

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BAZI METAL İYONLARININ  
BİYOADSORBENT KULLANARAK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adem KARADAĞ

Balıkesir, Ağustos 2008

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BAZI METAL İYONLARININ  
BİYOADSORBENT KULLANARAK GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adem KARADAĞ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Özkan DEMİRBAŞ

Sınav Tarihi : 25.08.2008

Jüri Üyeleri : Yrd.Doç.Dr. Özkan DEMİRBAŞ (Danışman)

Yrd.Doç.Dr. Gamze ARIKIL

Yrd.Doç.Dr. Bülent PEKDAĞ

Balıkesir, Ağustos 2008

**ÖZ**

**ENDÜSTRİYEL ATIK SULARDAN BAZI METAL İYONLARININ  
BİOSORBENT KULLANILARAK GİDERİMİ**

Adem KARADAĞ

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ)

Balıkesir, 2008

Fındık Türkiye'nin en önemli tarım ürünlerinden birisidir. Türkiye'nin kuzey sahilleri bu ürünün yetiştirilmesi için oldukça uygundur ve bu bölgede dünya fındık üretiminin yaklaşık %80 yapılmaktadır. Bölgedeki çok büyük miktara sahip fındık kabuğu potansiyeli de bazı uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de sorpsiyon uygulamalarıdır. Bu amaçla çalışmada, endüstriyel atıklardan metal iyonlarının gideriminde yapılan diğer ilgili çalışmalarla karşılaştırmak için bakır ve çinko metalinin öğütülmüş fındık kabukları ile adsorpsiyonu incelenmiştir.

Sulu çözeltilerden bakır ve çinko iyonlarının giderimi için, çalkalama süresi (1-360 dakika), tanecik boyutu (-75, 75-150 ve 150-200 µm), sıcaklık (25-60 °C) ve pH'nın (3-7) etkisi incelendi. Ayrıca taneciklerin zeta potansiyeli pH 2-10 aralığında ölçüldü. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edildi. Fındık kabuğunun Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonu için yüksek adsorplama kapasitesi olduğu görüldü ve adsorpsiyon prosesinin ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELER:** Adsorpsiyon, kinetik, fındık kabuğu, zeta potansiyeli, bakır iyonu, çinko iyonu

## ABSTRACT

### THE REMOVAL OF SOME METAL IONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATERS BY BIOSORBENT

Adem KARADAĞ

Balikesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Master Thesis / Supervisor: Assistant. Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ)

Balikesir, 2008

Hazelnut is one of the most important agricultural products of Turkey. North coasts of Turkey are so suitable to grow hazelnut that approximately 80% of the total hazelnut production in the world is supplied from this region. There is a great potential of woody hazelnut shell to use in some applications in that region. Sorption studies are one of these. For this reason in this paper, batch adsorption of metal ions onto ground and sieved hazelnut shells was studied in comparable with sawdust of various species of wood and in order to explore the potential use of this material as low cost adsorbent for heavy metal removal in industrial effluents.

The capacity of the adsorption for the removal of copper and zinc ions from aqueous solution was investigated under different conditions such as solution contact time (1-360 min), particle size (-75, 75-150 and 150-200  $\mu\text{m}$ ), temperature of solution (25-600) and solution pH (3 -7). Moreover, zeta potential of particles at different initial pHs (2-10) was measured. The equilibrium data were processed according to Langmuir and Freundlich's models and higher adsorption capacity values towards  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions were shown. The adsorption kinetics was investigated and the best fit was achieved by a second order equation.

**KEY WORDS:** Adsorption, kinetics, hazelnut shell, zeta potential, copper ion, zinc ion

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEYWORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vii
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	ix
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	x
<b>ÖNSÖZ</b>	xii
<b>1.GİRİŞ</b>	1
1.1 Ağır Metal Kirlilikleri	2
1.2 Ağır Metal Kirliliklerinin Nedenleri	5
1.3 Ağır Metal Giderim Yöntemleri	7
1.3.1 Kimyasal Çöktürme	8
1.3.2 İyon Değişirme	8
1.3.3 Ters Osmoz	9
1.3.4 Elektrodializ	9
1.3.5 Ultrafiltrasyon	9
1.3.6 Biyosorpsiyon	9
1.3.7 Adsorpsiyon	12
1.3.7.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	12
1.3.7.2 Adsorpsiyon İzotermi	14
1.3.7.2.1 Langmuir İzotermi	14

1.3.7.2.2 Freundlich İzotermi	17
1.3.7.2.3 BET izotermi	17
1.3.7.3 Adsorpsiyon Kinetiği	18
1.3.7.4 Adsorpsiyon Proseslerinde Sabit Yatak Sistemlerinin Kullanımı	20
1.4 Zeta Potansiyeli	23
1.5 Literatür Özeti	23
1.6 Çalışmanın Amacı	26
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	28
2.1 Fındık Kabuğu Örneklerinin ve Kimyasal Maddelerin Temini	28
2.2 Elektrokinetik Ölçümler	28
2.3 Adsorpsiyon Deneyleri	29
<b>3. BULGULAR</b>	31
3.1 Zeta Potansiyeli	31
3.2 Cu <sup>+2</sup> ve Zn <sup>2+</sup> İyonlarının Fındık Kabuklarının Yüzeyine Adsorpsiyonu	32
3.2.1 Zamanın Etkisi	32
3.2.2 Tanecik Boyutunun Etkisi	34
3.2.3 pH'nın Etkisi	37
3.2.4 Sıcaklığın Etkisi	41
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	46
4.1 Elektrokinetik Özellikler	46
4.2 Adsorpsiyon Mekanizması	47
4.3 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Çalkalama Süresinin Etkisi	47
4.4 Tane Boyutunun Etkisi	48
4.5 pH'nın Etkisi	51

4.6 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Parametreler	52
4.7 Adsorpsiyon İzotermi	53
4.7.1 Freundlich İzotermi	53
4.7.2 Langmuir İzotermi	54
4.8 Adsorpsiyon Kinetiği	54
4.9 İntra-Partikül Difüzyon Modeli	58
4.10 Diğer Adsorbentler İle Fındık Kabuklarının Karşılaştırılması	58
4.11 Sonuçlar	59
<b>5. KAYNAKLAR</b>	<b>61</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Birimi</u></b>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
$q_e$	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol/g
$R^2$	Lineer regresyon katsayısı	
t	Zaman	s
T	Mutlak sıcaklık	K
m	Adsorbentin kütlesi	g
$q_t$	t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı	mol/g
$C_0$	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol/L
$k_1$	Birinci derece kinetik hız sabiti	1/s
$k_2$	İkinci derece kinetik hız sabiti	gmol/dak
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi	s
$k_{dif}$	Tanecik içi difüzyon hız sabiti	mol/s <sup>1/2</sup>
S	Adsorbentin yüzey alanı	g·m <sup>2</sup> /g
$C_t$	Sulu çözelti içindeki boyar maddenin t anındaki derişimi	mol/L
$r_0$	Adsorbent taneciklerinin yarıçapı	cm
D	Difüzyon katsayısı	cm <sup>2</sup> /s
$E_a$	Aktivasyon enerjisi	kJ/mol
$R_g$	Gaz sabiti	J/Kmol
$\Delta H^0$	Aktivasyon entalpisi	kJ/mol
$\Delta S^0$	Aktivasyon entropisi	J/molK
$\Delta G^0$	Aktivasyon serbest enerjisi	kJ/mol
$k_b$	Boltzmann sabiti	J/K
h	Planck sabiti	J s
$pH_{pzc}$	Sıfır yük noktası	----
$pH_{iep}$	İzoelektrik nokta	----
$K_F$	Freundlich sabiti	mol/g



n	Heterojenite faktörü	----
$k_a$	Adsorpsiyon hız sabiti	----
$k_d$	Desorpsiyon hız sabiti	----
$q_m$	Adsorbentın tek tabaka kapasitesi	mol/g
c	Adsorplama gücünün bir ölçüsü	----
$\theta$	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
V	Sulu çözeltinin hacmi	L
W	Adsorbentın kütlesi	g
$C_e$	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol/L

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil</u> <u>No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Ağır metallerin çevreye yayılma şekilleri	6
1.2	Biyokütlelerin biyosorbentlere dönüştürülmesi	11
1.3	Kolonda iyon değiştirme işleminin yürüyüşü	22
3.1	Fındık kabuklarının süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimi.	31
3.2	Fındık kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi; (a) bakır iyonları, (b) çinko iyonları için	33
3.3	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun tanecik boyutu ile değişimi; (a) bakır iyonları, (b) çinko iyonları için	35
3.4	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi; (a) bakır iyonu, (b) çinko iyonu için	38
3.5	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi; (a) bakır iyonu, (b) çinko iyonu için	42
4.1	İyon değişimine ait olası mekanizma	47

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	İçme suyunda bulunabilecek maddelere ait sınır değerler	3
Çizelge 1.2	Sulama suyunda bulunması gereken sınır değerler	4
Çizelge 1.3	Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri	5
Çizelge 1.4	S.K.K.Y'ye göre atık sularda bulunabilecek maksimum ağır metal değerleri	7
Çizelge 3.1	Fındık kabuklarının süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimine ait deneysel veriler	32
Çizelge 3.2	Fındık kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisine ait deneysel veriler	34
Çizelge 3.3	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun tanecik boyutu ile değişimine ait veriler	36
Çizelge 3.4	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler	39
Çizelge 3.5	Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler	43
Çizelge 4.1	Fındık kabuğu yüzeyine $Cu^{2+}$ 'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler ve izoterm sabitleri	49
Çizelge 4.2	Fındık kabuğu yüzeyine $Zn^{2+}$ 'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler ve izoterm sabitleri	50

<b><u>Çizelge No</u></b>	<b><u>Adı</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 4.3	Cu <sup>2+</sup> 'nin fındık kabuğu yüzeyine 25 <sup>0</sup> C, pH 3'de adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler	56
Çizelge 4.4	Zn <sup>2+</sup> 'nin fındık kabuğu yüzeyine 25 <sup>0</sup> C, pH 3'de adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler	57
Çizelge 4.5	Bazı adsorbentlerin Cu <sup>2+</sup> giderim kapasiteleri	59

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışma Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ yönetiminde Fen Edebiyat Fakültesi Fiziksel Kimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar bilgi birikimi ve deneyimleri ile çalışmamı yönlendiren; kişiliği, yardımseverliği ve çalışma azmi ile de bana yön veren değerli hocam, danışmanım ve rehberim Yrd. Doç. Dr. Özkan DEMİRBAŞ'a teşekkürün ötesinde minneti bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca imkanlarından yararlandığım Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezinin çalışanlarına, ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm, Arş. Gör. Yasemin Turhan'a sabrı ve hoşgörüsü için teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde çok emekleri olan, her konuda maddi ve manevi desteklerini gördüğüm, çok sevdiğim sevgili annem Ayşe KARADAĞ ve babam Mustafa KARADAĞ'a sonsuz minnet ve teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca her anlamda destek ve teşviklerini gördüğüm, çok sevdiğim kardeşlerime de sevgilerimi sunarım.

Balıkesir 2008

Adem KARADAĞ

## 1. GİRİŞ

Bulduğumuz yüzyılda nüfusun hızla artması, teknoloji ve sanayinin gelişmesi beraberinde yaşadığımız çevre için bir takım sorunlar meydana getirmiştir. Özellikle sanayi tesislerinin sıklıkla bulunduğu yerlerde, nüfusun yoğunlaşmasıyla birlikte su, hava ve toprak kirliliği diye adlandırdığımız çevre kirliliklerine çok sık rastlanmakta ve bu kirliliklerin giderimi için maliyeti yüksek, kompleks tesislere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı çevrenin yaşanılabilir olması ve kirleticilerden arındırılması için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde en önemli yeri ise su kirliliği ile yapılan çalışmalar almaktadır. Çünkü hava ve topraktaki kirleticilerin yıkanarak su kaynaklarına ulaşması ve dünya su kaynaklarının yaklaşık olarak % 3 gibi küçük bir kısmının kullanılabilir olması bu alanda yapılan çalışmaların önemini artırmış ve araştırmacıları bu yöne yönlendirmiştir [1].

Su kirliliklerinin büyük bir kısmını genellikle periyodik tablonun IV. periyodunda bulunan metaller oluşturmaktadır. Çevre ve insan yaşamı için tehlikeli olan bu metaller genellikle bitki ve hayvanlardan besin zinciri yolu ile alınmakta ve özellikle biyokimyasal reaksiyonların temelini oluşturan enzimlerin yapılarına bağlanarak toksik etki göstermektedirler.

Özellikle son yıllarda sanayi kuruluşlarının hızla artması ile ağır metal kirlilikleri çevre ve insan sağlığı için tehlikeli boyutlara ulaşmış ve ağır metal giderimi için tasarlanan arıtma proseslerinin önemi artmıştır. Atık sulardan ağır metal giderimi için tasarlanan klasik arıtma prosesleri ekonomik olmadıkları için genellikle tercih edilmemektedirler. Ayrıca klasik sistemler yüksek enerji gerektirmekte ve zehirli çamur oluşturmakla birlikte bu çamuru dikkatli uzaklaştırma ve bertaraf problemi meydana getirmektedir [2]. Bunun sonucunda araştırmacılar maliyetinin az, veriminin yüksek, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle adsorpsiyon

proseslerini ağır metal giderimi için daha çok tercih etmişler buna bağlı olarak da adsorpsiyon proseslerinin vazgeçilmez unsuru olan adsorbent arayışları içerisine girmişlerdir.

Daha çok aktif kömür, silikajel, zeolit ve bazı polimerlerin kullanımı oldukça yaygın olmasına karşın ekonomik yönden çok pahalı malzemeler olmaları nedeni ile araştırmalar daha ucuz adsorbentler bulma üzerine yoğunlaşmıştır[1]. Bu nedenle son zamanlarda adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak ucuz ve kolay elde edilebilir olmaları nedeniyle tarımsal yan ürünler (biyoküteller) ve killer tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak biyokütlenin kullanıldığı durumlarda prosese genel olarak biyosorpsiyon denmektedir.

Ülkemizin en önemli tarım ürünlerinden birisi olan fındık, Karadeniz kıyılarında oldukça fazla yetiştirilmektedir. Yaklaşık olarak dünya fındık ihtiyacının % 80' ini karşılayan ülkemiz, yıllık ortalama  $5 \times 10^5$  ton fındık üretmektedir. Bu nedenle fındık sanayisinin atık yan ürünü olan fındık kabukları da ülkemizde bol miktarda bulunmaktadır. Fındık kabukları genellikle üretildiği bölgelerde konutlarda ve sanayide yakıt olarak; sanayinin gelişmiş olduğu ülkelerde kontralit ile muşamba yapımında ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca fındık kabuğundan kömürleştirme yolu ile; briket kömürü, aktif kömür ve sınavi kömür de elde edilmektedir[3].

### **1.1 Ağır Metal Kirlilikleri**

Dünya su kaynaklarının yaklaşık olarak % 3'den daha az kısmının kullanılabilir olması, ayrıca son yıllarda artan kuraklık ve kirlilik ile bu miktarın daha da azalması kullanılabilir suyun önemini hızla artırmaktadır. Bu nedenle su içerisinde bulunan her türlü madde belli konsantrasyon değerleri üzerinde çevre ve insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Özellikle toksik nitelik gösteren bazı maddeler çok küçük konsantrasyonlarda bile insan sağlığına zarar verebilecek hastalıklara hatta ölümlere neden olabilmektedirler. Çok küçük miktarlarda dahi bulunduğu çevreyi kirleten dolayısıyla insan sağlığını tehdit eden bu maddeler arasında en önemli yeri ise ağır metal dediğimiz; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd,

Ag, Hg ve Al gibi elementler almaktadır. Ağır metaller doğrudan vücuda alındığı gibi insanın bilgisi dışında bitki ve hayvanlardan besin zinciri yoluyla da alınmaktadır. Bu metaller biyolojik yıkıma uğramadıkları için insan metabolizmasında zararsız son ürünlere dönüştürülemezler bu nedenle vücutta birikerek organizma için büyük tehlike oluştururlar. Bu sebeple ağır metal kirliliklerin gideriminin önemi günümüzde daha da artmaktadır. Fakat bazı ağır metaller ise insan ve canlılar için gereklidir. Bu nedenle günümüzde pek çok ülke içme suyu niteliklerini belirlemiş, atık sularda bulunması gereken metal miktarlarını hazırladıkları çeşitli yönetmeliklerle güvence altına almışlardır.

Ülkemizde TS 266 olarak bilinen içme sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren normlara göre müsaade edilebilen ve maksimum madde konsantrasyonları Çizelge 1.1'de, sulama suyu için müsaade edilen ağır metal değerleri ise Çizelge 1.2'de verilmiştir [4, 5].

Çizelge 1.1 İçme suyunda bulunabilecek maddelere ait sınır değerler

Özellikler	İzin Verilen Değer	Maksimum Değer
<b>1. Zehirli Maddeler</b>		
Kurşun (Pb)	–	0.05 mg L <sup>-1</sup>
Selenyum (Se)	–	0.01 mg L <sup>-1</sup>
Arsenik (As)	–	0.05 mg L <sup>-1</sup>
Krom(VI) (Cr <sup>+6</sup> )	–	0.05 mg L <sup>-1</sup>
Siyanür (CN <sup>-</sup> )	–	0.2 mg L <sup>-1</sup>
Kadmiyum (Cd)	–	0.01 mg L <sup>-1</sup>
<b>2. Sağlığa Etki Eden Maddeler</b>		
Florür (F <sup>-</sup> )	1 mg L <sup>-1</sup>	1.5 mg L <sup>-1</sup>
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	–	45 mg L <sup>-1</sup>
<b>3. İçilebilme Özelliğine Etki Eden Maddeler</b>		
Renk	5 birim	50 birim
Bulanıklık	5 birim	25 birim
Koku	Kokusuz	Kokusuz
Buharlaşma kalıntısı	500 mg L <sup>-1</sup>	1500 mg L <sup>-1</sup>
Demir (Fe)	0.3 mg L <sup>-1</sup>	1.0 mg L <sup>-1</sup>
Mangan (Mn)	0.1 mg L <sup>-1</sup>	0.5 mg L <sup>-1</sup>



Çizelge 1.1'in devamı

Bakır (Cu)	1.0 mg L <sup>-1</sup>	1.5 mg L <sup>-1</sup>
Çinko (Zn)	5.0 mg L <sup>-1</sup>	15.0 mg L <sup>-1</sup>
Kalsiyum (Ca)	75 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>
Magnezyum (Mg)	50 mg L <sup>-1</sup>	150 mg L <sup>-1</sup>
Sülfat (SO <sub>4</sub> )	200 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>
Klorür (Cl)	200 mg L <sup>-1</sup>	400 mg L <sup>-1</sup>
pH	7 – 8.5	6.5 – 9.2
Bakiye klor	0.1 mg L <sup>-1</sup>	0.5 mg L <sup>-1</sup>
Fenolik maddeler	–	0.002 mg L <sup>-1</sup>
Alkali benzil sülfonat	0.5 mg L <sup>-1</sup>	1.0 mg L <sup>-1</sup>
Mg + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500 mg L <sup>-1</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>
<b>4. Kirlenmeyi Belirten Maddeler</b>		
Toplam organik madde	3.5 mg/l	–
Nitrit	–	–
Amonyak	–	–

Çizelge 1.2 Sulama suyunda bulunması gereken sınır değerler

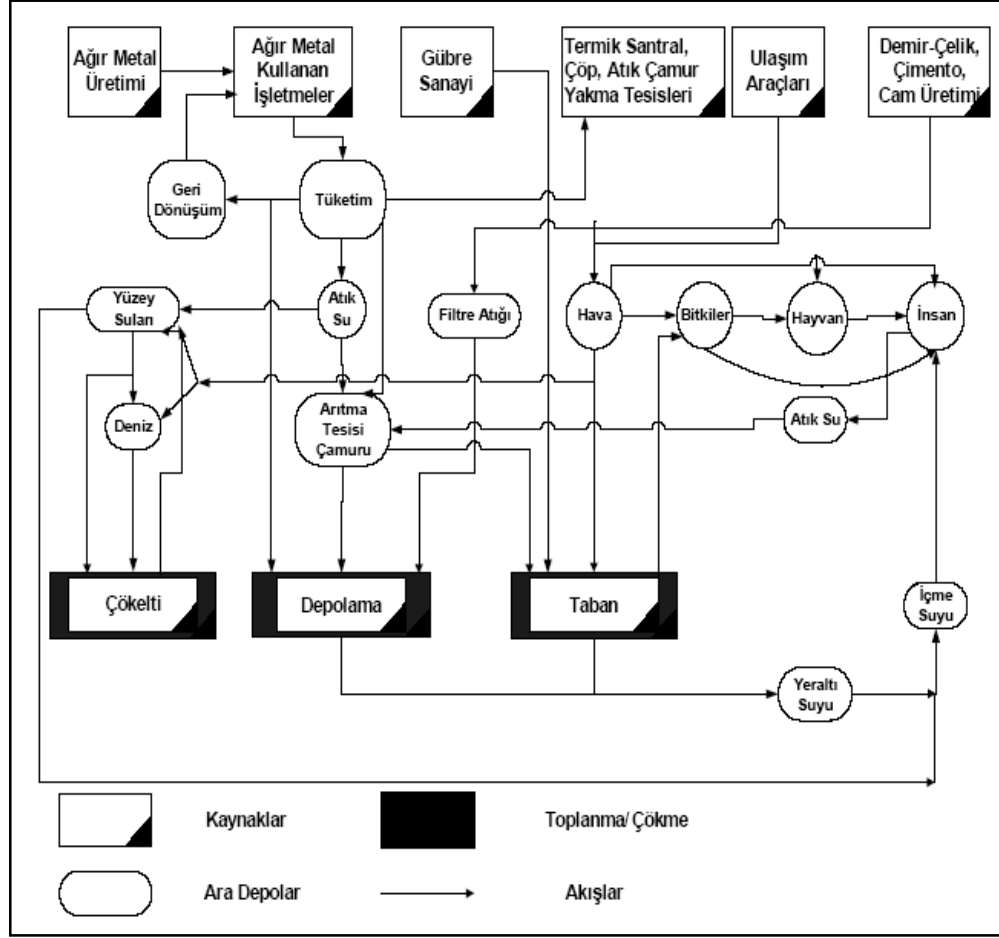
Elementler	Sürekli kullanım için (g/m <sup>3</sup> )	Kısa süreli kullanım ve ince tanecikli zemin için (g/m <sup>3</sup> )
Alüminyum	1.0	20.0
Arsenik	1.0	10.0
Bakır	0.1	5.0
Berilyum	0.5	1.0
Bor	0.75	2.0
Kadmiyum	0.005	0.05
Krom	5.0	20.0
Kobalt	0.2	10.0
Kurşun	5.0	20.0
Lityum	5.0	5.0
Manganez	2.0	20.0
Molibden	0.005	0.05
Nikel	0.5	2.0
Selenyum	0.05	0.05
Vanadyum	10.0	10.0
Çinko	5.0	5.0

## 1.2 Ağır Metal Kirliliklerinin Nedenleri

Son yıllarda hızla gelişen üretim ve teknoloji ile birlikte metallere olan gereksinim artmakta, üretim süreçleri sonrasında yararlı hale dönüştürülürken yeterli önlem alınmadan tekrar doğaya bırakılmaları çevre için ciddi tehlike oluşturmaktadır. Ağır metallerin çevreye atık olarak yayılmasında etkin olan endüstriyel faaliyetler; maden ve otomotiv endüstrisi, cam ve çimento üretimi, termik ve nükleer santraller, makine kimya endüstrisi, kağıt ve gübre sanayisi, tekstil, demir çelik ve kaplama sanayisi başta gelmektedir. Bu sanayi kollarının neden olduğu ağır metal kirlilikleri çizelge 1.3’de bu ağır metallerin çevreye yayılma durumları da Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3 Sanayi kollarına göre ağır metal kirlilikleri[6].

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San.	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+



Şekil 1.1 Ağır metallerin çevreye yayılma şekilleri [6].

Şekil 1.1'e göre atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde çökelti olarak kalırlar. Buralarda bulunan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve buralarda akümüle olurlar [6].

Çevre ve insan sağlığı için bu denli tehlikeli olan ağır metallerin, endüstriyel kuruluşların atık sularında bolca bulunması üzerine ülkemizde 2004 yılında Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (S.K.K.Y) çıkarılarak sanayi tesislerinin atık sularının standartları belirlenmiş ve bulundurabilecekleri metal miktarları Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 S.K.K.Y'ye göre atık sularda bulunabilecek maksimum ağır metal değerleri [7]

Ağır metal iyonu	Metal Endüstrisi Direkt Deşarj (S.K.K.Y) / (maksimum / mg L <sup>-1</sup> )
Gümüş (Ag <sup>+</sup> )	0,1
Kadmiyum (Cd <sup>2+</sup> )	0,5
Krom (Cr <sup>6+</sup> )	0,5
Bakır (Cu <sup>2+</sup> )	3,0
Cıva (Hg <sup>2+</sup> )	0,05
Nikel (Ni <sup>2+</sup> )	0,3
Kurşun (Pb <sup>2+</sup> )	2,0
Çinko (Zn <sup>2+</sup> )	5,0

### 1.3 Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Son yıllarda çevrenin canlılar için; özellikle insan hayatı açısından çok önemli olduğunun farkına varan araştırmacılar ve çıkarılan yönetmeliklerle zorunlu olarak sorumlu tutulan işletme sahipleri atık sulardan ağır metallerin giderimi için birçok yöntem geliştirmişlerdir. Bunlar [7];

- Kimyasal çöktürme
- İyon değiştirme
- Ters osmoz
- Elektrodializ
- Ultrafiltrasyon
- Adsorpsiyon
- Biyosorpsiyon gibi yöntemlerdir.

### 1.3.1 Kimyasal Çöktürme

Ağır metal iyonlarının arıtımında kullanılan bu yöntem, metal iyonlarının suda az çözünen tuzları ile çökmesi prensibine dayanır. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metallerin, hidroksit ve sülfür bileşiklerinin çözünürlükleri az olduğundan metal iyonunun olduğu ortama bu bileşikler verilerek metallerin tuz oluşturularak dibe çökmesi sağlanır. Ağır metallerden olan bakır, çinko, nikel ve kurşun ortalama olarak pH 10-11 aralığında kireç ya da kostik yardımıyla atık sudan bu şekilde bertaraf edilebilir [8].

Uygulaması kolay gibi görünen bu yöntemin en önemli dezavantajları; oluşan tuzların ortamda az da olsa çözünüyor olması, oluşan toksik çamurun miktarın çok olması ve bu çamurunda bertaraf edilmesinin zor olmasıdır [9].

### 1.3.2 İyon Değişirme

İyon değişirme, sulu ortamda bulunan metal iyonlarının fonksiyonel grup halinde elektrostatik bir kuvvet yardımıyla katı yüzeyinde bulunan anyonik karakterde iyonlarla yer değişirme esasına dayanan ağır metal giderim yöntemidir. Bu yöntem daha çok sulardan sertlik giderimi için kullanılmaktadır. Suların sertliğinin giderilmesi işleminde; suda bulunan ve giderilmesi istenen kalsiyum ve magnezyum gibi katyonların, katyon değişirici bir reçine yardımıyla sodyum iyonuyla yer değiştirilmeleri sağlanır. Bu şekilde suyun sertliğinde azalma sağlanmış olur[9].

Bu yöntem daha çok kolon sistemlerinde uygulanır. Arıtımı yapılacak olan metal kolondan geçirilir. Kolon içinde bulunan reçine tarafından tutulan metal ortamdan bu şekilde uzaklaştırılır. Bu yöntemde reçinelerin her metale uygulanabilir olmayışı, sistemin pahalı olması gibi dezavantajlar, iyon değişirme proseslerinin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır [9].

### **1.3.3 Ters Osmoz**

Bu yöntem, sulu ortamda bulunan metal iyonlarının yüksek basınç yardımıyla yarı geçirgen bir membran tarafından alıkonması işlemine dayanır. Bu proses maliyetinin yüksek olması, kullanılan membranın tıkanması ve ön işlem gerektirmesi nedeniyle kısıtlı kullanım alanlarına sahiptir.

### **1.3.4 Elektrodializ**

Bu yöntemde elektrik yüklü, iyon seçici, yarı geçirgen membran kullanılır. İki elektrot arasına bir akım uygulanıp sulu ortamdan elektrik geçtiğinde ortamda bulunan anyon yada katyonlar membranın özelliğine göre tutulur yada reddedilir. Metal arıtımında kullanılan bu yöntemde, kullanılan membran sayesinde metaller tutulurken ortamda bulunan anyonlar da deşarj edilir. Maliyetinin yüksekliği, ön arıtım istemesi ve zaman alıcı olması nedeniyle kullanıldığı durumlar kısıtlıdır.

### **1.3.5 Ultrafiltrasyon**

Bu yöntemde arıtımı yapılacak su, basınç yardımıyla belli gözenek boyutuna sahip membrandan geçirilir. Gözenek boyutundan küçük olan maddeler membrandan geçerken büyük olanlar membran tarafından tutulur. Ters osmoz yönteminden en önemli farkı basınç miktarının az olmasıdır. Bu yöntemin en önemli dezavantajları; sadece koloidal sistemlere uygulanabilir olması ve çok fazla atık çamurun meydana gelmesidir.

### **1.3.6 Biyosorpsiyon**

Biyosorpsiyon yöntemi, bir çözelti veya sıvı ortamından giderilmek istenen hedef kirleticinin cansız biyokütle ile pasif olarak alıkoyulmasına dayanan bir prosestir[10]. Adsorbent olarak kullanılan biyolojik materyallerin yapılarında genellikle karboksil, fenol, amino, hidroksil, fosfat ve sülfat gibi fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Yüzeyinde bu aktif gruplardan birçoğunu bulunduran biyokütle, bu

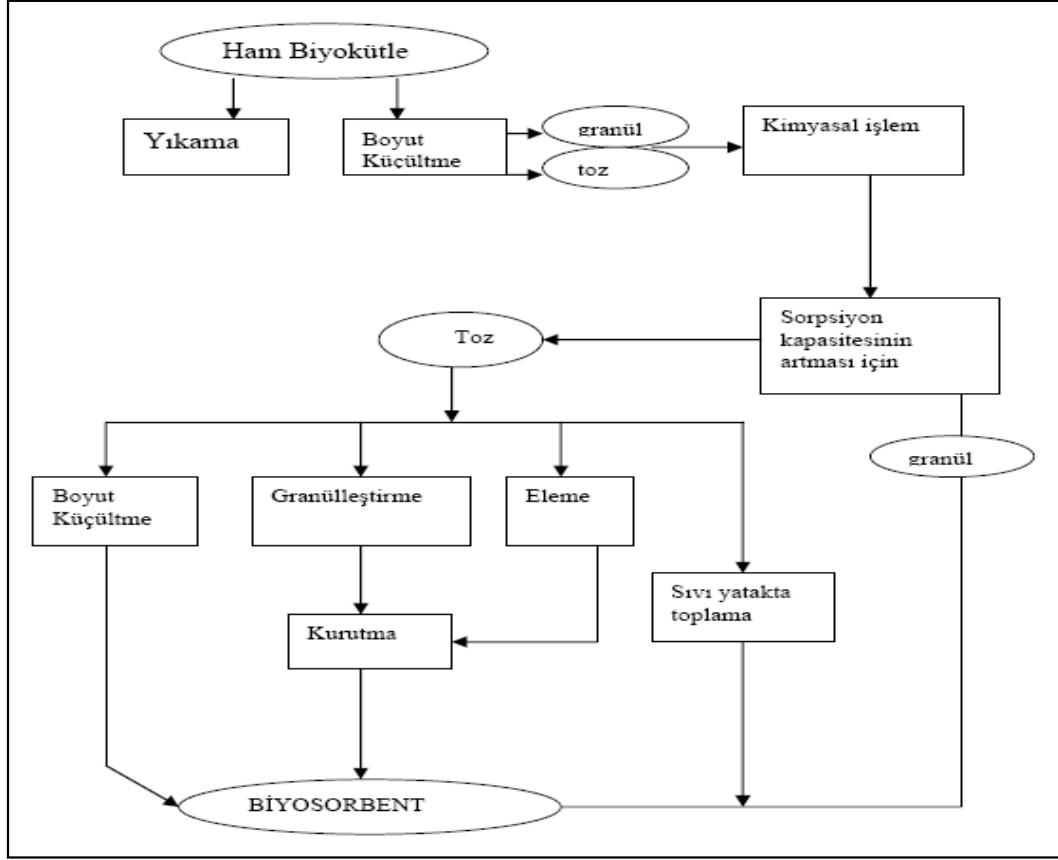
gruplar sayesinde ortamda bulunan pozitif yüklü metal iyonlarını tutabilmektedir [11].

Aslında biyosorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değişimi, koordinasyon, kompleksleşme, kimyasal çökeltme gibi birçok pasif giderim proseslerini adlandırmakta kullanılan ortak bir terimdir [11].

Biyosorpsiyon proseslerinde adsorbent (biyosorbent) olarak kullanılan biyoküteller; bakteriler, algler, mantarlar, tarımsal yan ürünler dediğimiz meyve ve bitki kabukları, yengeç kabukları gibi biyolojik materyallerden oluşmaktadır [12].

Biyosorpsiyon proseslerinde kullanmak için son yıllarda biyokütle arayışları hız kazanmıştır. Bu biyolojik materyallerin seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli nokta; kullanılacak olan biyokütlenin hem ucuz hem de kolay elde edilebilir olmasıdır. Biyosorpsiyon proseslerinde biyolojik materyallerin biyosorbent olarak kullanılabilmesi için bir takım işlemlere gerek duyulmaktadır. Şekil 1.2’de biyolojik materyalin biyosorbente dönüşmesi için uğradığı işlemler görülmektedir [13].

Şekil 1.2’ye göre Alg, fungi, ya da bakteri gibi doğada çok bulunan biyokütellerin asit ve/veya baz çözeltisi ile yıkanarak öldürülmesi, daha sonra kurutulup elenmesiyle biyosorbentler elde edilir [13]. Bazı biyosorbentler ise sadece mekanik işlemler (kıırma, öğütme, eleme, boyut küçültme gibi) sonucunda elde edilir.



Şekil 1.2 Biyokütellerin biyosorbentlere dönüştürülmesi [13]

Ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi işlemlerinde biyokütle seçerken, kaynağının şunlardan biri olması çok önemlidir. Bunlar[14];

- Endüstriyel atıklar,
- Doğada çok fazla olan biyolojik materyaller,
- Biyosorpsiyon amaçlı, kültür ortamlarında yetiştirilen hızla çoğalıp, büyüyen organizmalar.

Ağır metal gideriminde kullanılan biyosorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre düşük maliyet, yüksek verim ve geri kazanım gibi bazı üstünlükleri literatürde verilmektedir[15].



### 1.3.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk olarak kalsine edilmiş odun kömürü üzerine gazların tutunması ile fark edilmiş ve maddenin iç kısmına geçen molekülleri belirten absorpsiyon teriminden farklı olarak adsorpsiyon tanımı yapılmıştır. Buna göre adsorpsiyon; gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına denir [1, 16, 17]. Adsorpsiyon ile absorpsiyon iki farklı olaydır. Absorpsiyon, katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, katının veya sıvının içine ( her tarafına ) yayılma şeklindedir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının birbirinden ayrımının yapılamadığı durumlarda, genel bir terim olan sorpsiyon terimi kullanılmaktadır [18].

Adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanan maddeye adsorban, yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye ise adsorbent denir. Bir maddenin iyi bir adsorbent olabilmesi için birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu nedenle katı adsorbentlerin yüzey alanını büyütme için boyutları küçültülür. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır [19]. Adsorban molekülü ya da iyonu adsorbent yüzeyine zayıf veya kuvvetli bir şekilde tutunabilir. Bu gibi durumlarda fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyondan söz edilebilir.

#### 1.3.7.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorban molekülünün adsorbent üzerine tutunma işlemi fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle olmaktadır. Bu iki tip etkileşim arasındaki farklar aşağıda sıralanmıştır[1,16,20]

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alış verişi veya paylaşımı söz konusu olduğundan fiziksel

adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.

- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde azalırken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık arttıkça artmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir.

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden meydana geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi (adsorpsiyon serbest entalpisi) ( $\Delta G$ ) daima negatiftir [1]. Diğer bir taraftan da gaz ya da sıvı ortamında düzensiz olarak bulunan tanecikler adsorbent yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geçtiklerinden dolayı adsorpsiyon sırasında entropi değişimi (adsorpsiyon entropisi) ( $\Delta S$ ) de negatiftir[1]. Adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ve entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G - T\Delta S \quad (1.1)$$

Eşitliğine bağlı olarak adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin (adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H_{(ads)}$ ) de daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir [21].

### 1.3.7.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için verilen konsantrasyon değeri kısmi basınç ya da mol kesri cinsinden verilirken çözültüler için bu değer, genellikle kütle değerleri (mg/l, ppm, mg/g gibi) olarak verilir. Belli bir sıcaklıkta basınçla yada konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi olarak tanımlanan adsorpsiyon izotermi; denge şartlarının matematiksel olarak açıklamasını sağlar. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için sıklıkla kullanılan adsorpsiyon izotermi; Langmuir, Freundlich ve BET izotermidir.

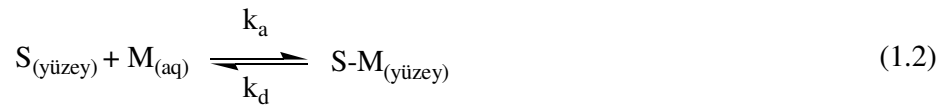
#### 1.3.7.2.1 Langmuir İzotermi

Yüzey kimyasındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülünü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir [22,23]. Çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılan Langmuir izotermi; kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biridir. Bu izotermi göre [17]:

- Katı yüzeyinde bir adsorbantın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.

- Katı yüzeyi homojendir yani adsorban molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır.
- Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
- Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında da hareket edemezler.

Çözeltildeki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir [17,22,23]:



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı  $A$  ve adsorban tarafından kaplanan kesir  $\theta$  ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorban tarafından kaplanmış kesir  $(1-\theta)$  ve çözeltinin konsantrasyonu ( $C_e$ ) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1 - \theta) C_e \quad (1.3)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir ( $\theta$ ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (1.4)$$

yazılabilir. (1.4) eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat  $\theta$ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.5)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a / k_d \quad (1.6)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.7)$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.8)$$

ile verilir.  $\theta$ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.9)$$

elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir.  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_m$  ve ekstrapolasyonu  $1/q_m K$  olan düz bir doğru verecektir[1,17,22,23].

### 1.3.7.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, yüzeyde aynı bağ enerjisinin esas alındığı, yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonun olduğunu kabul ettiğimiz durumlar için Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiş bir eşitliktir.

Dengede adsorbentın gramı başına adsorplanan adsorbantın miktarı  $q_e$  ve konsantrasyonu  $C_e$  ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir[1, 17,24,25]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.10)$$

$K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbantın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.11)$$

elde edilir.  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden  $n$  ve ekstrapolasyonundan  $K_F$  hesaplanır.  $1/n$ , heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur [1,17,24,25].

### 1.3.7.2.3 BET İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyon proseslerinin açıklanabilmesi için, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi; bu proseslerin açıklanabilmesi için Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbent yüzeyinde birden fazla adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsaydığından Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklidir [17].

BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} C_e \quad (1.12)$$

(1.12) denkleminde göre  $\frac{C_e}{q_e(1-C_e)}$ 'in  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $(c-1)/(q_m c)$  ve ekstrapolasyonu  $\frac{1}{q_m c}$  olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan  $c$  sabiti,

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (1.13)$$

olarak verilmektedir. Buradaki  $q_1$ , birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ/mol),  $q_L$  adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ/mol); ve  $q_1 - q_L = q$  net adsorpsiyon ısısını (kJ/mol) göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan  $c$  sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın  $q_1$  adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda  $q_1$  çok büyük olacak ve  $q_L$  sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca  $c$  sabitide çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi  $1/q_m$  olur [16,23,26].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi adsorpsiyon izotermi ile daha iyi açıklanabileceğinin tespit edilebilmesi için deneysel olarak elde edilen verilerin tüm izoterm denklemlerine göre çözümlenmesi gerekir. Elde edilen deneysel verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon prosesi için en uygun izotermidir. Ama bazı durumlarda birden fazla adsorpsiyon izotermi de uygun olabilmektedir.

### 1.3.7.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinin kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımı oluşturmaktadır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması 4 temel basamağı içerebilir [27]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbenti kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbentin gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbatın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir[17].

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği [28]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$



Burada  $k_1$ , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ );  $q_t$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mol/g}$ ); ve  $t$  zamandır ( $\text{dakika}$ ).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [29]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.15)$$

Burada  $k_2$ , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir ( $\text{g/mol.dak}$ ). Yukarıdaki denklemlerde  $\ln(q_e - q_t)$  ve  $t/q_t$  değerleri  $t$  değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri hesaplanabilir[29]. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

Tanecikler arası difüzyonun başlangıç hızı ise, taneciğin yarıçapının  $r$ , çözücünün difüzyon katsayısı  $D$  olarak gösterildiğinde  $(Dt/r^2)^{1/2}$  eşitliğinin bir fonksiyonu olarak;

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (1.16)$$

yazılabilir. Burada  $k_{int}$ , ( $\text{mg (g min}^{1/2})^{-1}$ ), difüzyon hız sabitidir[29].

#### 1.3.7.4 Adsorpsiyon Proseslerinde Sabit Yatak Sistemlerinin Kullanımı

Adsorpsiyon proseslerinde sabit yatak; adsorbent olarak seçilen materyalin kolon içersine doldurularak hazırlanan çözeltinin de adsorbent ile etkileşimi olacak şekilde bu kolondan geçirilmesi esasına dayanır. Daha çok adsorpsiyon denemelerinde özellikle de ağır metallerin arıtımında kullanılan kolon sistemleri iyon değiştirme prensibine göre hareket eder.

Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan kesikli sistemlerde, elde edilen sorpsiyon kapasitesi bu sistemlerin kullanılabilirliği hakkında bilgi verir. Ancak kısa sürede adsorbentin dengeye gelmesi yani adsorbentin doygunluğa ulaşması ve

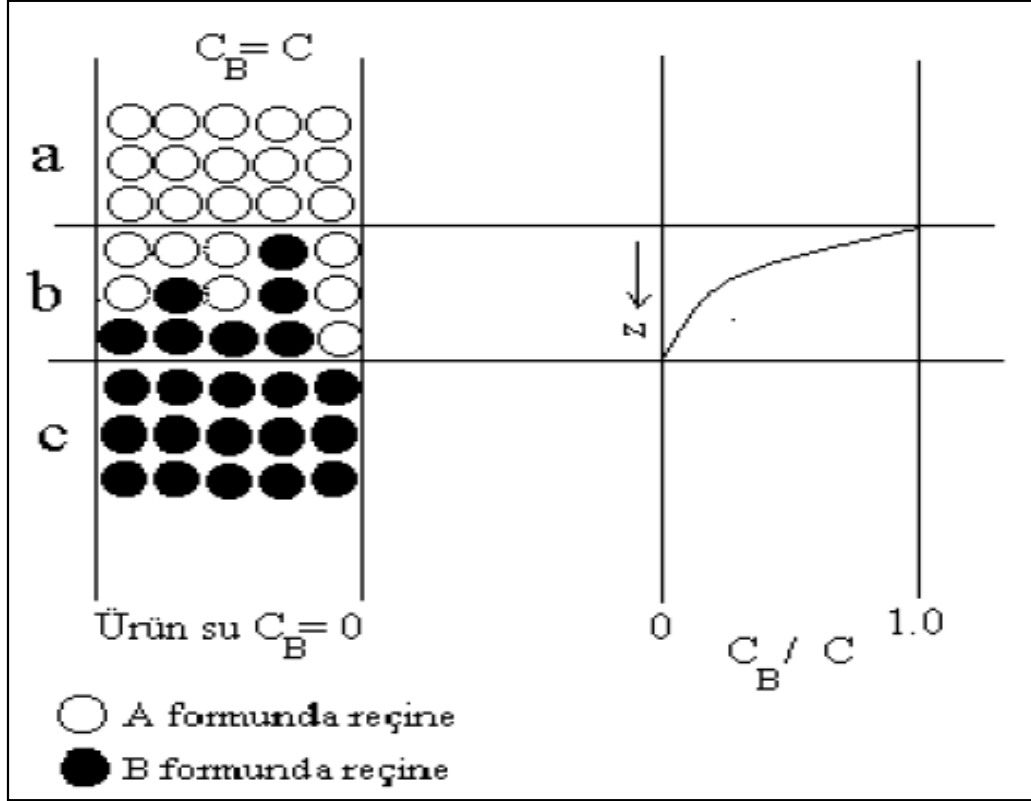
kullanılan atık suyun fazla olmasından dolayı bu sistemler, çoğu arıtma proseslerinde kullanılamazlar.

Bu nedenle kolon çalışmaları son yıllarda adsorpsiyon proseslerinin vazgeçilmez unsuru olmuştur. Özellikle kurulumunun kolay, sistemin stabil ve verim oranının yüksek olması nedenlerinden dolayı arıtma proseslerinde sıklıkla kolon sistemleri kullanılmaktadır.

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici konsantrasyonuna ulaşmaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir[30].

Kolon işlemlerinde çıkış çözeltisinin bileşimi ve bu bileşimin zamana göre değişimi, kullanılan adsorbent niteliğine (adsorplama kapasitesi, büyüklüğü vb.), ortamın fizikokimyasal şartlarına ve kullanılan çözeltinin cinsine bağlıdır.

Örneğin; bir BY çözeltisinde B iyonlarının diğer A iyonlarıyla yer değiştirmesi durumunu ele aldığımızda; B ile A iyonlarının yer değiştirmesi, A formundaki bir adsorbent çözeltiyle dengeye ulaşması ile kademeli bir işlem halinde yapılabilir. Bununla birlikte, çözeltideki B iyonları tamamen giderilmeden adsorbent dengeye ulaşabilir. İyonlarının tamamen çözeltiden giderilmesi, ya adsorbent miktarının artırılmasıyla veya dengeye ulaşan adsorbent ile temas eden çözeltinin sürekli olarak, her dengelenmeden sonra yeni bir miktar taze adsorbent ile temas edilmesiyle mümkündür. Buna karşılık işlem, kolonda yapılırsa çözelti kolon içinden geçerken daima taze adsorbent tabakası ile karşılaşacağından sürekli işlem haline gelecektir. Bu durum şekil 1.3'de gösterilmiştir [31].



Şekil 1.3 Kolonda iyon değiştirme işleminin yürüyüşü (a: doymuş bölge, b: iyon değişim bölgesi, c: henüz doymamış bölge)

Söz konusu işlemi kolonda gerçekleştirdiğimiz takdirde, çözelti kolona ilk girdiği anda, tüm B iyonları A iyonları ile oldukça dar bir bölgede yer değiştirir ve bundan sonra yalnız AY içeren çözelti kolonun dibine doğru hareket eder. Çözelti beslemesi sürekli olarak yapıldığında, kolonun en üst bölgesindeki adsorbent tabakası doygunluğa ulaşır ve bu doygun tabaka aşağıya doğru hareket etmeye başlar[32]. Bu tabaka belli bir süre sonra kolonun dibine iner ve çıkışta ilk B iyonları gözlenir. Bu noktaya dönüm noktası denir. Bu anda kolon sisteminde iyon değiştirme işlemi bitirilir ve AY çözeltisi ile rejenerasyon yapılır. Burada kolonun toplam kapasitesinin, dönüm noktası kapasitesinden büyük olduğu sonucu çıkar.

Dönüm noktası kapasitesi çalışma şartları yanında çıkış çözeltilisinden beklenen niteliğe de bağlı olduğundan, bu kapasite verildiğinde deney veya işletme şartları kesinlikle belirtilmelidir. Tüm iyon değiştirme işlemlerinde amaç kapasitenin mümkün olduğu kadar kullanılmasıdır[32].

Kolon çalışmalarında kullanılacak olan adsorbentlerde ;

- Ucuz ve kolay bulunabilir olması
- Dayanıklı olması
- Çözelti ile iyi temas edebilmesi
- Adsorplama kapasitesi iyi olması gibi nitelikler aranır[32].

#### 1.4 Zeta Potansiyeli

Adsorpsiyon prosesleri için olayların aydınlatılması, süspansiyondaki ara yüzey davranışlarının bilinmesi ile olur [33]. Bu nedenle süspansiyonlarda bulunan adsorbentlerin elektrokinetik özelliklerinin araştırılması zorunludur. Zeta potansiyeli çalışmalarında negatif yüklü bir tanecik ve bu taneciğin çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyel Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabaka da üstel olarak azalarak sifıra yaklaşır [34]. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür [35]. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli yada Shear düzlemindeki potansiyel *zeta potansiyeli* yada *elektrokinetik potansiyel* olarak adlandırılır [35]. Zeta potansiyeli Shear düzlemindeki elektriksel potansiyeldir ve zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür[35]. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, *izoelektrik pH* ( $pH_{iep}$ ) olarak tanımlanır[35]. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün yada potansiyelin belirlenmesini sağlar[36]. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve bir çok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur[36].

Küçük tanelerin oluşturduğu süspansiyon sistemleri elektrokinetik ölçümler ile anlaşılır ve kontrol edilebilir. Örneğin; zeta potansiyeli değerleri  $\pm 15$  mV'dan yüksek olan taneler dispersiyon (dağılma) özelliği,  $\pm 15$  mV'un altındaki yüklerde ise aglomogerasyon yani çökelme özelliği gösterirler[36].

Pratikte elektrokinetik yada zeta potansiyelinin değeri yaklaşık olarak belirlenebilir. Zeta potansiyelinin belirlenmesi için çok sayıda proses vardır. Bunlar[37]:

1. *Elektroosmoz*: bir elektrik alanının etkisi altında sıvının durgun bir katıya doğru hareket etmesidir.
2. *Elektroforez*: bir dış elektrik alanının etkisi altında yüklü taneciklerin bir sıvı içerisinde hareket etmesidir.
3. *Streaming potansiyeli*: bir sıvının bir katı yüzeyine hareket etmeye zorlanması olayıdır. Bu sırada bir potansiyel fark oluşur.
4. *Sedimentasyon potansiyeli*: yüklü tanecik çiftleri ile potansiyel farkın oluşturulması olayıdır.

Yukarıdaki metotlardan herhangi birisi Shear yüzeyindeki elektrokinetik potansiyeli yani zeta potansiyeli belirlemek için kullanılabilir.

## 1.5 Literatür Özeti

Son yıllarda çevre ve insan sağlığı için ağır metal kirliliklerinin öneminin anlaşılması nedeniyle atık sulardan ağır metal giderimi ile ilgili çalışmalar hız kazanmış ve araştırmacıların ilgisi ucuz ve kolay elde edilebilir adsorbentler üzerine yoğunlaşmıştır. Demirbaş ve arkadaşları ağır metallerden olan Cu(II)'nin fındık kabuğu ile giderimi üzerine çalışmalar yaptı ve fındık kabuğunun Cu(II) adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent olduğunu, adsorpsiyon prosesi için langmuir izoterminin daha uygun olduğunu buldular[33]. Bayrak ve arkadaşları Cr(VI)'nin fındık kabuğu ve aktif bentonit üzerine adsorpsiyon karakterlerini tanımladılar[38]. Demirbaş ve arkadaşları fındık kabuğundan yaptıkları aktif karbonu kullanarak sulu ortamlardan Ni(II)'nin giderimini[39]; Kobyay, fındık kabuğundan geliştirdiği aktif karbonu kullanarak sulu ortamlardan Cr(VI)'nin giderimini inceledi ve adsorpsiyon kinetiğini belirledi[40]. Bulut ve Tez; Ni(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin fındık kabuğu ve badem kabuğu üzerine adsorpsiyon davranışlarını inceledi, adsorbentlerin bu metallere karşı seçiciliklerini karşılaştırdı[41]. Ferrero boyar madde adsorpsiyonunda fındık kabuğu ve odun talaşının davranışlarını karşılaştırdı[42].

Kazemipour ve arkadaşları endüstriyel atık sulardan Pb(II), Cd(II), Zn(II) ve Cu(II)'nin ceviz, badem, fındık, fıstık kabukları ve kayısı çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbon ile giderimini araştırdılar ve bu karbonların adsorpsiyon kapasitelerini belirlediler[43]. Khalkhali ve Omidvari yaptıkları çalışmada fındık kabuğundan elde ettikleri aktif karbonu kullanarak Hg(II)'nin adsorpsiyonunu incelediler[44]. Yavuz ve Aydın fındık kabuğundan hazırladıkları aktif karbonla boyar madde giderimini araştırdı[45]. Aydın ve Tez yaptıkları çalışmada adsorpsiyon proseslerinde kullanmak için fındık ve ceviz kabuğundan aktif karbon elde ettiler[46]. Aygün ve arkadaşları badem, ceviz, fındık kabukları ve kayısı çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonla fenol ve metilen mavisinin giderimini incelediler[47]. Teker ve arkadaşları pirinç kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunu[48]; Kurniawan ve arkadaşları bazı tarımsal atıklardan elde ettikleri aktif karbon ile ağır metal adsorpsiyonunu çalıştılar ve bu adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini belirlediler[49]. Cimino ve arkadaşları toksik özellik gösteren katyonların sulu ortamlardan fındık kabuğu ile giderimini çalıştılar ve prosese uygun adsorpsiyon izotermi belirlediler[50]. Pehlivan ve Altun yaptıkları çalışmada ceviz, badem ve fındık kabuklarını kullanarak sulu ortamdan Cr(VI)'nin adsorpsiyonunu incelediler, adsorbentlerin Cr(VI)'yı tutma kapasitelerini belirleyip proses için uygun izotermi Langmuir izotermi olduğunu buldular[51]. Balcı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NH<sub>4</sub>Cl ile muamele edilmiş ve edilmemiş badem kabuğu ve fındık kabuğu numunelerinin karbonizasyon sıcaklığı ile gözenek yapısının karakterizasyonu ve sorbsiyon kapasitesi arasındaki ilişki incelenmiştir[52]. Toles ve arkadaşları badem, fındık ve çeşitli türdeki ceviz kabuklarının aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbon ile Cu(II) ve organik madde (aseton, asetonitril, 1,4-dioxan, benzen ve toluen) giderimi inceledi ve elde ettikleri karbon ile ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırdı[53]. Ahmedna ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, şeker kamışı posası ve fındık kabuğunun farklı karbonizasyonu ve aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri ile karbonun şeker renginin gideriminde ki etkinliği arasındaki ilişki incelenmiştir[54]. Hasdemir, sepiyolit dolgulu kolonlarda, Cu(II), Pb(II), Sb(II), SeO<sub>3</sub><sup>-2</sup>'in adsorpsiyon yoluyla tutulmalarını pH:2-10 aralığında inceleyerek ve bu metallerin tutunma oranlarını belirlediler[55]. Utkiger ve arkadaşları adsorbent olarak aktif çamuru kullandıkları dolgulu kolon sisteminde, Cu(II) ve Zn(II)

iyonlarının tutunmasını incelediler ve iki iyonun giderim oranlarını belirlediler[56]. Gabriel ve arkadaşları biyosorbent olarak farklı mantarları kullandıkları kolon çalışmasında Cu(II) metalinin gideriminin araştırıp bu mantarların adsorpsiyon kapasitelerini belirlediler[57]. Xu; Laminaria japonica adı verilen yosun ile yaptığı kolon çalışmasında Cd(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metallerinin giderimini inceleyerek, kullandığı yosunun iyi bir adsorbent olduğunu ve bu yosunun metalleri tutma yüzdelere belirledi[58]. Malkoç ve Nuhoglu yaptıkları araştırmada, palamut meşesi (*quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) metalinin biyosorpsiyonunu şartları değiştirerek incelediler. Kullandıkları adsorbentin farklı şartlardaki adsorpsiyon kapasitesini belirleyerek elde ettikleri verilerin, Thomas ve Yoon-Nelson modeline uygunluğunu buldular[59]. Miretzky ve arkadaşları kolon sisteminde amazon toprağı kullanarak Hg(II) metalinin giderimini incelediler ve bu toprağın adsorpsiyon kapasitesini farklı şartları deneyerek belirlediler[60]. Han ve arkadaşları biyosorbent olarak buğday kabuğı kullandıkları kolon çalışmasında farklı fizikokimyasal şartlarda Cu(II) ve Pb(II) metallerinin biyosorpsiyonunu incelediler ve buğday kabuğunun bakır ve kurşun metali için adsorpsiyon kapasitesini buldular[61]. Issabayeva ve arkadaşları palmiye ağacının kabuklarından elde ettikleri aktif karbonla dolgulu kolonda Pb(II) iyonunun giderimini incelediler ve pH 5’de maksimum giderim olduğunu belirttiler[62]. Vilar ve arkadaşları bir deniz yosunu türü olan gelidium ile dolgulu kolonda Cu(II) adsorpsiyonunu çalıştılar, pH 5,3’de giderimin en fazla olduğunu buldular[63]. Suksabye ve arkadaşları hindistancevizi lifi kullanarak Cr(VI) metalinin [64]; Dwivedi ve arkadaşları aktif karbon kullanarak Pb(II) metalinin[65]; Vijayaraghavan ve arkadaşları yengeç kabuğı taneciklerini kullanarak Ni(II) metalinin giderimini kolon sisteminde incelediler ve kullandıkları sorbentlerin kapasitelerini belirlediler[66].

## 1.6 Çalışmanın Amacı

Sanayileşmeden dolayı çevrenin bilinçsizce kirletilmesi, giderek artmaya başlamış ve bunun sonucunda kirlenen çevrenin temizlenmesi oldukça masraflı ve kompleks tesisler gerektiren bir durum almıştır. Çevre kirliliğinde en önemli çalışmalar su kirliliğı konusunda yapılmaktadır. Çünkü kullanılabilir ve içilebilir durumdaki su miktarının dünyadaki toplam su kütlelerinin ancak %3 gibi küçük bir kesrini oluşturması bu alandaki çalışmaların hızla artmasına sebep olmuştur. Ayrıca

hava ve topraktaki kirleticilerinde yağışlarla tekrar içilebilir su kaynaklarına karışması su kirliliğinin gideriminin daha fazla önem kazanmasına sebep olmuştur. Ağır sanayinin gelişmesiyle birçok fabrika atıklarında suda çözünen ağır metallerin kirlilik yaratması artık önüne geçilemez olmuş ve bunun sonucu bu maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı da hız kazanmıştır. Daha çok aktif kömür, silikajel, zeolit ve bazı polimerlerin kullanımı oldukça yaygın olmasına karşın ekonomik yönden çok pahalı malzemeler olmaları nedeni ile araştırmalar daha ucuz adsorbentler bulma üzerine yoğunlaşmıştır. Dünya fındık üretiminin %80'inin Türkiye de yapıldığı göz önüne alınırsa fındığın ülkemiz açısından önemli bir tarım ürünü olduğu görülmektedir. Adsorbent olarak fındık kabuklarının kullanılması konusunda da çok az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Bu sebeple çalışmada, ülkemizde rezervi her geçen yıl artan hem elde edilmesi kolay hem de maliyeti düşük fındık kabukları ile bakır ve çinko metal iyonlarının giderilmesi incelenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine zamanın, pH'nın, sıcaklığın ve tane boyutunun etkileri araştırılmıştır. Deneysel verilerden ilgili izoterm eşitliği belirlenerek izoterm parametreleri ve adsorpsiyon kinetiği ile birinci ve ikinci derece kinetik eşitlikler hesaplanmıştır. Ayrıca farklı başlangıç pH'larında taneciklerin bir seri zeta potansiyel değerleri de ölçülmüştür.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Fındık Kabuğu Örneklerinin ve Kimyasal Maddelerin Temini

Çalışmada kullanılan fındık kabuğu Giresun'un Eynesil ilçesi Köseli mahallesinden, *Corylus avellana L.* (Tombul fındık olarak isimlendirilir) türünden fındık hasadı sırasında elde edilmiştir. Toplanan taze fındık kabukları birkaç defa bi destile edilmiş su ile yüzeyindeki kirliliklerin giderilmesi amacıyla yıkanmış ve 24 saatlik süre içerisinde 373 K sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra bilyeli değirmen aracılığı ile öğütülmüş ve (-75 µm), (75 -150 µm) ve (150-200 µm) aralığında olmak üzere üç farklı tane boyutuna ayrılmıştır. Literatürde fındık kabuklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yüzey fonksiyonel grupları Bulut ve Tez tarafından daha önceden verilmiştir[41]. Buna göre oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının oranlarının Boehm titrasyon yöntemi kullanılarak[67,68], 0.318 mmol/g karboksilik, 0.075 mmol/g laktonik ve 0.793 mmol/g fenolik grup olduğu bulunmuştur. Yüzey alanı (BET) 4.31 m<sup>2</sup>/g, C ve H yüzdeleri ise 42.67 ve 4.74 olarak belirlenmiştir [41]. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck ve Aldrich firmalarından satın alınmıştır.

### 2.2 Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri, 25 ± 1 °C'de mikro işlem donanımlı bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denklemine göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir[36]:

$$\zeta = \frac{4V\pi}{D} \cdot EM \quad (2.1)$$

Burada;  $\zeta$ , zeta potansiyeli (mV); D, dielektrik sabiti; V, süspansiyon sıvısının vizkozitesi (poise); ve EM, elektroforetik mobilitedir.

Ölçümler için 50 mL’inde 0,2 g fındık kabuğu örneği içeren süspansiyon 24 saat karıştırılarak şartlandırıldı. Süspansiyonlardaki iri taneciklerin dibe çökmesi için 1 dakika dinlendirildikten sonra ölçümler yapıldı. Hazırlanan süspansiyonlar ile 10 ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalamaları alındı. pH’nın etkisinin incelendiği deneylerdeki ölçümler süspansiyonun denge pH’sında yapıldı. Süspansiyonun pH’sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Orion 920A pH metre kullanılarak ayarlandı. Tüm çözeltiler bidestile su ile hazırlandı.

### 2.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Metallerin sulu çözeltileri nitrat tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 100 mL’lik kapaklı polietilen kaplarda, 50 mL sulu çözeltide 0,2 g fındık kabuğu içeren örneklerin mekanik çalkalayıcıda karıştırılması ile gerçekleştirdi. Adsorpsiyon deneylerinde pH 3-7, sıcaklık 25-60<sup>0</sup>C, tane boyutu 0-200 µm aralığında ve çözeltilerin metal iyonu derişimleri 1.575x10<sup>-5</sup>-1.45x10<sup>-3</sup> mol/L arasında seçildi.

Adsorpsiyon için denge süresi 3 saat olarak bulunmuş fakat standart olmayan bazı durumlar göz önüne alınarak çalkalama işlemi yaklaşık 12-24 saat arasında yapıldı. Çalkalama polietilen saklama kaplarında 150 rpm hızla sabit sıcaklıkta 4<sup>0</sup>C ile 60<sup>0</sup>C arasında sıcaklık kontrolü yapabilen GFL model inkübatör cihazı ile gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH’sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile Orion 920A pH metre kullanılarak ayarlandı. pH metre her deneysel ölçümden önce NBS tamponları kullanılarak standartize edildi. Metal iyonlarının derişimleri ise hava -asetilen alevli Unicam 929 Atomic Absorption Spectrometer cihazı ile standart bakır ve çinko çözeltilerinden elde edilen doğrusal grafik aracılığı ile belirlendi. Fındık kabukları tarafından adsorbe edilen metal iyonunun miktarı aşağıdaki denklem aracılığı ile hesaplandı:

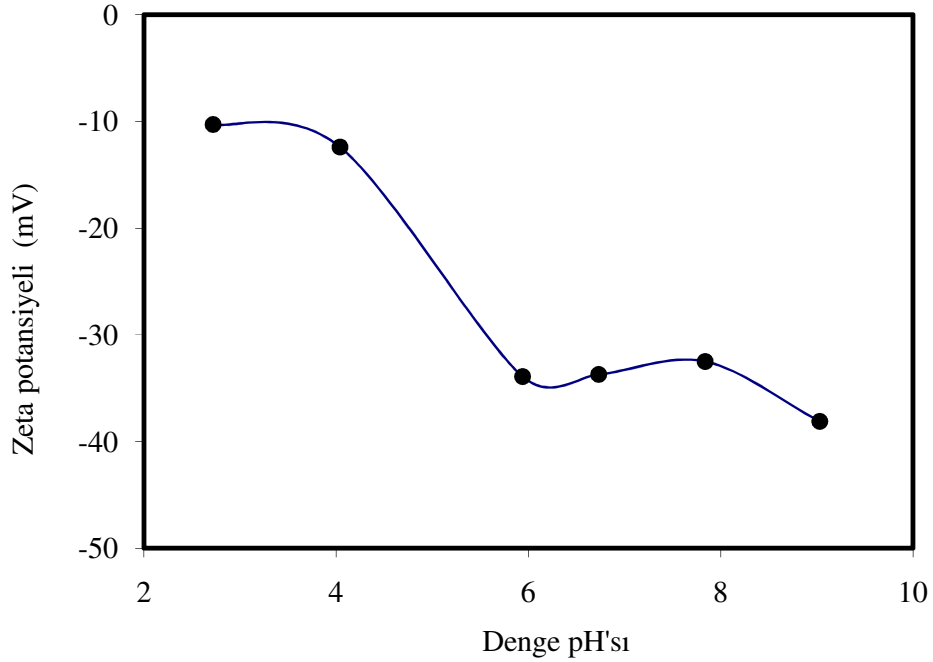
$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.2)$$

burada  $q_e$ , (mol/g), fındık kabuklarının birim kütlesi yüzeyine adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı;  $C_0$  ve  $C_e$  metal iyonlarının başlangıç ve çalkalama işlemi sonundaki sulu fazdaki derişimleri, (mol/L);  $V$  çözeltilinin hacmi, (L); ve  $W$  ise fındık kabuklarının kütlesidir (g) [33].

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Zeta Potansiyeli

Fındık kabuğu örneklerinin zeta potansiyellerini ölçmek için adsorpsiyon deneylerinde kullanılan katı/sıvı oranı  $4 \text{ g L}^{-1}$  olarak alınmıştır. Süspansiyonların zeta potansiyelleri denge pH'sının bir fonksiyonu olarak  $25^{\circ}\text{C}$ 'de,  $0.001 \text{ M NaCl}$  elektrolitli ortamda  $-75 \mu\text{m}$  tane boyutlu partiküller için ölçüldü. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmiş olup Şekil 3.1'de grafik edilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi fındık kabuğu örneklerinin zeta potansiyellerinin mutlak değer olarak, artan pH değeri ile zeta potansiyellerinin arttığı ve incelenen pH aralığında izoelektrik noktasının olmadığı bulunmuştur.



Şekil 3.1 Fındık kabuklarının süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimi.

Çizelge 3.1 Fındık kabuklarının süspansiyon denge pH'sı ile zeta potansiyelinin değişimine ait deneysel veriler

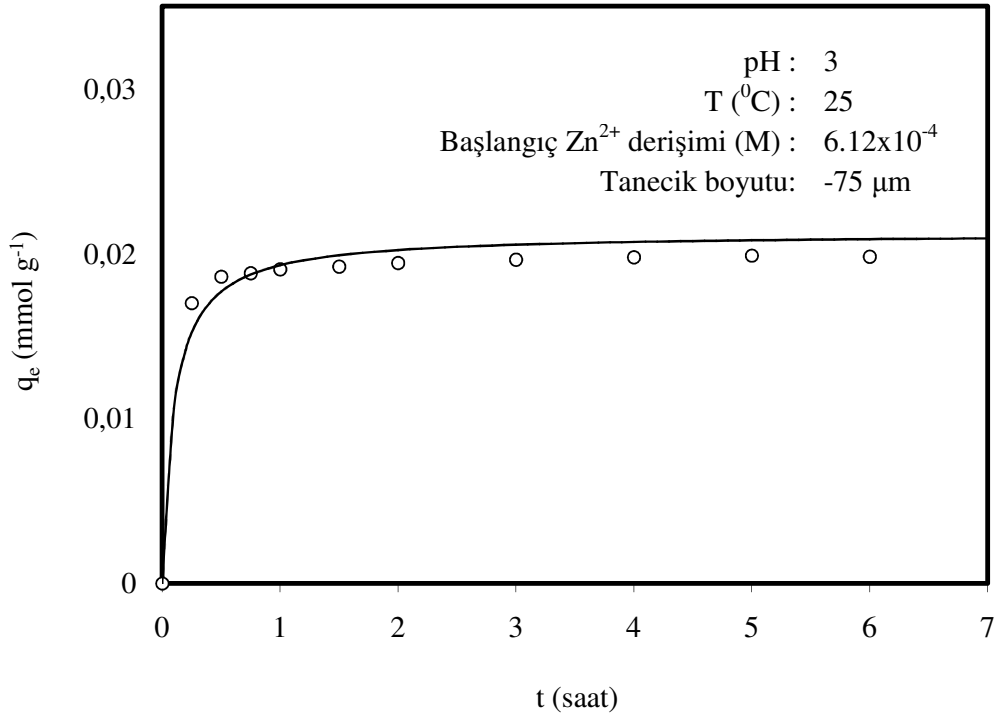
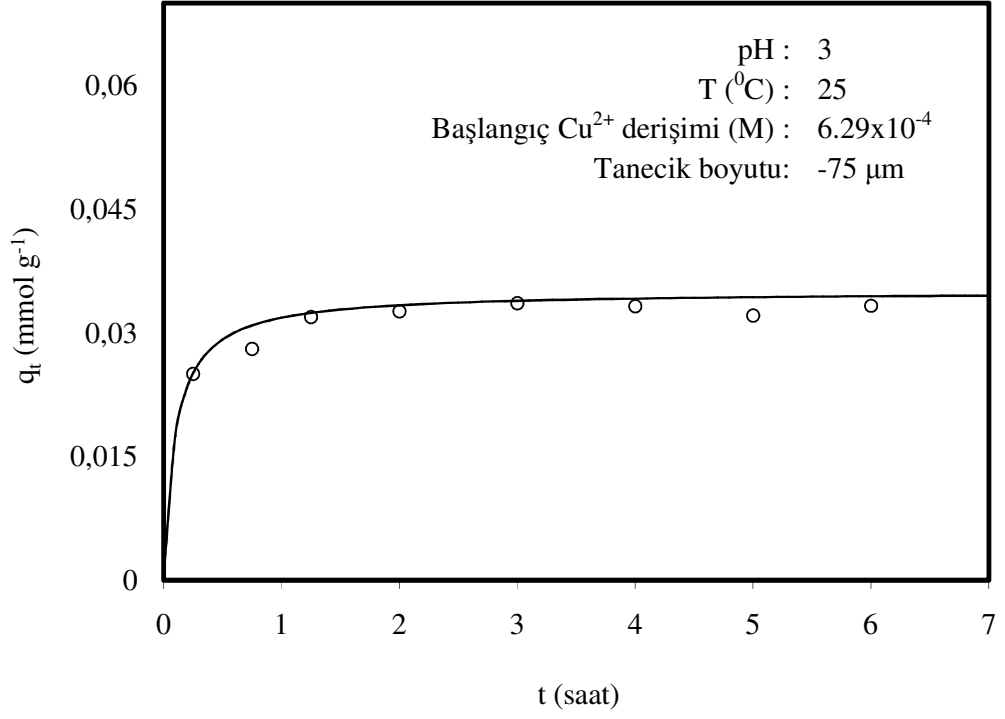
Sıcaklık (°C)	[NaCl]	Tane boyutu (µm)	Süspansiyon denge pH'sı	Zeta potansiyeli (mV)
25	0.001	-75	2,72	-10,3
			4,04	-12,4
			5,94	-33,9
			6,73	-33,7
			7,84	-32,5
			9,03	-38,1

### 3.2 Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> İyonlarının Fındık Kabuklarının Yüzeyine Adsorpsiyonu

Fındık kabuğu örnekleri yüzeyine bakır ve çinko iyonlarının adsorpsiyonuna ait deneylerde zamanın, tane boyutunun, pH'nın ve sıcaklığın etkileri incelendi.

#### 3.2.1 Zamanın Etkisi

25<sup>0</sup>C ve pH 3'de 0,001 M NaCl çözeltisi içinde ve bakır iyonunun 6.29x10<sup>-4</sup> ve çinko iyonunun 6.12x10<sup>-4</sup> M başlangıç derişimlerinde hazırlanan çözeltilerin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak incelendi. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3.2a ve b'de grafik edilerek Çizelge 3.2'de verildi. Deneysel veriler ve şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon için denge süresinin yaklaşık olarak 2 saat olduğu bulundu.



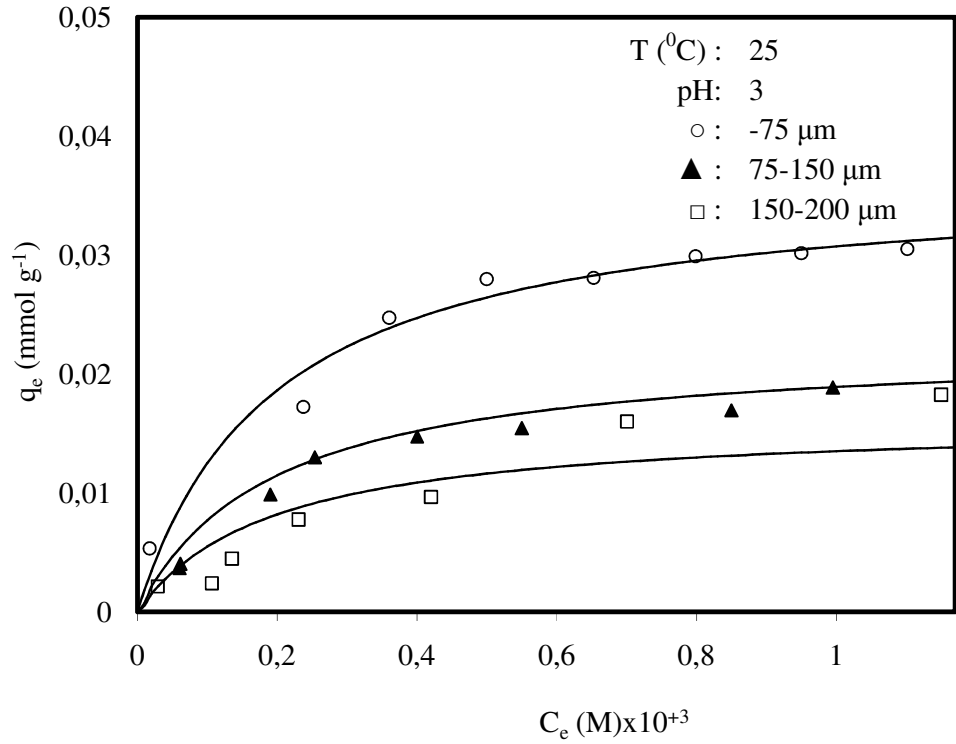
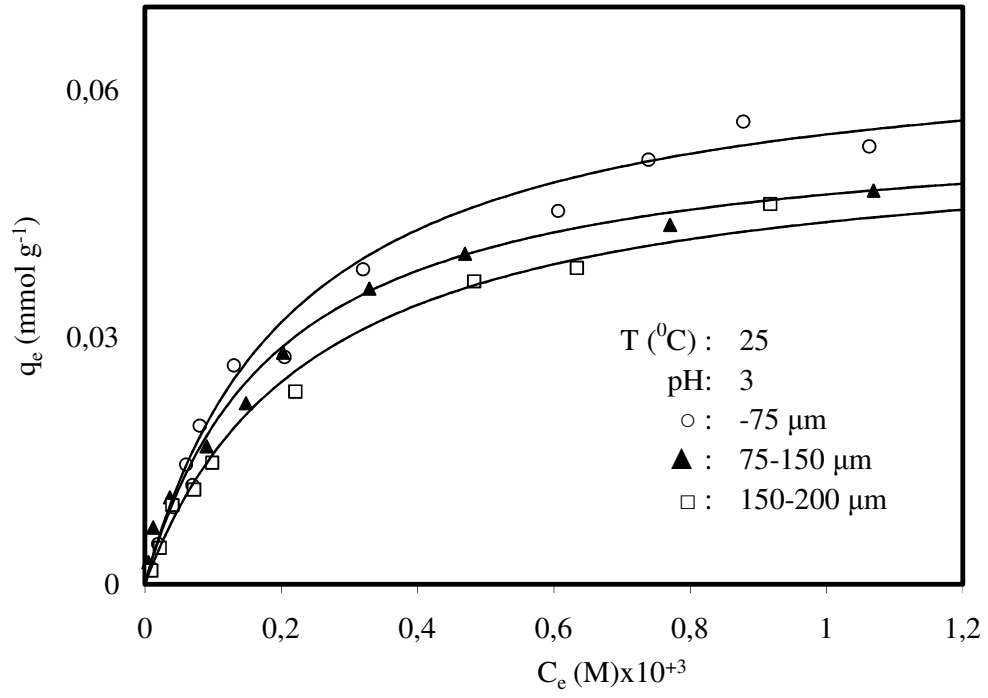
Şekil 3.2 Fındık kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisi; (a) bakır iyonları, (b) çinko iyonları için

Çizelge 3.2 Fındık kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi üzerine zamanın etkisine ait deneysel veriler (T: 25<sup>0</sup>C, pH: 3, C<sub>0</sub>: 6.29x10<sup>-4</sup> ve 6.12x10<sup>-4</sup>, Tanecik boyutu: -75 µm)

Örnek	t (dakika)	t <sup>1/2</sup>	q <sub>t</sub> (mol g <sup>-1</sup> )x10 <sup>3</sup>	ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t / q <sub>t</sub> x 10 <sup>-5</sup>
Cu <sup>2+</sup>	15	3,872	0,025	-11,640	6,000
	45	6,708	0,028	-12,062	16,054
	75	8,660	0,032	-13,173	23,510
	120	10,954	0,032	-13,633	36,809
	180	13,416	0,033	-15,329	53,603
	240	15,491	0,033	-14,326	72,289
	300	17,320	0,032	-13,273	93,516
	360	18,973	0,033	-14,508	108,108
Zn <sup>2+</sup>	15	3,872	0,017	-12,785	8,823
	30	5,477	0,018	-13,633	16,129
	45	6,708	0,018	-13,815	23,936
	60	7,745	0,019	-14,076	31,529
	90	9,486	0,019	-14,309	46,899
	120	10,954	0,019	-14,783	61,791
	180	13,416	0,019	-15,476	91,789
	240	15,491	0,019	-17,034	121,457

### 3.2.2 Tanecik Boyutunun Etkisi

Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonları içeren çözeltilerdeki iyonların fındık kabuğu örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu, çeşitli tane boyutlarındaki fındık kabukları için, 25 <sup>0</sup>C'de, pH 3'de incelendi. Elde edilen veriler Şekil 3.3a ve b'de grafik edildi ve Çizelge 3.3'de verildi. Deneysel verilerden tanecik boyutunun azalması ile adsorpsiyonun arttığı gözlemlendi.



Şekil 3.3 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun tanecik boyutu ile değişimi; (a) bakır iyonları, (b) çinko iyonları için



Çizelge 3.3 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun tanecik boyutu ile değişimine ait veriler (T (°C): 25, pH 3)

Örnek	Tanecik boyutu (µm)	C <sub>e</sub> (M)x10 <sup>+5</sup>	q <sub>e</sub> (mol/g)x10 <sup>+6</sup>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)
Cu <sup>2+</sup>	-75	0,726	2,120	0,342
		1,970	4,920	0,400
		4,140	9,350	0,442
		7,000	12,020	0,582
		9,840	14,770	0,666
		20,500	27,560	0,743
		32,000	38,230	0,837
		47,200	39,410	1,197
		60,600	45,310	1,337
		73,900	51,500	1,434
Cu <sup>2+</sup>	75-150	0,506	2,670	1,895
		1,191	6,870	1,733
		3,658	10,540	3,470
		9,060	16,720	5,418
		14,850	21,940	6,768
		20,268	28,070	7,220
		32,913	35,830	9,185
		46,960	40,070	11,719
		77,055	43,580	17,681
Cu <sup>2+</sup>	150-200	2,157	4,450	4,847
		4,025	9,620	4,183
		7,220	11,470	6,294
		9,840	14,770	6,662
		22,090	23,360	9,456
		48,283	36,770	13,131
		63,400	38,350	16,531

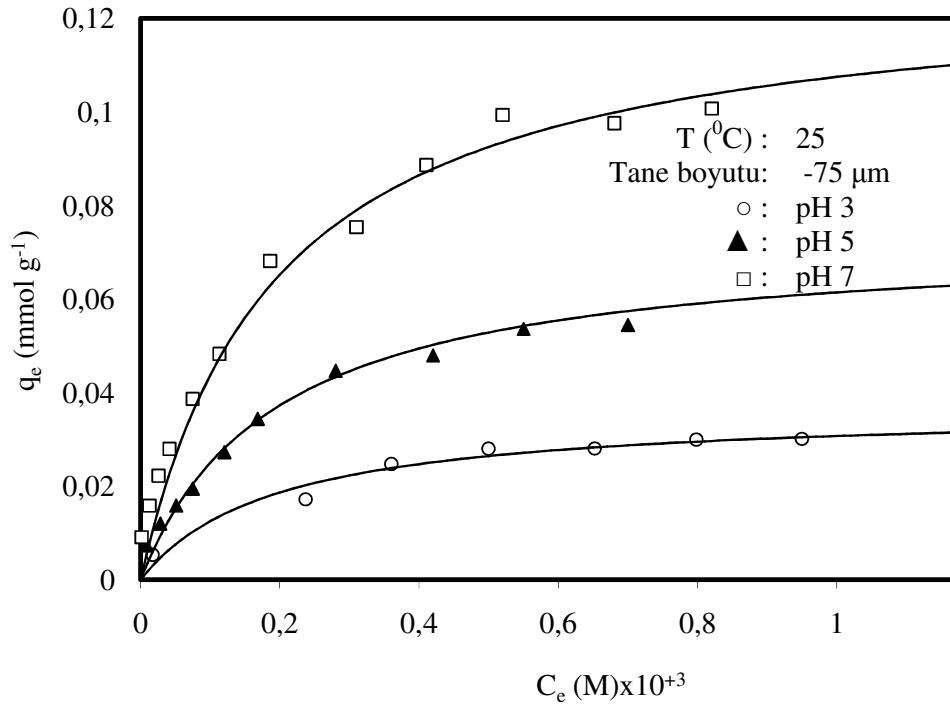
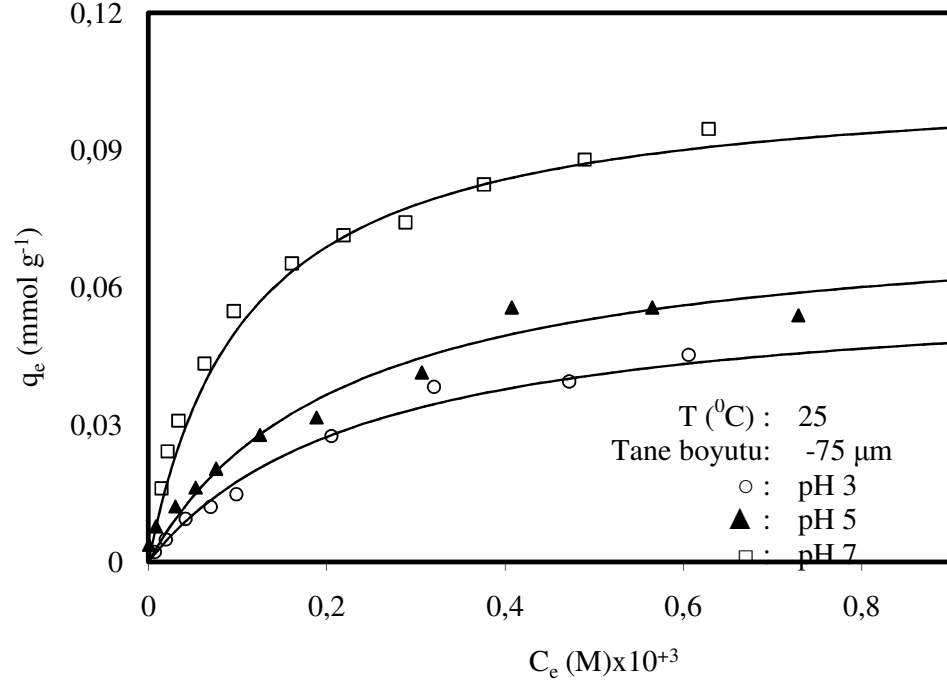
Çizelge 3.3'ün devamı

Örnek	Tanecik boyutu ( $\mu\text{m}$ )	$C_e(\text{M})\times 10^{+5}$	$q_e(\text{mol/g})\times 10^{+6}$	$C_e/q_e$ (g/L)
$\text{Zn}^{2+}$	-75	1,700	5,320	3,195
		23,700	17,250	13,739
		36,010	24,725	14,564
		49,980	28,000	17,850
		65,220	28,100	23,209
		79,810	29,925	26,670
		94,970	30,175	31,473
		110,110	30,525	36,072
$\text{Zn}^{2+}$	75-150	6,030	3,690	16,341
		6,170	4,040	15,272
		19,020	9,870	19,270
		25,400	13,000	19,538
		40,000	14,750	27,118
		55,000	15,450	35,598
		85,000	16,950	50,147
		99,500	18,850	52,785
$\text{Zn}^{2+}$	150-200	2,867	2,150	13,334
		10,610	2,390	44,393
		13,510	4,460	30,291
		23,000	7,760	29,639
		42,000	9,650	43,523
		70,000	16,000	43,750
		115,000	18,250	63,013

### 3.2.3 pH'nın Etkisi

$\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları içeren çözeltilerdeki iyonların fındık kabuğu örnekleri yüzeyine adsorpsiyonu, çeşitli başlangıç çözelti pH'larında, 25 °C'de, 75  $\mu\text{m}$  ve altı tane boyutu örnek ile incelendi. Elde edilen veriler Şekil 3.4a ve b'de grafik edildi ve

Çizelge 3.4 verildi. Deneysel verilerden çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyonun arttığı gözlemlendi.



Şekil 3.4 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimi; (a) bakır iyonu, (b) çinko iyonu için

Çizelge 3.4 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler (T : 25<sup>0</sup>C, Tanecik boyutu: -75 µm)

Örnek	pH	C <sub>e</sub> (M)x10 <sup>+5</sup>	q <sub>e</sub> (mol/g)x10 <sup>+6</sup>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)
Cu <sup>2+</sup>	3	0,726	2,120	0,342
		1,970	4,920	0,400
		4,140	9,350	0,442
		7,000	12,020	0,582
		9,840	14,770	0,666
		20,500	27,560	0,743
		32,000	38,230	0,837
		47,200	39,410	1,197
		60,600	45,310	1,337
		73,900	51,500	1,434
		87,800	56,140	1,563
		106,300	49,130	2,163
Cu <sup>2+</sup>	5	0,080	3,736	0,021
		0,851	7,712	0,110
		3,037	12,090	0,251
		5,308	16,250	0,326
		7,596	20,370	0,372
		12,514	27,760	0,450
		18,866	31,570	0,597
		30,677	41,410	0,740
		40,755	55,590	0,733
		56,503	55,590	1,016
		72,913	53,930	1,351

Çizelge 3.4'ün devamı

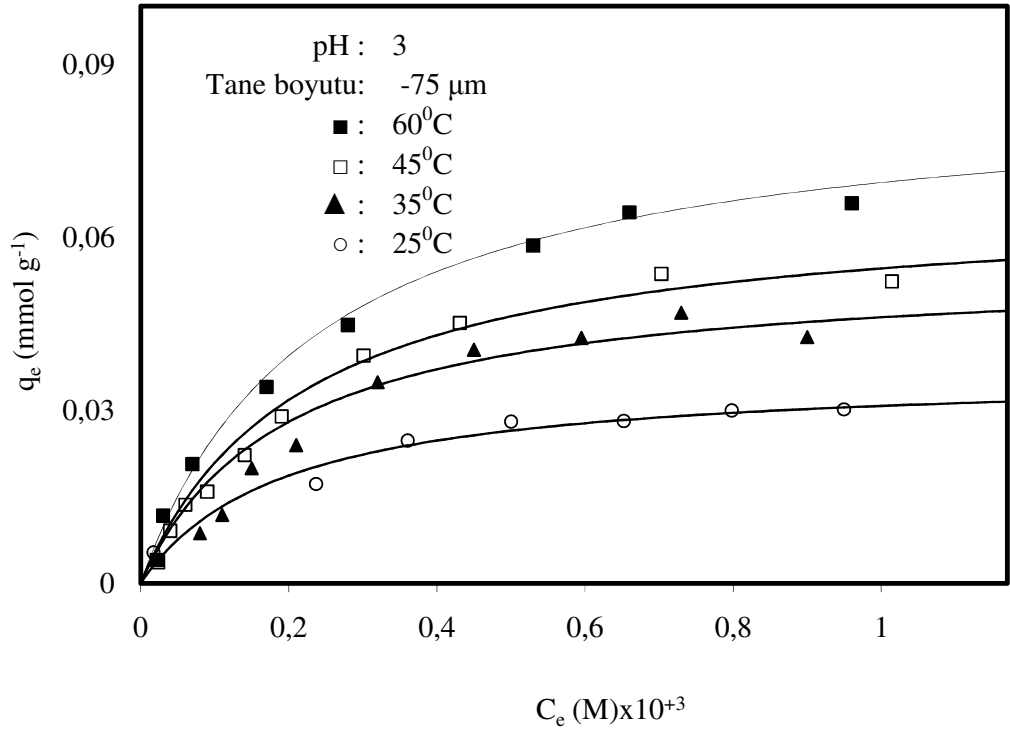
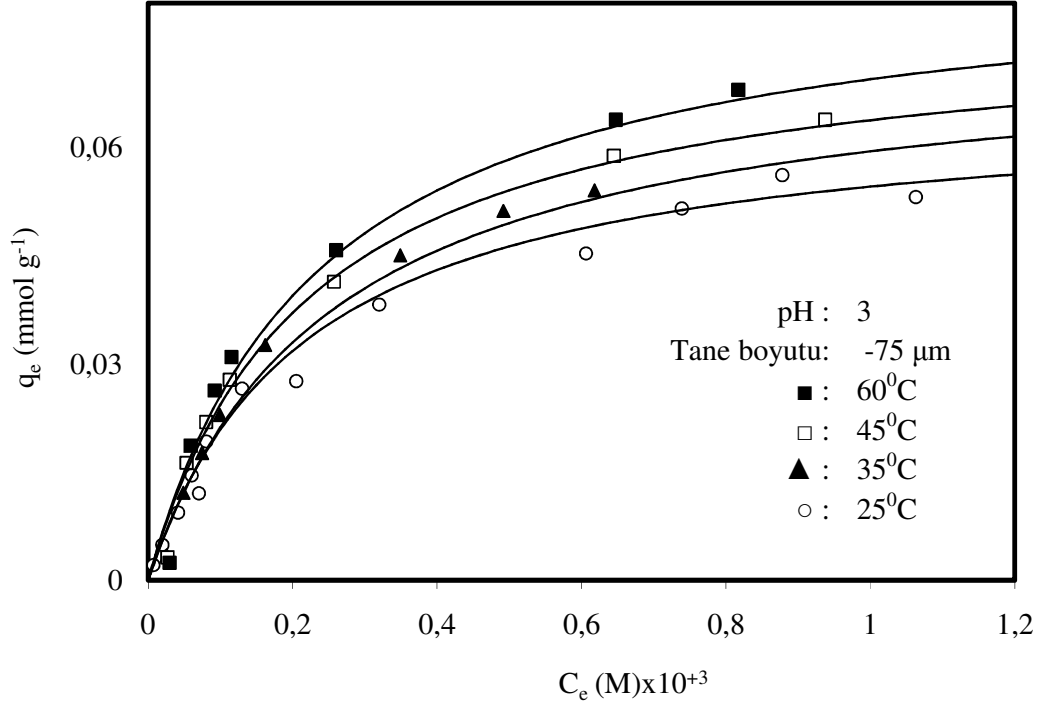
Örnek	pH	$C_e(M) \times 10^{+5}$	$q_e(\text{mol/g}) \times 10^{+6}$	$C_e/q_e$ (g/L)
$\text{Cu}^{2+}$	7	1,440	16,100	0,894
		2,120	24,200	0,876
		3,390	30,900	1,097
		6,260	43,400	1,442
		9,590	54,800	1,750
		16,100	78,000	2,064
		21,900	103,000	2,126
		28,800	125,000	2,300
		37,600	142,000	2,647
		48,900	153,000	3,196
		62,800	158,000	3,974
$\text{Zn}^{2+}$	3	1,700	5,320	3,195
		23,700	17,250	13,739
		36,010	24,725	14,564
		49,980	28,000	17,850
		65,220	28,100	23,209
		79,810	29,925	26,670
		94,970	30,175	31,473
		110,110	30,525	36,072
$\text{Zn}^{2+}$	5	0,899	7,310	1,229
		2,853	11,980	2,381
		5,129	15,850	3,235
		7,515	19,440	3,865
		12,03	27,250	4,414
		16,83	34,370	4,896
		28,000	44,685	6,266
		42,000	47,950	8,759
		55,000	53,650	10,251

Çizelge 3.4'ün devamı

Örnek	pH	$C_e(M) \times 10^{+5}$	$q_e(\text{mol/g}) \times 10^{+6}$	$C_e/q_e \text{ (g/L)}$
$Zn^{2+}$	7	0,168	9,140	0,183
		1,291	15,890	0,812
		2,573	22,240	1,156
		4,121	27,930	1,475
		7,447	38,730	1,922
		11,280	48,270	2,336
		18,610	68,160	2,730
		31,000	75,450	4,108
		41,000	88,650	4,624
		52,000	99,450	5,228
		68,000	97,600	6,967

### 3.2.4 Sıcaklığın Etkisi

$Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonları içeren çözeltilerdeki iyonların fındık kabuğu örnekleri yüzeyine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45, 60  $^{\circ}C$ , pH 3'de, 75  $\mu m$  ve altı tane boyutu örnek ile incelendi. Elde edilen veriler Çizelge 3.5'de verilerek Şekil 3.5a ve b'de grafik edildi. Artan sıcaklıkla metal iyonunun adsorpsiyonunun arttığı bulundu.



Şekil 3.5 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi; (a) bakır iyonu, (b) çinko iyonu için

Çizelge 3.5 Metal iyonlarının fındık kabuğunun yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler (pH : 3, Tanecik boyutu: -75 µm)

Örnek	T (°C)	C <sub>e</sub> (M)x10 <sup>+5</sup>	q <sub>e</sub> (mol/g)x10 <sup>+6</sup>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)
Cu <sup>2+</sup>	25	0,726	2,120	0,342
		1,970	4,920	0,400
		4,140	9,350	0,442
		7,000	12,020	0,582
		9,840	14,770	0,666
		20,500	27,560	0,743
		32,000	38,230	0,837
		47,200	39,410	1,197
		60,600	45,310	1,337
		73,900	51,500	1,434
		87,800	56,140	1,563
		106,300	49,130	2,163
Cu <sup>2+</sup>	35	2,580	3,390	0,761
		4,880	12,100	0,403
		7,470	17,600	0,424
		9,920	22,900	0,433
		16,200	32,600	0,496
		34,900	45,000	0,775
		49,200	51,200	0,960
		61,800	54,000	1,144
Cu <sup>2+</sup>	45	2,680	3,150	0,850
		5,290	16,300	0,324
		8,000	21,900	0,365
		11,300	27,800	0,406
		25,700	41,400	0,620
		64,500	58,800	1,096
		93,700	63,800	1,468



Çizelge 3.5'in devamı

Örnek	T (°C)	C <sub>e</sub> (M)x10 <sup>+5</sup>	q <sub>e</sub> (mol/g)x10 <sup>+6</sup>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)
Cu <sup>2+</sup>	60	2,984	2,381	1,253
		5,888	18,600	0,316
		9,217	26,300	0,350
		11,490	30,900	0,371
		25,980	45,700	0,569
		64,720	63,800	1,014
		81,730	68,000	1,201
Zn <sup>2+</sup>	25	1,700	5,320	3,195
		23,700	17,250	13,739
		36,010	24,725	14,564
		49,980	28,000	17,850
		65,220	28,100	23,209
		79,810	29,925	26,670
		94,970	30,175	31,473
		110,110	30,525	36,072
Zn <sup>2+</sup>	35	8,645	8,700	9,195
		11,123	11,850	9,282
		15,343	19,950	7,518
		21,256	23,950	8,768
		32,111	34,850	9,182
		45,332	40,450	11,124
		59,514	42,500	14,000
		73,311	46,900	15,565
Zn <sup>2+</sup>	45	4,211	9,075	4,407
		6,120	13,650	4,395
		9,222	15,850	5,678
		14,122	22,250	6,292
		19,121	28,900	6,574
		30,143	39,500	7,620
		43,122	45,100	9,556

Çizelge 3.5'in devamı

Örnek	T (°C)	C <sub>e</sub> (M)x10 <sup>+5</sup>	q <sub>e</sub> (mol/g)x10 <sup>+6</sup>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub> (g/L)
Zn <sup>2+</sup>	60	2,210	4,040	5,470
		3,000	11,675	2,569
		7,116	20,650	3,389
		17,121	34,001	5,000
		28,231	44,752	6,256
		53,100	58,511	9,059
		66,012	64,300	10,264
		96,121	65,850	14,578

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 4.1 Elektrokinetik Özellikler

Adsorpsiyon proseslerinin aydınlatılabilmesi için adsorbent süspansiyonlarındaki ara yüzey davranışlarının bilinmesi gerekir. Bu nedenle adsorbent süspansiyonlarının elektrokinetik ölçümleri yapılır. Bir elektrolit çözeltisi içerisine kolloidal bir tanecik atıldığında tanecik yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir yüzey elektrik yükü kazanabilir. Bu yüzey yükünün oluşumundan sorumlu olan üç mekanizma vardır. Bunlar[36];

1. İyon adsorpsiyonu,
2. Oksit yüzeyinin iyonlaşması ve,
3. Kristal yapıdaki izomorfik yer değiştirmelerdir.

Sulu çözeltinin pH'sının değişmesi, elektrostatik kuvvetlerle kontrol edilen iyon değişim mekanizmasını etkiler[69]. Çözeltinin asidik ya da bazik olması bu grupların proton alıp vermesiyle belirlenir. Bundan dolayı katı süspansiyonların elektroforetik kabiliyetleri çözelti pH'sının ölçülmesi ile belirlenir.

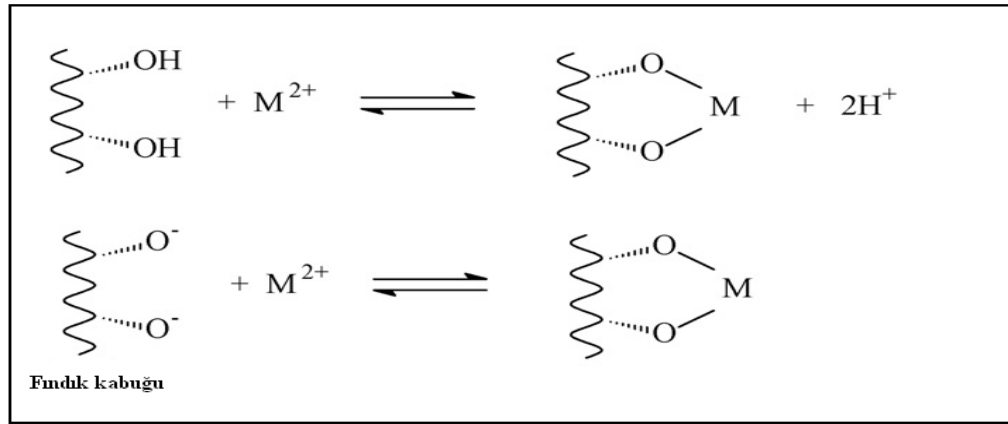
Fındık kabuklarının yüzeyinde aktif olarak iyon değiştirebilen oksit gruplarının, karboksilik, laktonik ve fenolik gruplar olduğu düşünülebilir[41]. Bu çalışmada incelenen pH aralıklarında fındık kabuğunun izoelektrik noktasının ( $pH_{iep}$ ) olmadığı ve bu pH aralıklarında fındık kabuğu yüzeyinin negatif yüklü olduğu belirlendi. Bu durumu oksit-su ara yüzeyindeki yüzey yükünün, yüzeydeki hidroksil gruplarının proton alması/proton vermesi şeklinde:



reaksiyonu gösterilebilir [33]. Fındık kabuğu örneklerinin izoelektrik noktasının oluşmaması, katının yüzey yükünden esas olarak bu reaksiyonun sorumlu olduğunu göstermektedir. (Burada S, fındık kabuğunun yüzeyini ifade etmektedir.)

#### 4.2 Adsorpsiyon Mekanizması

Fındık kabukları aldehitler, ketonlar, asitler ve fenolik polar fonksiyonel gruplar içermektedir[33]. Bunlar kimyasal bağ yapabilen, kabuğun katyon değişim kapasitesinden sorumludurlar. Bu durumda kabuk ile bakır iyonları arasında farklı iki reaksiyon şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir[33,70]:



Şekil 4.1 İyon değişimine ait olası mekanizma

Şekil 4.1'e göre iyon değişimine ait olası mekanizma, iki değerlikli ağır metal iyonunun (M<sup>2+</sup>) iki hidroksil veya iki oksil grubuna bağlanması şeklinde düşünülebilir [70].

#### 4.3 Adsorpsiyon Kapasitesi Üzerine Çalkalama Süresinin Etkisi

Fındık kabukları yüzeyine Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyonlarının adsorpsiyonuna zamanın etkisi pH 3'de, 25<sup>0</sup> C'de, başlangıç Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> iyon derişimleri 40 ppm (6.29x10<sup>-4</sup> ve 6.12x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) ve katı derişimi 4 g L<sup>-1</sup> alınarak farklı zaman aralıklarında

çözelti içerisindeki  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyon derişimleri hesaplanarak belirlendi. Şekil 3.2'ye göre adsorpsiyon için denge süresinin yaklaşık 2 saat oduğu bulundu.

#### 4.4 Tane Boyutunun Etkisi

Fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  adsorpsiyonuna tane boyutunun etkisi, adsorbent taneciklerinin boyutunun  $-75 \mu\text{m}$ ,  $75-150 \mu\text{m}$  ve  $150-200 \mu\text{m}$  olacak şekilde değiştirilmesiyle incelendi. Şekil 3.3a ve b'de görüldüğu gibi adsorbent taneciklerinin boyutu arttıkça  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  adsorpsiyonu kapasitelerinin düştüğu görülmektedir. Langmuir parametreleri  $q_m$  ve  $K$  üç izoterm için hesaplandığında tanecik boyutu azaldıkça tek tabaka kapasitesinin ve  $\text{Cu}^{2+}$  için  $5.62 \times 10^{-5}$  den  $6.57 \times 10^{-5}$  mol/g değerine ve  $\text{Zn}^{2+}$  için  $2.36 \times 10^{-5}$  den  $3.48 \times 10^{-5}$  mol/g değerine yükseldiği Çizelge 4.1 ve 4.2'den de açıkça görülmektedir. Bu duruma sebep, fındık kabuklarının tanecik boyutunun artması ile aktif yüzey alanının küçülmesi olarak söylenebilir.

Metal iyonları tarafından yüzeyin tek tabaka ile kaplanması ile yüzeyde en yüksek derişime sahip olduğu andaki adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak spesifik yüzey alanı  $S$ , aşığıdaki denklemlerle de teorik olarak hesaplanabilir [71]:

$$S = \frac{q_m N_A A}{M_A} \quad (4.2)$$

burada  $S$ , spesifik yüzey alanı,  $\text{m}^2/\text{g}$ ;  $q_m$ , tek tabaka kapasitesi, bir gram fındık kabuğu başına düşen gram metal miktarı;  $N_A$  ise Avogadro sayısıdır,  $6.02 \times 10^{23}$ .  $A$ , metal iyonunun çapraz bölgesel alanı,  $\text{m}^2$ ;  $M_A$  ise metalin moleküler ağırlığıdır.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için moleküler ağırlık  $63.5$  ve çapraz bölgesel alanın  $1.58 \text{ \AA}^2$  olarak alınması ile ( $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun yarıçapı  $0.71 \text{ \AA}$ ) fındık kabuklarının spesifik yüzey alanları belirlenebilir[71]. Çizelge 4.1'den görüldüğu gibi fındık kabuklarının tanecik boyutları dikkate alındığında ve  $\text{Cu}^{2+}$  adsorpsiyonuna ait deneysel verilere göre en yüksek spesifik alanı  $-75 \mu\text{m}$  tanecik boyutunda ve  $0.62 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplandı. Sonuç olarak, spesifik yüzey alanının azalması ile  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ile fındık kabuklarının aktif grupları arasında etkileşim daha küçük yüzeyde gerçekleşecek ve metal iyonlarının yüzeye adsorpsiyonu azalacaktır.

Çizelge 4.1 Fındık kabuğu yüzeyine Cu<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler ve izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	pH	Tanecik boyutu (µm)	Tanciklerin yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Termodinamik Parametreler			Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
				$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ J/molK	$\Delta H^0$ kJ/mol	$Q_m \times 10^5$ (mol g <sup>-1</sup> )	$K \times 10^{-5}$ (L mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	$K_F \times 10^3$	R <sup>2</sup>
25	3.0	-75	0.62	-26.87	44.31	13.58	6.578	0.512	0.987	1.58	5.46	0.952
35	3.0	-75	0.71	-27.24			7.534	0.415	0.996	1.30	20.85	0.888
45	3.0	-75	0.73	-27.60			7.759	0.341	0.999	1.41	12.40	0.815
60	3.0	-75	0.80	-28.45			8.487	0.289	0.999	1.23	31.42	0.759
25	5.0	-75	0.66	-	-	-	6.998	0.363	0.980	2.32	1.28	0.978
25	7.0	-75	0.98	-	-	-	10.400	0.080	0.994	2.27	2.76	0.961
25	3.0	75-150	0.55	-	-	-	5.812	0.827	0.981	1.47	6.40	0.959
25	3.0	150-200	0.53	-	-	-	5.623	0.629	0.995	1.91	2.07	0.971

Çizelge 4.2 Fındık kabuğu yüzeyine Zn<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler ve izoterm sabitleri

Sıcaklık (°C)	pH	Tanecik boyutu (µm)	Termodinamik Parametreler			Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
			$\Delta G^0$ kJ/mol	$\Delta S^0$ J/molK	$\Delta H^0$ kJ/mol	$Q_m \times 10^5$ (mol g <sup>-1</sup> )	$K \times 10^{-5}$ (L mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	$K_F \times 10^3$	R <sup>2</sup>
25	3.0	-75	-29.03	27.68	31.51	3.48	1.227	0.986	2.28	0.68	0.979
35	3.0	-75	-28.71			7.18	0.741	0.980	1.77	3.49	0.889
45	3.0	-75	-28.85			7.99	0.550	0.990	1.82	3.45	0.986
60	3.0	-75	-29.51			8.34	0.313	0.996	1.23	13.40	0.911
25	5.0	-75	-	-	-	6.93	0.368	0.996	2.12	1.20	0.986
25	7.0	-75	-	-	-	12.20	0.100	0.980	2.32	2.16	0.945
25	3.0	75-150	-	-	-	2.54	0.495	0.985	1.52	1.52	0.959
25	3.0	150-200	-	-	-	2.36	0.504	0.930	1.65	1.61	0.916

#### 4.5 pH'nın Etkisi

Oksit-su ara yüzeylerinde metal iyonlarının adsorpsiyonunu kontrol eden önemli parametrelerden birisi ortamın pH'sıdır[72]. Sulu çözelti ile temas halinde olan oksit yüzeyleri hidroksil gruplarına sahiptirler ve bu hidroksil gruplarının iyonlaşması ile oksit yüzeyleri sulu ortamdaki dengeleyici (counter) iyonları adsorplayabilirler[73]. Bu nedenle oksit yüzeylerindeki bu hidroksil grupları, adsorpsiyonu kontrol etmede çok önemlidirler. Fındık kabuğu yüzeyindeki metal adsorpsiyonunun miktarı, yüzeydeki hidroksil gruplarının sayısına bağlıdır ve bu hidroksil gruplarının konsantrasyonu da pH ile kontrol edilir. Bu çalışmada kullanılan fındık kabuklarının distile su ile hazırlanan süspansiyonlarının pH'sının 4,55 olduğu, bunun nedeninin fındık kabuklarının yüzeyinde bulunan karboksilik ve fenolik gruplar olduğu düşünüldü.

Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde fındık kabuğu yüzeyinin izoelektrik pH'sının olmadığı ve yüzey yükünün negatif olduğu belirlendi. Fındık kabuğu yüzeyinde metal iyonlarının adsorplanmış miktarı ile pH arasındaki ilişkiyi incelemek için deneyler 25 °C'de pH 3-7 aralığında, -75 µm tanecik boyutunda gerçekleştirildi. Şekil 3.4a ve b'den görüldüğü gibi artan pH değerleri ile metal iyonlarının adsorpsiyonunda hızlı bir artış oldu. Fındık kabuğu ile yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde izoelektrik pH'nın olmadığı ve fındık kabuğu yüzeylerinin negatif yüklü olduğu görülmektedir. Artan pH ile yüzey hidroksil gruplarının sayısı artacak ve fındık kabuğu yüzeyleri Şekil 3.1'e göre daha negatif olacaktır. Bunun sonucunda  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  nin fındık kabuğu yüzeyi ile etkileşimi daha kolay meydana geleceği ve metal gideriminin artacağı söylenebilir. Düşük pH değerlerinde fındık kabuğu yüzeyindeki aktif noktalarda hidrojen iyonları ile metal iyonları birbirleri ile yarışacaklardır. Düşük pH değerlerinde yada yüksek proton konsantrasyonlarında fındık kabuğu yüzeyindeki aktif noktalarda negatif yük yoğunluğu azalacak ve bunun bir sonucu olarak adsorpsiyon miktarı düşecektir[33].



#### 4.6 Sıcaklığın Etkisi ve Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon işleminin sıcaklıkla ilişkisi adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  nin adsorplanmış miktarının sıcaklıkla değişimi şekil 3.5a ve b'de verilmektedir.

Fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 35, 45 ve 60  $^{\circ}\text{C}$ 'de incelendi. Adsorplanmış metal miktarlarının sıcaklığın 25  $^{\circ}\text{C}$ 'den 60  $^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılması ile arttığı bulundu. Bu durum da fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  nin adsorpsiyon proseslerinin endotermik bir proses olduğunu göstermektedir.

Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyon prosesine ait Gibbs enerjisi ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) adsorpsiyon denge sabiti K ( $\text{L mol}^{-1}$ ) ve Langmuir sabitinden (K) yararlanılarak aşağıdaki denklemlere göre hesaplandı[33,39,74].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4.3)$$

$$\ln K = \Delta S^0/R - \Delta H^0/R.T \quad (4.4)$$

Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilen K değerlerine göre eşitlik 4.3'den serbest enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), 25, 35, 45, 60  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  için hesaplandı.

Eşitlik 4.4'den ise  $\ln K$ 'ya karşı  $1/T$  grafiği çizilerek, bu grafiğin eğiminden entalpi değişimleri ( $\Delta H^0$ ), ekstrapolasyon değerinden de entropi değişimleri ( $\Delta S^0$ ) hesaplandı.

Bu değerlere göre, entalpi değişiminin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, serbest enerji değişiminin negatif olması da bu prosesin kendiliğinden gerçekleşebileceği hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca Entropi

değişiminin pozitif olması da adsorpsiyon prosesi sırasında katının ara yüzeyinde adsorbatın rastgele olarak arttığını gösterir[33].

#### 4.7 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengede miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntılara veya eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik hem de pratik açıdan çok önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. İzoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirildi.

##### 4.7.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitliktir ve düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik logaritmik formda aşağıdaki gibi verilir[1,17,24,25]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.11)$$

Freundlich sabiti olan n, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile iyi bir uyum sağlıyorsa 1/n değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar fazla sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar. Yukarıdaki (1.11) denklemine göre  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir ve doğrunun eğim ve kayımından izoterm sabitleri  $K_F$  ve n belirlenebilir. Çizelge 4.1 ve 4.2'de farklı pH, tane boyutu ve sıcaklıklarda  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{+2}$  iyonunun fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,978-0,759 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması bu izotermi, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyummadığını göstermektedir.

#### 4.7.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin hareketinin (göçünün) mümkün olmadığını farz etmektedir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle verilebilir[1,17,22,23]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.9)$$

Adsorpsiyon izoterm verileri, deneysel adsorpsiyon sonuçlarının (1.9) eşitliğinde kullanılmasıyla elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Veriler, en küçük kareler metodundan hesaplanmış ve ilgili korelasyon sabitleri ( $R^2$  değerleri) aynı Çizelge’de verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi,  $R^2$  değerlerinin çoğunlunun 0,99’dan daha yüksek olması nedeniyle Langmuir İzotermi’nin, adsorpsiyon prosesini en iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır. Langmuir izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyum göstermesi, fındık kabuğu yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımını göstermektedir. Çünkü Langmuir eşitliği, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder[75,76].

#### 4.8 Adorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hız sabiti Lagergren ve Svenska tarafından verilmiş olan birinci derece hız ifadesinden belirlenir[28].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.14)$$

Burada  $q_t$ , t anında adsorplanmış metal miktarını ve  $k_1$  ise adsorpsiyon hız sabitini (1/dakika) göstermektedir.  $k_1$  değerleri, başlangıç  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  konsantrasyonları, başlangıç pH değerleri, ve sıcaklıkları için  $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı grafik edilmiş eğrilerinden hesaplandı. Çizelge 4.3 ve 4.4'ten görüldüğü gibi korelasyon katsayısının 0.81 ve 0.86 yani 1'den oldukça küçük olması fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$ 'nin adsorpsiyonunun birinci derece bir reaksiyon olmadığını göstermektedir.

İkinci derece kinetik model aşağıdaki gibi verilebilir[29]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} \right] + \frac{t}{q_{eq}} \quad (1.15)$$

Burada  $k_2$ , ikinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol.dak). İkinci derece kinetik denklem geçerli ise,  $t/q_t$ 'nin t'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu kinetik denklem için daha önceden herhangi bir parametrenin bilinmesine gerek yoktur ve denge adsorpsiyon kapasitesi (1.15) nolu eşitlikten hesaplanabilir. Aynı zamanda tüm adsorpsiyon aralığında adsorpsiyon davranışını tahmin etmekte olasıdır. Çizelge 4.3 ve 4.4'te görülen  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri  $t/q_t$ 'nin t'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve ekstrapolasyonlarından hesaplandı. İkinci derece kinetik model için korelasyon katsayısının 0,99 yani 1'e oldukça yakın olması fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$ 'nin adsorpsiyon prosesi için bu kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Fındık kabuğu ile başlangıç  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ( $t_{1/2}$ ), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür ve ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi aşağıdaki gibi verilebilir[29,33]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.5)$$

İncelenen şartlarda hesaplanan  $t_{1/2}$  değerleri Çizelge 4.3 ve 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.3 Cu<sup>2+</sup>'nin fındık kabuğu yüzeyine 25 °C, pH 3' de adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Birinci derece kinetik modeline ait parametreler			t <sub>1/2</sub> (dk)	İkinci derece kinetik modeline ait parametreler			t <sub>1/2</sub> (dk)	İntra-partikül difüzyon eşitliklerine ait parametreler	
k <sub>1</sub> x 10 <sup>3</sup> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> mol g <sup>-1</sup> x10 <sup>6</sup>	R <sup>2</sup>		k <sub>2</sub> x10 <sup>-2</sup> g (mol dk) <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> mol g <sup>-1</sup> x10 <sup>5</sup>	R <sup>2</sup>		k <sub>int</sub> x 10 <sup>6</sup> mol (g dk <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
7.9	5.60	0.81	87.74	62.46	3.35	0.99	47.79	0.72	0.83

Çizelge 4.4 Zn<sup>2+</sup>'nin fındık kabuğu yüzeyine 25 °C, pH 3'de adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Birinci derece kinetik modeline ait parametreler			t <sub>1/2</sub> (dk)	İkinci derece kinetik modeline ait parametreler			t <sub>1/2</sub> (dk)	İntra-partikül difüzyon eşitliklerine ait parametreler	
k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> mol g <sup>-1</sup> x10 <sup>6</sup>	R <sup>2</sup>		k <sub>2</sub> x10 <sup>-3</sup> g (mol dk) <sup>-1</sup>	q <sub>e</sub> mol g <sup>-1</sup> x10 <sup>5</sup>	R <sup>2</sup>		k <sub>int</sub> x 10 <sup>6</sup> mol (g min <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
0.019	4.24	0.86	36.48	10.06	1.99	0.99	49.95	0.20	0.72

#### 4.9 İntra-Partikül Difüzyon Modeli

Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan intra-partikül difüzyon prosesi ile çözelti bulkundan katı fazına taşınırlar. Intra-partikül difüzyon olasılığı, intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir[77]:

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + C \quad (4.6)$$

Burada  $C$ , ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir verir, ve  $k_{dif}$ , intra-partikül difüzyon hız sabitidir ( $\text{mol/dakika}^{1/2}.\text{g}$ ). Bu modelin geçerli olabilmesi için  $q_t$ 'nin  $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Çizelge 4.3 ve 4.4'te adsorpsiyon mekanizmasının intrapartikül difüzyon mekanizmasına göre gerçekleştiği durum için hesaplanmış model parametreleri görülmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü gibi ve  $\text{Cu}^{+2}$  için intrapartikül difüzyon hız sabiti ( $k_{int}$ ),  $0.72 \times 10^6$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  için  $0.20 \times 10^6 \text{ mol}(\text{g dk}^{1/2})^{-1}$  olarak bulundu. Çizelge 4.3 ve 4.4'e göre fındık kabuğu tarafından  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  gideriminde korelasyon değerlerine göre intrapartikül difüzyon mekanizmasının önemli bir rol oynamadığı görülmektedir.

#### 4.10 Diğer Adsorbentler İle Fındık Kabuklarının Karşılaştırılması

Benzer şartlar altında fındık kabuğu ve diğer adsorbentlerin  $\text{Cu}^{2+}$ 'yi adsorplama kapasiteleri arasındaki karşılaştırma çizelge 4.5'te verilmektedir. Çizelge 4.5'teki değerlerden görüldüğü gibi fındık kabuğunun sulu çözeltilerden  $\text{Cu}^{2+}$  giderimi için diğer adsorbentler kadar etkili bir şekilde kullanılabilceği söylenebilir. Fındık kabuğu kolay ve bol miktarda bulunabilir olması, düşük maliyeti ve ön işlem gerektirmemesi gibi özellikleri de diğer adsorbentlere göre tercih edilme sebebi olarak gösterilebilir.

Çizelge 4.5 Bazı adsorbentlerin Cu<sup>2+</sup> giderim kapasiteleri

Adsorbentler	Optimum pH	Adsorpsiyon kapasitesi (mmol g <sup>-1</sup> )	Kaynaklar
Badem Kabuğu	3.6	1.496	[78]
Karpit	4-5	0.161	[79]
Fıstık Kabuğu	Bilinmiyor	0.160	[80]
<b>Fındık Kabuğu</b>	<b>5-7</b>	<b>0.104</b>	<b>Bu Çalışma</b>
Portakal Kabuğu	6-8	0.095	[81]
Muz Kabuğu	6-8	0.075	[81]
Kahve Kabuğu	2.0	0.045	[82]
Kaolin	Bilinmiyor	0.170	[83]
Vermiculite	6.0	0.135	[84]
Doğal Zeolit	5.5-6.5	0.393	[85]
Perlit	Bilinmiyor	0.016	[86]

#### 4.11 Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada;

1. Fındık kabuğu yüzeyinin çalışılan pH'da izoelektrik noktaya sahip olmadığı,
2. Fındık kabuğunun yüzey yükünün negatif olduğu ve artan pH ile negatif özelliğin daha da arttığı,
3. Fındık kabuğu yüzeyinde Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup>,nin adsorplanmış miktarının artan pH ile arttığını,
4. Fındık kabuğu yüzeyinde Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup>,nin adsorplanmış miktarının artan sıcaklık ile arttığını,



5. Fındık kabuğu yüzeyinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$ 'nin adsorplanmış miktarının artan tanecik boyutu ile azaldığı,
6. Deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi bir uyum içinde olduğu,
7. Fındık kabuğu yüzeyinde  $25^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  iyonlarının giderimi için; entalpi değişimi  $\Delta H$  değerinin +13,58 ve 31,51 kJ/mol, Gibbs enerji değişimi  $\Delta G^0$  değerlerinin -26,87 ve -29,03 kJ/mol ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) değerinin +44,31 ve 27,68 J/molK olduğu ,
8. Adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu,
9. Fındık kabuğu ile  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$  iyonları arasındaki etkileşimlerin ikinci-derece kinetik eşitliğe uyduğu,
10. Adsorpsiyon mekanizmasının fındık kabuğu taneciklerinin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difizyon mekanizmasına uymadığı,

Sonuç olarak, fındık kabuğunun ülkemizde bol miktarda bulunması ve ucuz olmasından dolayı bir adsorbent olarak ticari sistemlerde metal iyonlarının gideriminde önemli bir potansiyele sahip olabileceği bulundu.

## KAYNAKLAR

- [1] Demirbaş, Ö., Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [2] İleri R, Endüstriyel atıksuların önartılmasında biyosorpsiyon metodunun kullanılabilirliğinin araştırılması. In: I. Atık Su Sempozyumu, 24-24 Haziran 1998, Kayseri, 367-370.
- [3] Çöteli Aslan, B., Fındık kabuklarından tek kademeli özütlemeli sistemde furfural üretimi için uygun koşulların belirlenmesi, Yüksek lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, (2007)
- [4] Eroğlu, V., Su Tasfiyesi. İTÜ İnşaat Fak. Matbaası. 312s. İstanbul. (1995)
- [5] Şencan, A., Sulu çözeltiler ve deri endüstrisi atık suyundan  $Cr^{6+}$  iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Isparta, (2006)
- [6] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri -I İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- [7] İleri, R., Çevre Biyoteknolojisi, Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Adapazarı, 661s. (2000)
- [8] Gürbüz, M.G., Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının Enteromorphaprolifera' ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, (2006)
- [9] Saltabaş, Ö., Ağır metallerin cansız biyokütle ile uzaklaştırılmasına etki eden

faktörler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1998)

- [10] Yazıcı, H., Marrubium Globosum Ssp. Globosum bitkisi ile sulu çözeltilerden  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının biyosorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007)
- [11] Bahadır, T., Endüstriyel atık sulardan biyosorpsiyonla kurşun gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, (2005)
- [12] Chubar vd, “Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment”, Physicochem. Eng. Aspects 238:51-58, 2004
- [13] Volesky ve Vieira , “Biosorption: a solution to pollution”, Internal Microbiology 3:17-24, 2000
- [14] Özvardarlı A, Çevre biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonun yeri, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu (2006)
- [15] Kratochil and Volesky, “Advances in the biosorption of heavy metals” Trends Biotechnology 16:291-300, 1998
- [16] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara (1997).
- [17] Özdemir, Y., Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005)
- [18] Bütün, M., Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2006)

- [19] Alyüz B., Veli S., *Journal of Engineering and Natural Sciences* (2005/3)
- [20] Beyhan, M., Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2003).
- [21] Yorukoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, ss.1-30, Eskisehir, (1997).
- [22] Rubin, A.J., and Mercer, D.L., in "Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces" (M.A. Anderson and A.J. Rubin, Eds.), pp. 295-348, Ann Arbor, MI. (1981).
- [23] House, J.E., *Principles of Chemical Kinetics*, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, USA., 117-118 (1997).
- [24] Attard, G., and Barnes, C., *Surfaces*. 1-36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998)
- [25] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*. **24** 307 (1985).
- [26] Adamson A.W., and Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, A.P. John Bill and Sons Inc, Canada, Toronto, **6<sup>th</sup>** edition, 617-620 (1997)
- [27] Mathews, A.P., Weber, W.J. *AIChE symp. Ser.* **73**, 91-98 (1976).
- [28] Lagergren, S., and Svenska, B.K., *Veternskapsakad Handlingar*. **24**(4), 1–39 (1898).
- [29] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo second-order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [30] Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A., “Modelling the Sorption of Metals from Aqueous Solutions on Goethite Fixed-Beds”, *Env. Pol.*, Vol. 113, p. 121-128. (2001)

- [31] Helfferich, F., (1962), "Ion Exchange", Mc-Graw Hill Book Company, New York, ABD
- [32] Murat, S., Aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel gideriminde kolon çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007)
- [33] Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M. and Doğan M., Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 677–684,
- [34] Anonymous., Everything you want to know about coagulation and flocculation..., 1-37, Zeta-Meter, Inc., USA, (1993).
- [35] Kelly, E.G., and Spottiswood, D.J., in "Introduction to Mineral Processing" p.95. Wiley, New York, (1982).
- [36] Türkyılmaz, A., Sepiyolit yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu ve elektrokinetik özellikler, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005)
- [37] Hunter, R.J., "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press, New York, (1999).
- [38] Y. Bayrak, Y. Yesiloglu, U. Gecgel, Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 91 (2006) 107–110.
- [39] E. Demirbas., M. Kobyas, S. Oncel, S. Sencan, Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 84 (2002) 291–293.
- [40] M. Kobyas, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 317–321.

- [41] Y. Bulut, Z. Tez, Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond, *J. Hazard. Mater.* (149 (2007) 35–41).
- [42] F. Ferrero, Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 144–152
- [43] Kazemipour , M., Ansari M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot Stone, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 322-327
- [44] Khalkhalı, R.A., Omıdvarı, R., “Adsorption of mercuric ion from aqueous solutions using activated carbon”, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 14, No.2, 185–188, 2005.
- [45] Yavuz, Ö., Aydın, A.H., “The removal of acid dye from aqueous solution by different adsorbents”, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol.11, No.7, 2002.
- [46] Aydın, A.H., Tez, Z., “Ceviz ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin ve muhtemel kullanım alanlarının ticari bazı aktif karbonlarla kıyaslamalı olarak belirlenmesi”, *Doğa-Türk Kimya Dergisi* 16, 51-58, 1992.
- [47] Aygün, A, Yenisoı-Karakaş, S., Duman, I., “Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties”, *Microporous and Mesoporous Materials* 66, 189-195, 2005.
- [48] Teker, M., İmamoğlu, M., ve Saltabaş, Ö., *Türk J. Chem.*, **23**, 185-191 (1999).
- [49] Kurniawan T.,A., Gilbert Y.S. Chan,Wai-hung L., Sandhya B., Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals *science of the total environment* 366 (2006) 409– 426

- [50] Cimino, G., Passerini A., and Toscano, G., removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell Pergamon Vol. 34, No. 11, pp. 2955±2962, (2000)
- [51] Pehlivan, E., Altun, T., Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell J. Hazard. Mater. 155 (2008) 378–384
- [52] Balcı S., Doğu T., Yücel H., “Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell”, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 60, 419-426, 1994
- [53] Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M., “Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization” Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 255-263, 1998.
- [54] Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M., “Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization”, Bioresource Technology, 71, 103-112, 2000.
- [55] Hasdemir, E., “Eser elementlerin sepiolit tarafından adsorpsiyonu” I. Kızıllırmak Fen Bilimleri Kongresi, Kırıkkale 193-195 (1997).
- [56] Utkiger, V., Bor-Yann, C., Tabak, H., Bishop, D.F., & Govind, R. Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 19-28 (2000)
- [57] Gabriel J, Baldrian P, Hladíková K, & Háková M. (2001). Copper sorption by native and modified pellets of wood-rotting basidiomycetes. *Applied Microbiology and Letters*, 32 (3), 194-197.
- [58] Xu, Y. (2002). Biosorption of heavy metals by *Laminaria japonica*. Engineering Faculty of thesis, *University of Texas*, Arlington, pp. 1-32

- [59] Malkoç, E., Nuhoğlu, Y., Palamut meşesi (*quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi cilt: 8 sayı: 2 s. 31-45 Mayıs 2006
- [60] Miretzky, P., Ma'rcia Cristina Bisinoti, Wilson F. Jardim Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies chemosphere 60 (2005) 1583–1589
- [61] Han, R., Zhang, J., Zou, W., Xiao, H., Shi, J., Liu, H., Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column, Journal of Hazardous Materials, B133 (2006) 262–268
- [62] Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M., Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon Journal of Hazardous Materials (2008) (in press)
- [63] Vilar, V.J.P., Cida'lia M.S. Botelho, Jose' M. Loureiro, Rui A.R. Boaventurau, Biosorption of copper by marine algae Gelidium and algal composite material in a packed bed column Bioresource Technology 99 (2008) 5830–5838
- [64] Suksabyea, P., Thiravetyanb, P., Nakbanpote, W., Column study of chromium(VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith Journal of Hazardous Materials (2008) (in press)
- [65] Chandra P. Dwivedi a, J.N. Sahu a, C.R. Mohantyb, B. Raj Mohana, B.C. Meikap Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 596–603
- [66] Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M., Removal of nickel(II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed upflow column, J. Hazard. Mater. 113 (2004) 223–230.
- [67] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon 40 (2002) 145–149.



- [68] T.J. Bandoz, I.I. Salame, Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed, *J. Colloid Interf. Sci.* 240 (2001) 252–258.
- [69] Gonzalez-Caballero, F.; N. Shilov, V in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, New York, pp. 1682–1686 (2002).
- [70] K.L. Dorris, B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper, *J. Hazard. Mater.* B80 (2000) 33–42.
- [71] Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern, *Process Biochem.* 37 (2002) 1421–1430.
- [72] Nasseem, R., and Tahir, S., *Water Res.*, **35**, 3982-3986 (2001).
- [73] Tokiwa, F., *Surfactants*. Tokyo, Japan: Kao Co., p. 17-25 (1983).
- [74] D.L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [75] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., *Water, Air and Soil Pollution*, 24 307 (1985).
- [76] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A., and Socias-Viciana, M., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 42, 105 (1988).
- [77] Furusawa, T., and Smith, J.M., *J. AIChE* **20** (1), 88–93 (1974).
- [78] Shawabkeh RA, Rockstraw DA, Bhada RK. Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells. *Carbon* 40 (2002) 781–6.
- [79] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biores Technol.* 76 (2001) 63-5.

- [80] Brown P, Jefcoat IA, Parrish D, Gill S, Graham S. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Adv Environ Res*, 4 (2000) 19–29.
- [81] Annadurai A, Juang RS, Lee DJ. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci Technol*, 47(1) (2002) 185–90.
- [82] Meunier N, Laroulandie J, Blais JF, Tyagi RD. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Biores Technol*, 90(3) (2003) 255–63.
- [83] Yavuz O, Altunkaynak Y, Guzel F. Removal of copper, nickel, cobalt, and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res*, 37 (2003) 948–52.
- [84] Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A. Removal of heavy metals from wastewaters by vermiculites. *Environ Technol*, 24 (2003) 615–25.
- [85] Peric J, Trgo M, Medvidovic NV. Removal of zinc, copper, and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Res* 38(7) (2004) 1893–9.
- [86] Alkan M, Doğan M., Adsorption of copper (II) onto perlite. *Journal of Colloid and Interface Science* 243 (2001) 280–291.