

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**BİYOKÜTLE KULLANILARAK
METAL İYON BİYOSORPSİYONU**

Melike KALE

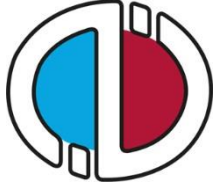
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

BİLECİK, 2018

Ref. No: 10194118



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimler Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**BİYOKÜTLE KULLANILARAK
METAL İYON BİYOSORPSİYONU**

Melike KALE

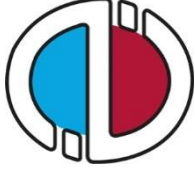
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

BİLECİK, 2018

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (BAP: 2017- 01. BŞEÜ. 03- 10) tarafından desteklenmiştir.



ANADOLU UNIVERSITY



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering**

METAL ION BIOSORPTION USING BIOMASS

**Melike KALE
Master' s Thesis**

**Thesis Advisor
Dr. Yunus Emre ŞİMŞEK**

BİLECİK, 2018



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 13/06/2018 tarih ve 33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/06/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike KALE' nin "*Biyokütle Kullanılarak Metal İyon Biyosorpsiyonu*" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

ÜYE : Prof. Dr. Sait YORGUN

ÜYE : Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../.....
tarih ve sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince, gerek bilimsel konularda gerek manevi anlamda benden yardımlarını esirgemedi beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK' e, bilgi ve tecrübesiyle beni aydınlatan ve çalışmalarımı her aşamada destekleyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere getirerek her konuda maddi ve manevi destek sağlayan kıymetli babam Ahmet KARADAĞ' a, şefkatiyle beni saran annem Aysel KARADAĞ' a, bana her zaman güç veren kardeşim Betül KARADAĞ' a, her aşamada beni teşvik eden eşim Mesut KALE' ye ve beni her zaman gülümseten sevgili kızım Melike Aygöl KALE' ye en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca Yüksek Lisans Tez çalışmamı destekleyen Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada Nikel (Ni (II)) iyonlarının Trabzon hurması (*Diospyros kaki L.*) yapraklarından elde edilen biyokütle ile biyosorpsiyon yeteneği araştırılmıştır. Biyosorpsiyon verimini etkileyen değişken olarak, pH, biyokütle miktarı, sıcaklık, zaman, ağır metal konsantrasyon seçilmiş ve adsorpsiyon sonuçları Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca biyosorpsiyon kinetiği ve izotermi gibi birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller ile araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda *Diospyros kaki L.* kullanılarak Nikel (Ni (II)) ağır metal giderimi için en iyi verim 25 ppm ağır metal iyon konsantrasyonu, 150 µm partikül boyutu, pH 5, 0.2 g biyokütle miktarı, 40 °C sıcaklık ve 90 dk zaman sonunda % 89 olarak bulunmuştur. Ayrıca, biyosorpsiyon sürecinin aydınlatılması amacıyla Elementel analiz, FT-IR, SEM, XRD ve BET karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diospyros kaki; Biyosorpsiyon; Ağır metal; Nikel adsorpsiyonu

ABSTRACT

In this study the biosorption ability of the biomass obtained from *Diospyros kaki* for the removal of Nickel (Ni (II)) ions was investigated. As the variables which affect the biosorption yield, pH, biosorbent mass, temperature, time and concentration were selected and the fitness of adsorption results into the Langmuir and Freundlich models was investigated. Also, the biosorption kinetics and isotherms was studied by pseudo first and pseudo second kinetic models. In the results of experimental studies the best removal of Nickel (Ni (II)) heavy metal ions by using *Diospyros kaki L.* was found to be % 89 at heavy metal ion concentration 25 ppm, particle size 150 μm , pH 5, biomass mass 0.2 g, temperature 40 $^{\circ}\text{C}$, time 90 minutes. Also, elemental analysis, FT-IR, SEM, XRD and BET characterization studies were carried out to enlighten the biosorption process.

Keywords: Biosorption; Diospyros Kaki; Heavy metal; Nickel adsorption

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI

TEŞEKKÜR

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK SULAR.....	3
2.1 Atık Suların Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2 Atık Suların Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3 Atık Suların Biyolojik Özellikleri	4
2.4 Atıksu Arıtım Yöntemleri	4
2.5 İleri Arıtım Yöntemleri	5
2.5.1 Ultrafiltrasyon	5
2.5.2 Elektrodializ	5
2.5.3 İyon değişimi.....	5
2.5.4 Çökelme	6
2.5.5 Biyoremediasyon.....	6
2.5.6 Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon.....	6
2.6 Atık Sulardaki Ağır Metaller ve Toksik Etkileri.....	8
2.7 Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi.....	9
2.8 Bir Ağır Metal Olarak Nikel (Ni).....	11
3. BİYOSORPSİYON.....	12
3.1 Biyosorpsiyon İzotermi.....	12
3.1.1 Freundlich biyosorpsiyon izotermi	13
3.1.2 Langmuir biyosorpsiyon izotermi	13
3.2 Biyosorpsiyon Kinetiği.....	14
3.2.1 Sanki birinci dereceden kinetik model.....	14

3.2.2	Sanki ikinci dereceden kinetik model	15
3.3	Biyokütle Türleri ve Özellikleri	15
3.4	Biyosorpsiyon Sürecinin Avantajları	15
3.5	Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler	15
3.5.1	Biyokütlenin yüzey alanı.....	16
3.5.2	Biyokütlenin tanecik boyutu	16
3.5.3	Karıştırma hızı.....	16
3.5.4	Çözelti asitliği- bazlığı (pH)	16
3.5.5	Sıcaklık.....	16
3.5.6	Başlangıç derişimi	17
3.6	Çalışmanın Amacı	17
4.	LİTERATÜR ÖZETİ.....	18
5.	TRABZON HURMASI (DİOSPYROS KAKI L.).....	21
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
6.1	Uygun Biyokütlenin Belirlenmesi ve Hazırlanması.....	26
6.2	Boyut Küçültme ve Elek Analizi.....	26
6.3	Ham Maddenin Elementel Analizi	26
6.4	Ham Madde Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi	26
6.5	Ham Maddenin Yüzey Alanı Analizi	26
6.6	Ham Maddenin Yüzey Morfolojisi	27
6.7	Ham Maddenin Mineralojik Analizi	27
6.8	Adsorpsiyon Çözeltisi Derişiminin Belirlenmesi.....	27
6.9	Kullanılan Malzemeler ve Çözeltiler	27
6.10	Biyosorpsiyon Çalışmaları	27
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	29
7.1	pH Etkisi.....	29
7.2	Biyosorban Miktarı.....	30
7.3	Biyosorpsiyon Kinetiği.....	31
7.3.1	Sanki birinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.....	31
7.3.2	Sanki ikinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi	32
7.4	Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri.....	33
7.4.1	Freundlich izotermi	34

7.4.2	Langmuir izotermi.....	34
7.5	Biyokütle Karakterizasyonu	35
7.5.1	Ham maddenin elementel analizleri.....	36
7.5.2	Ham maddenin FTIR analizleri.....	36
7.5.3	Ham maddenin yüzey analizi (BET).....	37
7.5.4	Ham maddenin yüzey morfolojisi analiz sonuçları.....	37
7.5.5	Ham maddenin Nikel giderimi sonrası enerji dağılım (EDX/EDS) ve haritalama spektrumu.....	38
7.5.6	Ham maddenin Nikel giderimi sonrası XRD spektrumu	39
8.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....	40
	KAYNAKLAR	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. İçme sularında izin verilebilir ağır metal iyonları ve değerleri	8
Çizelge 2.2 Bazı endüstrilerin atıklarında bulunan ağır metaller	9
Çizelge 2.3. Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri.....	10
Çizelge 5.1. Diospyros kaki bitki morfolojisi	21
Çizelge 5.2. Diospyros yapraklarındaki ana bileşenler	24
Çizelge 7.1. Sanki birinci dereceden kinetik modellerine ilişkin bulgular.....	32
Çizelge 7.2. Sanki ikinci dereceden kinetik modellerine ilişkin bulgular.....	33
Çizelge 7.3. Ni (II) giderimi için Freundlich izotermi K_F , n ve R_F^2 değerleri	34
Çizelge 7.4. Ni (II) giderimi için Langmuir izotermi K_L , q_{max} ve R_L^2 değerleri	35
Çizelge 7.5. Diospyros Kaki L. Bitkisi yapraklarının elementel analiz sonuçları.....	36
Çizelge 7.6. Diospyros Kaki L. Bitkisi yapraklarının yüzey analiz (BET) sonuçları....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 5.1. Trabzon hurması (<i>Diospyros kaki L.</i>).....	22
Şekil 7.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda absorplanmadan kalan Nikel (II) iyon derişimi	29
Şekil 7.2. Ni (II) iyonları kullanılarak biyosorban miktarının, biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi	30
Şekil 7.3. Ni (II) iyonları kullanılarak karıştırma süresi ve sıcaklığın biyosorpsiyon üzerine etkisi.....	31
Şekil 7.4. Ni (II) için biyosorpsiyon denge bulgularının sanki birinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.....	32
Şekil 7.5. Ni (II) için biyosorpsiyon denge bulgularının sanki ikinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.....	33
Şekil 7.6. Ni (II) giderimi için Freundlich izotermi K_F , n ve R_F^2 değerleri	34
Şekil 7.7. Ni (II) İçin Langmuir İzoterm Eğrisi.....	35
Şekil 7.8. Ham maddenin FTIR spektrumu.....	36
Şekil 7.9. Ham maddenin SEM görüntüleri a) (1000) ve b) (2000) büyütme.....	37
Şekil 7.10. Adsorpsiyon sonrası ham maddenin a) SEM görüntüsü ve b) EDX/EDS spektrumu.....	38
Şekil 7.11. Adsorpsiyon sonrası ham maddenin Haritalama (Mapping) görüntüsü.....	38
Şekil 7.12. Ağır metal giderimi sonrası ham maddenin XRD spektrumu.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BOİ	:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
°C	:	Santigrat
C ₀	:	Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu
C _e	:	Dengede çözeltide kalan çözünmüş maddenin denge derişimi
dk	:	Dakika
DNA	:	Deoksiribonükleikasit
EC	:	Avrupa Komisyonu
g	:	Gram
g/cm ³	:	Gram/santimetreküp
k ₁	:	Sanki birinci dereceden hız sabiti
k ₂	:	Sanki ikinci dereceden hız sabiti
K _L	:	Langmuir izoterm sabiti
K _F	:	Freundlich izoterm sabiti
k.h.	:	Karıştırma hızı
KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
mg/L	:	Miligram/litre
n	:	Freundlich izoterm sabiti
Ni	:	Nikel
q _e	:	Dengede 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

q_t	:	Farklı zamanlarda adsorplanan madde miktarı
q_1	:	Birinci dereceden kinetik model için adsorpsiyon
q_2	:	Sanki ikinci dereceden kinetik model için adsorpsiyon kapasitesi
q_m	:	Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi
q_{max}	:	Langmuir izotermine ait deneysel sabit
rpm	:	Devir/dakika
ppm	:	Milyonda bir
R^2	:	Regresyon katsayısı
R_1^2	:	Sanki birinci dereceden kinetik model regresyon katsayısı
R_2^2	:	Sanki ikinci dereceden kinetik model regresyon katsayısı
R_F^2	:	Freundlich izoterm regresyon katsayısı
R_L^2	:	Langmuir izoterm regresyon katsayısı
t	:	Zaman
T	:	Sıcaklık
TSE	:	Türk standartları enstitüsü
μg	:	Mikrogram
μm	:	Mikrometre
WHO	:	Dünya sağlık örgütü

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan nüfus ve sanayileşme nedeniyle endüstriyel ve kentsel atıklarda artmıştır. Çevre kirliliğinin ana nedenlerinden biriside bu tür atıkların doğaya kontrolsüz bir biçimde salınmasıdır. Toksik olarak doğaya bırakılan ağır metaller canlı organizma bünyesinde birikmektedir. Demir-çelik sanayi, otomotiv sanayi, petrol sanayi ve madencilik gibi endüstri kuruluşlarının çoğunda arıtma sistemi bulunmadığından atık sular alıcı ortama salınmaktadır. Canlıların en temel yaşam kaynağı olan su bu ağır metallerle kirlenmektedir. Sudaki kirlenme suyun kalitesini bozmaktadır. Bu nedenle su kirliliği önemli bir sorun haline gelmektedir. Sudaki kirlenme suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak bozunmasına neden olduğundan canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Toprak ve havanın kirlenmesi nedeniyle yağmur ve kar gibi doğal etkenler ile ağır metaller suya geçmektedir. Suyun kirlenmesiyle bitkiler, hayvanlar, su ürünleri ve tarım ürünlerine ağır metaller geçerek toksik olarak depolanmaktadırlar. Böylelikle oluşan ağır metal kirliliği de doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır (Yağız, 2016; Fırat, 2007; Kabaş, 2007).

Ağır metal kirliliğini en aza indirerek kullanılabilir su kaynaklarımızı korumak için ağır metal giderim çalışmalarına son yirmi yılda büyük bir önem verilmiştir. Atık su arıtımında çöktürme, iyon değişimi, elektrodiyaliz ve adsorpsiyon en çok kullanılan arıtım yöntemleridir. Çöktürme, iyon değişimi, ultrafiltrasyon ve elektrokimyasal yöntemler ağır metal gideriminde uzun süreli, masraflı ve tam sonuç alınamayan arıtma yöntemleridir. Çalışmalarda kullanılan aktif karbon, zeolit ve polimerlerin kullanımı sulu çözeltilerden ağır metal gideriminde oldukça etkili olmasına rağmen maliyeti yüksek bir seçimdir. Bu nedenle ucuz, kullanılabilir, geri kazanımlı ve çevre dostu atık maddeler kullanılması için araştırmalar yapılmaktadır. Araştırmaların odak noktasını ise ucuz ve yenilenebilir adsorban kaynağı olarak tarımsal atıklar oluşturmaktadır (Kumbur, vd., 2005).

Türkiye 213888 km² tarımsal alana sahip olup, bu alan ile Dünya' da 14. sırada yer almaktadır. Ayrıca bu alanın sadece % 27.7' si kullanılan tarımsal alan olup, kişi başına tarımsal alan 3 dekadır. Türkiye'nin toprak verimliliği yüksektir. Tarımsal alanın % 38.4' ü ekili alanı oluştururken % 44.1' i orman olarak yer almaktadır.

Geriye kalan % 10.4' ü nadasa bırakılmış ve % 7.1' i sebze ekili alandır. Değerlendirilmeyen ve atık durumunda bulunan milyonlarca ton tarımsal atık bulunmaktadır (Biyoenerji Derneği, 2017).

Türkiye tarım alanı bakımından zengin bir ülke olduğu için ortaya çıkan tarım atıklarını kullanılabilir özelliğe dönüştürmek araştırmacılara kaynak oluşturmuştur. Son yıllarda tarımsal atıkları atık su arıtımında kullanılmasına ilişkin pek çok araştırma yapılmaktadır. Önerilen bu Yüksek Lisans Tez çalışmasında atık sulardaki Ni (II) iyonları ağır metal giderimi etkili bir yöntem olarak tarımsal bir atıkla çalışmaya yer verilmiştir.



2. ATIK SULAR

Su kirliliği, suyun doğal ortamının bozulması olayıdır. Sular insanların doğayı kirletmesiyle oluşan zararlı maddeleri kilometrelerce uzağa taşıtmaktadır. Endüstriyel, tarımsal ve evsel uygulamalar sonucu meydana gelerek canlılara zarar veren, atık maddeler bulunduran sulara atık sular denilmektedir (Viel, vd., 2003).

Atık sulardaki kirlenmeyi oluşturan etmenler řu şekilde sınıflandırılabilir.

- a) **Mikrobiyolojik kirlenme:** Patojen mikroorganizmaların neden olduğu kirliliklerdir. Patojen bakteriler su ortamında üreyerek insan sağlığını tehdit etmektedir. Mikrobiyolojik kirlilik yok edilene kadar arıtma sağlanmaktadır (Aksu, 1988).
- b) **Organik kirlenme:** Bitki ve hayvan artıklarının neden olduğu kirliliktir. Sularda bulunan bu kirleticiler Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ve Kimyasal Oksijen İhtiyacını (KOİ) parametrelerini yükseltmektedir.
- c) **İnorganik kirlenme:** Demir, klorür, azot, fosfor gibi suya verilen maddelerin neden olduğu kirliliktir. Çevreye verdikleri zararlı etkilerinden dolayı sürekli yasal kuruluşlar tarafından kontrolleri sağlanmaktadır (Metcalf, vd., 2003).

2.1 Atık Suların Fiziksel Özellikleri

Toplam katı madde miktarı evsel sularda 720 mg/ L toplam katı madde içerirken sadece 500 mg/ L' si çözünmüş halde bulunmaktadır. Atık sulardaki organik maddelerin bozulması sonucu oluşan gazlar, petrol, organik çözücüler ve yağlar kokuya neden olmaktadır. Renk, bulanıklık, koku, tat ve pH değişimi suyun estetik özelliğini değiştirmektedir. Oksijenin yüksek sıcaklıkta çözünlüğü azalacağından dolayı sularda bulunan oksijen canlılar için yetersiz hale gelecektir. Sıcaklık değişimi gazların sudaki çözünlüğünü etkilemektedir. Genelde nehir suların sıcaklığı kış aylarında daha yüksek, yaz aylarında ise hava sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta bulunmaktadır. Su; renksiz ve kokusuz bir birleşimdir. Suyun rengi endüstriyel atık, organik eriyiklere bağlı olarak değişmektedir (Çevre ve şehircilik Bakanlığı, 2017; Deniz, 2010).

2.2 Atık Suların Kimyasal Özellikleri

Atık sulardaki organik maddelerin oksidasyonu sonucu mikroorganizmaların kullanacağı oksijen ihtiyacına biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) denilmektedir. Atık sulardaki organik madde içeriği ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) olarak adlandırılmaktadır. Atık sularda kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacına göre daha fazla gereksinime sahiptir. Atık sulardaki hidrojen iyonunun yoğunluğu pH değerlerini oluşturmaktadır. İçilebilir suyun özellikleri arasında suyun pH değeri 6- 8 olması en idealidir. Evsel atık sularda suyun sertliğini su yumuşatıcılar kullanılarak klorür, atık suya verilmektedir. Atık sular alkalidir. Atık suda bulunan mikroorganizmalar için besin kaynağı azottur. Evsel atıklarda azot yüksek miktarda bulunmaktadır. Fosfor bitkilerin su içinde anormal çoğalmasına neden olmaktadır. Sülfatlar oksijensiz ortamda bakteriler tarafından hidrojen sülfüre dönüştürülmektedir. Evsel atık sularda ağır metaller bulunmakta azot, karbondioksit ve metan gibi gazlar içermektedir (Milli Eğitim Bakanlığı Aile ve Tüketici Hizmetleri, 2016).

2.3 Atık Suların Biyolojik Özellikleri

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek patojenik organizmaların miktarı belirlenir. Organik atıklar nedeniyle sulak yerlerde çoğalan alg, mantar ve bakteriler bulunmaktadır. Bu patojenler oksijen, azot, karbon gibi maddeleri tüketmekte ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden su kirliliğine ve sağlık sorunlarına neden olmadan uzaklaştırılması gerekmektedir (Metcalf, vd., 2003).

2.4 Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atık su arıtım yöntemleri fiziksel arıtma, kimyasal arıtma, biyolojik arıtma ve ileri arıtım olarak sınıflandırılabilir.

- a) **Fiziksel arıtma:** Basit ve ekonomik bir yöntemdir. Atıksu işleminin ön aşamasıdır. Izgaralar, elekler, kum tutucular bu sistemde yer almaktadır.
- b) **Kimyasal arıtma:** Suda çözülmüş maddelerin kireç, soda ya da kostik kimyasalları kullanılarak ayarlı pH 9-11' de çöktürülmesi işlemidir. Nötralizasyon, koagülasyon bu sistemde yer almaktadır.

- c) **Biyolojik arıtma:** Yarılanma süresi uzun olan biyolojik reaksiyonların mikroorganizmalarla hızlandırılması işlemine dayanmaktadır.
- d) **İleri arıtma yöntemleri:** Ultrafiltrasyon, elektrodiyaliz, iyon değişimi, çökelme, biyoremediasyon, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon sistemleri yer almaktadır.

Günümüzde ağır metal gideriminde ileri arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu arıtım yöntemleri Bölüm 2.5' de kısaca açıklanacaktır.

2.5 İleri Arıtım Yöntemleri

Atık suların arıtılmasında kullanılan ileri arıtım tekniklerinden ultrafiltrasyon, elektrodiyaliz, iyon değişimi, çökelme, biyoremediasyon, adsorpsiyon ve biyosorpsiyondur.

2.5.1 Ultrafiltrasyon

Düşük basınç kullanılarak gözenek boyutu 10-1000 Å olan membran filtrelerden ağır metal içeren sulu çözeltilerin geçirilerek, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması işlemidir. Bu arıtım yöntemi membran ile ayrılabilen koloidal çözeltiler için kullanılmaktadır. Arıtma yapılırken membran gözeneklerinin tıkanması bu arıtım işlemlerinin kullanım açısından en büyük dezavantajlarından birini oluşturmaktadır (Baker, 2004).

2.5.2 Elektrodiyaliz

Yarı geçirgen veya iyon seçici membran kullanılarak ağır metallerin atık sulardan arıtılmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemde ultrafiltrasyon da olduğu gibi gözeneklerin tıkanması en büyük problemdir (Ahalya ve Ramachandra, 2003).

2.5.3 İyon değişimi

Ağır metal iyonlarının elektrostatik kuvvetler kullanılarak katı yüzeyde tutunma (immobilizasyon) mekanizması ile gerçekleştirilmektedir. İyon değiştirme işlemi kolonda elektriksel yüklerin anyon ve katyon olarak sudan ayrılması ile yapılmaktadır. Bu arıtım işleminin maliyetin yüksek olması ve iyonların çok fazla giderilememesi en büyük problemlerden biridir (Bayhan, 2016).

2.5.4 Çökelme

Bir karışım içerisinde metal iyonlarının organik maddeler üzerine bir film şeklinde immobilize olurlar. Oluşan bu partiküllerin dibe çökmesi ile organik madde üzerinde bulunan metal iyonlarının da dibe çökmesi sağlanmış olur. Çökelme işlemi maliyeti yüksek olduğu için genellikle tercih edilmemektedir (Pulatsü, vd., 2014).

2.5.5 Biyoremediasyon

Atık sulardaki metal iyonları ile kirletilmiş olan toprak ve atık suların, bitkiler kullanılarak giderilmesi işlemidir. Zaman alan bir işlem olduğundan dolayı tercih edilmemektedir (Ahalya ve Ramachandra 2003).

2.5.6 Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon

Adsorpsiyon sistemi, çözelti ortamında bulunan ağır metallerin bir adsorban yardımıyla çözülden uzaklaştırılması işlemidir. Ağır metaller, parçacıkların yüzeyine tutunarak atık sudan ayrılması sağlanır. İyonların tutunduğu katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan iyonlara ise adsorplanan denilmektedir. Adsorpsiyon olayında kullanılan katı yüzey seçiminde canlı veya cansız bir organizma kullanılmasına biyosorpsiyon denmektedir (Atkins, 2001; Alacabey, 2014). Ağır metal arıtmada adsorpsiyon yöntemi, maliyeti düşük bir yöntem olduğu için en çok tercih edilmiş ve çalışmalar günümüzde artış göstermiştir. Endüstride adsorpsiyon yöntemi, kullanım alanı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon olayında, biyokütlenin yüzeyinde moleküller arasındaki çekim kuvvetleri etkisiyle katı yüzeyde bir tutunma gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon olayında kullanılan biyokütle taneciklerinin yüzeyinde tutunması halinde yüzeyi doymuş hale gelmektedir. Bir süre sonra biyokütlerdeki adsorplanan madde ve çözelti ortamı eşitlenerek dengeye gelecektir (Eser, 2013).

Üç tip adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ile iyonik adsorpsiyon.

a) Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde arasında Van der Waals çekim kuvveti ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Tersinir bir adsorpsiyon olup çok hızlı gerçekleşmektedir. Sıcaklıkla birlikte adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmektedir. Çok tabakalı adsorpsiyon olarak da bilinmektedir (Kabaş, 2007; Karaman, 2010).

Ağır metal iyonlarının çekim kuvvetlerinden oluşan adsorpsiyon olayında, ayrı kimyasal yapılara sahip iki faz temas ettiğinde aralarında oluşan potansiyel farkı meydana getirmektedir. Kullanılan fazlar katı ve sıvı ise çoğunlukla oluşacak olan çift tabakalıdır. Ağır metal iyonları ve katı yüzeyde oluşan çekim kuvvetleri oluşan çift tabakanın yapısını oluşturmaktadır. Biyokütlenin ağır metal iyonlarıyla temas etmesi sonucu bir elektriksel yük kazanımı sağlanmaktadır. Maddenin molekül yapısı ve iyon yoğunluğuna bakılarak tek ya da çift tabakalı adsorpsiyon olduğu belirlenmektedir (Eser, 2013).

b) Kimyasal adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde arasında kimyasal bir bağın olduğu adsorpsiyon çeşitidir. Oluşan bağ fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlüdür. Bu oluşan bağ, sıcaklıkla daha da artış göstermektedir (Kabaş, 2007; Karaman, 2010). Oluşan kimyasal bağın dayanıklılığı ortam şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon ısı yüksek olup tersinmezdir (Filiz, 2007; Hasret, 2010).

c) İyonik adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde arasında çok kuvvetli bir elektrostatik çekim kuvveti bulunmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyon, elektrik yükü az olan iyonlardan daha iyi adsorplanma kapasitesine sahiptir (Eser, 2013; Berkem ve Baykut, 1984).

Elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olanlar seçimli bir yüzeye tutunurlar (Eser, 2013).

Son yıllarda biyosorpsiyon ile ağır metal giderimine ilişkin literatürde ve sanayide uygulamaya dönük pek çok çalışmaya rastlanmıştır.

Biyosorpsiyon yöntemi 3. Bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.6 Atık Sulardaki Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

Ağır metaller, genellikle yoğunluğu 5 g/cm^3 ten büyük olan ve canlı bünyede toksik etki oluşturan elementlerdir. Bu metaller aynı zamanda toksik metaller olarak da isimlendirilirler. Kurşun, alüminyum, kadmiyum, arsenik, bakır, civa, nikel gibi ağır metaller vücuda içme sularıyla, besinlerle hatta buhar fazında yumuşak dokularda birikmeye neden olur. Çeşitli organlara hasar vererek zehirlenmelere hatta ölümlere neden olabilmektedir. Ağır metaller en zararlı kirleticiler olarak bilinmektedir. Ağır metaller düşük konsantrasyon da bile besin zinciri boyunca birikerek toksik etkilere neden olmaktadır (Pulatsü, vd., 2014; Akar ve Tunalı, 2006).

Ağır metaller doğal olarak bozulmaz ve yok edilemezler. Kurşunlu boya, diş macunu, saç ürünleri, sabun vb. kullandığımız ürünlerde bile ağır metaller bulunmaktadır. İşıtme aletleri, oyuncak vb. ürünlerde ağır metal içeren ürünlerde ağır metaller kullanılmaktadır. Otomobil egzozlarından açığa çıkan ksilen ve toluen kimyasalları günlük yaşamımızda bizi etkileyen tehlikelerden biridir. Bu nedenle ağır metaller ekolojik dengeyi bozmaktadır (İlhan, vd., 2009). İçme sularında izin verilebilir ağır metal iyon derişimleri Çizelge 2.1' da verilmiştir.

Çizelge 2.1. İçme sularında izin verilebilir ağır metal iyonları ve değerleri (mg/ L), (Acar, 2017).

Ağır Metal	TSE*	EC**	WHO***
Arsenik (As)	0	0	0
Kurşun (Pb)	0.01	0.01	0.01
Civa (Hg)	0.001	0.001	0.001
Kadmiyum (Cd)	0.005	0.005	0.003
Alüminyum (Al)	0.20	0.2	0.2
Mangan (Mn)	0.05	0.05	0.1
Selenyum (Se)	0.01	0.01	0.01
Antimon (Sb)	0.005	0.005	0.005
Demir (Fe)	0.2	0.2	0.3
Nikel (Ni)	0.02	0.02	0.02

*TSE : Türk Standartları Enstitüsü (TS- 266) , **EC : Avrupa Komisyonu , ***WHO : Dünya Sağlık Örgütü

Zararlı etkilerinden dolayı ağır metallerin çevreye zarar vermeden yok edilmesi gerekmektedir. Endüstriden çıkan atık sulardaki ağır metaller filtrelerden geçirilerek minimum düzeye indirilerek canlılara zarar vermesi engellenmektedir (Yıldırım, 2016)

Bazı sanayi prosesleri sonucu oluşan ağır metaller Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı endüstrilerin atıklarında bulunan ağır metaller (Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 2017).

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Sanayi	-	+	+	+	+	+	-	
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi Sanayi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Canlılarda belirli düzeylerde bulunması gereken ağır metaller “yaşamsal ağır metaller” olarak adlandırılırken, canlıda kalıcı hasar bırakan toksik olan ağır metallerde “yaşamsal olmayan ağır metaller” olarak isimlendirilmektedir (Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 2017).

2.7 Atık Sulardan Ağır Metal Giderimi

Endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında ters ozmos, iyon değişimi, filtrasyon, koagülasyon gibi yöntemler kullanılsada bu yöntemlerin maliyetli oluşu ve düşük derişimlerde bulunan ağır metallerin giderilmesinde uygun görülmemektedir (Rich ve Cherry, 1987). Atık su arıtımında kullanılan metotlar uzun zaman ve pahalı olduğundan dolayı günümüzde daha ucuz sistemler olması üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Son yıllarda biyolojik kökenli atıklar kullanılarak atık sulardan ağır metal giderimi çalışmalarına hız verilmiştir.

Bu çalışmalarda şekilde ölü ya da canlı organizmalar kullanılarak biyosorpsiyon çalışmalarının maliyeti düşürülmüştür. Çizelge 2.3' de bazı ağır metallerin etkileri ve arıtma yöntemleri yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Ağır metallerin kaynakları, etkileri ve arıtım yöntemleri (Ihsanullah, vd., 2016).

Ağır metal	Kirlilik kaynağı	Toksik etkisi	Arıtma yöntemi
Kurşun	Boya endüstrisi	Anemi	Ters ozmos
	Pestisit	Kanser	İyon değişimi
	Madencilik	Böbrek hastalığı	Filtrasyon
	Kömür yanması	Sinir sistemi bozukluğu	Biyosorpsiyon Kimyasal çöktürme
Kadmiyum	Çelik endüstrisi	Böbrek hastalığı	İyon değişimi
	Bataryalar	Kanser	Çöktürme
	Metal kaplama	Bronşit	Biyosorpsiyon
		İskelet sistemi hastalıkları	Koagülasyon Membran filtrasyon
Arsenik	Pestisitler	Deri, akciğer, böbrek kanseri	Kireç giderme
	Madencilik	Ölü doğum	Ters ozmos
	Ahşap koruma	İşitme kaybı	İyon değişimi
	Volkanik kayalar	Nörolojik hastalıklar	Koagülasyon
	Fungisitler	Üreme sistemi rahatsızlıkları	Mikro filtrasyon Demir-mangan değişimi
Nikel	Alaşım sanayi	Akciğer kanseri	Membran sistemi
	Elektro kaplama	Solunum rahatsızlıkları	İyon değişimi
	Gümüş kazanımı	Kusma, baş ağrısı	Biyosorpsiyon
	Batarya üretimi	Öksürük	Elektroliz Koagülasyon

2.8 Bir Ağır Metal Olarak Nikel (Ni)

Nikel metali periyodik tabloda VIII B grubunda bulunmakta olup atom numarası 28, erime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2913 °C, atom ağırlığı 58.71 gr/ mol olarak yer almaktadır. Yarılanma ömrü 92 yıldır. Nikel klor, kükürt ve oksijen elementlerle yaptığı bileşikler genelde suda çözünebilirler. Nikel sulu ortamda Ni (II) iyonu halinde olup yeşil renkte bulunmaktadır (Habashi, 1997; Demiralay, 2007).

Kloantit (NiAs_2), pendlandit (Fe,NiS), millerit (NiS), annabergit $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yaygın olarak bilinen Nikel mineralleridir. Nikelin ilk kullanım alanlarından birisi de Nikel minerallerin cama renk vermek için kullanılmasıdır. Nikel gümüş renkli bir element olup, yüksek aşınma direnci ve oksidasyona olan dayanımı nedeniyle endüstride paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları gibi her türlü korozyona dayanıklı alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikel içerisine ağırlıkça % 0.05 oranında Mangan eklenerek MnS çökeleği sağlanarak daha kırılğan bir yapı oluşturulmaktadır. Nikelin sertliği diğer karbonca düşük çeliklere göre daha yumuşak bir yapıya sahiptir. Sülfürlü cevherlerden kavurma ve indirgeme işlemleri ile saf Nikel elde edilebilmektedir (Filiz, 2007; İpek, 2008).

Saf olarak Nikel elementi ise katalizör olarak pillerde, bozuk paralar, mıknatıslarda, elektrot, çeşitli alaşım, buji, makine parçaları ve tıbbi protez gibi metal üretimlerinde kullanılmaktadır (Kahvecioğlu, vd., 2004)

Nikel değişik endüstri alanında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Madencilikte, atıkların yakılması gibi işlemler yapılırken atmosfere Nikel yayılmakta aynı zamanda batarya üretimi, alaşım sanayi, elektro kaplama ve gümüşün geri kazanımında nikel kirliliği ortaya çıkmaktadır (Kartal, vd., 2004; Ihsanullah, vd., 2016).

Canlı organizmada bulunan Nikel elementi canlılarda DNA' yı bozarak mutasyona sebep olmaktadır. Ayrıca öksürük, akciğer kanseri, solunum sistemi rahatsızlıkları, bulantı, kusma, baş ağrısı gibi toksik etkileride olmaktadır. Ağır metalin giderimi için elektroliz, membran filtrasyon, iyon değiştirme gibi adsorpsiyon artırım yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Çokadar, vd., 2003; Ihsanullah, vd., 2016).

3. BİYOSORPSİYON

Biyosorpsiyon endüstri atık sularında bulunan ağır metallerin ya da metal iyonlarının biyolojik kökenli organizmaların yüzeyine tutunması işlemidir (Zhou ve Kiff, 1991). Biyosorpsiyon süreci biyokütlenin yüzey alanı ile ağır metal çözeltisinin teması ve ağır metalin yüzeyinde tutması ile gerçekleşmektedir (Pulatsü, vd., 2014). Çözeltide bulunan iyonlar ile biyokütle yüzeyindeki atom kuvvetleri tarafından biyokütlenin yüzeyine doğru bir çekim göstermektedir. Bu olay sonucunda biyokütle yüzeyi ve çözeltide bulunan iyonlar arasında bir denge sağlanacaktır (Özer, 2007).

Ağır metallerin üzerinde biriktirdiği organizmaya biyokütle denir (Rangsayatom, vd., 2002). Biyokütlenin üzerine tutunan ağır metal sıvısına ise biyosorbent denilmektedir. Biyosorpsiyon olayı metal iyonu türü, biyokütle miktarı, sıcaklık, çözelti, pH ve derişim farklılıklarına bağlı olarak değişmektedir (Hamutoğlu, vd., 2012).

Son yıllarda artan çevre bilinci ile endüstri kuruluşlarının atıkları için yapılan yasal düzenleme ve yönetmelikler, düşük maliyetli arıtım sistemlerini gündeme getirmiştir. Bu nedenle ucuz ve tekrarlanabilir özellikte bulunan biyokütle ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları hızlı bir şekilde yaygınlaştırılmıştır. En büyük avantajı ise tüm biyolojik canlı ve cansız her şeyin biyosorpsiyon yönteminde kullanılabilir olmasıdır (Tobin, vd., 1994).

3.1 Biyosorpsiyon İzotermeleri

Sabit sıcaklıkta birim biyokütle tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişki biyosorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır (Karaman, 2010). Biyosorpsiyonda sıcaklık denge verileri izoterm modeller aracılığıyla çizilebilir. Biyosorpsiyon süreci, izoterm modelleri ile anlaşılabilir (Karabulut, vd., 2000).

Başlıca izoterm çeşitleri; Freundlich, Langmuir, Dubinin- Radushkevich, Brunauer- Emmet- Teller izotermeleridir. En çok kullanılan izotermeler ise Freundlich ve Langmuir izotermeleridir (Aksu, vd. 1999). Bu izotermelerin kısa bir açıklaması Bölüm 3.1.1 ve 3.1.2' de verilmiştir.

3.1.1 Freundlich biyosorpsiyon izotermi

Heterojen yüzeyde meydana gelebilen bir biyosorpsiyon eşit dağılmadığını ve çok tabakalı biyosorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Freundlich izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.2)$$

Bu eşitliklerde;

q_e : Birim ağırlık başına adsorplanan madde miktarı (mg/ g)

C_e : Denge anındaki çözeltide kalan madde miktarı (mg/ L)

K_F : Biyosorpsiyon kapasitesi (mmol/ g)

n : Sabittir.

Burada $\ln q_e$ ' nin $\ln C_e$ ' ye karşı çizilen grafiğin eğiminden n değeri, eğimle grafiğin kesiştiği noktadan ise K_F değeri hesaplanmaktadır.

3.1.2 Langmuir biyosorpsiyon izotermi

Biyosorpsiyon moleküllerin tek tabaka halinde adsorlandığı ve enerjisinin yüzeyin her yerinde eşit şekilde olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminde biyosorpsiyon lineer bir şekilde ilerlemektedir. Denge haline ulaşıldığında optimum biyosorplama miktarına ulaşılmış olunur.

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + b C_e} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.4)$$

Bu eşitliklerde,

C_e : Denge anında çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/ L),

q_e : Biyokütlenin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/ g),

q_m : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi

K_L : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir sabitidir.

(3.4) eşitliğine göre C_e ' ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m , kesim değerinden ise K_L sabiti hesaplanır.

3.2 Biyosorpsiyon Kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiği, oluşan kimyasal reaksiyonların hız basamağını belirlemek için kullanılmaktadır (Çoban, 2011).

Reaksiyon hız basamağını belirlemek için çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Literatürde en çok rastlanan kinetik model Sanki (pseudo) birinci dereceden ve sanki ikinci dereceden kinetik modellerdir. Adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler yardımıyla önerilen kinetik modelin uygunluğu regresyon analizleri ile doğrulanabilmektedir (Erkurt, 2006). Bu çalışmada kullanılan Sanki birinci dereceden ve Sanki ikinci dereceden kinetik modeller bölüm (3.2.1) ve (3.2.2)' de kısaca açıklanmıştır.

3.2.1 Sanki birinci dereceden kinetik model

Kesikli karıştırmalı sistemdeki biyosorban, serbest bulunan hücre süspansiyonu olarak kullanılmış olunan süre, hücre duvarında bulunan bağlanma merkezlerine iyonların tutulmasının kolay hale gelir. Böyle bir analizde analiz edilen derişimin, hücre yüzeyindeki derişime eşit olarak kabul edilmektedir.

Sanki birinci dereceden hız eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde,

q_e : Dengedeki biyosorplanan madde miktarı (mg/ g)

q_t : herhangi bir t anındaki biyosorpsiyon madde miktarı (mg/ g)

k_1 : sanki birinci dereceden hız sabiti (g/ mg dak.)

k_1 hız sabiti $\ln (q_e - q_t)$ ' nin t ' ye karşı grafiğe geçirilerek belirlenir. Buradan elde edilen grafiklerin regresyon katsayısına (R^2) değerleri bulunarak uygunluğuna bakılır.

3.2.2 Sanki ikinci dereceden kinetik model

Biyosorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla, biyosorpsiyon süresince hız kontrolü yapılan kontrol basamağı olan biyosorpsiyon mekanizmasıyla uyumlu haldedir. İkinci derece hız eşitliği aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte,

q_e : Maksimum biyosorpsiyon madde kapasitesi (mg/ g)

q_t : t zamanında biyosorplanan madde miktarı (mg/ g)

k_2 : Sanki ikinci derece biyosorpsiyon için denge hız sabiti (g/ mg dak.)

3.3 Biyokütle Türleri ve Özellikleri

Biyosorpsiyon sonucunda çözücüsünden ayrılarak seçilen biyokütle üzerine yapışması ile gerçekleşir. Hidrofobik maddeler hidrofilik malzemelere oranla daha fazla adsorplanma gösterirler bu özellikten dolayı inorganik malzemeler daha az tercih edilmektedir. Biyosorpsiyon sürecinde verimi, biyokütlenin büyüklüğü ve biyokütlenin yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Seçilen biyokütle her zaman bol miktarda bulunabilen ve atık malzeme niteliği taşımalıdır. Biyokütlenin ucuz ve ulaşılabilir olması kaynak olarak önemli bir nitelik taşımaktadır.

3.4 Biyosorpsiyon Sürecinin Avantajları

Biyosorpsiyon süreci, ucuz, kolay elde edilebilen ve tekrar kullanılabilirliği, büyük yüzey alanına sahip olması, biyosorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması, çevresel koşullara uygunluğu nedeniyle diğer arıtma yöntemlerine göre daha avantajlıdır (Deniz, 2010).

3.5 Biyosorpsiyona Etki Eden Faktörler

Kullanılan biyokütlenin yüzey alanı, tanecik boyutu, biyosorpsiyon sıcaklığı, pH ve karıştırma hızı gibi çeşitli parametreler biyosorpsiyona etki etmektedir (Kayacan, 2007).

3.5.1 Biyokütlenin yüzey alanı

Biyokütlenin yüzey alanı arttıkça biyosorplamada madde miktarı artmaktadır. Biyosorban yüzey alanının büyük olması temas edilen alanın fazla olması ve birim başına tutulan miktarın artması demektir. Bu yüzden adsorbanın gözenekli bir yapıya sahip olması tercih sebebidir (Yörükoğulları, 2000).

3.5.2 Biyokütlenin tanecik boyutu

Biyokütlenin tanecik boyutu biyosorpsiyon hızını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Biyosorpsiyon çalışmalarında tanecik boyutu küçüldükçe biyosorpsiyon hızı artmaktadır (Yağız, 2016).

3.5.3 Karıştırma hızı

Biyosorpsiyon hızı karıştırma hızıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Karıştırma hızının artmasıyla iyon çözeltisi ile biyokütle arasında etkileşim artarak biyosorpsiyonuda arttırmaktadır. Karıştırma hızının fazla olması iyon çözeltisi ile biyokütle arasında oluşan bağı bozmaktadır (Mustafaoğlu, 2011).

3.5.4 Çözelti asitliği- bazlığı (pH)

Çözelti ortamının asidik veya bazik olması biyosorpsiyon sürecini etkilemektedir. Bazı maddelerde düşük pH' da fazla miktarda iyonlaşma yaşanırken, bazılarının da ise yüksek pH' lara çıktığında daha fazla biyosorpsiyona neden olduğu bilinmektedir. Ortamın pH değerinin düşmesiyle organik kirliliklerin adsorpsiyonunda artış gözlenmektedir (Weber, 1972).

3.5.5 Sıcaklık

Biyosorpsiyon hızı sıcaklığa bağlı endotermik ya da ekzotermik olarak gerçekleşebilir. Biyosorpsiyon olayında sıcaklık artışı yaşandığında reaksiyon hızında arttığı düşünülmektedir. Sıcaklıkla ve biyosorplanan madde miktarı doğru orantılı olarak artıyorsa endotermik adsorpsiyondur. Ekzotermik biyosorpsiyonda ise artan sıcaklık karşısında madde miktarının azalması ile oluşmaktadır (Tekir, 2006).

3.5.6 Başlangıç derişimi

Biyosorplanan maddenin miktarı ile ağır metal çözeltilinde iyon derişimi biyosorpsiyon hızını etkilemektedir. İyon derişimi değerleri farklı bir çözeltide birim hacimde tutulan iyon miktarı değişecektir (Yağız, 2016).

Literatür çalışmaları incelendiğinde metal iyonlarının tutunma verimi (giderimi) başlangıç iyon derişimi ile arttığı görölmektedir.

3.6 Çalışmanın Amacı

Endüstriyel atık ve atık suların çoğu ağır metal içermektedir. Ağır metaller yer altı ve yer üstü sulara karışarak canlılar üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı son yıllarda önemli bir sorun haline gelmiştir. Ağır metaller biyolojik olarak bozunamadıkları için canlı vücudunda birikerek toksik etki gösterirler.

Atık sulardaki ağır metal gideriminde fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin ağır metallerini istenen düzeyde giderememe, yüksek maliyetli donanım, atık bertarafı için yüksek enerji gereksinimi gibi dezavantajları vardır.

Ağır metal gideriminde bunların dışında ileri arıtma metotları da kullanılmaktadır. Bu arıtmada; azot giderimi, fosfor giderimi, iyon değiştirme, filtrasyon, ultrafiltrasyon, dezenfeksiyon, ters ozmos, çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri uygulanır.

Bu yöntemlerin tümü ağır metal giderimi süreçlerinde kullanılmasına rağmen en çok tercih edilen yöntem, biyosorpsiyon yöntemidir. Ağır metal gideriminde biyosorpsiyon; atık sulardaki ağır metalin uzaklaştırılması amacıyla bu metali tutabilecek özellikler gösteren biyokütlelerin kullanılması işlemidir.

4. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde adsorpsiyon ile ağır metal giderimine ilişkin pek çok çalışma vardır. Fakat burada tezin ana konusu oluşturan bitki yapraklarının biosorban olarak kullanımına dair bazı önemli çalışmalara kısaca yer verilmiştir.

Tomar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Citrus Limonum (Limon) yapraklarının florür giderimini araştırmışlardır. Deneysel koşullar pH, adsorban miktarı, temas süresi ve sıcaklık seçilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 35 °C’de 150 dakikada ve optimum pH 2’ de maksimum % 70 verimle Florür giderimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmış ve en uygun adsorpsiyon izoterminin Freundlich izotermi olduğu belirtilmiştir (Tomar, vd., 2014).

Syzygium Cumini (Java eriği) yapraklarının sabit yatak kolonunda Kadmiyum (II) ağır metal giderimi çalışmalarında adsorpsiyon deneysel çalışmalarında ağır metal çözeltisi akış hızı, ilk derişimi ve miktarı ve yatak yüksekliğinin Kadmiyum metal giderimine etkisi incelenmiştir. Adsorban miktarının artışı ile kadmiyum derişimi artmış ve yatak yüksekliğinin artışı ile gideriminin azaldığı bulunmuştur. Sabit yatak adsorpsiyon kolonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 5.5 pH’ da, 100 mg/ L ilk derişimde, 15 cm yatak yüksekliğinde ve 40 mL/ dakika akış hızında 29.08 mg/ g olarak bulunmuştur. Ayrıca karakteristik kolon adsorpsiyon parametreleri Bohart- Adams, BDST, Thomas ve Yoon- Nelson modelleri ile incelenmiştir (Rao, vd., 2011).

Bakır giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, biosorban kaynağı olarak bir tür kauçuk ağacı olan Hevea Brasiliensis kullanılmıştır. Ağır metal ilk derişimi, pH, adsorban miktarı, sıcaklık ve partikül boyutunun ağır metal giderim kapasitesine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8.92 mg/ g olarak bulunmuştur. Ayrıca Langmuir, Freundlich ve Dubinin- Raduschkevich izotermi çalışmaları yapılmış ve en uygun izotermi yüksek regresyon katsayısı ile ($R^2= 0.9909$) Dubinin- Raduschkevich izotermine uyduğu bulunmuştur (Nghah ve Hanafiah, 2008).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada ise Fragaria Ananassa (çilek) yapraklarının amonyum gideriminde kullanılmışlardır. pH ve katyon ve anyon etkilerinin etkisi deneysel çalışmalar ile desteklenmiştir.

Ağır metal çözeltilerine eklenen K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi katyon ve anyonlarının adsorpsiyon kapasitesine etkilerinin önemsiz olduğu Zn^{2+} ve Al^{3+} gibi katyonların çözeltiden amonyum gideriminde olumsuz etkilere sahip oldukları belirtilmiştir. Deneysel çalışmalar Langmuir ve Freundlich modelleri ile incelenmiş ve Langmuir modeli ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15, 25 ve 35 °C’de sırasıyla 3.93, 6.05 ve 7.66 mg/ g olarak hesaplanmıştır (Liu, vd., 2010).

Okaliptüs yapraklarının Krom (VI) ağır metal giderimi çalışması Liu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. 8 saatlik kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda 30 °C’de, 250 rpm karıştırma hızında ve pH 4’ de % 90’ nın üzerinde Krom (VI) ağır metali giderilmiştir (Liu, vd., 2018).

Palmiye yapraklarının Bakır, Kobalt ve Demir ağır metal gideriminin ayrıntılı bir çalışması Sadeek ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bakır, Kobalt ve Demir ağır metallerin verimle çözeltiden en yüksek giderim pH 9’ da sırasıyla % 98.8, % 98.8 ve % 97.6 verimle bulunmuştur. Ayrıca 25 °C’de yapılan kinetik çalışmada her üç ağır metal için en uygun kinetik modelinin sanki ikinci dereceden olduğu ($R^2 > 0.999$) hesaplanmıştır (Sadeek, vd., 2015).

Dağ selvi ağaç yaprak küllerinin Çinko (II) ve Kurşun (II) iyon giderimi üzerine yapılan bir çalışmada ise çözelti pH, temas süresi ve adsorban miktarı deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Biosorpsiyon süreci 30 dakika içerisinde dengeye ulaştığı bulunmuştur. Langmuir modeli yardımıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi Çinko (II) için 7.23 mg/ g ve Kurşun (II) için 4.79 mg/ g olarak bulunmuştur. Ayrıca yapılan kinetik çalışmada ise sanki ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu belirtilmiştir (Hafshejani, vd., 2015).

Çin parasol ağaç yapraklarının Kurşun (II) ağır metal çözeltisi giderimindeki etkisi Li ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. 200 ve 400 °C’de tübüler reaktörde kalsine edilen yaprakların adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 132.78 mg/ g ve 373.9 mg/ g olarak bulunmuştur. Ayrıca her iki sıcaklık için en uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğu belirtilmiştir (Li, vd., 2009).

Mangan giderimi için seçilen Dağ selvisi ağacı yapraklarının kullanımı Li ve arkadaşları tarafından ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Isıl olarak 200 °C’de modifiye edilen yaprakların adsorpsiyon kapasitesi 66 mg/ g olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorban miktarı ve pH’ın adsorpsiyonun sıcaklık ve temas süresinden daha güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. 5 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C’ de yapılan izoterm çalışmalarının tümünde en uygun izotermin Langmuir modeline uyduğu belirtilmiştir (Li, vd., 2010).

Boraphech ve Thiravetyan bilim adamlarının yaptığı kapsamlı bir çalışmada, *Plerocarpus Indicus* (Malay paduğu) , *Sanse-Vieria Trifasciata* (Paşa kılıcı), *Dracaena Sanderiana* (Şans bambusu), *Homalomena Rubescens* (Yılan yastığı), *Ficus Religiosa* (Hint inciri), *Dieffenbachia Picta* (Yılan yastığı otu), *Musa Paradisiaca* (Muz yaprağı), *Alstonia Scholaris* (Hint şeytan ağacı), *Mangifera Indica* (Kaju sakızı), *Cananga Odorata* (Ylangylang ağacı), *Polyalthia Longifolia* (Anonagil), *Acrostichum Aureum* ve *Lagerstroemia Inermis* (Kınagil ağacı) bitki ve ağaç yapraklarının trimetilamin giderimi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. 100 ppm trimetilamin ilk derişimde kapalı statik sistemde 25 °C’de 24 saat süreyle bekletilen bu adsorbanların en etkili gideriminin % 100 verimle *Sanse-Vieria Trifasciata* (Paşa kılıcı) bitki yaprakları ile saptanmıştır (Boraphech ve Thiravetyan, 2015).

Sitrik asit ve mono sodyum glutamat ile modifiye edilmiş bambu yapraklarının kesikli ve sabit yataklı kolonlarında Kurşun (II) giderimi Fadzil ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Her iki tip kolonlardaki adsorpsiyon çalışmasında sitrik asit ile modifiye edilmiş bambu yapraklarının Freundlich, mono sodyum glutamat ile modifiye edilen adsorbanın ise Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür (Fadzil, vd., 2016).

Khound ve Bharali’nin yaptıkları bir çalışmada Sandal ağacı yapraklarının florür gideriminde etkili bir adsorban olup olmadığını araştırmışlardır. Kesikli sistemde yürütülen deneylerde optimum pH’ ın 5- 7 arasında olduğu ve maksimum giderimin % 75 verimle olduğunu bulunmuştur. Ayrıca kinetik çalışmada florür gideriminin Freundlich, Langmuir ve Tempkin modellerine uyduğuda gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 4.66 mg/ g olarak Langmuir izoterminden hesaplanmıştır (Khound ve Bharali, 2018).

5. TRABZON HURMASI (DIOSPYROS KAKI L.)

Bu çalışmada biosorban olarak kullanılan Diospyros kaki L. (Trabzon hurması) ağacı Ebenaceae familyasının Ebenales takımı, Diospyros cinsine aittir. Yunanca bir kelime olan Diospyros ise “Tanrıların Yiyeyeği” anlamına gelmektedir (Sponberg, 1977). Yaklaşık 500 türe sahip Ebenaceae ailesi tropik ve yarı tropik bölgelerde yetişmektedir. Diospyros (Persimmon) 249 türden daha fazlasına sahip olup hem sayısal ve hem de ekonomik olarak en önemli takımdır. Bu türler arasında Çin menşeli Diospyros kaki uzun zamandan beri geleneksel tıp alanında kullanılmaktadır (Mallavadhani, vd., 1998). Diospyros kaki'nin bitki morfolofisi Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Diospyros kaki bitki morfolojisi (Xiong, vd., 1993).

Parçalar	Tanım
Ağaç	14 metre yüksekliğine varabilen kışın yaprağını döken bir ağaçtır. Koyu grimsi dörtgen yarıklı kabuklara ve koyu kahve lenticelli açık yapraklara sahiptir.
Yapraklar	5- 18 cm uzunluğunda ve 2.8- 9 cm genişliğinde basit, sıralı ovalimsi yapraklara sahiptir.
Yaprak sapı	8- 20 cm uzunluğunda yuvarlak bir yapıdadır.
Çiçek	Hermafrodit olup Mayıs-Haziran aylarında çiçek açarlar. Talkım erkek çiçeklere aittir ve dişi çiçekler aksilde tek başına bulunur. Kaliks (çanak) alt kısmı içerde tüylenen ve dört kısma ayrılan kısa ve silindirik bir yapıdadır. Erkek çiçekte 16 stamen bulunurken erdişi çiçekte stamen sayısı 8- 16' dır.
Meyve	Eylül ve Ekim aylarında meyve verir. Pepo (meyve etli kısmı) turuncumsu ve çanak şeklindedir. Meyvenin şekli yumurtamsı şeklinde de olabilir. Meyve çapı 3.5- 8 cm arasında değişebilir.
Tohum	Oval şekilli olup rengi kahverengidir.

En çok tüketimi yapılan *Diospyros kaki* L., *Diospyros lotus* L., *Diospyros virginiana* L., *Diospyros oleifera* Cheng türleridir. *Diospyros virginiana* L. Güney Amerika kökenliken diğer türler Çin kökenlidir. *Diospyros kaki* L. (Trabzon hurması) Çin'den Japonya' ya getirilerek üretimine yapılmıştır. Japonya' da 800' den çeşidi bulunmaktadır. *Diospyros kaki* L. Türkiye'ye İpek Yolu ile gelip son liman olan Trabzon'a getirilerek yörede yetiştirilmeye başlandığı düşünülmektedir.

Cennet elması ve Japon elması olarak da bilinen bir sonbahar meyvesidir. *Diospyros kaki* L. bir çok ülkede kaki olarak bilinsede Amerika' da "Persimmon" olarak bilinen, meyveleri A vitamini açısından zengin bir meyvedir (Onur, 1990; Yönel, vd., 2008).

Diospyros kaki L. aynı zamanda doğal bir antioksidan özelliği taşıdığından dolayı günümüzde önemli bir meyve olarak yer almaktadır (Ercişli, vd., 2008).

Her zaman yeşil ve yaprak döken elma büyüklüğünde yeşil-sarı, turuncu-sarı renklere tanence zengin olan *Diospyros kaki* L. kalsiyum, potasyum gibi mineral bakımından da zengin bir meyvedir. Şekil 5.1' de *Diospyros kaki* L. meyve ve yaprağı gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Trabzon hurması (*Diospyros kaki* L.).

Flavonoidler Diospyros yapraklarının ana bileşeni olup, etken bileşikler olarak düşünülmektedir. Bu yapraklarda bulunan farklı flavonoidlerin yapısı Çizelge 5.2' de özetlenmiştir. Krisonteminin triosinas sentezi için engelleyici bir özelliği bulunmaktadır.

Ayrıca krisontemin damar içi tümör tetikleyici kanser oluşturucu özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Hiperosid ve trifolin bileşikleri mantar önleyici, izokuersitrinin bileşiği iltihap önleyici ve astragalinin bileşiği ise anti-alerjik özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca Vomifoliol 9-o-a-arabinofuranosil (1→6)-β-D-glukoprononun Tip 2 diabete karşı insülin ajanı olduğu belirtilmektedir (Xue, vd., 2011; Wang, vd., 2011). Terponoidler (Çizelge 5.2) Diospyros yapraklarında bulunan kimyasal bir gruptur. Ursolic acid, 19-hidroksi ursolik asit, 24-dihidroksi ursolic acidin süper oksit üretimini ve triosil fosforilasyonu bastırıldığı ve farmakolojik uygulamalara sahip olacağı söylenilmektedir (Chen, vd., 2002).

Flavonoid ve terponoidler dışında Diospyros yapraklarında reçineler, polisakkaritler, karoten, kriptoksantin, selüloz, hemiselüloz, lignin, amino asitler ve iz elementlerde rastlanmaktadır (Xie, vd., 2015; Hu vd., 2002).

Geniş bir biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olan Diospyros yaprakları geleneksel olarak tıp, içecek ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Geleneksel Çin bitkisel tedavisinde Diospyros yaprakları öksürük, iç basur, hipertansiyon, serebral arteriyoskleroz, ve damar hastalıklarında kullanılmaktadır (Han, vd., 2002). Diospyros yaprakları cilt rengi açıcı özelliğinden dolayı kozmetik ve gıda sanayisinde giderek popüler olmaya başlamıştır. Diospyros yapraklarının kaynatılarak hazırlanan öz suyu ile yüzün ve vücudun yıkanması halinde etkili bir biçimde cildi daha beyaz yaptığı bulunmuştur (Hanamura, vd., 2008).

Çizelge 5.2. Diospyros yapraklarındaki ana bileşenler (Xie, vd., 2015).

Bileşik	Bileşik	Bileşik
Flavonoidler	Terpenoidler	Diğerleri
<i>Flavonol</i>	Oleanolik asit, Ursolik asit, Uvasol, 19 α -	<i>Naftakuinonlar</i>
Kursetin, Miricitrin, İzokuersetin, Kaemferol	Hidroksiyorsoli 19 α ,	3-Bromo-plumbagin, 3-
<i>Flavonol glukosid</i>	24-	metoksi-7-metil-uglon,
Rutin	dishidroksiyorsilik,	Martinon, 8''-hidroksi-
Kueretin-3-O- β -L-arabinopiranosid	Lupeol, Betulik asit,	izodiospirin Diospirin,
Kueretin-3-O- β -D-glukopiranosid	Betunilik asit, Pomolik asit	Neodiospirin
Kampferol-3-O- α -L-ramnopiranosid		<i>Organik asitler</i>
Kampferol-3-O- β -L-galaktopiranosid		Sukkinik asit, Benzoik asit,
Kampferol-3- β -D-ksilopiranosid		salisiklik, Piromukik asit,
Kampferol-3-O-L-arabinopiranosid		Sirincik asit, Hidroksibenzoik asit,
Kampferol-3-O-(2''-o-galolil)- β -D-glukopiranosid		Prokatekuik asit,
Miretin-3-O- α -D-glukopiranosid		Indoleasetatik asit
Kueretin-3-O- β -D-galaetosid (Hiperin)		Anyonikler
		H ₂ PO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻
		<i>Pitosterol</i>
		Kampesterol, stigmasterol,
		kumarin, skopoletin
		<i>Tat vericiler ve yağlı asitler</i>
		Miristik asit, palmitik asit,
		stearik asit, 10-octadekonik asit, oerotik asit, linoleik asit,
		linolenik asit
		<i>Taninler</i>
		Sibiol, delfinium-3-glikosidas

Diospyros yaprakları Doğu Asya'da sağlık için doğal gıda katkısı olarak da kullanılmaktadır. Bu yaprakların şaşırtıcı bir kullanım alanı ise Japonya'da görölmektedir. Diospyros yaprakları ekstraktlarının yasemin otu ile birleştirilmesi sonucu sigara bıraktırıcı bir tür şekerin yapıldığı literatürde gösterilmiştir (Mallavadhani, vd., 1998).

Göröldüğü gibi Diospyrosin literatürde araştırma alanları tıp, gıda ve kozmetik alanları ile sınırlıdır. Diospyrosin bir adsorban olarak kullanımına dair bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Yapılan bu Yüksek Lisans çalışması ile Diospyrosun adsorpsiyon çalışmasının literatüre zengin ve bir ilk kaynağın sağlanacağı ön görölmektedir.



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Uygun Biyokütlenin Belirlenmesi ve Hazırlanması

Yapılan çalışmada kullanılacak biyokütlenin belirlenmesi için literatür çalışmaları yapılmıştır. Adsorban olarak seçilen *Diospyros kaki L.* ağacı yapraklarının çözültiden ağır metal gideriminde kullanılması amaçlanmıştır.

2016 yılı Eylül ayı Bilecik ilinden toplanan hurma yaprakları saf su ile yıkama işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra 105 °C’ de 2 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan numune biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere plastik kaplarda ağzı kapalı olarak muhafaza edilmiştir.

6.2 Boyut Küçültme ve Elek Analizi

Ham madde kurutulduktan sonra, el tipi robotta öğütülmüş ve farklı parçacık boyutlara öğütülen numune Mislioğulları marka elek setinde elenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında 150 µm parçacık boyutunda ham madde kullanılmıştır.

6.3 Ham Maddenin Elementel Analizi

Ham maddenin içerdiği karbon, azot, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek için uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan “LECO CHN 628” cihazında yapılmıştır.

6.4 Ham Madde Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

Ham maddenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spectroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Ham maddenin FTIR Spektrumu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında “Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer” cihazı kullanılıp 2.0 cm⁻¹ çözünürlüğünde 500-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınmıştır.

6.5 Ham Maddenin Yüzey Alanı Analizi

Ham maddenin toplam yüzey analizi (BET) Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında “Micrometrics ASAP 2020 Plus Physisorption” cihazında 6 saat ve 105 °C degassing koşullarında gerçekleştirilmiştir.

6.6 Ham Maddenin Yüzey Morfolojisi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ham maddenin yüzey dokusu analizi “SEM Zeiss-Supra 40Vp Gemini” cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

6.7 Ham Maddenin Mineralojik Analizi

Adsorpsiyon sonrası yüzeyde oluşan kimyasal kompleksin belirlenmesi amacıyla ham maddenin mineralojik analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında “XRD PANalytical X’Pert HTXRD” cihazında 1°/ dak tarama hızında, 0.02 adım aralığında ve 5-90° difraksiyon açısı koşulları altında alınmıştır.

6.8 Adsorpsiyon Çözeltisi Derişiminin Belirlenmesi

Adsorpsiyon işlemi sonucu çözelti derişimi Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde bulunan “Perkin Elmer A900” Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi kullanılmıştır.

6.9 Kullanılan Malzemeler ve Çözeltiler

Bu çalışmada Merck marka $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ bileşğinde Ni (II) iyonunun çalışılmak istenen derişimleri hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması “Mettler Toledo S-210 U” tipi pH metre kullanılmış, çözeltilerin pH ayarı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır.

6.10 Biyosorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon çalışmalarında “DLAB MS-H-S10 10 Channel Classic Hot Plate Magnetic Stirrer” tipi çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. İlk olarak 100 ppm Ni (II) iyonu içeren ağır metal derişimine sahip 50 mL hacimdeki ağır metal çözeltisi ve 0.1 g biyosorban 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 ve 7 pH’ larında 60 dk boyunca 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Bu deneyler sonucunda optimum pH bulunmuştur. Bulunan optimum pH’ da, 0.0025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.5 g biyosorban miktarında deneyler aynı koşullarda yapılmış ve deneyler sonucunda optimum biyosorban miktarı bulunmuştur. *Diospyros kaki L.* yapraklarının çözeltiden Nikel ağır metal giderimi kinetik çalışması bulunan optimum pH ve biyosorban miktarında 20, 30 ve 40 °C çözelti sıcaklıklarında ve 180 dk boyunca yapılmıştır.

Literatürde sık sık karşılaşılan Sanki birinci dereceden kinetik model ve Sanki ikinci dereceden kinetik modele uygunluğu Regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Deneysel çalışmanın son aşamasını oluşturan İzoterm çalışmaları; optimum pH ve biyosorban miktarı sabit tutularak 50, 100, 150, 200 ppm derişimdeki farklı metal iyonları 20, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Deneysel verilerin hangi izoterme uyduğu izoterm modelleri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi, } q = \frac{C_0 - C_t}{W} \times V \quad (6.1)$$

$$\text{Verim (giderim)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

Burada;

q: Adsorbsiyon kapasitesi, (mg/ g)

C₀: ilk derişim, (ppm)

C_t: adsorpsiyon sonrası ağır metal çözeltisi derişimi, (ppm)

W: adsorban miktarı, (g)

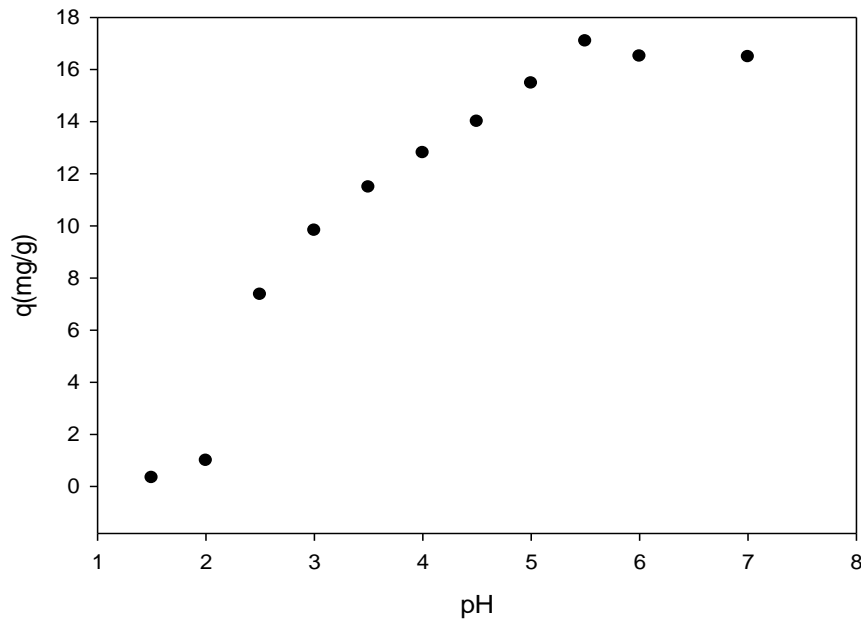
V: ağır metal çözelti derişimi, (L)

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada *Diospyros kaki L.* yaprakları yardımıyla Nikel ağır metalini içeren çözeltilerden adsorpsiyon uygulanarak ağır metal giderimi gerçekleştirilmiştir. Toplanıp belli bir partikül boyutuna sahip biyosorbanın, değişik pH ve biyosorban miktarındaki optimum değerler belirlenmiştir. Ayrıca biyosorpsiyon kinetiği ve biyosorpsiyon izotermeleri literatürde sıklıkla karşılaşılan modellerle açıklanmaya çalışılmıştır. Ağır metal ile yüklenmiş biyosorbanın ve ham maddenin karakterizasyon işlemleri de gerçekleştirilmiştir.

7.1 pH Etkisi

Ağır metal çözeltilerinde başlangıç pH'ının etkisi en önemli parametrelerdendir. Biyokütlenin hücre duvarının fonksiyonel gruplara zıt iyonların etkisi bulunmaktadır (Özdemir, vd., 2004). Stok olarak hazırlanmış olan 100 ppm Ni (II) iyon içeren ağır metal çözeltilerinden, 50 mL hacimdeki iyon çözeltilisi ve 150 µm boyutundaki 0.1 g biyosorban ile birlikte pH 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5 ve 7 değişkenleri kullanılarak 60 dk boyunca 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.1' de verilmiştir.

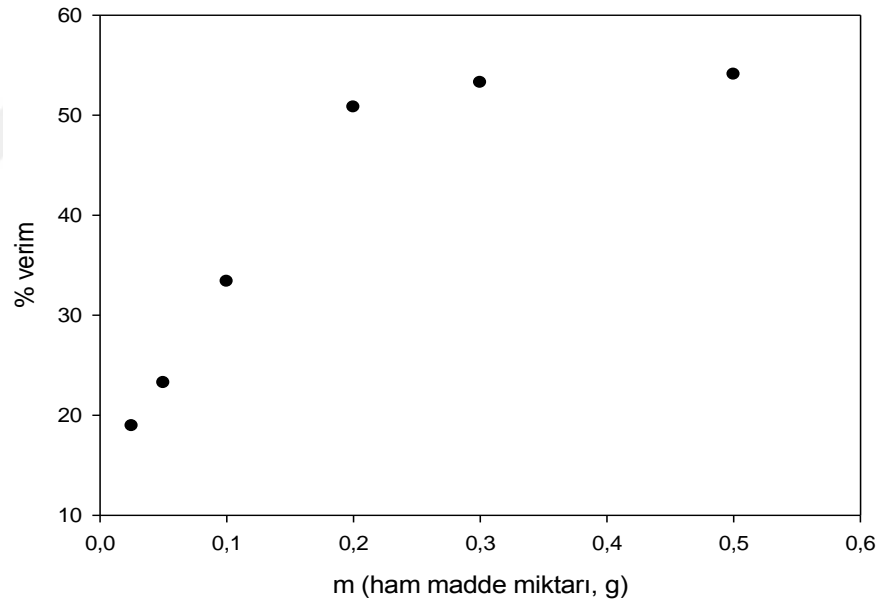


Şekil 7.1. Farklı başlangıç pH değerlerinde ortamda absorplanmadan kalan Nikel (II) iyon derişimi (Boyut= 150 µm, Co=100 ppm, m=0.1 g, t=60 dk, k.h.=500 rpm).

Ortam pH'ının artmasıyla biyosorpsiyon veriminin arttığı açıkça görülmektedir. Ni (II) iyonları için Şekil 7.1' de gözlenen sonuçlara göre dengeye ulaştığı biyosorpsiyon verimi pH 5' de 15.48 mg/ g olarak bulunmuş ve pH 5 ile çalışmalara devam etmeye karar verilmiştir.

7.2 Biyosorban Miktarı

Atık sulardan Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla yapılan bu çalışmada biyosorban miktarının biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu çalışma için bulunan optimum pH 5 sabit tutularak 0.0025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.5 g' lık farklı ham madde miktarları, 50 mL iyon çözeltisi, 500 rpm hız ve 60 dk boyunca karıştırılarak yapılmıştır. Optimum yüzde verimi tespit etmek için biyosorban miktarına karşı, verim yüzdesi Şekil 7.2' de grafiğe geçirilmiştir..

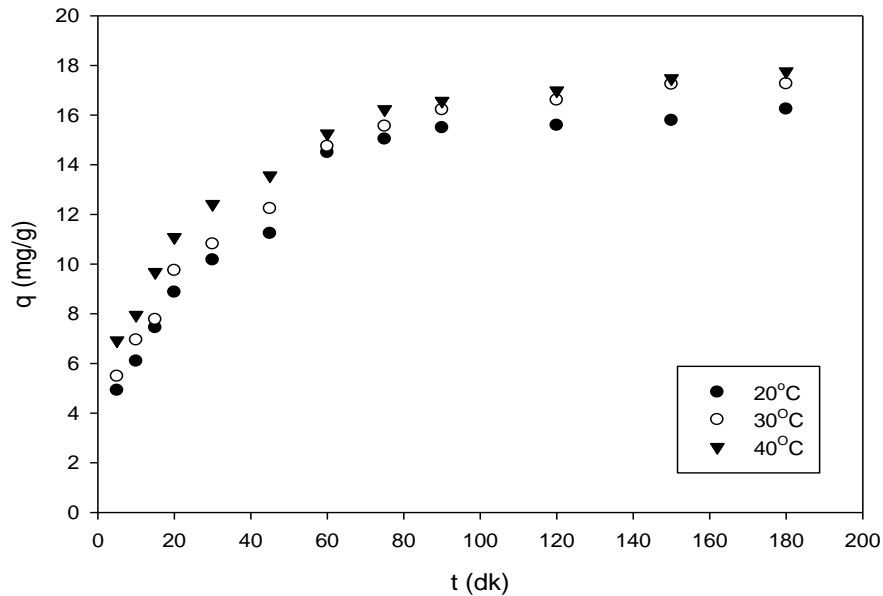


Şekil 7.2. Ni (II) iyonları kullanılarak biyosorban miktarının, biyosorpsiyon verimi üzerine etkisi ($C_0=100$ ppm, pH=5, t=60 dk, k.h.=500 rpm).

Şekil 7.2' de görüldüğü gibi biyosorban miktarı arttıkça verimin arttığı gözlenmektedir. Ni (II) iyonları için 0.2 g biyosorbanda % 54 optimum verim (giderim) olarak bulunmuştur. Çalışmaya 0.2 g biyosorbanla devam edilmesine karar verilmiştir.

7.3 Biyosorpsiyon Kinetiği

Ni (II) iyonlarının biyosorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için pH=5, başlangıç ağır metal derişimi 100 ppm' de, 0.2 biyosorban miktarında 20 °C, 30 °C ve 40 °C' de biyosorpsiyon hız deneyleri yürütülmüştür. Her bir sıcaklık için 5, 10, 20, 25, 30, 50, 60, 80, 90, 120, 150 ve 180 dakikalarda biyosorban kapasitesi hesaplanmış ve deneysel veriler Şekil 7.3' de grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 7.3. Ni (II) iyonları kullanılarak karıştırma süresi ve sıcaklığın biyosorpsiyon üzerine etkisi (Co=100 ppm, pH=5 m=0.2 g, k.h.=500 rpm).

Şekil 7.3' de bulunan grafikte görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda 60 dk' da biyosorpsiyon dengeye ulaşmıştır.

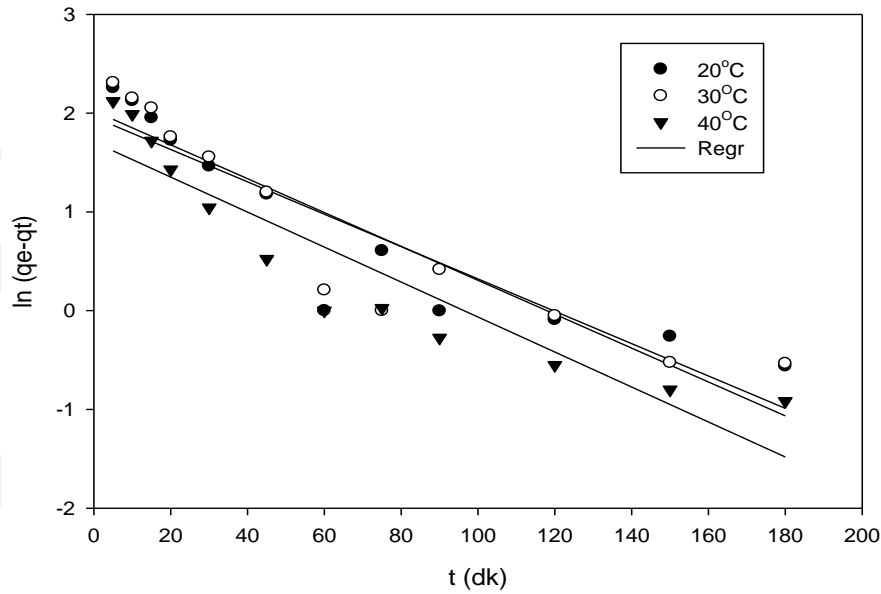
Biyosorpsiyon hızının belirlenmesi biyosorpsiyon reaktörlerinin modellenmesinde kullanılmaktadır. Genellikle Sanki birinci dereceden ve Sanki ikinci dereceden kinetik modelleri biyosorpsiyon kinetik modellerle açıklanabilmektedir. Bu çalışmada kullanılan ilk model Sanki birinci dereceden kinetik modeldir.

7.3.1 Sanki birinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi

Bu çalışmada kullanılan ilk kinetik model Sanki birinci dereceden kinetik modeldir. Deneysel veriler Eşitlik (3.5)' de yerine konularak bulunur. t' ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ çizilerek Şekil 7.4' deki grafik elde edilir.

Çizelge 7.1. Sanki birinci dereceden kinetik modellerine ilişkin bulgular.

Sıcaklık	k_1	q_e	R_1^2
20 °C	$16,4 \times 10^{-3}$	7,0934	0,8480
30 °C	$17,2 \times 10^{-3}$	7,5596	0,8604
40 °C	$17,7 \times 10^{-3}$	5,5073	0,8681

**Şekil 7.4.** Ni (II) için biyosorpsiyon denge bulgularının sanki birinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.

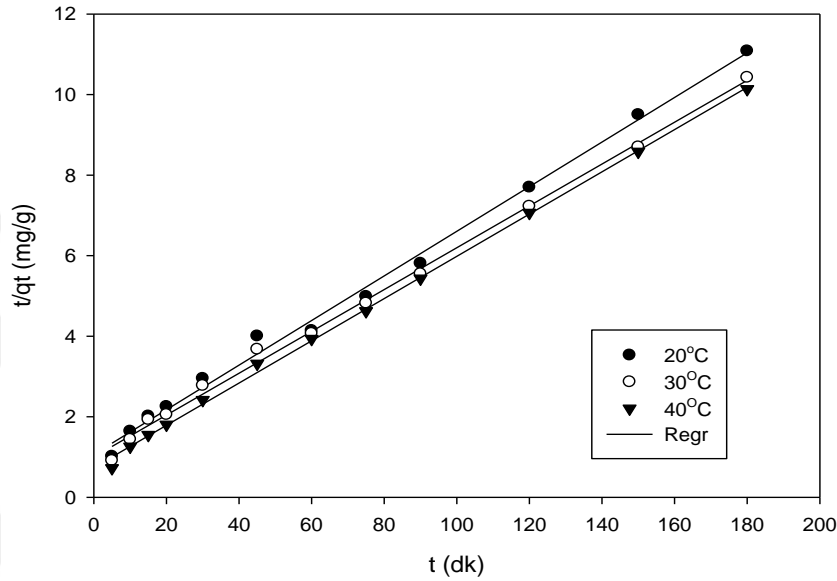
Sanki birinci dereceden elde edilen regresyon katsayısı R^2 (~ 0.860) olarak bulunmuştur. Bu değerin düşük olduğu düşünülerek diğer bir kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır.

7.3.2 Sanki ikinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi

Diospyros Kaki bitki yapraklarının Ni (II) ağır metali adsorpsiyonu kinetik ifadesinin modellenmesinde Sanki ikinci dereceden kinetik ifadesinden yararlanılmıştır. Deneysel veriler Eşitlik (3.6) kullanılarak grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.5' deki eğriler elde edilmiştir. Her bir sıcaklık için k_2 , q_e ve R_2^2 değerleri hesaplanarak Çizelge 7.2' de ve Şekil 7.5' de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Sanki ikinci dereceden kinetik modellerine ilişkin bulgular.

Sıcaklık	k_2	q_e	R_2^2
20 °C	347.1444	18.0510	0.9950
30 °C	371.6955	19.2537	0.9965
40 °C	268.6446	19.0643	0.9986

**Şekil 7.5.** Ni (II) için biyosorpsiyon denge bulgularının sanki ikinci dereceden kinetik eşitlikle modellenmesi.

Çizelge 7.2' de görüldüğü gibi R^2 değerleri (~ 0.995) yüksek çıktığı için biyosorpsiyon kinetiğinin Sanki ikinci dereceden kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

7.4 Biyosorpsiyon İzoterm Modelleri

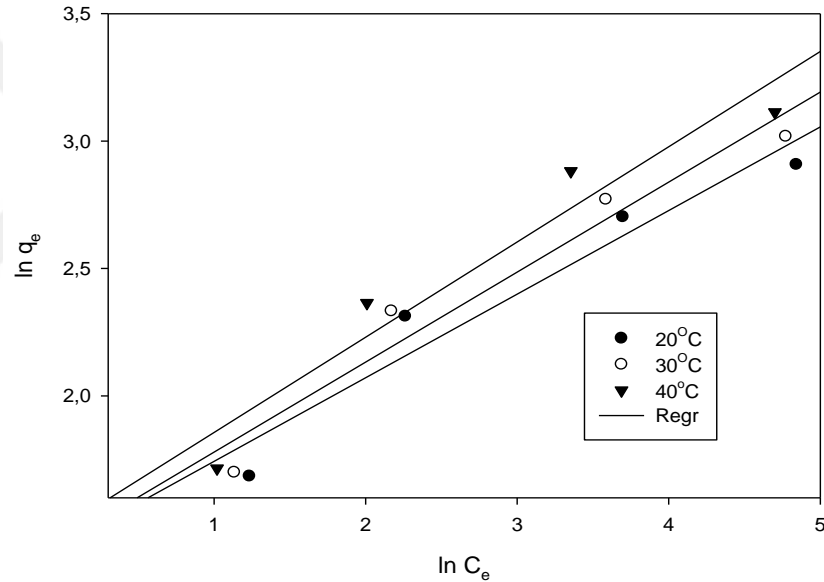
Diospyros kaki yapraklarının Ni (II) ağır metal adsorpsiyonu izoterm çalışmaları pH 5' de, 0.2 g biyosorban, 50 mL iyon çözeltisi, 25, 50, 100, 150, 200 ppm farklı iyon derişimi ve 20, 30 ve 40 °C' de gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengenin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermi modelleri kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan ilk izoterm model olarak Freundlich izotermi incelenmiştir.

7.4.1 Freundlich izotermi

Deneysel veriler Eşitlik (3.2) kullanılarak Freundlich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge 7.3 ve Şekil 7.6' da gösterilmiştir.

Çizelge 7.3. Ni (II) giderimi için Freundlich izotermi K_F , n ve R_F^2 değerleri.

Sıcaklık	K_F	n	R_F^2
20 °C	4.1182	3.0485	0.9344
30 °C	4.1640	2.8314	0.9494
40 °C	4.4059	2.6753	0.9338



Şekil 7.6. Ni (II) için Freundlich izoterm eğrisi.

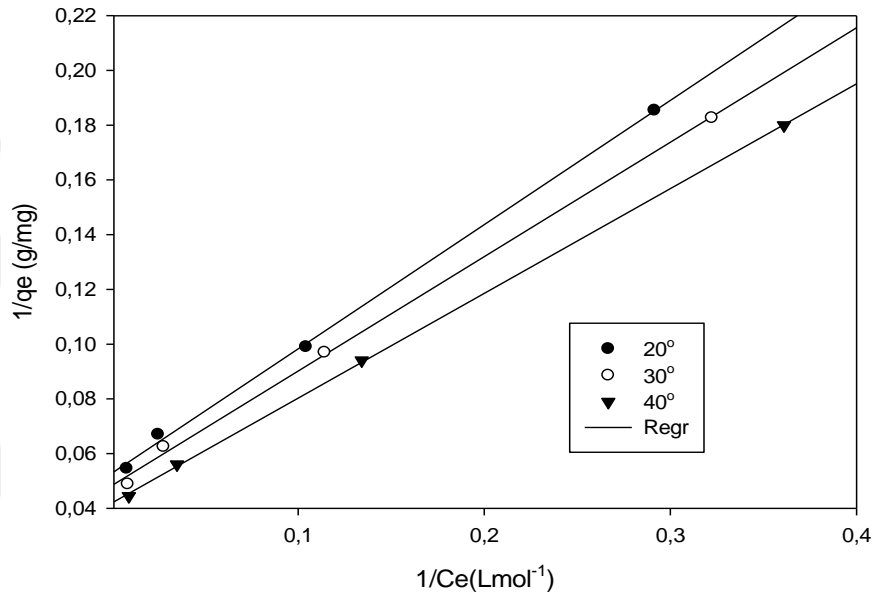
Regresyon analizi sonucu nispeten düşük Regresyon katsayıları R^2 (~ 0.933) izoterm modelinin değiştirilmesi gerektiğini göstermiştir. Bu yüzden bu verilerin ışığında Langmuir izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

7.4.2 Langmuir izotermi

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Eşitlik (3.4) yardımıyla Şekil 7.7' de grafiğe geçirilmiştir. Eğrilerin Langmuir izotermine uygunluğu regresyon analizi ile hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 7.4 ve Şekil 7.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.4. Ni (II) giderimi için Langmuir izotermi K_L , q_{\max} ve R_L^2 değerleri.

Sıcaklık	K_L	q_{\max}	R_L^2
20 °C	0.1165	18.9081	0.9987
30 °C	0.1156	20.6836	0.9985
40 °C	0.1097	23.8077	0.9998



Şekil 7.7. Ni (II) İçin Langmuir izoterm eğrisi.

Çizelge 7.4’ de görüldüğü gibi yüksek regresyon katsayısı R^2 (~ 0.998) elde edilmiş ve Ni (II) adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür.

7.5 Biyokütle Karakterizasyonu

Deneyleerde biyosorban olarak kullanılan Diospyros Kaki L. yapraklarının kimyasal yapısı ve yüzey morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler alt bölüm (7.5.1-7)’ de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

7.5.1 Ham maddenin elementel analizleri

Elementel analiz ham maddenin sahip olduğu C, H, N, O, elementel bileşimini belirlemek için yapılmıştır. Ham maddenin elementel analiz sonuçları Çizelge 7.5’ de gösterilmiştir.

Çizelge 7.5. Diospyros Kaki L. Bitkisi yapraklarının elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça).

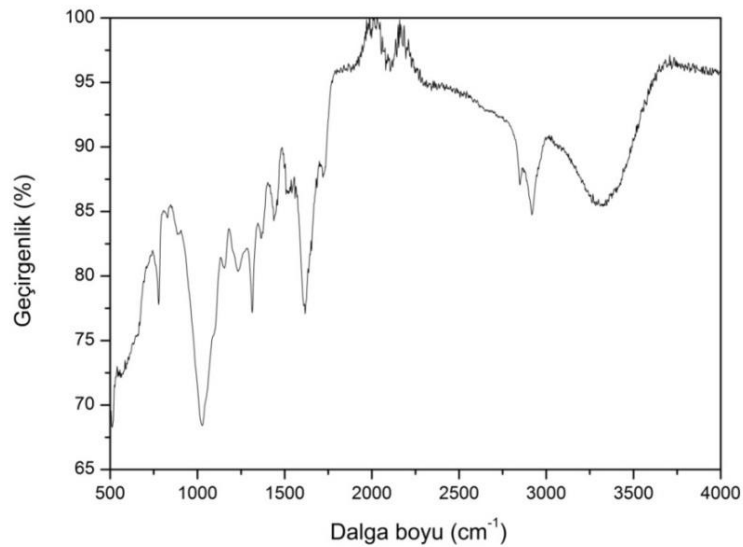
Elementler	Karbon	Hidrojen	Azot	Oksijen ^a
(%)	51.22	4.70	0.86	43.22

^a Farktan

Çizelge 7.5’ den açıkça görüldüğü gibi ham maddenin karbon ve oksijen içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ham maddedeki oksijen ve karbon içeren karboksilik fonksiyonel grupların miktarının yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Hafshejani, vd., 2015).

7.5.2 Ham maddenin FTIR analizleri

Nikel ağır metal giderimin de biyosorban olarak kullanılan Diospyros kaki L. bitkisinin yapraklarının FTIR spektrumu Şekil 7.8’ de gösterilmiştir.



Şekil 7.8. Ham maddenin FTIR spektrumu.

Ham maddenin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla ham maddeden alınan ve Şekil 7.8’de gösterilen FTIR spektrumu incelendiğinde 778 cm^{-1} dalga boyunda alken grubuna bağlı C—H eğilme piki, 1026 cm^{-1} dalga boyunda C—H düzlem içi/dışı piki, 1112 cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkaya bağlı C—H deformasyon piki, 1313 cm^{-1} dalga boyunda fenolik ve karboksilik —OH bandı, 1617 cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkaya bağlı C=C eğilme piki, 1719 cm^{-1} dalga boyunda C=O gerilme piki, 2848 ve 2919 cm^{-1} dalga boylarında alifatik yapı C—H bağı ve 3325 cm^{-1} dalga boyunda O—H pikleri gözlenmiştir (Iqbal, vd., 2016; Manzoor, vd., 2013; Wu, vd., 2017; Vilvanathanand, vd., 2016).

7.5.3 Ham maddenin yüzey analizi (BET)

Ham maddenin yüzey analiz sonuçları Çizelge 7.6’ da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Diospyros Kaki L. Bitkisi yapraklarının yüzey analiz (BET) sonuçları.

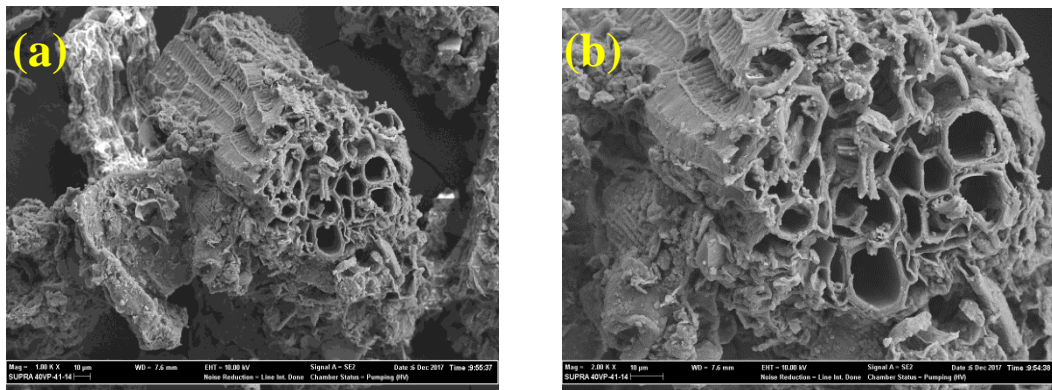
S_{BET} (m^2/g)	S_{Mic} (m^2/g)	S_{Mez} (m^2/g)	V_{Top} (m^3/g)	V_{Mic} (m^3/g)	V_{Mez} (m^3/g)
2.0325	0.8727	1.1598	0.009082	0.000116	0.008966

S_{BET} : Toplam BET yüzey alanı, S_{Mic} : mikro gözenek yüzey alanı, S_{Mez} : mezo gözenek yüzey alanı, V_{Top} : toplam gözenek hacmi, V_{Mic} : mikro gözenek hacmi, V_{Mez} : mezo gözenek hacmi

Çizelge 7.6 incelendiğinde toplam yüzey alanının yaklaşık % 43’ü mikro gözeneklerden oluştuğu bulunmuştur.

7.5.4 Ham maddenin yüzey morfolojisi analiz sonuçları

Ham maddenin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri Şekil 7.9’ da gösterilmiştir.

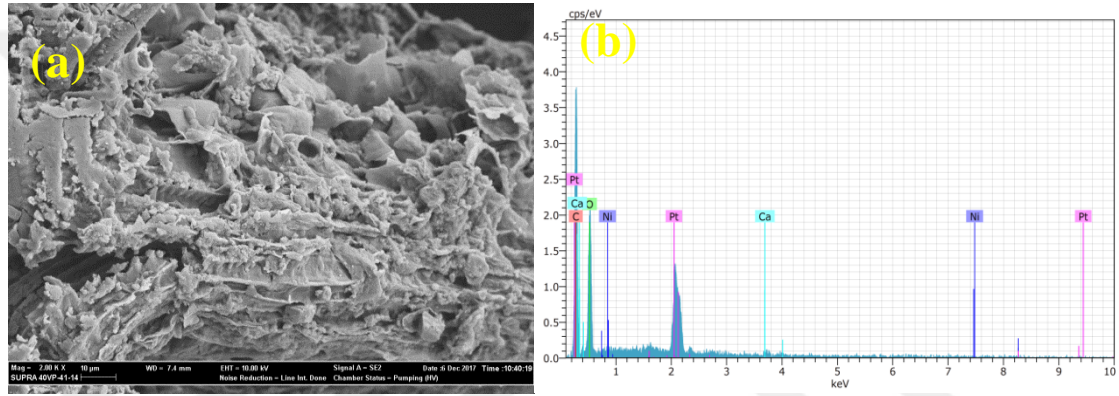


Şekil 7.9. Ham maddenin SEM görüntüleri a) (1000) ve b) (2000) büyütme.

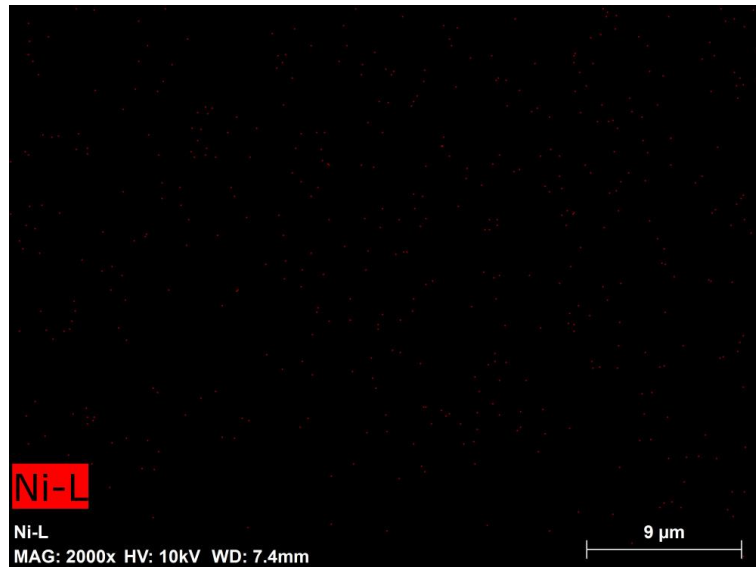
Ham maddenin yüzeyi düzensiz ve kısmen gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu gözeneklerin ağır metal adsorpsiyonunun da uygun bağlayıcı siteler (binding sites) olacağı düşünülmektedir.

7.5.5 Ham maddenin Nikel giderimi sonrası enerji dağılım (EDX/EDS) ve haritalama spektrumu

Ağır metal adsorpsiyonu sonrası ham maddenin Nikel ağır metalinin yüzeyde tutulmasını doğrulanması amacıyla ağır metal ile yüklenmiş ham maddenin Enerji Dağılım Spektrumu (EDX/EDS) Şekil 7.10 ve Haritalama (Mapping) görüntüleri Şekil 7.11’ de gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Adsorpsiyon sonrası ham maddenin a) SEM görüntüsü ve b) EDX/EDS spektrumu.

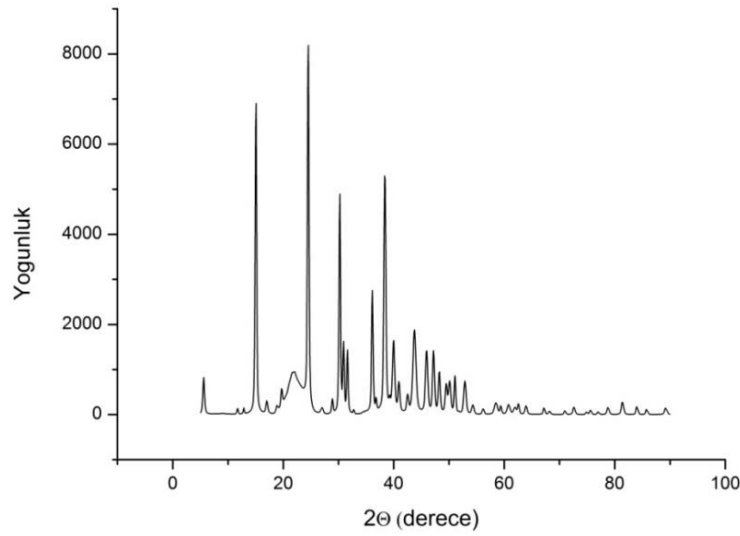


Şekil 7.11. Adsorpsiyon sonrası ham maddenin Haritalama (Mapping) görüntüsü.

Şekil 7.10 (b) ve Şekil 7.11 incelendiğinde ham maddenin ağır metali yüzeyde adsorbe ettiği bu analizler ile doğrulanmış olmaktadır.

7.5.6 Ham maddenin Nikel giderimi sonrası XRD spektrumu

Adsorpsiyon işlemi sonrası ağır metal ile yüklenmiş ham maddenin XRD spektrumu Şekil 7.12’ de gösterilmiştir.



Şekil 7.12. Ağır metal giderimi sonrası ham maddenin XRD spektrumu.

2θ 18°, 24° ve 40° görülen pikler ham maddenin karakteristik selüloz piklerine aittir. Ayrıca 2θ 38°, 44°, 63°, 75° ve 79° görülen pikler NiO (JCPDS Card No: 71-1179) kompleksine ait piklerdir. Yüzeyde tutulan Nikel ağır metali yüzey ile NiO kompleksi oluşturduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir.

8. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Çalışmada biyokütle olarak seçilen *Diospyros kaki L.* olarak bilinen ağacın yaprakları kullanılmıştır. Kullanılan biyokütle ile kesikli sistemde Ni (II) iyon içeren çözelti, 0.1 g biyokütle ile karıştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine etki eden mekanizmalardan pH, biyokütle miktarı, sıcaklık, temas süresi ve derişim değerleri incelenmiştir.

Ni (II) iyonu kinetik adsorpsiyon verileri Çizelge 7.1. ve Çizelge 7.2.' de verilmiş ve ilgili eğriler Şekil 7.4. ve Şekil 7.5.' de çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden *Diospyros kaki L.* hurması yaprakları tarafından Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği pH 5' de, 0.2 g biyosorbanda, 40 °C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızı ve 5-180 dk arası farklı süre koşullarında, pH 5' de, 0.2 g biyosorbanda, 40 °C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızı ve 5-180 dk arası farklı süre koşullarında sanki birinciden kinetik hız basamağı için $R^2= 0.8681$ bulunmuştur. Sanki ikinci dereceden kinetik hız basamağında ise $R^2= 0.9986$ bulunmuştur. Kinetik çalışmasında sanki ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir. Nikel iyonları için kinetik çalışmada optimum verim 0.2 g biyosorbanda, 100 ppm ağır metal çözeltisi, pH: 5, 180 dk ve 40 °C sıcaklık için % 71 olduğu görülmüştür.

Diospyros kaki L. meyvesinde Ni (II) iyonu adsorpsiyon izotermi için sonuçlar Çizelge 7.3. ve Çizelge 7.4.' de verilmiştir. İzoterm verilerine göre çizilen eğriler Şekil 7.6 ve Şekil 7.7' de biyokütle tarafından adsorplanan Ni (II) iyonlarının pH 5' de, 0.2 g biyosorbanda, 40 °C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızı, 60 dk ve 50, 100, 150, 200 ppm farklı koşullarında Freundlich izoterminin ($R^2= 0.9494$) ve Langmuir izoterminin ($R^2= 0.9998$) değerleri bulunarak Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izotermine uygun olması biyosorpsiyonun tek tabakada ve homojen bir yüzeyde olduğunu göstermektedir. *Diospyros kaki L.* yaprağında maksimum giderim verimi Nikel iyonları için 0.2 g biyosorbanda, 25 ppm ağır metal çözeltisi, pH: 5, 90 dk ve 40 °C sıcaklıkta, % 89 olarak bulunmuştur. Ni (II) için Freundlich izoterm grafiğinden hesaplanan kapasiteler; $n= 3.05$ değeri 1' den büyük olduğu için çift tabakalı adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Kullanılan biyosorban Ni (II)' yi biyosorplamasının nedeni ise ham maddenin selülozik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selülozik yapılar birçok anyonik, katyonik gruplar ve adsorpsiyon için boşluklar bulunmaktadır. Nikel katyonlarının bu boşluklara ve anyonik gruplara tutunarak biyosorban yüzeyinde tutunduğu söylenebilir.

Yapılan bu çalışmada biyosorban olarak kullanılan *Diospyros kaki L.* yaprağının Ni (II) ağır metal gideriminde etkili bir biyosorban olduğu bulunmuştur.

Diospyros kaki L. yaprağının ağır metal gideriminde kesikli tipte reaktör kullanılmıştır. Bu tip reaktörlerin dışında sabit yatak, dolgulu yatak, basınç salınımlı adsorpsiyon reaktör ve izotermal piston akış adsorpsiyon reaktörleri gibi farklı tipte reaktörler kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilebilir ve reaktör tiplerinin adsorpsiyon giderimine etkisi araştırılabilir.

Ağır metal gideriminde Nikel ağır metali kullanılmıştır. Bu ağır metal dışında kurşun, bakır, arsenik, çinko gibi ağır metaller seçilerek *Diospyros kaki L.* yaprağının bu ağır metallerin giderimine etkisi incelenebilir.

Sonuç olarak *Diospyros kaki L.* yapraklarıyla bir ham madde biyosorpsiyon çalışmalarının Nikel ağır metal gideriminde kullanılabilir olduğu deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır. Ayrıca *Diospyros kaki L.* yapraklarının biyosorban olarak kullanılmasına ilişkin Literatürde hiçbir çalışmaya rastlanılmadığından, yapılan bu çalışmanın Literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, Ç., “Kurşun ve Nikel iyonlarının *Desmodesmus armatus* ile biyosorpsiyonu” *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum (2017).
- Ahalya, N., Ramachandra T.V., "Biosorption of heavy metals", *Research Journal Chemistry Environ*, 7(4): 71-79 (2003).
- Akar, T., Tunalı, S., “ Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution” *Bioresource Technology*, 97(15): 1780-1787 (2006).
- Aksu, Z., “Atıksulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden *Chlorella vulgaris*’ e adsorpsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi”, Doktora tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (1988).
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., “Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus*: application of adsorption isotherms”, *Process Biochemistry*, 34(5): 483-491 (1999).
- Alacabey, İ., “Doğal ve aktive edilmiş Van Gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Termodinamik Analizi” Doktora Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van (2014).
- Atkins, P. W., “Physical chemistry”, 1. Baskı, *Bilim Yayıncılık*, 578 Ankara (2001).
- Baker, R. W., “Membrane Technology and Applications., 2nd ed.”, Second Edition, *John Wiley & Sons Ltd.*, West Sussex (2004).
- Bayhan, Z., “İyon Değiştirici Reçineler Kullanılarak Ayrma İşleminin Sağlanması”, https://zaferbayhan.files.wordpress.com/2012/04/iyon-dec49fic59ftirme_prosesi.pdf, (Ziyaret Tarihi, 18.06.2016).
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., Fizikokimya- Adsorpsiyon, *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi*, İstanbul (1984).
- Biyoenjerji Derneği, http://biyoder.org.tr/?page_num=4589, (Ziyaret Tarihi, 22.12.2017).
- Boraphech, P., Thiravetyan, P., “Trimethylamine (fishyodor) adsorptionbybiomaterials: Effect of fattyacids, alkanes, and aromatic compounds in waxes”, *Journal of Hazardous Materials* 284: 269–277 (2015).
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, www.csb.gov.tr (Ziyaret Tarihi, 11.07.2017)
- Chen, G., Lu, H., Wang, C., Yamashita, K., Manabe, M., Meng, Z., Xu, S., Kodama, H., “Effect of five flavonoid compounds isolated from leaves of *Diospyros kaki* on stimulus-induced superoxide generation and tyrosyl phosphorylation of proteins in human neutrophils”, *Clinica Chimica Acta* 326: 169–175 (02) (2002).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Çoban, Ç., “S. cerevisiae mayasıyla Reactive Blue 222 Biyosorpsiyonunun Kinetik ve Termodinamiği” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (2011).
- Çokadar, H., İleri R., Ateş, A., İzgi B., “Nikel (II) iyonunun sulu ortamdaki granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi” **Çevre Koruma Dergisi**, 12 (46): 38-42 (2003).
- Deniz, C., “Ağır metal ve renk içeren atıksuların gideriminin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyon yöntemleriyle araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Sivas (2010).
- Demiralay, E., “Nikel baskılanmış monolitik kolonlar”, Doktora Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Isparta (2007).
- Ercişli S., Akbulut M., Özdemir Ö., Şengül M., Orhan E. “Phenolic and antioxidant diversity among persimmon (*Diospyros kaki L.*) genotypes in Turkey” **International Journal of Food Sciences and Nutrition** 59 (6): 477-482 (2008).
- Erkurt E. F. “Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur kütlesi tarafından Adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi**, Adana (2006).
- Eser, E., “Van elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Van (2013).
- Fadzil, F., Ibrahim, S., Hanafiah, M.A.K.M., “Adsorption of lead (II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies” **Process Safety and Environmental Protection**, 100: 1–8 (2016).
- Fırat, B., “Atık sulardan Pb (II) ve Cu (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara (2007).
- Filiz, E., “Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul (2007).
- Habashi, F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, 2, **WileyVCH**, Germany, (1997).
- Hafshejani, L.D., Nasab, S.B., Gholami, R.M., Moradzadeh, M., Izadpanah, Z., Hafshejani, S.B., Bhatnagar, A., “Removal of zinc and lead from aqueous solution by nanostructured cedar leaf ash as biosorbent”, **Journal of Molecular Liquids**, 211: 448–456 (2015).
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A., Duman, D., Aras, S., Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon ve Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 69: 4 (2012).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Han, J., Kang, S., Choue, R., Kim, H., Leem, K., Chung, S., Kim, C., Chung, J., “Free radical scavenging effect of Diospyros kaki, Laminaria japonica and Undaria pinnatifida”, *Fitoterapia* 73: 710–712 (2002).
- Hanamura, T., Uchida, E., Aoki, H., “Skin-Lightening Effect of a Polyphenol Extract from Acerola (Malpighia emarginataDC.) Fruit on UV-Induced Pigmentation”, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 72:3211–3218 (2008).
- Hasret, E., “Hidroksiapatit sentezi, karakterizasyonu ve adsorban özelliğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2010).
- Hu, J.F., Zuo, T.L., Zhang, H., Shen, Q., “Characterization of the material content of Diospyros kaki leaves”, *Journal of Mongolia Polytechnic University*, 2:61–64 (2002).
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, Nasser, M. S., Majeda Khraisheh, M. ve Atiehe, M. A., “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications”, *Seperation and Purification Technology*, 157: 141-161 (2016).
- Iqbal, M., Iqbal, N., Bhatti, I. A., Ahmad, N., and Zahid, M., “Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoewaste: A good option of waste mitigation by waste”, *Ecological Engineering*, 88: 265–275 (2016).
- İlhan S., Nourbakhsh N.M., Kılıçarslan S. ve Özdağ H., “Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by staphylococcus saprophyticus”, *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2: 50-57 (2009).
- İpek, İ., “Nikel ve Monel malzemelerin kaynağı”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (2008).
- Kabaş, N.G., “Modifiye edilmiş pomza ile ağır metal uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta (2007).
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri III”, *İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü* (Seminer çalışması 24s), (2004).
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., “Batch Removal of Copper (II) And Zinc (II) From Aqueous solution With Low-Rank Turkish Coals” *Seperation and Purification Technology* 18(3): 177-184 (2000).
- Karaman, İ., “Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2010).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. Ve Timur, S., “Metallerin çevresel etkileri II.”, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, *Metalürji Dergisi*, 136: 46-51 (2004).
- Kayacan, S., “Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2007).
- Khound, N.J., Bharali, R.K., “Biosorption of fluoride from aqueous medium by Indian sandalwood (*Santalum Album*) leaf powder”, *Journal of Environmenta Chemica Engineering* 6(2): 1726–1735 (2018).
- Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H. ve Misci, O., “ Pamuk Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması”, *6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, 308-313 (2005).
- Li, Z., Tang, X., Chen, Y., Wei, L., Wang, Y., “Activation of Firmiana Simplex leaf and the enhanced Pb (II) adsorption performance: Equilibrium and kinetic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 169: 386–394 (2009).
- Li, Z., Imaizumi, S., Katsumi, T., Inui, T., Tang, X., Tang, Q., “ Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf” *Journal of Hazardous Materials*, 177: 501–507 (2010).
- Liu, H., Dong, Y., Wang, H., Liu, Y., “ Ammonium adsorption from aqueous solutions by strawberry leaf powder: Equilibrium, kinetics and effects of coexisting ions. *Desalination*, 263: 70–75 (2010).
- Liu, Y., Jin, X., Chen, Z., “ The formation of iron nanoparticles by Eucalyptus leaf extract and used to remove Cr(VI)”, *Science of The Total Environment*, 627: 470–479 (2018).
- Mallavadhani, U., Panda, A.K., Rao, Y., 1998. “Review article number 134 pharmacology and chemotaxonomy of diospyros”, *Phytochemistry* 49: 901–951 (1998).
- Manzoor, Q., Nadeem, R., Iqbal, M., Saeed, R., and Ansari, T. M., “Organic acids pretreatment effect on Rosabourbonia phyto-biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous media,” *Bioresource Technology*, 132: 446–452 (2013).
- Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, <http://www.metalurji.org.tr> (Ziyaret Tarihi, 21.09.2017)
- Metcalfé, C., Koenig, B.G., Bennie, D.T., Servos, M., Ternes, T.A., Hirsch, R., “Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of canadian sewage treatment plants”, *Environment Toxicologic Chemical*, 22: 2872- 2889 (2003).
- Mustafaoğlu, D., “Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum (2011).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Ngah, W.W., Hanafiah, M., “ Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Biochemical Engineering Journal*, 39: 521–530 (2008).
- Onur, S., “Trabzon Hurması” *Derim Dergisi*, Trabzon Hurması Özel Sayısı, 7(1): 4-47 (1990).
- Özdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Çelik, M.S., “ Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals”, *Dyes and Pigments*, 62(1): 49-60 (2004).
- Özer, A., Adsorpsiyon kinetikleri ders notları. *Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, Mersin (2007).
- Pulatsü, S., Topçu, A., Atay, D., Su Kirlenmesi ve Kontrolü (Genişletilmiş İkinci Baskı) *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No:1617* (2014).
- Rao, K., Anand, S., Venkateswarlu, P., “Modeling the kinetics of Cd (II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 174–181 (2011).
- Rich, G. and Cherry, K. “Hazardous waste treatment Technologies”, *Pudvan Publishers*, New York (1987).
- Sadeek, S.A., Negm, N.A., Hefni, H.H., Wahab, M.M.A., “Metal adsorption by agricultura lbiosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures” *International Journal of Biological Macromolecules*, 8: 400–409(2015).
- Sponberg,S.A., “Ebeneaceae hardy in temperate North America”, *Journal of the Arnold Arboretum*, 58(2):146-160 (1997).
- Tekir, O. “Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (2006).
- T. C. Milli Eğitim Bakanlığı Aile ve Tüketici Hizmetleri, “Atık Sular”, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/At%C4%B1k%20Sular.pdf, (Ziyaret Tarihi, 11.06.2016).
- Tobin, J., C. White., Gadd, G.M., “Metal accumulation by fungi: applications in environmental biotechnology.” *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 13(2): 126-130 (1994).
- Tomar, V., Prasad, S., Kumar, D., “ Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf”, *Microchemical Journal*, 112: 97–103 (2014).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Viel, P., Palacin, S., Descours, F., Bureau, C., Le Derf, F., Lyskawa, J., Salle, M., “Electropolymerized poly-4-vinylpyridine for removal of copper from waste water”, *Applied Surface Scienc.*, 212-213: 792-796 (2003).
- Wang, L., Xu, M.L., Rasmussen, S.K., Wang, M.-H., “ Vomifoliol 9-O- α -arabinofuranosyl (1 \rightarrow 6)- β -d-glucopyranoside from the leaves of Diospyros Kaki stimulates the glucose uptake in HepG2 and 3T3-L1 cells”, *Carbohydrate Research*, 346: 1212–1216 (2011).
- Weber, J. R., “Physicochemical processes for water quality control”, *Wiley-Interscience*, 640 USA (1972).
- Wu, Y., Ming, Z., Yang, S., Fan, Y., Fang, P., Sha, H., Cha, L., “Adsorption of hexavalent chromium onto Bamboo Charcoal grafted by Cu²⁺-N-amino propyl silane complexes: Optimization, kinetic, and isotherm studies”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46: 222–233 (2017).
- Xie, C., Xie, Z., Xu, X., Yang, D., “Persimmon (Diospyros kaki L.) leaves: A review on traditional uses, phytochemistry and pharmacological properties”, *Journal of Ethnopharmacology*, 163: 229–240 (2015).
- Xiong, W.Y., Wang, J.Z., Shi, T.D., “Woody Medicine Plants of China”, *Shanghai Education & Technology Press*, Shanghai (1993).
- Xue, Y.L., Miyakawa, T., Hayashi, Y., Okamoto, K., Hu, F., Mitani, N., Furihata, K., Sawano, Y., Tanokura, M., “ Isolation and Tyrosinase Inhibitory Effects of Polyphenols from the Leaves of Persimmon, Diospyros kaki”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 6011–6017 (2011).
- Vilvanathanand, S., Shanthakumar, S. “Ni (II) adsorption onto Chrysanthemum indicum: Influencing factors, isotherms, kinetics, and thermodynamics”, *International Journal of Phytoremediation*, 18(10): 1046–1059 (2016).
- Yağız, A., “Elma kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ordu (2016).
- Yıldırım, H., “Tatlısu Sistemlerinde Ağır Metaller”, *Çağhan Ofset Matbaacılık Ltd. Şti.*, Ankara (2016).
- Yönel, S.P., Uylaşer, V., Yonak, S., “Trabzon hurmasının bileşimi ve besleyici değeri” *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, 339-342 (2008).
- Zhou, J. L. and Kiff, R. J., "The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 52(3): 317-330 (1991).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Melike KALE
Doğum Yeri ve Tarihi : BİLECİK 10.10.1989



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Dumlupınar Üniversitesi- Biyoloji Bölümü
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : Haydarpaşa Numune Hastanesi, Bilecik Devlet Hastanesi
Projeler : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar
Projesi (BAP:2017-01.BŞEÜ.03-10)
Çalıştığı Kurumlar : Hepşen Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti.

İletişim

Adres : Merkez/ BİLECİK
E-Posta Adresi : kalemelike11@gmail.com

Tarih:2018