

**T.C.
CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**DOĞAL ATIK ADSORBANLAR KULLANILARAK
SULARDAN KURŞUN VE KADMİYUM (Pb^{2+} , Cd^{2+})
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

Sema ÇETİNKAYA

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Şerif TARGAN**



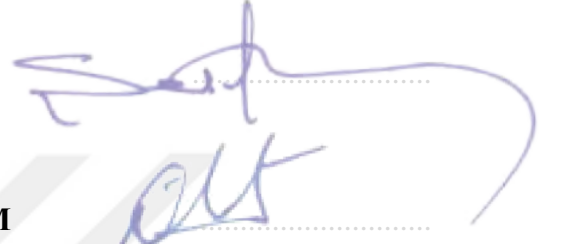
MANİSA - 2016

TEZ ONAYI

Sema ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan " **Doğal Atık Adsorbanlar Kullanılarak Sulardan Kurşun ve Kadmiyum (Pb²⁺, Cd²⁺) Gideriminin Araştırılması**"adlı tez çalışması 17/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Şerif TARGAN
Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. V. Nüket TİRTOM
Celal Bayar Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Nur AKSUNER
Ege Üniversitesi



TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Sema ÇETİNKAYA



İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| İÇİNDEKİLER | I |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | III |
| TABLO DİZİNİ | IV |
| TEŞEKKÜR..... | V |
| ÖZET..... | VI |
| ABSTRACT..... | VII |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. AĞIR METALLER ve AĞIR METALLERİN ZARARLARI..... | 3 |
| 2.1. Kurşun ve Kadmiyum Kullanımı ve Kirliliği..... | 4 |
| 2.1.2 Kurşun..... | 4 |
| 2.1.2 Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri | 5 |
| 2.1.3 Kurşun Kirliliği Standartları | 6 |
| 2.2. Kadmiyum | 7 |
| 2.2.1. Kadmiyum Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri..... | 7 |
| 2.2.2 Kadmiyum Kirliliği Standartları..... | 8 |
| 2.3. Ağır Metal İyonlarını Atık Sulardan Giderme Yöntemleri..... | 8 |
| 2.3.1 İyon değiştirme yöntemi. | 8 |
| 2.3.2 Kimyasal çöktürme yöntemi..... | 9 |
| 2.3.3 Membran prosesleri | 9 |
| 2.3.4 Koagülasyon-Flokülasyon | 10 |
| 2.3.5 Yüzdürme (Flotasyon)..... | 10 |
| 2.3.6 Biyolojik Metotlar | 11 |
| 2.3.6.1. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri | 11 |
| 2.3.6.2. Membran Filtrasyonu | 12 |
| 2.3.7 Adsorpsiyon | 14 |
| 2.3.7.1. Gaz Adsorpsiyonu | 16 |
| 2.3.7.2. Çözümlü Adsorpsiyon | 17 |
| 2.4. Adsorpsiyon İzotermi | 18 |
| 2.5. Adsorpsiyon Dinamiği | 22 |
| 2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği | 27 |
| 2.7. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler | 28 |
| 2.7.1. Sıcaklık | 28 |
| 2.7.2. Ortamın pH Değeri | 29 |
| 2.7.3. Adsorbanın Parçacık Boyutu | 29 |
| 2.7.4. Adsorbanın Yüzey Alanı | 29 |
| 2.7.5. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri..... | 30 |
| 2.7.6. Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu | 30 |
| 2.7.7. Denge Süresi | 30 |
| 2.8. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri | 30 |
| 2.9. Adsorplayıcı Maddeler..... | 22 |
| 2.9.1. Aktif Karbon..... | 32 |
| 2.9.2. Zeolitler (Moleküler Elek) | 33 |
| 2.9.3. Küller | 34 |
| 2.9.4. Killer | 34 |
| 2.9.5. Silikajel | 34 |
| 2.9.6. Endüstriyel Atıklar..... | 35 |
| 2.9.7. Tarımsal Atıklar..... | 35 |

| | |
|--|----|
| 3. LİTERATÜR TARAMASI..... | 36 |
| 4. DENEYSEL KISIM..... | 38 |
| 4.1. Amaç | 38 |
| 4.2. Metod..... | 38 |
| 4.3. Kullanılan Cihazlar..... | 38 |
| 4.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler..... | 39 |
| 4.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması | 39 |
| 4.5.1. Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltisi..... | 39 |
| 4.5.2. Ara stok Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltisi | 40 |
| 4.5.3. Standart Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltileri..... | 40 |
| 4.5.4. CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻ Tamponu | 40 |
| 4.5.4.1. Asetik Asit Çözeltisi..... | 40 |
| 4.5.4.2. Sodyum Asetat Çözeltisi | 40 |
| 4.5.5. Tris / HCl Tamponu..... | 41 |
| 4.5.5.1. HCl Çözeltisi | 41 |
| 4.5.5.2. Tris Çözeltisi | 41 |
| 4.5.6. NH ₃ / NH ₄ ⁺ Tamponu | 41 |
| 4.6. Deneysel Kısım | 42 |
| 4.6.1. Kestane kabuğunun Hazırlanması | 42 |
| 4.6.2. Deneyin Yapılışı | 42 |
| 4.6.3. Sonuçlar | 42 |
| 4.6.3.1. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar ... | 42 |
| 4.6.3.2. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi | 43 |
| 4.6.3.3. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi..... | 44 |
| 4.6.3.4. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi..... | 46 |
| 4.6.3.5. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna pH ' ın Etkisi | 52 |
| 4.6.3.6. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi..... | 53 |
| 4.6.3.7. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin hesaplanması..... | 55 |
| 4.6.3.8. Adsorpsiyon kinetikleri | 61 |
| 5. ADSORPSİYON KARAKTERİZASYONU | 66 |
| 5.1. Kestane Kabuğu SEM Görüntüleri..... | 66 |
| 5.2. Kestane Kabuğu EDX Görüntüleri..... | 68 |
| 5.3. Kestane kabuğu TGA grafiği | 70 |
| 6. TARTIŞMA ve SONUÇ | 71 |
| 7. KAYNAKLAR | 74 |
| ÖZGEÇMİŞ | 81 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1. Langmuir Çizgisel İzotermi | 19 |
| Şekil 2.2. Freundlich Çizgisel İzotermi | 20 |
| Şekil 2.3. Nernst izotermi | 21 |
| Şekil 2.4. DR Çizgisel izotermi..... | 22 |
| Şekil 2.5. Lagergen denkleminin çizgisel şekli..... | 23 |
| Şekil 2.6. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli..... | 24 |
| Şekil 2.7. Ho-Mckay Denkleminin Çizgisel Şekli | 26 |
| Şekil 2.8. Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli | 27 |
| Şekil 4.1. Kurşun Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği..... | 42 |
| Şekil 4.2 Kadmiyum Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği | 43 |
| Şekil 4.3 Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği..... | 44 |
| Şekil 4.4 Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Adsorban Miktarına Bağlı Değişim Grafiği..... | 45 |
| Şekil 4.5 Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişim Grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.6 Şekil 4.3 Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişim Grafiği | 49 |
| Şekil 4.7. Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Ph Değerine Göre Değişim Grafiği..... | 53 |
| Şekil 4.8 Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği | 55 |
| Şekil 4.9 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzoterm Grafiği..... | 57 |
| Şekil 4.10 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafikleri | 59 |
| Şekil 4.11 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-Birinci- Derece Hız Denklemi Grafiği..... | 62 |
| Şekil 4.12 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-İkinci-Derece Hız Denklemi Grafiği..... | 64 |
| Şekil 4.13 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Partikül İçi Difüzyon Denklemi verileri | 65 |
| Şekil 5.1. Kestane Kabuğu (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü..... | 66 |
| Şekil 5.2. Kestane Kabuğu Pb ²⁺ Adsorpsiyonundan Sonraki SEM Görüntüsü ... | 67 |
| Şekil 5.3. Kestane Kabuğu Cd ²⁺ Adsorpsiyonundan Sonraki SEM Görüntüsü.. | 67 |
| Şekil 5.4. Pb ²⁺ İçin Kestane Kabuğu EDX Görüntüsü | 67 |
| Şekil 5.5. Cd ²⁺ İçin Kestane Kabuğu EDX Görüntüsü..... | 67 |
| Şekil 5.6. Kestane Kabuğu TGA Eğrileri | 67 |

TABLO DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Tablo 4.1. Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi | 43 |
| Tablo 4.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi | 45 |
| Tablo 4.3. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi..... | 46 |
| Tablo 4.4. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin lnKd' ye Karşı 1/T Grafiği..... | 48 |
| Tablo 4.5. Kestane Kabuğu Zerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler..... | 51 |
| Tablo 4.6. pH Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi..... | 52 |
| Tablo 4.7. Kestane Kabuğunun Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi | 54 |
| Tablo 4.8. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi verileri | 56 |
| Tablo 4.9. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi verileri | 58 |
| Tablo 4.10. Kestane Kabuğu Zerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ İyonlarının İzoterm Sabitleri..... | 60 |
| Tablo 4.11. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-birinci-derece hız denklemi verileri | 62 |
| Tablo 4.12. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-ikinci-derece hız denklemi verileri | 63 |
| Tablo 4.13. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Partikül içi difüzyon denklemi verileri | 65 |
| Tablo 4.14. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon Kinetiğinin verileri..... | 66 |
| Tablo 5.1. Pb ²⁺ İçin Kestane Kabuğu EDX verileri..... | 68 |
| Tablo 5.2. Cd ²⁺ İçin Kestane Kabuğu EDX verileri | 69 |

TEŞEKKÜR

Çalıőmamın her aőamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Şerif TARGAN' a, bilgi ve tecrübeleri ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aőamalarında maddi manevi her yönden yardımcı olan, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum sevgili hocam Sayın Doç. Dr. V. Nühket Tirtom' a, çalıőmalarım sırasında manevi desteğini her zaman hissettiğim değerli arkadaőım Yüksek Kimyager Feyza ERGÜVENERLER'e, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Sema ÇETİNKAYA
Manisa, 2016



ÖZET

Yüksek Lisans

DOĞAL ATIK ADSORBANLAR KULLANILARAK SULARDAN KURŞUN VE KADMİYUM (Pb^{2+} , Cd^{2+}) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Sema ÇETİNKAYA

Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şerif TARGAN

Ağır metallerin yol açtığı su kirliliği ciddi çevresel problemlere yol açmakta ve canlılar üzerinde öldürücü etkileri olmaktadır. Bunlardan özellikle Pb^{2+} ve Cd^{2+} ortamda düşük miktarda bulunsa bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptir ve belli bir değerin üzerinde bulunursa toksik etki gösterir. Bu yüzden atıkların çevreye salınmadan önce metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması önemlidir. Atık gideriminin artan sorunları, kestane kabuğu gibi doğada bulunan çevreyi kirletmeyen atık biyoadsorbanların kullanılmasını atık su arıtımı için uygun malzemelerden biri haline getirmiştir. Bu işlem için seçimli, ucuz, toksik olmayan, biyoadsorbanların kullanılması diğer yöntemlere göre hem daha ekonomik hem de daha doğa dostudur. Bitkisel atık ve artıklar, çeşitli gıda süreçlerinde işlem artığı olarak fazla miktarda açığa çıkmaktadır. Bu atık ve artıkların uygun şekilde değerlendirilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliğini önleme açısından oldukça önemlidir.

Bu amaçla, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ iyonlarını içeren çözeltiler ile kestane kabukları farklı sürelerde muamele edildi ve $Pb(II)$ çözeltisi için optimum süre 10 dk, $Cd(II)$ için optimum süre 60 dk olarak tespit edildi. Daha sonra adsorbanın metal bağlama kapasitesi üzerine adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ iyonları derişimlerinin etkileri incelendi.

Ayrıca, adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçların Freundlich, Langmuir izotermine uygunluk analizleri ve adsorpsiyon kinetiği de araştırıldı.

Anahtar Kelimeler : (Kestane kabuğu, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi)

2016, 85 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

REMOVAL OF LEAD AND KADMIYUM(Pb^{2+} , Cd^{2+}) FROM WATERS USING NATURAL WASTE ADSORBANT

Sema ÇETİNKAYA

Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Şerif TARGAN

Water pollution caused by heavy metals are lethal effects on living organisms and leads to serious environmental problems. Although these particular low amount of Pb^{2+} and Cd^{2+} environment has negative effects on living organisms and even if over a certain value shows no toxic effects. Therefore, the removal of the metal ions prior to release into the environment of waste is significant. The growing problem of waste removal, waste polluting the environment as found in nature has become one of the chestnut shell material suitable for the use of biyoadsorbent wastewater treatment. Alternatives to this process, inexpensive, non-toxic, the use of biyoadsorbent more environmentally friendly and more economical than other methods as well. vegetable waste and residues, is revealed as no more than the amount of various food processing process. This residual waste and proper evaluation of the country's economy is very important in terms of prevention and environmental pollution.

For this purpose, Pb^{2+} and Cd^{2+} urchin shells with a solution containing ions was treated in different periods and Pb^{2+} optimum period of 10 min to a solution, Cd^{2+} The optimal time for was found to be 60 min. Then, the amount of adsorbent adsorbent onto the metal binding capacity, pH, temperature and Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were investigated the effects of concentration.

In addition, the results obtained from adsorption studies Freundlich, Langmuir isotherm conformity analysis and adsorption kinetics were also investigated.

Keywords: (Chestnut Shell,, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Atomic Adsorption Spectroscopy)

2016, 85 pages

1. GİRİŞ

Çevremizde, özellikle de canlılar üzerinde ciddi olumsuzluklar yaratan ağır metallerin giderimi, çevreye olan zararlarının en az düzeye indirilmesi ve kirlilik kontrolünün sağlanması açısından, büyük önem içermektedir. Birçok endüstride hem üretim süreçleri hem de yardımcı süreçlerde çoğunlukla kullanılan ağır metaller mikro kirlenici olarak adlandırılan, çok düşük derişimlerde bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Bu yüksek toksisiteleri ve birikimlilik özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.[1]

Birçok endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atık sular bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek konsantrasyonlarda toksik metal içermektedirler. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmalarına rağmen yüksek derişimlerde bulunması toksik etki yaratmaktadır. Özellikle kadmiyum, bakır, cıva, kurşun ve krom gibi ağır metaller; solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikme eğilimine sahiptirler ve vücutta belirli derişimin aşılması halinde çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır.

Kurşun içeren atık sular, insan ve çevre sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır. Pil üretimi, metal kaplama, madencilik, seramik ve cam üretimi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde kurşun bileşiklerini içermektedir. Kurşun, biyolojik sistemleri, hava, su ve toprak yoluyla, solunum ve besinlerle karışarak etkilemektedir. Kurşun bileşiklerinin yaşayan türler için su ve atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları, zehirleyici ve zararlı etkileri nedeniyle, gerekmektedir. Atık sulardan toksik metallerin giderimi için; ters osmoz, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan yöntemler arasında en yararlı ve ucuz yöntem adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması; ya da sınır yüzeydeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Adsorpsiyon süreci, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde karşımıza çıkmakta ve atık sulardaki organik ve

kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon olayı ya katı-gaz ya da katı-sıvı fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, atık su arıtımı ve içme suyunda önemli rol oynamaktadır. Su arıtımında kolay bulunabilen ve atık sulardaki toksik metalleri tutabilen adsorbanların kullanılmaktadır. [2]

Bu çalışmadaki amaç Atomik Absorpsiyon Spektroskopi yöntemi ile kestane kabuğunda bekletilmiş kurşun ve kadmiyum çözeltilerinin standart çözeltiye göre azalıp azalmadığına bakarak, adsorbanların kurşun ve kadmiyum adsorplamasının gözlenmesidir.



2. AĞIR METALLER ve AĞIR METALLERİN ZARARLARI

Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metallere “toksik metallere” denir. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Toksiklik canlıdan canlıya, metalden metale değiştiği gibi derişime de bağlıdır. Toksik metaller canlı bünyesine sudan, havadan ve özellikle de alınan besinlerden girerler. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Birikme sonucu metallerin derişimi sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle bir oranda iki toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir [3]. Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vermektedir. Az miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi metaller oluşturmaktadır. Aslında bu elementlerin çoğu, zehirli madde grubuna girer ve bir ortamda ancak çok az miktarlarda olurlarsa yaşamı desteklerler. Krom, cıva, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller, doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Çok az derişimlerde bile genellikle kuvvetli zehir etkisi olan toksik metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler, hem de kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir. Eser elementler veya metaller, çevre kirlenmesi bakımından bol bulunan elementlerden çok daha tehlikelidir. Eser ağır elementler ise canlı yapısında eser miktarda bulunmalarına rağmen çok önemli rollerde yer alırlar. Bunlardan bazıları enzimlerin bazıları da proteinlerin içinde yer alırlar. Bir eser elementin, sudaki ya da topraktaki formu, eser elementin zehirlilik derecesini belirleyebilir. Krom Buna en iyi örneklerden biridir. Bu elementin en zehirli bileşikleri +6 değerlikle oluşturduğu bileşiklerdir. Çinko, bakır gibi toksik metallerin, iyonik hallerinin en zehirli durumları olması ise dikkat çekicidir. Diğer koşullarda bu elementlerin zehirliliklerini ortamdaki konsantrasyonları belirler [4].

Denizlerde yapılan araştırmalar Co, Ce, Mn, Se, Fe gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını, Ca, K, Mg ve elementlerinin deniz suyunun doğal elementleri olup hava ortamına deniz kıyılarında dalgaların püskürtmesi yoluyla geçtiğini, buna karşılık Cr, Pb, Zn, As, Cu, Ag, Hg, Cd, Sb ve Se gibi akut ve kronik zehirliliği yüksek elementlerin atmosfere canlı faaliyetleri sonucunda karıştıktan sonra denize ve yer kabuğuna bulaştığını ortaya sunmaktadır. Bu bilgiler söz konusu metal gruplarının hava / yer ve hava / deniz kabuğu arasındaki zenginleştirme faktörlerinin yüksek olmasından anlaşılmaktadır. Hiç kuşkusuz bu elementlerin bir kısmı drenaj yolları, atık su deşarjları, akarsular, atmosferde taşınım gibi belli başlı yollar başta olmak üzere, birçok faaliyet ve yolla karalardan ve atmosferden göllere, denizlere, toprağa, yer altı sularına ve karışabilmektedir. Böylece karadaki kirletici kaynaklardan çıkıp hem sıvı kirletici deşarjları ve hem de atmosferde taşınmak suretiyle doğal su ortamına geçebilmektedir [19].

Çeşitli ülkeler farklı faydalı su kullanımları için (kullanma, sulama, içme, su ürünleri yetiştiriciliği vb.) ağır metallere farklı sınırlamalar getirmiştir. Ayrıca yine bu faydalı kullanımlar için ulusal ve uluslararası birçok kurum (TSE, WHO, EPA gibi) bir takım standartlar oluşturmuştur. Örnek vermek gerekirse ülkemizde TS 266 olarak bilinen ölçütlerde içme sularına ait kimyasal özellikler içinde izin verilen en yüksek toksik metal derişimleri belirlenmiştir. Ayrıca yine farklı ülkeler atık su deşarjları, değerlendirilecek sulama ile arıtma çamurlarında kullanılan atık sulardaki toksik metaller için farklı kısıtlamalar getirmişlerdir. Ülkemizde de 'Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (SKKY) bu ölçütler belirlenmiştir.

2.1. Kurşun ve Kadmiyum Kullanımı ve Kirliliği

2.1.1. Kurşun

İnsanların ilk çağlardan beri kullandığı az sayıdaki elementlerden biriside kurşundur. Arkeologlar, kurşunun Roma İmparatorluğu'nun öncesinde bulunduğunu ve süs eşyalarının, çanak, çömlek kaplamada ve aksesuarların yapımında kullanıldığını tespit etmişlerdir. Vücuttaki metabolik faaliyetler için eser miktarlarda bulunması gerekli olan kurşunun, yüksek derişimlerde bulunması zehirleyici etkiler göstermektedir. [5,6]

Kurşun, düşük erime sıcaklığına, yüksek yoğunluğa, düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 olan kurşunun ^{206}Pb , ^{207}Pb ve ^{208}Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Parlak mavimsi gümüş bir renge sahip olan kurşun, havayla temas ettikten sonra oksitlenerek parlaklığını yitirmektedir [5,6].

Toprağın doğal elementlerinden olan kurşun toprakta yaklaşık olarak kilogramda 16 mg miktarında bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan kurşun mineralleri galen anglezit (PbSO_4), serüzit (PbCO_3), (PbS)' dir [5,6]. Dünya üzerinde nehir ve göl sularının ortalama kurşun içeriği ise litrede 1-10 mikrogramdır. Ancak bu değer endüstriyel bulaşma sonucu daha yüksek de olabilmektedir [7].

Dünyada kurşun üretimi, birinci ve ikinci kalite kurşun olarak iki şekilde oluşmaktadır. Birinci kalite kurşunun, maden yataklarında genellikle diğer kayalar ve minerallerle beraber bulunan kurşunun zenginleştirilerek çıkartılması ile üretimi yapılırken, ikinci kalite kurşun başta pil, akü olmak üzere boru, levha gibi üretiminde kurşun kullanılmış hurda atıkların eritilerek geri kazanımı ile üretilmektedir [6].

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezervin büyük kısmının Kanada, ABD, Avustralya, Kazakistan ve Çin'de bulunduğu bilinmektedir. Dünyadaki kurşunun toplam üretimi 6 milyon ton civarında olup bu üretimin yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan yapılmaktadır.

2.1.2. Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri

Kurşun bileşikleri halinde eser miktarda yer kabuğunda bulunmaktadır. Bu bileşiklerin madencilik faaliyetleri ile çıkarılması, üretimi, arıtımı ve geri kazanımı sırasında açığa çıkan kurşun suda, havada ve toprak yüzeyinde birikmektedir [10]. Kurşunun çevresel kullanımı ile açığa çıkan atık suların herhangi bir işlem uygulamadan çevreye bırakılması da doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğini arttırmaktadır. Bilhassa kurşun madenleri ve metal endüstrileri, petrol rafinerileri, akü ve pil fabrikaları ve boya endüstrisi atık sularında istenmeyen derecede kurşun kirliliği söz konusudur. Pil fabrikası atık sularında $5,66 \text{ mg L}^{-1}$, asidik kurşun maden drenajlarında $0,02-2,5 \text{ mg L}^{-1}$, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında $120-150 \text{ mg L}^{-1}$ organik, $66-85 \text{ mg L}^{-1}$ anorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [11].

Sanayide de yağ ve atıkların, kömürün yanması sonucu havaya salınan kurşun küçük parçacıklar halinde uzun süre atmosferde hareket edebilmekte ve yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevreye yayılmaktadır. Ayrıca motorlu taşıtların artmasıyla da hava kaynaklı kurşun kirliliği de çok fazla artmıştır. Bilhassa geçmiş yıllarda kurşunlu benzinlerin kullanılması atmosferdeki kurşun oranını arttırmıştır. Oktan sayısını arttırmak için benzine ilave edilen kurşunun %70-75' i anorganik kurşun tuzları olarak egzoz gazı ile %1' i de tetraalkil kurşun şeklinde değişmeden atmosfere atılmaktadır. Kurşunlu benzin kullanılan otomobillerin egzoz gazındaki kurşun miktarı 2-10 mg L⁻¹ arasında değişmektedir.

Kurşun kirliliğinin olduğu çevrede yaşayan insanlar, solunum yoluyla, deriyle temas yoluyla, besinlerle ve suyla kurşunu vücutlarına almaktadırlar. Kurşun vücutta kana karışarak kemiklere, dokulara ve organlara ulaşmakta ve zehirleyici etki göstermektedir. Zehirli etki kemiklerde hemen görülmemekte, ancak ileri yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Kurşun insan vücudunda öncelikle sinir sistemini etkilemektedir. Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde baş ağrısı, tansiyon yükselmesi, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, kas ağrısı, anemi, adele bitkinliği, kanser ve ölüme sebep olan beyin ve böbrek hasarlarına rastlanmaktadır. Erkeklerde kısırlığa ve hamilelerde düşüklere sebep olmaktadır. Yetişkin kişiler vücuda aldıkları kurşunu %90 oranında vücuttan atarlar, ancak çocuklar ve bebekler %30 oranında atabilmektedir. Vücuttaki kan tahlilleri yapılarak kurşun miktarı tespit edilebilmektedir. Kurşun bitki köklerinden emilerek bitki zehirlenmelerine de yol açmaktadır. Hayvanlar da kurşunu beslenme ya da solunum yoluyla almaktadırlar [10,12,13].

2.1.3. Kurşun Kirliliği Standartları

İçme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değer Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartlarına göre 0,05 mg L⁻¹ iken 2003'te bu değer 0,02 mg L⁻¹ ye düşürülmüştür [14]. Ülkemizde kabul görülen içme suyu standardı ise TS-266 olup kurşun için izin verilen sınır değeri 0,01 mg L⁻¹'dir [15]. EPA standartlarına göre içme suyu kurşun derişiminin sınır değeri 0,015 mg L⁻¹ iken havadaki kurşun konsantrasyonunun sınır değeri 1,5 mg L⁻¹'dir [16].

İnsan vücudundaki tahmini ortalama olarak toplam kurşun miktarı 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu verebilme özelliğine sahiptir. Diyet yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0,15- 0,5 mg L⁻¹ aralığında değişmektedir [10]. Kandaki kurşunun sınır değeri yetişkinlerde 25 mg L⁻¹'dir [13].

Kurşun derişimi endüstriyel atık sulardaki 200-500 mg L⁻¹ arasında değişmektedir. Ancak su kalite standartlarına göre bu sulardaki kurşun iyonu konsantrasyonu 0,05-0,1 mg L⁻¹ seviyesinde olmalıdır [17]. Kurşun konsantrasyonunun 0,1 mg L⁻¹'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturmaktadır.

2.2. Kadmiyum

Yeryüzünde nadir olarak bulunan kadmiyum; bir geçiş elementi olup, yumuşak ve gümüş beyazı rengindedir. Doğada 0 ve 2+ değerlikli olmak üzere iki yükseltgenme basamağında bulunabilmesine rağmen metal hali oldukça nadir görülür. Kadmiyum klorür, kadmiyum oksit, kadmiyum sülfid ve kadmiyum sülfat şekillerinde bulunabilen kadmiyum özel bir kokusu ve tadı olmayan bir maddedir. Bunun yanı sıra kadmiyum; rüzgârların getirdiği toprak parçacıkları, orman yangınları ve volkanik patlamalarla da atmosfere normal yollardan karışır.

2.2.1. Kadmiyum Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri

Kadmiyum; sigara dumanından, kadmiyum bulaşmış yiyeceklerin yenmesiyle, havadan solunarak veya kadmiyumla kirlenmiş suların içilmesiyle vücuda alınabilir. Vücutta çok uzun süre kalabilir ve düşük aranda maruz kalınsa bile yıllar içinde birikebilir. Yüksek oranda kadmiyumun solunması akciğer hasarına bağlı olarak ölüme sebep olabilir. Çok yüksek düzeyde kadmiyumun yiyeceklerle alınması, ishal ve kusmaya sebep olur. Kadmiyuma uzun süre maruz kalınması sonucunda böbreklerde birikim olur ve böbrek hastalıklarına sebep olabilir. Hayvan deneylerinde kandaki demir düzeyinin düşmesine, kadmiyumun tansiyon yükselmesine, sinir sistemi, beyinde hastalıklara ve karaciğer hastalıklarına sebep olduğu gösterilmiştir. Deri temasının sebep olduğu bir hastalık türü bilinmemektedir. Kadmiyum bileşiklerinin, kanserojen olması beklenen maddeler sınıfındadır [18].

2.2.2. Kadmiyum Kirliliği Standartları

Kadmiyum özellikle alkali ortam ve deniz aşınmalarına karşı dayanıklılığı nedeniyle çelik, demir, alüminyum ve pirinç kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları, elektronik, elektrik, uzay ve otomotiv sanayiinde fazla yaygındır. En önemli kullanım alanı kadmiyum için, Ag-Cd, Ni-Cd ve Hg-Cd pilleridir. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alan da boya sanayisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak sentetik elyaf ve plastik sanayiinde, florasan lamba ve televizyon tüpleri imalinde, alaşımlarda nükleer ve reaktör kontrol sistemlerinde kullanılır [5]. Kadmiyum fazla ölçüde kaplama malzemesi olarak kullanılır. Yine boya pigmentleri ve plastik endüstrisinde kadmiyum bileşiklerinden fazla ölçüde yararlanır. Otomobil lastiklerinde ve motor yağında kadmiyum varlığı, yol kenarlarındaki topraklarda nispi kadmiyum birikmesinin nedenidir. Kadmiyum ve çinko arasındaki jeokimyasal ilişki bu iki elementin genellikle birbirine bağlı olarak var olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle çinko tasviyehanelerinin saldırdığı duman içerisinde CdO ve ZnO birlikte bulunur. ZnO, CdO'den daha fazla uçucu olduğundan orijinal maden cevherine oranla duman içerisinde CdO nispeten daha fazla yer alır. Zn/Cd oranı maden cevherindeki 900 civarındadır. Süper fosfatta ise 50-170 mg L⁻¹, fosforlu gübrelerde tersiyer kalsiyum fosfatın bileşiminde 1-2 mg L⁻¹, kadmiyum vardır.

2.3 Ağır Metal İyonlarını Atık Sulardadan Giderme Yöntemleri

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında çoğunlukla tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişirme, biyolojik süreçler, membran filtrasyonu ve adsorpsiyondur.

2.3.1 İyon değişirme yöntemi

İyon değişirme yöntemi, endüstriyel süreç sularının hazırlanmasında ve endüstriyel atık su arıtımında, suların deiyonizasyonunda ve yumuşatılmasında kullanılmaktadır. İyon değişirme, çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki katyon ve

anyonun çözeltilerdeki aynı yüke sahip farklı iyonla yer değiştirmesi ilkesine dayanan bir süreçtir [20]. Böylece sulu çözeltilerdeki istenmeyen elementlerin tutulması için zeolitler, alüminyum silikatlar, sülfolanmış karbon malzemeler ve sentetik reçineler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılar şeklindedir. Küçük tabaka veya küreler şeklinde olabilirler. [21,22] İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği, ayırıcı özellik göstermeleridir. Bu yöntem, eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına karşın kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde gres, yağ, kil, kum, organik maddeler, silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek ayırıcı özellik özelliği tekrar kazandırılabilir. [21,22].

2.3.2 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Kimyasal çöktürme, atık sulardan fosfor ve ağır metal giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem toksik metallerden suda çözünmeyen metal bileşiklerinin oluşturulması ilkesine dayanmaktadır. Genelde toksik metallerin, çözünürlüğü az olan bileşikleri, kükürt (S^{2-}) ve hidroksit (OH^-) bileşikleridir. Bu sebeple sulardaki toksik metallerin kimyasal çöktürme ile giderilmesinde kükürt çöktürmesi ve hidroksit çöktürmesi çoğunlukla olarak kullanılmaktadır. Genellikle toksik metallerin çözünürlüklerinin çok az olduğu pH değerinde kireç veya kostik ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi ekonomik olması, uygulama kolaylığı ve çamur uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından yaygın kullanıma sahiptir. [22,23,24].

2.3.3 Membran Prosesleri

Membran prosesleri, ultra filtrasyonu ve ters ozmoz olarak ikiye ayrılmaktadır. Ters ozmoz tekniğinde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan inorganik ve organik elementlerin, toksik metallerin, tuzların ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Bir pompa kullanılarak ozmotik basınçtan daha fazla bir basınç uygulandığı anda yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçmesine izin verirken, geriye kalan parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde

kalır. Dengedeki ozmotik basıncın 4-20 katı basınç altında çalışılır ters osmoz tekniğinin, uygulandığı sistemlerde içinde. [25,26].

Ultrafiltrasyon işlemi, yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters osmoz sistemine bakılarak daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde mikroorganizma, kil, makromoleküllerin ve kolloid yer aldığı atık suların temizlenmesinde çoğunlukla kullanılan bir ileri arıtma tekniğidir [25,26].

2.3.4. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon ağır metal içeren atık suların temizlenmesinde tercih edilen diğer bir yöntemdir. Koagülasyon prosesinin ilkesi atık suya eklenen koagülantların kararsız partiküller oluşturması ve çökmesidir. Tanecik boyutu fazlaştıkça koagülasyonu çamur floküllerine dönüşen kararsız taneciklerin flokülasyonu takip eder. Bu teknikte genel yaklaşım, pH ayarlanması ve tanecikler arası itme kuvvetinin üstesinden gelecek demir alüminyum tuzları gibi koagülantların eklenerek karıştırılmasıdır. Çamur çöktürmesinde artış, çamuru sudan uzaklaştırma özelliklerinin iyileştirilmesi, bakteriyel inaktivasyon sığası ve oluşan çamurun stabilitesi bu yöntemin en önemli üstünlüklerdir. Bu üstünlüklerin yanı sıra yüksek maliyetli kimyasal tüketimi ve toksik metal içeren çamurun giderilmesi sistemin önemli dezavantajıdır. Bu tarz sorunların üstesinden gelebilmek için daha az çamur oluşturarak daha küçük koloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilen elektrokoagülasyon daha iyi bir yöntemdir. Ancak elektrokoagülasyonda da oluşan metalik hidroksit floklarının temizlenmesi problem yaratmaktadır ve değerli metallerin geri kazanılmasını mümkün olmayan hale getirmektedir. Sentetik örneklerle yapılan çalışmalarda Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Mn^{2+} iyonları uygun değer pH :11 alınarak %99,9'lara kadar giderme verimleri elde edilmiştir [31].

2.3.5. Yüzdürme (Flotasyon)

Yüzdürme (flotasyon) yöntemi, seçici bir kimyasal kullanılarak yapılan köpük flotasyonu atık su içindeki belirli bir kısım bileşenleri köpüklendirerek yüzdürmeyle olur. Metal iyonları köpük oluşturan yüzey aktif maddeler ile hidrofobik reaksiyon oluşturur. Bu yöntem bazı endüstrilerde iyice denenmiş bir katı/sıvı ayırma yöntemidir. Sadece fiziksel ayırma işlemi olmasına karşın yüzdürme

ile toksik metal giderimi endüstriyel uygulama potansiyeli vardır. Zeolit ve kabazit gibi düşük bütçeli adsorban maddeler, Atık sularda %95'lere varan giderim verimi metal konsantrasyonunun 60-500 mg L⁻¹ arasındaki değerlerde olduğu sağlamıştır. Flotasyon anorganik atıklardaki metal derişimi 50 mg L⁻¹ den az veya 150 mg L⁻¹ den daha çok olduğu durumlarda da kullanılabilir. Diğer üstünlükleride küçük parçacıkların daha iyi uzaklaştırılması, daha kısa hidrolik alıkoyma zamanı ve maliyetin düşük olmasıdır. Son zamanlarda eğilim flotasyonun diğer fizikokimyasal metotlarla örneğin; toz aktif karbon veya filtrasyon ile birleştirilerek kullanılmasıdır. Gres ve yağ içeren atıklar üzerinde de yaygın kullanımı vardır [31].

2.3.6 Biyolojik Metotlar

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan askıdaki organik ya da çözülmüş maddelerin, mikroorganizmalar aracılığı ile parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesi ilkesine dayanmaktadır. Suda yaşayan çeşitli bakteriler, mayalar ve algler toksik metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için sıcaklık, pH, toksik maddeler, çözülmüş oksijen gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Değişik şekillerde biyolojik arıtma sistemleri sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen yokluğuna ve varlığına göre anaerobik ve aerobik olarak gruplandırılmaktadırlar [27,28].

2.3.6.1. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri arasında elektrodializ, elektrokimyasal çöktürme ve membran elektrolizi sayılabilir. Bu üç yöntemle de toksik metal gideriminde önemli sayılabilecek başarılar söz konusudur [18].

- Elektrodializ,

Sadece katyon veya anyon geçiren elektrik potansiyel uygulanmış reçine membranlar kullanılır. Bu kısıtlamalarına karşın toksik metaller içeren atık suların iyileştirilmesinde yüksek derişimlerde akım sağlama ve suda istenmeyen kirlilikleri uzaklaştırma gibi avantajları vardır. Bakır ve krom gibi metaller geri kazanılabilir.

Elektrodiyaliz membran işlemleri olduğu için dikkatli operasyon, periyodik bakım ve temiz besleme gerektirir. Diğer kullanım alanları, organik akımlardaki inorganik kısımların alınması, deniz suyundan tuz üretimi vb. Diğer yöntemlere göre en önemli avantajı sistemin sıcaklığa, mikrobiyal aktiviteye ve beklenmedik bir kimyasal çevreye karşı dirençli olmasıdır [31].

- Elektrokimyasal Çöktürme,

İletken elektrotların elektrolitik bir çözelti içerisine daldırılması ile redoks olaylarının meydana gelmesi ile olur. Toksik metal içeren atık suların bu metallerin geri kazanımı ve giderimi için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Yüksek derişimlerde metal içeren atık sular için de uygulanmaktadır. Elektrotların karakterine bağlı olarak bazik veya asidik koşullarda çalışılabilir. Sürekli kimyasal beslemeye gerek olmaksızın yükseltgenme ve indirgenme ile toksik metal giderimi sağlanır. Bu, sistemin avantajlarından en önemlisidir. Bundan dolayı zaman, enerji ve yerden önemli derecede tasarruf sağlanır. Siyanürün oksidasyonunda, metal sanayi atıklarından metal kazanımında uygulanmaktadır [31].

- Membran Elektrolizi,

Membran elektrolizi, elektrolitik potansiyel uygulanmış bir kimyasal yöntemdir. Metal parlatma atık sularından metalik kirlilikleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Geniş yüzey alanına sahip katot ve geleneksel metal katot olmak üzere iki tür katot kullanılır. Akım yoğunluğu çoğaldıkça iyileştirme zamanı azalır. En önemli üstünlüğü enerji gereksinimini azaltır [31].

2.3.6.2. Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyon, askıda katı maddeler ve organik bileşikler yanında toksik metallerin giderimi için de kullanılır. Parçacık boyutuna bağlı olarak farklı membran filtrasyon metotları kullanılır. Bunlar nanofiltrasyon, ters (reverse) osmozdur ve ultrafiltrasyon. Membran malzemesi atık içeriğine ve yapısına, suyun karakterizasyonuna, atık suyun pH sına, atık sudaki kirletici derişimlerine ve

sıcaklığına bağı olarak seçilir. Bunlara ek olarak temizlik kimyasalları ve besleme çözeltisi ile uyumlu membranlar seçilmelidir [18].

- Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltreler UF ve ters osmoz arasında özelliklere sahip bir metottur. Nanofiltredeki geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları ve yüklü anyonlar arasında bir potansiyel oluşur. Bu durum düzeneğe elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha alçak basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetlerinin düşmesine neden olur [31].

- Ters Osmoz (Reverse osmosis (RO))

Basınç etkisi ile atık suyun yarı geçirgen bir membrandan sadece su kısmı diğer taraftaki akıma fiziksel olarak geçerken, anorganik ve organik bileşikler büyük molekül yapıları nedeniyle konsantre edilir ve atık su akımında kalmış olurlar. Membranların boşluk boyutu 10-4 µm'dir. Besleme çözeltisinin osmotik basıncından daha yüksek bir hidrostatik basınç uygulayarak katyonik bileşikler sudan ayrılmış olur. Bu metotta yüksek toksik metal giderimi üstünlüğüne karşın çok yüksek basınç ve sonuçta yüksek enerji harcaması gerekir. Ters osmozun diğer üstünlüğü ise, değerli metallerin geri kazanılabilmesi ve yüksek akım akışıdır. Bunun yanında biyolojik atağa dayanıklılık, suyun tekrar kullanım olanağı, yüksek sıcaklıklara ve yüksek kimyasal stabilite dayanıklılık ve mekanik sağlamlık söz konusudur. Süzüntü akışı debisini, membranın tıkanması zamanla düşürür. Bu durum yüksek enerji harcamalarına sebep olmaktadır. Ayrıca bu süreçlerin işletiminde tecrübeli personel gerekmektedir. Bütün bunlar işletme maliyetini fazlalaştırmaktadır [31].

- Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyonda suyun geçişi ve düşük mol ağırlıklı eriyik mümkün olur. Makro moleküllerin boyutu, membranın boşluklarının boyutundan büyük boyuta sahip ise geçemez. Membranın boşluklarının boyutu 5-20 nm'dir. Ultrafiltrasyonun en önemli üstünlüğü düşük sürme kuvveti ve küçük yüzey alanı ihtiyacıdır.

Membranın tıkanmasından dolayı ultrafiltrasyonun başarımı düşebilir. Başarımının düşmesi membranın geçiş basıncının artması ve akım akışının düşmesi ile anlaşılır. Bu durum membran materyaline de etki eder ve materyalin değiştirilmesi gerekebilir. Bu da 24 işletme maliyetine etki eder [31].

2.3.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1973 yılında Scheele ve 1977 yılında A. Fontana aracılığı bulundu. Adsorpsiyon üzerine ilk önemli araştırmayı 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser aracılığı ileri sürülmüştür. Molekül ya da atomların bir katı yüzeyinde tutunmasına “adsorpsiyon”, tutunmuş olan bu parçacıkların yüzeyden ayrılmasına “desorpsiyon”, katı yüzeyinde tutunan maddelere ise “adsorplanan”, katıya adsorplayıcı “adsorban” adı verilir [29].

Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece akışkan fazdaki maddelerin katı yüzeyinde adsorpsiyonu gerçekleşir.

Adsorpsiyon; iki faz arasındaki ara yüzey veya yüzeydeki belli bir birleşenin konsantrasyonundaki artış olarak tanımlanabilen bir yüzey olayıdır [30]. Birçok maddenin bir faz yüzeyinde değil de, özümленerek o fazın yapısı içerisine girmesine ise “absorpsiyon” denir [32]. Absorpsiyon ise moleküllerin katı içinde homojen çözünme olgusu, adsorpsiyon, moleküllerin katı yüzeyinde tutulma olgusudur. Üzerine belirli dalga boyunda ışın gönderilen bir maddenin, bu ışınları içine çekmesi bir absorpsiyon olayıdır.

Adsorpsiyon olayında, adsorpsiyona uğrayan maddeye “adsorplanan”, maddeleri yüzeyinde tutan faza ise “adsorplayıcı” denir [33]. Bir katı yüzeyinde adsorplanan madde sıvı, gaz veya sıvı fazda çözünmüş bir bileşen olabilir [34]. Çözüldükten adsorpsiyon esnasında adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon esnasında ise basınca bağlıdır. Adsorplayıcı madde çoğunlukla katıdır. Plastikler ve metaller de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama yeteneği yüksek olan bazı doğal katıları killer, kömürler, zeolitler ve çeşitli metal filizler şeklinde; yapay katıları ise moleküler elekler (yapay zeolitler), aktif kömürler, metal oksitleri, silikajeller, katalizörler ve bazı özel

seramikler şeklinde sıralayabiliriz. Adsorplama gücü yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptir [35].

Günümüzde adsorplama gücü yüksek ve düşük maliyetli olan biyolojik kökenli adsorplayıcılar (biyosorplayıcılar) daha fazla kullanılmaktadır. Tarımsal atıklar, fıstık kabuğu, mısır koçanı, pirinç atıkları, talaş, portakal kabuğu, maya, algler, mantar, kitin, yün bunlardan bazılarıdır [36,37].

Adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tipte adsorpsiyon vardır;

Fiziksel adsorpsiyon (Fizisorpsiyon): Adsorplanan madde molekülleri ile katı yüzey arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucu meydana gelen adsorpsiyondur.

Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Yüzey arasındaki fonksiyonel grupları ile adsorplanan madde katı etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplanan ile adsorplayıcı arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirdiğinden her sistemde etki etmez.

İyonik Adsorpsiyon: İyonlar, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplanan ile adsorplayanın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eşit yüklü ise daha küçük olan seçimli olarak yüzeye tutulur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü ardarda veya birlikte görülebilir.

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması şu şekilde yapılabilir;

1. Adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki kuvvet, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal tepkimede etkin olan kuvvetlere, fiziksel adsorpsiyonda ise yoğunlaşma olayındakine benzer. Bu sebeple kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi; fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması olarak adlandırılmaktadır.

2. Adsorpsiyon ısısı, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ısıları ile aynı büyüklük derecesine sahiptir.

3. Yeteri derecede alçak sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon her hangi bir adsorplanan adsorplayıcı ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu durum, ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili arasında bir kimyasal ilgi gerektirir ve ikili sistemin türüne bağlıdır.

4. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktifleşme enerjisi belirler; fiziksel adsorpsiyon ise oldukça hızlıdır.

5. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık yükseldikçe artar, fiziksel adsorpsiyon ise sıcaklık arttıkça azalır.

6. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalıdır, Kimyasal adsorpsiyon ise en fazla tek tabakalı olabilir.

7. Fiziksel adsorpsiyon adsorplanmış faz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir ve dengesi tersinirdir. Oysa desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin bir ürünü olabilir ve kimyasal olarak adsorplanmış fazın desorpsiyonu çok zordur [38].

Adsorplanan maddeye bağlı olarak gerçekleşen iki tip adsorpsiyon vardır:

1-) Gaz adsorpsiyonu, gaz moleküllerinin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen,

2-) Çözültiden adsorpsiyon, sıvı fazda çözülmüş bileşenlerin katı yüzeyinde tutulmasıyla gerçekleşen.

2.3.7.1. Gaz Adsorpsiyonu

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşen bir süreçtir ve bunun için sistemin serbest enerjisindeki bir azalmanın eşliğinde meydana gelir [32].

Adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyuran adsorplanan gaz molekülleri yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalmasına sebep olur. Serbest enerji azalmasının olduğu durumlarda termodinamik olarak kendiliğinden yürüme isteğinde bulunduğu, sabit basınç ve sıcaklıktaki adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon esnasında serbest enerji değişimi negatiftir ($\Delta G < 0$) [39]. Adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorplandıkları zaman ya yüzey üzerinde iki boyutlu olarak hareket ederler ya da yüzeye serbest olarak tutunurlar. Böylece, adsorpsiyon sonucunda daha düzenli konuma geçilir ve gaz moleküllerinin hareket serbestlik derecesi azalır; adsorpsiyon sırasındaki adsorpsiyon entropisi yani entropi değişimi de negatiftir ($\Delta S < 0$). Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğine göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasına olanak sağlar. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunun göstergesidir. Adsorpsiyon ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan parçacıklar arasındaki etkileşimlerin bir göstergesidir [32].

Gaz fazı adsorpsiyonundan; yapı malzemelerinde kullanılan katıların gözenek yapılarının aydınlatılmasında, gaz halindeki safsızlıkların çevreden uzaklaştırılmasında ve heterojen kataliz deneylerinde kullanılan katalizörün önemli fiziksel özelliği olan dış yüzey alanı, iç yüzey alanı ve gözenekliliğinin belirlenmesinde faydalanılır.

2.3.7.2. Çözültiden Adsorpsiyon

Katı yüzeyler sadece gazları değil, bazı durumlarda çözücü ve çözültide çözülmüş maddeleri de adsorbe ederler [40]. Gazların katılar ile adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerinde sadece gaz ile katı arasındaki kuvvetler rol oynar. Ancak çözültiden adsorpsiyonda durum farklılık gösterir. Adsorplayıcı yüzey çıplak kalmaz ya çözülmüş veya çözücü madde aracılığı daima örtülüdür [32].

Organik bileşiklerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; molekül kütesidir, yapı ve polarlık. Yüksek molekül kütleli bileşikler genellikle daha az çözünür ve bunun sonucu olarak daha kolay adsorplanır. Benzer şekilde, yüzeyin çekim kuvveti, büyük adsorplanan molekül için daha büyüktür ve onlar daha kolay adsorplanır. Ancak bu kural, adsorplanan molekül, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu zaman geçerlidir. Yüksekçe polar moleküller çoğunlukla suda çok çözünür. Çözünürlüğü yüksek olan moleküller, zorlukla adsorplanabildiğinden, adsorpsiyon kolaylığını düşürür [41,42].

Çözültiden adsorpsiyona etki eden etmenler; sıcaklık, pH, adsorplanan derişimi, adsorplayıcının yüzey alanı, çalkalama hızı, adsorplayıcının yüzey fonksiyonel grupları, adsorplananın çözünürlüğü, adsorplananın kimyasal yapısı, katı-sıvı oranı, adsorplananın parçacık boyutu, tuzluluk, adsorplayıcı miktarı ve denge temas süresidir.

Çözücüden adsorpsiyonda, adsorpsiyon sonucunda ölçülen derişim azalması, çözücünün hiç adsorplanmaması halinde çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Ancak çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda çözünenin konsantrasyonu artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona ise negatif adsorpsiyon denir [35].

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Denge anında, sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarını q_e (mg g^{-1}), çözücüde adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonuna C_e (mg L^{-1}) bağlayan grafiğe **adsorpsiyon izotermi** denir [43]. İzoterm, denge koşullarının sabit sıcaklıkta bir grafiğidir [32]. Bir adsorpsiyon süreci en iyi durumda izotermelerden anlaşılabilir [33]. Adsorpsiyon izotermelerinden; adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki ilgi, adsorplayıcının adsorplama kapasitesi, gözeneklilik, yüzey alanı ve adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi edinilebilir.

Adsorpsiyon izotermelerinden en çok olarak kullanılanları şunlardır;

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre; adsorplama kapasitesi bakımından adsorplayıcı yüzeyi homojendir. Yani aktif adsorpsiyon alanları adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en çok bir molekül adsorplanır. Bundan dolayı, Langmuir izotermi, tek tabaka adsorpsiyonunu tanımlar [44]. Ayrıca adsorplanan moleküller arasında hiçbir şekilde etkileşme olmaz ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında, aynı sistem ile adsorpsiyon gerçekleşir yani adsorplanan birimler aynı aktivasyon enerjisine sahiptir [45].

Langmuir izoterm denkleminin formülasyonu;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

olup, q_e denge anında adsorplanan miktar (mg g^{-1}), C_e adsorplananın denge derişimi (mg L^{-1}) ve b ile q_m ise Langmuir sabitleridir. b , adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir

sabit ve q_m ise adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabittir [36]. Böylece q_m büyük ise adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahiptir ve adsorplayıcının adsorplama kapasitesi büyüktür. b sabiti sıcaklığa bağlıdır ve

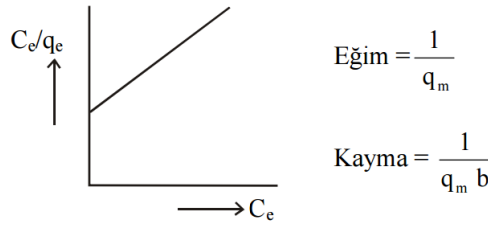
$$b = b_0 \cdot e^{Q_{ads}/RT} \quad (2.3)$$

$$\log b = \log b_0 - \frac{\Delta H}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir. b , adsorpsiyon ısısı ile orantılı olan büyüklüktür. Adsorpsiyon ısısı arttıkça b sabiti artar [46]. b sabiti adsorpsiyon serbest enerjisinin (ΔG) hesaplanmasında kullanılır [47]:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (2.5)$$

C_e değerlerine karşılık C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.1), kayma değeri ise $1/q_m b$ ve eğimi $1/q_m$ olan bir doğru elde edilir. Kayma değerleri ve eğimden b ve q_m sabitleri hesaplanır.



Şekil 2.1.Langmuir Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda Langmuir izoterm denkleminin çizgisel şekli:

$$\frac{P_e}{V_e} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P_e}{V_m} \quad (2.6)$$

olup ve adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi, V_m birim kütledeki adsorplayıcı yüzeyini tek tabakalı örtecek gazın normal koşullardaki hacmi, P_e ise adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı olup tek tabaka kapasitesidir [32].

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, tek tabaka kaplanmasıyla sınırlı değildir. Adsorplayıcı yüzeyi enerjisi ve adsorpsiyon alanları bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorpsiyonu tamamen deneye dayalı olarak veren Freundlich izoterminde; denge derişimi ile adsorplanan miktarı arasında üstel bir bağıntı vardır.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

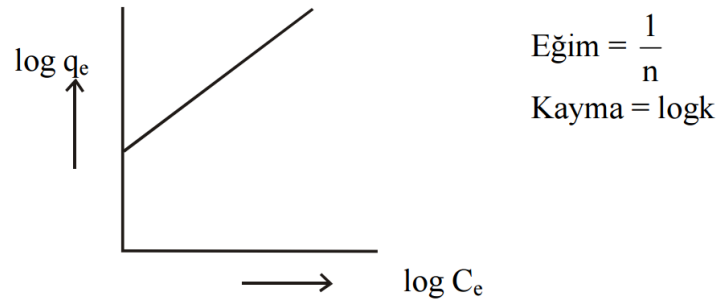
C_e denge derişimi (mg L^{-1}), q_e denge anında adsorplanan miktar (mg g^{-1}) ve k ile n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetli ile ilgili Freundlich sabitleridir [47]. n terimi adsorplananın adsorplanma eğilimi ile, k terimi ise adsorplayıcının adsorplama yeteneği ile orantılı olan büyüklüklerdir. Langmuir denklemindeki b terimi n 'ye, q_m ise k 'ya, karşılık gelmektedir [48].

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\text{Log } q_e = \text{log } k + 1/n \text{ log } C_e \quad (2.8)$$

olup $\text{log } C_e$ değerlerine karşılık $\text{log } q_e$ değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 3.2) kayma değeri $\text{log } k$ ve eğimi $1/n$ olan bir doğru elde edilir.

Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur.



Şekil 2.2 Freundlich Çizgisel İzotermi

Gaz fazından adsorpsiyonda, Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\text{Log } ve = \log k + 1/n \log P_e \quad (2.9)$$

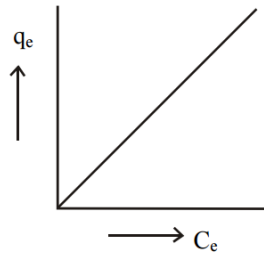
olup P_e adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, ve adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmidir [32].

Nernst Adsorpsiyon İzotermi

Nernst adsorpsiyon izotermine göre, denge derişimi (C_e) ile adsorplanan miktar (q_e) arasında doğrusal bir ilişki vardır:

$$q_e = K_L \cdot C_e \quad (2.10)$$

Nernst izotermindeki K_L , adsorplanan maddenin katı fazdaki ve sudaki çözünürlüklerinin birbirine oranını ifade eder. Bu durumda K_L , Nernst denklemindeki “dağılma katsayısı”na karşılık gelir. $C_e(\text{mg L}^{-1})$ değerleri $q_e(\text{mg g}^{-1})$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde, orijinden geçen ve eğimi K_L olan bir doğru elde edilir.



Şekil 2.3 Nernst izotermi [49]

Dubinini-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi

Dubinini- Radushkevich (DR) denklemini

$$q_e = q'_m \exp(-K'\epsilon^2) \quad (2.11)$$

şeklinde olup, q_e adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar (mg g^{-1}), ϵ ; $RT \ln(1+1/C_e)$ değerine karşılık gelen Polonyi potansiyeli, C_e adsorplanan maddenin

denge derişimi (mg/L), q_m tek tabaka kapasitesi (mg g⁻¹), K' adsorpsiyon enerjisine ilişkin sabit (mol².j² (-1)), R evrensel gaz sabiti (J mol⁻¹ K⁻¹) ve T ise mutlak sıcaklıktır (K) [50].

K' ortalama adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir değerdir:

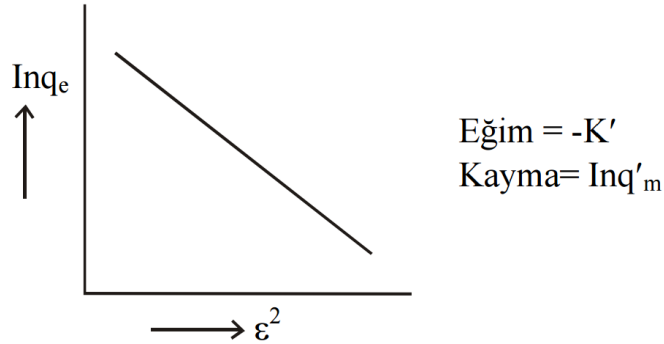
$$E = 1/2\sqrt{K'} \quad (2.12)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi E , kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon hakkında bilgi verir [51,52].

DR denkleminin çizgisel şekli

$$\ln q_e = \ln q'_m - K'\epsilon^2 \quad (2.13)$$

olup ϵ^2 değerlerine karşılık $\ln q_e$ değerleri grafiğe geğirildiğinde (Şekil 3.4), kayma değeri $\ln q'_m$ ve eğimi $-K'$ olan bir doğru elde edilir:



Şekil 2.4. DR Çizgisel izotermi

2.5. Adsorpsiyon Dinamiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir prosestir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltiden adsorpsiyon sisteminde adsorplanan–adsorplayıcı denge temas süresi mevcuttur ve adsorplanan–adsorplayıcı sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişim gösterir. Adsorplayıcının denge temas süresi yani,

adsorplanan ile doyduğu ana dek geçen süre, adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözüldüğü adsorpsiyonda adsorplama hızı, safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken önemli bir parametredir.

Çözüldüğü adsorpsiyonda hız sabitinin bulunmasında, pseudo birinci dereceden [53] ve pseudo ikinci dereceden [54] kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

Pseudo (First Order) Birinci Derece Kinetik Denklemi

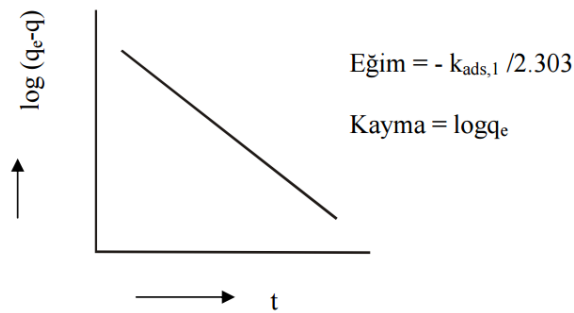
Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve bu şekilde ifade edilir:

$$dq / dt = k_{ads,1}(q_e - q) \quad (2.14)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı ($mg\ g^{-1}$), q_e dengede adsorplanmış madde miktarı ($mg\ g^{-1}$), $k_{ads,1}$ (dak^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $q=0-q$ ve $t=0-t$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\log (q_e - q) = \log q_e - (k_{ads,1} / 2,303).t \quad (2.15)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık $\log (q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 4.1), kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e), elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) ve bulunur:



Şekil 2.5. Lagergren denkleminin çizgisel şekli

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için, denge adsorpsiyon kapasitesi q_e muhakkak bilinmesi gerekir. q_e 'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı olaylarda, adsorpsiyon olayı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e ; herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q 'dan büyük olmalıdır. Bundan dolayı, gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi q_e , $t=\infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu veya deneme–yanılma tekniği ile belirlenir.

Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) Arrhenius denkleminde göre sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kullanıldığında, adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

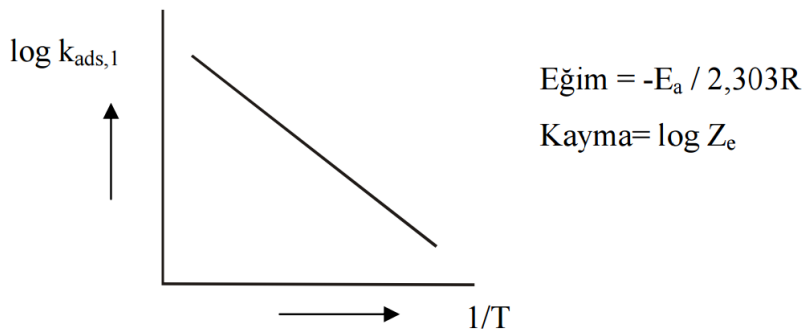
$$K_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.16)$$

R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ j.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Z_e adsorpsiyon olayının frekans faktörü, E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisi ve T mutlak sıcaklıktır (K).

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\text{Log } k_{ads,1} = \text{log } Z_e - (E_a/2,303R) \times 1/T \quad (2.17)$$

olup, $1/T$ değerleri $\text{log } k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.2), adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi, (E_a) elde edilen doğrunun eğiminden belirlenir.



Şekil 2.6 Arrhenius denkleminin çizgisel şekli

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel oluşu ile ilgili veri sağlar. Fiziksel adsorpsiyonda, olay tersinirdir, dengeye çabuk ve ulaşılır çünkü adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ' den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise özel bir olaydır ve adsorplanan–adsorplayıcı arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bundan dolayı kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısısı mertebesinde (8,4 kJ.mol^{-1} - 83,7 kJ.mol^{-1}). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir [55].

Pseudo (Second Order) İkinci Derece Kinetik Denklemi

Birden çok adsorpsiyon olayında, Lagergren birinci dereceden hız denklemi, genellikle denge temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar ve dengeye gelene kadar geçen zamanın tüm zaman aralıklarına uygulanmaz. Fakat pseudo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin hepsinde uygulanabilir.

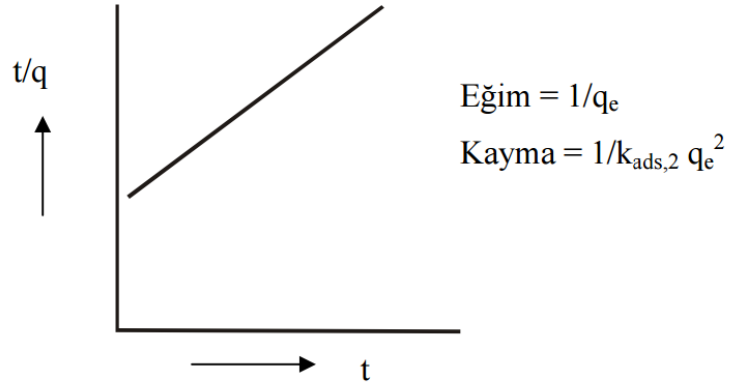
Pseudo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$dq/dt = k_{ads,2} (q_e - q)^2 \quad (2.18)$$

Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}\text{dak}^{-1}$), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) dır. Denklem, $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$t/q = 1/(k_{ads,2}.q_e^2) + t/q_e \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.3), elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur:



Şekil 2.7 Ho-Mckay Denklemine Çizgisel Şekli

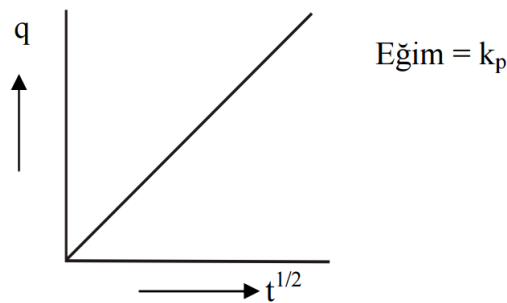
Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak amacıyla ileri sürülen bir hız denklemdir. (Weber vd,1963).

Weber – Morris Modeli: Difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon işleminde, alıkonma süresinin karekökü, adsorplanan miktar ile orantılı olarak değişir.

$$q = k_p t^{1/2} \quad (2.20)$$

Burada q herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı ($mg\ g^{-1}$), k_p gözenek difüzyon hız sabiti ($mg\ g^{-1}\ dak^{1/2}$) dir. Weber – Morris modeline göre; adsorpsiyonda gözenek difüzyonu gerçekleşiyorsa, $t^{1/2}$ değerleri q değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.4), orijinden geçen bir doğru elde edilir [56]. Bu durumda hız belirleyici basamak gözenek difüzyonudur.



Şekil 2.8 Weber – Morris denkleminin çizgisel şekli.

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir kimyasal ya da fiziksel dönüşüm sırasında sistemin entropi, entalpi, iç enerji ve serbest enerji değerlerini tespit eder ve bunların reaksiyon koşullarına bağlılığını irdeler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entalpi ve entropinin incelenmesi denge hakkında bilgi edinmemize ve reaksiyonların istekliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza yardımcı olur.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “entalpi” ya da “ısı kapsamı” denir ve ΔH° ile gösterilir. Entropi fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer söyleyişle sistemde işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS° ile gösterilir. Serbest enerji denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu olarak kabul edilir. Genel olarak bir sistem en yüksek entropiye ve en düşük enerjiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve ürünlerinin oluşumu yönünde ilerler. ΔS° değeri pozitif ve ΔH° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir kendiliğinden oluşur. ΔS° değeri negatif ve ΔH° değeri pozitif ise reaksiyon istemsizdir (Smith, 1987).

Entalpi (ΔH°), sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, ürünlerinin ve reaksiyonda girenlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Böylece ΔH° pozitifdir çünkü reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorplamasıdır. ΔH° negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. ΔH° pozitif ise reaksiyon endotermiktir. Gibbs serbest enerjisi ΔG° , bir reaksiyonun itici gücünü ifade eder.

Negatif ΔG° değerlerinde yöntemin mümkün olduğunu ve reaksiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, bu durumda tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir (Smith,1987).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.21)$$

ΔG^0 :Gibbs serbest enerjisi (kJ.mol^{-1})

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ.mol^{-1})

ΔS^0 : Entropi değişimi ($\text{kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Adsorpsiyon işleminin belirli bir sıcaklıkta Gibbs serbest enerji değeri denge sabiti olan K_d ile Eşitlik 1.22 yardımı ile hesaplanır. Daha sonra $\ln K_d$ ile $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanabilir (Smith, 1987).

R= Gaz sabiti ($8,314 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.22)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (2.23)$$

2.7. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyona etki eden parametreler şöyledir [57];

2.7.1. Sıcaklık

Adsorpsiyon tekniği genellikle ısı veren bir tepkime olarak gerçekleşir. Bundan dolayı azalan sıcaklık ile adsorpsiyon gücü artar. Açığa çıkan ısının genellikle, kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde fiziksel adsorpsiyonda ise kristalizasyon veya yoğuşma ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir

2.7.2. Ortamın pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH 'ı etkilidir. Ayrıca bazik ve asidik bileşiklerin iyonizasyon mertebesinde

adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon işleminde farklı pH değerlerinde farklı iyonların adsorplanma kapasiteleri yüksektir.

Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

2.7.3. Adsorbanın Parçacık Boyutu

Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin çoğaldığı bulunmuştur [57].

2.7.4. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, spesifik yüzey alanı adsorpsiyon büyüklüğü ile orantılıdır. Adsorplayıcının parçacık boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek zor olduğundan adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

2.7.5. Çözünen Maddenin Cinsi ve Özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir parametredir. Genel olarak, sıvı fazdaki çözünürlüğü ile çözünen maddenin adsorpsiyon hızı arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lendelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözünen-çözücü bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon mertebesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin suda çözünürlüğü azaldıkça zincir uzunluğu artar. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı ve çözünen cinsi belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Tercihli olarak hidrofob maddeler adsorplanır. adsorpsiyon azaldıkça, iyonlaşma artar. Nötral olanlar için adsorpsiyon maksimum, yüklü türler için minimumdur.

Adsorpsiyon işlemleri, çözeltiler ile adsorbanların birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbanların çözümsel optimizasyonun da kullanımının önemini ifade eder. Deneysel ve teorik eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda gereklidir.

2.7.6. Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu

Çözünen adsorban konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı orantılıdır.

2.7.7. Denge Süresi

Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır [58].

2.8. Adsorplayıcıların Genel Özellikleri

Adsorban veya adsorplayıcı madde sıvı veya gazı adsorplayabilecek olan katıdır. Adsorplayıcılar yapay veya doğal olabilir. En önemlisi doğal adsorplayıcılar; kil, kül ve zeolitlerdir. Aktif karbon, aktif alümina, silika jel vs. ise en önemli yapay adsorplayıcılarıdır. Hemen hemen bütün katılar gazları sıvıyı ve adsorplayabilirler ancak adsorplayıcı olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğer katılardan daha yüksektir [59]. Bu durum adsorplayıcı olarak daha ucuz ve kolay elde edilebilen materyallerin araştırılması sonucunu doğurmuştur. Adsorplayıcı olarak genellikle düşük maliyetli atık ürünler ya da bol miktarda bulunan doğal maddeler kullanılır [60].

Adsorplayıcıların Genel Özellikleri;

- Çevre için zararı olmamalı,
- Zehirsiz olmalı,
- Adsorplanacak moleküllerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurulmalı,
- İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır,

- Suda çözünmemeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalı,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Kolay elde edilebilir ve ucuz olmalıdır.

Adsorplayıcılar iki çeşittir;

Doğal Adsorplayıcılar:

- Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorplayıcı türüdür,
- Kolay elde edilebilen maddelerdir,
- En çok kullanılan doğal adsorplayıcılar zeolit, chitosan, kil vs. dir,
- Çok fazla atık çıkarmazlar bu sebeple çevreye zararı pek olmaz,
- Her materyale uygulanamayışı dezavantajıdır,
- Maliyeti düşüktür bu yüzden daha çok tercih edilirler.

Yapay Adsorplayıcılar:

- Üretimi zordur,
- Fabrikalarda üretilen maddelerdir,
- Zehirli etkileri olabilirler,
- Maliyeti çok fazladır,
- İstenilen özellikte oluşturulabilmesi avantajıdır,
- Sağlık açısından zararlı olabilirler,
- En çok kullanılan yapay adsorplayıcılar silika jel ve aktif karbondur [61].

2.9.Adsorplayıcı Maddeler

Uygun adsorbanın seçilmesi, adsorpsiyon prosesinin etkinliğini artırabilmek için gereklidir. Uygun adsorban, ortamdaki maddeyi en yüksek verimde giderebilecek; yüksek kapasite, seçicilik ve uzun işleme ömrüne sahip adsorbandır. Adsorbanın kapasitesi, adsorbata, aktif merkezlerin kimyasal özelliklerine ve adsorpsiyon ortamının koşullarına bağlı olarak farklılık gösterir. İyi bir adsorbanın en temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorpsiyon işleminde fazla sayıda adsorban kullanılmaktadır. Bunlar arasında aktif karbon, tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılandır. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara neden olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda karmaşık yapıcı ajanlar da içererek anorganik maddelerin giderimi performansını arttırmaları. Bu durum maliyet bakımında uygun olmadığı için düşük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını kısıtlar. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak aktif karbon yerine alternatif olabilecek endüstriyel, doğal ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar arıtımda gösterdikleri, yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları ve verimleri düşük maliyetleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde bilinen ve uygulamalarına sıklıkla rastlanan adsorbanlar arasında zeolit, kil, kitosanatik, çamur, linyit, lignin, turba narenciye kabuğu gibi çeşitli malzemeler ve tarımsal ve endüstriyel atıklar vardır [62].

2.9.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, en çok kullanılan adsorplayıcılardandır. Şekline boyutlarına göre aktif karbon; granüller, toz, ipliksi ve kumaş aktif karbon olmak üzere dört gruba ayrılır. Aktif karbon elde edildiği kaynağa göre fizikokimyasal özellikler ve farklı kimyasal aktiflik kazanır. Atık su arıtımında her aktif karbon grubunun özel uygulama sahası olduğu için her birinin kendine özgü dezavantaj ve avantajları vardır. Düşük maliyetli çeşitli malzemelerden oluşmuş, pek çok adsorban olmasına karşın bugün ticari aktif karbon hala yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme suyu arıtımında, çıkış suyu arıtımında, renk gidermede, solvent geri kazanımında, metal maden proseslerinde ve çeşitli evsel uygulamalarda kullanılmaktadır [62].

Aktif karbonun en önemli özelliği kullanışlı ürünler olup insan sağlığına zararsız, iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'dir [63,64]. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı, mikroporoz yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek derecedeki yüzey reaktivesi ile en sık kullanılan adsorplayıcıdır, ancak kullanımı ile ilgili bazı sorunlar vardır. Aktif karbon pahalıdır ve rejenerasyon sırasında %10–15 adsorban ve tutma kapasitesi kaybına neden olur bu da işletim maliyetini artırır, rejenerasyon için kullanılan solüsyonlar ek atık su oluşumuna

sebepe olur. Bu durum adsorplayıcı olarak daha kolay elde edilebilen ve ucuz materyallerin araştırılması sonucunu doğurmuştur. Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan düşük maliyetli atık ürünler ya da doğal maddeler kullanılır [60].

2.9.2. Zeolitler (Moleküler Elek)

Zeolitler toprak alkali ve alkali elementlerin kristal yapıya sahip alüminyum silikatlarıdır. Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi Al_2O_3 ya da SiO_4 dörtyüzlüsüdür [65].

Zeolitler, potasyum (K), sodyum (Na), baryum (Ba) ve kalsiyum (Ca) sulu alüminosilika mineralleri, gözenekleri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli malzemeler, alüminosilikatlarından kurulu mineral grubunu belirten kimya terimidir. Özellikle volkanik kayalarda rastlanan zeolitler, içine suyun, artı iyonların ve gazların sızabildiği açık kafes yapılı minerallerdir. Bu özelliklerinden dolayı, molekül eleği olarak kullanılırlar. Zeolitler; iyon değiştiricisi, katalizör ve adsorplayıcı olarak kullanılırlar. Genellikle suyun yumuşatılmasında iyon değiştirici görevi görürler. Zeolitler adsorplayıcı olarak ayırma ve arıtma işlemlerinde kullanılırlar [66,67].

Su adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir, bu yönleriyle diğer uygulamalarda ve tarımda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardım ederler. Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler. Adsorpsiyon özellikleri değişkendir ve böylece katalitik amaçlı kullanılabilirler. Isıl dayanımları oldukça iyidir, böylece yüksek sıcaklık koşullarında kullanılabilirler [68].

2.9.3. Küller

Kül; yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdeği demir (Fe), kalsiyum (Ca), alüminyum (Al), silisyum (Si), magnezyum (Mg) gibi elementlerden dolayı birçok inorganik ve organik kirleticiyi uzaklaştırma yeteneğine sahiptir. Bu sebeple küllerin etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir.

2.9.4. Killer

Killer SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , K_2O , Na_2O , Pb_2O_5 gibi bileşikleri yapısında bulunduran, böylece farklı kimyasal tepkimeler gösteren doğada su ve havadan sonra en çok karşılaşılabileceğimiz toprak, kaya, kum gibi çok ticari değeri çok düşük, yaygın malzemelerdir. Killerin en çok dikkat çeken yönü adsorpsiyon (yüzey tutucu) özelliklerine sahip olmasıdır.

2.9.5. Silikajel

Silikajel, silikanın granüler halidir. Sodyum silikattan sentetik olarak da üretilmektedir. Silikajeller, endüstride birçok kurutma işlemlerinde adsorplayıcı olarak kullanılır [69]. Sodyum silikatlar günlük hayatta bitkisel ürünlerin, deri eşyalarının, besinlerin ve bozulacak çoğu şeyin nemini alarak bozulmasını engeller. Mikroskobik olarak incelendiğinde kılcal bir ağ sisteminden ve mikro düzeyde gözeneklerden oluşur. Toksik olmamakla beraber silikajeller kimyasal olarak yüksek enerji açığa çıkaran bir reaksiyona girmez. Adsorpsiyon ve kurutma ünitelerinde hem atıkların çevreye zarar vermemesinden dolayı çevre dostu hem de düşük maliyet avantajı sağlar. Boncuk yapısından dolayı minimum aşınma kaybına ve yüksek mekanik dirence sahiptir [70].

2.9.6. Endüstriyel Atıklar

Termik santrallerin katı atığı olan uçucu küller, ağır metallerin gideriminde etkili sonuçlar sunan en maliyeti düşük adsorbanlardan biridir. Panday ve arkadaşları, termal güç tesisinin katı atığı olan uçucu külleri kullanarak bakır giderimini tetkik etmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 8'de $1,39 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığın yükselmesi ile arttığı görülmüştür [62].

Atık çamur, iyi adsorplama kapasitesine sahip ve gübre endüstrisinden kaynaklanan bir yan üründür. Yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerden Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Cr^{2+} giderildiği gözlenmiştir. Yine deniz ürünleri üretiminde oluşan atık

çamur ile Cd^{2+} ve Cu^{2+} ile giderilmiş, en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 15,73 ve 20,97 $mg\ g^{-1}$ olarak bulunmuştur [62].

Ocak cürufu, ağır metalleri adsorplamada kullanılan ucuz adsorbanlardan biridir ve çelik üretiminde yan üründür. 1996'da ocak cürufu kullanılarak Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyonu çalışılmıştır. Yüksek adsorplama kapasitesi, metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve adsorbanın iç yüzeyinde çözünebilir bileşikler meydana gelmesi ile ilgilidir [62].

Talaş, marangoz işliklerinden elde edilir. Taty-Costodes ve arkadaşları, talaş ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} giderimini araştırmışlardır. Bu çalışmada giderim verimleri Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla %98 ve %96 olarak belirlenmiştir. Yapılan başka bir çalışmada talaşın, bakır gideriminde iyi bir adsorban olduğu belirlenmiştir ve adsorpsiyon kapasitesi 13,80 $mg\ g^{-1}$ olarak bulunmuştur [62].

2.9.7. Tarımsal Atıklar

Atık sulardan ağır metal gideriminde tarımsal atıklar direkt kullanılabilirdiği gibi bu atıklardan elde edilen aktif karbon da kullanılır. En çok kullanılan atıklar: buğday, pirinç, narenciye, hindistan cevizi vb. kabukları, hayvancılık faaliyetleri sonrasında açığa çıkan hayvan kemikleri, avlanan deniz canlılarına ait kılçık ve kabuklar, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapları ile gıda sanayinden atılan yumurta kabuklarıdır.

Literatürde Ca esaslı tarımsal atıklar ile toksik metal giderim çalışmalarına sıklıkla rastlanılır.

Yapılan çalışmada sulu çözeltilerden buğday kabuğu ile çeşitli toksik metal iyonlarının giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ sonucuna varılmıştır. Sırasıyla adsorplanan maksimum toksik metal miktarı 49,97; 39,99; 33,81; 25,73 ve 19,56 $mg\ g^{-1}$ buğday kabuğu olarak bulunmuştur [62].

Banat ve arkadaşları hayvan kemiklerini kullanarak 2000'de Zn^{2+} giderimini incelemiştir. $80^{\circ}C$ 'de kurutulan ve daha sonra hayvan kemiklerinin 0,71 - 2,0 mm boyutlarında parçalanarak, kesikli sistemde Zn^{2+} iyonlarını % 77 giderdiği görülmüştür. Başlangıç derişimi, çözelti sıcaklığının, çözelti pH'sı artması ve parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür [62].



3. LİTERATÜR TARAMASI

Mutlu S. fındıkkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu çalışmasında; bitkisel artık maddeler olan fındıkkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı özelliklere sahip aktif karbonlar ile, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımıda önemli olan adsorbat çözeltilisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişimi gibi proses parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile deney sonuçları arasındaki uyum incelenmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak türetilen izoterm modellerinden en uygun olanının Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorbat çözeltilisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri iki seviyeli tam faktöriyel tasarım tekniğine göre değerlendirilmiş ve her bir aktif karbon için deneye dayalı denklemler türetilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebeden kinetik model ile hesaplanmıştır. Son olarak; fındıkkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki mikroyapı görüntüleri karşılaştırılmış ve bu adsorbanlarla sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorplanabildiği gözlenmiştir [71].

Araç E. sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının sepiyolit ile adsorpsiyonu çalışmasında, Eskişehir yöresinden alınmış sepiyolit sulu çözeltilerdeki kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarını adsorplama kapasitesinin, çalışma koşullarına bağlı olarak derişimi incelenmiştir. Bu amaçla, adsorpsiyon süresi, çözelti pH değeri, sıcaklık ve başlangıç iyon derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Başlangıç iyon derişimi, sıcaklık ve pH değerlerinin sepiyolit adsorpsiyon kapasitelerine etkisi 23 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiş ve korelasyon katsayıları 1,000-0,997 arasında olan ampirik eşitlikler türetilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebeden kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır.

Deney sonuçları, başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını; ancak iyon giderim yüzdesinin azaldığını göstermiştir. Çözelti pH değeri arttıkça adsorplanan kurşun miktarının arttığı, adsorplanan bakır iyonu miktarının ise çözelti pH değerinden etkilenmediği gözlenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine önemli derecede bir etkiye sahip olmadığı; ancak artan sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesinde bir miktar artışın meydana geldiği gözlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarına en uygun izoterm modelinin hem kurşun (II) hem de bakır (II) iyonları için Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçleri için hızı belirleyici adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en etkin parametrenin başlangıç iyon derişimi olduğu saptanmıştır [72].

Arslanoğlu H., Tümen F. sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küspesi ile Sulu Çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} Giderilmesi çalışmasında, sitrik asitle modifiye edilerek aktifleştirilmiş şeker pancarı küspesi (MŞPK) ile sulu çözeltilerden Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderilmesi üzerine başlangıç pH'sı, MŞPK dozu, sıcaklık, metal iyonu başlangıç konsantrasyonu ve temas süresi gibi parametrelerin etkileri kesikli deneylerle incelenmiştir. Deneysel kinetik verilerin yalancı II. mertebe modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu prosesleri için sırasıyla 20,68 ve 38,61 kJ mol⁻¹ olduğu bulunmuştur. Artan sıcaklıkla başlangıç adsorpsiyon hızı artmakla beraber adsorpsiyon etkinliği bir miktar azalmaktadır. Denge verilerinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğu ve Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu prosesleri için maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin 25°C'de sırasıyla yaklaşık 310 ve 115 mg g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır. Termodinamik analizler Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu proseslerinin ekzotermik olduğunu ($\Delta H^\circ Pb = -35,68$ kJ mol⁻¹, $\Delta H^\circ Cd = -21,19$ kJ mol⁻¹) ve kendiliğinden gelişen karakterde olduğunu göstermiştir [73].

S.H. Halim., A.M.A. Shehata. M.F. El-Shatat yapmış oldukları çalışmada atık sularda bulunan kurşunu uzaklaştırmak amacıyla bitki tozu (nil gülü), kemik tozu (hayvan kemiği), ticari karbon, aktif karbon ve seramik gibi doğal malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Bu çalışmada V/M oranı 500ml/g seçilmiştir. Çalışmada temas süresi, pH ve kurşun derişimi gibi parametrelerin

adsorpsiyona etkileri araştırılmıştır. Kurşun yüklenme yüzdesi bitki tozunda 45 dk. kemik tozunda 15dk, ticari karbonda 120 dk ve aktif karbonda 30 dk. sonra denge durumuna erişmektedir. Kurşunun yüklenme yüzdesi pH değerinin artmasıyla artmaktadır. Sentetik ve endüstriyel atık su örnekleri farklı doğal malzemelerle temas süresi 3 saat alınarak pH 4 te muamele edilmiştir ve çalışmanın sonucunda kurşunun bitki tozunda %80, kemik tozunda %100, ticari karbonda %50, aktif karbonda %90 oranında tutulduğu, seramikte ise kurşunun hiç tutunmadığı belirlenmiştir [81].



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Amaç

Bu çalışmada çevremizde bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyal olan kestane kabuğunun kullanımı ile sulardan kurşun (II) ve Kadmiyum(II) giderimi hedeflenmiştir.

4.2. Metod

Adsorpsiyon işlemleri kesikli (Batch) yöntem kullanılarak yapılmıştır. Adsorpsiyon sonrası çözeltide adsorplanmadan kalan Pb^{2+} ve Cd^{2+} derişimi havaasetilen alevinde atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçülmüştür.

4.3. Kullanılan Cihazlar

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde yapılmış olup tespit edilen süre için karıştırma amacıyla Labart marka SH-5 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kurutma işlemleri için Nüve EN 400 marka etüv kullanılmıştır. Tüm çözelti pH 'leri Hanna Instruments marka pH metre ile ölçülmüştür. Tüm kurşun ve kadmiyum tayinleri için Varian marka 220 FS model Atomik Adsorpsiyon Cihazı kullanılmıştır.

4.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücüler

Stok Pb^{2+} $Pb(NO_3)_2$ 'ten, stok Cd^{2+} ise $Cd(NO_3)_2$ 'ten hazırlanmış olup hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. pH çalışmaları için NH_3 , NH_4Cl , Tris, HCl, CH_3COOH , CH_3COONa , kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan tüm reaktifler, analitik reaktif kalitesinde olup kullanılan su bidistiledir.

Adsorban olarak kestane kabuğu kullanılmıştır. Adsorban parçalanıp öğütüldükten sonra, 100 meshlik elekten geçirilmiştir. Adsorban modifikasyon işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

pH çalışmalarında pH 3-4-5-6 için asetat tamponu, pH 7-8-9 için Tris/HCl tamponu, pH 10-11 için amonyum tamponu hazırlanıp kullanılmıştır.

4.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

4.5.1. Stok Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltisi

1000 mg L⁻¹ Kurşun (II) çözeltisi hazırlamak için, 1,5990 ±0,0002 g Pb(NO₃) alınarak saf su ile çözdülüp 1000 mL'lik balon jöjeye alınarak üzerine saf su ilave edilmiştir.

1000 mg L⁻¹ Kadmiyum(II) çözeltisi hazırlamak için, 2,3336 ±0,0002 g Cd(NO₃) alınarak saf su ile çözdürülüp 1000 mL'lik balon jöjeye alınarak üzerine saf su ilave edilmiştir.

4.5.2. Ara stok Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltisi

Ara stok 100 mg L⁻¹ Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) çözeltileri, 1000 mg L⁻¹ stok Kurşun (II) ve stok Kadmiyum(II) çözeltilerinden 5'er mL alınarak 50 mL'lik balon jöjelerde saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır.

4.5.3. Standart Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) Çözeltileri

Ara stok 100 mg L⁻¹ Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) çözeltilerinden 1, 3, 5, 7, 10 mg L⁻¹ Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) standartları hazırlamak için sırasıyla 0,25; 0,75; 1,25; 1,75 ve 2,5 mL alınıp 25 mL'lik balon jöjede saf su ile tamamlanmıştır. pH çalışmalarında kullanılan standart Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltileri ise ilgili tampon çözelti ile 25 mL'e tamamlanmıştır.

4.5.4. CH₃COOH / CH₃COO⁻ Tamponu

4.5.4.1. Asetik Asit Çözeltisi

%100' lük CH₃COOH çözeltisinden 2,85 mL alınarak 500 mL' lik balon jofede üzeri saf su ile tamamlanarak 0,1M CH₃COOH çözeltisi hazırlanmıştır.

4.5.4.2. Sodyum Asetat Çözeltisi

4,1g ± 0,02g CH₃COONa tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 500 mL' lik balon jofeye aktarılıp üzeri saf su ile tamamlanarak 0,1M CH₃COONa çözeltisi hazırlanmıştır.

pH'sı 3 olacak şekilde CH₃COOH / CH₃COO⁻ tamponu hazırlamak için, 1,74 mL 0,1M NaOH + 98,26 mL 0,1M CH₃COOH alınarak pH ' ın 3 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 4 olacak şekilde CH₃COOH / CH₃COO⁻ tamponu hazırlamak için, 16,6 mL 83,4 mL 0,1M CH₃COONa + 0,1M CH₃COOH alınarak pH ' ın 4 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 5 olacak şekilde CH₃COOH / CH₃COO⁻ tamponu hazırlamak için, 32,2 mL 0,1M CH₃COONa + 67,8 mL 0,1M CH₃COOH alınarak pH ' ın 5 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 6 olacak şekilde CH₃COOH / CH₃COO⁻ tamponu hazırlamak için, 48,69 mL 0,1M CH₃COONa + 51,31 mL 0,1M CH₃COOH alınarak pH ' ın 6 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

4.5.5. Tris / HCl Tamponu

4.5.5.1. HCl Çözeltisi

%37' lik HCl çözeltisinden 4,17 mL alınarak 500 mL'lik balon jodede üzeri saf su ile tamamlanarak 0,1M HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

4.5.5.2. Tris Çözeltisi

12,114g \pm 0,02g Tris tartılıp saf su ile çözüldükten sonra 500 mL' lik balon jojeye alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır ve 0,2M Tris çözeltisi hazırlanmıştır.

pH'sı 7,2 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 25 mL 0,2M Tris+45 mL 0,1M HCl alınarak pH 'ın 7,2 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 8 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 25 mL 0,2M Tris + 27,5ml 0,1M HCl alınarak pH 'ın 8 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

pH'sı 9 olacak şekilde Tris / HCl tamponu hazırlamak için, 25 mL 0,2M Tris + 5 mL 0,1M HCl alınarak pH 'ın 9 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

4.5.6. NH₃ / NH₄⁺ Tamponu

%25' lik NH₃ çözeltisinden 7,5 mL alınarak 500 mL' lik balon jodede üzeri saf su ile tamamlanarak 0,2 M NH₃ çözeltisi hazırlanmıştır.

pH' si 10 olacak şekilde NH₃ / NH₄⁺ tamponu hazırlamak için, 25 mL 75 mL 0,2 M NH₃ + 0,1 M HCl alınarak pH ' in 10 olup olmadığı pH metre ile kontrol edilmiştir.

4.6. Deneysel Kısım

4.6.1. Kestane kabuğunun Hazırlanması

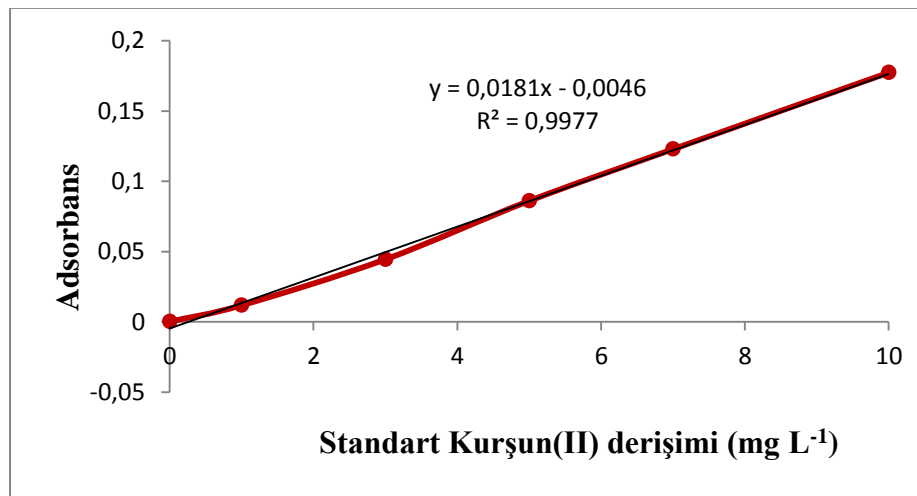
Kurşun ve kadmiyum giderimi ile ilgili literatür taranarak uygun adsorban olarak kestane kabuğu seçildi. Adsorban kurutulduktan sonra öğütülerek 100 meshlik elekten geçirildi. Eleme işleminden sonra oldukça heterojen yapıda (sert kabuk ve kabuğun içerisindeki pamuksu yapı) bir numune elde edilmiştir.

Adsorban olarak kullanılan kestane kabuğu modifikasyon işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır.

4.6.2. Deneyin Yapılışı

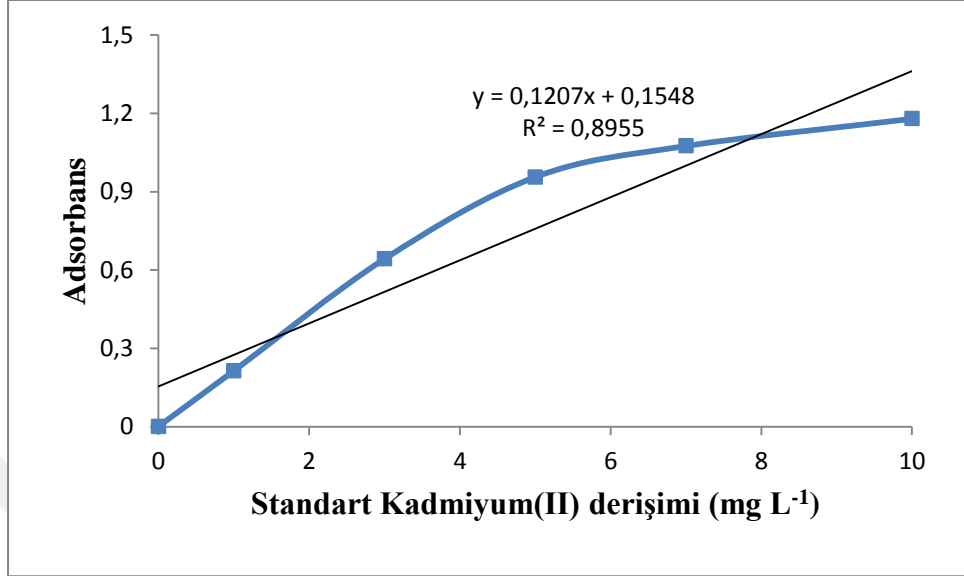
Adsorpsiyon denemelerinde 100 mL' lik beherlere Kurşun(II) için 0,05 g, Kadmiyum(II) için ise 0,1g kestane kabuğu alınıp 25 mL hacminde 20 mg L⁻¹ kurşun ve kadmiyum çözeltileri eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.

Adsorpsiyon performansına etki eden temas süresi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve çözelti derişimi parametreleri incelenmiştir. Çözelti adsorbandan ayrıldıktan sonra çözeltilerde adsorplanmadan kalan kurşun ve kadmiyum derişimi atomik absorpsiyon spektrometresi ile hava-asetilen alevinde ölçülmüştür.



Şekil 4.1. Kurşun Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Optimal ölçüm koşulları altında kurşun tayini için kalibrasyon grafiği 0-10 mg L⁻¹ Kurşun (II) derişim aralığında çizilmiştir. Standart sapma ± 0,02 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. Kadmiyum Tayininde Kullanılan Kalibrasyon Grafiği

Optimal ölçüm koşulları altında kadmiyum tayini için kalibrasyon grafiği 0-10 mg L⁻¹ Kadmiyum (II) derişim aralığında çizilmiştir. Standart sapma ± 0,0004 olarak bulunmuştur.

4.6.3. Sonuçlar

4.6.3.1. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna İlişkin Hesaplamalar

Adsorbanlardaki % kurşun ve % kadmiyum adsorpsiyonunun maksimum olduğu değerler uygun değer çalışma koşullarını vermektedir. % Adsorpsiyon ve gram kestane başına düşen mg metal miktarı (q_e) aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

C_i: Başlangıçtaki kurşun miktarı (mg)

C_e: Çözeltide kalan kurşun miktarı (mg)

$$q_e = \frac{((C_0 - C_e) \times V)}{m} \quad (4.2)$$

C_0 : Başlangıç derişimi (mg L^{-1})

C_e : Kalan derişim (mg L^{-1})

V: Çözelti hacmi (ml)

m: Adsorban miktarı (g)

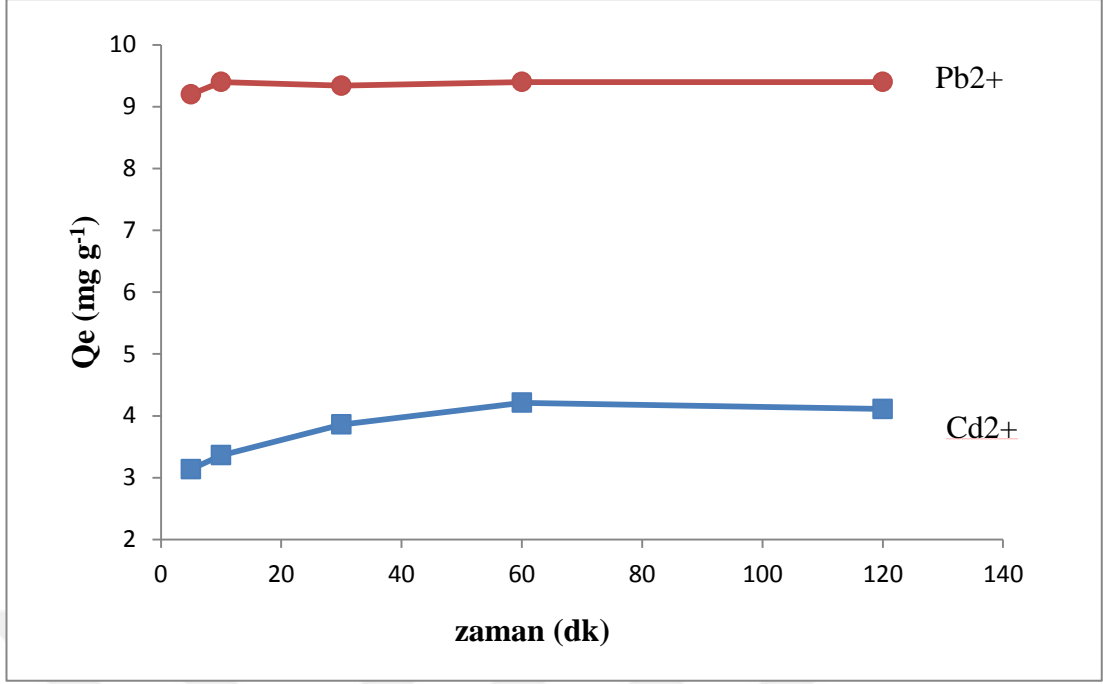
4.6.3.2. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi çalışmalarında Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için 5, 10, 30, 60, 120 dk'lık süreler belirlenmiştir. 0,25'er gram kestane kabukları üzerine 20 mg L^{-1} 'lik Pb(II) ve Cd(II) çözeltilerinden 25'er mL eklenerek verilen sürelerde 160 rpm'de karıştırma yapıp çökelek ve çözelti kısımları birbirinden ayrılmıştır. Çözeltide adsorplanmadan kalan Pb^{2+} ve Cd^{2+} derişimleri ayrı ayrı atomik absorpsiyon spektrometresi ile $1, 3, 5, 7, 10 \text{ mg L}^{-1}$ 'lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda optimum temas süresi belirlenmiştir.

Kestane kabuğunun Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını adsorplama performansına karıştırma süresinin etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.1' de verilmiş olup zamana karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 4.1 'de görölmektedir.

Tablo 4.1 Temas Süresinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

| Süre (dk) | $Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | |
|-----------|----------------------------------|------------------|
| | Pb^{2+} | Cd^{2+} |
| 5 | 9,20 | 3,14 |
| 10 | 9,40 | 3,36 |
| 30 | 9,34 | 3,86 |
| 60 | 9,40 | 4,21 |
| 120 | 9,40 | 4,11 |



Şekil 4.3 Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Zamanla Değişim Grafiği

Elde edilen bu veriler doğrultusunda sıcaklık, Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) derişimi denemelerinde optimum temas süresinin q_e değerinin en yüksek olduğu süreler Kurşun(II) için 10 dk, Kadmiyum(II) için 60 dk olarak belirlenmiştir.

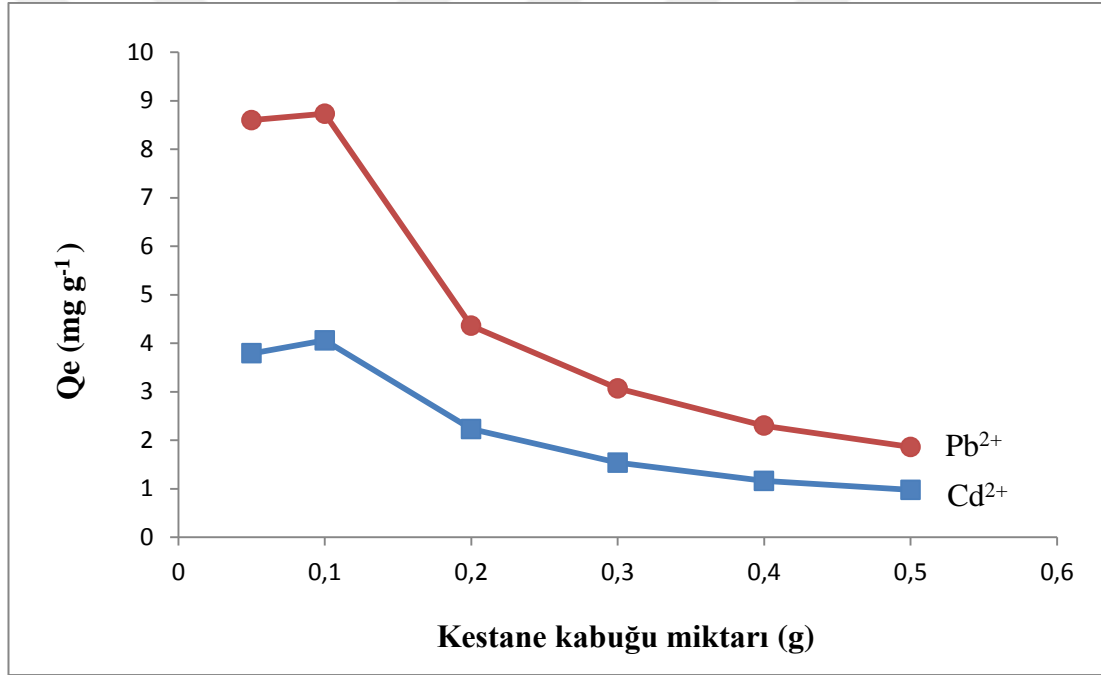
4.6.3.3. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarını belirlemek için kestane kabuklarından 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 er gram tartılıp üzerine 20 mg L⁻¹ 'lik Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden 25 er mL eklenecek belirtilen sürelerde 160 rpm'de karıştırma yapıp çökelek ve çözelti kısımları birbirinden ayrılmıştır. Sonra 1, 3, 5, 7, 10 mg L⁻¹, 'lik standart çözeltiler hazırlanarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçümleri alınmıştır.

Kestane kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını adsorplama performansına adsorban miktarının etkisine ilişkin elde edilen veriler Tablo 4.2' de verilmiş olup adsorban miktarına karşı oluşturulan değişim grafiği Şekil 4.2 'de görülmektedir.

Tablo 4.2 Adsorban Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

| Adsorban miktarı (g) | Qe (mg g ⁻¹) | |
|----------------------|--------------------------|------------------|
| | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| 0,05 | 8,60 | 3,79 |
| 0,1 | 8,73 | 4,06 |
| 0,2 | 4,36 | 2,23 |
| 0,3 | 3,07 | 1,54 |
| 0,4 | 2,30 | 1,16 |



Şekil 4.4 Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Adsorban Miktarına Bağlı Değişim Grafiği

Elde edilen bu veriler doğrultusunda adsorban miktarı, Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) derişimi denemelerinde q_e değerinin en yüksek olduğu optimum adsorban miktarın Kurşun(II) için 0,05g, Kadmiyum(II) için 0,1g olarak belirlenmiştir.

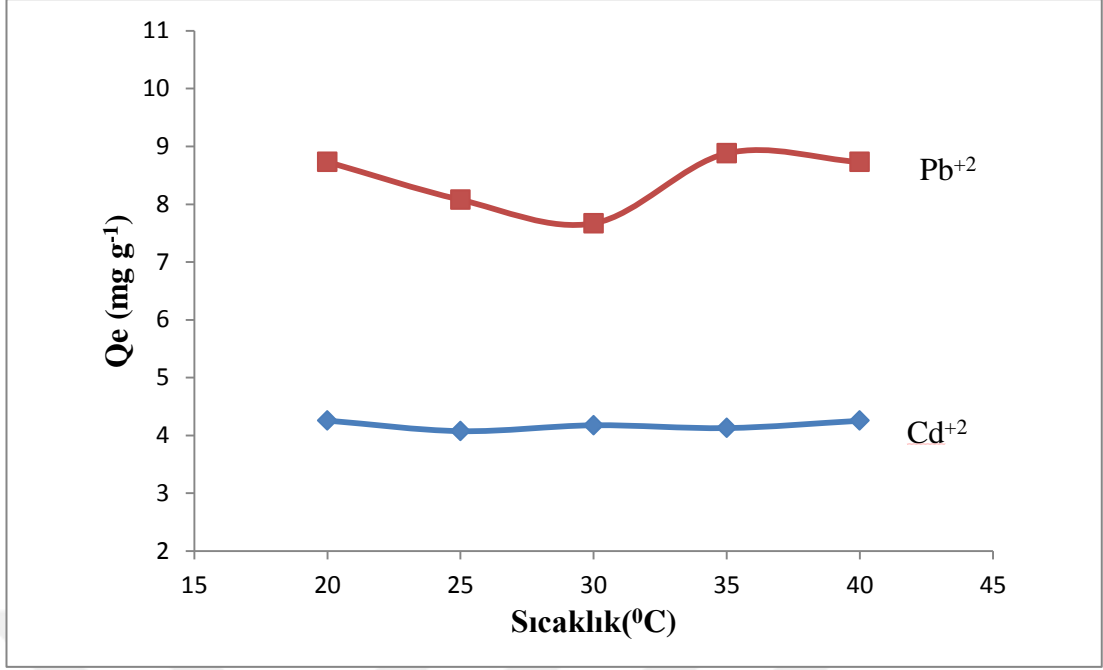
4.6.3.4. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık çalışmaları için 20, 25, 30, 35, 40 °C' ler belirlenmiştir. 0,05 ve 0,1'er g kestane kabuğu tartılıp üzerine 20 mg L⁻¹ lik Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden 25'er mL eklenerek verilen sıcaklıklarda belirlenen sürelerde 160 rpm'de karıştırma yapıp çökelek ve çözelti kısımları birbirinden ayrılmıştır. Sonra 1, 3, 5, 7, 10 mg L⁻¹ lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Tablo 4.3 de Kurşun (II) ve kadmiyum (II) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişimine ait değerler, Şekil 4.3' de Kurşun (II) ve kadmiyum (II) adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı değişim grafiği görülmektedir.

Tablo 4.5 Sıcaklığın Adsorbsiyon Üzerine Etkisi

| Sıcaklık (°C) | Qe (mg g ⁻¹) | |
|---------------|--------------------------|------------------|
| | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| 20 | 8,73 | 4,26 |
| 25 | 8,08 | 4,07 |
| 30 | 7,67 | 4,18 |
| 35 | 8.88 | 4,13 |
| 40 | 8,73 | 4,25 |



Şekil 4.5 Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Sıcaklıkla Değişim Grafiği

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonları için sıcaklığa bağlı Kd dağılım katsayısı aşağıdaki eşitlikten bulunmuş ve Tablo 4.4 ' te verilmiştir.

$$K_d = (C_i - C_e) / C_e \quad (4.3)$$

C_i: Başlangıçtaki metal miktarı (mg L⁻¹)

C_e: Çözeltide kalan metal miktarı (mg L⁻¹)

Adsorbanların Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonuna ait performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon (ΔH), Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS) incelendi.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.2' de ΔG yerine $\Delta H - T\Delta S$ konularak eşitliğin her iki tarafı $- RT$ ' ye bölünürse aşağıdaki 4.3eşitliği elde edilir.

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H_{ads}/RT) \quad (4.6)$$

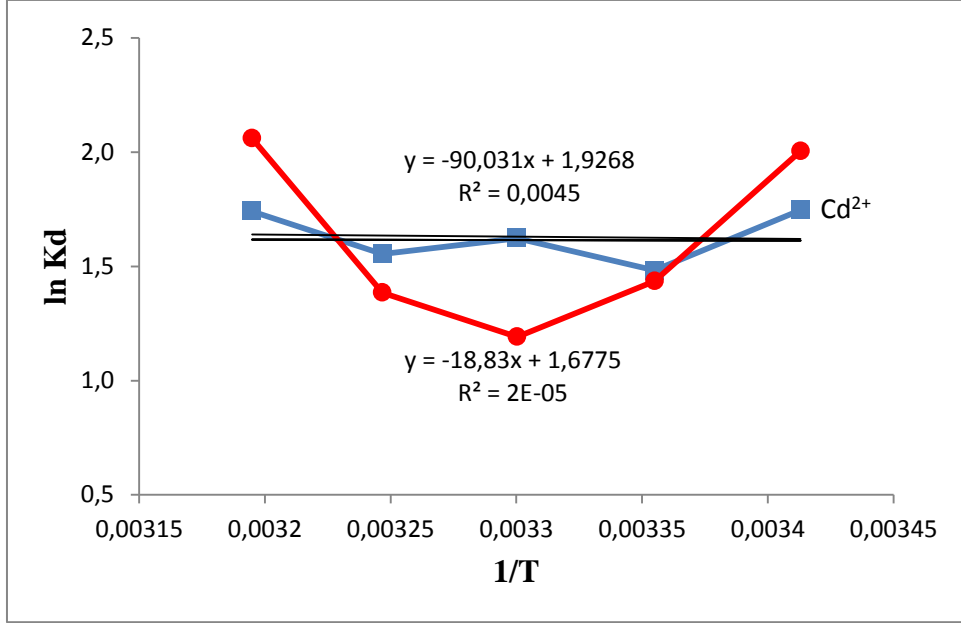
R: ideal gaz sabiti ($8,314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

$\ln K_d$ ' ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse, $y= mx + n$ şeklinde bir denklem elde edilir. Bu denklemde $n = \Delta S / R$ ve $m= \Delta H / R$ olur. Böylece ΔS ve ΔH değerleri bulunmuş olur. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ denkleminde ΔS ve ΔH yerine konulursa ΔG bulunabilir.

Tablo 4.4. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} Adsorpsiyonu İçin $\ln K_d$ ' ye Karşı $1/T$ Grafiği

| $1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | $\ln K_d$ | |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| | Pb^{2+} | Cd^{2+} |
| 0,00341 | 2,00 | 1,75 |
| 0,00335 | 1,46 | 1,48 |
| 0,00330 | 1,19 | 1,62 |
| 0,00325 | 1,38 | 1,55 |
| 0,00319 | 2,06 | 1,74 |



Şekil 4.6. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin lnK_d' ye Karşı 1/T Grafiği

Adsorbanların üzerine kurşun (II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonu entalpisi (ΔH) grafiğın eğiminden (m) hesaplanmıştır.

Kurşun(II) için;

$$y = -18,83x + 1,6775 \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.4' te x'in kat sayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.5' te " $-\Delta H/R$ " ye denk gelir. Böylece entalpi (ΔH) hesaplanmış olur.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (4.8)$$

$$-\frac{\Delta H}{R} = -18,83$$

$$-\frac{\Delta H}{8,314} = -18,83$$

$$\Delta H = 156,56 \text{ j.mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonu entropisi (ΔS) grafiğın y eksenini kestiği yerden (n) hesaplanmıştır.

$$\frac{\Delta S}{R} = 1,6775$$

$$\frac{\Delta S}{8,314} = 1,6775$$

$$\Delta S = 13,945 \text{ j. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine Kurşun (II) adsorpsiyonuna ati Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 156,56 - (293,15 \times 13,947)$$

$$\Delta G = -3929,911 \text{ j. mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -3,929911 \text{ kj. mol}^{-1}$$

Kadmiyum(II) için;

$$y = -90,0313x + 1,9268 \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.4' te x'in kat sayısı eğime eşittir ve eşitlik 4.5' te " $-\Delta H/R$ " ye denk gelir. Böylece entalpi (ΔH) hesaplanmış olur.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T} \quad (4.10)$$

$$-\frac{\Delta H}{R} = -90,0313$$

$$-\frac{\Delta H}{8,314} = -90,0313$$

$$\Delta H = 748,52 \text{ j.mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine kadmiyum (II) adsorpsiyonu entropisi (ΔS) grafiğın y eksenini kestiği yerden (n) hesaplanmıştır.

$$\frac{\Delta S}{R} = 1,9268$$

$$\frac{\Delta S}{8,314} = 1,9268$$

$$\Delta S = 16,0192 \text{ j.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Adsorbanlar üzerine kadmiyum (II) adsorpsiyonuna ati Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 748,52 - (293,15 \times 16,0192)$$

$$\Delta G = -3945,1056 \text{ j.mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -3,945 \text{ kj.mol}^{-1}$$

Tablo 4.5. Kestane Kabuğu Zerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler

| İyonlar | Termodinamik parametreler | | |
|---------|--|---|--|
| | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | ΔH° (J mol ⁻¹) | ΔS° (J mol ⁻¹ K) |
| Pb(II) | -3,9299 | 156,56 | 13,947 |
| Cd(II) | -3,9451 | 748,52 | 16,0192 |

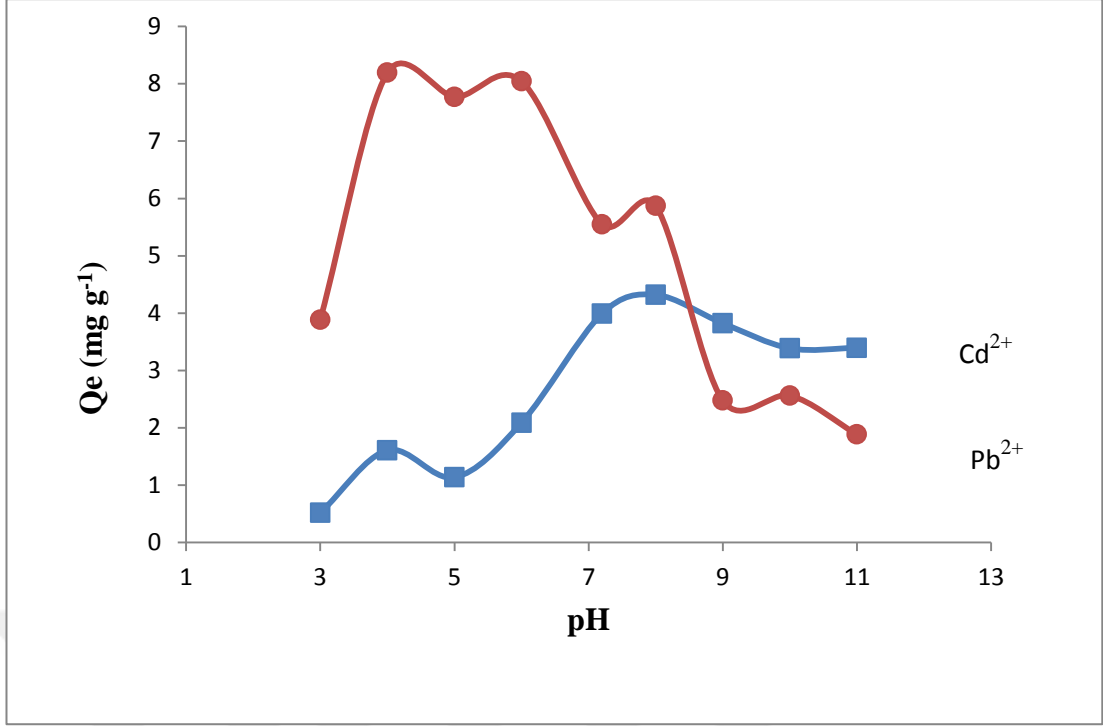
4.6.3.5. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna pH ' ın Etkisi

pH çalışmaları için 3; 4; 5; 6; 7,2; 8; 9; 10; 11 değerleri belirlenmiştir. 0,05 ve 0,1 er g adsorban üzerine 100 mg L⁻¹ lik Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden 5 şer mL ve 20 mL tampon çözeltilerinden eklenerek belirlenen sürede 160 rpm'de karıştırma yapıp çökelek ve çözelti kısımları birbirinden ayrılmıştır. Sonra 1, 3, 5, 7, 10 mg L⁻¹ lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alınmıştır.

Adsorbanların Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonlarını adsorplama performansına pH ' ın etkisine ilişkin veriler Tablo 4.6' da verilmiş olup bununla ilgili değişim ise Şekil 4.5' te görülmektedir.

Tablo 4.6 pH Miktarının Adsorbsiyon Üzerine Etkisi

| pH | Qe (mg g ⁻¹) | |
|------|--------------------------|------------------|
| | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| 3,0 | 3,88 | 0,52 |
| 4,0 | 8,19 | 1,61 |
| 5,0 | 7,77 | 1,14 |
| 6,0 | 8,04 | 2,09 |
| 7,2 | 5,55 | 3,99 |
| 8,0 | 5,87 | 4,32 |
| 9,0 | 2,48 | 3,82 |
| 10,0 | 2,56 | 3,39 |
| 11,0 | 1,89 | 3,39 |



Şekil 4.7 Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını Adsorplama Performansının pH Değerine Göre Değişim Grafiği

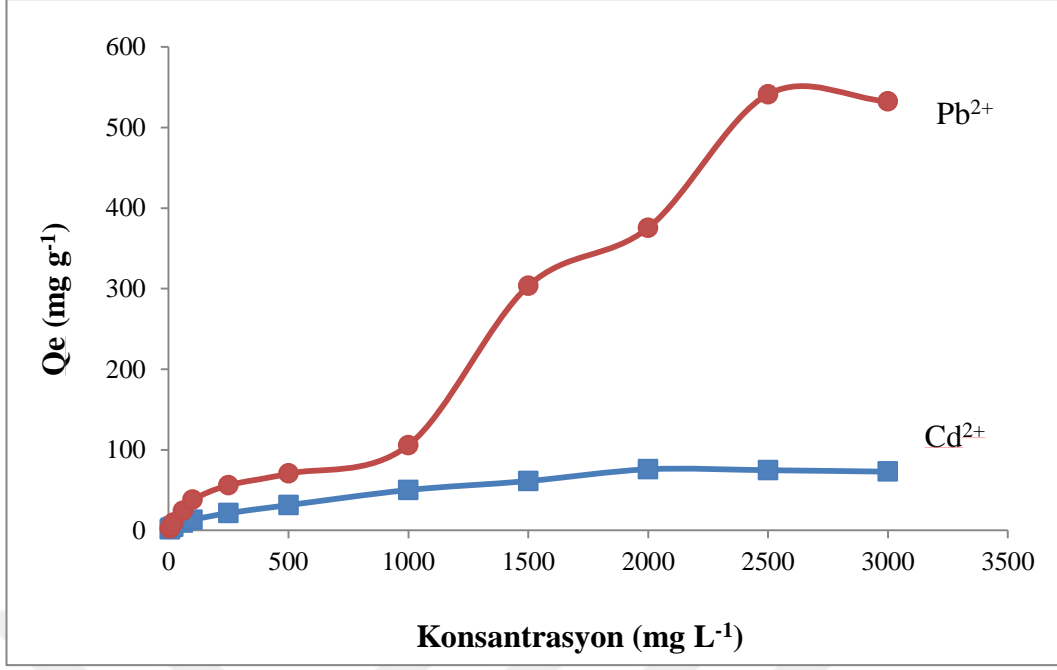
4.6.3.6. Kurşun ve Kadmiyum Adsorpsiyonuna Derişimin Etkisi

Kestane kabuğunun Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonuna derişimin etkisini belirlemek için 5, 10, 20, 60, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 ppm değerleri seçilmiştir. 0,05 ve 0,1 er g kestane kabuğu üzerine belirlenen Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden 25 şer mL eklenerek belirlenen sürede karıştırma yapıp çökelek ve çözelti kısımları birbirinden ayrıldı. Daha sonra 20 mg L⁻¹'in üzerinde eklenen çözeltilerde seyreltme işlemi yapılarak 20 mg L⁻¹'lik çözeltiler hazırlandı. Sonra 1, 3, 5, 7, 10 ppm lik standart çözeltiler hazırlanarak ölçümleri alındı.

Kestane kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını adsorplama performansına Pb²⁺ ve Cd²⁺ derişiminin etkisine ilişkin değerler Tablo 4.7' de verilmiş olup adsorplanan Pb²⁺ ve Cd²⁺ miktarına ait derişim Şekil 4.6' da görülmektedir.

Tablo 4.7. Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansına Derişimin Etkisi

| Konsantrasyon (mg L⁻¹) | Qe (mg g⁻¹) | |
|--|-------------------------------|------------------------|
| | Cd²⁺ | Pb²⁺ |
| 5 | 1,075 | 2,192 |
| 10 | 3,308 | 4,742 |
| 20 | 4,328 | 9,535 |
| 60 | 9,587 | 24,250 |
| 100 | 13,226 | 37,950 |
| 250 | 21,434 | 56,062 |
| 500 | 31,331 | 70,500 |
| 1000 | 50,120 | 105,750 |
| 1500 | 61,250 | 303,375 |
| 2000 | 75,860 | 375,500 |
| 2500 | 74,680 | 541,250 |
| 3000 | 72,880 | 532,500 |



Şekil 4.8 Kestane Kabuğunun Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarını Adsorplama Performansının Derişime Bağlı Değişim Grafiği

4.6.3.7. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin hesaplanması

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi homojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona uygulanmaktadır. Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değerinin bir maksimuma erişmesi beklenir. [74, 75].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0} \quad (4.11)$$

q_e: Denge durumunda birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹ adsorban)

C_e: Denge durumunda adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi (mg L⁻¹)

b: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit.

Q⁰: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

Freundlich adsorpsiyon izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Bu model, Langmuir modelindeki K_F 'nin, yüzey örtüsü q_e 'nin bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken, adsorban yüzeyinin dolmasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Bu değişme;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.12)$$

şeklinde verilen denklemlerle ifade edilmektedir.

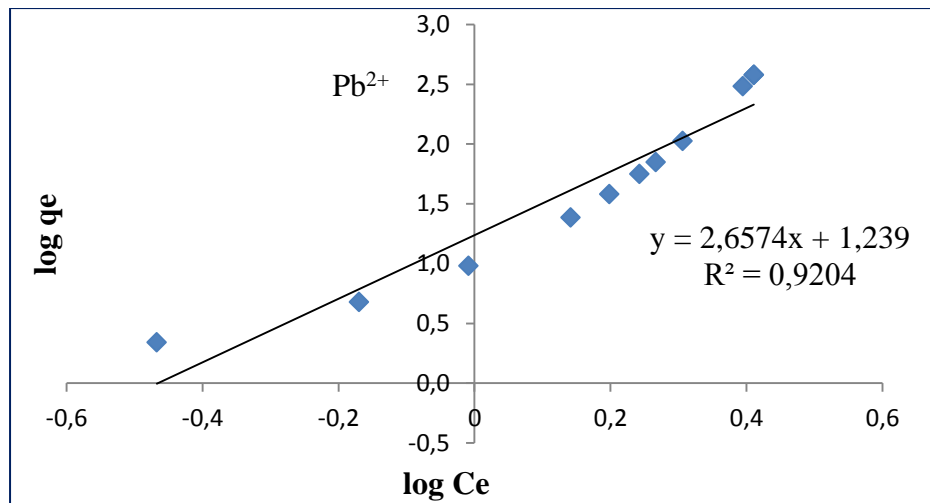
K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve ilgisini gösteren sabittir.

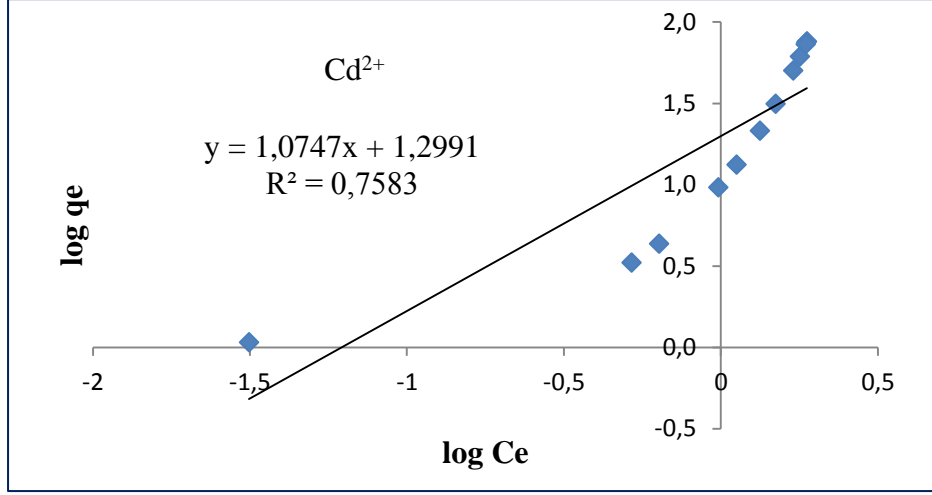
Kestane kabuğunun üzerine kurşun (II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilip sabit değerler hesaplanmıştır.

Kurşun (II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonu için elde edilen veriler Tablo 4.8'de verilmiş olup ve buna ait çizilen ve Freundlich izoterm grafikleri Şekil 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.8. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi verileri

| Log Ce | | Log qe | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Pb^{2+} | Cd^{2+} | Cd^{2+} | Pb^{2+} |
| -0,46 | -1,50 | 0,34 | 0,03 |
| -0,17 | -0,28 | 0,68 | 0,52 |
| -0,01 | -0,19 | 0,98 | 0,64 |
| 0,14 | -0,01 | 1,38 | 0,98 |
| 0,20 | 0,05 | 1,58 | 1,12 |
| 0,24 | 0,12 | 1,75 | 1,33 |
| 0,27 | 0,17 | 1,85 | 1,50 |
| 0,31 | 0,23 | 2,02 | 1,70 |
| 0,39 | 0,25 | 2,48 | 1,79 |
| 0,41 | 0,27 | 2,57 | 1,88 |
| 0,41 | 0,27 | 2,58 | 1,87 |

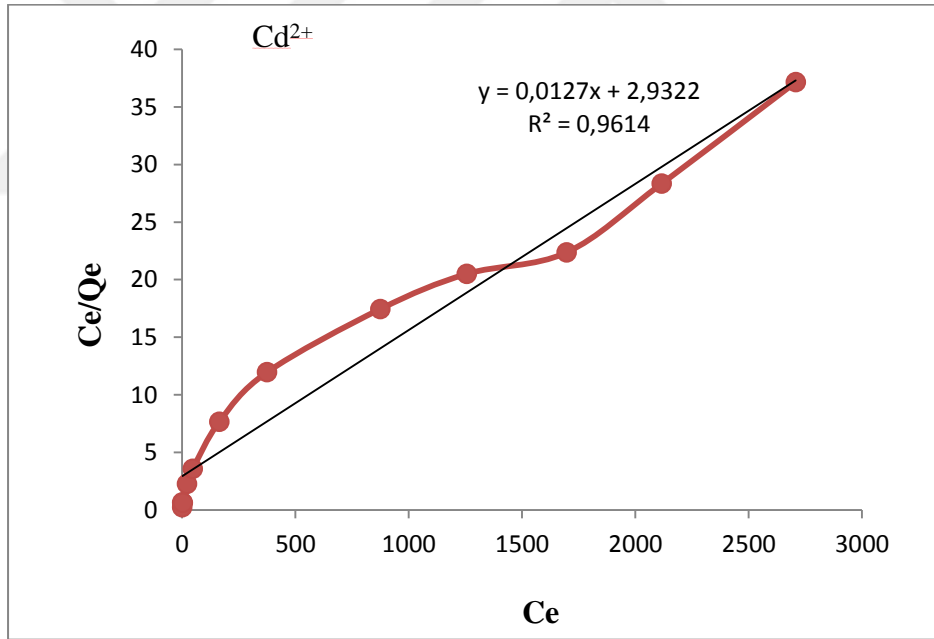
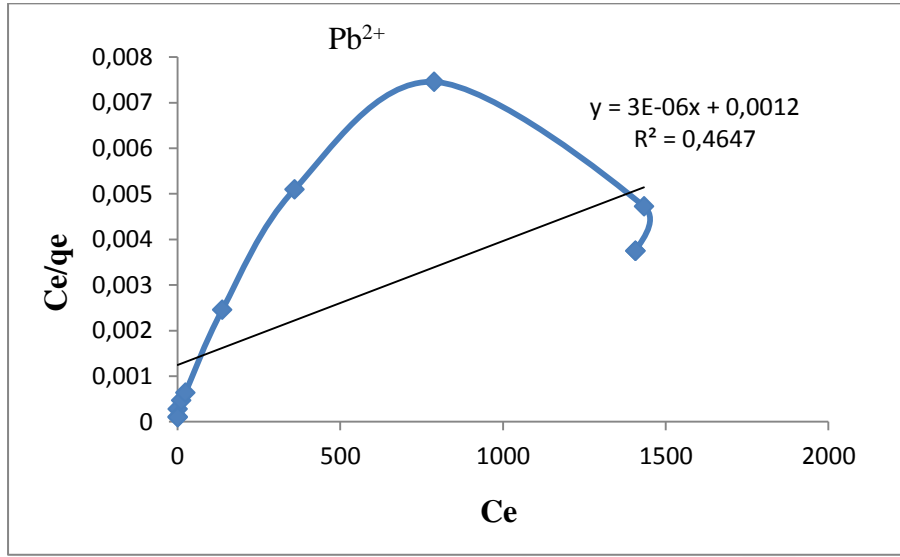




Şekil 4.9 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzoterm Grafikleri

Tablo 4.9 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi verileri

| Qe(mg L ⁻¹) | | Ce/Qe | |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Pb ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| 2,19 | 1,08 | 0,28 | 0,65 |
| 4,74 | 3,31 | 0,11 | 0,23 |
| 9,53 | 4,33 | 0,09 | 0,62 |
| 24,25 | 9,59 | 0,47 | 2,26 |
| 37,95 | 13,23 | 0,63 | 3,56 |
| 56,06 | 21,43 | 2,46 | 7,66 |
| 70,50 | 31,33 | 5,09 | 11,96 |
| 105,75 | 50,12 | 7,46 | 17,45 |
| 303,37 | 61,25 | 4,72 | 20,50 |
| 375,50 | 75,86 | 3,75 | 22,36 |
| 541,25 | 74,68 | 2,60 | 28,35 |
| 532,50 | 72,88 | 3,63 | 37,16 |



Şekil 4.10 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi Grafikleri

Kadmiyum(II) için langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0} C_e + \frac{1}{bQ^0}$$

Eşitliğinden yola çıkılarak $y = 0,0127x + 2,9322$ denklemi ile m ve b sabitleri hesaplandı.

$$m = \frac{1}{Q}$$

$$Q = \frac{1}{m}$$

$$Q = \frac{1}{0,0127}$$

$$Q = 78,740 \text{ mg g}^{-1}$$

$$b = \frac{1}{n + Q}$$

$$b = 1/(2,9322+78,740)$$

$$b = 0,00433123$$

Kurşun(II) için freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Eşitliği ile $y = 2,6574x + 1,239$ denkleminde freundlich izoterm sabitleri hesaplandı.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\frac{1}{n} = 2,6574$$

$$n = 0,3763$$

$$\log K_F = 1,239$$

$$K_F = 17,338$$

Tablo 4.10 Kestane Kabuğu Zerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ İyonlarının İzoterm Sabitleri

| Pb ⁺² | Freundlich izoterm sabitleri | | |
|------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------|
| | R ² | K _F (mg g ⁻¹) | n |
| | 0,9204 | 17,338 | 0,3763 |
| Cd ⁺² | Langmuir izoterm sabitleri | | |
| | R ² | Q(mg g ⁻¹) | b |
| | 0,9614 | 78,740 | 0,004331 |

4.6.3.8. Adsorpsiyon Kinetikleri

Yaşamayan biyo-kütle aracılığıyla sıvı solüsyonlardan kirleticilerin (örneğin; boya, ağır metal, besin tuzları) pasif olarak uzaklaştırılması olayına adsorpsiyon denilmektedir [76]. Bu mekanizma zaman gerektiren bir süreçtir. Adsorpsiyon prosesini karakterize eden yani, kurşun (II) ve Kadmiyum(II)' un adsorban yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirlemek için çeşitli kinetik modeller vardır. Biyosorpsiyon sisteminin tasarımı için kesikli adsorpsiyon kinetiğinin tahmin edilmesi çok önemli bilgiler sağlamaktadır [77]. Biyosorpsiyon kinetiği, çalışılan çevresel koşullarda deney verilerini temsil edecek en iyi modelin araştırılmasını içermektedir. Çeşitli kinetik modeller, farklı çevre şartlarında kesikli biyosorpsiyon kinetiğinin durumunu tanımlamak için kullanılmaktadır [78, 79]. Çalışmamızda, kurşun (II) ve Kadmiyum(II)kinetik biyosorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılan yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller ve parçacık içi difüzyon modeli tercih edilmiştir.

Yalancı-birinci- derece hız denklemleri

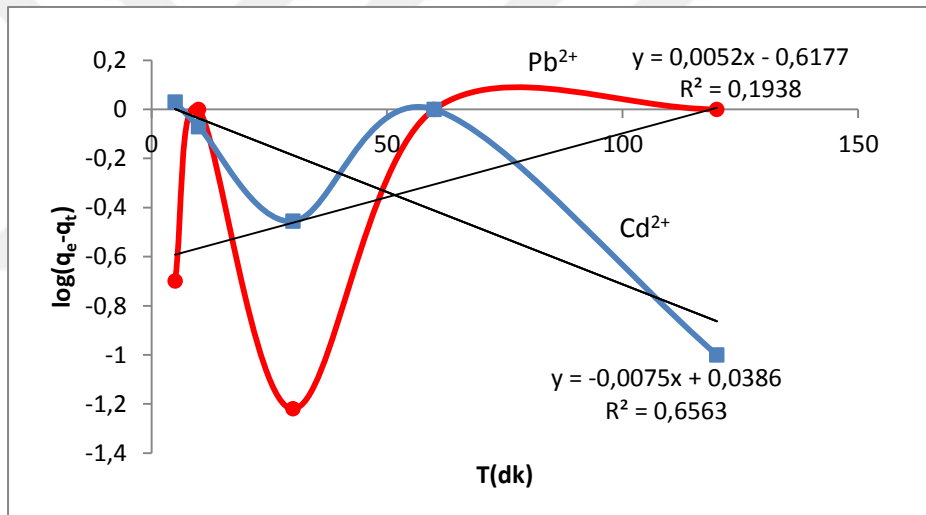
Lagergren denklemleri;

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log q_e - k_1}{2,303} t \quad (4.13)$$

Zaman (t)' a karşı log(q_e - q_t) grafiği çizilir ve bu grafikten q_e ve k₁ sabitleri bulunur.

Tablo 4.11. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-birinci-derece hız denklemi verileri

| T (süre)(dk) | log(q _e -q _t) | |
|--------------|--------------------------------------|------------------|
| | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| 5 | -0,70 | 0,03 |
| 10 | 0,00 | -0,07 |
| 30 | -1,22 | -0,46 |
| 60 | 0,00 | 0,00 |
| 120 | 0,00 | -1,00 |



Şekil 4.11. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Yalancı-birinci- derece hız denklemi grafiği

Yalancı-birinci- derece hız denklemi

Ho denklemi;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e t} + \frac{1}{q_e t} \quad (4.14)$$

Zaman (t)' a karşı t/q_t grafiği çizilir ve bu grafikten q_e ve k_2 sabitleri bulunur.

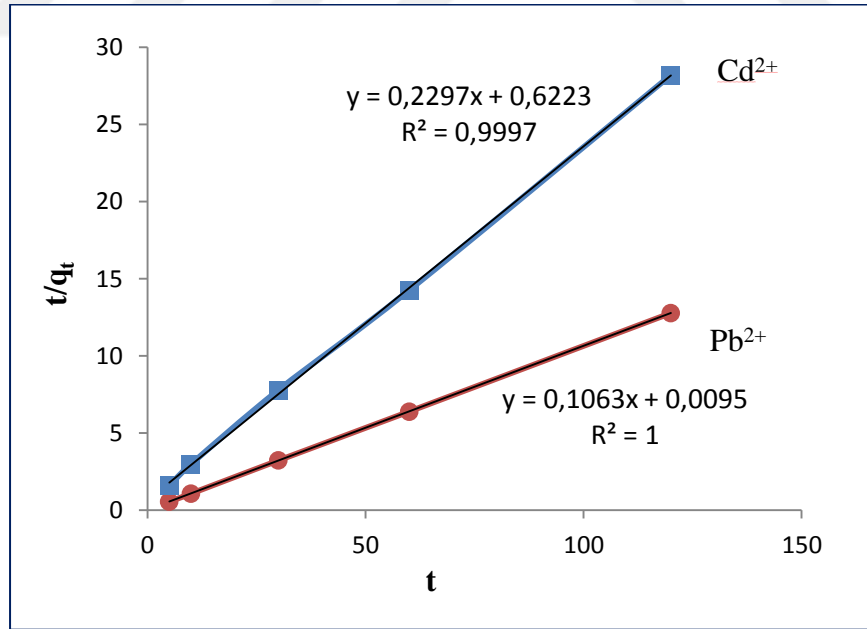
q_t : t anındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı

q_e : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı

k_2 : adsorpsiyon hız sabiti

Tablo 4.12. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} Adsorpsiyonu İçin Yalancı-ikinci-derece hız denklemleri verileri

| T (süre) | (t/q _t) | |
|----------|---------------------|-----------|
| | Pb^{2+} | Cd^{2+} |
| 5 | 0,54 | 1,59 |
| 10 | 1,06 | 2,98 |
| 30 | 3,21 | 7,77 |
| 60 | 6,38 | 14,25 |
| 120 | 12,77 | 28,20 |



Şekil 4.12 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} Adsorpsiyonu İçin Yalancı-ikinci-derece hız denklemleri Grafiği

Partikül içi difüzyon denklemi

Weber ve Morris denklemi;

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C_i \quad (4.15)$$

\sqrt{t} ' a karşı $q_t(\text{mg g}^{-1})$ grafiği çizilir ve bu grafikten k_{id} ve C_i sabitleri bulunur.

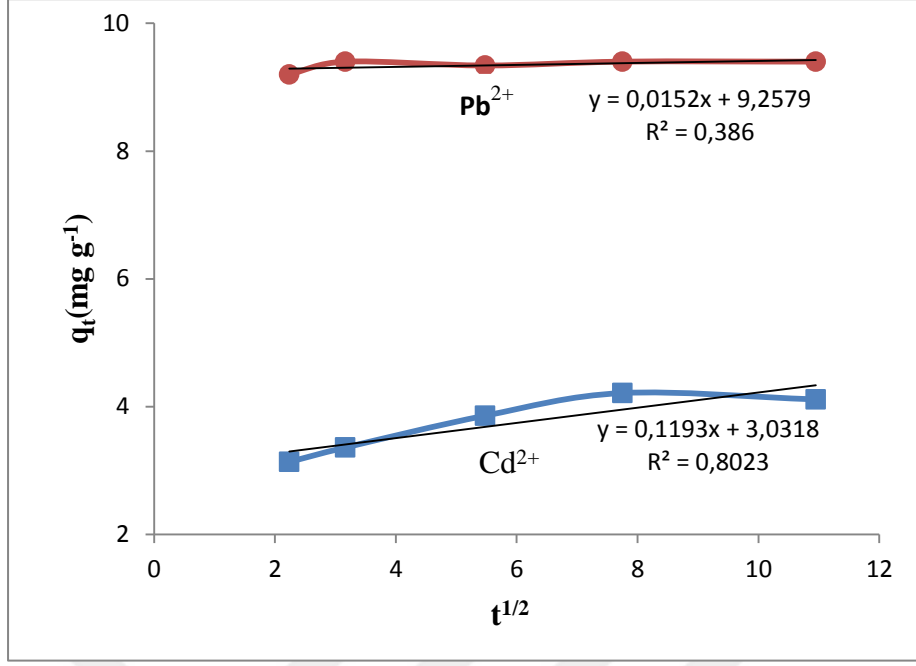
q_t : t anındaki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı

C_i : Partikül içi hız sabiti

k_{id} : Adsorpsiyon hız sabiti

Tablo 4.13 Kestane Kabuğunun Üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} Adsorpsiyonu İçin Partikül içi difüzyon denklemi verileri

| $t^{1/2}$ | $(q_t(\text{mg g}^{-1}))$ | |
|-----------|---------------------------|------------------|
| | Pb^{2+} | Cd^{2+} |
| 2,236 | 9,20 | 3,14 |
| 3,162 | 9,40 | 3,36 |
| 5,477 | 9,34 | 3,86 |
| 7,75 | 9,40 | 4,21 |
| 10,95 | 9,40 | 4,11 |



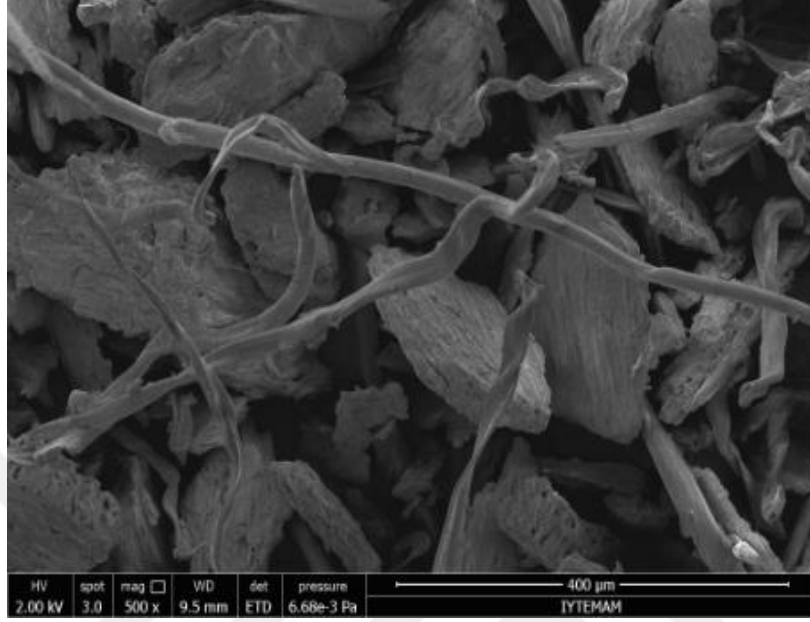
Şekil 4.13. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Partikül İçi Difüzyon Denklemi verileri

Tablo 4.14. Kestane Kabuğunun Üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon Kinetiğinin verileri

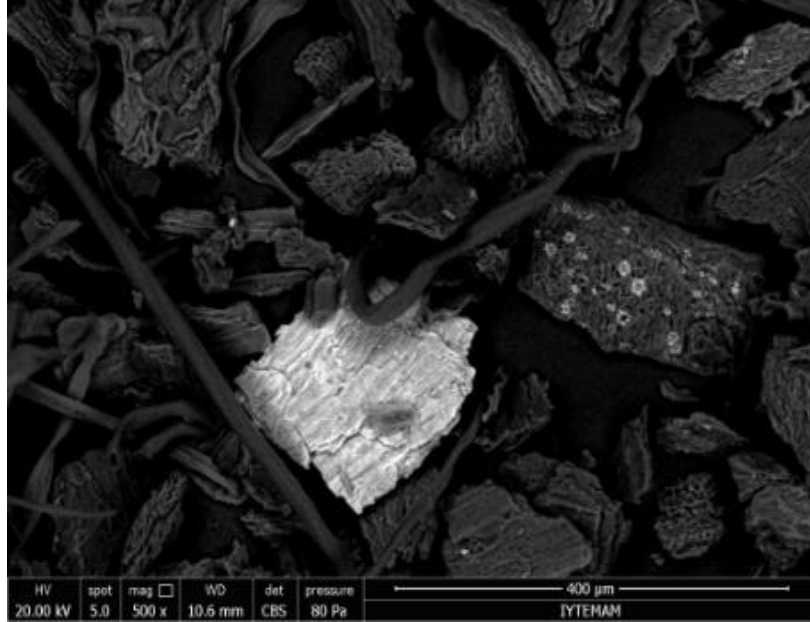
| | $K_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e (\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
|------------------------|--|--------------------------|---------|
| Yalancı-birinci-derece | Pb ⁺² | -0,0120 | 0,2090 |
| | Cd ⁺² | 0,0172 | -1,1434 |
| | $K_2(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $q_e (\text{mg g}^{-1})$ | R^2 |
| Yalancı-ikinci-derece | Pb ⁺² | 1,1895 | 9,4073 |
| | Cd ⁺² | 0,0848 | 4,3535 |
| | $k_{pi} (\text{g/mg min}^{1/2})$ | Ci (%) | R^2 |
| Partikül içi difüzyon | Pb ⁺² | 0,0152 | 9,2579 |
| | Cd ⁺² | 0,1193 | 3,0318 |

5. ADSORPSİYON KARAKTERİZASYONU

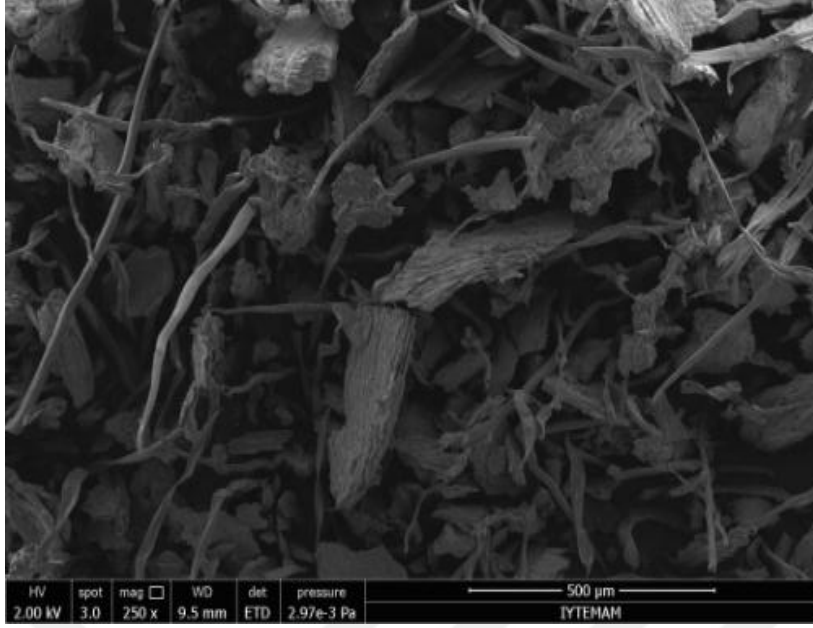
5.1 Kestane Kabuğu SEM Görüntüleri



Şekil 5.1 Kestane Kabuğu (Adsorpsiyon Öncesi) SEM Görüntüsü

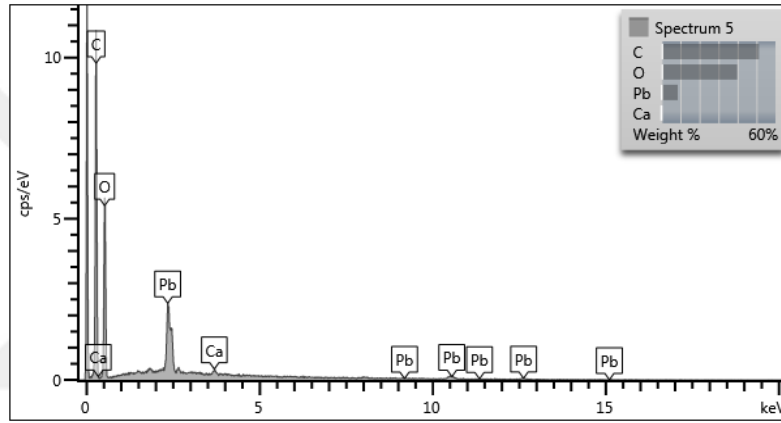
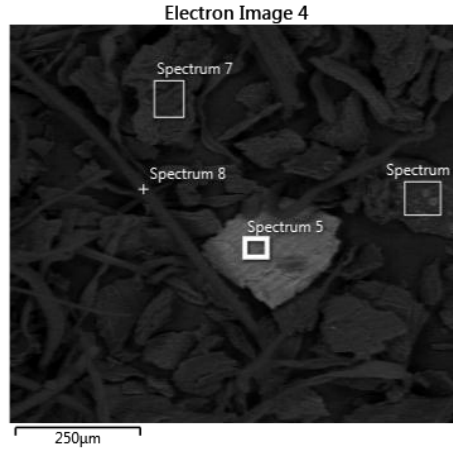


Şekil 5.2. Kestane Kabuğu Pb²⁺ Adsorpsiyonundan Sonraki SEM Görüntüsü



Şekil 5.3. Kestane Kabuğu Cd^{2+} Adsorpsiyonundan Sonraki SEM Görüntüsü

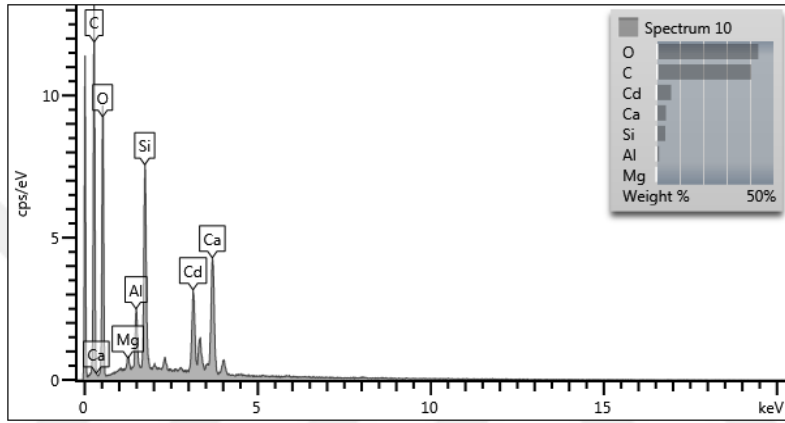
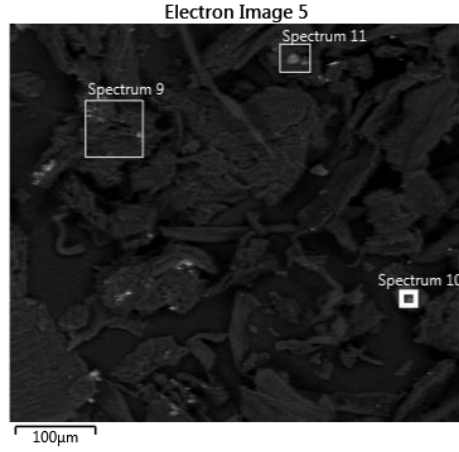
5.2 Kestane Kabuğu EDX Görüntüleri



Şekil 5.4. Pb^{2+} İçin Kestane Kabuğu EDX Görüntüsü

Tablo.5.1 Pb^{2+} İçin Kestane Kabuğu EDX verileri

| Element | Wt% | Atomic % |
|---------|--------|----------|
| C | 51.36 | 62.77 |
| O | 39.82 | 36.53 |
| Ca | 0.26 | 0.09 |
| Pb | 8.57 | 0.61 |
| Total: | 100.00 | 100.00 |

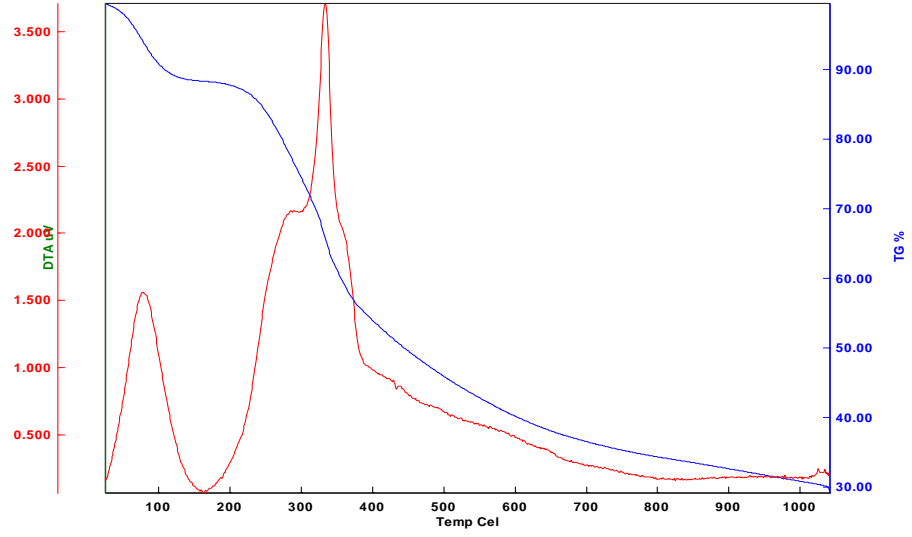


Şekil 5.5. Cd^{2+} İçin Kestane Kabuğu EDX Görüntüsü

Tablo.5.2 Cd^{2+} İçin Kestane Kabuğu EDX verileri

| Element | Wt% | Atomic % |
|---------|--------|----------|
| C | 40.54 | 52.30 |
| O | 43.54 | 42.17 |
| Mg | 0.33 | 0.21 |
| Al | 1.21 | 0.69 |
| Si | 3.88 | 2.14 |
| Ca | 4.16 | 1.61 |
| Cd | 6.34 | 0.87 |
| Total: | 100.00 | 100.00 |

5.3.Kestane kabuğu TGA grafiği



Şekil 5.6. Kestane Kabuğu TGA Eğrileri

Kestane kabuğu TGA Şekil 5.6 'da termogravimetrik profilleri gösterilmektedir, 10% bir kütle kaybı ile birlikte yaklaşık 100-200 °C'de, ilk bozunma aşaması, fiziksel olarak malzeme yüzeyi üzerinde emilmiş su kaybı ile ilgilidir. İlk 100 °C'de ekzotermik olay gerçekleşmiştir. Kestane kabuğu organik bir madde olduğu için içerisinde C, O gibi organik elementler ihtiva eder. 1000 °C'ye kadar artan sıcaklık ortamında CO, CO₂ gibi gazların salınımı ile %70' e varan bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. DTG(diferansiyel termogravimetrik) eğrisi, kütlenin değişim hızıdır.

6. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada çevremizde bulunan ve atık olarak adlandırılan doğal materyal olan kestane kabuğunun kullanımı ile sulardan Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) giderimi hedeflenmiştir. Adsorban olarak kestane kabuğu doğrudan kullanılmıştır. Bu amaçla kesikli sistem ile Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonları standart çözeltileri sırasıyla, 0,05 ve 0,1 g kestane kabuğu ile karıştırılmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden temas süresi, adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve derişim parametreleri incelenmiştir. Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometri cihazı ile Kurşun(II) için 228,8 nm de Kadmiyum(II) için ise 217,0 nm de ölçümleri alınmıştır.

Öncelikle adsorbsiyon performansına etki eden parametrelerden temas süresi belirlenmiştir. Buna göre kestane kabuğunda Kurşun(II) için optimum süre 10 dk, Kadmiyum(II) ise 60 dk bulunmuştur. Kurşun (II) için 10 dk sürede 532,500 mg(Kurşun(II))/g(kestane kabuğu) giderildiği, Kadmiyum(II) için 60 dk sürede 72,880 mg(Kadmiyum(II))/g(kestane kabuğu) giderildiği saptanmıştır.

Adsorban kapasitesi (mg / g) cinsinden kestane kabuğu üzerinde, Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) adsorpsiyonu için adsorban miktarının etkisi belirlenmiştir. Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için optimum kestane kabuğu miktarı, sırasıyla, 0.05 ve 0.1 gr. olarak seçildi.

En yüksek adsorpsiyona sahip adsorbanların Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonuna pH etkisi incelenmiştir. Bunun sonucunda en yüksek adsorpsiyonun tamponsuz ortamda olduğu tespit edilmiştir. Tamponsuz ortamın pH 'ları Kurşun(II) için 3,4, Kadmiyum(II) için 5,3 olarak ölçülmüştür.

Sıcaklık parametresi incelendiğinde ise, adsorbanların Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonları adsorpsiyonunun optimum sıcaklığın 20°C olduğu görülmüştür.

Adsorbanların Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) giderimine ilişkin performans kriterleri incelendikten sonra adsorpsiyon entalpisi (ΔH), adsorpsiyon entropisi (ΔS),

Gibbs serbest enerjisi (ΔG) hesaplanmıştır. Bulunan değerler Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için sırasıyla şöyledir;

$$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1}): -3,9299, \quad \Delta H^\circ (\text{J mol}^{-1}): 156,56, \quad \Delta S^\circ: (\text{J mol}^{-1} \text{ K}) 13,947$$

$$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1}): -3,9451, \quad \Delta H^\circ (\text{J mol}^{-1}): 748,52, \quad \Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}): 16,0192$$

Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için ΔG^0 negatif olarak bulunmuştur. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon olayının istemli olarak kendiliğinden olduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon olayına ait standart entalpi değerleri (ΔH^0) Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için pozitif olarak bulunmuştur. ΔH^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunun göstergesidir. Standart entropi değerleri (ΔS^0) ise Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) için de pozitif olarak bulunmuştur. ΔS^0 değerinin pozitif çıkması ise adsorban ile Kurşun(II) ve adsorban ile Kadmiyum(II) arasında yapısal bir değişimin olabileceğine işaret etmektedir.

ΔH^0 'nin -200 kJ mol^{-1} civarında olması etkileşimler sonundaki tutulmaların kimyasal adsorpsiyon, -20 kJ mol^{-1} civarında olması ise etkileşimler sonundaki tutulmaların fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir [80]. Kestane kabuğunun Kurşun (II) adsorpsiyonuna ilişkin bulunan ΔH^0 değerinin $-3,9299 \text{ kJ mol}^{-1}$, Kadmiyum (II) adsorpsiyonuna ilişkin bulunan ΔH^0 değerinin $-3,9451, \text{ kJ mol}^{-1}$ olması ve kısa sürede olması olayın fiziksel bağlanma şeklinde olduğunu düşündürmektedir.

Kestane kabuğunun Kurşun(II) ve Kadmiyum(II) iyonu adsorpsiyon izotermine ait veriler Tablo 4.8 ve 4.9' de verilmiş ve ilgili eğriler Şekil 4.7 ve 4.8' da çizilmiştir. Oluşturulan eğrilerden kestane kabuğu tarafından adsorplanan Kurşun(II) iyonlarının Freundlich izotermine ($R^2=0,9204$) uygunluk göstermektedir (Langmuir izotermine ait $R^2=0,4647$ bulunmuştur). Freundlich modeli, kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden bir modeldir.

Kadmiyum(II) iyonlarının ise Langmuir izotermine ($R^2 = 0,9614$) uygunluk göstermektedir. (Freundlich izotermine ait $R^2 = 0,7583$ bulunmuştur). Langmuir teorisi, molekülün yüzey üzerinde tek tabaka halinde adsorplandığı

durumlarla sınırlıdır. Daha öncede belirtildiği gibi, kimyasal adsorpsiyonda genellikle tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir. Tek tabakalı adsorpsiyon; adsorplanan miktarın, orta derişimlerde bir maksimuma ulaşması (adsorban yüzeyinin, sadece bir molekül kalınlığında tamamıyla kaplanması) ve derişim artırıldığında bile bu değerde sabit kalması gerçeğiyle ayırt edilir.

Kinetik incelemelere göre, kestane kabuğunun Kurşun (II) ve Kadmiyum (II) iyonlarının üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele ($R^2 = 1$ ve $R^2 = 0,9997$) uyduğu görülmüştür. Ayrıca denklemlerden elde edilen q_e (Kurşun(II): 9,4073, Kadmiyum(II): 4,3535) değerlerinin deneysel q_e (Kurşun(II): 9,4000, Kadmiyum(II): 4,2100) değerlerine çok yakın olmasından dolayı da adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Bu durum hem Kurşun (II) hem de Kadmiyum (II) iyonlarının kestane kabuğu ile arasında kimyasal bir etkileşimin olabileceğini göstermektedir. Partikül içi difüzyona kurşun (II) için uymadığı ve Kadmiyum (II) için uyduğu ($R^2 = 0,3860$ ve $R^2 = 0,8023$), yalancı birinci dereceden ($R^2 = 0,5186$ ve $R^2 = 0,1721$) kinetik modele uymadığı gözlenmiştir.

Kestane kabuğunun Kurşun(II) için giderim kapasitesi, 10 dk, 20°C ve tamponsuz ortamda yaklaşık olarak 541,25 mg Kurşun(II) / g kestane kabuğu olarak bulunmuştur. Kestane kabuğunun Kadmiyum(II) için giderim kapasitesi, 60 dk, 20°C ve tamponsuz ortamda yaklaşık olarak 75,86 mg Kadmiyum(II) / g kestane kabuğu olarak bulunmuştur. Kullanılan adsorbanın Kurşun(II) ve Kadmiyum(II)'yi adsorplamasının bir diğer etmeni ise selülozik yapıda olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Kullanılan adsorbanın Kurşun(II) ve Kadmiyum(II)'yi adsorplamasının bir diğer etmeni ise organik yapıda olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Organik yapılar C ve O grupları ve selülozik yapılar adsorpsiyon için boşluklar içermektedirler. Kurşun(II) ve Kadmiyum(II)' nin bu boşluklara ve anyonik gruplara tutunarak adsorbana adsorplandığı düşünölmektedir.

7. KAYNAKLAR

[1] Özkök, Tuncay, Ağır Metallerin Fosfonik Asit Bazlı Bileşiklerle Gideriminin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Müh., İstanbul, 2008, 63 s. (Yüksek Lisans Tezi)

[2] Kayman, E., Sulu Çözeltilerdeki Kurun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı, Kimya Mühendisliği, İstanbul, 2009, 75 s. (Yüksek Lisans Tezi)

[3].http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=mta.gov.tr&aq=7&aqi=g4gs1g4g-s1&aql=&oq=mta&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9.

[4] Özmert, S., S.D.Ü. Kimya Ana Bilim Dalı, ISPARTA 2006. (Yüksek Lisans Tezi).

[5] Watt, S., Lead, 1.Baskı, Marshall Cavendish, New York 2002.

[6] Casas, J.S., Sordo, J. Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects, 1.Baskı, Elsevier, İngiltere, 2006.

[7] DeZuane, J. Handbook of Drinking Water Quality, 2. Baskı, John Wiley & Sons, Kanada, 1997, 72-85 s.

[8] Fawell, J.K., Lund, U., Mintz, B., Galal-Gorchev, H., Helmer, R., Bonnefoy, X., Espinoza, O. and Sheffer, M. Lead in Drinking-Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, İsviçre. 2003.

[9] Güler, Ç. Su Kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, Ankara, 1997.

[10] Casas, S.C., Sordo, J., Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects, Elsevier. 2006.

[11] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Yayımlandığı Resmi Gazete Tarihi: 31 Aralık 2004 Sayı: 25687.

[12] U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological Profile for Lead, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007.

[13] Sarkar, B., Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker, Inc., New York.-Basel. 2002.

[14] http://who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf, Erişim 6.6.2009

[15] TS-266, Türk Standardı, Sular- insani Tüketim Amaçlı Sular, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara. 2005.

[16] <http://epa.gov/air.criteria.htm>, Erişim 6.6.2009

[17] Özacar, M., Ayhan Şengil, İ.A. ve Harun Türkmenler, H., Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, Chemical Engineering Journal, 2008. 143, 32–42.

[18] http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=inonu.edu.tr&aq=1&aqi=g10&aql=&oq=inonu&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9

[19] Atalay, D.E., Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması, Süleyman Demirel Üniv., Isparta, 2007 (Yüksek Lisans Tezi).

[20] Alacabey, İ. Bazı ağır metallerin (kobalt, krom, kadmiyum) doğal ve aktive edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van. 2006.

[21] Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z., and Janusz, W. Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical

double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 333, 448–456.

[22] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, European Comission

[23] Ford, D.L. Toxicity Reduction: Evaluation and Control, Technomic Publishing Company Inc., Volume 3, Lancaster, PA. 1992.

[24] Raousseau, R.VV. Handbook of Separation Process Technology, Georgia Institute of Technology, Wiley, New York. 1987.

[25] Temelli, T.Y. Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 2005.

[26] Resmi Gazete Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 7 Ocak 1991, 20748 sayılı nüsha. 1991.

[27] Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, European Comission

[28] Drinan, J. E. Water & Waste Water Treatment, A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, USA. 2001.

[29] <http://academy.anadolu.edu.tr/xdisplayx.asp?kod=0&acc=skocak>

[30] Noll, K.E., Gounaris, V. Hou, W.S., Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA. 1992.

[31] Boysan, F., Poliüre- Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atık Sulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Sakarya Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008 (Doktora Tezi).

- [32] Güzel, F., D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır. 1991. (Doktora Tezi)
- .
- [33] Brunader, S., The Adsorption of Gases and Vapors., Vol. 1, Oxford University Press, London. 1942.
- [34] Giles, C. H., Smith, D., Hutson, A., A. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, Vol. 47, Academic Press, Scotland. 1974. 82.
- [35] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, ANKARA. 1993.
- [36] Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., Bioresource Technology, 2000. 72, 219-26.
- [37] Perinead, F., Molimer, J., Gaset, A., Water Research, 1983. 117, 559
- [38] Yörük, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. 1997.
- [39]. Tez, Z., Yurdakoç, K., Uzun, T., Fizikokimya Laboratuvar Kılavuzu, Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Yayınları:12, 1998.
- [40]. Smith, J. M., Chemical Engineering Kinetics, 2nd Ed., Mc Graw-Hill, N. Y., London, 1970.
- [41]. Bernardin, F.E., Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 1976. 18,77.
- [42]. Bajpai, I., Shrivastava, R., Bajpai, A, K., Colloids and Surfaces, 2004. 236, 81-90.
- [43]. Dursun, Y. A., Biochemical Engineering, 2006 28, 187 – 195
- [44]. Dursun, Y. A., Biochemical Engineering, 2006. 28, 187-195.
- [45]. Wang, S., Li, H., Journal of Hazardous Materials, 2005. 126, 71-77.

[46]. http://www.google.com.tr/#hl=tr&source=hp&q=mta.gov.tr&aq=7&aqi=g4gs1g4g-s1&aql=&oq=mta&gs_rfai=&fp=b52b3055c55488f9

[47]. Freundlich, H., Colloid and Capillary Chemistry, Metheun, London, 1926.

[48]. Thomas, J. M., Thomas, W. J., Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, N. Y. 1967.

[49]. Kipling, I. I., Adsorption from solutions of Non – Electrolytes, Academic Press, N. Y., London, 1965.

[50]. Acemioğlu, B., J. Colloid Interface Sci., 2004. 274, 371-379.

[51]. Hobson, J. P., J. Phys. Chem., 1969. 73, 2720.

[52]. Riemann, W., Walton, H., Ion Exchange in Analytical Chemistry, Vol. 38, Pergamon Press, Oxford. 1970.

[53]. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898. 24, 1 – 39.

[54]. McKay, G., Ho, Y. S., Process Biochemistry, 1999. 34, 451- 65

[55]. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Chemical Engineering Kinetics, third ed., Singapore; McGraw-Hill, 1987.

[56]. Waranusantigul, P., Pokethitayook, P., Krudatrachde, M., Upatham, E. S., Environ. Pollut., 2003. 125 – 385 – 392.

[57]. Vieira, H. S. F., Volesky, B., Internatl. Microbiol., 2000. 3, 17 – 24.

[58]. Ahluwalia, S.S., Goyal, D., Webster, M., Bioresource Technol. 2006

[59]. Pattersen S., Murray H., Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering 1970, 185-200.

[60]. Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite, Journal of Colloid and Interface Science, 2004a. 276, 39–46.

[61]. <http://ozkan.balikesir.edu.tr/adsorpsiyon.htm> (Erisim tarihi: 20.04.2010)

[62]. Filiz, E., Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, İstanbul Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007 (Yüksek Lisans Tezi).

[63]. Morgan I., Fink C. E., Activated Carbon Production , Chem. Ind. Eng. (1989), 2, 219

[64]. Norit: Activated Carbon Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands. (1983).

[65]. Dyer, A., An Introduction To Zeolite Molecular Sieves, John Willey (1988).

[66]. Gottardi, G. And Gallı, E., Natural Zeolites Mineral and Rock, Springer verlag, Berlin, (1985), 409 s

[67]. Fraissard, J. And Conner, C.W., Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications, Kluwer Academic Publishhers, (1997), pp 430-459

[68]. Kocakusak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T., Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları, M.A.M. Raporu, No: KM362, Kocaeli (2001),

[69]. <http://www.kimyaevi.org> (Erisim tarihi: 15.04.2010)

[70]. www.desikimya.com (Erisim tarihi: 15.04.2010)

[71]. Mutlu, S., Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Programı: Kimya Mühendisliği, İstanbul 2009, (Yüksek Lisans Tezi).

[72]. Araç, E., Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Sepiyolit İle Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı Anabilim Dalı: Herhangi Mühendislik, Bilim Programı: Herhangi Prog 2014, 83 s.

[73]. Arslanoğlu, H., Tümen, F., Sitrik Asitle Modifiye Edilmiş Şeker Pancarı Küşesi ile Sulu Çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) Giderilmesi, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Fırat Univ. Journal of Engineering 23279, Elazı, 2015, 27(1), 85-99.

[74]. Atalay, D.E., Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması”, Süleyman Demirel Ün., Isparta, 2007. (Yüksek Lisans Tezi).

[75]- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, Water,Air,and Soil Pollution, (2002).141:1-33.

[76]- Sadaf, S., Bhatti, H. N., Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2014; 45: 541-553

[77]- Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry, 2005. 40: 997–1026.

[78]- Bekçi Z, Seki Y, Cavas L. Removal of malachite green by using an invasive marine alga Caulerpa racemosa var. Cyllindracea, Journal of Hazardous Materials, 2009. 161: 1454-1460.

[79]- Mehta SK, Gaur JP. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects, *Critical Reviews in Biotechnology*, 2005. 25: 113-152.

[80] Targan, Ş., Tirtom, V.N., Arsenic Removal from Aqueous System Using Modified Chestnut Shell, *Desalination and Water Treatment*, 2014, DOI:10.1080/19443994.2014.942377.

[81] Halim S.H., Shehata A.M.A., El-Shatat M.F., Removal Of Lead İons From İndusrtrial Waste Water By Different Types Of Natural Materials, *Chemistry Department, Faculty of Science, Pergamon, Water Research*, 2003, 1678- 1683.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sema ÇETİNKAYA
Doğum Yeri ve Yılı : Tire, 1991
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : semacetinkaya35@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Şükrü Seher Ergil TML, 2009
Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, 2014
Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2016

Mesleki Deneyim

- BMC Otomotiv Sanayi Ticaret A.Ş.
Bilişim teknolojileri üzerine (Stajyer) EGE Üniversitesi Çocuk Hastanesi (2009)
- Moleküler Tıp Laboratuvarı DNA izolasyonu alanı (Stajyer) (2012)
- Celal Bayar Üniversitesi
Kısmi zamanlı laboratuvar asistanlığı Mühendislik bölümü öğrencilerinin ‘Genel Kimya Laboratuvarı, Fizikokimya Laboratuvarı ve Analitik Kimya Laboratuvarı’ dersi öğretmenliği (2014-2015)
- Şimşek Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Kalite kontrol sorumlusu (2015-2016)