri genel hatlarıyla anlatıldıktan sonra bu araştırmada kullanıldığı için kurşun ve manganın giderimi daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Sulardan toksik ve ağır metallerin uzaklaştırılması en önemli çevre sorunlarından biridir. Çok uzun zamandır bu gibi problemlerle karşılaşılmasına rağmen etkili çözümler getirilememiştir. Ağır metal içeren atıksular işletmede uygulanan işlemlere, kullanılan malzemelere, kullanılan suya, işletmenin kapasitesine göre büyük farklılık gösterirler. Ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve karakteristiklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yönteme bağlı olmakla beraber, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır (Uslu vd 1995). Ağır metallerle kirlenmiş atıksular genellikle ters osmoz, iyon değişimi, adsorpsiyon, sedimentasyon yada kimyasal çöktürme yoluyla arıtılmaktadır (Hannas *et al.* 1977; Lanouvette 1977; Aksu and Kutsal 1986). Tüm bu prosesler hem yüksek enerji ihtiyacı hem de pahalı sentetik reçineler ve kimyasalların kullanımını gerektirir. Daha iyi teknolojiler çok daha pahalı olmakta ve çoğu zamanda etkisi yeterli olmamaktadır. Yeni çalışmalar daha ucuz fakat etkili yöntemler üzerinde yapılmaktadır (Bingöl vd 2003).

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı başlıca dört kısımda incelenir.

a) İndirgeme-çökeltme yöntemi

Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, çökebilen bir şekline indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırısı metali çökeltir. Metali ayırmak için karıştırma, flokülasyon ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır. Krom(VI) içeren atıksuların bilinen arıtım yöntemleri kimyasal indirgeme, iyon değişimi, elektrokimyasal indirgeme, buharlaştırarak geri kazanma olmak üzere

dört kısma ayrılır. Bunlardan başka aktif karbon adsorpsiyonu ters osmoz vb. gibi daha spesifik arıtım prosesleri de vardır (Gurnham 1965).

b) Yükseltgeme – çökeltme yöntemi

Bu yöntemde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma – sedimantasyon – filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Çöktürme havuzunda, yükseltgenmenin tamamlanması için gereken sürede tutulduktan sonra yükseltgenmiş metal filtre ile sudan ayrılır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için, yalnızca havalandırma genel olarak etkisizdir. Bu durumda prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksuların arıtımında kullanılır. Fe(II) iyonlarının giderilmesindeki en önemli yöntem pH'yı 7 civarına getirip kimyasal çöktürme yapmaktır (Gurnham 1965).

c) Nötralizasyon – çökeltme yöntemi

Krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II), kadmiyum(II) gibi ağır metal iyonları ortama kireç, soda ve / veya sodyum hidroksit katılarak nötrale edilir. Hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atıksudan uzaklaştırılır. Amonyak ve siyanür gibi maddelerle kompleksleşmiş durumda bulunan metal iyonlarını çöktürmek için de sodyum sülfür, demir sülfür veya kalsiyum sülfür gibi çöktürücüler kullanılır. Bu yöntem “doğrudan çöktürme” yöntemi olarak da bilinir (Anonim 1980).

d) İyon değişimi

Bu yöntem ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır (Keskinler vd 1994).

2.7.1. Kurşun giderim yöntemleri

Çözünebilir kurşunun arıtımı, bu metali öncelikle çökebilir bir hale getirmek ve daha sonra ortamdan katı olarak uzaklaştırmaktır. Bu amaçla klasik olarak kireç kullanılmaktadır. Bu yöntem dışında iyon değişimi de kullanılabilir. Bu yöntem dışında iyon değişimi de kullanılabilir.

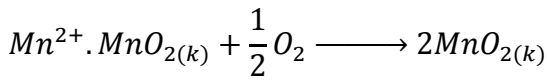
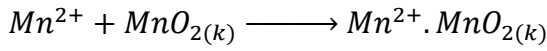
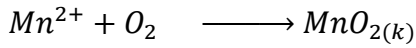
Çöktürme prosesinde kurşun normalde $PbCO_3$ veya $Pb(OH)_2$ olarak çökebilir. Kurşunun çökme oranı, kurşunun ortamda bulunduğu formu, atıksuda bulunan veya ilave edilen karbonat miktarı ve arıtımın pH'sına bağlıdır. Kurşun karbonat çökeleği, kurşun hidroksitten daha fazla kristalli bir yapıya sahiptir. Bu nedenle daha iyi çökebilir ve daha kolay susuzlaştırılabilirler. Nötral pH'ya yakın değerlerde kurşun karbonat kurşun hidroksitten daha fazla çözünmez formdadır. Kurşun karbonatın çöktürülmesi için optimum karbonat konsantrasyonu 200 mg/L $CaCO_3$ eşdeğeridir. Daha fazla karbonat, çökme karakteristiklerinin azalmasına yol açmaktadır. Çözünmez kurşun hidroksit oluşumunda, kostik kullanılabildiği halde daha çok kireç tercih edilmektedir (Bayhan 1996).

Tetraetil kurşun üreten tesislerin atıksularında bulunan kurşun organik formda olup, süspansiyon halinde kurşun parçacıkları da bulunabilmektedir. Bu tür atıklar alkali olup, kireç ile pH 8-9 arasına ayarlanmakta ve demir sülfat yardımıyla koagülasyon sağlanarak çöktürme havuzuna gönderilmektedir. Pb(II) iyonlarının giderilmesinde iyon değişimi de kullanılmaktadır. İyon değiştirme yöntemi hem organik hem de inorganik orjinli kurşun için uygulanabilmektedir (Bayhan 1996).

2.7.2. Mangan giderim yöntemleri

Manganın sudan alınması bu maddenin suda eriyen mangan bikarbonat bileşiklerini oksitleyerek erimeyen ferrik bileşikleri şekline sokup çökeltmek için yapılır. Havalandırma, kimyasal oksidasyon, koagülasyon, sedimentasyon, filtrasyon, iyon değiştirme, kireç-soda yumuşatması, pH ayarlaması gibi yöntemler kullanılarak mangan giderilebilir.

Manganın uzaklaştırılmasında havalandırma, nadiren tek başına kullanılır. Çoğunlukla havalandırmayı bir oksidasyon kademesi takip eder. Manganın hava ile oksidasyonu pH değeri 8,0'den büyük olduğunda hızlıdır. Manganın oksijenle oksidasyonunda 1,8 mg/L CaCO₃ alkalinitesinde, stokiyometrik olarak 0,29 mg/L O₂'ye ihtiyaç vardır. Oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Coughlin and Matsui 1976).



Yukarıdaki yarı reaksiyonlardan 1. denklem yavaş, 2. denklem hızlı ve 3. denklem çok yavaş ilerlemektedir.

Havalandırma ile karbondioksit ve hidrojen sülfür serbest kalmakta, bunun sonucu olarak pH yükselmektedir. Ayrıca suya oksijen sağlanmakta olup, havalandırmadan sonra gelen arıtma birimlerinin de yükü hafifletilmektedir. Havalandırma sert sularda yumuşak sulara göre daha etkilidir. Çünkü yumuşak sulardaki karbondioksit miktarı çoğunlukla düşük değerdedir. Su içerisindeki organik maddelerin çok miktarda olması, mangan oksidasyonunda sınırlayıcı olabilmektedir (Coughlin and Matsui 1976).

Manganın kimyasal oksidasyonunda karbondioksit, klor, klordioksit, bakır sülfat, potasyum permanganat, ozon, kireç gibi maddeler kullanılabilir. Manganın kimyasal oksidasyonunda oksidant olarak kullanılan kimyasal maddelerin oksidasyon için gerekli miktarları Çizelge 2.5'te verilmiştir (Cleasby 1975).

Çizelge 2.5. Mangan oksidasyonunda oksidant ihtiyaçları

Kimyasal Madde	1 mg Mn ⁺² 'ı okside etmek için gerekli doz (mg)
O ₂	0,29
Cl ₂	1,30
Ca(OCl) ₂	1,30
NaOCl	1,36
ClO ₂	2,45
KMnO ₄	1,91

Suyun pH değeri çok düşükse oksidasyon engellenebilir. Fazla yüksek pH ise kum filtresinde tutulması çok zor olan bir oksit verir. Suyun pH değerinin yükseltilmesi için ya havalandırma işlemi (bu yolla karbondioksitin uzaklaştırılması sağlanır) ya da kireç, soda veya kostik soda ilavesi yapılır.

Koagülasyon yöntemi ile suya şap veya demir tuzları verilerek manganın organik bileşiklerinin pıhtılaştırılması ve sudan uzaklaştırılması sağlanır. Ayrıca manganın suda çözünmeyen bileşikleri formunda çöktürülerek uzaklaştırılması da sağlanabilir.

Eriyik haldeki mangan ancak iyon değiştirme yöntemi ile tutulabilir. Suyun iyon değiştirici ile temas ettirilmeden önce hava ile teması önlenmelidir.

Mangan ile birlikte sertliğin de giderilmesi için kireç-soda yöntemi uygulanabilmektedir. Ayrıca manganın çökmesini geciktiren polifosfat ilavesi yapılarak sudaki oksitlerin çökmeden kullanıcıya gelmesi sağlanır. Böylece boru ve diğer teçhizatın zarar görmesi engellenebilir.

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Katı

örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltildeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Ruthven 1984).

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç koşulun sağlanması gerekmektedir.

- a) Adsorplayıcı maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorplayıcı maddenin etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
- b) Adsorplayıcı maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- c) Adsorpsiyon işlemi, bu iki aşamadan sonra çözünmüş maddenin adsorplayıcı madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanmasıyla son bulmaktadır (Karpuzcu 1984).

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır.

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid ve bunun gibi pestisidler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır (Şengül ve Küçükgül 1998).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorbent) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.8.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri nedeniyle meydana geldiği için en önemli adsorpsiyon çeşidi arasındadır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals etkileşimleri zayıf etkileşimler olduğu için, bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir. Aktivasyon enerjisi ve adsorpsiyon entalpisi (-20 kJ/mol) düşüktür. Bağlar zayıf ve tersinirdir. Nitekim adsorplanan bileşenin çözeltideki konsantrasyonunun değişimi ile adsorplanan moleküller desorbe olmaktadır. Adsorpsiyon çok tabakalıdır. Rejenerasyonu kolaydır (Metcalf and Eddy 1972).

2.8.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda katı ve adsorplanacak çözünen arasında kimyasal bir reaksiyon oluşur ve reaksiyon genellikle geri dönüşümsüzdür. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonla karşılaştırıldığında daha spesifikdir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında

oluşur. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi, fiziksel adsorpsiyon entalpisinden çok daha büyüktür ve tipik değer -200 kJ/mol civarındadır. Adsorpsiyon sırasında çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür (5-100 kcal/mol). Normalde adsorbe edilen materyaller yüzey üzerinde ancak bir molekül kalınlığında örtü oluşturur ve molekülün yüzey üzerinde serbestçe hareket ettiği düşünülemez. Oysa fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzey çevresinde serbest hareket edebilmekte, yüzeye yapışmamaktadır (Keskinler vd 1994).

2.8.3. İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çözültideki iyonik karakterdeki adsorbanların çekilmesi sonucu oluşur. Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbatların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyon durumunda küçük iyon tercih sebebidir. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi şeklindeki sürece iyon değişimi adı verilir.

Pek çok farklı özelliklerine rağmen, çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar (Ross and Oliver 1964; Hassler 1974).

2.9. Biyosorpsiyon Prosesi ve Ağır Metallerin Biyosorpsiyon Mekanizması

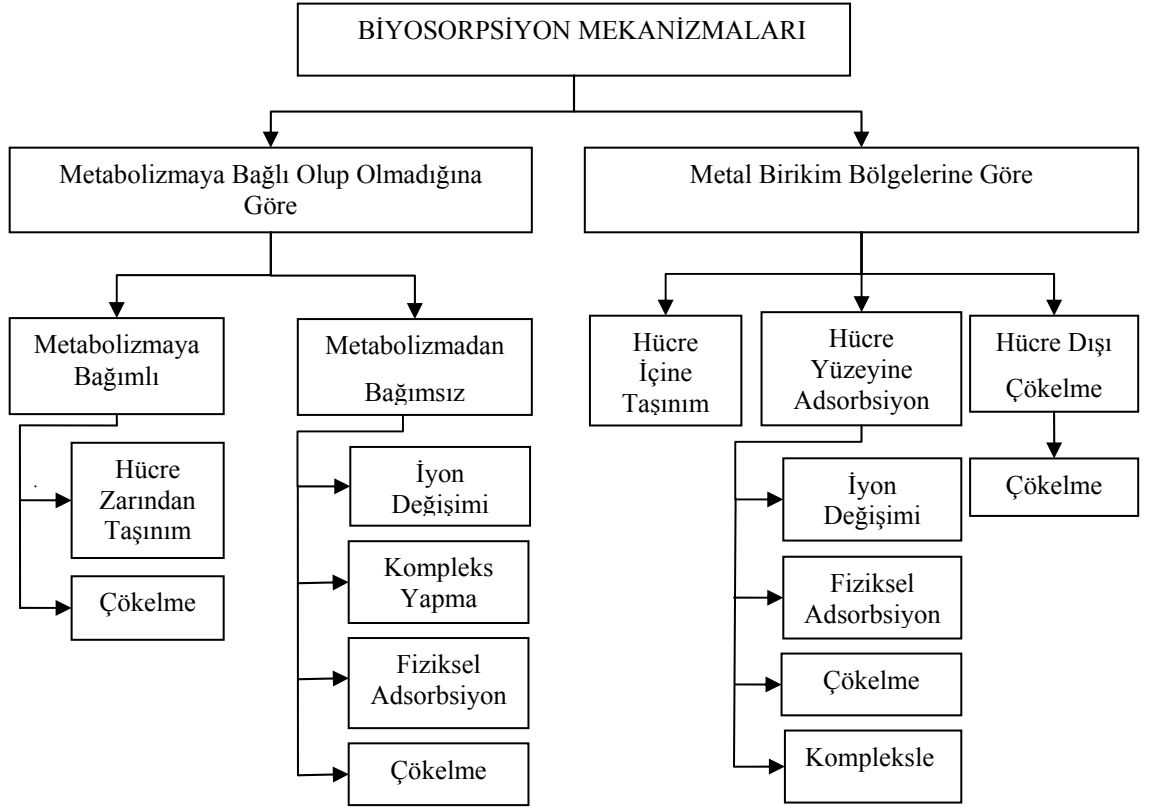
Biyolojik materyaller ile adsorpsiyon, ucuz adsorpsiyon materyallerinin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup sulu çözültülerden Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Fe, Co ve Se gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan teknolojidir.

Atıksu arıtımında biyosorpsiyon prosesi katı faz (sorbent) ve sıvı fazdan (solvent) oluşmaktadır. Sıvı faz sorplanacak olan metal iyonları gibi çözülmüş türler içermektedir. Sorplanacak maddeler sorbentin daha yüksek çekiciliğinden dolayı katıya

çekilirler ve bir takım mekanizmalarla bağlanırlar. Bu proses bağlanan ve bağlayan arasında bir denge kuruluncaya kadar devam eder.

Canlı veya cansız organizmalar seçici olarak atıksulardaki inorganik iyonları biriktirme ve ayırmada yüksek bir potansiyele sahiptirler. Canlı organizmaların üreme ve metali bağlama koşullarının aynı olmaması, metal iyonu konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu veya metal iyonlarının önemli miktarlarının organizma tarafından adsorbe edildiği durumlarda, üremenin inhibe oluşu nedeniyle canlı sistemlerle çalışmada önemli kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu sebeplerle cansız biyolojik materyallerin adsorpsiyonda kullanımı düşünülmüş, cansız biyokütlenin, canlı hücrelerinden daha fazla metali adsorpladığı gözlenmiştir. Genel tanım olarak; biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) yapılan adsorpsiyon işlemi “biyosorpsiyon” olarak adlandırılır. Bunun yanında son yıllarda biyosorpsiyon kavramının daha özel manada; metal iyonlarının sulu ortamdan cansız biyokütle ile uzaklaştırılması anlamında kullanılmaktadır (Sağ *et al.* 1998; İleri 2000; Volesky 2000; Vasudevan *et al.* 2003; Feng and Aldrich 2004).

Biyosorpsiyon işleminin mekanizması henüz tam olarak anlaşılammıştır. Ancak farklı açılardan değerlendirmeler yapılarak, biyosorpsiyon mekanizması iki farklı kritere göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmanın ilki hücre metabolizmasına bağlı olarak, ikincisi ise çözeltiden uzaklaştırılan metalin bulunduğu yere bağlı olarak yapılır. Biyosorpsiyon mekanizmaları Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



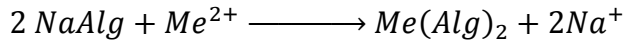
Şekil 2.1. Biyosorpsiyon mekanizmaları

Biyolojik materyallerle metal adsorpsiyon kinetiği iki basamaktan oluşur. Birinci basamak organizma yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. Bu basamak çok hızlıdır ve organizma metal ile etkileştikten kısa bir süre sonra denge oluşur. Hızlı giderme genellikle yüzey adsorpsiyonu sonucudur (Ting *et al.* 1989; Brady and Duncan 1994; Volesky 2001).

Bu konuda hücre yüzeyine metal adsorplanmasını açıklamaya çalışan çeşitli hipotezler ileri sürülmüştür. Bunlar;

a) Metal iyonları hücre yüzeyindeki negatif reaksiyon alanları ile kompleks oluşturarak ve / veya aynı yüke sahip reaksiyon alanları ile yer değiştirerek adsorplanabilir. Bu olaya iyonik adsorpsiyon adı verilir. Hücre duvarındaki polisakkaritler, sülfat, amino ve karboksil grupları içerir. Örneğin kahverengi ve kırmızı deniz alglerinin yapısal bileşeni

Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi metal katyonlarının tuzlarından oluşmaktadır. Çift değerlikli metal iyonları, polisakkaritlerin aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirir. Alg yapısında bulunan sodyum aljinatın metal iyonuyla yer değiştirmesi aşağıdaki mekanizmayla oluşur (Aksu and Kutsal 1990; Aksu *et al.* 1992; Figueira *et al.* 2000; Brown *et al.* 2000).



Bu mekanizmaya göre metal adsorplanarak ortamdan uzaklaşır.

b) Bir diğer hipotez ise, bazı organizmaların hücrelerinin dış zarlarından uzanan polimerler sentezleyebildikleri, bu polimerlerin çözültiden metal iyonlarını bağlayabilme yeteneğine sahip olduklarıdır.

c) Hücre duvarındaki proteinler metali bağlamak üzere aktif bölgeler oluştururlar. Ağır metallerin proteinlere karşı kuvvetli ilgisi vardır. Proteinlerin peptid bağlarının azot ve oksijeni, hidroksil, amino, fosfat gibi grupları, iyonların, metal iyonları ile yer değiştirmesi için uygundur (Crist *et al.* 1981). Proteinlerin en küçük molekül birimleri aminoasitlerdir. Her aminoasit çözeltisi için, asit ve baz etkilerinin birbirine eşit olduğu, çift iyon derişiminin maksimum, anyon ve katyon derişimlerinin ise minimum olduğu bir pH değeri vardır. Bu pH'ya izoelektrik nokta adı verilir. Pozitif yüklü metal iyonları izoelektrik noktanın altında katyonik bir karakter taşıyan protein moleküllerinin içerdiği grupların aynı yüklü iyonlarıyla yer değiştirerek, izoelektrik noktanın üstündeki pH'larda ise negatif yüklü reaksiyon alanlarıyla kompleksler oluşturarak adsorplandıkları düşünülebilir. Bu durumda birinci ve üçüncü hipotezin birbirini izleyen veya çift iyon durumunda birlikte oluşan iki adsorplama mekanizması olması mümkündür (Sağ and Kutsal 1989; Sağ 1988).

d) Bazı biyosorbentlerin yüzeylerinde yüksek molekül ağırlıklı polifosfatlar veya kimyasal olarak bunlara benzeyen gruplar, metali kompleksleri şeklinde kendilerine

bağlarlar. Örneğin *Citrobacter cp.* hücrelerinde bulunan organik fosfat, ağır metalin hücreye bağlı metal fosfat olarak çökmesini sağlar (Aksu *et al.* 1990).

Metal alımında ikinci basamak metabolik aktiviteye bağlıdır ve daha yavaştır. Bu basamağa kimyasal adsorpsiyon da denir. Biyosorbentlerle ağır metal biyosorpsiyon mekanizması incelendikçe, kullanılan biyomasın hücre tipine ve içerdiği temel bileşenlere bağlı olarak değişik mekanizmaların etkili olduğu sonucu elde edilmiştir (Ting *et al.* 1989; Brown *et al.* 2000; Volesky 2001).

2.10. Biyosorpsiyonun Tercih Edilmesinin Sebepleri

Tsezos and Volesky (1981), uranyum ve toryum adsorpsiyonunda değişik biyosorbentler kullanarak, farklı sıcaklık ve pH değerlerinde adsorpsiyon izotermelerini çıkarmış, sonuçları aktif karbon ve iyon değiştirici reçinelerle yapılan adsorpsiyonla karşılaştırmış ve organizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip olduklarını kanıtlamışlardır.

Ağır metal iyonlarının kimyasal gideriminde iyon değişimi, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtmalar gerektiren klasik arıtım teknikleri, pahalı, zahmetli ve az verimlidir. Biyosorpsiyon yönteminin kullanıldığı arıtma tesislerinin kurulma ve işletme maliyetleri kimyasal arıtma yöntemlerine göre çok daha düşüktür. Ayrıca ağır metal adsorpsiyonunda biyokütlenin kullanılması; adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek oluşu, ucuz ve bol bulunabilirliği, prosesin; yüksek sıcaklık, basınç gibi özel şartlar gerektirmemesi açısından tercih nedenidir. Adsorpsiyonun tersinir olması dolayısıyla, değişen asitlikle ve sıcaklıkla adsorplanan metal iyonu ortama geri verilir ve böylece metal iyonları atıksudan geri kazanılabilir (Aksu vd 1994; Volesky 2001).

Biyosorpsiyonun üstünlükleri ve sakıncaları şöyle açıklanmaktadır:

- Üstünlükler

1. Ölü biyomas genellikle, atık veya doğal bir kaynaktan kolay ve ucuza elde edilebilir.
2. Biyomas cansız olduğundan, üreme parametreleri elimine edilmektedir.
 - a) Besleme akımı besin ortamı bileşenlerini içermez.
 - b) Dış akımda kullanılmamış besin ortamı bileşenleri bulunmaz.
 - c) Besin ortamının bileşenleri ile metal kompleksleşmesi problemi yoktur.
 - d) Metallerle kompleksleşebilen metabolik ürün oluşumu söz konusu değildir.
 - e) Proses fizyolojik sınırlamalardan bağımsızdır. Örneğin çoğu organizma zayıf asidik ya da nötr pH değerlerinde ürer. Buna karşın sadece kuvvetli asidik pH'larda adsorplanabilen kimi metaller vardır.
3. Metal giderimi çok hızlıdır ve verimlidir; biyosorbent materyal genellikle bir iyon değiştirici gibi davranmaktadır.
4. Canlı hücreler gibi metal toksisitesinden etkilenmezler.
5. Metal desorbe edilir, geri kazanılabilir.
6. Sistem matematiksel olarak tanımlanabilir.

- Sakıncalar

1. Hücre yüzeyi çok hızlı bir şekilde metalle doygun hale gelir. Yüzeyde metali tutan yerler dolduğunda, daha ileri arıtım için, metali desorbe etmek gerekir.
2. Ölü hücreler, çökmeyi kolaylaştıran metalin değerliğini biyolojik olarak değiştirme potansiyeline sahip değildir.
3. Adsorpsiyon pH gibi etkilere duyarlıdır.
4. Organometalik türleri, metabolik olarak parçalama potansiyeline sahip değildir (Macaskie and Dean 1989; Veglio *et al.* 1997).

Biyosorpsiyon ile arıtım ağır metal içeren atıksuların arıtımında, çevre kirliliğinin önlenmesinde uygun, pratik ve ekonomik bir yöntem olarak önemli katkılarda bulunacaktır.

2.11. Biyosorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Ağır metallerin biyosorpsiyon kinetiğini birçok faktör etkilemektedir. Biyosorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Biyosorbent yüzeyinde tutulacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle biyokütle etrafını saran çözücü sıvı film içerisinden geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe “film difüzyonu” adı verilmektedir. Biyosorbent yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmeleri için por difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir. Bu iki aşamayı geçen çözülmüş maddenin, biyosorbent madde üzerine bağlanması ise son işlemdir. Ancak bu şartların sağlanmasında biyosorpsiyonu etkileyen faktörler olarak karıştırma hızı, pH, sıcaklık, biyosorbentin, biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri büyük öneme sahiptir (Benefield *et al.* 1982; İleri 2000). Bu parametreler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

a) Karıştırma hızı

Biyosorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Eğer az bir karıştırma yapılırsa tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu, hızı sınırlandıran etmen olacaktır. Yeterli bir karışım sağlanırsa film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran faktördür (Benefield *et al.* 1982).

b) pH

Ortamın pH'sı, birçok nedenden dolayı biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar (Weber 1972).

c) Sıcaklık

Sıcaklık biyosorpsiyonu etkileyen diğerk bir faktördür. Biyosorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalır. Bununla birlikte biyosorpsiyon prosesi, ekzotermik bir proses ise biyosorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklıkla artacaktır (Benefield *et al.* 1982).

d) Biyosorbentin özellikleri

Biyosorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, biyosorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Biyosorbentin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve parçacıklı bir yapıda olması istenir (Weber 1972).

e) Biyosorplanan madde ve çözücünün özellikleri

Çözülebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Biyosorpsiyonun olabilmesi için molekülün çözücüsünden ayrılabilmesi ve biyosorbent üzerine yapışabilmesi gerekmektedir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüze tutunma o denli az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber 1972; Keskinler vd 1994).

2.12. Biyosorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorbatın çözeltide kalan konsantrasyonu ile katı yüzeye tutunan konsantrasyonu arasında dinamik bir denge oluşana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit

kalır. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen adsorplanan miktar, adsorplanan madde konsantrasyonu ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak saptanır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan konsantrasyonuna karşı, adsorbent birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Adsorbent birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan konsantrasyonla artar, ancak bu artış doğrusal bir artış değildir (McKay and Bino 1990; Volesky 2000).

Ağır metal iyonlarının biyosorbent yüzeyine bağlanması, adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Bunlar Freundlich, Langmuir ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermidir (İleri 2000).

2.12.1. Freundlich izotermi

Freundlich modeli heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon olduğu kabullenmesine dayanır. Aşağıdaki formülle ifade edilir (Keskinler vd 1994).

$$q = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

$$x = C_{ads} = C_0 - C_e \quad (2.2)$$

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli, eğimi $1/n$ ve eksenini kestiği yer $\log K_f$ olan bir doğru denklemi ile ifade edilebilir.

$$\log(x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (2.3)$$

Freundlich denkleminde geçen ifadeler şu şekilde tanımlanabilir.

- q: Denge de birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)
- x: Cads: Adsorplanan çözünenin konsantrasyonu (mg/L)
- C₀: Başlangıçta çözünen konsantrasyonu (mg/L)
- C_e: Denge de adsorplanmadan çözültide kalan çözünen konsantrasyonu (mg/L)
- K_f: Adsorpsiyon kapasitesi
- n: Adsorpsiyon şiddeti
- (K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir.)

2.12.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi homojen yüzey üzerinde kabulenmesine dayanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve en yüksek adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$q = \frac{x}{m} = (a \cdot K \cdot Ce) / (1 + K \cdot Ce) \quad (2.4)$$

ve bu eşitlik;

$$\frac{1}{(x/m)} = (1/a \cdot K)(1/Ce) + (1/a) \quad (2.5)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. Buradaki simgeler aşağıdaki gibi açıklanabilir;

a: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama konsantrasyon aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermelere uygunluk gösterdiği bilinmektedir (Sağ 1993; Keskinler vd 1994).

Genel olarak Freundlich modeli kirletici konsantrasyonu arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Langmuir modeli ise adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber 1972). Bu izoterm adsorpsiyon yapan yerlerin eşit özellikte olması kabulüne dayanır. Ancak bazı hallerde enerji açısından en üstün yerler önce doldurulur. Bu noktayı dikkate alan Freundlich bu değişimin logaritmik olduğu esastan hareketle Freundlich izotermi tanımlamıştır. Freundlich adsorpsiyon modeli seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonu karakterize ettiğinden, adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü olan K_f , düşük metal konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde, dengede adsorplanan metal miktarının artışına paralel olarak büyük değerler alır. $1/n$ ise daha çok yüksek konsantrasyonlarda dengede adsorplanan metal miktarının fazla olduğunun göstergesidir. Yani K_f düşük metal konsantrasyonlarındaki, $1/n$ ise yüksek metal konsantrasyonlarındaki değişimlere karşı duyarlıdır. Dik eğimler vererek yükselen adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon şiddetinin büyük olduğunu gösterir. Özetle yüksek K_f ve $1/n$ değerleri iyi bir adsorpsiyonu karakterize etmektedir (Sağ 1993). Aynı şekilde Langmuir modelinden elde edilen a ve K değerlerinin büyüklüğü iyi bir biyosorpsiyona işaret etmektedir.

2.12.3. BET (Brunauer-Emmet-Teller) modeli

Çok tabakalı adsorpsiyonu karakterize eder. Model her bir tabakaya Langmuir modelini tatbik etmektedir. Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğu ve her iki tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır. BET izotermi aşağıdaki eşitlikle formülize edilir.

$$q = x/m = \frac{B.Ce.Q_0}{(C_s - Ce) \cdot [1 + (B-1) \cdot (C/C_s)]} \quad (2.6)$$

ve bu eşitlik;

$$\frac{Ce}{(C_s - Ce) \cdot q} = \frac{1}{(B \cdot Q_0)} + \left(\frac{B-1}{B \cdot Q_0} \right) \cdot \left(\frac{Ce}{C_s} \right) \quad (2.7)$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir. (Ce/C_s) 'ye karşılık $(Ce/(C_s - Ce)q)$ değerleri grafiğe geçirilirse lineer bir eğri elde edilir ve $1/(BQ_0)$ kesim noktasını, $(B-1)/(BQ_0)$ değeri de eğimi vermektedir.

BET denkleminde;

C_s : Çözünenin doyumluk konsantrasyonu (mg/L)

Q_0 : Enerji ile ilgili bir sabit

B : Birim adsorbent üzerine adsorplanan en yüksek adsorbat miktarı (mg/g adsorplayıcı) olarak açıklanır.

Bu üç izotermde, atıksulardan elde edilen adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılmaktadır. Genellikle BET izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi kadar sıklıkla kullanılmaz. Bu iki izoterm, çevre mühendisliğinde oldukça geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Benefield *et al.* 1982).

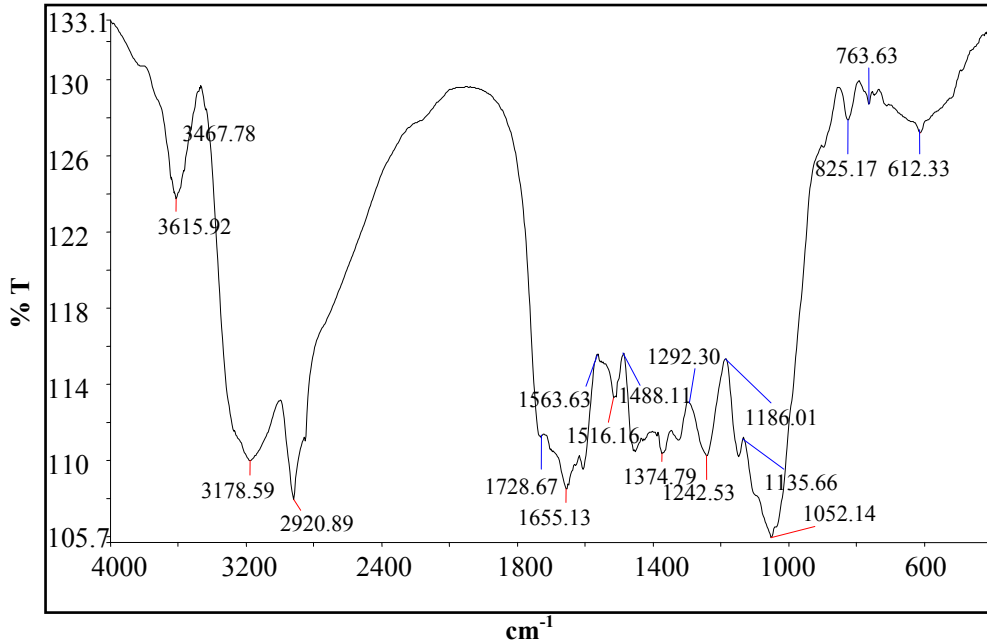
2.13. Kullanılan Biyosorbentlerin Özellikleri

2.13.1. Çay fabrikası atığı (*Camelia sinensis*)

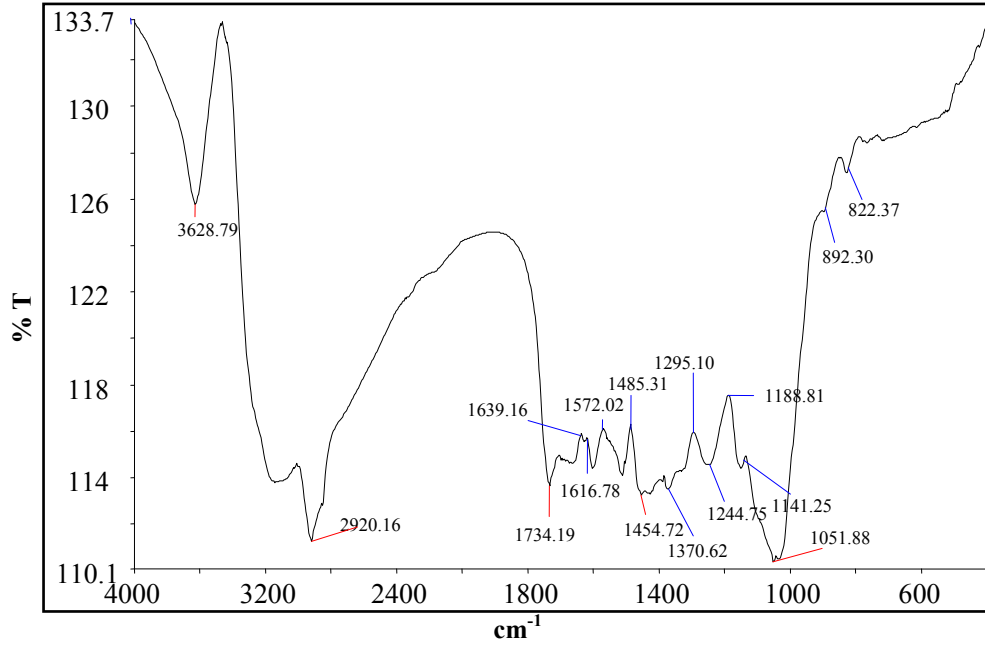
Ülkemizde gerek tarımsal ürünleri işleyen, gerekse tarımsal aktivitede bulunan çeşitli işletmelerden her yıl önemli oranda ve değişik özelliklere sahip atıklar ortaya

çıkılmaktadır. Bu atıklar çoğu zaman işletmelerin çalışma sahalarında büyük alanlar işgal ederek iş düzeninin aksamasına yol açabilmektedir. Bilindiği gibi Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki devlete ait çay yaprağı işleyen fabrikalarda yılda yaklaşık 20 bin ton civarında çay atığı oluşmaktadır (Kaçar 1987). Bölgedeki kişi ve özel kuruluşlara ait fabrikalar da göz önüne alındığında bu rakam 30 bin tona yaklaşmaktadır. Bugün için bu atıklar bazı fabrikalarda kısmen yakıt olarak kullanılmakta fakat önemli bir kısmı boş alanlarda depolanmaktadır.

Standartlara göre üretilmesi gereken çay, çay bitkisinin en üst kısmında bulunan en fazla üç adet yaprağından oluşan sürgünlerin toplanarak fabrikada işlenmesi ile elde edilir. Ancak denetimsizlik nedeniyle en üstteki üç yapraktan oluşan sürgün yerine 5-7 yaprağa kadar uzun ve kartlaşmış sürgünlerin alınması sonucu bu sürgünlerdeki sertleşmiş odunumsu yapıların fabrikada işlenememesi sonucu elek altı ve baca altı ünitelerinde iki ayrı tipte çay atığı oluşmaktadır. Bu araştırmada Rize Cumhuriyet Çay Fabrikası'ndan temin edilen elek altı çay atığı kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Biyosorpsiyondan önce atık çayın FTIR spektrumu



Şekil 2.3. Biyosorpsiyondan sonra atık çayın FTIR spektrumu

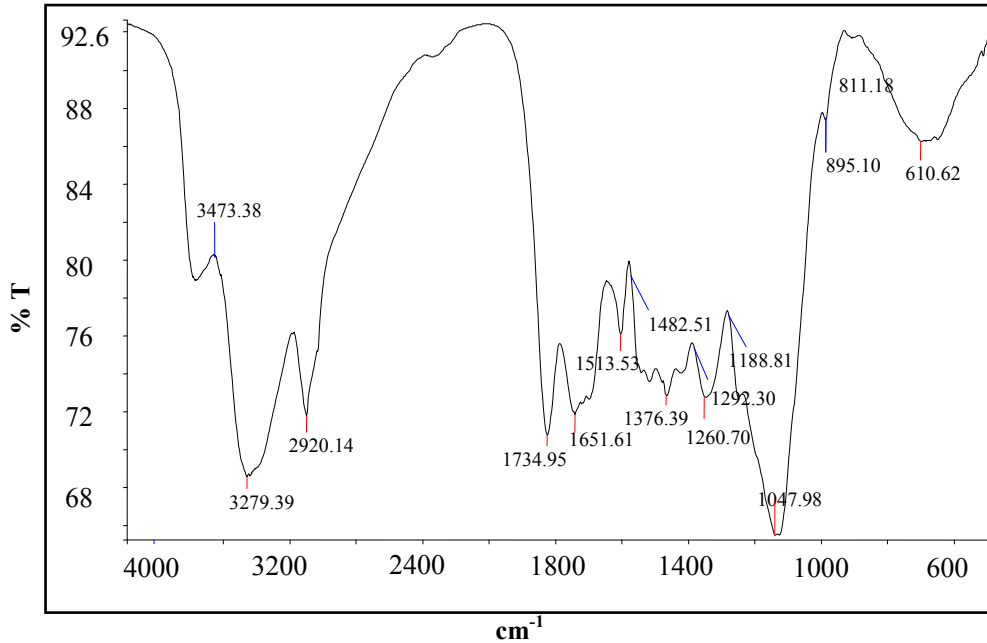
Çizelge 2.6. Atık çayın FTIR spektrumu karakteristikleri

IR piki	Saptamalar			
	Adsorpsiyondan önce	Adsorpsiyondan sonra	Farklar	Fonksiyonel gruplar
1	3616	3629	+13	Bağlı -OH grubu
2	2920	2920	0	C-H gerilmesi
3	1729	1734	+5	C=O gerilmesi
4	1655	1639	-16	C=O gerilmesi
5	Görünmüyor	1616	Bilinmiyor	Alifatik C-H grubu
6	1564	1572	+8	İkinci derece amine grubu
7	1488	1485	-3	İkinci derece amine grubu
8	1375	1371	-4	Karboksil grubu
9	1292	1295	+3	-SO ₃ gerilmesi
10	1243	1245	+2	-SO ₃ gerilmesi
11	1186	1188	+2	C-O gerilmesi
12	1136	1141	+5	C-O gerilmesi
13	1052	1052	0	C-O gerilmesi

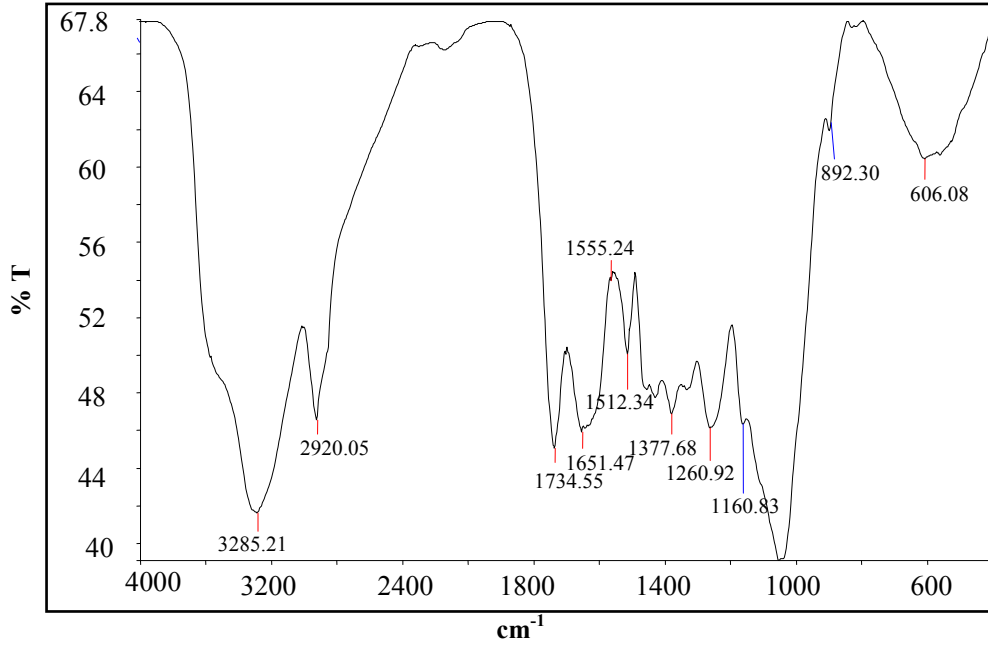
2.13.2. Palamut atığı (*Quercus ithaburensis*-Anadolu palamut meşesi)

Bu araştırmada kullanılan Anadolu palamut meşesi atığı 1955 yılında Salihli'de kurulan özel sektöre ait "Salihli Palamut ve Valeks Sanayi T.A.Ş.'den temin edilmiştir. *Cupuliferae* familyasına mensup Anadolu palamut meşesinin (*Quercus ithaburensis*) kadeh ve palamutları işlenerek deri sepilemesinde kullanılan tanen elde edilmektedir. Palamut meşesi Türkiye'de Karadeniz bölgesi hariç, hemen her bölgede görülür. Yetiştigi bölgelerde bazen pelit, bazen de palamut ağacı diye isimlendirilir. "Palamut" adı verilen silindirik meyveleri bir kadeh içinde yer alır.

Kabuk ve kupulalarından tanenli madde ve valeks elde edilen palamut meşesinin yurdumuzda yetişmesi nedeniyle, hammadde ihtiyacını dışarıdan temin etmek zorunda kalmamaktayız. 1955 yılında Salihli'de kurulan özel sektöre ait "Salihli Palamut ve Valeks Sanayi T.A.Ş." 9.000 ton/yıl kapasitelidir. Bu tesis, 1961 yılında üretime geçmiş olup daha sonraki yıllarda Sümerbank Genel Müdürlüğü tarafından kamulaştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan palamut atığı bu işletmeden temin edilmiştir (Malkoç 2005).



Şekil 2.4. Biosorpsiyondan önce palamut atığının FTIR spektrumu



Şekil 2.5. Biyosorpsiyondan sonra palamut atığının FTIR spektrum

Çizelge 2.7. Palamut atığının FTIR spektrumu karakteristikleri

IR piki	Saptamalar			
	Adsorpsiyondan önce	Adsorpsiyondan sonra	Farklar	Fonksiyonel gruplar
1	3473	Görünmüyor	Bilinmiyor	Bağlı -OH grubu
2	3279	3285	+6	Bağlı -OH grubu
3	2920	2920	0	C-H gerilmesi
4	1735	1735	0	C=O gerilmesi
5	1651	1651	0	C=O gerilmesi
6	1514	1512	-2	İkinci derece amine grubu
7	1261	1261	0	-SO ₃ gerilmesi
8	895	892	-3	Aromatik -CH gerilmesi
9	610	606	-4	Aromatik -CH gerilmesi

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Biyosorbentler

Çalışmada kullanılan çay atığı Rize Cumhuriyet Çay Fabrikası'ndan ve meşe palamudu atığı Salihli Palamut ve Valeks Sanayi T.A.Ş.'den temin edilmiştir. Çay bitkisinin Latince adı *Camelia sinensis* ve Anadolu palamut meşesinin Latince adı *Quercus ithaburensis*'tir.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma marka olup yapay atıksu hazırlamak için $Pb(NO_3)_2$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ formları kullanılmıştır. pH'yı ayarlamak ve aktifleştirme çalışmaları için H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır.

3.1.3. Deney sistemi

Biyosorpsiyon denemeleri 100 ml çalışma hacmindeki 250 ml'lik erlenler kullanılarak kesikli çalışan bir sistemde yapılmıştır. Sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışabilen Edmund Bühler Johanna Otto GmbH marka ve TH 15 KS-15 CONTROL özelliklerine sahip bir çalkalayıcıdan, biyosorbentin metal çözeltisine eklendiği an $t=0$ anı olarak kabul edilip belli aralıklarla örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, Schleicher&Schüll 589³ marka filtre kağıdından süzölmüş ve süzöntü, adsorplanmadan kalan metal iyonu konsantrasyonunu tayin etmek için kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Biyosorbentlerin hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çay fabrikası ve meşe palamudu atığı 3-4 gün boyunca geniş bir yüzeye serilerek kurutulmuştur. Daha sonra bu atıklar saf suda yıkanarak 80°C sıcaklıkta 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kurutulan materyaller herhangi bir kimyasal işlemde geçirilmeden öğütülmüş ve $\leq 0,125$ mm; 0,125-0,25 mm; 0,25-0,50 mm; $\geq 0,50$ mm gözenek çaplarına sahip eleklerden elenerek adsorpsiyon çalışmaları için hazır hale getirilmiştir. Denemeler çay atığı için 0,125-0,25 mm tanecik boyutunda, meşe palamudu atığı için ise 0,25-0,50 mm tanecik boyutunda hassas tartımlar yapılarak yürütülmüştür.

3.2.2. Aktifleştirme çalışması için biyosorbentlerin hazırlanması

Aktifleştirme çalışmalarında kullanılan çay fabrikası atığı ve meşe palamudu atığının her birinden 20 g tartılarak saf su ile yıkanmış ve 80°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuşlardır. Ardından tartılan çay atığı 1 molar 100 ml'lik H₂SO₄ çözeltisinin içerisinde konularak 24 saat boyunca 200 rpm karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıktaki çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Meşe palamudu atığı ise 1 molar 100 ml'lik NaOH çözeltisinin içerisinde konularak 24 saat boyunca 200 rpm karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıktaki çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Her iki biyosorbent de karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra saf su ile birkaç kez yıkanarak filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntüden kalan biyosorbentler tekrar 80°C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuşlardır. Kurutmadan sonra elde edilen biyosorbentler kurşun ve mangan gideriminde biyosorbent olarak kullanılmışlardır.

3.2.3. Pb²⁺ ve Mn²⁺ stok çözeltilerinin hazırlanması

500 mg/L'lik Pb²⁺ stok çözeltisi 0,7996 g susuz Pb(NO₃)₂'nin 1 L deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. 500 mg/L'lik Mn²⁺ stok çözeltisi ise 1,5393 g MnSO₄.H₂O'nun 1 L deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çeşitli konsantrasyonlardaki kurşun ve mangan çözeltileri, 500 mg/L'lik stok çözeltilerinden gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.2.4. Analiz yöntemleri

Biyosorpsiyon ortamındaki serbest Pb²⁺ ve Mn²⁺ iyon konsantrasyonları, SHIMADZU AA-670 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak, kurşun için 283,3 nm, mangan için 279,5 nm dalga boylarında ölçümler yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu araştırmada yapılan ön denemelerle çay fabrikası atığının kurşun (Pb^{2+}) iyonlarını, meşe palamudu atığının mangan (Mn^{2+}) iyonlarını daha iyi giderdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle çay fabrikası atığı ile kurşun, meşe palamudu atığı ile mangan iyonu giderimi yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için çay ve meşe palamudu atıkları 1 molar sülfirik asit ve 1 molar sodyum hidroksik ile 24 saat muamele edilerek aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemlerinden sonra çay fabrikası atığının 1 molar H_2SO_4 ile aktifleştirilmesi sonucu, meşe palamudu atığının 1 molar NaOH ile aktifleştirilmesi sonucu adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı bulunmuştur. Aktifleştirme çalışmalarında sülfirik asitle muamele edilmiş çay fabrikası atığı ve sodyum hidroksitle muamele edilmiş meşe palamudu atığı kullanılmıştır.

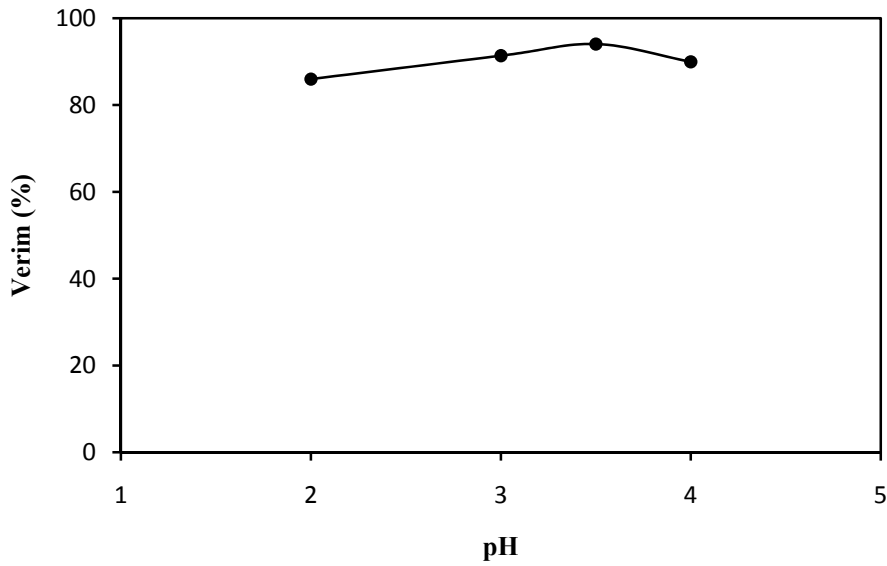
4.1. Çay Fabrikası Atığı ile Kurşun (Pb^{2+}) İyonlarının Giderimi

4.1.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi

Ortamın pH'sı ağır metallerin organizmalara adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Ağır metal iyonlarının organizmalara adsorpsiyonunu etkileyen en temel parametrenin ortamın başlangıç pH'sının aldığı değer olduğu yapılan çalışmalar sonucu saptanmıştır. Genellikle asidik pH'larda adsorpsiyon miktarı yüksektir (Aksu vd 1994; Nourbakhsh vd 1996; Kapoor *et al.* 1999; Matheickal *et al.* 1999; Yang and Volesky 1999; Yin *et al.* 1999; Figueira *et al.* 2000).

Bu araştırmada, Pb^{2+} iyonlarının çay atığı (*Camelia sinensis*) üzerine adsorpsiyonunda başlangıç pH değeri 2, 3, 3,5 ve 4 olarak değiştirilmiştir. pH 4'ün üzerinde yapılan denemelerde çökme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde çay atığının Pb^{2+} iyonlarını

adsorplama verimleri pH 4’de %89,97, pH 2’de ortamda mevcut hidrojen iyonlarının kurşun biyosorpsiyonunu engellemesinden dolayı verim %85,98’e düşmüştür (Şekil 4.1). pH 3’te ise verim %91,35’tir. Ancak pH 3,5’te yani çözeltinin kendi pH değerinde verim %94,07’ye yükselerek en iyi verim bu pH değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle Pb^{2+} iyonlarının gideriminde optimum pH değeri 3,5 olarak tespit edilmiştir. Çözeltinin kendi pH değerinde maksimum giderim veriminin sağlanması, pratikte yapılacak çalışmalarda çözeltinin pH’sını ayarlamak için ek kimyasal madde kullanmadan arıtım sağlayacağı için önemli bir avantaj olarak görülebilir ve biyosorbentin kurşun gideriminde çok uygun bir sorbent olduğunu gösterir. pH 3,5 değerinde Pb^{2+} iyonları en yüksek adsorplanma özelliği göstermektedir. Biyosorpsiyon verimi pH 4’te düşmüştür. Bu durum, hücre yüzeyinde metal ile etkileşen fonksiyonel gruplar ve biyosorpsiyon mekanizması ile ilgili olup biyokütlenin pH değişikliğinden etkilenmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Düşük pH değerlerinde, hücre duvarı yapısında bulunan fonksiyonel grupların iyonize olarak hücre topaklaşmasını engellediği, fakat pH 4’te hücrelerin bir araya toplanarak aktif bölgelerin azalması nedeniyle verimde azalma olduğu düşünülmektedir (Sağ *et al.* 1998; Nuhoğlu *et al.* 2002; Jalali *et al.* 2002; Li *et al.* 2004).



Şekil 4.1. Çay atığına Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH’sının biyosorpsiyon verimine etkisi ($C_0=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $T=25^\circ C$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

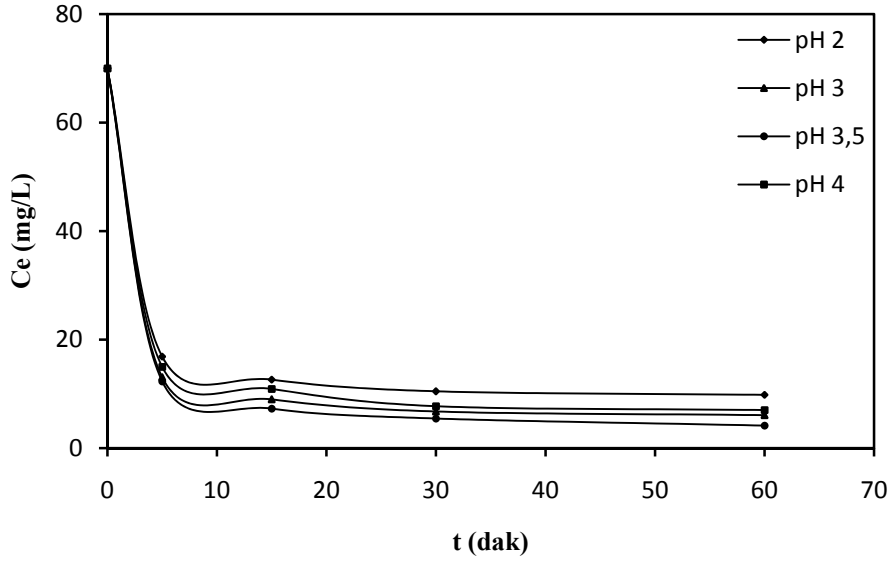
Sağ *et al.* (2000), filamentli bir mantar olan *Rhizopus arrhizus* ile ağır metallerin biyosorpsiyonunu tekli, ikili ve üçlü metal sistemleriyle çalışmışlardır. Tekli ve diğer sistemler için kurşun ve bakır iyonlarının en iyi pH 5'te adsorplandığını göstermiştir. Çay atığı ile yapılan çalışmada ise pH 5'te çökme gözlenmiştir.

Atıksudan toksik metal iyonlarının giderilmesinde bitkisel bir materyal olan hurma ağacının yaprak sapının zarlarıyla çalışılmış ve pH aralığı 2 ile 7 arasında değiştirilmiştir. pH 2'de adsorpsiyonun çok düşük olduğu ve pH 4 ile 7 aralığında en yüksek verime ulaşıldığı görülmüştür. (Iqbal *et al.* 2002).

Jalali *et al.* (2002), kurşun(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda sekiz ayrı kırmızı, yeşil ve kahverengi alg türünü kullanmışlardır. Kahverengi alg türlerinden *Sargassum hystrix*, *Sargassum natans*, ve *Padina pavonia*'nın giderimde çok etkili olduklarını belirterek en yüksek biyosorpsiyon verimine 463,5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 2 g/L biyosorbent konsantrasyonuyla çözeltinin kendi pH değeri olan pH 5'te ulaşmışlardır.

Malkoç (2005), çay atığı ile Ni²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonunda pH 4'te en iyi verimi elde etmiştir. pH 4'ten daha düşük pH değerlerinde, çözeltideki yüksek proton konsantrasyonuna bağlı olarak, adsorbent yüzeyindeki metal bağlayan bölgelerdeki pozitif yük yoğunluğundan dolayı adsorpsiyonun engellendiğini tespit etmiştir.

Pb²⁺ iyonlarının çay atığı ile biyosorpsiyonunun ilk 15 dakikada dengeye ulaştığı görülmüştür. Kurşun için biyokütlenin çözeltiye atıldığı an t=0 kabul edilmiş ve 60. dakikaya kadar belli aralıklarla örnek alınmıştır. Farklı pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan (veya giderilen) kurşun iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Yapılan birçok çalışmada pH'nın adsorpsiyon üzerinde etkili bir parametre olmasına rağmen (Aksu 1988; Nuhoglu and Oğuz 2003; Dündar *et al.* 2008), Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi bu çalışmada adsorpsiyon verimi üzerinde fazla etkili olmamıştır.



Şekil 4.2. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $T=25^\circ C$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

4.1.2. Başlangıç Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça itici güç arttığından, adsorpsiyon genellikle artar. Artış, yüzeyin doygunluk konsantrasyonuna ulaşmasıyla son bulur.

Başlangıç Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyonuna etkisi incelenirken $m=7$ g/L'lik biyokütle konsantrasyonu kullanılmış ve Pb^{2+} konsantrasyonu; 50, 70, 100, 150 ve 200 mg/L olarak değiştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonunun giderme verimi üzerine ve $q=x/m$ (mg metal/g biyokütle) oranına etkisine ilişkin değerler Çizelge 4.1'de verilmiş ve Şekil 4.3'te şematik olarak gösterilmiştir.

Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda 50 mg/L metal konsantrasyonundaki giderim ile 70 mg/L metal konsantrasyonundaki giderim birbirine çok yakın olduğu için optimum metal konsantrasyonu 70 mg/L olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyonda verim %94,07 olarak bulunmuştur. Çalışmada birçok parametre farklı değerlerde değiştirilerek

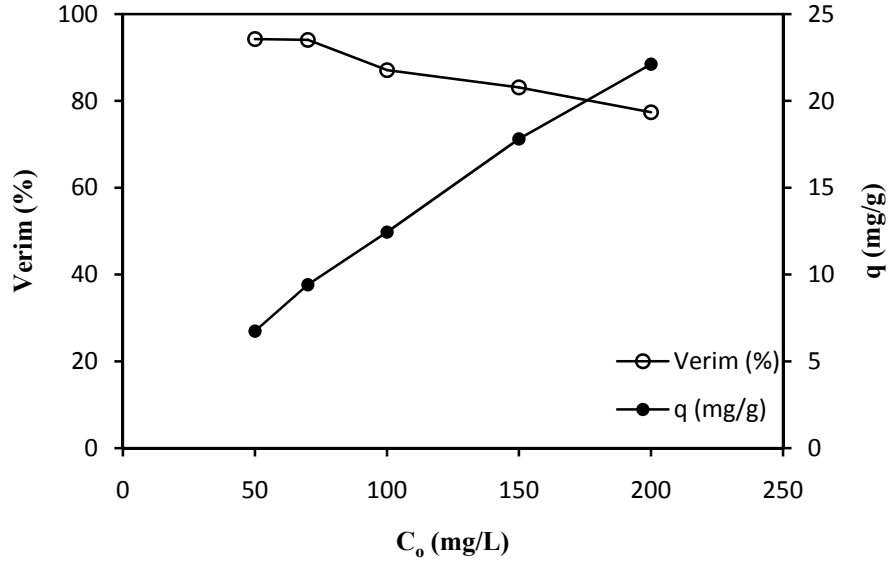
denenmiş ve verimlerde değişiklik olmuştur. 50 mg/L konsantrasyondaki verimin daha yüksek olmasına rağmen zamana bağlı olarak verimdeki artışı rahat gözlemleyebilmek için çalışmalara 70 mg/L'de devam edilmiştir.

Adsorbent ile Pb^{2+} iyonunun ayrılması için gereken temas süresi oldukça kısadır. Bu durum, atıksu arıtma tesislerinin uygulamalarında göz önünde bulundurulması önemli bir parametredir (Kadirvelu *et al.* 2001). Çay atığı ile 50 mg/L Pb^{2+} iyonu %94,24 oranında giderilirken, 200 mg/L Pb^{2+} iyonu ise %77,39 oranında giderilmektedir.

Adsorbent ile metalin temas süresi arttıkça, başlangıçta metalin ayrılma verimi artmaktadır. Fakat daha sonra, dereceli olarak sabit bir değere ulaşmaktadır (Malkoç and Nuhoglu 2003).

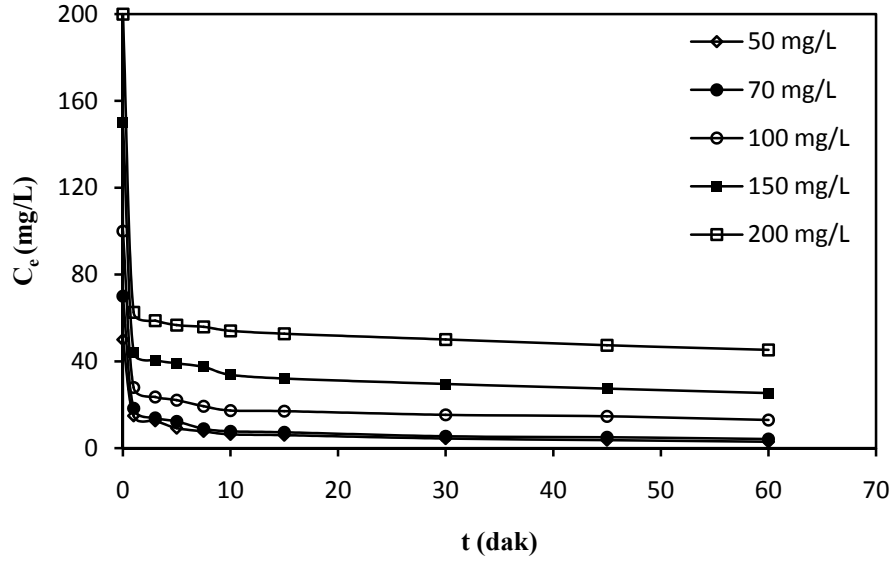
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi ($m=7$ g/L, $pH=3,5$, $T=25^\circ C$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm, $t=60$ dak.)

C_o (mg/L)	$m=7$ g/L	
	C_e (mg/L)	$q=x/m$ (mg/g)
50	2,88	6,731429
70	4,15	9,407143
100	12,91	12,44143
150	25,36	17,80571
200	45,22	22,11143



Şekil 4.3. Başlangıç Pb²⁺ konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (m=7 g/L, pH=3,5, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'te görüldüğü gibi başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça biyosorplanma verimi düşmekte buna karşın metal/biyokütle oranı yani birim biyosorbent başına düşen adsorplanan metal iyonu miktarı artmaktadır. Bunun nedeni, ortamdaki metal iyonundaki artışın, adsorbent partikülleri ile çarpışma olasılığını arttırmasıdır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan kurşun iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

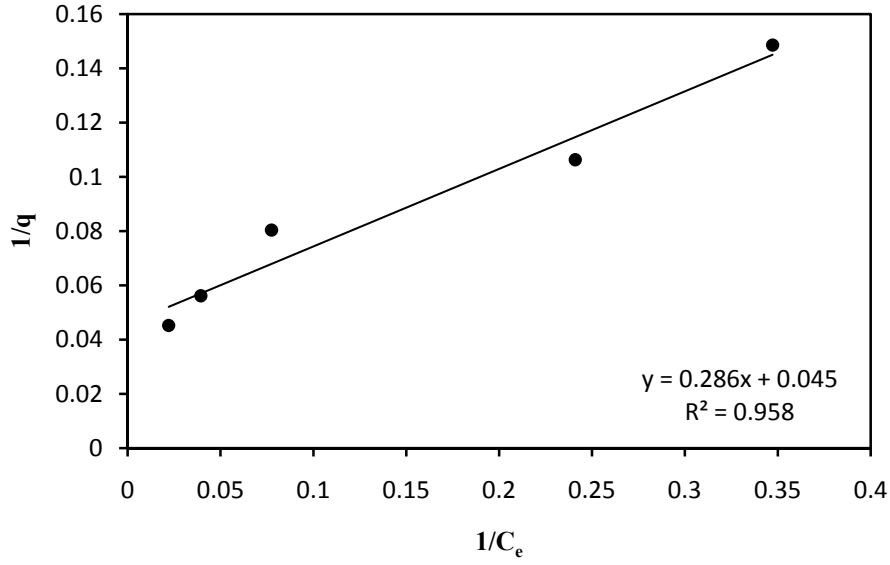


Şekil 4.4. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($m=7$ g/L, $pH=3,5$, $T=25^{\circ}C$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm, $t=60$ dak.)

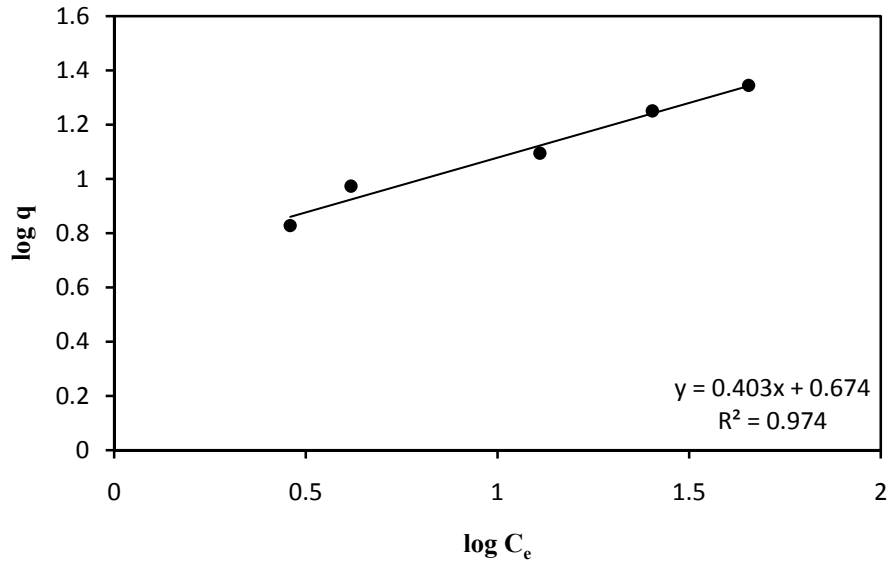
Ortamda 50 mg/L Pb^{2+} varken biyosorbentın gramı başına biyosorplanan kurşun miktarı $6,7314$ mg metal/g iken, 200 mg/L Pb^{2+} 'nin varlığında ise bu değer $22,1114$ mg metal/g'a yükselmektedir.

Bu konuda yapılan bir çalışmada sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının giderimi için adsorbent olarak portakal kabuğu kullanılmıştır. Adsorbent için optimum pH 5 olarak bulunmuştur. 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda yapılan çalışmada $46,61$ mg/g biyokütle tüketimi elde edilmiştir (Lugo *et al.* 2009).

Çay atığının 7 g/L sabit konsantrasyonlarında, değişen Pb^{2+} konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Langmuir (Şekil 4.5) ve Freundlich (Şekil 4.6) adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiş, izoterm sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi (m=7 g/L, pH=3,5, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)



Şekil 4.6. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi (m=7 g/L, pH=3,5, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)

Çizelge 4.2. Farklı başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonlarında Pb^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n , a , K ve r (regresyon katsayısı) değerleri

Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
K_f	n	r	a	K	r
4,7261	2,4765	0,9748	21,8818	0,1598	0,9586

Çizelge 4.2'deki regresyon katsayıları incelendiğinde çay atığı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunun, Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Genel olarak Freundlich modeli kirletici konsantrasyonu arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Buradan kurşun adsorpsiyonunun heterojen yüzeyler üzerinde ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarında gerçekleştiği görülmektedir.

Özer *et al.* (1999), biyosorbent olarak bir yeşil alg türü olan *Schizomeris leibleinii* kullanmış ve Pb^{2+} biyosorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon modellerine iyi uyum sağladığını ifade etmişlerdir. 10-100 mg/L başlangıç konsantrasyonları arasında yapılan çalışmada, Freundlich sabitlerini $K_f=5,385$ ve $1/n=0,504$ olarak bulmuşlardır. Çay atığı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunda ise $K_f=4,7261$ ve $1/n=0,4038$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon şiddetinin daha yüksek olması, kullanılan biyosorbent türünün daha iyi adsorptif özelliğe sahip olduğuna ve biyosorpsiyonun daha hızlı gerçekleşerek geniş Pb^{2+} konsantrasyon aralığında çalışmaya uygun olduğuna işaret etmektedir.

Sağ (1995), yaptığı bir çalışmada değişik mikroorganizmalar kullanmış ve aktif çamur bakterisi dışında tüm mikroorganizmalar için optimum pH'nın 5 olduğunu bulmuş, alg, maya ve bakteri gibi beş farklı mikroorganizma çeşidi kullanılarak kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelemiştir. Bu çalışmada başlangıç metal konsantrasyonları 125-200 mg/L arasında değiştirilmiştir. Mikroorganizmalardan %57,6 ile %95 arasında değişen biyosorpsiyon verimleri elde edilmiş ve denge sisteminin Freundlich modeline uyduğu belirlenmiştir. Freundlich sabiti K_f 'nin 15,48 ile 5,62

arasında, n değerinin ise 2,35 ile 1,75 arasında değiştiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar çay atığı ile kurşun biyosorpsiyonu ile karşılaştırıldığında, bazı mikroorganizmalar daha düşük K_f değerlerine sahip iken n değerlerinin tüm biyosorbentler için daha yüksek olduğu görülmüştür. n değerinin büyük olması geniş Pb^{2+} konsantrasyon aralığında iyi bir biyosorpsiyonu göstermiştir. Çay atığı ile 50-200 mg/L arasındaki Pb^{2+} konsantrasyonlarında %99,24 ile %77,39 arasında giderim verimleri sağlanmıştır.

Bilgin ve Balkaya (2003), yaptıkları çalışmada koyun yünü adsorbent olarak kullanarak atıksudan kurşun giderimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda kurşun adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiş ve gözenek boyunca difüzyon hız sabiti 1,665 mg/g saat 0,5 olarak bulunmuştur.

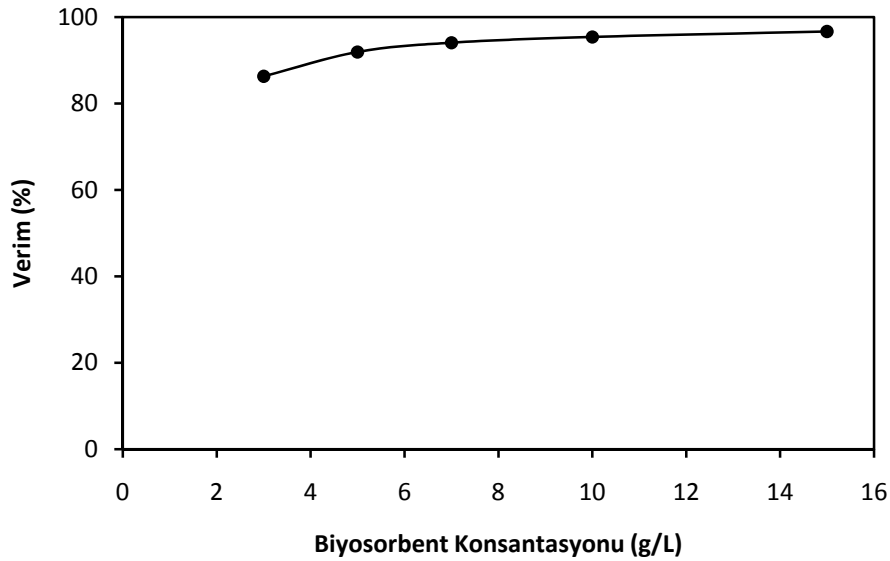
4.1.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

Biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenirken 3-15 g/L arasında değişen biyosorbent miktarları kullanılarak denemeler yapılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu arttıkça dengede biyosorplanan Pb^{2+} konsantrasyonlarının arttığı, fakat birim biyokütle ağırlığı başına biyosorplanan Pb^{2+} miktarlarının azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.3). Buna bağlı olarak da biyosorbent konsantrasyonu arttıkça giderme verimi artış göstermektedir (Şekil 4.7). Bunun nedeni yüzey alanının artmasıdır. Biyosorbentin 3 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim %86,28 iken 15 g/L için bu değer %96,65'e yükselmiştir. Biyosorbentin 7 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim ise %94,07'dir. Biyosorbent konsantrasyonunun artışına karşın verim de sürekli artmıştır. 15 g/L ile 7 g/L konsantrasyonlarında fazla bir verim farkı olmadığından ve biyosorpsiyon ekonomisi açısından Pb^{2+} için optimum biyosorbent konsantrasyonu 7 g/L olarak seçilmiştir. Farklı çay atığı konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Benzer bulgular olarak; Al-Haj Ali *et al.* (1997), yapmış oldukları bir çalışmada zeolit ile kurşun ve nikel iyonlarının giderimini çalışmış ve çamur konsantrasyonunun artmasıyla nikel iyonlarının ayrılmasının arttığını bulmuşlardır.

Çizelge 4.3. Farklı başlangıç çay atığı konsantrasyonları ile C_e ve q değerlerinin değişimi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ\text{C}$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

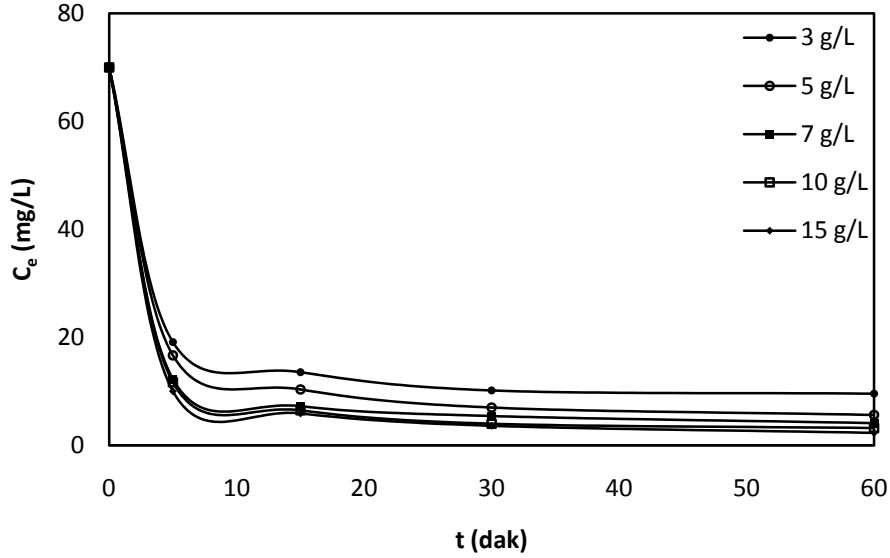
m (g/L)	C_e (mg/L)	$q=x/m$ (mg/g)
3	9,60	20,1333
5	5,65	12,87
7	4,15	9,4071
10	3,21	6,679
15	2,34	4,5106



Şekil 4.7. Çay atığı konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ\text{C}$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

Hurma ağacının yaprak sapı zarlarının kullanılmasıyla Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışmada metal gideriminin oldukça hızlı olduğu ve ilk 15 dakikada %70'ten fazlasının biyosorplandığı gözlenmiştir. 5 g/L biyosorbent

kullanılarak 100 mg/L başlangıç metal konsantrasyonunda Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının birim ağırlık başına adsorplandığı değerler sırasıyla 8,09 mg/g ile 11,4 mg/g olarak bulunmuştur (Iqbal *et al.* 2002).

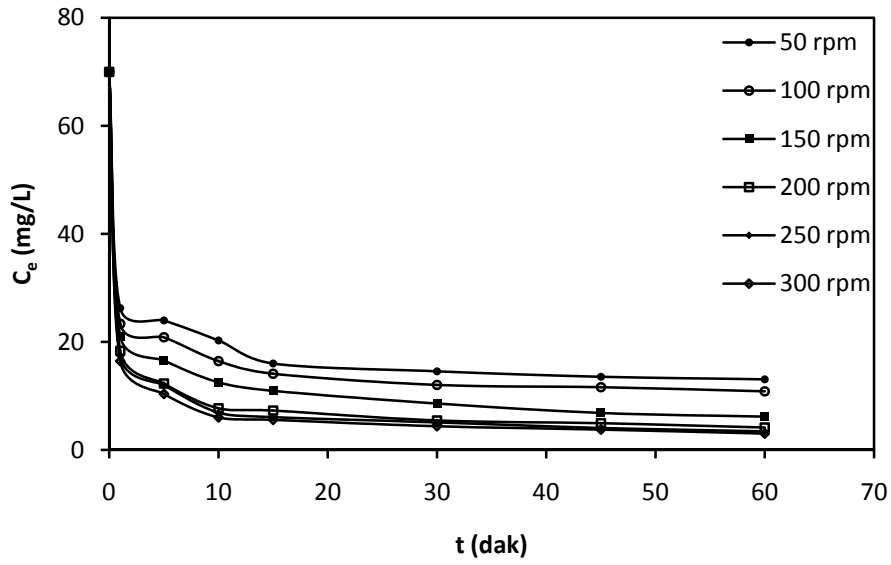


Şekil 4.8. Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ\text{C}$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)

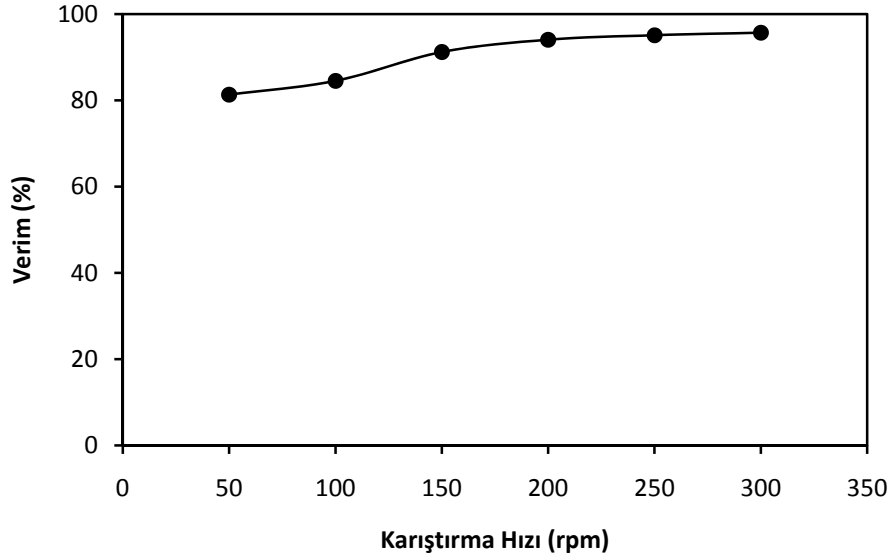
4.1.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi

Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisini araştırmak için 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'e çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi %81,35'ten %95,70'e yükselmiştir. 200 rpm karıştırma hızında ise verim %94,07'dir. Karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyon verimi de artmıştır. 300 rpm ve 200 rpm arasında %1,63 verim farkı olduğundan ve ekonomiklik de ön planda olduğundan Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için en uygun karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10).

Karıştırma hızının artmasıyla, partikülü çevreleyen sınır tabakanın etkisinin azalmasından dolayı biyomasın adsorpsiyon kapasitesinde artış olduğu benzer çalışmalardan görülmüştür. Karıştırma hızı 40 rpm'den 160 rpm'e arttırıldığında biyomasın uzaklaştırma kapasitesi 18 mg/g'dan 53 mg/g değerine yükselmiştir (Aksu 2001; Chu 2002).



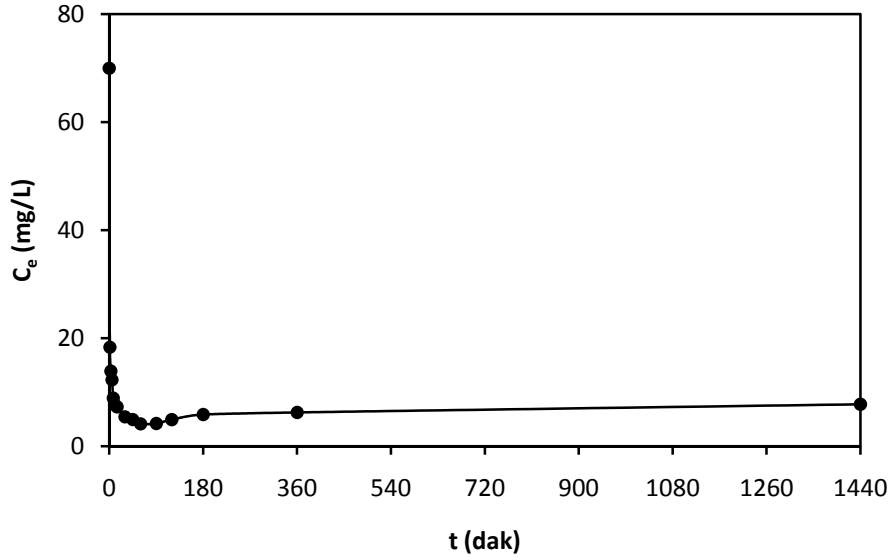
Şekil 4.9. Farklı karıştırma hızlarında çözeltideki Pb²⁺ miktarının zamanla değişimi (C₀=70 mg/L, pH=3,5, T=25°C, m=7 g/L, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)



Şekil 4.10. Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

4.1.5. Ortamda biyosorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi

Çay atığı ile Pb^{2+} iyonları temas ettikten sonra ilk 15 dakika içerisinde sistem dengeye ulaşmıştır. Biyosorbentın çözeltiliye atıldığı an $t=0$ olarak kabul edilmiş ve biyosorpsiyon 24 saat boyunca takip edilerek belirli aralıklarla örnek alınmıştır (Şekil 4.11). Biyosorbent üzerine Pb^{2+} iyonlarının ilk dakikalardaki hızla olmasa da 60. dakikaya kadar biyosorplanmaya devam ettiği gözlenmiştir. Ortamda biyosorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 4,15 mg/L'ye düşmüştür. Fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğu düşünülen biyosorpsiyonda, 90. dakikadan sonra başlayan ve özellikle 120. dakikada açık bir şekilde görülen desorpsiyonun başlaması ile çözeltideki Pb^{2+} iyonlarının konsantrasyonunda artış olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple çalışma süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.



Şekil 4.11. Çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_o=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

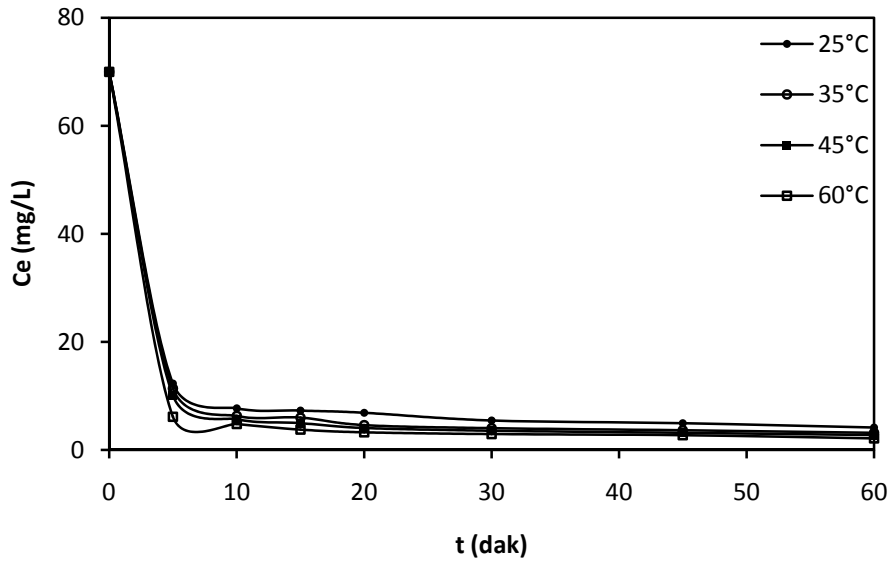
Benzer şekilde; Bhattacharyya and Sharma (2004), yapmış oldukları çalışmada sudan Pb^{2+} iyonlarının giderimi için yalancı tespih ağacının olgun yapraklarını adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon sonrasında az bir adsorbent (1,2 g/L) ile 300 K'de 100 mg/L konsantrasyondaki çözeltiden 300 dakikada Pb^{2+} iyonlarının %93'ü giderilmiştir.

4.1.6. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

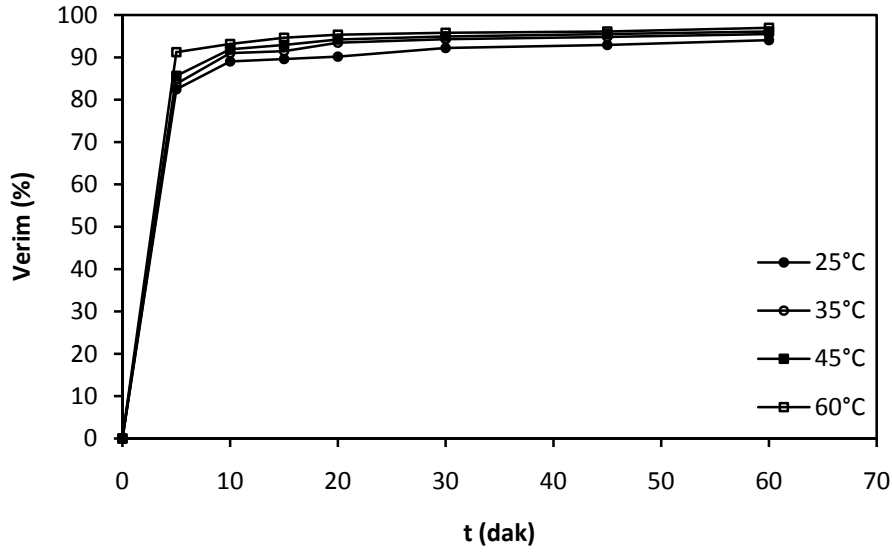
Sıcaklık birçok prosesi etkileyen çok önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Adsorpsiyon hızı artan sıcaklıkla artar. Diğer bir ifade ile sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır.

Sıcaklık parametresinin, çay atığı tarafından, Pb^{2+} iyonunun biyosorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için, $25^\circ C$, $35^\circ C$, $45^\circ C$ ve $60^\circ C$ çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir. Bu aralıklarda yapılan çalışmaların zamanla değişimi Şekil 4.12'de

görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık adsorpsiyon üzerinde pozitif bir etki yapmakta, sıcaklığın 25°C'den, 60°C'ye yükselmesiyle Pb^{2+} için adsorpsiyon verimi %94,07'den %96,97'ye yükselmektedir. 35°C'de bu değer %95,48 ve 45°C için ise %96,08'dir. Her dört sıcaklık değeri için de, ilk 15 dakikanın Pb^{2+} iyonlarının önemli bir miktarının adsorplanabilmesi için yeterli olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.13).



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} miktarının zamanla değişimi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, m=7 g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)



Şekil 4.13. Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

Farklı metal-adsorbent sistemleri için, adsorpsiyon sistemi üzerinde sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmalarda; 5–45°C arasındaki sıcaklık artışının adsorpsiyonu arttırdığı (Shumate *et al.* 1978; Stranberg *et al.* 1981; Tsezos and Volesky 1981; Ross and Townsley 1986), 5–25°C arasındaki sıcaklıkların adsorpsiyonu etkilemediği ortaya konmuştur (De Rome and Gadd 1987).

Adsorpsiyon olayı sadece fiziksel olaylarla meydana gelirse, sıcaklığın artması adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmaktadır. Genellikle sıcaklıktaki artış iyon difüzyonundaki artıştan dolayı sorpsiyon hızında da artışa neden olmaktadır (Benguella and Benaissa 2002).

Şekil 4.13'te sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin önemli oranda değişmediği görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin önemli oranda değişmemesi kimyasal adsorpsiyonun baskın olmadığını göstermektedir. Özer *et al.* (2004), yaptıkları çalışmada adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla doğru orantılı olmasını, artan sıcaklığın adsorbentin iç yapısında, metal iyonlarının daha uzak yerlere gidebilmesi için artan bir etki yapabileceği şeklinde açıklamışlardır.

Ayrıca artan sıcaklıkla adsorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha çok bölgenin aktif hale geldiği söylenmektedir (Cruz *et al.* 2003).

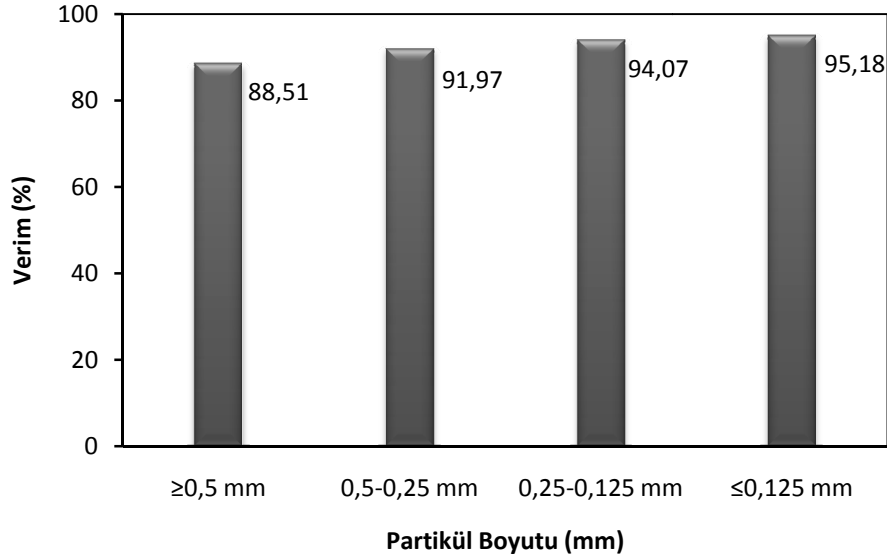
4.1.7. Partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisi

Biyosorbentle sıvı faz arasındaki temas yüzeyi, biyosorpsiyon olayı üzerinde önemli bir rol oynar. Partikül boyutu biyosorpsiyon hızını etkiler. Biyosorpsiyon kapasitesi de biyosorbentın toplam yüzey alanına bağlıdır. Partikül boyutu düştükçe toplam yüzey alanı artacağından biyosorpsiyon kapasitesi artar.

Biyosorbent konsantrasyonundaki artış, genellikle adsorplayıcı yüzey alanının artmasından dolayı adsorplanan metal iyonu konsantrasyonunda yükselmeye neden olmaktadır. Ancak çeşitli faktörlerin bileşik etkileşimlerinden dolayı biyosorbent miktarındaki artış adsorplanan metal miktarında düşüşe de neden olabilmektedir. Deneysel şartlara bağlı olan pH, iyonik güç, sıcaklık, çözeltildeki metal iyonu ve biyokütle konsantrasyonu gibi farklı değişkenler biyokütleyi etkileyebilmektedir.

Çay atığının partikül boyutunun Pb^{2+} giderimi üzerindeki etkisi, 4 farklı partikül boyutu aralığı seçilerek çalışılmış ($\leq 0,125$; $0,125-0,25$; $0,25-0,50$; $\geq 0,50$ mm) ve sonuçlar Şekil 4.14'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi artan partikül boyutu, adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni kullanılabilir adsorpsiyon bölgelerinin sayısının azalmasıdır. Şekilden de görüldüğü gibi $\leq 0,125$ mm partikül boyutunda elde edilen Pb^{2+} giderim verimi %95,18; $0,125-0,25$ mm arasında %94,07; $0,25-0,50$ mm arasında %91,97; $\geq 0,50$ mm arasında %88,51'dir. Partikül boyutu arttıkça verim azaldığı halde, dört boyut arasında verim olarak çok büyük farklılık görülmemiştir. Bundan dolayı biyosorpsiyon ekonomisi ve yeterli biyosorbent açısından çalışmalarda optimum olarak $0,125-0,25$ mm partikül boyutu seçilmiştir.



Şekil 4.14. Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen partikül boyutlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, $t=60$ dak.)

Bu araştırmada partikül boyutunun adsorpsiyon verimi üzerinde önemli etkisi olmadıysa da birçok çalışmada tam tersi durumlarla karşılaşılmaktadır. Örneğin; bir eğrelti otu kütlesinde, daha küçük partikül boyutu kullanılabilir yüzey alanını arttırmıştır. Tek tabaka doygunluk kapasitesi, eğrelti otu partikül boyutu 104-124 μm 'den 38-45 μm 'ye düştüğünde, 0,778 mmol/g'dan, 1,01 mmol/g'a artmıştır (Ho *et al.* 2004).

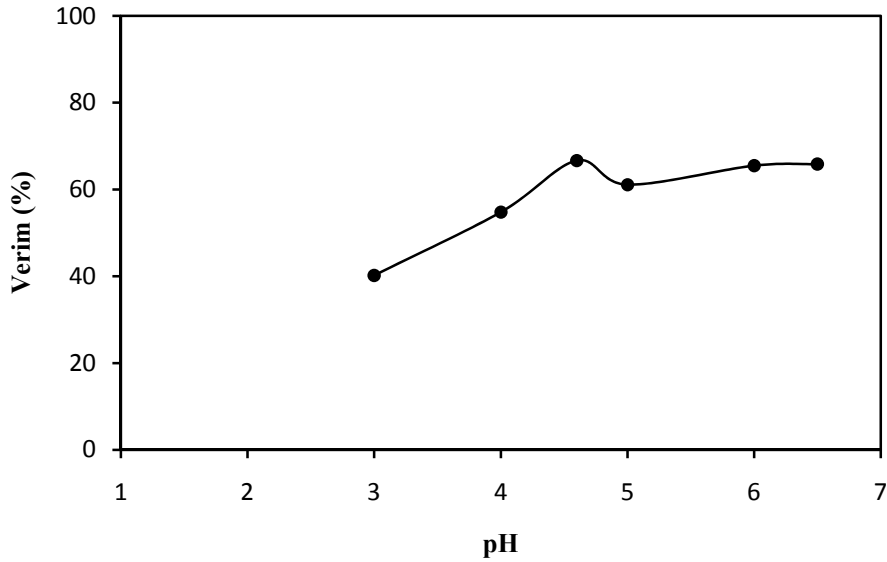
4.2. Meşe Palamudu Atığı ile Mangan (Mn^{2+}) İyonlarının Giderimi

4.2.1. Başlangıç pH'sının biyosorpsiyona etkisi

Mn^{2+} iyonlarının meşe palamudu atığı (*Quercus ithaburensis*) ile giderimi için pH değeri 3, 4, 4,6, 5, 6 ve 6,5 olarak alınmıştır. Yapılan çalışmalarda pH 7'de çökme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde çalışılamamıştır. Farklı başlangıç pH değerlerinde meşe palamudu atığına Mn^{2+} iyonlarının biyosorplanma verimleri, pH 3'te %40,17 iken pH 4,6'da %66,67'ye yükselmiştir. Bunun nedeni olarak, düşük pH

değerlerinde ortamda mevcut olan hidrojen iyonlarının taşıdıkları pozitif yük nedeniyle rekabete girerek mangan biyosorpsiyonunu engellemiş olabileceği sonucuna varılmıştır.

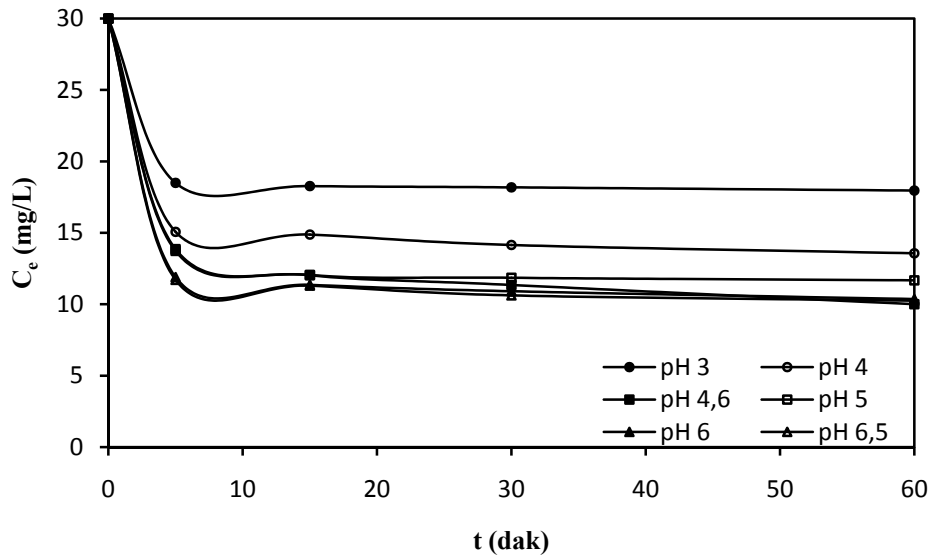
Çözeltinin kendi pH değeri olan pH 4,6'dan sonraki pH'larda verimde düşüş gözlenmiştir. Verim pH 5'te %61,10, pH 6'da %65,47 ve pH 6,5'ta ise %65,83 olarak bulunmuştur. Giderim verimi olarak %66,67 ile en yüksek biyosorpsiyon sağlandığı pH 4,6 değeri optimum olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Meşe palamudu atığına Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda başlangıç pH'sının biyosorpsiyon verimine etkisi ($C_0 = 30$ mg/L, $m = 5$ g/L, $T = 25^\circ C$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t = 60$ dak.)

Ortamın pH değeri birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Aynı zamanda asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkileyen bir faktördür (Sağ 1993).

Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda denge ilk 15 dakikada kurulmaktadır. Mangan için biyokütlenin çözeltiliye atıldığı an $t=0$ kabul edilmiş ve 60. dakikaya kadar belli aralıklarla numune alınmıştır. Farklı pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan mangan iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $T=25^\circ C$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

Adsorpsiyon ortamının başlangıç pH'sı, adsorbent yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ile ilgilidir (Aksu *et al.* 2002). Çözeltinin pH değerinin hem adsorbent yüzeyindeki metal bağlayan bölgeleri hem de sudaki metal kimyasını etkilediği belirlenmiştir (Dönmez *et al.* 1999).

4.2.2. Başlangıç Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

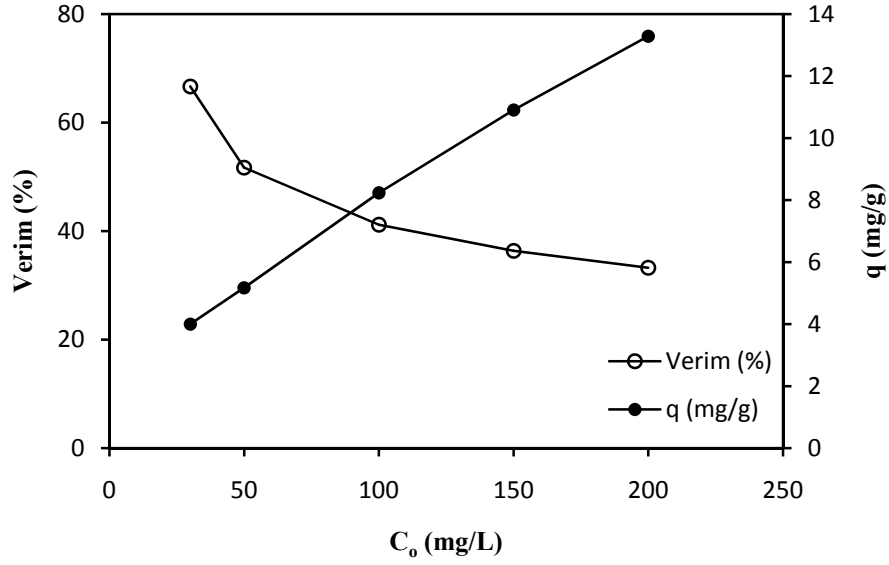
Başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken $m=5$ g/L'lik biyomas konsantrasyonu kullanılmış ve Mn^{2+} konsantrasyonu; 30, 50, 100, 150 ve 200 mg/L olarak seçilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre başlangıç Mn^{2+}

konsantrasyonunun giderme verimi üzerine ve $q=x/m$ (mg metal/g biyokütle) oranına etkisine ilişkin değerler Çizelge 4.4'te verilmiş, Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon hızı başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Düşük konsantrasyonlarda çözültide var olan bütün iyonlar bağlanma bölgeleri ile etkileşime girerler. Bundan dolayı, düşük başlangıç metal konsantrasyonlarında elde edilen giderim verimi, artan başlangıç metal konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Yüksek başlangıç metal konsantrasyonlarındaki düşük verimin nedeni, adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğa ulaşmış olmasıdır (Özer *et al.* 2004).

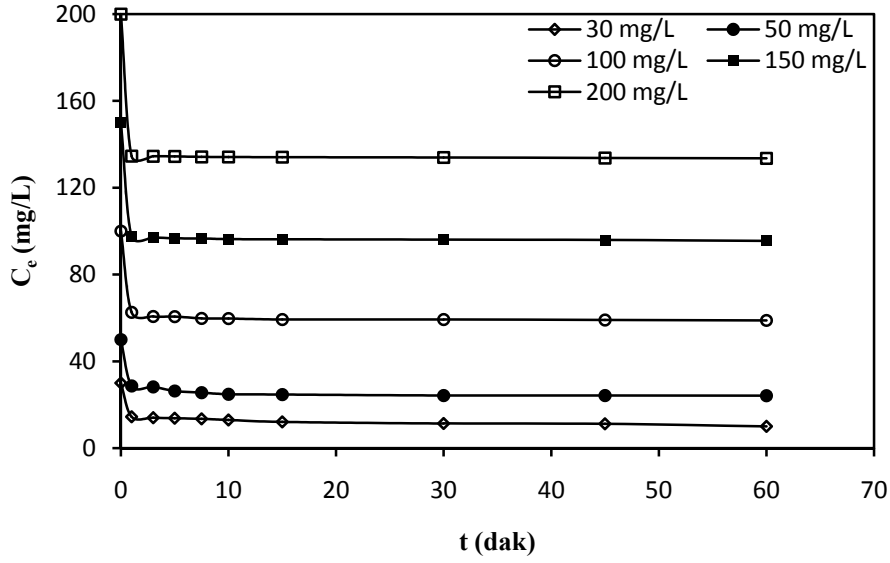
Çizelge 4.4. Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi (m=5 g/L, pH=4,6, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, t=60 dak.)

C_o (mg/L)	m=5 g/L	
	C_e (mg/L)	$q=x/m$ (mg/g)
30	10	4
50	24,14	5,172
100	58,84	8,232
150	95,45	10,91
200	133,55	13,29



Şekil 4.17. Başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonu değişiminin, biyosorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ($m=5$ g/L, $pH=4,6$, $T=25^{\circ}C$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm, $t=60$ dak.)

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.17’de görüldüğü gibi başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça biyosorplanma verimi düşmekte, buna karşın birim biyokütle başına adsorplanan metal iyonu miktarı artmaktadır. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan mangan iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

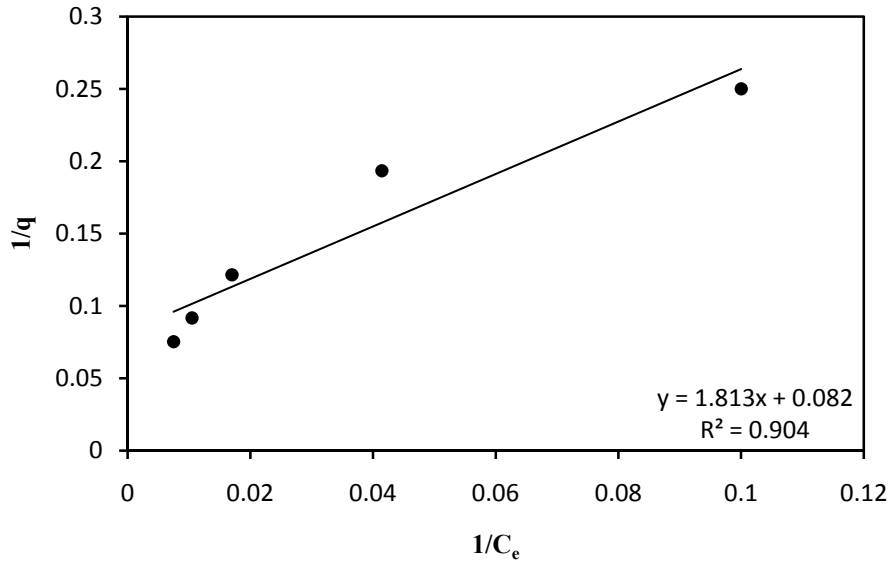


Şekil 4.18. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi ($m=5$ g/L, $pH=4,6$, $T=25^{\circ}C$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm, $t=60$ dak.)

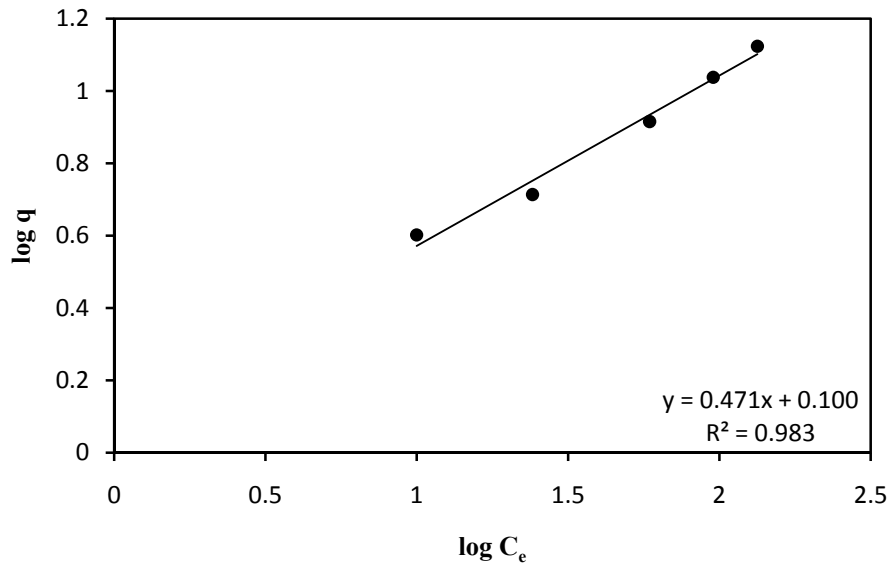
Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} biyosorpsiyonunda 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda biyosorbentin gramı başına biyosorplanan mangan miktarı 4 mg metal/g iken, 200 mg/L Mn^{2+} 'nin varlığında ise bu değer 13,29 mg metal/g'a yükselmektedir. Şekil 4.17'den de görüldüğü üzere 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda biyosorpsiyon verimi %33,23 iken, 30 mg/L'de ise biyosorpsiyon verimi %66,67'ye yükselmiştir. Bundan dolayı çalışmalara en iyi verimin elde edildiği 30 mg/L başlangıç konsantrasyonunda devam edilmiştir. Çalışmalarda görüldüğü gibi meşe palamudunun 30 mg/L'den yüksek konsantrasyonlardaki mangan iyonlarının gideriminde yetersiz kaldığı ve uygun bir biyosorbent olmadığı görülmektedir. Ancak yapılan aktifleştirme çalışmaları ile bu olumsuz durum ortadan kaldırılarak adsorpsiyon verimi arttırılmaktadır.

Panayotova (2001), zeolit kullanarak atıksulardan ağır metal iyonu giderimini çalışmış ve 10 mg/dm³ başlangıç metal konsantrasyonunda %90'ın üzerinde verim elde ederken 50 mg/dm³ metal konsantrasyonunda %70 civarında verim elde etmiştir.

Meşe palamudu atığının 5 g/L sabit konsantrasyonunda, değişen Mn^{2+} konsantrasyonlarına karşılık elde edilen bu verilerin Langmuir (Şekil 4.19) ve Freundlich (Şekil 4.20) adsorpsiyon modellerine uygunluğu test edilmiş, izoterm sabitleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Langmuir izotermi (m=5 g/L, pH=4,6, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, t=60 dak.)



Şekil 4.20. Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında elde edilen Freundlich izotermi (m=5 g/L, pH=4,6, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, t=60 dak.)

Çizelge 4.5. Farklı başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonlarında Mn^{2+} biyosorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterminden elde edilen K_f , n , a , K ve r (regresyon katsayısı) değerleri

Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi		
K_f	n	r	a	K	r
1,2601	2,1227	0,9830	12,1359	0,0454	0,9045

Elde edilen sonuçlara göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} biyosorpsiyonunun, Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Buradan mangan adsorpsiyonunun heterojen yüzeyler üzerinde ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarında gerçekleştiği görülmektedir.

Güzel *et al.* (2008), yapmış oldukları çalışmada modifiye edilmiş havuç küspesi (MCR) ile sulu çözeltilerden $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$ ve $Cu(II)$ iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Deneysel veriler Langmuir izoterm modeline uyum göstermiştir. 293 K'de Langmuir izoterminden elde edilen K ve r değerleri $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ iyonları için sırasıyla; $K=0,080$ $r=0,9811$, $K=0,128$ $r=0,9952$, $K=0,132$ $r=0,9985$, $K=0,182$ $r=0,9970$ olarak bulunmuştur. Ayrıca biyokütle başına adsorplanan metal miktarları $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ ve $Cu(II)$ iyonları için sırasıyla 3,871; 5,350; 5,745 ve 8,745 mg/g olarak bulunmuştur.

4.2.3. Başlangıç biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi

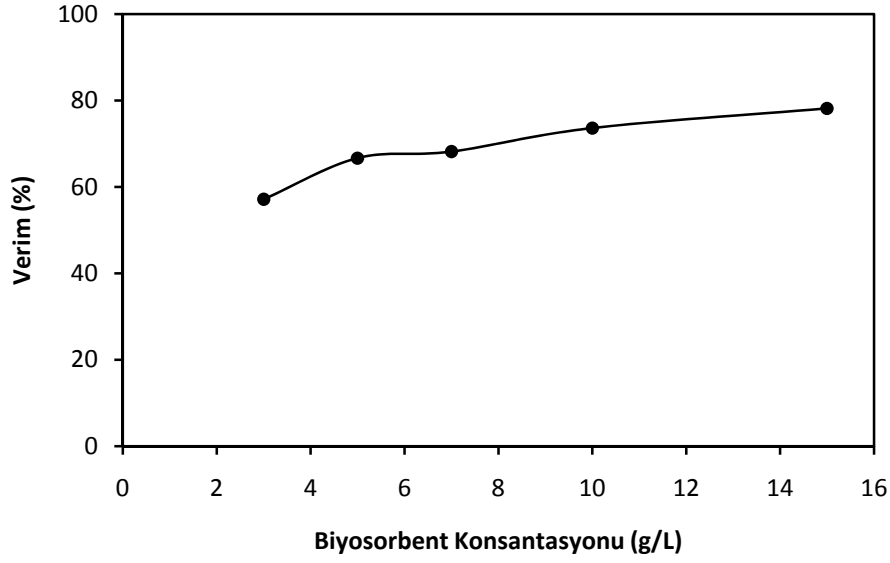
Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} biyosorpsiyonunda, biyosorbent konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken 3-15 g/L arasındaki konsantrasyonlar kullanılmıştır. Biyosorbent konsantrasyonu arttıkça dengede adsorplanan Mn^{2+} konsantrasyonları artarken, birim biyosorbent ağırlığı başına adsorplanan Mn^{2+} miktarları azalmakta, buna bağlı olarak biyosorbent konsantrasyonu arttıkça giderme verimi artış göstermektedir. Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi biyosorbentin 3 g/L konsantrasyonu için elde edilen verim %57,13 iken 5 g/L için bu değer %66,67'ye yükselmiştir. Biyosorbent konsantrasyonu 15 g/L'ye çıkarıldığında verim %78,20'ye yükselmiştir (Şekil 4.21).

Biyosorbent konsantrasyonunun artışına karşın verim sürekli artmıştır. Bundan dolayı çalışmalara ortalama bir biyosorbent konsantrasyonu ile devam edilmiştir. Biyosorpsiyon ekonomisi de göz önünde bulundurularak optimum biyosorbent konsantrasyonu 5 g/L olarak seçilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, 400 mg/L konsantrasyonundaki Cr^{6+} iyonu, 10 g/L palamut atığı ile %39 civarında giderilirken, 15 g/L derişiminde adsorbent ile aynı konsantrasyondaki Cr^{6+} iyonları %91,5 oranında giderilmektedir. Yine aynı çalışmada 5 g/L derişimindeki palamut atığının, 100 mg/L konsantrasyonundaki Ni^{2+} iyonlarını %53,1 oranında giderirken, adsorbent konsantrasyonu 15 g/L'ye çıkartıldığında verimin %70,7'ye yükseldiği görülmüştür (Malkoç 2005).

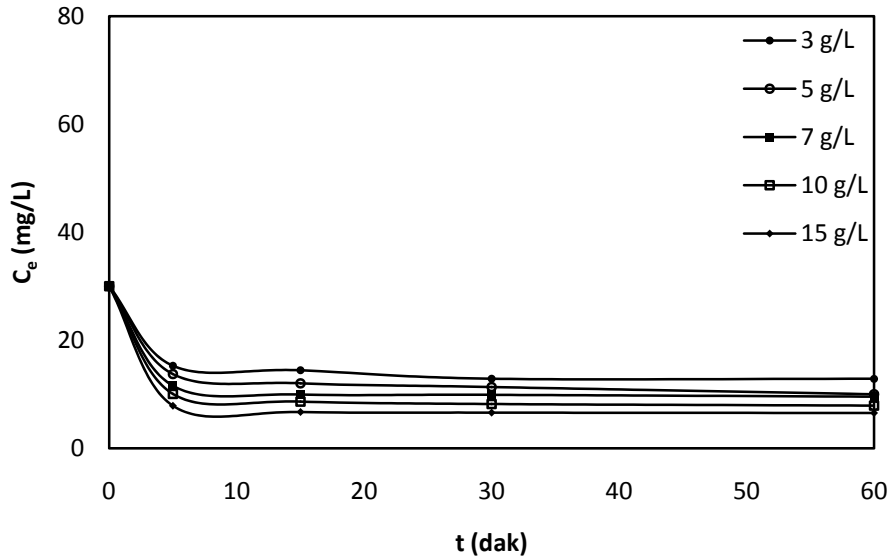
Çizelge 4.6. Farklı başlangıç meşe palamudu atığı konsantrasyonları ile C_e ve q değerlerinin değişimi ($C_o=30$ mg/L, pH=4,6, T=25°C, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, t=60 dak.)

m (g/L)	C_e (mg/L)	$q=x/m$ (mg/g)
3	12,86	5,7133
5	10,00	4,00
7	9,55	2,9214
10	7,91	2,209
15	6,54	1,564



Şekil 4.21. Meşe palamudu atığı konsantrasyonunun biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ\text{C}$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

Farklı meşe palamudu atığı konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



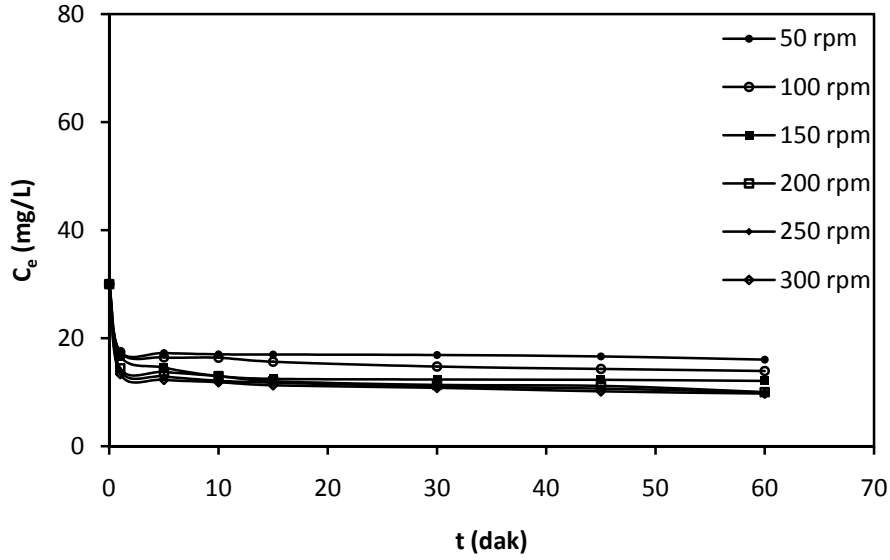
Şekil 4.22. Farklı biyosorbent konsantrasyonlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunun zamanla değişimi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ\text{C}$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmektedir (Sağ 1993). Yüksek adsorbent derişimlerinde, adsorbentin birbirleriyle temasının artması ile yığın ve topaklaşmaların oluşması metal iyonları ile palamut atığının etkileşmelerini azaltarak başlangıç adsorpsiyon hızlarını azaltmaktadır (Özer *et al.* 1997).

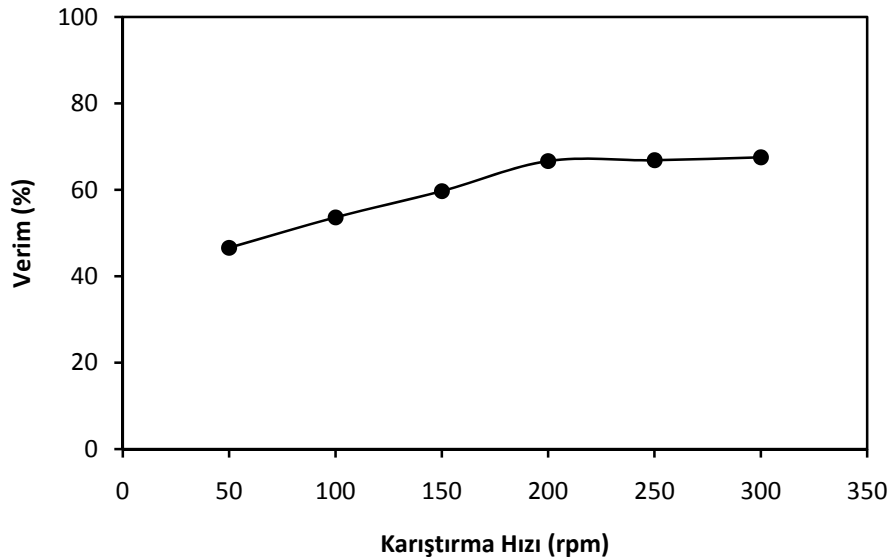
4.2.4. Karıştırma hızının biyosorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma hızına bağlı olarak, film ve por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Karıştırma hızının düşük olması, adsorbenti çevreleyen çözücü film tabakasının kalın olmasına ve buradaki film tabakasının hız sınırlayıcı basamak olmasına neden olur. Karıştırma hızı yüksek olduğunda ise, çözücü filmin kalınlığı azalır. Bundan dolayı, metal partiküllerinin çözücü film tabakasını geçmesi çok hızlı gerçekleşir ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olur. Bir reaksiyonu kontrol eden basamak yavaş ilerleyen basamak olduğundan, yapılan çalışmada adsorpsiyon por difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir (Malkoç 2005).

Meşe palamudu atığına Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ortamda kalan Mn^{2+} miktarının zamanla değişimi Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Genel eğilim karıştırma hızı arttıkça biyosorpsiyonun arttığı yönündedir ve en yüksek giderme verimi 300 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Şekil 4.24'te görüldüğü gibi 5 g/L adsorbent dozunda 50 rpm karıştırma hızında verim %46,60 iken 300 rpm'de %67,50 değerine yükselmiş ve 200 rpm karıştırma hızında bu değer %66,67 bulunmuştur. 200 rpm ve 300 rpm karıştırma hızlarının verimleri arasında çok az bir fark olması ve ekonomiklik de düşünülerek çalışmalara ortalama bir karıştırma hızında devam edilmiştir. Optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak seçilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı karıştırma hızlarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} miktarının zamanla değişimi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)



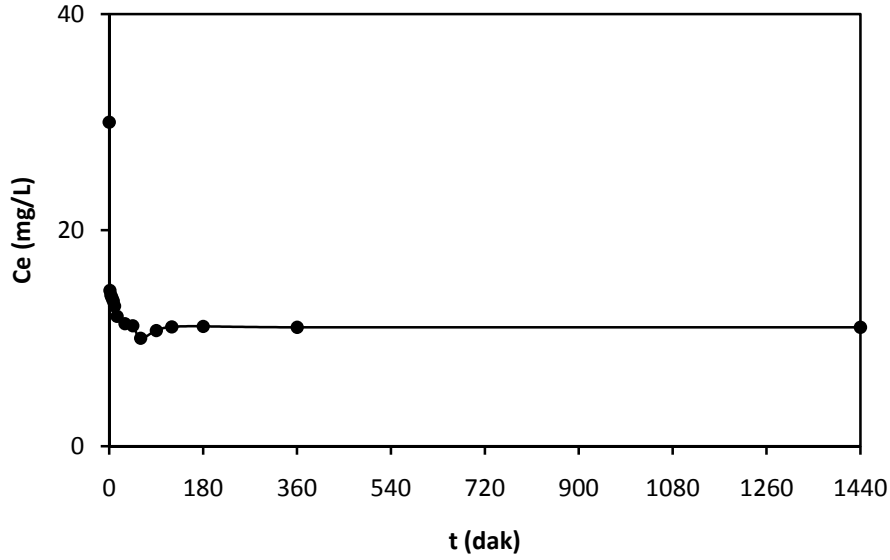
Şekil 4.24. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen karıştırma hızlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

Karıştırma hızının artması ağır metal iyonlarının artmasına neden olduğu için, adsorpsiyon hızı da artar (Nuhoğlu and Oğuz 2003). Bu durum kinetik enerjileri artan metal partiküllerinin, adsorbentle çarpışma sayısının artması şeklinde açıklanabilir.

Ho and McKay (1999), yaptıkları çalışmada artan karıştırma hızının, dengeye ulaşmak için gerekli olan zamanı çok az etkilediği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca karıştırma hızının artmasıyla sınır tabakanın reaksiyon direncinin azalabileceği, daha iyi ve daha uniform karışım elde edildiği de söylenmektedir. Karıştırma hızı ne kadar büyük olursa, partikülü çevreleyen sınır tabaka o kadar azalır.

4.2.5. Ortamda biyosorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi

Mn^{2+} iyonlarının meşe palamudu atığı üzerine biyosorpsiyonunda hücre yüzeyleri ile metal temas ettikten sonra ilk 15 dakika içerisinde denge kurulmaktadır. Biyosorbentin çözeltiliye atıldığı an $t=0$ olarak kabul edilmiş ve biyosorpsiyon 24 saat boyunca izlenerek belirli aralıklarla örnek alınmıştır. Meşe palamudu atığının Mn^{2+} iyonlarını 60. dakikaya kadar biyosorplamaya devam ettiği gözlenmiştir. Ortamda biyosorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonlarının 1 saatin sonunda 10 mg/L'ye düştüğü ve 90. dakikadan sonra desorpsiyonun başlaması ile sistemde dengenin bozulduğu görülmüştür (Şekil 4.25). Bu nedenle çözeltideki Mn^{2+} iyonlarının konsantrasyonunda artış olmuştur ve çalışma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyonda fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğu düşünülmektedir.



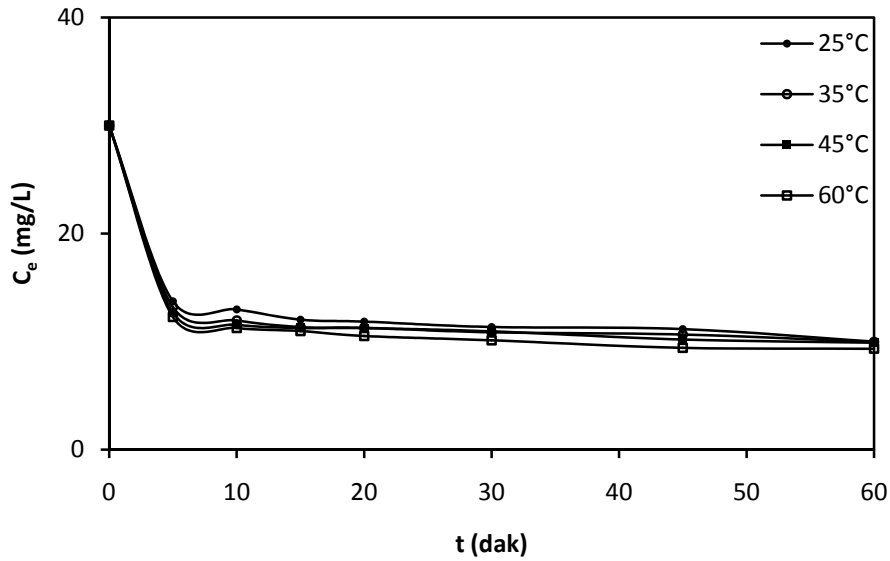
Şekil 4.25. Meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_o=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

4.2.6. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisi

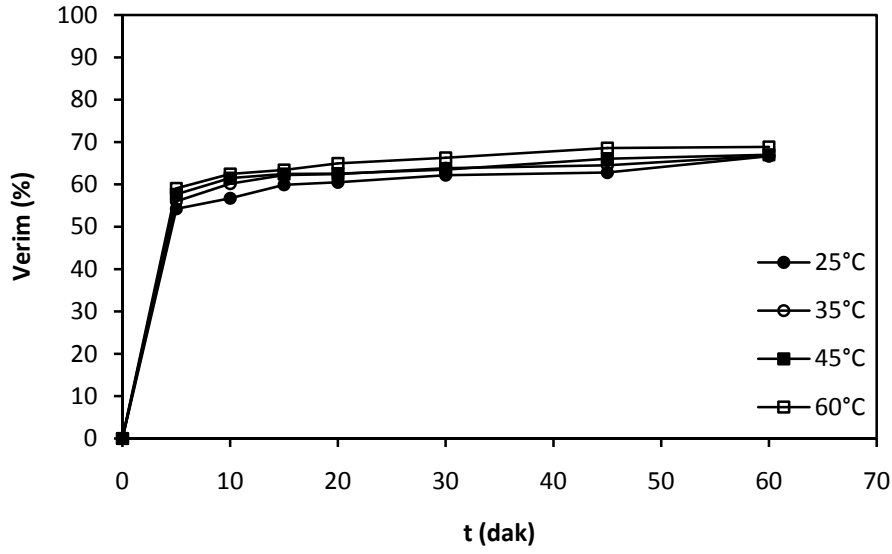
Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Fiziksel adsorpsiyonda, ortamda bulunan iyonların, adsorbent yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi söz konusudur. Bu durumda ortamdaki iyonlar ile adsorbent yüzeyinin zıt yüklere sahip olması gerekmektedir. Bu olay genellikle düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Sıcaklığın artmasıyla hareketleri artan metal ve adsorbent partiküllerinin çarpışma sayısı artmakta ve bu çarpışmalar neticesinde gerekli aktivasyon enerjisine ulaşıldığı takdirde, adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla, metal partikülleri arasında kovalent bağ oluşumu dolayısıyla kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilen fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olurken, kimyasal adsorpsiyonda metal iyonları adsorbent yüzeyine tek tabakalı bağlanmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış bir maddenin desorpsiyonu çok kolay olmakla birlikte, kemisorpsiyona uğramış bir maddenin desorpsiyonu çok zordur (Dündar 2004).

Sıcaklık parametresinin, meşe palamudu tarafından Mn^{2+} iyonunun adsorpsiyonu üzerine etkisini belirleyebilmek için, 25°C, 35°C, 45°C ve 60°C çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir.

Şekil 4.26; 25°C, 35°C, 45°C ve 60°C sıcaklıklarında ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} miktarının zamanla değişimini göstermektedir. Sıcaklık adsorpsiyon üzerinde pozitif etki yapmakta beraber diğer birçok araştırma incelendiğinde bu etkinin çok önemli olmadığı görülmektedir. Sıcaklığın 25°C'den, 60°C'ye yükselmesiyle Mn^{2+} için adsorpsiyon verimini %66,67'den, %68,87'ye yükselmektedir. 35°C'de bu değer %66,76 ve 45°C için ise %67'dir. Her dört sıcaklık değeri için de ilk 15 dakikada Mn^{2+} iyonları dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.27).



Şekil 4.26. Farklı sıcaklıklarda ortamdaki Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_o=30$ mg/L, pH=4,6, m=5 g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, t=60 dak.)



Şekil 4.27. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen sıcaklıkların biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

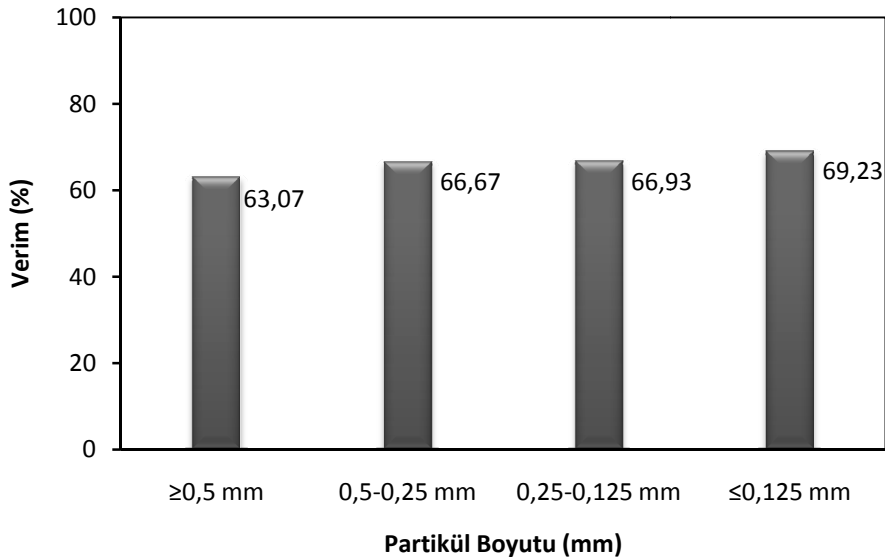
Palamut atığı ile Ni^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan bir çalışmada, 25°C'de 100 mg/L Ni^{2+} %65,96 giderilirken 60°C'de %70,7 giderilmektedir. Yine 25°C'de 200 mg/L Ni^{2+} 120 dakika sonunda %38,4 oranında giderilirken 60°C'de %45,5 verim elde edilmiştir (Malkoç 2005).

4.2.7. Partikül boyutunun biyosorpsiyona etkisi

Biyosorbentin partikül boyutu biyosorpsiyon hızını etkiler. Biyosorpsiyon kapasitesi de biyosorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Partikül boyutu düştükçe toplam yüzey alanı artacağından biyosorpsiyon kapasitesi artar.

Meşe palamudu atığının partikül boyutunun Mn^{2+} giderimi üzerindeki etkisi, 4 farklı partikül boyutu aralığı seçilerek çalışılmıştır ($\leq 0,125$; 0,125-0,25; 0,25-0,50; $\geq 0,50$ mm).

Şekil 4.28'den görüldüğü gibi artan partikül boyutu, biyosorpsiyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bunun nedeni kullanılabilir biyosorpsiyon bölgelerinin sayısının azalmasıdır. Şekilden de görüldüğü gibi $\leq 0,125$ mm partikül boyutunda elde edilen Mn^{2+} giderim verimi %69,23; 0,125-0,25 mm arasında %66,93; 0,25-0,50 mm arasında %66,67; $\geq 0,50$ mm arasında %63,07'dir. Partikül boyutu arttıkça verim azaldığı halde, dört boyut arasında verim olarak çok büyük farklılık görülmemiştir. Bundan dolayı biyosorpsiyon ekonomisi ve yeterli biyosorbent açısından çalışmalarda optimum olarak 0,25-0,50 mm partikül boyutu seçilmiştir.



Şekil 4.28. Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda değişen partikül boyutlarının biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, $t=60$ dak.)

4.3. Zeta Potansiyeli ve pH'nın Zeta Potansiyeli Üzerine Etkisi

Sıvı ortamlarda katı kolloid tanecikler bir elektriksel alanda hareket ederler. Bu durum maddenin elektrik yükü taşıdığını göstermektedir. Tanecikler (+) veya (-) yüklü olabilir. Taneciğin birincil yükünün işareti ve büyüklüğünün ortamın pH'sı ve iyon miktarı ile ilgili olduğu bilinmektedir. Tanecik sisteminin tamamı göz önüne alındığında bu sistemin net bir elektrik yüküne sahip olmadığı görülmektedir. Bu da taneciğin birincil yükünün sıvı fazdaki ile ters olduğunu gösterir. Bu durum elektriksel bir çift tabaka

oluşmasına neden olur. Çünkü katı parçacık ile su arasında bir ara yüzeyde suyun elektriksel işareti zıt yüklüdür. Kolloidal sistemlerde oluşan çift tabaka, yüklü kolloid ile bu yüklü kolloidin yüzeyine yakın olan ters yüklü iyonlardan oluşur. Bu ters yüklü iyonlar bu ara bölgeye elektrostatik olarak çekilirler. Sistemde iki zıt proses söz konusudur. Biri difüzyon diğeri de elektriksel potansiyeldir. Çözelti ister yüksek ister düşük konsantrasyonlu olsun tanecik yüzeyindeki potansiyel sabittir (Ekmekyapar 2004).

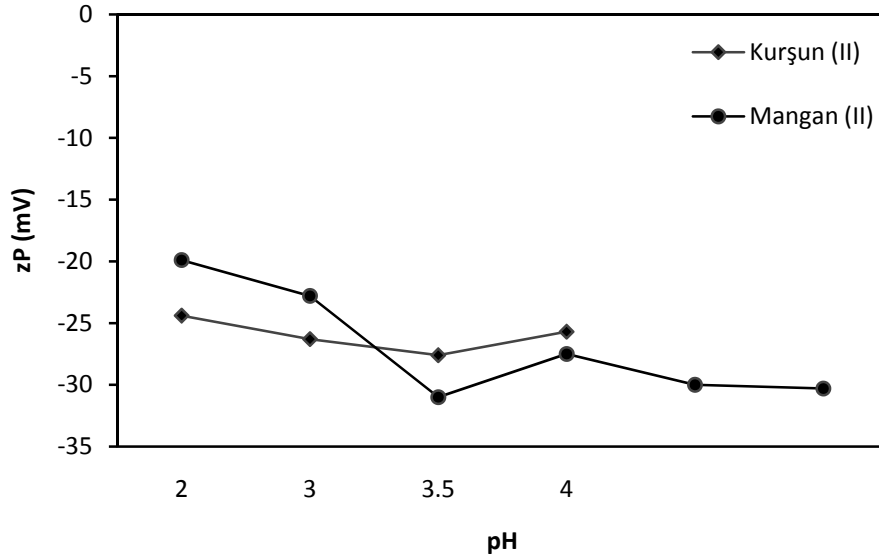
Çift tabakada ve difüze tabakası adını verdiğimiz dış tabakada bir elektriksel potansiyel mevcuttur. Örneğin partikül yüzeyinde zıt iyonların konsantrasyonları en büyüktür. Yüzeyden uzaklaştıkça zıt iyon konsantrasyonu azalır. Bu yüzden elektriksel potansiyel oluşur. Yüzeydeki bu potansiyele zeta potansiyeli adı verilir. Bu potansiyel kolloid süspansiyonunun kararlılığı ile ilgili bir potansiyeldir (Keskinler vd 1994).

Çalışmalar, deneysel araştırmalarda kullanılan biyosorbentlerin sahip oldukları yüzey yüklerinin Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının giderimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri, Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır.

Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Ölçümler kurşun için 7 g adsorbent / 100 ml çözelti, mangan için ise 5 g adsorbent / 100 ml çözelti konsantrasyonunda ve değişik pH değerlerine bağlı olarak 60 dakikalık bir karıştırma süresinden sonra yapılmıştır. Tüm deneylerde pH ayarlayıcısı olarak asidik ortamlarda H_2SO_4 , alkali ortamlarda ise NaOH kullanılmıştır. pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Çay ve meşe palamudu atıkları biyokütlelerinin metal iyonları ile bağ yapmasında pH'nın etkisi çok büyüktür. Kurşun ve mangan iyonlarının biyokütlenin negatif yüklü alanlarına bağlanarak adsorplandığı

düşünülmektedir. Bu nedenle düşük pH değerlerinde, ortamdaki H^+ iyonları taneciğin etrafına çekildiğinden diğer (+) yüklü metal iyonlarının biyosorpsiyonu engellenmektedir. pH'nın artmasıyla metal bağlanmasının da hızla arttığı görülmüştür. Çay atığı için yapılan çalışmada pH 2'de 7 g/L biyosorbent miktarı için, kurşun iyonlarının biyosorpsiyon veriminin %85,98'den pH 3,5'ta %94,07'ye; meşe palamudu atığı için yapılan çalışmada ise pH 3'te 5 g/L biyosorbent miktarı için, mangan iyonlarının biyosorpsiyon veriminin %40,17'den pH 4,6'da %66,67'ye yükselmesi olayı açıklamaktadır.



Şekil 4.29. pH'nın zeta potansiyeli üzerine etkisi

Öyle bir pH değeri vardır ki bu pH değerinde taneciğin yapısında bulunan reaktif gruplar iyonize olur. Bu durumda taneciğin net yükü sıfır olur. Bu pH değerine “izoelektrik nokta” adı verilir. Her iki çözeltide de biyosorbentlerin zeta potansiyeli negatif olarak ölçülmüştür. pH düştükçe çay ve meşe palamudu atıklarının zeta potansiyellerinin sıfıra doğru yaklaştığı görülmüştür. Kurşun çözeltisi için taneciğin en yüksek negatif yüke sahip olduğu pH 3,5 değerinde en fazla (+) yüklü metal iyonları adsorplanmış ve en yüksek giderme verimine ulaşılmıştır. Aynı şekilde mangan çözeltisi için de taneciğin en yüksek negatif yüke sahip olduğu pH 4,6 değerinde en fazla (+) yüklü metal iyonları adsorplanmış ve en yüksek giderme verimine ulaşılmıştır.

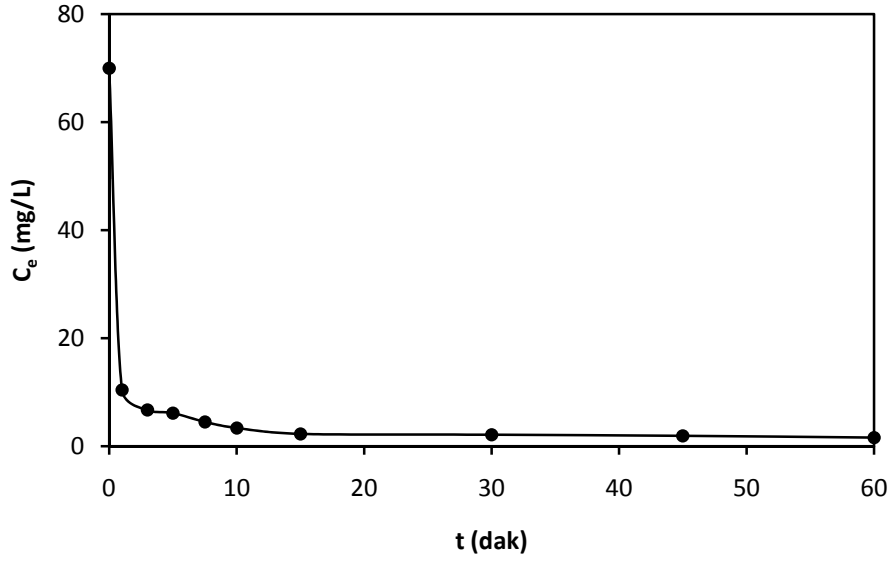
Şekil 4.29'da da görüldüğü gibi kurşun çözeltisi için pH 2'de zeta potansiyeli -24,4 mV iken, en iyi verimin sağlandığı pH 3,5'ta zeta potansiyeli -27,6 mV'a yükselmiştir. Mangan çözeltisi için ise pH 3'te zeta potansiyeli -19,9 mV iken, en iyi verimin sağlandığı pH 4,6'da zeta potansiyeli -31 mV'a yükselmiştir.

4.4. Aktifleştirme Çalışması

4.4.1. Aktifleştirilme sonrası Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu

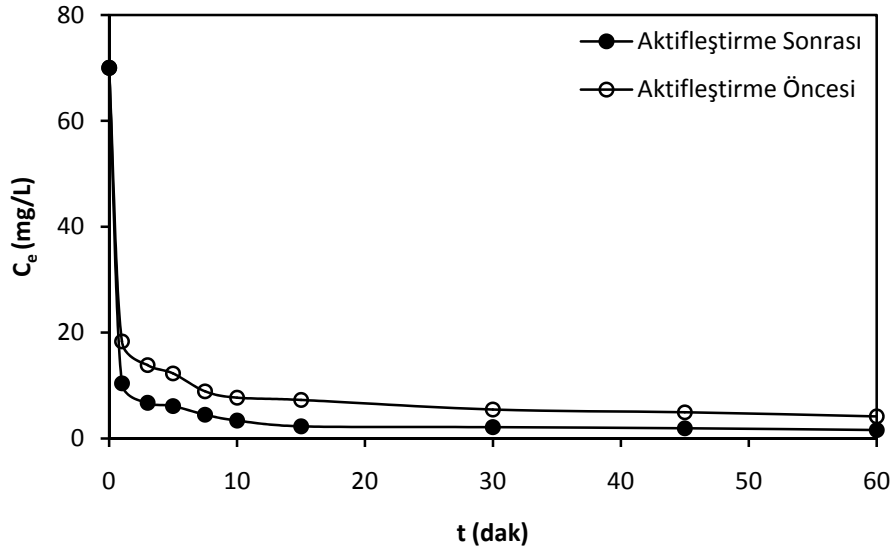
Çay atığı için yapılan aktifleştirme çalışmasında Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için aktifleştirme öncesi çalışmada elde edilen optimum şartlar kullanılmıştır. Aynı şartların kullanılmasındaki amaç aktifleştirme öncesi ve aktifleştirme sonrasında biyosorpsiyonda meydana gelen farklılığı karşılaştırmaktır. Pb^{2+} çözeltisi için; başlangıç metal konsantrasyonu $C_0=70$ mg/L, biyokütle konsantrasyonu $m=7$ g/L, pH=3,5, karıştırma hızı=200 rpm, sıcaklık $T=25^\circ C$, partikül boyutu=0,125-0,25 mm, zaman $t=1, 3, 5, 7,5, 10, 15, 30, 45$ ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

1 molar H_2SO_4 ile aktifleştirilen çay atığı kullanılarak yukarıdaki şartlar altında Pb^{2+} biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Aktifleştirilen çay atığı ile Pb^{2+} iyonları temas ettikten sonra ilk 15 dakika içerisinde sistem dengeye ulaşmıştır. Biyosorbentin çözeltiliye atıldığı an $t=0$ olarak kabul edilmiş ve biyosorpsiyon 60 dakika boyunca takip edilerek belirli aralıklarla örnek alınmıştır (Şekil 4.30). Biyosorbent üzerine Pb^{2+} iyonlarının ilk dakikalardaki hızla olmasa da 60. dakikaya kadar biyosorplanmaya devam ettiği gözlenmiştir. Ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 1,59 mg/L'ye düşmüştür. 1 saatin sonunda çözeltinin pH değeri 3,2 olarak ölçülmüştür.

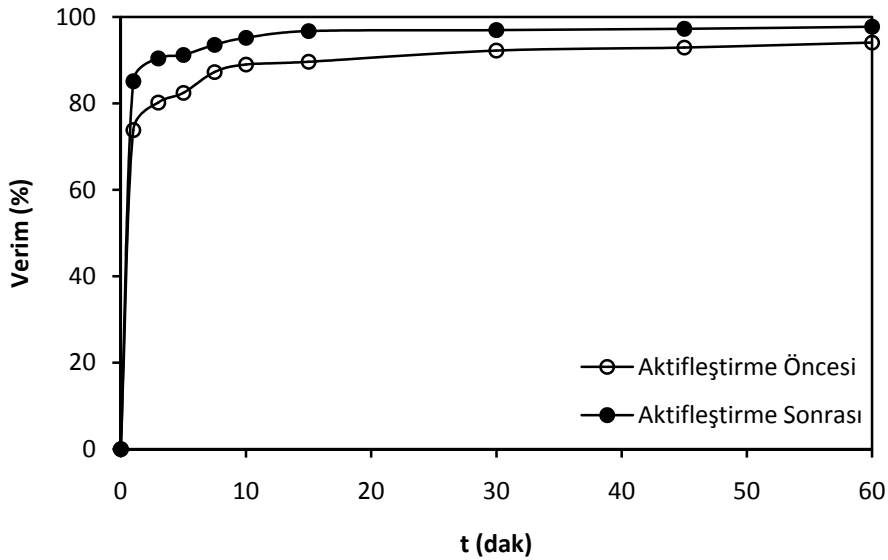


Şekil 4.30. Aktifleştirilen çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

Aktifleştirme öncesinde ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 4,15 mg/L iken, aktifleştirme sonrasında 1,59 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 4.31). Bu durumda verim ise %94,07'den %97,73'e yükselmiştir (Şekil 4.32). Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi aktifleştirme çalışması ile biyosorpsiyon verimi artırılmıştır.



Şekil 4.31. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için çay atığına adsorplanmadan ortamda kalan Pb^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)



Şekil 4.32. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için farklı zamanlarda Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $T=25^\circ C$, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

Argun *et al.* (2008), fenton reaksiyonu ($10,000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2 + 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) ile çam kozalağını aktifleştirerek sulu çözeltilerden Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimini incelemiştir. Adsorbentini aktifleştirilmesi için 25 g çam kozasını 250 ml fenton

çözeltisine dökmüşlerdir ve 200 rpm karıştırma hızında çözeltiyi karıştırmışlardır. Ardından çözeltiyi filtre ederek saf su ile birkaç kez yıkamışlardır ve 85°C'deki etüvde 2 saat kurutmuşlardır. Sonuçta pH 7'de; Cd(II) iyonları için 90 dakikada %91, Pb(II) iyonları için ise 105 dakikada %89 giderim verimi elde etmişlerdir.

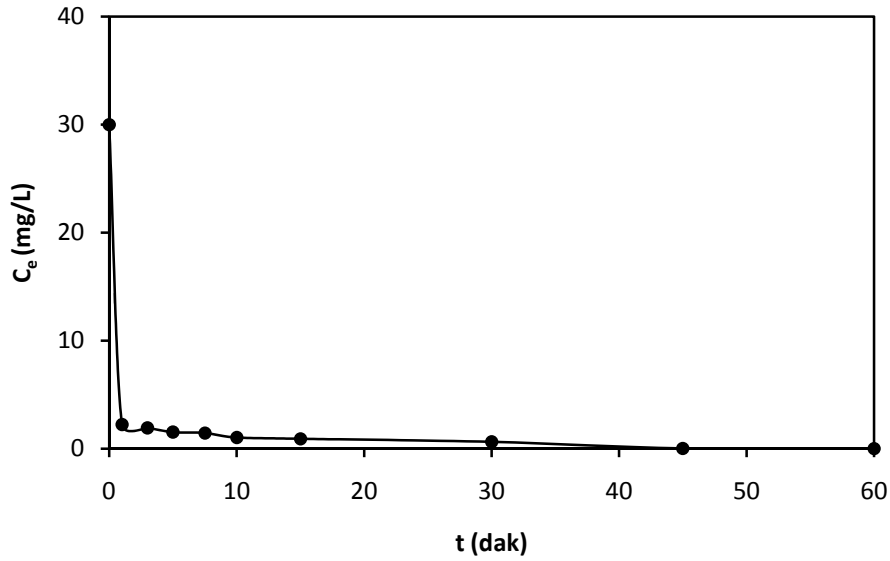
Yapılan bir başka çalışmada, bir tekstil boyası olan metilen mavisinin sulu çözeltilerden giderimi için aktif karbon kullanılmıştır. Deneysel çalışma farklı temas süreleri, farklı pH ve farklı sıcaklıklarda denenmiştir. Bitki materyali kimyasal olarak H₂SO₄ ile modifiye edilmiştir. Kimyasal olarak modifiye edilen aktif karbonun yüzey alanı 741,2 m²/g'dır. Adsorpsiyon prosesi 60 dakikada dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir izotermine daha iyi göstermiştir ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 40°C'de 114,45 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışması sonucu aktivasyon enerjisi 55,51 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu sonuçlara göre, atıksu proseslerinden tekstil boyasının gideriminde H₂SO₄ ile modifiye edilmiş aktif karbon düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilir (Gerçel *et al.* 2007).

4.4.2. Aktifleştirilme sonrası Mn²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu

Meşe palamudu atığı için yapılan aktifleştirme çalışmasında Mn²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu için aktifleştirme öncesi çalışmada elde edilen optimum şartlar kullanılmıştır. Mn²⁺ çözeltisi için; başlangıç metal konsantrasyonu C₀=30 mg/L, biyokütle konsantrasyonu m=5 g/L, pH=4,6, karıştırma hızı=200 rpm, sıcaklık T=25°C, partikül boyutu=0,25-0,50 mm, zaman t=1, 3, 5, 7,5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

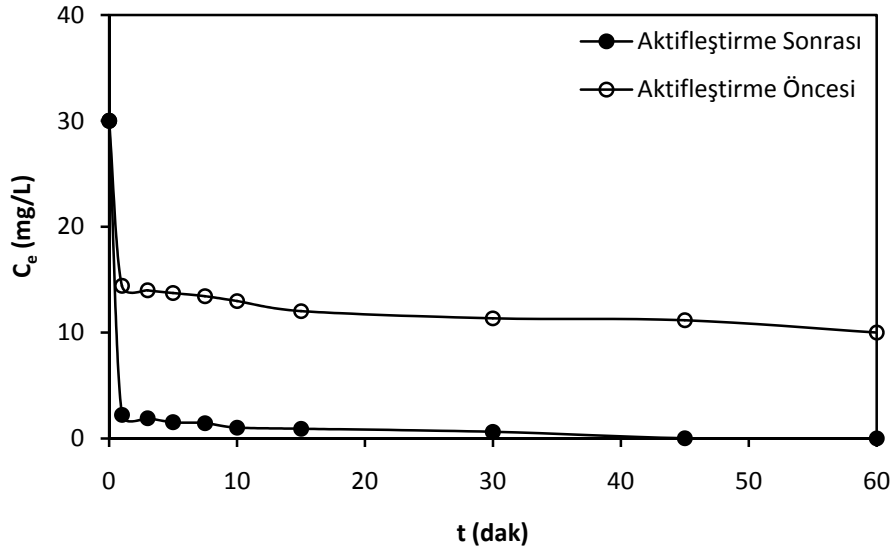
1 molar NaOH ile aktifleştirilen meşe palamudu atığı kullanılarak yukarıdaki şartlar altında Mn²⁺ biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Aktifleştirilen meşe palamudu atığı ile Mn²⁺ iyonları temas ettikten sonra ilk 10 dakika içerisinde sistem dengeye ulaşmıştır. Biyosorbentin çözeltilere atıldığı an t=0 olarak kabul edilmiş ve biyosorpsiyon 60 dakika boyunca takip edilerek belirli aralıklarla örnek alınmıştır (Şekil 4.33). Biyosorbent

üzerine Mn^{2+} iyonlarının ilk dakikalardaki hızla olmasa da 60. dakikaya kadar biyosorplanmaya devam ettiği gözlenmiştir. Ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 0,01 mg/L'ye düşmüştür. 1 saatin sonunda çözeltinin pH değeri 9,5 olarak ölçülmüştür.

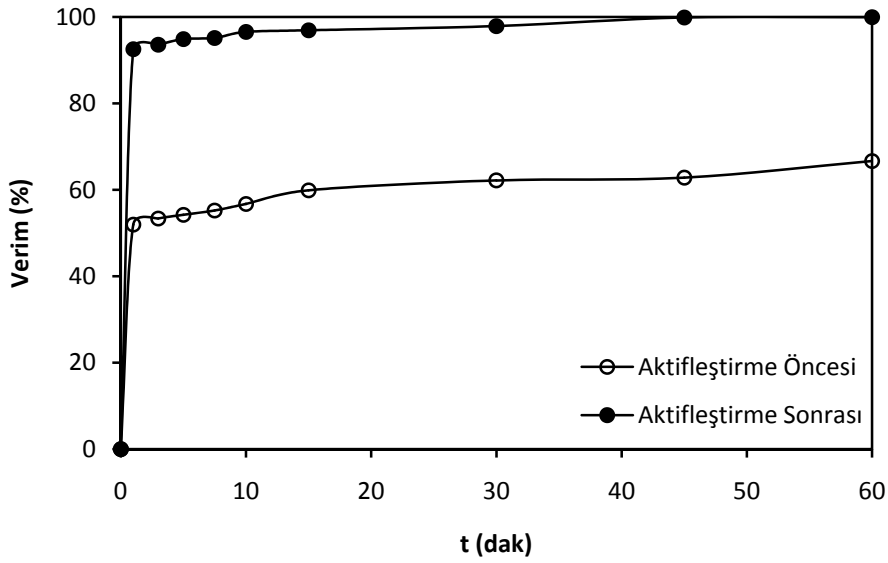


Şekil 4.33. Aktifleştirilen meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

Aktifleştirme öncesinde ortamda adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 10 mg/L iken, aktifleştirme sonrasında 0,01 mg/L'ye düşmüştür (Şekil 4.34). Bu durumda verim ise %66,67'den %99,97'ye yükselmiştir (Şekil 4.35). Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi aktifleştirme çalışması ile biyosorpsiyon verimi arttırılmıştır.



Şekil 4.34. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için meşe palamudu atığına adsorplanmadan ortamda kalan Mn^{2+} iyonlarının zamanla değişimi ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)



Şekil 4.35. Aktifleştirme öncesi ve sonrası için farklı zamanlarda Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon verimleri ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $T=25^\circ C$, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

Yapılan bir çalışmada, kurşun biyosorpsiyon kapasitesini arttırmak için biyosorbent olarak kullanılan *Streptomyces rimosus* biyokütlesi 0,1 M NaOH ile muamele edilerek kesikli modda deneyler sürdürülmüştür. Ortam sıcaklığında biyokütlenin ön arıtımından

sonra, biyosorpsiyon denemesi 250 rpm karıştırma hızında, 3 g/L biyokütle konsantrasyonunda, ortalama 3 saatlik deney süresi boyunca ve 50-160 µm partikül boyutunda çalışılmıştır. Sonuçlar Langmuir izotermine uyum sağlamıştır ve optimum şartlar altında 135 mg Pb²⁺/g biyokütle açığa çıkmıştır (Selatnia *et al.* 2004).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin hesaplanmasıyla etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Kinetik çalışması, adsorpsiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 önemli aşamada incelenebilir.

- a) Sıvı veya gaz fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur.
- b) Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
- c) Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (intra-partikül difüzyon).
- d) Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon) (Karadaş 2004).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için Lagergren ve Svenska tarafından verilmiş olan eşitlik 4.1'deki yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo first order) kullanılabilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4.1)$$

Burada q_e (mg/g), denge anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, q_t (mg/g) ise t anında birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ve k_1 (1/dak) yalancı birinci derece adsorpsiyon için hız sabitidir. Farklı sıcaklıklarda t'ye karşılık $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek, grafiğin eğim ve kaymalarından q_e değerleri hesaplanır.

1/T'ye karşı $\ln k_1$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) bulunabilir.

$$k_1 = A. e^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT \quad (4.3)$$

Burada E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T (K) sıcaklıktır, R (J/K mol) gaz sabitidir ve değeri 8,314 J/K mol (1,987 kal/K mol)'dür.

1/T'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° bulunur.

$$\Delta G^\circ = -R. T. \ln K_c \quad (4.4)$$

K_c , adsorplanan kurşun konsantrasyonunun, çözeltide kalan kurşun konsantrasyonuna oranıdır.

$$\ln K_c = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/R \quad (4.5)$$

Burada ΔG° (kJ/mol) aktivasyon serbest enerjisi, ΔH° (kJ/mol) aktivasyon entalpisi ve ΔS° (kJ/mol K) ise aktivasyon entropisidir.

Yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo second order) eşitlik 4.6'da verilmiştir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.6)$$

Burada k_2 (g/mg dak), yalancı ikinci derece adsorpsiyon için hız sabitidir. Adsorpsiyon reaksiyonu için yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı t/q_t 'nin

t 'ye karşı grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılacaktır. Deneysel sonuçlardan elde edilen t/q_t değerlerinin t 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve kaymalarından k_2 ve q_e değerleri hesaplanabilir.

Burada da yine birinci derecede olduğu gibi $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) bulunabilir.

$$k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.7)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT \quad (4.8)$$

4.5.1. Pb^{2+} iyonları için adsorpsiyon kinetiği

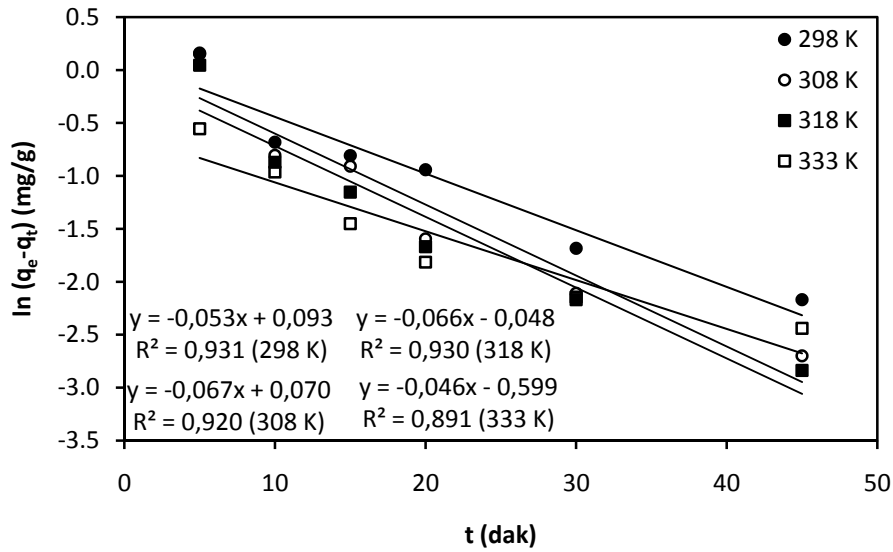
Çay atığı biyosorbenti ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak kinetik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada Pb^{2+} çözeltisi için; sıcaklıklar $T=298$ K ($25^\circ C$), 308 K ($35^\circ C$), 318 K ($45^\circ C$), 333 K ($60^\circ C$) başlangıç metal konsantrasyonu $C_o=70$ mg/L, biyokütle konsantrasyonu $m=7$ g/L, pH=3,5, karıştırma hızı=200 rpm, partikül boyutu=0,125-0,25 mm, zaman $t=5, 10, 15, 20, 30, 45$ ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo first order) için elde edilen veriler Çizelge 4.7 ve 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (deneysel), q_t (deneysel) ve $\ln(q_e - q_t)$ değerleri ($C_o=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $pH=3,5$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

T (K)	298	308	318	333	298	308	318	333	298	308	318	333
t (dak)	$q_e=(C_o-C_e)/m$ (mg/g)				$q_t=(C_o-C_e)/m$ (mg/g)				$\ln(q_e - q_t)$			
5	9,41	9,55	9,61	9,70	8,25	8,37	8,56	9,12	0,15	0,16	0,05	-0,55
10	9,41	9,55	9,61	9,70	8,90	9,10	9,19	9,32	-0,68	-0,80	-0,87	-0,96
15	9,41	9,55	9,61	9,70	8,96	9,15	9,29	9,46	-0,81	-0,91	-1,15	-1,45
20	9,41	9,55	9,61	9,70	9,02	9,35	9,42	9,53	-0,94	-1,60	-1,67	-1,81
30	9,41	9,55	9,61	9,70	9,22	9,43	9,49	9,58	-1,68	-2,11	-2,17	-2,14
45	9,41	9,55	9,61	9,70	9,29	9,48	9,55	9,61	-2,17	-2,70	-2,84	-2,44
60	9,41	9,55	9,61	9,70	9,41	9,55	9,61	9,70	-	-	-	-

q_e (hesaplanan) değerleri, deneysel olarak bulunan q_e ve q_t değerleri kullanılarak çizilen t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden bulunmuştur (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ($C_o=70$ mg/L, $pH=3,5$, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

Burada; $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ denklemi kullanılarak; $\ln(q_e)$ değeri grafikten elde edilen kesim noktalarına, $-k_1$ değeri ise eğimlere eşitlenmiş ve buradan farklı sıcaklıklardaki q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri bulunmuştur.

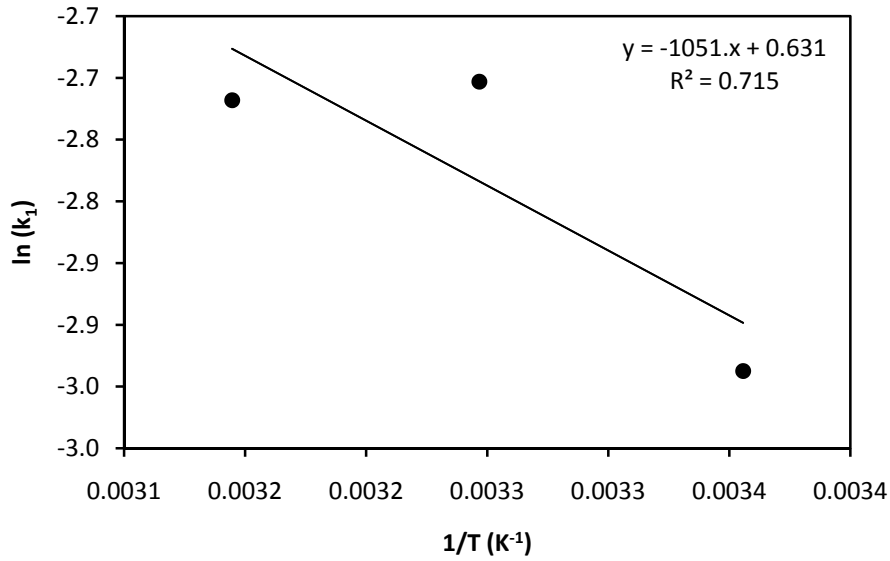
Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri ($C_o=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $pH=3,5$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm)

k_1 (1/dak)				q_e (hesaplanan) (mg/g)			
298 K	308 K	318 K	333 K	298 K	308 K	318 K	333 K
0,0530	0,0670	0,0660	0,0460	1,0974	1,0725	0,9531	0,5493

Yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo first order) için E_a (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ grafiği Şekil 4.37'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için $\ln k_1$ değerleri ($C_o=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $pH=3,5$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm)

T (K)	$1/T$ (K^{-1})	k_1	$\ln k_1$
298	0,0034	0,0530	-2,9375
308	0,0032	0,0670	-2,7031
318	0,0031	0,0660	-2,7181
333	0,0030	0,0460	-3,0791



Şekil 4.37. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ eğrisi ($C_o=70$ mg/L, $pH=3,5$, $m=7$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi için E_a bulunmuştur.

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT$$

$$y = -1051,8x + 0,6311$$

$$-1051,8 = -E_a/R \longrightarrow E_a = 8,74 \text{ kJ/mol} = 2,09 \text{ kcal/mol}$$

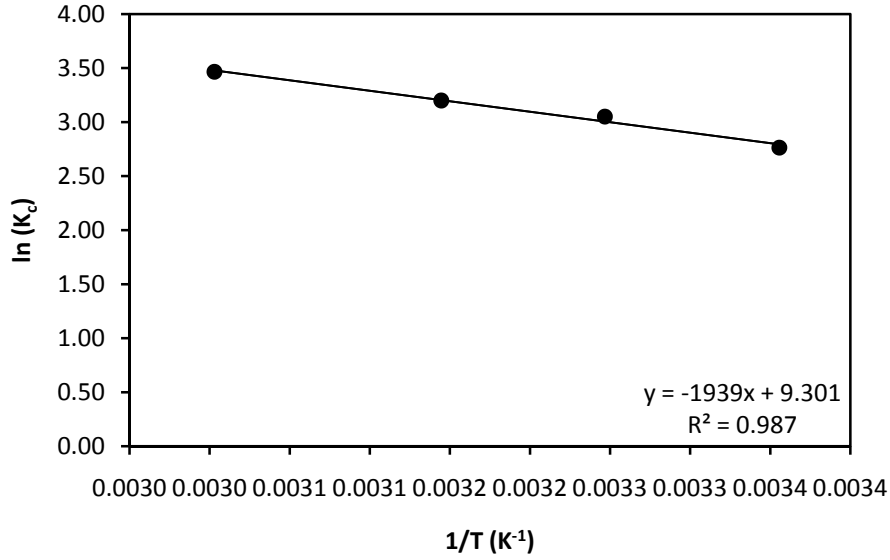
Şekil 4.38'de $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi $-\Delta H^\circ/R$ değerine, kesim noktası ise $\Delta S^\circ/R$ değerine eşitlenerek ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için K_c ve ΔG° değerleri ($C_o=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $pH=3,5$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, $t=60$ dak.)

T (K)	C_e (mg/L)	C_o (mg/L)	$C=C_o-C_e$ (mg/L)	$K_c=C/C_e$	$\ln K_c$	ΔG° (kJ/mol)
298	4,15	70	65,85	15,8675	2,7643	-6,8487
308	3,16	70	66,84	21,1519	3,0517	-7,8146
318	2,74	70	67,26	24,5474	3,2006	-8,4619
333	2,12	70	67,88	32,0189	3,4663	-9,5967



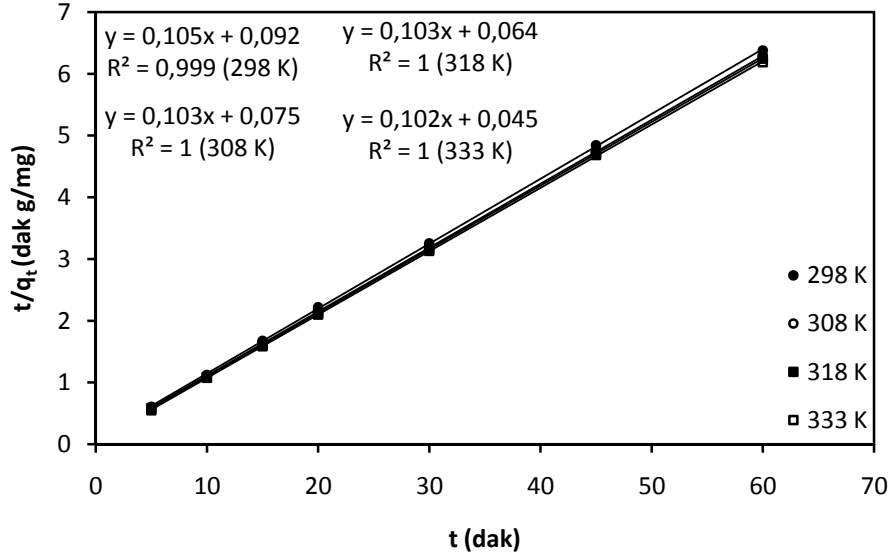
Şekil 4.38. Çay atığı ile Pb²⁺ iyonlarının biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnK_c eğrisi (C₀=70 mg/L, pH=3,5, m=7 g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm, t=60 dak.)

Buradan $\Delta H^\circ = 16,12$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,077$ kJ/mol K olarak bulunmuştur.

Yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo second order) için t'ye karşı t/q_t(deneysel) grafiği (Şekil 4.39) çizilerek q_e(hesaplanan) ve k₂ değerleri bulunmuştur.

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb²⁺ iyonları için t/q_t (dak g/mg) değerleri (C₀=70 mg/L, m=7 g/L, pH=3,5, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

Sıcaklık (K)	298	308	318	333	298	308	318	333
t (dak)	q _t (deneysel)=(C ₀ -C _e)/m (mg/g)				t/q _t (dak g/mg)			
5	8,2443	8,3743	8,5614	9,1229	0,6065	0,5971	0,5840	0,5481
10	8,9014	9,1014	9,19	9,3157	1,1234	1,0987	1,0881	1,0735
15	8,9614	9,1457	9,2929	9,4629	1,6738	1,6401	1,6141	1,5851
20	9,0171	9,3457	9,42	9,5343	2,2180	2,1400	2,1231	2,0977
30	9,2214	9,4271	9,4943	9,58	3,2533	3,1823	3,1598	3,1315
45	9,2929	9,4814	9,55	9,61	4,8424	4,7461	4,7120	4,6826
60	9,4071	9,5486	9,6086	9,6971	6,3781	6,2837	6,2444	6,1874



Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklarda zamana göre çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ($C_0=70$ mg/L, pH=3,5, $m=7$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

Burada; $t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$ denklemi kullanılarak; $1/k_2q_e^2$ değeri grafikten elde edilen kesim noktalarına, t/q_e değeri ise eğimlere eşitlenmiş ve buradan farklı sıcaklıklardaki q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.12).

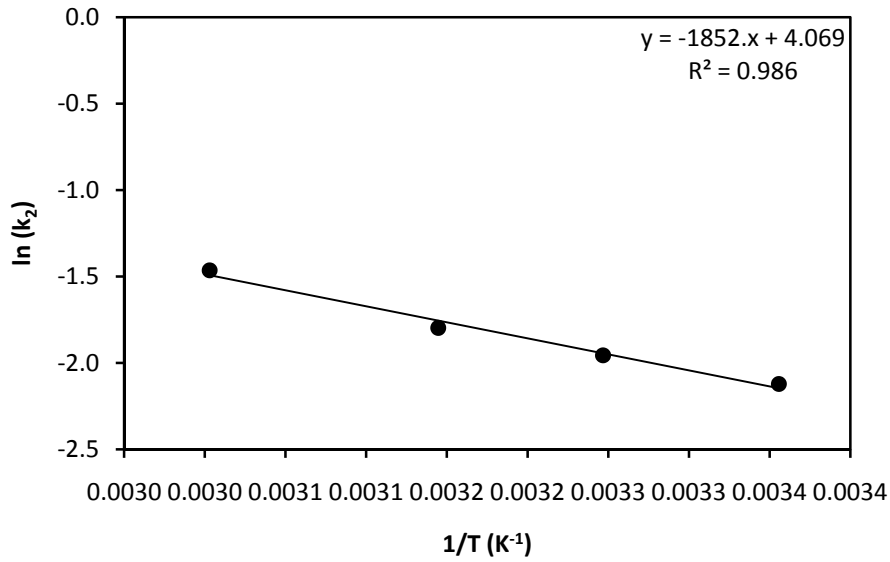
Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri ($C_0=70$ mg/L, $m=7$ g/L, pH=3,5, K.H.=200 rpm, P.B.=0,125-0,25 mm)

k_2 (g/mg dak)				q_e (hesaplanan) (mg/g)			
298 K	308 K	318 K	333 K	298 K	308 K	318 K	333 K
0,1198	0,1415	0,1658	0,2312	9,5238	9,7087	9,7087	9,8039

Yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo second order) için E_a (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği Şekil 4.40'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı sıcaklıklarda çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için $\ln k_2$ değerleri ($C_0=70$ mg/L, $m=7$ g/L, $pH=3,5$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm)

T (K)	1/T (K ⁻¹)	k_2	$\ln k_2$
298	0,0034	0,1198	-2,1216
308	0,0032	0,1415	-1,9558
318	0,0031	0,1658	-1,7972
333	0,0030	0,2312	-1,4645



Şekil 4.40. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi ($C_0=70$ mg/L, $pH=3,5$, $m=7$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,125-0,25$ mm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için E_a bulunmuştur.

$$k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT$$

$$y = -1852,1x + 4,069$$

$$-1852,1 = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 15,40 \text{ kJ/mol} = 3,68 \text{ kcal/mol}$$

Asdorpsiyon reaksiyonu için yalancı birinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılmaktadır. Yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı ise t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre çay atığı ile Pb^{2+} biyosorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik modeline (pseudo second order) uyum sağladığı saptanmıştır. Zaten yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerlerinin deneysel verilerdeki q_e değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

Amarasinghe and Williams (2007), sulu çözeltilerden kurşun ve bakır giderimi için adsorbent olarak atık çay kullanmışlardır. Kesikli olarak yapılan çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 5-6'da gerçekleşmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar Pb ve Cu iyonları için adsorpsiyonun ilk 15-20 dakikasında %90 verim elde edildiğini ortaya koymuştur. 0,999 regresyon katsayısı ile adsorpsiyon kinetiği pseudo second order (yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi) modeline daha iyi uyum göstermiştir. Sonuçta atık çayın çok iyi bir adsorbent olduğu izlenimine varmışlardır.

4.5.2. Mn^{2+} iyonları için adsorpsiyon kinetiği

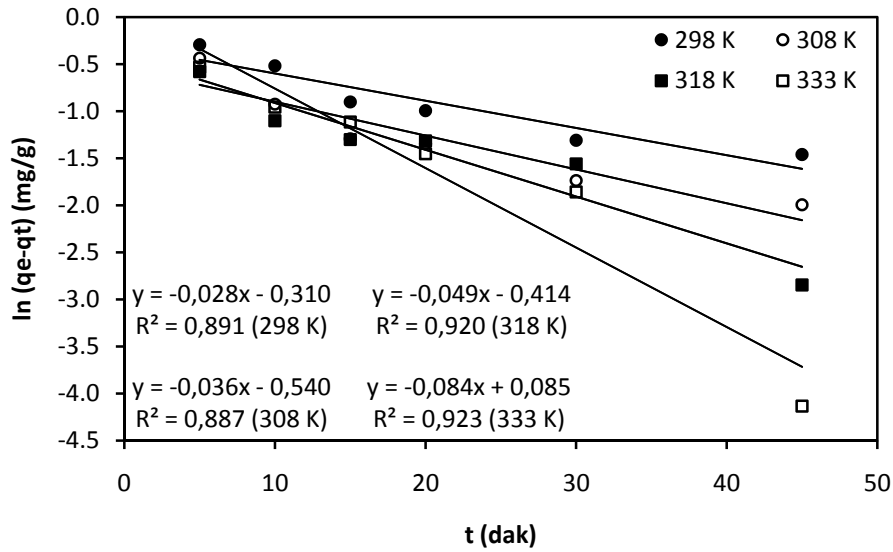
Meşe palamudu atığı biyosorbenti ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak kinetik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada Mn^{2+} çözeltisi için; sıcaklıklar $T=298$ K (25°C), 308 K (35°C), 318 K (45°C), 333 K (60°C) başlangıç metal konsantrasyonu $C_0=30$ mg/L, biyokütle konsantrasyonu $m=5$ g/L, pH=4,6, karıştırma hızı=200 rpm, partikül boyutu=0,25-0,50 mm, zaman $t=5, 10, 15, 20, 30, 45$ ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo first order) için elde edilen veriler Çizelge 4.14 ve 4.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (deneysel), q_t (deneysel) ve $\ln(q_e-q_t)$ değerleri ($C_o=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $pH=4,6$, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

T (K)	298	308	318	333	298	308	318	333	298	308	318	333
t (dak)	$q_e=(C_o-C_e)/m$ (mg/g)				$q_t=(C_o-C_e)/m$ (mg/g)				$\ln(q_e-q_t)$			
5	4,00	4,01	4,02	4,13	3,25	3,36	3,46	3,54	-0,29	-0,44	-0,58	-0,53
10	4,00	4,01	4,02	4,13	3,40	3,61	3,69	3,75	-0,52	-0,93	-1,10	-0,96
15	4,00	4,01	4,02	4,13	3,59	3,73	3,75	3,80	-0,90	-1,29	-1,30	-1,11
20	4,00	4,01	4,02	4,13	3,63	3,75	3,75	3,90	-0,99	-1,35	-1,32	-1,45
30	4,00	4,01	4,02	4,13	3,73	3,83	3,81	3,98	-1,31	-1,74	-1,56	-1,86
45	4,00	4,01	4,02	4,13	3,77	3,87	3,96	4,12	-1,46	-2,00	-2,85	-4,14
60	4,00	4,01	4,02	4,13	4,00	4,01	4,02	4,13	-	-	-	-

q_e (hesaplanan) değerleri, deneysel olarak bulunan q_e ve q_t değerleri kullanılarak çizilen t 'ye karşı $\ln(q_e-q_t)$ grafiğinden bulunmuştur (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait birinci derece kinetik modeli ($C_o=30$ mg/L, $pH=4,6$, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

Burada; $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ denklemi kullanılarak; $\ln(q_e)$ değeri grafikten elde edilen kesim noktalarına, $-k_1$ değeri ise eğimlere eşitlenmiş ve buradan farklı sıcaklıklardaki q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri bulunmuştur.

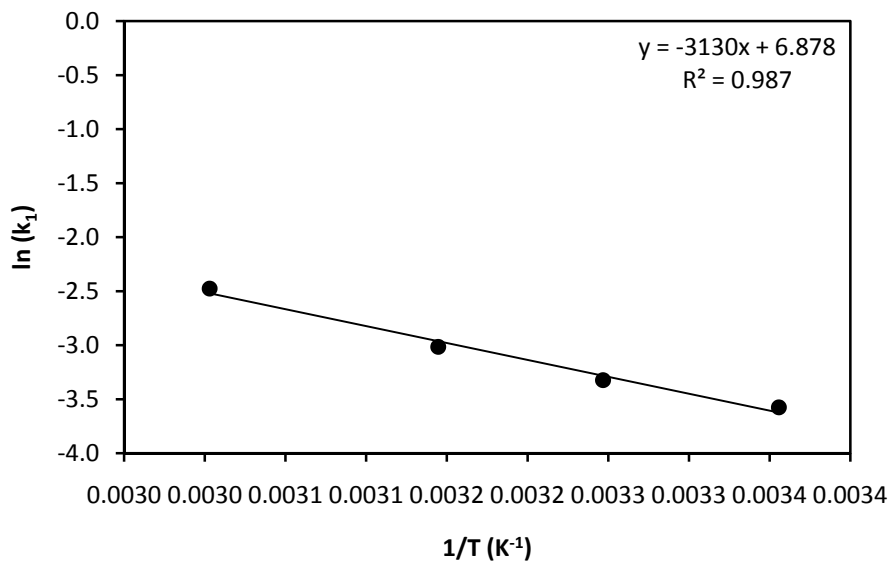
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_1 değerleri ($C_0=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $pH=4,6$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm)

k_1 (1/dak)				q_e (hesaplanan) (mg/g)			
298 K	308 K	318 K	333 K	298 K	308 K	318 K	333 K
0,0280	0,0360	0,0490	0,0840	0,7334	0,5827	0,6610	1,0887

Yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo first order) için E_a (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ grafiği şekil 4.42'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.16. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için $\ln k_1$ değerleri ($C_0=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $pH=4,6$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm)

T (K)	$1/T$ (K^{-1})	k_1	$\ln k_1$
298	0,0034	0,0280	-3,5756
308	0,0032	0,0360	-3,3242
318	0,0031	0,0490	-3,0159
333	0,0030	0,0840	-2,4769



Şekil 4.42. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_1$ eğrisi ($C_0=30$ mg/L, $pH=4,6$, $m=5$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı birinci derece kinetik hız ifadesi için E_a bulunmuştur.

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT$$

$$y = -3130x + 6,8787$$

$$-3130 = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 26,02 \text{ kJ/mol} = 6,22 \text{ kcal/mol}$$

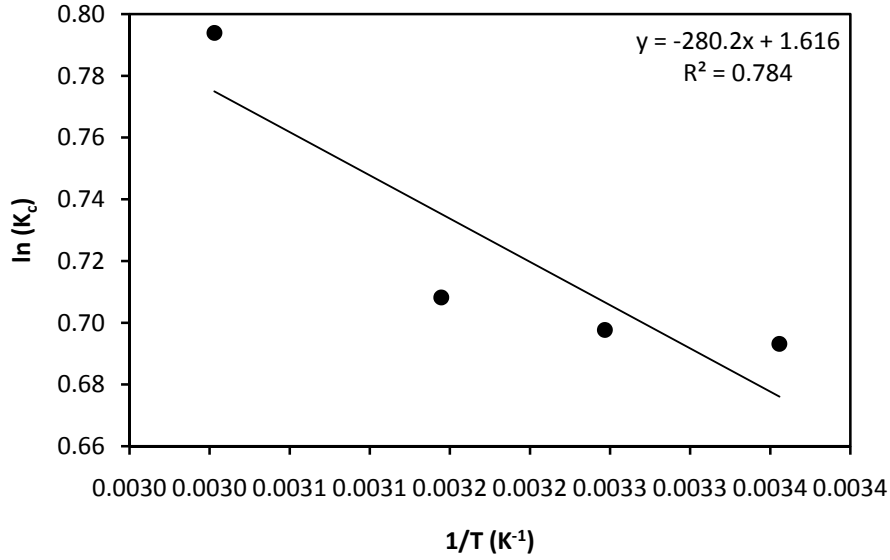
Şekil 4.43'te $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi $-\Delta H^\circ/R$ değerine, kesim noktası ise $\Delta S^\circ/R$ değerine eşitlenerek ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln K_c = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Çizelge 4.17. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için K_c ve ΔG° değerleri ($C_o=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $pH=4,6$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm, $t=60$ dak.)

T (K)	C_e (mg/L)	C_o (mg/L)	$C=C_o-C_e$ (mg/L)	$K_c=C/C_e$	$\ln K_c$	ΔG° (kJ/mol)
298	10	30	20,00	2,0000	0,6931	-1,7173
308	9,97	30	20,03	2,0090	0,6977	-1,7865
318	9,90	30	20,10	2,0303	0,7082	-1,8723
333	9,34	30	20,66	2,2120	0,7939	-2,1979



Şekil 4.43. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ eğrisi ($C_o=30$ mg/L, pH=4,6, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm, $t=60$ dak.)

Buradan $\Delta H^\circ = 2,33$ kJ/mol ve $\Delta S^\circ = 0,013$ kJ/mol K olarak bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada modifiye edilmiş havuç küspesi (MCR) ile sulu çözeltilerden Mn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi incelemiştir. Deneysel verilerle aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon serbest enerjisi (ΔG°), aktivasyon entalpisi (ΔH°) ve aktivasyon entropisi (ΔS°) hesaplanmıştır. Adsorpsiyon endotermiktir ve en iyi sonuçlara yüksek sıcaklıklarda ulaşılmıştır. 20 ile 60°C arasında ve pH 5,25'te yapılan çalışmalarda Çizelge 4.18'deki sonuçları elde etmişlerdir (Güzel *et al.* 2008).

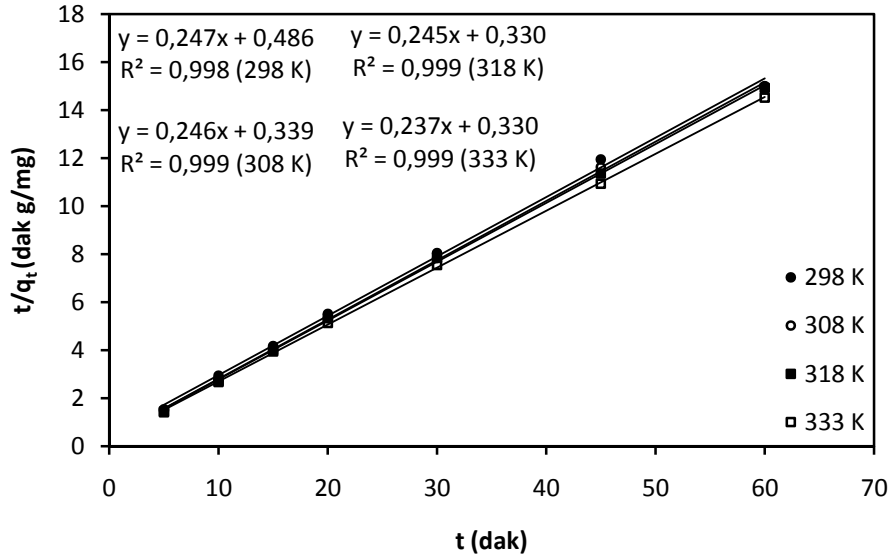
Çizelge 4.18. MCR ile sulu çözeltilerden ağır metal giderme çalışmasının kinetik sonuçları (Güzel *et al.* 2008)

		Metal iyonları						
		Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)			
E _a (kJ/mol)		9,81	9,91	10,02	10,58			
R ²		0,9962	0,9967	0,9996	0,9946			
Metal iyonları	ΔH°	R ²	ΔG°			ΔS°		
	(kJ/mol)		(kJ/mol)			(kJ/mol K)		
			293 K	313 K	333 K	293 K	313 K	333 K
Mn(II)	27,18	0,9903	6,15	5,37	4,94	0,072	0,070	0,067
Co(II)	23,94	0,9969	5,01	4,94	4,72	0,065	0,061	0,058
Ni(II)	26,88	0,9989	4,93	3,68	2,03	0,075	0,074	0,075
Cu(II)	26,23	0,9998	4,15	2,81	1,22	0,075	0,075	0,075

Yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo second order) için t'ye karşı t/q_t(deneysel) grafiği (Şekil 4.44) çizilerek q_e(hesaplanan) ve k₂ değerleri bulunmuştur.

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn²⁺ iyonları için t/q_t (dak g/mg) değerleri (C₀=30 mg/L, m=5 g/L, pH=4,6, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

Sıcaklık (K)	298	308	318	333	298	308	318	333
t (dak)	q _t (deneysel)=(C ₀ -C _e)/m (mg/g)				t/q _t (dak g/mg)			
5	3,2540	3,3600	3,4600	3,5440	1,5366	1,4881	1,4451	1,4108
10	3,4040	3,6100	3,6880	3,7480	2,9377	2,7701	2,7115	2,6681
15	3,5940	3,7320	3,7480	3,8040	4,1736	4,0193	4,0021	3,9432
20	3,6300	3,7460	3,7520	3,8980	5,5096	5,3390	5,3305	5,1308
30	3,7300	3,8300	3,8100	3,9760	8,0429	7,8329	7,8740	7,5453
45	3,7680	3,8700	3,9620	4,1160	11,9427	11,6279	11,3579	10,9329
60	4,0000	4,0060	4,0200	4,1320	15,0000	14,9775	14,9254	14,5208



Şekil 4.44. Farklı sıcaklıklarda zamana göre meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ($C_0=30$ mg/L, pH=4,6, $m=5$ g/L, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$ denklemi kullanılarak; $1/k_2q_e^2$ değeri grafikten elde edilen kesim noktalarına, t/q_e değeri ise eğimlere eşitlenmiş ve buradan farklı sıcaklıklardaki q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.21).

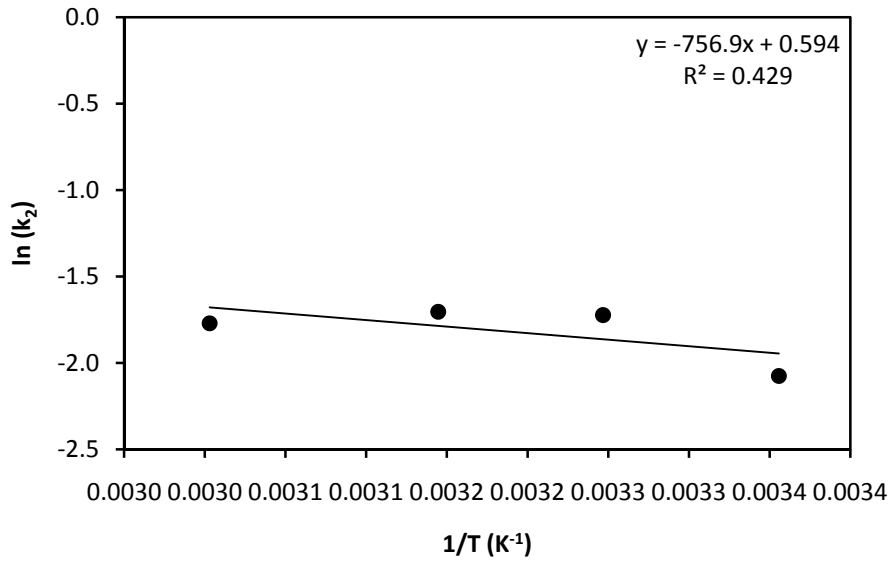
Çizelge 4.20. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için q_e (hesaplanan) ve k_2 değerleri ($C_0=30$ mg/L, $m=5$ g/L, pH=4,6, K.H.=200 rpm, P.B.=0,25-0,50 mm)

k_2 (g/mg dak)				q_e (hesaplanan) (mg/g)			
298 K	308 K	318 K	333 K	298 K	308 K	318 K	333 K
0,1255	0,1785	0,1819	0,1702	4,0486	4,0650	4,0816	4,2194

Yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi (pseudo second order) için E_a (aktivasyon enerjisi) hesaplanırken gerekli olan $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği Şekil 4.45'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklarda meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için $\ln k_2$ değerleri ($C_0=30$ mg/L, $m=5$ g/L, $pH=4,6$, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm)

T (K)	1/T (K ⁻¹)	k_2	$\ln k_2$
298	0,0034	0,1255	-2,0752
308	0,0032	0,1785	-1,7231
318	0,0031	0,1819	-1,7043
333	0,0030	0,1702	-1,7707



Şekil 4.45. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ eğrisi ($C_0=30$ mg/L, $pH=4,6$, $m=5$ g/L, $K.H.=200$ rpm, $P.B.=0,25-0,50$ mm)

Aşağıdaki denklemde grafiğin eğimi kullanılarak yalancı ikinci derece kinetik hız ifadesi için E_a bulunmuştur.

$$k_2 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT$$

$$y = -756,93x + 0,5944$$

$$-756,93 = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 6,29 \text{ kJ/mol} = 1,50 \text{ kcal/mol}$$

Elde edilen sonuçlara göre meşe palamudu atığı atığı ile Mn^{2+} biyosorpsiyonunun, yalancı ikinci derece kinetik modeline (pseudo second order) uyum sağladığı saptanmıştır. Zaten yalancı ikinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_e değerlerinin deneysel verilerdeki q_e değerlerine çok yakın olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, bir atık ile başka bir atığın arıtılması ilkesi çerçevesinde iki farklı atığın ağır metal gideriminde biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Biyosorpsiyon ile sulu ortamdan ağır metal gideriminin, pH, karıştırma hızı, biyosorpsiyon süresi, başlangıç metal ve biyosorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve partikül boyutuna bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Çay fabrikası atığı ve meşe palamudu atığı biyosorbent olarak kullanılmıştır. Bu biyosorbentlerle Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon ile giderilmesi; kesikli biyosorpsiyon sisteminde ayrı ayrı araştırılarak elde edilen deneysel verilerle aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Metal iyonlarının biyosorpsiyonunda pH'nın biyosorpsiyon hızını, kapasitesini ve şiddetini doğrudan etkilediği görülmektedir. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonunda en yüksek giderim verimi pH 3,5'ta, meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonları için en yüksek giderim verimi pH 4,6'da elde edilmiştir. Pb^{2+} iyonları pH 3,5'ta %94,07 oranında giderilirken, pH 2'de %85,98'e düşmüştür. Mn^{2+} iyonları pH 4,6'da %66,67 oranında giderilirken, pH 3'te %40,17 oranına düşmüştür. Düşük pH değerlerinde, hücre duvarı yapısında bulunan fonksiyonel grupların iyonize olarak hücre topaklaşmasının engellendiği, fakat Pb^{2+} iyonları için pH 4'te ve Mn^{2+} iyonları için pH 6,5'ta hücrelerin bir araya toplanarak aktif bölgelerin azalması nedeniyle verimde azalma olduğu düşünülmektedir. Pb^{2+} iyonları için pH 4'ün üzerinde ve Mn^{2+} iyonları için ise pH 6,5'in üzerinde çökeltme gözlenmesi nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır.

Başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla, birim biyosorbent başına düşen metal iyonu konsantrasyonu arttığından, biyosorpsiyon verimi düşmektedir. Çay atığı ile 50-200 mg/L arasındaki Pb^{2+} konsantrasyonlarında çalışılmıştır ve çalışmada metal konsantrasyonu 70 mg/L olarak belirlenmiştir. 70 mg/L Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunda verim %94,07 iken, 200 mg/L'de bu verim %77,39 oranına düşmektedir. Meşe palamudu atığı ile 30-200 mg/L arasındaki Mn^{2+}

konsantrasyonlarında çalışılmıştır ve çalışmada metal konsantrasyonu en yüksek giderim veriminin sağlandığı 30 mg/L olarak belirlenmiştir. 30 mg/L Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunda verim %66,67 iken, 200 mg/L'de bu verim %33,23 oranına düşmektedir. Çay atığı ve meşe palamudu atığı ile yapılan çalışmalarda ilk 15 dakikada dengeye gelen sistemde, Pb^{2+} ve Mn^{2+} biyosorpsiyonunda adsorplanan en yüksek metal iyonu miktarı Pb^{2+} için 22,1114 mg/g iken Mn^{2+} için bu değer 13,29 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen verilere göre her iki iyon için biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline Langmuir izoterm modelinden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Pb^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesi $K_f=4,7261$ ve adsorpsiyon şiddeti $n=2,4765$ olarak bulunmuştur. Mn^{2+} iyonları için ise adsorpsiyon kapasitesi $K_f=1,2601$ ve adsorpsiyon şiddeti $n=2,1227$ olarak belirlenmiştir.

Sabit başlangıç metal iyonu konsantrasyonunda, biyosorbent konsantrasyonunun artmasıyla daha çok yüzey alanı elde edildiğinden ve birim biyosorbent başına düşen metal iyonu azaldığından, biyosorpsiyon verimi artmaktadır. Pb^{2+} için $C_0=70$ mg/L ve $m=3$ g/L çay atığı konsantrasyonunda %86,28 verim elde edilirken, $m=7$ g/L'de bu değer %94,07'ye yükselmiştir. Mn^{2+} için $C_0=30$ mg/L ve biyokütle konsantrasyonu $m=3$ g/L'de verim %57,13 iken $m=5$ g/L'de %66,67'ye yükselmiştir.

Çay atığı ve meşe palamudu atığına metal iyonlarının biyosorpsiyonunda 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında çalışılmıştır. Karıştırma hızı 50 rpm'den 300 rpm'ye çıkarıldığında biyosorpsiyon verimi Pb^{2+} iyonları için %81,35'ten %95,70'e ve Mn^{2+} iyonları için ise %46,60'tan %67,50'ye yükselmiştir. Bu çalışmada her iki metal için de karıştırma hızı 200 rpm olarak seçilmiştir. 200 rpm karıştırma hızında Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonları için giderim verimleri sırasıyla %94,07 ve %66,67 olarak bulunmuştur.

Pb^{2+} ve Mn^{2+} iyonları için biyosorpsiyon 24 saat boyunca takip edilmiştir. Ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 4,15 mg/L'ye ve Mn^{2+} iyonları ise 1 saatin sonunda 10 mg/L'ye düşmüştür.

Sıcaklık parametresinin adsorpsiyon prosesleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Ancak bu çalışmada sıcaklık adsorpsiyon üzerinde çok önemli etkide bulunmamıştır. Bu durum, ağır metal gideriminde fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda partikül boyutunun adsorpsiyon üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Çay atığı ile Pb^{2+} iyonları için yapılan çalışmalarda $\leq 0,125$ mm partikül boyutunda elde edilen biyosorpsiyon verimi %95,18 iken, $\geq 0,50$ mm partikül boyutunda verim %88,51'e düşmüştür. Meşe palamudu atığı ile Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonundan elde edilen verimler ise $\leq 0,125$ mm için %69,23 iken, $\geq 0,50$ mm partikül boyutunda verim %63,07'ye düşmektedir. Bu çalışmada Pb^{2+} iyonları için partikül boyutu 0,125-0,25 mm arasında seçilmiştir ve biyosorpsiyon verimi %94,07 olarak bulunmuştur. Mn^{2+} iyonları için ise partikül boyutu 0,25-0,50 mm arasında seçilmiştir ve biyosorpsiyon verimi %66,67 olarak bulunmuştur.

Çay atığı için yapılan aktifleştirme çalışmasında Pb^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için optimum şartlar; başlangıç metal konsantrasyonu $C_0=70$ mg/L, biyokütle konsantrasyonu $m=7$ g/L, pH=3,5, karıştırma hızı=200 rpm, sıcaklık $T=25^\circ C$, partikül boyutu=0,125-0,25 mm, zaman $t=60$ dakika olarak belirlenmiştir. Meşe palamudu atığı için yapılan aktifleştirme çalışmasında Mn^{2+} iyonlarının biyosorpsiyonu için optimum şartlar ise; başlangıç metal konsantrasyonu $C_0=30$ mg/L, biyokütle konsantrasyonu $m=5$ g/L, pH=4,6, karıştırma hızı=200 rpm, sıcaklık $T=25^\circ C$, partikül boyutu=0,25-0,50 mm, zaman $t=60$ dakika olarak belirlenmiştir. Aynı şartlar altında aktifleştirme öncesinde ortamda adsorplanmadan kalan Pb^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 4,15 mg/L iken, aktifleştirme sonrasında 1,59 mg/L'ye düşmüştür. Bu durumda verim ise %94,07'den %97,73'e yükselmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi aktifleştirme çalışması ile biyosorpsiyon verimi arttırılmıştır. Aynı şekilde, aktifleştirme öncesinde ortamda

adsorplanmadan kalan Mn^{2+} iyonları 1 saatin sonunda 10 mg/L iken, aktiveştirme sonrasında 0,01 mg/L'ye düşmüştür. Bu durumda verim ise %66,67'den %99,97'ye yükselmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi aktiveştirme çalışması ile biyosorpsiyon verimi arttırılmıştır.

Sonuç olarak; biyosorpsiyon bir saat boyunca izlendiğinde çay atığı pH 3,5'ta, 200 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 0,125-0,25 mm partikül boyutunda ve 7 g/L biyosorbent ilavesiyle 70 mg/L başlangıç Pb^{2+} konsantrasyonunda, %94,07 ile optimum giderim verimine ulaşılırken; meşe palamudu atığı pH 4,6'da, 200 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 0,25-0,50 mm partikül boyutunda ve 5 g/L biyosorbent ilavesiyle 30 mg/L başlangıç Mn^{2+} konsantrasyonunda, %66,67 ile optimum giderim verimine ulaşmıştır. Denemelerin sonucunda elde edilen değerler doğrultusunda, kullanılan çay atığı ve meşe palamudu atığı örneklerinin metal iyonlarının biyosorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabilceği görülmüştür. Çevreye zarar vermeden bir atık ile başka bir atığın giderilmesi prensibine dayanan, ekonomik ve hızlı olması nedeniyle ideal bir yöntem olan biyosorpsiyon işleminin, ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında önemli yararlar sağlayacağı kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adhiya, J., Cai X., Sayre R. T., Traina S. J., 2002. Binding of aqueous cadmium by the lyophilized biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 210 (1), 1-11.
- Akar, S.T., Görgülü, A., Anılan, B., Kaynak, Z., Akar, T., 2009. Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpos albus*: Batch and dynamic flow studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 126-133.
- Aksu, Z. and Kutsal T., 1986. The microorganism usage in waste water treatment containing heavy metal ions. *Çevre*, 2, 5-10.
- Aksu, Z., 1988. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*' e biyosorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üni., Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Aksu, Z. and Kutsal, T., 1990. A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *Chlorella vulgaris*: *Envir. Techn.*, 11, p 979-987.
- Aksu, Z., Sağ, Y. and Kutsal, T., 1992. The biosorption of copper(II) by *C. vulgaris* and *Z. ramigera* : *Envir. Techn.*, 13, p 579-586.
- Aksu, Z., Sağ Y., Nourbakhsh M. ve Kutsal T., 1994. Atıksulardaki bakır (II), krom (VI) ve kurşun (II) iyonlarının çeşitli mikroorganizmalara adsorplanarak giderilmesinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi*, Yayın No: 20.
- Aksu, Z., 2001. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium(II) Biosorption by *C. Vulgaris* in a Batch System: effect of temperature, Separation and Purification Technology, 21, 285-294.
- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., 1997. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem.Tech. Biotechnol.*, 69, 27-34.
- Al-Subu, M.M., 2002. The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*), cinchona (*Eucalyptus longifolia*), and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions. *Advances in Environmental Research*, 6 (4), 569-576.
- Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R.A., 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132, 299-309.
- Anonim, 1980. Metal Kaplama Sanayi Atık Suları. D.S.İ. Genel Müdürlüğü, Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayını, 4-13, Ankara.
- Anonim, 1988. Su Kirliliği Yönetmeliği, Resmi Gazete, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Anonim, 1991. Türkiye'nin Çevre Sorunları Vakfı Yayınları. 481s, Ankara.
- Argun, M.E., Dursun, Ş., Karataş, M. and Gürü, M., 2008. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, 99, 8691-8698.
- Bacon, E. and Kirch M., 1987. Competitive transport the toxic heavy metals lead, mercury and cadmium by macrocyclic ligands. *Journal of Memb. Sci.*, 32 (2-3), 159-173.
- Balkaya, N. ve Cesur H., 2002. Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ekoloji Çevre Dergisi*, Cilt: 11, Sayı: 42, 27-29.

- Başçı, N., Kocadağıstan E. and Kocadağıstan B., 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. *Desalination*, 164 (2), 135-140.
- Bayhan, Y.K., 1996. Çapraz akış mikrofiltrasyon sistemi kullanılarak *S. cerevisiae* ile endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi. Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, 117 s, Erzurum.
- Benefield, L.D., Judkins JR, J. F. and Weand B.L., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Englewood Cliffs, 433-435 p, New Jersey.
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin:kinetic and equilibrium studies. *Wat. Res.* 36, 2463-2474.
- Beolchini, F., Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., 2004. Copper biosorption by *Sphaerotilus natans* confined in UF membrane module: experimental study and kinetic modeling. *Hydrometallurgy*, 72 (1-2), 21-30.
- Bhattacharyya, K.G. and Sharma A., 2004. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, B113, 97-109.
- Bilgin, A. ve Balkaya N., 2003. Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Ekoloji Çevre Dergisi, Cilt:12, Sayı:47, 1-4, Samsun.
- Bingöl, A., Keskinler B., Uçun H., Bayhan Y.K. ve Çakıcı A., 2003. Modifiye edilmiş maya kullanılarak kromat anyonlarının biyosorpsiyonu. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu IV, Gebze-Kocaeli, s 418-422.
- Bingöl, A., Uçun H., Bayhan Y.K., Karagündüz A., Çakıcı A. and Keskinler B., 2004. Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast. *Bioresource Technology*, 94 (3), 245-249.
- Brady, D. and Duncan, J. R., 1994, Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*, *Appl. Microbial. Biotechn.*, 41, p 149-154.
- Brown, P.A., Gill, S.A. and Allen, S.J., 2000. Metal removal from wastewater using peat (Review Paper). *Wat. Res.*, Vol.34, No.16, p 3907-3916.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochem* 2002; 37:1129–34.
- Churchill, S.A., Walters J.V., Churchill P. F., 1995. Sorption of heavy metals by prepared bacterial cell surfaces. *Journal of Envir. Eng.*, 121 (10), 706-711.
- Clark, W.J., Viessman W. and Hammer M.J., 1971. *Water Supply and Pollution Control*. International Textbook Company, 383-453.
- Cleasby, J. L., 1975. Iron and Manganese Removal, *J.AWWA*, 67, 147-149.
- Coughlin, W. R., Matsui, I., 1976. Catalytic Oxidation of Aqueous Mn(II), *J. Catalysis*, 41, 108-123.
- Crist, H. R., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls: *Envir. Sci. and Technol.*, 15, 10, p 1212-1217.
- Cruz, C.C.V., Da Costa A.C.A., Henriques C.A. and Luna A.S., 2003. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 91, Issue 3, 249-257.
- Çakmak, L. ve Demir T., 1997. Su kirliliği ve etkileri. *Çevre ve İnsan Dergisi*, Sayı 36, 26-29.

- Çepel, N., 1983. Genel Ekoloji. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ. Ü. Yayın no. 3155, O.F. Yayın no. 352, s 155, İstanbul.
- Çevre Kanunu, Kabul Tarihi 9.8.1983, Yayını 11.8.1983 Tarih ve 18132 Sayılı Resmi Gazete, 175-187.
- Davis, A.T., Volesky B., Mucci A., 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. Water Research, 37 (18), 4311-4330.
- De Rome, L., and Gadd, G.M., 1987, Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*. Appl. Microbiol. Biotech. 26, 84-90.
- Doğan, M. and Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere, 50, 517-528.
- Dökmeci, İ., 1999. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevleri, (3. baskı), s 339, 346, 488-501.
- Dönmez, G.Ç., Aksu, Z., Öztürk, A. and Kutsal, T. 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of algae. Process Biochemistry, 34, 885-892.
- Durham, W.B., 1974. Toxicology of Environmental Pollutants. Industrial Pollution-VNR/9, 1-10.
- Dündar, M., 2004. Doğal ve titrek kavak (*Populus Tremula L.*) ormanı ölü örtüsü ile sulu çözeltilerden bakır ve krom giderimi. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Dündar, M., Nuhoglu, Ç. and Nuhoglu, Y., 2008. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. Journal of Hazardous Materials, 151, 86-95.
- Ekinci-Doğan, C., Ergüney E., Akçin G., Aslan A., 2003. Biosorption of Au(III) and Cu(II) from aqueous solution by a non-living *Cetraria islandica (L.) Ach.* biomass. 2nd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, September 14-17, Şile, İstanbul.
- Ekmekyapar, F., 2004. Bakır ve kurşun iyonlarının *Cladonia rangiformis* Hoffm. İle biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Eroğlu, H., Yapıcı, S., Nuhoglu, Ç. and Varoğlu, E., 2009. An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea. Journal of Hazardous Materials, 163, 607-617.
- Feng, D., Aldrich C., 2004. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. Hydrometallurgy, 73 (1-2), 1-10.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T. and Roddick, F.A., 2000. Biosorption of metals in brown seaweed. Wat. Res., Vol.34, No.1, p 196-204.
- Gadd, G.M., 2000. Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. Current Opinion in Biotechnology, 11 (3), 271-279.
- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A.S. and Gerçel, H.F., 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. Applied Surface Science, 253, 4843-4852.

- Giammanco, S., Valenza, M., Pignato, S., Giammanco, G., 1996. Mg, Mn, Fe and V Concentrations in the Ground Waters of Mount Etna (Sicily). *Wat.Res.*, Vol.30, No.2, 378-386.
- Göksungur, Y., Üren S., Güvenç U., 2003. Biosorption of copper ions by caustic treated waste baker's yeast biomass. *Turk J. Biol.*, 27, 23-29.
- Göksungur, Y., Üren, S. and Güvenç, U., 2005. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass. *Bioresource Technology*, 96, 103-109.
- Gruodeva, V.I., Groudev S.N. and Doycheva, A.S., 2001. Bioremediation of waters contaminated with crude oil and toxic heavy metals. *Int. J. Miner. Process.*, 62 (1-4), 293-299.
- Gupta, V.K., Gupta M. and Sharma S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Gupta, S., Kumar, D. and Gaur, J.P., 2008. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials. *Chemical Engineering Journal*, Vol.148, p 226-233.
- Gurnham, F.C., 1965. *Industrial Waste Water Control*. Academic Press, 169-196 p, 339-356 p, USA.
- Gündüz, T., 1994. *Çevre Sorunları*. Bilge Yayıncılık, 200 s, Ankara.
- Güzel, F., Yakut, H. and Topal, G., 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota L.*) residues. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1275-1287.
- Hannas, S.A., Jelus M. and Cohen J.M., 1977. Removal of uncommon trace metals, by physical and chemical treatment process. *JWPCF*, 2297-2309.
- Hassler, J. W., 1974. *Purification with activated carbon*: Chemical Publishing Co., USA, p 390.
- Hayes, T.D. and Theis T.L., 1978. Effects and fate of selected heavy metals in anaerobic digestion. *Annual Purdue Industrial Waste Conf. Proceedings*, 157-173.
- Ho, Y.S. and McKay G., 1999. Batch lead(II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and Kinetics. *Trans IChemE*, Vol. 77, Part B, 165-173.
- Ho, Y.S., Chiang T.H. and Hsueh Y.M., 2004. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemistry*, In press.
- Iqbal, M., Saeed A., Akhtar N., 2002. Petiolar felt- sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water. *Bioresource Technology*, 81 (2), 151-153.
- Iqbal, M. and Edyvean R. G. J., 2004. Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Minerals Engineering*, 17 (2), 217-223.
- İleri, R., 2000. *Çevre Biyoteknolojisi*. Sakarya Üni., Çevre Mühendisliği Bölümü, I. Baskı, 501, 504, 661 s, Adapazarı.
- Jalali, R., Ghafourian H., Asef Y., Davarpanah S.J., Sepehr S., 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (3), 253-262.

- Kaçar, B., 1987. Çayın Biyokimyası ve İşlenme Teknolojisi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yayını No: 6, 329 s., DSI Matbaası, Ankara.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and Namasivayam, C., 2001. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Separation and Purification Technology*, 24, 497-505.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2002. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji ve Malzeme Müh.Bölümü, İTÜ, İstanbul.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D.R., 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Tech.*, 70 (1), 95-104.
- Karadaş, M., 2004. Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Karpuzcu, M., 1984. Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Karpuzcu, M., 1991. Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. Kubbealtı Dizgi Merkezi, İstanbul, (üçüncü baskı), s 8, 16, 96-97, 296-301.
- Keskinler, B., Çakıcı A. ve Yıldız E., 1994. Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Prosesler. A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Ders Notları No:35, 356 s, Erzurum.
- Kim, J.S., Han, S.W., Hwang, I.G., Bae, J.H. and Tokunaga, S., 1999. A study of synthesis of adsorbents for removal of heavy metal ions using inorganic waste materials. 615-618, Proceedings of the 8th APCCChE Congress.
- Kim, D.S., 2004. Pb²⁺ removal from aqueous solution using crab shell treated by acid and alkali. *Bioresource Technology*, 94, 345-348.
- Kratochvil, D. and Volesky B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16 (7), 291-300.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C. and Boddu V.M., 2007. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.153, p 1222-1234.
- Kuyucak, N. and Volesky B., 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. *Biotechnology Letters*, 10 (2), 137-142.
- Lanouvette, H.K., 1977. Heavy metals removal. *Chem. Engineering Textbook Issue*, 73-80.
- Li, Q., Wu S., Liu G., Liao X., Deng X., Sun D., Hu Y. and Huang Y., 2004. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Separation and Purification Technology*, 34, (1-3), 135-142.
- Lugo, V.L., López S.H., Díaz, C.B., Núñez, F.U. and Bilyeu, B., 2009. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1255-1264.
- Macaskie, L. E. and Dean A.C., 1989. Microbial metabolism desolubilization and deposition of heavy metals: metal uptake by immobilized cells and application to the detoxification of liquid wastes. *Advances in Biotechnological Processes*, 12, 159-201.

- Machado, R., Santos C., Correia M.J.N., Carvalho J.R., 2003. Biosorption of copper by grape stalks and pine bark biomasses. *Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3 (1), 108-118.
- Malkoç, E. and Nuhoglu, Y., 2003. The removal of chromium(VI) from synthetic wastewater by *Ulothrix zonata*. *Fresenius environmental Bulletin*, 12(4), 376-381.
- Malkoç, E., 2005. Farklı adsorbent türleri ile sulardan ağır metal giderimi. Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Ens., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Erzurum.
- Malkoç, E., Nuhoglu, Y. and Abalı, Y., 2006. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. *Chemical Engineering Journal*, 119, 61-68.
- Malkoç, E. and Nuhoglu, Y., 2007. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 54, 291-298.
- Matheickal, J.T., Yu, Q. and Woodburn G.M., 1999. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*. *Wat. Res.*, Vol.33, No.2, p 335-342.
- McKay, G. and Bino M. J., 1990. Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water. *Environmental Pollution*, 66 (1), 33 –53.
- Metcalf, L. and Eddy H. P., 1972. *Waste Water Engineering*. Mac Graw-Hill, Inc., 346-353 p, USA.
- Metcalf, L. and Eddy H. P., 1991. *Waste Water Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. Mac Graw-Hill, Inc., 3rd Ed./ Revised by Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., 1334 p, USA.
- Mohan, D. and Chander, S., 2006. Single, binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 76-87.
- Moon, C.J. and Lee, J.H., 2005. Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. *Process Biochemistry*, 40, 1279-1283.
- Mutluay, H. ve Demirak A., 1996. *Su Kimyası*. Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş./ Teknik Dizisi, 1. Basım, 139 s, İstanbul.
- Nebel, J.B., 1981. *Environmental Science, The Way The World Works*. Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, 344 p, New Jersey.
- Nedelkoska, T.V. and Doran P.M., 2000. Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. *Minerals Eng.*, 13 (5), 549-561.
- Nourbakhsh, M., Sağ, Y., Özer, D., Aksu, Z. ve Kutsal, T., 1996. Cr⁺⁶ İyonlarının çeşitli biyosorbentlere adsorpsiyonunun kesikli karıştırmalı kaptaki incelenmesi. VII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Özet No: 8.
- Nuhoglu, Y., Malkoç E., Gürses A., Canpolat N., 2002. The removal of Cu(II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*. *Bioresource Technology*, 85 (3), 331-333.
- Nuhoglu, Y., and Oğuz, E., 2003. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. *Process Biochem.* 38, 1627-1631.
- Onar, N.A., 1989. Hava kirinde bulunan eser metallere kurşun, kadmiyum ve cıvaya maruziyetin belirlenmesinde biyolojik materyal seçimi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi*, 1, 3, 55.

- Özcan, A.S., Gök, Ö. and Özcan, A., 2009. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499-509.
- Özer, A., Özer, D., Ekiz, H.İ., Aksu, Z., Kutsal, T. ve Çağlar, A., 1997. Demir(III) iyonlarının *Schizomeris Leibleinii*'ye adsorpsiyonu. *Doğa-Tr.J. of Eng. and Env. Sci.* 21, 183-188.
- Özer, A., Özer D., Ekiz H. İ., 1999. Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochemistry*, 34, 919-927.
- Özer, A., Özer D. and Özer A., 2004. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochem.* In press.
- Panayotova, M.I., 2001. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. *Waste management*, 21, 671-676.
- Pekin, B., 1983. *Biyokimya Mühendisliği (Biyoteknoloji)*. Ege Üni., Kimya Fak. Yayınları No:3, 409 s, İzmir.
- Rangsayatorm, N., Pokethitiyook P., Upatham E.S., Lanza G.R., 2004. Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel. *Environment International*, 30 (1), 57-63.
- Ross, S. And Oliver, J.P., 1964. *On Physical Adsorption: John Wiley and Sons, USA*, p 9-11, 17-18, 126-127.
- Ross, I.S. and Townsley, C.C., 1986. The uptake of heavy metals by filamentous fungi. In: Eccles, H., Hunt, S., editors. *Immobilisation of Ions by Biosorption*. Chicester, U.K., Ellis Horword, 49-58.
- Rostami, Kh., Joodaki M.R., 2002. Some studies of cadmium adsorption using *Aspergillus niger*, *Penicillium austurianum*, employing an airlift fermenter. *Chem. Engineering Journal*, 89 (1-3), 239-252.
- Ruthven, D.W., 1984. *Principles of Adsorption*, John Wiley and Sons, New York.
- Sağ, Y., 1988. *Zoogloea ramigera* ile krom ve kadmiyum adsorpsiyonu. Yüksek Mühendislik Tezi, H. Ü. Fen Bilimleri Ens., Ankara.
- Sağ, Y. and Kutsal, T., 1989. The use of *Zoogloea ramigera* in waste water treatment containig Cr(VI) and Cd(II) ions. *Biotechn. Letters*, 11, p 145-149.
- Sağ, Y., 1993. Atıksulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesi ve geri kazanılması için en uygun biyosorbent türünün seçilmesi ve değişik reaktör sistemlerinin matematiksel incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üni., Fen Bil. Ens., Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara.
- Sağ, Y., Özer D., Kutsal T., 1995. A comparative study of the biosorption of lead (II) ions to *Z. ramigera* and *R.arrhizus*. *Process Biochemistry*, 30 (2), 169-174.
- Sağ, Y., Kaya A., Kutsal T., 1998. The simultaneous biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: application of the adsorption models. *Hydrometallurgy*, 50 (3), 297-314.
- Sağ, Y., Kaya A., Kutsal T., 2000. Biosorption of lead (II), nickel (II) and copper (II) on *Rhizopus arrhizus* from binary ternary metal mixtures. *Seperation Science and Technology*, 35 (16), 2601-2617.
- Sağlam, M.T., Karakaplan S. ve Kırımhan S., 1984. Erzurum'da kentsel atıksuları ile sulanan tarım topraklarında kimyasal kirlenme. Sempozyum-6, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

- Salihoğlu, İ., 1978. Su Kirlenmesi, Parametreleri, Kaynakları ve Denetimi. DSİ 864, 1-5.
- Saltabaş, Ö., 1998. Cansız su bitkileri ile atıksulardaki bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasına etki eden faktörler. Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Ens., Analitik Anabilim Dalı, İstanbul.
- Samsunlu, A., 1999. Çevre Mühendisliği Kimyası. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, 4. Baskı, 396 s, İstanbul.
- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M.Z., Chergui, A. and Kerchich, Y., 2004. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. Biochemical Engineering Journal, 19, 127-135.
- Shumate, S.E., Strandberg, G.N. and Parrott, J.R., 1978. Biological removal of metal ions from aqueous process streams. Biotech. Bioeng., 8,13-20.
- Stranberg, G.N., Shumate, J.E. and Parrott, J.R., 1981. Microbiol cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol. 41, 237-245.
- Şengül, F., 1986. Heavy metal and toxic material pollution due to industrial waste water discharge into the İzmir Bay. Çevre, 2, 25-32.
- Şengül, F., Küçükğül, Y.E., 1998. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Müh. Mim. Fak. Yayın Bürosu, 162-165, İzmir.
- Taner, F., Karaaslan, S., Ünyayar, A., Öztürk, F.F., Mazmancı, M.A., Nalçacı, O.B. ve Urgan, M., 1995. Özmaya fabrikası atıksularının anaerobik arıtımının araştırılması. Çevre Sempozyumu, s 103-110, Erzurum.
- Temizel, S., 1988. Damlatmalı filtrelerde metal zehirliliğinin etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bil. Ens., Trabzon.
- Ting, Y. P., Lawson, F. and Prince, I. G., 1989. Uptake of cadmium and zinc by the alga *C. vulgaris*: Part I individual ion species, Biotech. and Bioeng., 34, p 990-999.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and thorium: Biotechn. and Bioeng., 23, 583-604.
- Tünay, O., 1996a. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Tünay, O., 1996b. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, 1. Baskı, İ.T.Ü. Basımevi, İstanbul.
- Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ., 2001. Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi (lead removal from wastewaters by natural zeolites), DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3 (2), 13-19.
- Ucun, H., Bayhan Y. K., Kaya Y., Çakıcı A., Algur Ö. F., 2002. Biosorption of chromium(IV) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Bioresource Technology, 85, 155-158.
- Ucun, H., Bayhan Y. K., Kaya Y., Çakıcı A., Algur Ö. F., 2003. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. Desalination, 154 (3), 233-238.
- Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S. and Rukanuzzaman, M., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials, 164, 53-60.
- Uslu, G., Ekiz H.İ., Özer A. ve Özer D., 1995. Rhizopus arrhizus'un üremesine kurşun(II) iyonunun etkisi. Çevre Sempozyumu, Erzurum, s 139-146.
- Ürün, H., 1983. Kirlilik faktörünün ekolojik denge üzerindeki tesiri. DSİ Teknik Bülteni, 37-55.

- Vagheti, J.C.P., Lima, E.C., Royer, B., Cunha, B.M., Cardoso, N.F., Brasil, J.L. and Dias, S.L.P., 2009. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 270-280.
- Vasudevan, P., Padmavathy V., Dhingra S. C., 2003. Kinetics of biosorption of cadmium on baker's yeast. *Bioresource Technology*, 89 (3), 281-287.
- Veglio, F. and Beolchini, F., 1997a. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, 44 (3), 301-316.
- Veglio, F., Beolchini, F. and Gasbarro A., 1997b. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp. *Process Biochemistry*, 32 (2), 99-105.
- Volesky, B., 2000. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press, Inc., 396 p, Florida, USA.
- Volesky, B., 2001, Detoxification of metal-bearing effluents : Biosorption for the next centry. *Hydrometallurgy*, 59 (2-3), p 203-216.
- Weber, J. R., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley-Interscience, 640 p, USA.
- Yang, J. and Volesky, B., 1999. Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*, 33 (15), 3357-3363.
- Yıldız, K., Sipahioğlu, Ş. ve Yılmaz, M., 2000. Çevre Bilimi. Gündüz Eğitim ve Yayıncılık, Ankara, s 106-112, 143.
- Yılmaz, K., 1977. Etibank bakır işletmesi artıkları ile bulaşık Maden-Dicle çayı sularının koyunların karaciğer fonksiyonları ve kan tablosuna etkilerine ilişkin klinik araştırmalar. Doktora Projesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Yin, P., Yu, Q., Jin, B. and Ling, Z., 1999. Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. (Research Not) *Wat. Res.*, 33 (8), p 1960-1963.
- Zhan, X.M. and Zhao, X., 2003. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*, 37(16), 3905-3912.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1981 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. 2003 yılında çift anadal programıyla girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nden 2006 yılında mezun oldu. Ekim 2005 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.