

***SALVADORA PERSICA* BİTKİSİNİN (MİSVAK)  
PİYASADA SATILAN DALLARININ AĞIR  
METAL İYONLARININ  
UZAKLAŞTIRILMASINDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**ÖZGÜR İLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*SALVADORA PERSICA* BİTKİSİNİN (MİSVAK) PİYASADA SATILAN  
DALLARININ AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZGÜR İLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN  
PROF. DR. AHMET UYANIK

SAMSUN-2012

**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından 12/07/2012 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hasan CESUR

Üye : Prof. Dr. Ahmet UYANIK

Üye : Prof. Dr. İbrahim KARTAL

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../2012

Prof. Dr. Ümit SERDAR  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**SALVADORA PERSICA BİTKİSİNİN (MİSVAK) PİYASADA SATILAN  
DALLARININ AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASINDA  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**ÖZET**

Misvak ağacı dalından elde edilen materyal (MDM), sulu çözeltilerden tekli  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Öğütülerek elde edilen uygun boyutlu ve yüzey alanlı taneciklerin kullanıma hazırlanması için tanecikler deiyonize su ile yıkanarak odunsu kısmından yabancı maddelerin arındırılması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Sulu çözeltilerden,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının tekli adsorpsiyonuna etki eden temas süresi, çözeltinin pH değeri, adsorban miktarı vb. parametrelerle hazırlanan adsorban kullanılarak çalışılmıştır. Bütün sistemler için optimum temas süresi 60 dakika ve optimum pH değeri, pH=5-6 olarak belirlenmiştir. Optimum deneysel koşullarda MDM'nin adsorpsiyon kapasitesi,  $Cu^{2+}$  ( $6,11 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Pb^{2+}$  ( $4,77 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Cd^{2+}$  ( $4,65 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Ni^{2+}$  ( $3,69 \text{ mg g}^{-1}$ ) olarak belirlenmiştir.

Tüm sistemler için metal iyonlarının adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir ( $r^2=0,7971-0,9924$ ). Adsorpsiyonun, iyon değişimi, kompleks oluşumu ve yüzeyde adsorpsiyon mekanizmalarının katıldığı ortak bir mekanizmayla gerçekleştiği düşünülmektedir. Geri alınabilirlik çalışmaları sonucunda tüm sistemlerde 0,1 M HCl ile % 92,05 ve 95,45 oranında bir geri kazanım elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda, doğal ve maliyeti düşük bir adsorban olan MDM kullanılarak, belirli ağır metallerin sulu çözeltilerden etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceği, deneysel olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Misvak ağacı dalı, ağır metal, adsorpsiyon, bakır, kadmiyum, nikel, kurşun.

## AN INVESTIGATION ON THE HEAVY METAL REMOVAL OF THE COMMERCIALY AVAILABLE *SALVADORA PERSICA* (MISWAK) BRANCHES

### ABSTRACT

The adsorbent material prepared from miswak tree branches was used in the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solutions. Particles at appropriate size and surface area were obtained by grinding of the miswak tree branches. Woody material was washed by deionised water to remove water soluble impurities prior to the experiments.

Adsorption of the investigated heavy metal ions on the adsorbent material strongly depends on pH, contact time, the initial concentration of the heavy metal ions and adsorbent dosage. The optimum contact time, pH and adsorbent dosage were experimentally determined as 60 minutes, pH=5-6 and 0,15 g respectively for studied metal ions. The maximum adsorption capacities of MDM at optimum conditions were found as  $\text{Cu}^{2+}$  (6,11  $\text{mg g}^{-1}$ ) >  $\text{Pb}^{2+}$  (4,77  $\text{mg g}^{-1}$ ) >  $\text{Cd}^{2+}$  (4,65  $\text{mg g}^{-1}$ ) >  $\text{Ni}^{2+}$  (3,69  $\text{mg g}^{-1}$ ). The experimental data for the studied systems fitted to the Freundlich isotherm model excellently ( $r^2=0,7971-0,9924$ ). However the actual mechanism is not known well, it is thought that ion exchange, complexation and electrostatic interactions play important roles in the overall adsorption process. Percent recoveries calculated by adding 0,1 M HCl were between 92,05 ve 95,45% in the studied systems.

The results showed that material prepared from miswak tree, which has a very low economical value, may be used effectively in the removal of heavy metal ions from aqueous systems for the environmental cleaning purposes.

**Key Words:** Miswak tree branch, heavy metal, adsorption, copper, cadmium, nickel, lead.

**TEŞEKKÜR**

Tez çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen her fırsatta engin fikir ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli danışman hocam Sayın **Prof. Dr. Ahmet UYANIK**' a,

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili anne ve babama,

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen her zaman yardımlarını gördüğüm Sayın **Arş. Gör. Hasan SARAL, Arş. Gör. Hasan YAKAN, Arş. Gör. Soner ENGİN** ve **Arş. Gör. Fatma TÜRKMEN ERDURAN**' a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca benim yetişmemde emeği geçen tüm öğretmenlerim ve hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

<b>I. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>II. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1. GENEL AĞIR METAL KİRLİLİĞİ.....	5
2.1.1. Bazı Ağır Metaller, Kullanım Alanları ve Etkileri.....	7
2.1.2. Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırmasında Kullanılan Yöntemler.....	9
2.2. ADSORPSİYON ve TARİHÇESİ.....	10
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri .....	12
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	12
2.2.1.3. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	13
2.2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	13
2.2.3. Katı Faz Üzerinde Adsorpsiyon Desorpsiyon Süreçleri.....	13
2.2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	14
2.2.4.1. Çözeltinin pH Değerinin Etkisi.....	14
2.2.4.2. Temas Süresinin Etkisi.....	15
2.2.4.3. Adsorban Türü ve Miktarının Etkisi.....	15
2.2.4.4. İşlem Sıcaklığının Etkisi.....	16
2.2.4.5. Çözelti (Başlangıç Metal İyonu ) Derişimi.....	16
2.2.4.6. Çözücü Türünün Etkisi.....	16
2.2.5. Adsorpsiyon Modelleri.....	16
2.2.5.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.2.5.1.1. Langmuir İzotermi.....	17
2.2.5.1.2. Freundlich İzotermi.....	19
2.2.6. Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	19
2.2.7. Adsorbanların Sınıflandırılması.....	20
2.2.7.1. Yaygın Adsorbanlar.....	21
2.2.7.1.1. İyon Değiştirici Reçineler.....	21
2.2.7.1.2. Mineral Kökenli Adsorbanlar.....	21
2.2.7.1.3. Bitkisel ve Hayvansal Kökenli Adsorbanlar.....	21

2.3. Misvak .....	22
2.3.1. Genel Bilgiler.....	22
2.3.2. Misvağın Genel Özellikleri.....	22
2.3.3. Misvağın Yapısındaki Kimyasal Maddeler.....	23
2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	26
<b>III. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>27</b>
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Maddeler .....	27
3.2. Standart Metal İyonu Çözeltilerinin Hazırlanması .....	28
3.3. Tayin Yöntemi .....	28
3.4. Deneysel Çalışma Yöntemi.....	29
3.4.1. Ağır Metal iyonlarının Adsorpsiyonu.....	29
3.4.1.1. Ağır Metal İyonuna Etki Eden Faktörler.....	29
3.4.1.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermi .....	30
3.4.1.3. Geri Alınabilirlik Ve Geri Kazanım .....	31
3.5. Elementel Analiz ve Taramalı Elektron mikroskopu (SEM).....	31
3.6. Çalışmalarda Kullanılan Denklemler ve Eşitlikler.....	32
<b>IV. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>36</b>
4.1. Misvak Ağacı Dallarının Adsorban Olarak Hazırlanması.....	36
4.1.1. Misvak Ağacı Dallarının Tanecik Boyutunun Küçültülmesi.....	36
4.1.2. Elek Analizi .....	36
4.2. Misvak Ağacı Dalının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	37
4.3. Elementel Analiz ve Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM).....	38
4.4. IR Spektrumları.....	42
4.5. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu.....	46
4.5.1. Metal İyonlarının Kalibrasyon Grafikleri .....	46
4.5.1.1. Pb <sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu .....	47
4.5.1.2. Cu <sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu .....	48
4.5.1.3. Ni <sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu .....	49
4.5.1.4. Cd <sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu .....	50
4.6. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörler .....	50
4.6.1. Temas Süresinin Etkisi .....	51
4.6.2. pH Etkisi .....	56
4.6.3. Adsorban Miktarının Etkisi .....	61



4.7. Başlangıç Metal İyonu Derişiminin Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi ..... 66	66
4.7.1. MDM Üzerine $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ İyonlarının Adsorpsiyon Kapasiteleri .....	67
4.7.2. MDM Üzerine $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ İyonlarının Adsorpsiyon İzotermi .....	71
4.7.2.1. Freundlich İzoterm Modeli .....	71
4.7.2.2. Langmuir İzoterm Modeli.....	77
4.8. Geri Alınabilirlik ve Geri Kazanım .....	82
4.9. Adsorpsiyon Mekanizması .....	83
<b>V. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>84</b>
<b>VI. KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>VII. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>93</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Toplam kirliliğin sektörlere göre dağılımı.....	3
Şekil 2.1. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi .....	6
Şekil 2.2. Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.....	11
Şekil 2.3. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri.....	14
Şekil 2.4. $Cu^{2+}$ iyonunun pH değişimlerine karşılık çözeltideki teorik davranışı.....	15
Şekil 2.5. Ürdün vadisinde misvak ağacı.....	22
Şekil 2.6. Misvağın yapısında bulunan bazı kimyasal maddeler.....	25
Şekil 4.1. Diferansiyel analiz grafiği (Mesh olarak).....	37
Şekil 4.2. Sıcak su, etilalkol ve hekzanla yıkanmış MDM'nin Elementel Analizi.....	38
Şekil 4.3. Yıkanmamış MDM'nin Elektron mikroskobu görüntüsü.....	39
Şekil 4.4. Sıcak su ile yıkanmış MDM'nin Elektron mikroskobu görüntüsü.....	40
Şekil 4.5. Etilalkol ile yıkanmış MDM'nin Elektron mikroskobu görüntüsü.....	41
Şekil 4.6. Hekzan ile yıkanmış MDM'nin Elektron mikroskobu görüntüsü.....	42
Şekil 4.7. Yıkanmamış MDM'nin IR Spektrumu.....	43
Şekil 4.8. Saf su ile 5 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu.....	43
Şekil 4.9. Etil alkolle 1 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu.....	44
Şekil 4.10. Hekzanla 1 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu.....	44
Şekil 4.11. Saf su, etilalkol ve hekzanla 5 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumları.....	45
Şekil 4.12. $Pb^{2+}$ iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği.....	47
Şekil 4.13. $Cu^{2+}$ iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği.....	48
Şekil 4.14. $Ni^{2+}$ iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği .....	49
Şekil 4.15. $Cd^{2+}$ iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği .....	50
Şekil 4.16. $Pb^{2+}$ iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği..	52
Şekil 4.17. $Cu^{2+}$ iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği..	53
Şekil 4.18. $Ni^{2+}$ iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği..	54
Şekil 4.19. $Cd^{2+}$ iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği....	55
Şekil 4.20. $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ve $Cd^{2+}$ iyonlarının MDM üzerine adsorpsiyonlarının zaman ile değişim grafiği.....	55

Şekil 4.21. Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği.....	57
Şekil 4.22. Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği.....	58
Şekil 4.23. Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği.....	59
Şekil 4.24. Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği.....	60
Şekil 4.25. Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği .....	60
Şekil 4.26. Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi..	62
Şekil 4.27. Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi..	63
Şekil 4.28. Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi....	64
Şekil 4.29. Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi...	65
Şekil 4.30. Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının adsorban miktarı etkisi ile değişim grafiği.....	66
Şekil 4.31. Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği .....	67
Şekil 4.32. Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği .....	68
Şekil 4.33. Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği .....	69
Şekil 4.34. Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği .....	70
Şekil 4.35. Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç metal derişimi etkisi grafiği.....	71
Şekil 4.36. Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği.....	72
Şekil 4.37. Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği...	73
Şekil 4.38. Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	74
Şekil 4.39. Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	75
Şekil 4.40. Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının Freundlich izoterm grafiği.....	76
Şekil 4.41. Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	77
Şekil 4.42. Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	78
Şekil 4.43. Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	79
Şekil 4.44. Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği.....	80

**Şekil 4.45.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının Langmuir izoterm grafiği..... 81

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge 2.1.</b> İnsan tarafından alınan bazı metal iyonlarının günlük ve zehirleyici miktarları.....	7
<b>Çizelge 2.2.</b> Misvağın Yapısında Yer alan Kimyasal Maddeler.....	23
<b>Çizelge 3.1.</b> Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	28
<b>Çizelge 4.1.</b> Elek boyutu ve % bağıl ağırlık değerleri.....	36
<b>Çizelge 4.2.</b> 170 mesh boyuttaki öğütülmüş misvak dallarının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	37
<b>Çizelge 4.3.</b> Sıcak su, etilalkol ve hekzanla yıkanmış MDM'nin %C, H, N, S değerleri .....	38
<b>Çizelge 4.4.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbands ve gözlenebilme sınırı (GS) değerleri... 47	47
<b>Çizelge 4.5.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbands ve gözlenebilme sınırı (GS) değerleri... 48	48
<b>Çizelge 4.6.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbands ve gözlenebilme sınırı (GS) değerleri... 49	49
<b>Çizelge 4.7.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbands ve gözlenebilme sınırı (GS) değerleri.. 50	50
<b>Çizelge 4.8.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi..... 51	51
<b>Çizelge 4.9.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ..... 52	52
<b>Çizelge 4.10.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ..... 53	53
<b>Çizelge 4.11.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ..... 54	54
<b>Çizelge 4.12.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi..... 56	56
<b>Çizelge 4.13.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi ..... 57	57
<b>Çizelge 4.14.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi ..... 58	58
<b>Çizelge 4.15.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi ..... 59	59
<b>Çizelge 4.16.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .. 62	62
<b>Çizelge 4.17.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi . 63	63
<b>Çizelge 4.18.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi .. 64	64
<b>Çizelge 4.19.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.. 65	65
<b>Çizelge 4.20.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi..... 67	67
<b>Çizelge 4.21.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi..... 68	68
<b>Çizelge 4.22.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi..... 69	69
<b>Çizelge 4.23.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi..... 70	70

<b>Çizelge 4.24.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki freundlich izoterm verileri .....	71
<b>Çizelge 4.25.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki freundlich izoterm verileri .....	72
<b>Çizelge 4.26.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki freundlich izoterm verileri .....	73
<b>Çizelge 4.27.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki freundlich izoterm verileri .....	75
<b>Çizelge 4.28.</b> Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerinde Freundlich izoterm eşitlikleri .....	76
<b>Çizelge 4.29.</b> Pb <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki langmuir izoterm verileri .....	77
<b>Çizelge 4.30.</b> Cu <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki langmuir izoterm verileri .....	78
<b>Çizelge 4.31.</b> Ni <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki langmuir izoterm verileri.....	79
<b>Çizelge 4.32.</b> Cd <sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki langmuir izoterm verileri.....	80
<b>Çizelge 4.33.</b> Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerinde langmuir izoterm eşitlikleri.....	81
<b>Çizelge 4.34.</b> Çalışılan tüm sistemler için metal iyonlarının desorpsiyon verileri .....	83
<b>Çizelge 5.1.</b> Bazı metaller için doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri.....	85
<b>Çizelge 5.2.</b> MDM kullanılarak Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> iyonları için elde edilen en uygun deneysel şartlar, adsorpsiyon kapasiteleri, langmuir ve freundlich izoterm verileri ve geri alınabilirlikler .....	86

## I. GİRİŞ

Endüstriyel ve evsel atıklardan çevreye yayılan kirleticiler ve özellikle ağır metal iyonları, her türlü canlı organizmaya etki ederek kısa ve uzun dönemde çeşitli ekolojik, biyolojik, fizyolojik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Çevreye yayılan katı, sıvı ve gaz atıkların hava, su ve toprakta yaptığı olumsuz etkiler, hem doğanın kendi kendini temizleme sınırlarının üstüne çıkarak çevre kirliliğinin insanlığın en önemli sorunlarından biri haline gelmesine yol açmış, hem de canlı yaşamını ciddi bir şekilde tehdit eder duruma gelmiştir (Özkan, 2005).

Canlı varlıkların hayati bağlarla bağlı oldukları, etkilendikleri mekan birimlerine *ortam*, bir canlının ya da canlılar toplumunun yaşamını sağlayan ve onu devamlı olarak etkisi altında bulduran süreçlere, enerjiler ve maddesel varlıklar bütünlüğüne de *çevre* denir. Enerji dağılımı, radyasyon düzeyi, kimyasal ve fiziksel bileşim ve mikroorganizma bolluğu açısından çevrenin olumsuz değişmesine ise *çevre kirliliği* adı verilir.

Çevresel kirleticiler olarak, kükürtlü maddeler (SO<sub>x</sub>), hidrokarbonlar (HC), azot oksitler (NO ve NO<sub>x</sub>), halokarbonlar (CX), radyoaktif maddeler, plastik maddeler, deterjanlar, pestisitler ve patojen mikroorganizmalar örnek olarak verilebilir (Güney, 2007).

Son yıllarda Dünya nüfusunun sürekli olarak artış göstermesi ve teknolojinin gelişimi insanlığın yaşam standartlarının artmasına neden olmuş, buna paralel olarak yaşadığımız dünya yine insanlar tarafından yoğun bir şekilde kirletilmiştir. Çeşitli evsel ve endüstriyel atıklardan yaşadığımız çevreye dahil edilen kirleticiler ve özellikle de ağır metal iyonları tehlikeli boyutlara ulaşarak önemli çevre kirliliğine neden olmuştur.

Teknoloji ve bilim alanındaki gelişmeler son zamanlarda çevre kirliliğini önleyen yenilikleri de beraberinde getirmiştir. Bu amaçla bozulan dengeyi korumak ve çevre bilincini geliştirmek amacıyla başta eğitim olmak üzere her yönden harekete geçilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, uluslararası enstitüler, bilim ve teknoloji komiteleri ve ülkemizde Çevre Bakanlığı gibi çeşitli kuruluşlar endüstriyel atıkların insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle çeşitli yasal düzenlemeler getirmekte, kurum ve

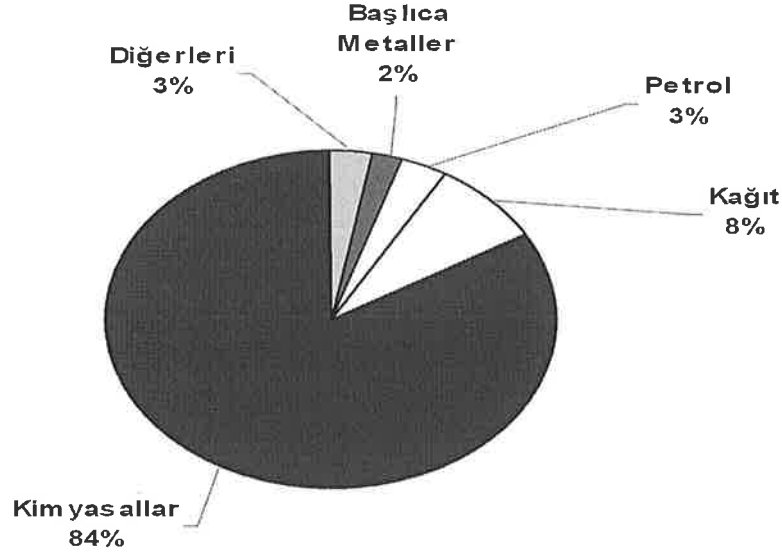
kuruluşlara çeşitli görevler yüklemektedir. Çeşitli sivil toplum örgütleri de (Green Peace, TEMA, ÇEVKO vb.) bu tür zararlı atıklar konusunda yazılı ve görsel basın aracılığı ile insanları bilinçlendirmektedir.

Dünya yüzeyinin %70'i sudur. Bunun %97'si deniz suyu, %2'si kutuplarda buzul halinde bulunmaktadır. Tüm dünya için içilebilir su miktarı %1 kadardır. İçilebilir ve tarımsal amaçlı kullanılan su kaynaklarının azlığı, kirlenmenin canlılar için önemli bir tehlike haline gelmesine neden olmaktadır (Tekir, 2006).

Endüstriyel atık sular, günümüzde içerdikleri ağır metal iyonları miktarı ile en önemli çevre sorunlarından birisini oluşturmaktadırlar. Ağır metal kirliliği içeren atık sular, canlılar için oldukça ciddi tehlike potansiyeline sahip olan asidik karakterli sulardır. Atık suların alıcı ortama ulaşması yaşamı olumsuz etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atık sularda bulunan ağır metal iyonları, evsel nitelikli atık suların arıtma verimini de etkilemekte olup, oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkânsız hale getirmektedir (Türkman ve ark., 2001; Özkan, 2006).

Çeşitli endüstriyel sektörlerin çevreye yaptıkları zararlı etkilerini araştıran bir sivil toplum örgütü, toplam kirliliğin %85 inden fazlasının kimyasallar, kâğıt, belirli metaller ve petrol üretimi gibi dört ana sektörün oluşturduğunu **Şekil 1.1**'de görüldüğü gibi belirtilmektedir.





Diğerleri (Kereste, Makine, Taşıt Malzemeleri, Tekstil, Plastik, Deri vb.)

**Şekil 1.1.** Toplam kirliliğin sektörlere göre dağılımı.

Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan ağır metal iyonlarının ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde temizlenmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına da yardımcı olmaktadır. Bu temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve çeşitli endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir. Kirliliğe neden olan ağır metal iyonlarının doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda araştırmacılar tarafından sayısız bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve çok sayıda değişik teknik ve yöntem kullanılmıştır. Bu teknik ve yöntemlerden bazıları: Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyona dayalı teknikler, elektroliz ve biyolojik yöntemler olarak sıralanabilir. Bu teknik ve yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyona dayalı olanlardır.

Adsorpsiyona dayalı tekniklerde çok çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanlarda aranan en önemli özellikler: Yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek ömre sahip, ucuz ve temini kolay bir adsorban olmasıdır. Literatürde oldukça fazla sayıda test edilmiş adsorban mevcuttur. Bu adsorbanlar arasından aktif karbon, metal oksitler, killer, iyon değiştirici reçineler, bitkisel ve hayvansal kökenli atıklar ve çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş şelat yapıcı maddeler sayılabilir (Sarkar ve ark., 1996; Karabulut ve ark., 2000).

Son yıllarda maliyeti düşük, bol miktarda bulunabilen ve metal tutmaya elverişli olan bitkisel kökenli doğal adsorbanlara talep gittikçe artmaktadır. Çeşitli sektörlerde yüksek miktarlarda ortaya çıkan tarımsal veya endüstriyel atık ürünlerin, ağır metal iyonlarının çevresel örneklerden uzaklaştırılmasında kullanılması günümüze kadar birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Doğal adsorbanlar genellikle düşük maliyetlerinden ve kullanıldıktan sonra pahalı bir yenileme işlemi gerektirmediklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Bu çalışmada adsorban olarak kullanılması düşünülen misvak, ağacın ticari öneme sahip kısımları olduğundan ucuz bir alternatif olarak görünmemektedir. Ancak, *salvadora persica* bitkisinin yetiştiği ülkelerde bitkinin ticari öneme sahip olmayan kısımlarının bu amaçla kullanılabileceği düşünülmüş ve bu çalışma planlanmıştır.

Yapısında ana bileşen olarak tanen, lignin, selüloz vb. bulunduran ve dolayısıyla karboksilik ve fenolik gruplarca zengin bir yapıya sahip olduğu düşünülen misvak ağacı dalların çalışılan diğer doğal kökenli adsorbanlarda olduğu gibi ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Çalışmalarda MDM'nin adsorban olarak hazırlanması,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmaları deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmalarda ayrıca, MDM üzerindeki adsorpsiyona etki eden deneysel parametreler ve en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir.

## II. GENEL BİLGİLER

### 2.1. GENEL AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

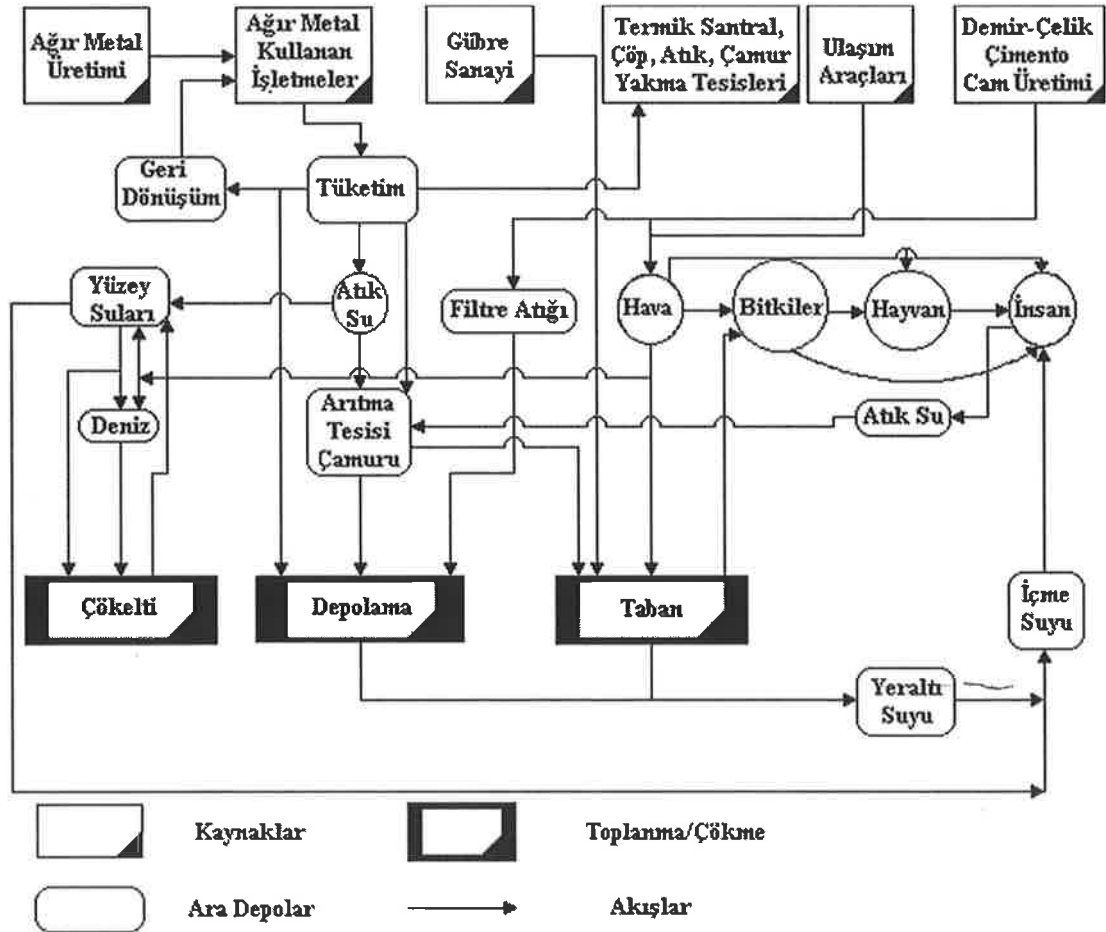
Ağır metal tanımı, fiziksel özellik açısından yoğunluğu,  $5 \text{ g/cm}^3$  değerinden daha yüksek olan metalleri ifade etmektedir. Bu grup içerisinde kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60 adetten fazla metal yer almaktadır. Bu elementler doğaları gereği yerkürede genellikle, karbonat, oksit, silikat ve sülfürleri halinde bulunabilmektedirler.

Ağır metaller çok çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmektedirler. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler almaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların çok miktarda tüketilmesi, eksoz emisyonları, hayvan gübreleri, katı-sıvı atıkların tarımda kullanılması, endüstriyel ve evsel atıklar ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olarak sıralanabilirler. Ağır metallerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına ulaşması, endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına karışması ve havada asılı bulunan endüstriyel parçacıkların yağmur ve asit yağmurları ile yeryüzüne ulaşmasıyla gerçekleşmektedir. Ayrıca, havadaki hidrojen florür, azot ve kükürt oksitlerinin yoğunlaşması ile oluşan asit damlacıkları ve yağan asit yağmurları da toprakta bulunan ağır metallerin çözünürlüğünü artırmaktadır. Böylece çözünürlüğü artan ağır metal iyonları ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine neden olmaktadır (Özkan, 2005).

Ağır metaller biyolojik süreçlere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimde dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan civadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Ağır metaller derişim sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece derişimlerine bağlı olarak etki göstermezler. Etki canlı türüne

ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına vb.).

Ağır metallerin çevreye yayılma süreci incelendiğinde, bu yayılmanın çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Şekil 2.1'de farklı sektörlerden çevreye ağır metal yayılması şematik olarak gösterilmiştir (Özkan, 2005).



Şekil 2.1. Ağır metallerin çevreye yayılmasının şematik olarak gösterimi.

Ağır metallerin fizyolojik ve zehirli etkileri, genellikle serbest iyonlar halinde bulunmalarından kaynaklanmaktadır. Zehir etkisine sahip olan ağır metaller kolaylıkla besin zincirine girerek canlıların bünyesinde birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirlenmeler arasında ön plana çıkmaktadır. Ağır metaller kan hücrelerinde, sinir

sistemlerinde, böbreklerde, embriyoda ve akciğerde tahribata neden olarak ciddi sağlık problemlerinin ortaya çıkmasına neden olurlar.

Ağır metal iyonlarının organizmaya zehirlenme dozunun çok altında miktarlarda girmeleri durumunda dahi, metabolizmadan dışarı atılmaları çok yavaş olduğu için zamanla organizmada birikme sonucu zehirlenme dozuna ulaşırlar. **Çizelge 2.1**'de insan tarafından çeşitli yollarla alınan bazı metal iyonlarının günlük ve zehirleyici miktarları verilmiştir (Güney, 2007).

**Çizelge 2.1.** İnsanlar tarafından alınan bazı metal iyonlarının günlük ve zehirleyici miktarları.

Metal	Günlük Alınan Miktar (mg)		Zehirleyici Miktar (mg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg)	Vücutta Yarılanma Ömrü (gün)
	Besin ve Su	Hava			
Antimon	0,100	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1.325	0,0014	250-500	72,0	80
Baryum	0,735	0,30	200	22	65
Civa	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,50	0,0168	-	2300	933
Demir	15,0	0,084	-	4200	800
Kadmiyum	0,160	0,0074	50	3	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,30	0,046	-	12,0	1460
Nikel	0,600	0,00236	-	10	667
Zirkonyum	0,490	-	-	420	450
Bizmut	0,020	0,00076	-	0,23	5

### 2.1.1. Bazı Ağır Metaller, Kullanım Alanları ve Etkileri

**Kadmiyum (Cd)**, Kadmiyum su kaynaklarına endüstriyel atık su boşaltımları ve maden atıkları ile ulaşabilmektedir. Kadmiyum metal kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, demir kaplama işlemlerinde korozyonu

önlemek amacıyla ve ayrıca pil, boya ve plastik sanayilerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kadmiyum oldukça zehirli bir metal olup, vücutta birikmekte ve 20–30 yıl sonra etkileri ortaya çıkmaktadır. Çok yüksek derişimlerdeki kadmiyum kemiklerde kırılmaya ve acıya neden olan “itai-itai” adı verilen bir hastalığa neden olmaktadır. Daha düşük seviyelerde ancak uzun süre maruz kalması durumunda kan basıncının yükselmesine, böbreklerde hasara ve gribe benzer rahatsızlıklara neden olmaktadır. Ayrıca bazı önemli enzimleri olumsuz yönde etkilemekte olduğu bilinmektedir (Okumuş, 2007).

**Bakır (Cu)**, Bakır doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği sayesinde elektrik santralleri ve elektrik devrelerinin üretilmesinde, çekilebilme ve dövülebilme özelliğinin bulunmasından dolayı süs eşyası ve sanat eserlerinin yapımında, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli olması gibi özelliklere sahip olması nedeniyle borular, vanalar ve basınçlı sistemlerde bakır kullanımı oldukça yaygındır (Özaşık, 2002; Çay, 2003). Bakırın canlılar üzerindeki etkisi kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişmektedir. Bu nedenle, bakır ve bileşikleri böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılmaktadır (Spanos ve Lycourghiotis, 1995; Özaşık, 2002; www. desikimya.com, 09.10.2009). Bakırın vücutta aşırı birikmesi mide ve bağırsak ağrılarına, karaciğer rahatsızlıklarına ve anemiye neden olmaktadır. Ayrıca, gözlerde bozukluklara neden olur, deriyi tahriş eder, ~~zehirli~~ tahaplanma ve kaşıntılara neden olur. Yapılan bir araştırmada bakır içeren sprey kokusuna maruz kalan kişilerde akciğer kanseri görülme riskinin fazla olduğu ortaya çıkmıştır (Karabulut ve ark., 2000; Brown ve ark., 2000).

**Kurşun (Pb)**, Kurşun endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Pil, boya, metalürji, elektronik eşya ve plastik sanayinde, ayrıca, X-Ray cihazları ve nükleer reaktörlerin radyasyondan korumak amacıyla kaplanmasında, kristal cam üretiminde ve kabloları kaplamak amacıyla kullanılmaktadır (Alpagut ve İpekoğlu, 1996). Petrol, su iletim sistemleri ve boya endüstrisinde kullanılmasıyla kurşun tüm su, toprak ve hava ortamlarında bulunabilmektedir. Düşük hareketliliği nedeniyle su ve toprak sistemlerinde adsorbe olma eğilimi oldukça fazladır. Kurşun, insanlarda kurşun zehirlenmesi sonucu böbrek, üreme organları, karaciğer, beyin ve sinir sisteminde tahriplere neden olmaktadır (Okumuş, 2007).

**Nikel (Ni)**, korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması nedeniyle metal alaşımları ve paslanmaz çelik üretiminde, kimya endüstrisinde, elektrolitik kaplamalarda, alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlar, elektrik fişleri, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır. Nikel yakıtlarının yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların yakılarak küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış topraklarda ve sigarada (0-0,51 µg/sigara ) bulunmaktadır. Nikelin canlı organizmada biyolojik bir fonksiyonunun olup olmadığı pek bilinmemekle birlikte, orta seviyede zehirleyici bir özelliğe sahiptir. Deriyi tahriş etmesinin yanı sıra insanların kalp-damar sistemine olumsuz etkide bulunur. Ayrıca, nikelin bazı bileşikleri de kanserojen maddeler listesine dahil edilmiştir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarının neden olduğu zehirlenmelere nadir olarak rastlanmaktadır.

### **2.1.2. Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırmasında Kullanılan Yöntemler**

Ağır metal İyonlarının canlıların yaşadığı ortamlardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Uzaklaştırılacak miktar çok büyük olduğu için endüstriyel atıklarla mücadele kolay uygulanabilir, ucuz, çevreyle dost yeni yöntemlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir (Üçer, 2009). Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için geliştirilen yöntemler arasında kimyasal çöktürme, çözücü ekstraksiyonu, filtrasyon, elektrokimyasal yöntemler, biyolojik yöntemler, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri bulunmaktadır (Netzer ve Hughes, 1984; Leyla-Ramos ve ark., 1995; Karabulut ve ark., 2000).

Geleneksel olarak, çözeltiden metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanılan kimyasal çöktürme, en eski ve en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde, atık sularda bulunan metal iyonları, çözeltiye kalsiyum, magnezyum, sodyum ve amonyum karbonatlar; sodyum bikarbonat veya sodyum hidroksitin eklenmesiyle çözünmeyen karbonatları ve hidroksitleri haline dönüştürülürler. Bu şekilde elde edilen metal karbonat ve metal hidroksit çökelekleri dekantasyon veya filtrasyonla sulu ortamdan uzaklaştırılabilir veya deriştirilebilirler. Bununla birlikte, çöktürme yöntemiyle metal giderimi düzenli sistemlerin kurulması için yetersizdir. Çünkü bu yöntemlerde temel sorun, çökeleklerin çözünürlüklerinin büyük olması, büyük miktarlarda sulu atık oluşturması ve metalin ekonomik olarak geri kazanılamamasıdır (Leyla-Ramos, 1995; Seco ve ark., 1997). Diğer taraftan, geleneksel yöntemlerin en önemli dezavantajı, eser

miktardaki metal iyonlarını uzaklaştırmada düşük verimliliğe sahip olmalarıdır (Karabulut ve ark. 2000).

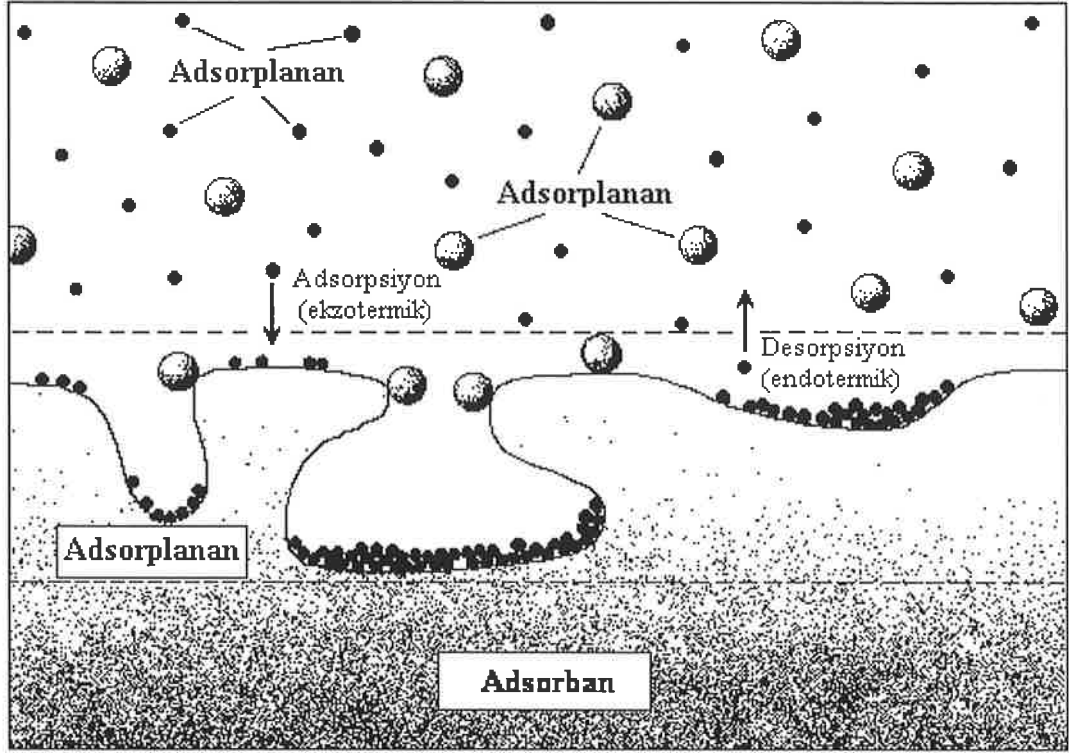
Elektrokimyasal ve biyolojik yöntemlerin yüksek maliyet ve iyi yetişmiş eleman gerektirmesi daha yeni ve ileri yöntemlerin uygulanmasına sınırlamalar getirmektedir (Gaballah ve Kilbertus, 1998). Ağır metallerin ortamda düşük derişimlerde bulunduğu durumlarda, genellikle iyon değiştirme ve adsorpsiyon yöntemleri tercih edilmektedir (Tan ve Teo, 1987; Karabulut ve ark., 2000). Adsorpsiyon, genel anlamda, bir yüzey veya ara kesit üzerinde iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişimlerinin artması olarak tanımlanmaktadır (Ardalı ve Büyükgüngör, 1990). Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilmektedir. *Adsorpsiyon* ile *absorpsiyon* farklı iki 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 (Şenvar ve Alpaut, 1997).

## 2.2. Adsorpsiyon ve Tarihçesi

Sıvı veya gaz fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait atom, molekül ya da iyonların bir katı yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunması işlemine adsorpsiyon denir.

Çözelti içerisinde bulunan iyon veya moleküllerin gözenekli bir katı madde ile teması neticesinde adsorpsiyon meydana gelerek derişimin azalmasına neden olacaktır. Buna karşın, bu çözelti içerisinde bulunan iyon ya da moleküllerin derişiminin yeniden artması ise, adsorplanan maddelerin yüzeyden ayrıldığını gösterir gerçekleşen bu olaya desorpsiyon, gözenekli katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan iyon ya da moleküllere ise adsorplanan adı verilir (Sarıkaya, 1993). Daha genel bir tanım ise bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, diğer bir fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemidir. Yukarıda bahsedilen adsorpsiyon terimleri **Şekil 2.2**'de şematik olarak gösterilmiştir.





**Şekil 2.2.** Adsorpsiyon tanımında kullanılan terimlerin şematik olarak gösterimi.

Yoğunlaşan gazların, bir katı yüzey tarafından tutulduğu uzun yıllardan beri bilinmektedir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele tarafından odun kömürünün ısıtıldığında havayı açığa çıkardığını ve soğutulduğunda tekrar havayı adsorpladığı deneysel olarak gösterilerek ispatlanmıştır. A. Fontana ise 1777 yılında kalsine edilmiş odun kömürünün, çeşitli gazları kendi hacminden daha fazla adsorpladığını belirtmiştir (Örnek, 2006).

Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmalar ise 1814 yılında Saussure tarafından yapılarak gözenekli bir katının adsorpsiyon gücünün olduğu ispat edilmiştir. Adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından önerilmiştir (Yörükoğulları, 1997).

Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban üzerine adsorpsiyonu genel olarak üç aşamadan gerçekleşmektedir (Özaşık Üçer, 2002).

- 1) Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin taşınması,
- 2) Dış yüzey hariç, iyon ya da moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
- 3) Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu.

## 2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

### 2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış moleküller adsorban yüzeyine Van der Waals bağlarıyla bağlıdırlar. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve dengeye çabuk ulaşılır. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır (Moral, 2006).

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 10.000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorpsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorpsiyon” olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları “sorpsiyon” terimi ile ifade edilmektedir (Filiz, 2007).

### 2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır. Kıyaslama yapıldığında; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken, kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların

uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir. Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır (Filiz, 2007).

### 2.2.1.3. Elektrostatik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar, yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise, daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur (Pekkuz, 2006).

### 2.2.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

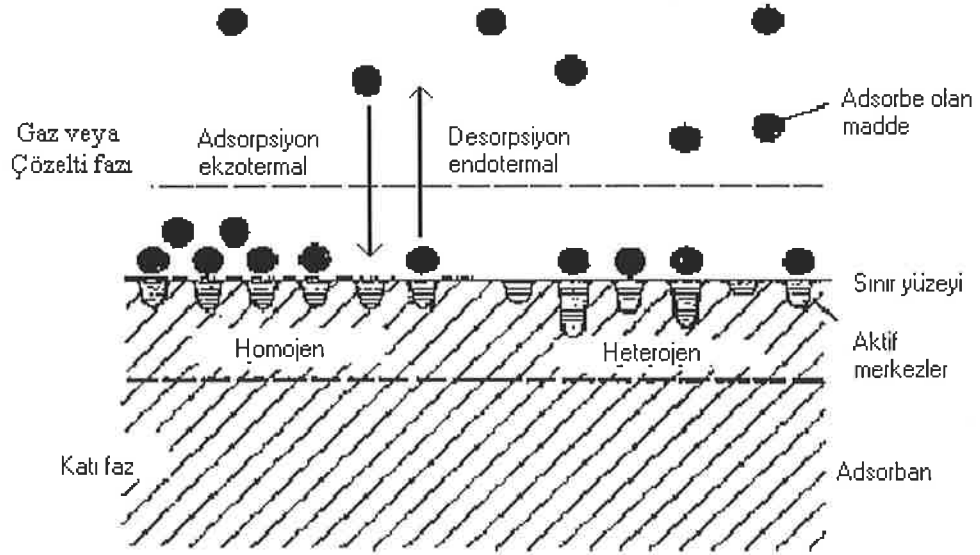
Adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilmesi için adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitinin belirlenmesi gerekmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle, adsorpsiyonun serbest entalpisi ( $\Delta G$ ) eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı halde daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S$ ) de eksi işaretlidir. Adsorpsiyonun serbest entalpi ve entropi değişiminin eksi işaretli olması,

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

Gibbs eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin, yani adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) eksi işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması ise adsorpsiyon olayının ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Bu ise adsorpsiyonun sıcaklıkla ters orantılı olduğunu göstermektedir (Çay, 2003).

### 2.2.3. Katı Faz Üzerinde Adsorpsiyon Desorpsiyon Süreçleri

Adsorpsiyon, bir katı adsorbanın sınır yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir.



**Şekil 2.3.** Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri (Üçer, 2002).

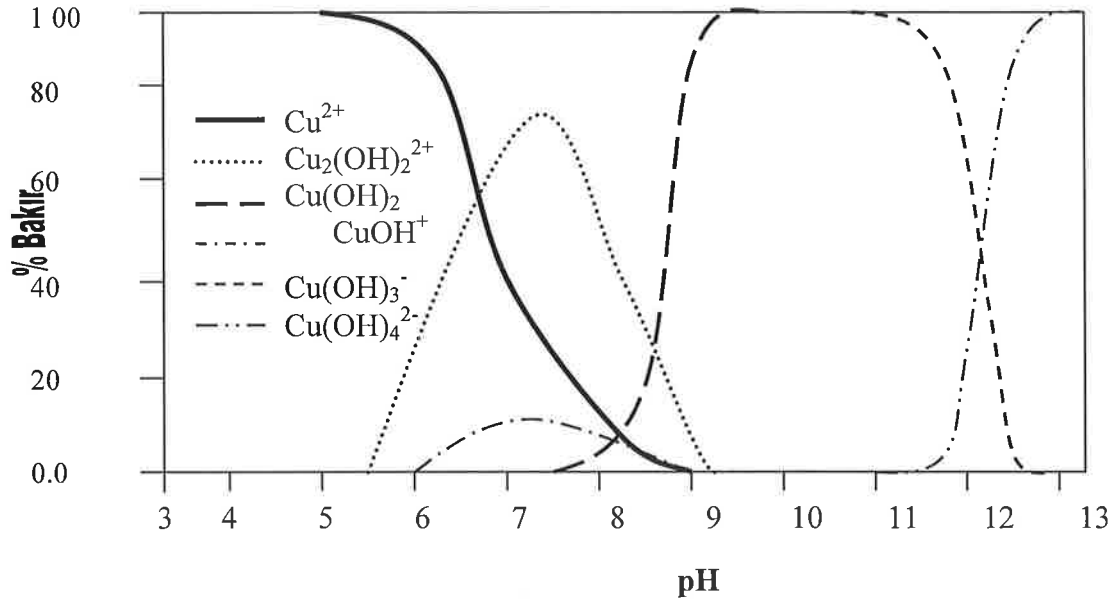
Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur (Üçer, 2002).

#### 2.2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorbant maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir (Dönmez, 2006).

##### 2.2.4.1. Çözeltinin pH Değerinin Etkisi

Ortamın pH'sı birçok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir (Dönmez, 2006).



Şekil 2.4. Cu<sup>2+</sup> iyonunun pH değişimlerine karşılık çözeltideki teorik davranışı.

Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması belirli pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler (Ardalı, 1990 ).

#### 2.2.4.2. Temas Süresinin Etkisi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gereken zaman dilimi olarak tanımlanır. Adsorbanla çözeltide bulunan ağır metal iyonlarının temas halinde olduğu zaman dilimini de kapsamaktadır. Deneysel olarak belirlenen bu zaman dilimi 30 dakika ile 24 saat arasında olabilmektedir. Günümüze kadar yapılan tüm bilimsel çalışmalarda teknolojik ve ekonomik şartların ışığında zamandan tasarruf amacı esas alınmış ve bu sürenin 10 dakika ile 3 saat arasında sınırlı tutulabileceğini göstermiştir (Çay, 2003).

#### 2.2.4.3. Adsorban Türü ve Miktarının Etkisi

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Erkurt, 2006).

#### 2.2.4.4. İşlem Sıcaklığının Etkisi

Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın önemli bir yeri vardır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir olaydır. Adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir (Dönmez, 2006).

#### 2.2.4.5. Çözelti (Başlangıç Metal İyonu) Derişimi

Adsorpsiyon hızı, çözültideki iyon veya moleküllerin derişimi ile orantılıdır. Çözültideki derişimin artmasıyla adsorplanan madde miktarında artış gösterir. Kullanılan adsorban miktarı sabit tutarak ve başlangıçtaki metal derişimlerini değiştirerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenebilir (Üçer, 2002).

#### 2.2.4.6. Çözücü Türünün Etkisi

Adsorpsiyon işlemlerinde iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu adsorbanın ve çözücünün özellikleri belirlenerek kontrol edilir. Çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Çözücünün cinsi, molekül ağırlığı, kaynama noktası önemli etkenlerdir (Üçer, 2002).

#### 2.2.5. Adsorpsiyon Modelleri

Adsorpsiyon sürecinin mekanizması, katı-çözelti arasındaki metal iyonu dağılımının tahmin edilmesi, adsorpsiyona etki eden faktörlerin belirlenmesi, adsorpsiyon sürecinin kontrollü bir şekilde uygulanması ve doğal çevrede ağır metallerin akıbetinin belirlenmesi amacıyla son yıllarda büyük bir ilgi alanı oluşturmuş ve bu konuda birçok model ileri sürülmüştür.

Adsorpsiyon sürecinde denge, metal iyonlarının çözelti ve adsorban arasında bir dağılım göstermesiyle oluşur ve denge bir veya daha çok izoterm tarafından belirlenebilir. Termodinamik olarak, adsorban tarafından sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge derişimi arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denir (Üçer, 2002).

### 2.2.5.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban tarafından tutulan madde miktarı, tutulan madde derişiminin ve sıcaklığının birer fonksiyonudur. Genelde tutulan maddenin büyüklüğü sabit bir sıcaklıkta derişiminin bir fonksiyonu olarak belirlenir ve adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için sık kullanılan denklemler Freundlich ve Langmuir tarafından geliştirilmiştir.

#### 2.2.5.1.1. Langmuir İzotermi

Irving Langmuir tarafından 1915 -1918 yıllarında yayımlanan bir makale, yüzey biliminde köklü değişimlere öncülük etmiştir. Langmuir herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürmüştür. Bu zaman gecikmesi molekülerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bu da adsorpsiyonun nedeni olarak düşünölmektedir. 1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözelti ortamından adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir eşitliği denir (Langmuir, 1918). Langmuir bu izoterm eşitliğini çeşitli varsayımlar yaparak geliştirmiştir. Bu varsayımlar aşağıda belirtilmiştir.

- Adsorpsiyon, yüzeyde tek bir (mono) moleküler tabaka üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve birim zamanda adsorplanan madde miktarıyla katı yüzeyden ayrılan madde miktarı birbirine eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının derişimi ve katının kaplanmış yüzeyi ile orantılıdır.
- Adsorbanın tüm yüzeyinin adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip olduğu kabul edilir. Aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup, ortalama aktivite kullanılır.
- Adsorbanın toplam yüzeyi S, herhangi bir anda moleküller tarafından örtölen yüzey kesri  $\theta$  ile gösterilirse, serbest yüzey  $(1-\theta)S$  olur.

Kinetik teoriye göre, birim yüzeye çarpan moleküllerin sayısı derişim ile orantılıdır. Bu nedenle, moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı da çözelti derişimi ve serbest yüzey ile orantılı olur. Adsorpsiyon dengesinde, adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olmalıdır. Eğer çözelti derişimi C, adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayıları  $k_1$  ve  $k_2$  şeklinde ifade edilecek olursa dt zamanında,

$$k_1 C(1-\theta) S dt = k_2 \theta S dt \quad (1)$$

eşitliği elde edilir. Buradan,

$$\theta = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C} \quad (2)$$

elde edilir. Pay ve payda  $k_2$  ile bölünürse;

$$\theta = \frac{b C}{1 + b C} \quad (3)$$

bu eşitlikte  $b = k_1/k_2$  dir.

$$q_e = k \theta = \frac{k b C}{1 + b C} \quad (4)$$

$a = k b$  olması koşulu ile,

$$q_e = \frac{a C}{1 + b C} \quad (5)$$

bulunur. Eşitlik Langmuir denklemi veya Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir ve  $a$  ve  $b$  sabitleri deneysel olarak tayin edilirler. Langmuir denkleminin her iki tarafı  $C$  ile bölünüp ters çevrilirse, aşağıda verilen doğrusal denklem elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_e \quad (6)$$

$C_e$  ye karşı  $C_e/q_e$  grafiğinden elde edilen doğrunun kayması ve eğiminden  $a$  ve  $b$  sabitleri bulunabilir.

Langmuir eşitliğinde, basınç veya derişim değeri ne olursa olsun, elde edilen grafik bir doğru olmalıdır. Langmuir izotermi tek tabakalı bir adsorpsiyon için geçerli olup, pek çok bağlayıcı aktif merkez içeren bir yüzey üzerinde adsorpsiyonu ifade eder. Süreç sırasında yüzey üzerindeki adsorpsiyon enerjisinin kararlı olduğu ve adsorban yüzeyinde bir yer değiştirmenin olmadığı varsayılmaktadır.



### 2.2.5.1.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır (Filiz, 2007). Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltildeki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz. .

Freundlich bağıntısı genel olarak aşağıda verildiği şekilde ifade edilir.

$$q_e = K_f (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Burada  $q_e$  birim yüzey veya birim kütle başına adsorplanan iyon ya da molekül miktarını ifade eder.  $C_e$ , adsorplanan iyon ya da molekülün dengedeki derişimini,  $K_f$ , adsorpsiyon kapasitesini ve  $1/n$  ise adsorpsiyon şiddetini gösterir.  $K_f$  ve  $n$  değerleri adsorplanan ve adsorplayan maddenin cinsine ve sıcaklığa bağlıdır. Freundlich bağıntısının logaritması alınırsa,

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (8)$$

eşitliği elde edilir. Bu bir doğru denklemdir ve  $\log C_e$  değerlerine karşı  $\log q_e$ ' nin grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $1/n$  ve kesim noktası  $\log k_f$  değerinin verecektir.

Freundlich denkleminin yüksek basınçlarda veya yüksek derişimlerde doğru sonuç vermediği bilinmektedir. Freundlich izoterm teorisinde çözeltileri derişimleri değıştikçe adsorbanın bilinen kütlesi üzerinde adsorplanan iyon ya da molekül miktarının, ilgili iyon ya da molekülün çözeltildeki derişimine oranının değışeceği öngörülmektedir (Brown ve ark., 2000).

### 2.2.6. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Katı adsorbanın üzerine adsorplanan metal iyonlarının hangi tür mekanizma ile gerçekleştiği önemli bir tartışma konusu olup, mekanizma tam olarak bilinmemekte ve bu konuda çalışmalar halen devam etmektedir. Adsorpsiyon olayını yorumlamak üzere aşağıda verilen çeşitli mekanizmaları içeren teoriler ileri sürülmüştür (Üçer, 2002).

*İyon değiştirme mekanizması:* İyon değişiminin etkin olduğu mekanizma, bilimsel araştırmalarda en yaygın kullanılan mekanizmadır. Adsorbanların birçoğunun yapısında var olan polifenolik ya da karboksilik gruplardan birbirine komşu olan iki hidroksil ya da iki karboksil grubunun bulunduğu yüzeğe ağır metalin yaklaşması ve iki proton açığa çıkararak iyonik bir bağla bağlanmasını iyon değişim mekanizmasının etkin olduğu adsorpsiyona örnek olarak verilebilir.

Bu tür baęlanmalarda proton açıęa çıkması nedeniyle özeltelerin pH deęerlerinde az da olsa bir dūřuř meydana gelir. Bu dūřuř izlenerek mekanizma hakkında bilgi edinilebilir.

*Kompleks Oluşum Mekanizması:* Ağır metal iyonlarıyla kompleksleşmeye elverişli örneğin, komşu karboksilat ve fenolik grupları, ağır metal iyonlarıyla şelat formunda bir kompleks oluştururlar.

*Yüzeğe Adsorpsiyon Mekanizması:* Bu mekanizma bir yüzeğ fonksiyonudur. Pozitif yüklü metal iyonları adsorbanın yüzeyindeki negatif yüklü merkezlere iyon veya elektron değişimi olmaksızın fiziksel kuvvetlerle tutunurlar. İyonların ya da elektronların yer değiştirmesi söz konusu değildir. Adsorbanın yüzeyinde bulunan organik maddelerin artmasına paralel olarak adsorpsiyonun artacağı belirtilmektedir.

*Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon):* Bu mekanizma genellikle katalitik adsorpsiyonun etkin olduğu olayları tanımlamakta kullanılır. Kimyasal adsorpsiyonda metal iyonları, adsorban yüzeyine kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmakta ve reaksiyon kimyasal olduğu için geri kazanım daha zor şartlar altında olmaktadır.

Yapılan araştırmalara göre, ağır metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında, olayın yalnızca tek bir mekanizma ile açıklanamayacağı belirtilmektedir. Mekanizma ve mekanizmanın oluş derecesi, metal iyonları ya da moleküllerin kimyasal özellikleri, adsorbanın doğası, kimyasal yapısı ve kullanılan yöntemlerin tümü olayın açıklanmasında kullanılmaktadır.

### **2.2.7. Adsorbanların Sınıflandırılması**

Ayırma ve n deriştirme amacıyla metal iyonlarının adsorpsiyonuna aşırı ilgi yönteminin basit, genelde seçici, verimli ve ekonomik uygunluğundan dolayı son yıllarda artmıştır. Literatürde fazla miktarda adsorban mevcuttur. Adsorpsiyona dayalı

yöntemlerde kullanılan adsorbanları yaygın adsorbanlar ve spesifik adsorbanlar olarak 2 gruba ayırabiliriz (Üçer, 2002).

### **2.2.7.1. Yaygın Adsorbanlar**

Doğrudan metal yakalayabilme özelliğine sahip adsorbanlar olup, bu grup içinde yer alan aktif karbon ve iyon değiştirici reğinelerin metal iyonlarının çok düşük derişimlerini dahi uzaklaştırabildikleri birçok araştırma tarafından ortaya koyulmuştur (Karabulut ve Karabakan, 2000; Tan ve Teo, 1987). Yaygın adsorbanlar üç ana başlık altında incelenebilirler.

#### **2.2.7.1.1. İyon Değiştirici Reçineler**

Reçineler üç genel grupta toplanmaktadır. Katyon değiştirici reçineler, anyon değiştirici reçineler ve şelat yapıcı polimerik reçineler olmak üzere ayrılırlar.

Bu reçineler aynı zamanda içerdikleri fonksiyonel gruplara bağlı olarak zayıf, orta dereceli ve güçlü reçineler olarak da adlandırılırlar. Katyon ve anyon değiştirici reçineler endüstriyel ve içme suyu hazırlama sistemlerinde oldukça yaygın kullanılan reğinelerdir ve özellikleri çok iyi bilinmektedir. şelat yapıcı reçineler ise: yapısında primer, sekonder ya da tersiyer amin, nitro, nitrozo, azo, diazo, nitril ve amit şeklinde azot (N) atomları; fenolik, karbonil, karboksilik, hidrosil, eter, fosforil şeklinde oksijen (O) ve tiyol, tiyoeter, tiyokarbamat ve disülfid şeklinde kükürt (S) atomları bulunduran ve bu gurupların yardımıyla şelat halkası/halkaları oluşturabilen bir polimerin bulunduğu reğinelerdir (Üçer, 2002).

#### **2.2.7.1.2. Mineral Kökenli Adsorbanlar**

Mineral kökenli adsorbanlar doğal veya sentetik olarak hazırlanabilmektedir. Bu tür maddeler olarak zeolitler, killer, silika, silika jel ve bazı metal oksitler sayılabilmektedir. Metal oksitler olarak en yaygın kullanılanları  $Al_2O_3$  (Alüminyum Oksit) ve Silisyum dioksit ( $SiO_2$ ) türü maddelerdir (Özkan, 2005).

#### **2.2.7.1.3. Bitkisel ve Hayvansal Kökenli Adsorbanlar**

Bitkisel kökenli maddeler, ağır metallerin uzaklaştırması amacıyla uzun zamandır kullanılmaktadır. Son zamanlarda bu durum daha da artış göstermiştir. Genellikle bitkisel kökenli adsorbanlar, odunsu, lifli bir yapıya sahiptirler.

## 2.3. MİSVAK

### 2.3.1. Genel Bilgiler

Botanik dilinde “**Salvadora persica**” adı verilen, halk arasında erak ağacı olarak bilinen ve Avrupalılarca “**Şecere-i Muhammedî**” denilen bu ağaca, İslam literatüründe ise **Misvak** denir. Doğu Afrika’dan Hindistan’a kadar uzanan bölgelerde yetişen bu step bitkisi bol, iktisatlı, pratik olmakla birlikte taşınması kalem gibi kolay, formalitesi az, kokusu güzel, meyvesi yenen bir bitkidir ([http://www.hakaynasi.com/nazan\\_basogul,35/445,misvak\\_ve\\_faydalari/hakaynasi,26.03.2010](http://www.hakaynasi.com/nazan_basogul,35/445,misvak_ve_faydalari/hakaynasi,26.03.2010)).



**Şekil 2.5.** Ürdün vadisinde bir misvak ağacı

(<http://isachar-photography.photoshelter.com/image/I0000tULhqfNjGzo>, 12.03.2003).

### 2.3.2. Misvağın Genel Özellikleri

Erak ağacı ülkemizde yoktur. Misvak işlevi gören araçlar, erak ağacı haricinde, zeytin veya başka lifli ağaçların dallardan da yapılabilir. Misvak dallarının temizleyici etkisi liflerin sürtünmesinden olduğu kadar bileşiminde bulunan antiseptik ve

temizleyici özellikteki maddelerden de kaynaklanır. Yani, misvak temizleme fonksiyonunu, hem fiziksel hem de kimyasal yolla gerçekleştirmektedir (<http://www.key-odemeleri.org/diger-konular/misvagin-faydalari-veozellikleri.html>).

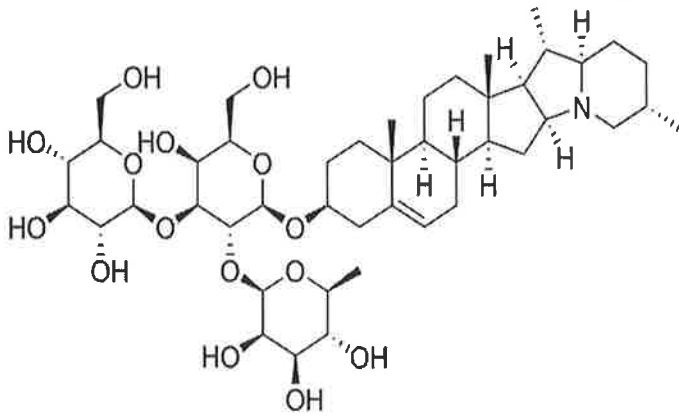
### 2.3.3. Misvağın Yapısındaki Kimyasal Maddeler

Misvak içerisinde organik ve anorganik karakterde birçok bileşik bulunur. Bu bileşiklerin insan hayatını etkileyecek önemli katkıları vardır. Bu bileşiklerden bazıları aşağıda **Çizelge 2.2**'de verilmiştir.

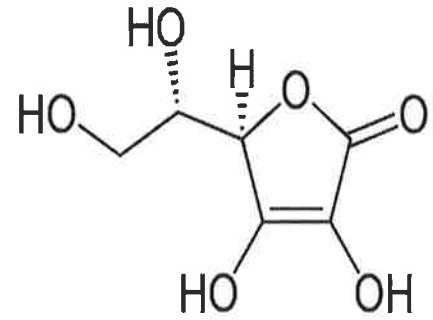
**Çizelge 2.2.** Misvağın Yapısında Yer alan Kimyasal Maddeler

(<http://lezzetler.com/tarif-27297.html>, 15.09.2008).

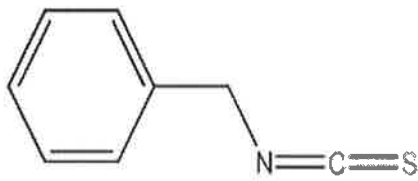
<b>Saponin</b>	Misvağın kabuğunda bulunur. İyi bir temizleyici maddedir. Öksürük ve solunum yollarına faydalıdır.
<b>Etil Amin</b>	Amonyak kokulu, suyla her oranda karışabilen yoğunluğu düşük olan bir sıvıdır. Amonyaktan biraz daha kuvvetli bazdır.
<b>Kalsiyum</b>	Bağırsakta gıda emilimine faydalıdır. Kemiklerin ve dişlerin yapıtaşdır. Kalsiyum eksikliğinde kemik, diş ve böbrek hastalıkları, zihinsel karışıklıklar meydana gelir.
<b>Kükürt Dioksit</b>	Misvağın kabuğunda bulunur. Temizleyici, antiseptik özellik taşır.
<b>C Vitamini</b>	Dişetlerine, dile, damağa, diş minesine, ağız içine faydalıdır.
<b>Çam Sakızı</b>	Diş minesini ve diş etlerine, damağa, ağız içine faydalıdır. Ağız kokusunu önler.
<b>Reçine</b>	Ağız içi iltihaplarına faydalıdır.
<b>Tanik asit</b>	Antiseptiktir. Diş etlerini sıkılaştırıcıdır. Ağız içi, mide, boğaz iltihaplarına faydalıdır.
<b>Fosfor</b>	Kalsiyumla beraber, dişlerin ve kemiklerin yapıtaşdır. Vucudumuzda kalsiyumdan sonra en çok bulunan mineraldir.
<b>Magnezyum</b>	Kemik ve dişlerin yapısında kalsiyum ve fosforla birlikte bulunur. Kas-sinir sisteminin çalışmasında kalsiyumla birlikte çalışır.
<b>Potasyum</b>	Kalbe, adalelere, böbreğe, şeker hastalığına, zihne, sinirlere faydalıdır.



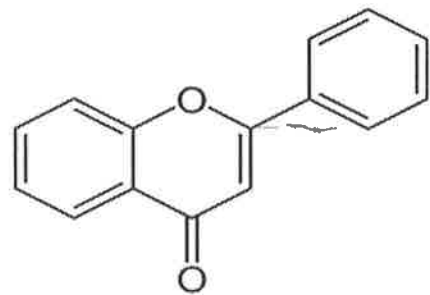
Saponin



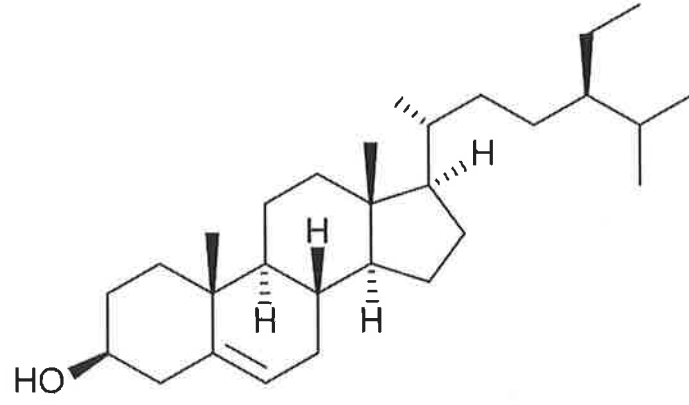
C vitamini



B.I.T. (Benzylisothiyanate)



Flavonoid



$\beta$ -Sitosterol

**Şekil 2.6.** Misvağın yapısında bulunan bazı kimyasal maddeler

#### 2.4. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Ağır metallerin zararlı etkilerini en aza indirmek veya kontrol altına almak amacıyla, metal içeren sulu atıkların çevreye ulaşmadan derişimlerinin mümkün olan en düşük seviyeye indirilmesi, atık hacimlerinin azaltılması, çevreye zarar vermeyecek hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Uzaklaştırılmak istenen maddelerin miktarları çok büyük boyutlarda olduğu için ağır metal iyonlarıyla mücadele sırasında kolay uygulanabilir, ucuz, çevre dostu, yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Çay, 2003).

Adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılmak üzere son yıllarda maliyeti düşük, bol miktarda bulunabilen, metal tutmaya elverişli bitkisel kökenli doğal adsorbanlara olan talep giderek artmaktadır. Yapısında bol miktarda tanen ve benzeri fenolik gruplar bulunduran bitkisel maddelerin, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilceği yapılan önceki çalışmalarda görülmüştür. Örneğin, çay atığının, zeytin ağacı budama atıklarının oldukça düşük maliyetle elde edilerek bu amaçla kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür. Yapılan diğer bir çalışmada çay atığına ağır metal tutturmaya çalışılmış ve yöntem başarılı olmuştur (Çay, 2003;Uzunosmanoğlu, 2010).

Misvak Dalı Materyali (MDM) de diğer doğal kökenli adsorbanlarda olduğu gibi yapısında karboksilik ve fenolik gruplarca zengin tanen, lignin ve selüloz vb. maddeleri içermektedir. Bu çalışmada, MDM'nin uygun bir işlemde geçirildikten sonra, ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında, adsorban olarak kullanılabilceği düşünülmüştür.

MDM, adsorban olarak kullanılmadan önce, ön işlemlerden geçirilerek boyutları küçültülmüş ve deiyonize sıcak su, etanol ve hekzanla yıkanarak çözünebilir bileşiklerinden arındırılmıştır. Daha sonra  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarının buldukları çözeltilerden MDM kullanılarak kesikli yöntemle uzaklaştırılmaları deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmada ayrıca, farklı parametreler kullanılarak adsorpsiyonu etkileyen en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. En uygun deneysel koşullarda MDM'nin  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri de belirlenmiştir.



### III. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Maddeler

Çalışmalarda, Samsun'un değişik yerel satıcılarından alınan, belirli büyüklükteki misvak dallarının ağır metal iyonlarının ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$ ) uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

İrili ufaklı misvak parçaları alınarak önce metal içermeyen obsidiyen tokmak ile ezilip parçalanmış ve boyutları iyice küçültülmüştür. Daha sonra bu parçalar Arzum Mulino marka paslanmaz çelik bıçaklı öğütücüyle 5 dakika civarında öğütülmüştür. Boyutun daha da küçültülebilmesi için etüvde 1 gece kurutulan bu parçaların daha sonra tekrar öğütücüye konularak iyice öğütülmesi sağlanmıştır.

Misvak dallarının öğütülmesiyle elde edilen ürüne Sieve Shaker marka, Octagon 200 Test model sarsmalı elek kullanılarak elek analizi uygulanmış, tanecikler 18, 60, 170, 230, 325 mesh ve elek altı boyut kategorilerine ayrılmıştır.

Elek analizi ile boyutları sınıflandırılan ve kurutulan taneciklerin yüzey alanları, Monosorb Marka, Quanta Chrome model BET cihazı yardımıyla azot atmosferinde ölçülmüş, fakat  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  gibi oldukça düşük bir yüzey alanı gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen uygun boyutlu taneciklerin kullanıma hazırlanması için ürün deiyonize su, etanol ve hekzanla yıkanmıştır.

Metal iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği tüm deneyler kesikli (batch) yöntem ile yapılmıştır. Çözeltide bulunan metal iyonlarının derişimleri, UNICAM 929 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (A-AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Her metal iyonu için önerilen en uygun dalga boyları ( $Cu^{2+}$  için 328,4 nm,  $Cd^{2+}$  için 228,8 nm,  $Pb^{2+}$  için 217 nm ve  $Ni^{2+}$  için 232 nm) ayarlanmıştır. Kullanılan oyuk katot lambaları, UNICAM, England marka  $Cu^{2+}$  için 4 mA, CATHODEON, England marka  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  için sırasıyla 6 mA, 8 mA ve 12 mA akım değerlerine ayarlanmıştır.

Isıtma işlemi CLIFTON marka su banyolu ve termostatlı mekanik karıştırıcı içerisine yerleştirilerek çalkalama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra elde edilen karışımlar MISTRAL 2000 santrifüj cihazı kullanılarak çöktürülmüş, daha sonra çözelti ve çökelek aktarma yöntemiyle ayrılmıştır.

pH ölçümleri kombine elektrotlu JENVAY 3040 dijital pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz kullanılmadan önce standart tampon çözeltiler kullanılarak kalibre edilmiştir.

Tartma işlemi AVERY BERKEL marka 0,0001 g hassasiyetteki terazi ile yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deiyonize su, ELGA marka ultra saf su arıtma sisteminden elde edilmiştir.

Deneyler sırasında kullanılan tüm kimyasal maddelerin formülleri ve satın alındıkları firmaların isimleri **Çizelge 3.1**'de verilmiştir. Tüm kimyasal maddeler ayrıca bir saflaştırılmaya gerek duyulmadan satın alındıkları şekilde kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Madde Adı	Formülü	Firma	Molekül Ağırlığı (gmol <sup>-1</sup> )
Bakır (II) Klorür Dihidrat	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Merck	170,5
Kadmiyum(II) Klorür Monohidrat	CdCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Merck	201,3
Kurşun (II) Nitrat	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	331,2
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	40,00
Nikel (II) Nitrat Hekzahidrat	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	290,70
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	36,5 (d=1,18 g mL <sup>-1</sup> ; %65 w/w)

### 3.2. Standart Metal İyonu Çözeltilerin Hazırlanması

Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının her biri için öncelikle 1000 mgL<sup>-1</sup> derişim ve 1000 mL hacminde stok çözeltiler hazırlanmıştır. 50 mL hacminde ve 1, 3, 5, 7 ve 10 mg/L derişimlerinde standart Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> çözeltileri, stok çözeltilerin seyreltilmesiyle hazırlanmışlardır.

### 3.3. Tayin Yöntemi

Yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, metal iyonlarının her adımdaki derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (A-AAS) kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmalar, cihaz için önerilen en uygun koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerde A-AAS cihazının Pb<sup>2+</sup> iyonu için 0-10 mgL<sup>-1</sup>, Cu<sup>2+</sup> iyonu için

0-10 mgL<sup>-1</sup>, Ni<sup>2+</sup> iyonu için 0-10 mgL<sup>-1</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonu için 0-10 mgL<sup>-1</sup> derişim aralığında doğrusal cevap verdiği gözlenmiştir. Cihazın doğrusal cevap verdiği aralıklarda hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak, kalibrasyon grafikleri çizilmiş ve her adımda okunan absorbans değerlerinden derişim değerlerinin bulunmasında bu grafikler kullanılmıştır.

Gözlenebilme sınırı (GS), grafiğin kesme noktasının (*a*) standart sapması olan *S<sub>a</sub>* değerinin üç katının, grafiğin kesme noktasına ilavesi sonucu elde edilen değere (*a*+3*S<sub>a</sub>*) grafikten karşılık gelen derişim değeridir. Kalibrasyon grafikleri için bir kalite ölçütü olan bu değerler, her kalibrasyon grafiği için ayrıca hesaplanmıştır. Her ölçümden önce kalibrasyon işleminde kullanılan standart çözeltilerin absorbansları yeniden okutularak kalibrasyonun geçerliliği kontrol edilmiştir.

### 3.4. Deneysel Çalışma Yöntemi

Misvak dalından elde edilen materyalin (MDM) adsorban olarak kullanılabilmesi için materyal bahsedilen ön işlemlerden geçirilerek, uygun boyutlara ve fiziksel özelliklere getirilmiştir. Ayrıca, sıcak deiyonize su ile defalarca yıkanarak, yıkamanın yüzey alanındaki değişikliklere etkisi de araştırılmıştır. Yüzey alanında bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Kullanılmadan önce 60°C sıcaklıkta bir gece kurutulan ve desikatörde saklanan adsorban, ağır metal adsorpsiyonu çalışmaları için kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

#### 3.4.1. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Adsorban olarak kullanıma hazır hale gelen MDM üzerine, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonları tekli sistemlerde kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak tutturulmuş, bu tutunmaya etki eden parametreler değiştirilerek tutunma için en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Tekli sistemlerin adsorpsiyon özellikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri de birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

##### 3.4.1.1. Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

*Temas Süresi:* MDM üzerine ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için gereken en uygun (optimum) temas süresinin belirlenmesi amacıyla, 5 mgL<sup>-1</sup> derişimindeki bir seri metal iyonu çözeltilisine 0,15 g MDM ilave edilerek 0, 15, 30, 60, 120 ve 150 dakikalık sürelerde ve 200 rpm hızda çalkalanmıştır. İşlem sonunda karışım 2500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış, çözeltide kalan her

bir metal iyonunun derişimi A-AAS yardımıyla belirlenmiştir. En uygun temas süresini belirlemek amacıyla, her metal iyonu için % Adsorpsiyon-temas süresi değerleri grafiğe geçirilmiş ve en uygun temas süresi grafiksel olarak belirlenmiştir.

*pH Etkisi:* Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna pH'ın etkisini gözlemlemek amacıyla her biri farklı pH değerine (pH=1-8) sahip olan 50 mL hacminde ve 5 mg/L derişiminde metal iyonu içeren bir seri çözeltiye 0,15 g MDM ilave edilerek karıştırıcıda 200 rpm hızda, en uygun temas süresince çalkalanmıştır. Karışım 2500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış ve denge pH değerleri tekrar ölçülmüştür. Çözeltide kalan metal iyonu derişimleri de A-AAS yardımıyla belirlenmiştir. pH değerinin etkisini gözlemlemek amacıyla, her metal iyonu için % Adsorpsiyon-pH değişim değerleri grafiğe geçirilmiş ve adsorpsiyon için en uygun pH değerleri belirlenmiştir.

*Adsorban miktarı:* Belirli bir derişimdeki metal iyonunun adsorpsiyonu için kullanılması gereken en uygun adsorban miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Çünkü adsorban miktarının yetersiz olduğu durumlarda adsorpsiyon etkin bir biçimde gerçekleşmeyecek, gerekenden fazla olduğu durumlarda ise çalışmalara ekonomik ve deneysel yük getirecektir. Bu amaçla, en uygun pH değerinde, 50 mL hacim ve 5 mg L<sup>-1</sup> derişime sahip bir seri metal iyonu çözeltisinin içerisine 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 ve 0,200 g MDM ilave edilerek, en uygun temas süresince 200 rpm hızda çalkalanmıştır. Karışım 2500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek katı ve sıvı faz birbirinden ayrılmış, çözeltide kalan her bir metal iyonunun derişimi A-AAS yardımıyla belirlenmiştir. İşlem sonrası her metal iyonu için % Adsorpsiyon-adsorban miktarı değerleri grafiğe geçirilerek en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir.

### 3.4.1.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm çalışmaları oda sıcaklığında, 50 mL hacim ve 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20 başlangıç metal derişimleri ve en uygun pH değerine sahip metal iyonu çözeltilerinin 0,15 g MDM ile en uygun temas süresince 200 rpm hızla karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Karışımlar işlem sonunda 2500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilmiş ve çözeltide kalan her bir metal iyonun derişimi A-AAS yardımıyla belirlenmiştir.

Başlangıç metal iyonu derişimi ve işlem sonrası çözeltide kalan metal iyonu derişimleri bulunarak, deneysel izoterm verileri elde edilmiştir. Bu deneysel veriler

adsorpsiyon olayının doğasını tanımlayan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak, adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve grafiklerin yorumlanmasıyla adsorpsiyon olayının doğasını belirleyen en uygun izoterm modeli belirlenmiştir.

### 3.4.1.3. Geri Alınabilirlik ve Geri Kazanım

MDM kullanılarak adsorplanan metal iyonlarının, 1- Adsorbanın yeniden kullanılabilmesi, 2- Metal iyonlarının zararsız bileşikler hale dönüştürülebilmesi için geri alınabilirlik veriminin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaçla, deneysel olarak belirlenen en uygun koşullarda öncelikle adsorpsiyon olayı gerçekleştirilmiş, ardından karışım santrifüjlenerek metal iyonu içeren adsorban ayrılarak etüvde kurutulmuştur. Adsorban tarafından adsorplanan metal iyonu derişimini hesaplamak amacıyla çözeltide kalan metal iyonu derişimi A-AAS kullanılarak belirlenmiş ve başlangıç ve son derişim arasındaki farktan faydalanılarak adsorban tarafından tutulan metal iyonu miktarı hesaplanmıştır. Daha sonra adsorban üzerine 50 mL 0,1 M HCl çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış ve metal iyonlarının yeniden çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Çözeltiye alınan metal iyonlarının derişimi yine A-AAS kullanılarak belirlenmiş ve geri alınabilirlik verimleri hesaplanmıştır.

### 3.5. Elementel Analiz ve Taramalı Elektron mikroskobu (SEM)

Elementel Analiz için, He ve O<sub>2</sub> gazlı Elementar Vario Micro Cube model cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz; katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında yer alan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürdün (S) aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Elementar Vario Micro Cube cihazıyla homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro seviyede analizi yapılabilmektedir. Karbon, hidrojen, azot ve kükürdün aynı anda analiz süresi en çok 3 dakika sürmektedir. CHNS analizinde yanma sonucu karbon, CO<sub>2</sub>; hidrojen, H<sub>2</sub>O; azot, N<sub>2</sub>; ve kükürt ise SO<sub>2</sub> gazına dönüşmektedir. Cihaz, bu gazların miktarları üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarlarını yüzde olarak vermektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) olarak, JEOL JSM 5600 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) kalın bile olsa örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansıması yoluyla incelenebilir. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın

tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. SEM 'in ayırma gücü genellikle 10nm mertebesindedir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak, elektromanyetik mercekle toplanan elektron demetinin (enerjisi 200eV ile 100 keV arasında olabilir) incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

### 3.6. Çalışmalarda Kullanılan Denklemler ve Eşitlikler

Deneyler sırasında gerekli olan tüm hesaplamalar, çizilen deneysel grafiklerden geçen en uygun doğrunun denklemi (regresyon), korelasyon ve regresyon katsayıları ( $r$  ve  $r^2$ ), ortalama absorbanslar, % bağıl standart sapma ve en düşük tayin sınırı değerleri MS Excel tablo-işlem paket programı kullanılarak bilgisayar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Çözelti derişimleri UV-VIS ve A-AAS yöntemleri kullanılarak absorbans halinde okunmuş ve ilgili kalibrasyon grafikleri ve eşitlikleri kullanılarak bilinmeyen derişimler hesaplanmıştır. Deneylerde yapılan her işlem en az üç kez tekrarlanarak, Grubb's testine göre sapan veriler atılmış ve ortalama sonuçlar bağıl standart sapmalarıyla birlikte sunulmuştur.

Adsorpsiyon olaylarının izlenmesi sırasında, MDM tarafından adsorplanan metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri (mg adsorplanan iyon/g adsorban) ve % adsorpsiyon değerlerinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılmıştır. Çözelti derişimleri oldukça seyreltik olduğundan yoğunlukları  $1 \text{ g mL}^{-1}$  olarak kabul edilmiş ve deneylerde  $\text{mgL}^{-1}$  derişim ( $\text{mgkg}^{-1}$ )  $\approx \text{mgL}^{-1}$  olarak kullanılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi (mg g}^{-1}\text{)} = (C_{\text{adsorplanan}} V) / m \quad (9)$$

$$C_{\text{adsorplanan}} = \text{MDM üzerinde adsorplanan metal derişimi (mgL}^{-1}\text{)},$$

$$C_{\text{adsorplanan}} = C_{\text{başlangıç}} - C_{\text{çözelti}} \quad (10)$$

$$C_{\text{başlangıç}} = \text{Başlangıçtaki metal iyonu derişimi (mgL}^{-1}\text{)},$$

$$C_{\text{çözelti}} = \text{Adsorpsiyon işleminden sonra sulu fazda kalan metal iyonu derişimi (mgL}^{-1}\text{)},$$

$$V = \text{Çözelti hacmi (L)},$$

$m = \text{MDM miktarı (g)}$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = (C_{\text{adsorplanan}} / C_{\text{başlangıç}}) 100 \quad (11)$$

İzoterm eşitliklerinin belirlenmesi aşamasında, Freundlich izotermi için verilen **Eşitlik 8** ve Langmuir izotermi için verilen **Eşitlik 15** kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve adsorpsiyon olayının doğasını tanımlayan en uygun izoterm grafiksel olarak belirlenmiştir. Giriş kısmında verilen Langmuir izotermindeki  $a$  ve  $b$  sabitleri deneysel olarak bulunabilmekte ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$a = K V_m \quad (12)$$

$$b = K \quad (13)$$

$K$ : Denge sabitidir ve adsorpsiyon ısı ile değişir.

$$K = K_0 e^{(q/RT)} \quad (14)$$

$q$ : Adsorpsiyon ısı

$V_m$ : Tek tabaka kapasitesidir.

Bu durumda, doğrusal şekle dönüştürülmüş Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_f \cdot V_m} + \frac{C}{V_m} \quad (15)$$

MDM üzerinde adsorplanan metal iyonlarının geri kazanım verimi % desorpsiyon cinsinden aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = (C_{\text{adsorplanan}} / C_{\text{desorplanan}}) 100 \quad (16)$$

$C_{\text{adsorplanan}}$ : Adsorplanan metal iyonu derişimi ( $\text{mgL}^{-1}$ ),

$C_{\text{desorplanan}}$ : Geri alınma sonucunda asitli çözeltide bulunan metal iyonu derişimi ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

Kalibrasyon grafiklerinin denklemlerinin bulunmasında, korelasyon ve regresyon katsayılarının hesaplanmasında ve gözlenebilme sınırının (GS) hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanılmıştır.

Doğrusal bir kalibrasyon grafiğinin uyduğu eşitlik  $y = bx + a$  şeklinde bir doğru denkleminde verilmektedir. Eşitlikteki,  $y$  analizi yapılan maddeye cihazın verdiği cevabı (absorbans),  $x$  ise analizi yapılan maddenin derişimini ( $\text{mgL}^{-1}$ ) ifade etmektedir. Her kalibrasyon grafiği için eğim ( $b$ ) ve kesim noktası ( $a$ ) ve bu değerlerin standart sapmaları ( $S_a$  ve  $S_b$ ) aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla el ile veya MS Excel programının hazır istatistiksel eklentileri yardımıyla otomatik olarak hesaplanmış, en düşük tayin sınırı olan  $3S_a+a$  değerine karşılık gelen derişimler ise kalibrasyon denklemleri kullanılarak  $\text{mgL}^{-1}$  cinsinden bulunarak grafiklerle birlikte sunulmuştur.

Kalibrasyon grafiklerini tanımlayan büyüklüklerin hesaplandığı ve en düşük tayin sınırının belirlenmesinde kullanılan temel bazı eşitlikler aşağıda verilmiştir:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \text{ ve } \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

$$1. \text{ Doğrunun eğimi (b), } b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (17)$$

$$2. \text{ Doğrunun kesim noktası (a), } a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (18)$$

$$3. \text{ Korelasyon katsayısı (r), } r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[ \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (19)$$

$$4. \text{ } y\text{-yönündeki hatalar, (} s_{y/x} \text{), } s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} \quad (20)$$

$$5. \text{ Eğimin standart sapması, } s_b, \quad s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (21)$$

$$6. \text{ Kesme noktasının standart sapması, } s_a, \quad s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (22)$$



Çizilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusallıkları korelasyon katsayılarına ( $r^2$ ) bakılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, çizilen kalibrasyon grafikleri üzerinde bulunan her noktanın deneysel hatası, grafik üzerinde  $y$ -hata çubukları olarak gösterilmiştir.

### ÖZET ÇIKTISI

<i>Regresyon İstatistikleri</i>	
Çoklu R	0,999243
R Kare	0,998486
Ayarlı R Kare	0,998234
Standart Hata	0,23407
Gözlem	8

$r$   
 $r^2$   
 $S_{y/x}$

} Gereken değerler

### ANOVA

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Anlamlılık F</i>
Regresyon	1	216,8696547	216,8697	3958,279	1,08407E-09
Fark	6	0,328733255	0,054789		
Toplam	7	217,198388			

Gereken değerler

	<i>Katsayılar</i>	<i>Standart Hata</i>		
}	Kesme noktası ( <i>a</i> )	-0,20012	0,10262525	$S_a$
	Eğim ( <i>b</i> )	0,15993	0,002542009	$S_b$

} Gereken değerler

Gerek duyulmayan güven aralığı vb. diğer regresyon verileri bu kısma alınmamıştır.

Kalibrasyon grafikleri için hesaplanan GS (gözlenebilme sınırı) değerleri, kesme noktasına, kesme noktasının standart sapmasının üç katının eklenmesiyle bulunan sinyale karşılık gelen derişim olarak hesaplanmıştır.

Gözlenebilme sınırı,  $(a+3*s_a)=bx + a$  eşitliğinden  $x$  değerine karşılık gelen derişimdir.

## IV. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Misvak Ağacı Dallarının Adsorban Olarak Hazırlanması

#### 4.1.1. Misvak Ağacı Dallarının Tanecik Boyutunun Küçültülmesi

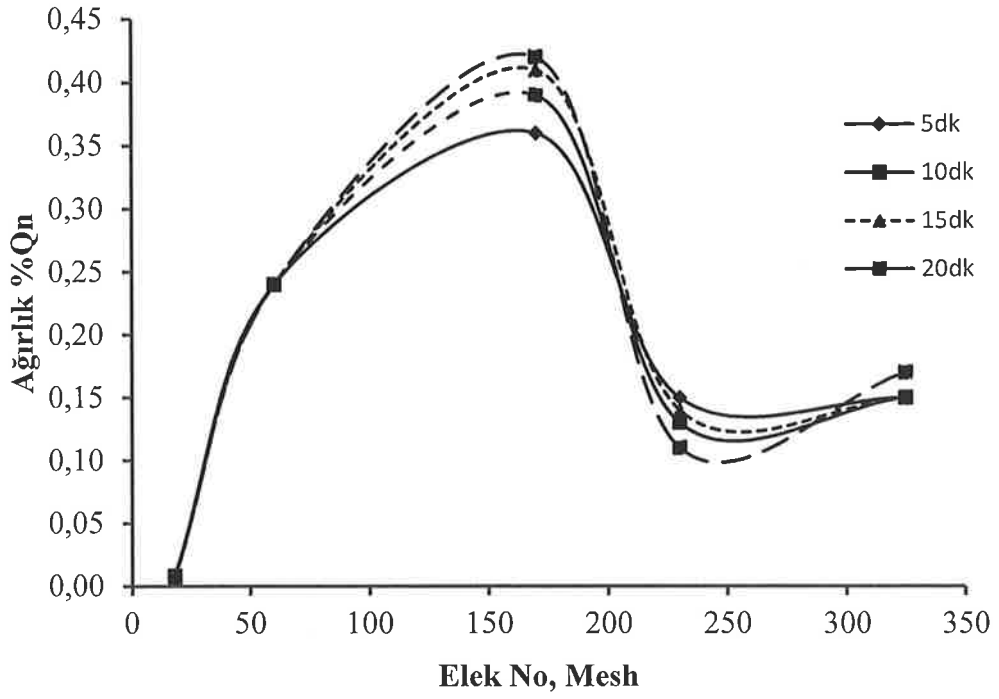
Samsun'un değişik yerel satıcılarından alınan, irili ufaklı misvak dalları önce metal içermeyen obsidiyen tokmak ile ezilip parçalanmış ve boyutları iyice küçültülmüştür. Daha sonra bu parçalar, Arzum Mulino marka kahve öğütücüsüyle 5 dakika civarında öğütülmüştür. Boyutun daha da küçültülebilmesi için etüvde 1 gece kurutulan bu parçaların daha sonra tekrar öğütücüye konularak iyice öğütülmesi sağlanmıştır.

#### 4.1.2. Elek Analizi

Odunsu materyalin sürtünme etkisiyle yanmasını engellemek için belirli sürelerde öğütülme işlemi gerçekleştirilmiş ve tanecik boyutları küçültülmüştür. Misvak dallarının öğütülmesiyle elde edilen ürün Sieve Shaker marka, Octagon 200 Test model sarsmalı elek kullanılarak elek analizi uygulanmış, tanecikler 18, 60, 170, 230, 325 mesh boyut kategorilerine ayrılmıştır.

**Çizelge 4.1.** Elek boyutu ve % bağıl ağırlık değerleri

Elek No	5dk	10dk	15dk	20dk
18	0,0086	0,0081	0,007	0,0075
18/60	0,24	0,24	0,24	0,24
60/170	0,36	0,39	0,41	0,42
170/230	0,15	0,13	0,14	0,11
230/325	0,15	0,15	0,15	0,17
Elek Altı	0,02	0,009	0,013	0



Şekil 4.1. Diferansiyel analiz grafiği (Mesh olarak).

#### 4.2. Misvak Ağacı Dalının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

170 mesh boyuttaki numune temel alınarak fiziksel ve kimyasal özellik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemler sonucunda elde edilen veriler **Çizelge 4.2.**' de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. 170 mesh boyuttaki öğütülmüş misvak dallarının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal özellikler	Yüzde (%)
Nem	7,92
150 °C Uçucu madde	0,65
700 °C Kül	1,70
Toplam yanabilen madde	89,8
Elementel analiz	C(38,84), H(5,80), S(1,72), N(0,54)
<b>Fiziksel özellikler</b>	
<b>Birim</b>	
Yüzey alanı (BET)	0,5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Yığın yoğunluğu	0,534 g cm <sup>-3</sup>

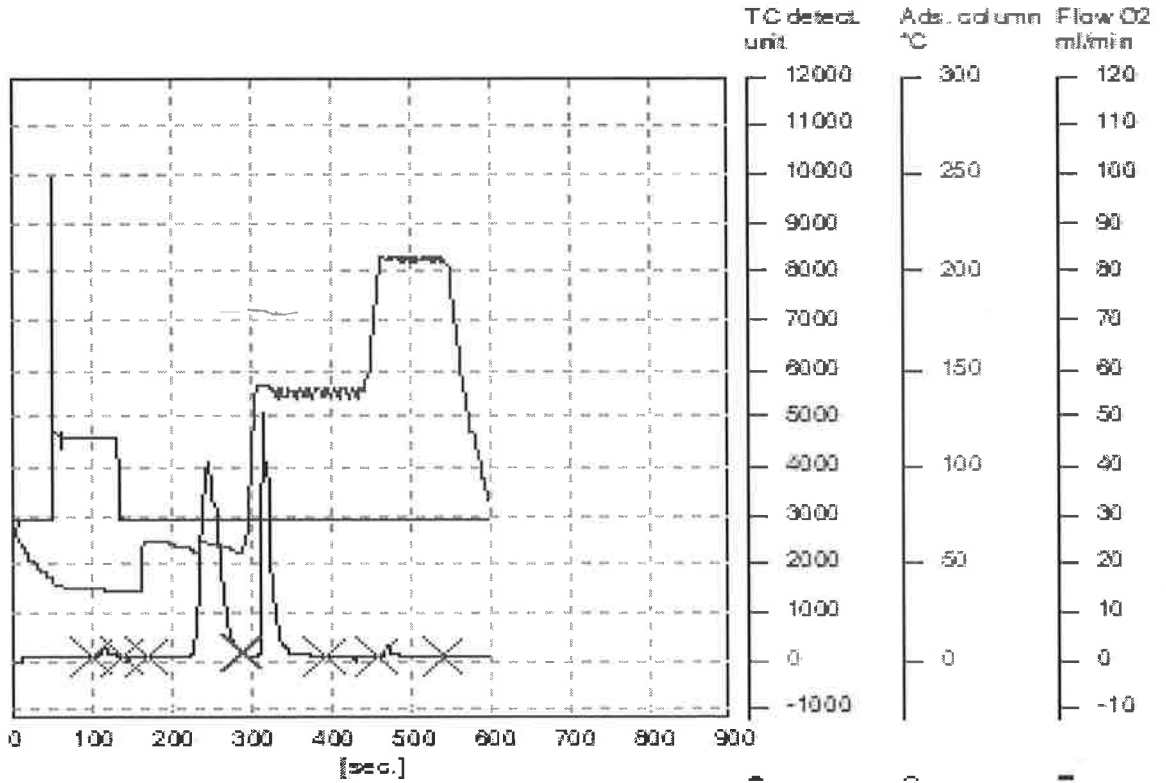
### 4.3. Elementel Analiz ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elementel Analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında yer alan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) elementlerinin aynı anda tayinine yönelik yapılan analiz yöntemidir.

170 mesh boyutunda öğütülmüş misvak dalı materyali deiyonize sıcak su (80°C) kullanılarak yıkanmıştır. Bu yıkama işlemi etilalkol ve hekzan gibi çözücülerle devam ettirilmiş, numune kurutulup elementel analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda % C, H, N ve S belirlenerek **Çizelge 4.3'** de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Sıcak su, etilalkol ve hekzanla yıkanmış MDM'nin % C,H,N ve S değerleri

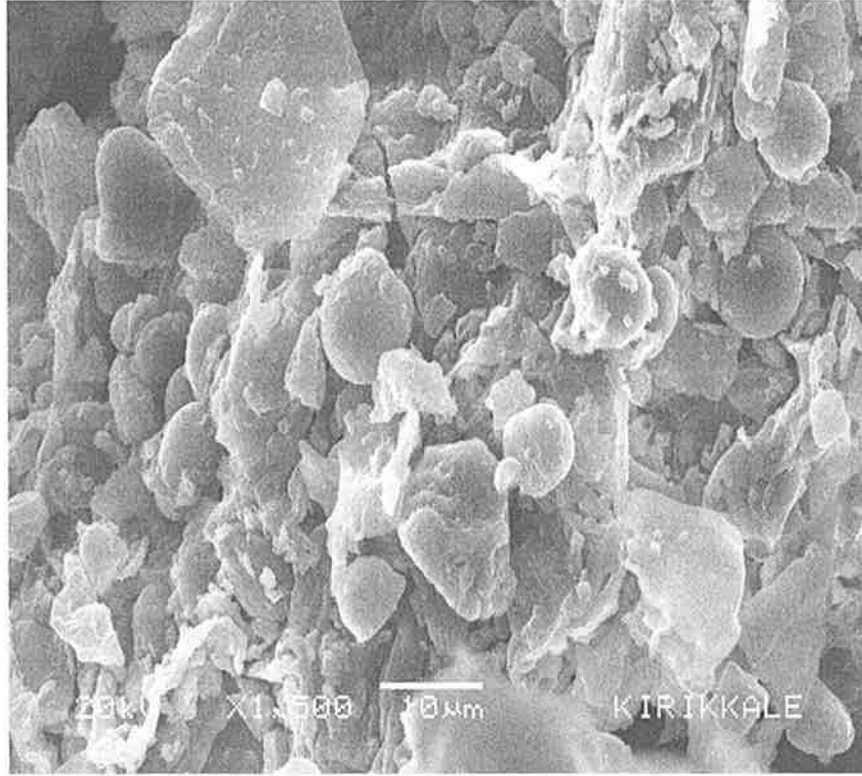
No.	Name	Weight [mg]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	N Area	C Area	H Area	S Area	Date Time
Z3	NE	1.1520	0.54	38.84	5.804	1.717	241	10490	5093	328	19.12.2011 14:05



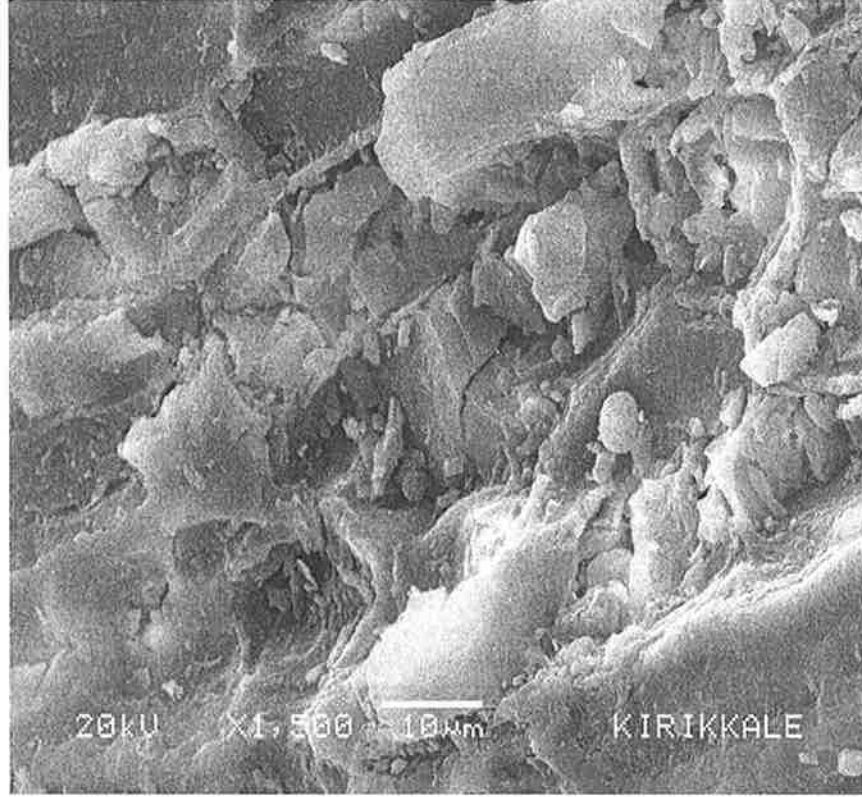
**Şekil 4.2.** Sıcak su, etilalkol ve hekzanla yıkanmış MDM'nin Elementel Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM); Öğütülmüş misvak dallarının yapısında bulunan suda çözünür maddelerin temizlenmesi ve nispeten daha saf ve tekrarlanabilir

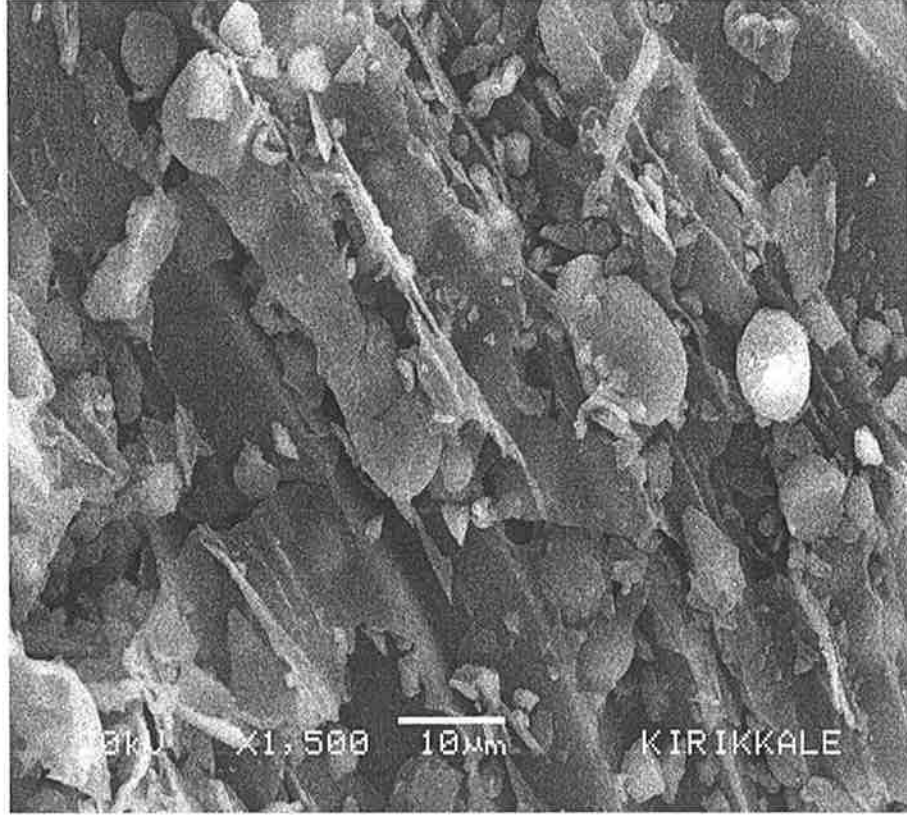
yapıda bir adsorban elde edilmesi için işlemler gerçekleştirilmiştir. 170 mesh boyutundaki öğütülmüş misvak dalı materyalinin yıkanmamış, sıcak su ile yıkanmış, etilalkolle ve hekzanla yıkanmış halleri elektron mikroskobuyla görüntülenmiş ve bu görüntüler Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



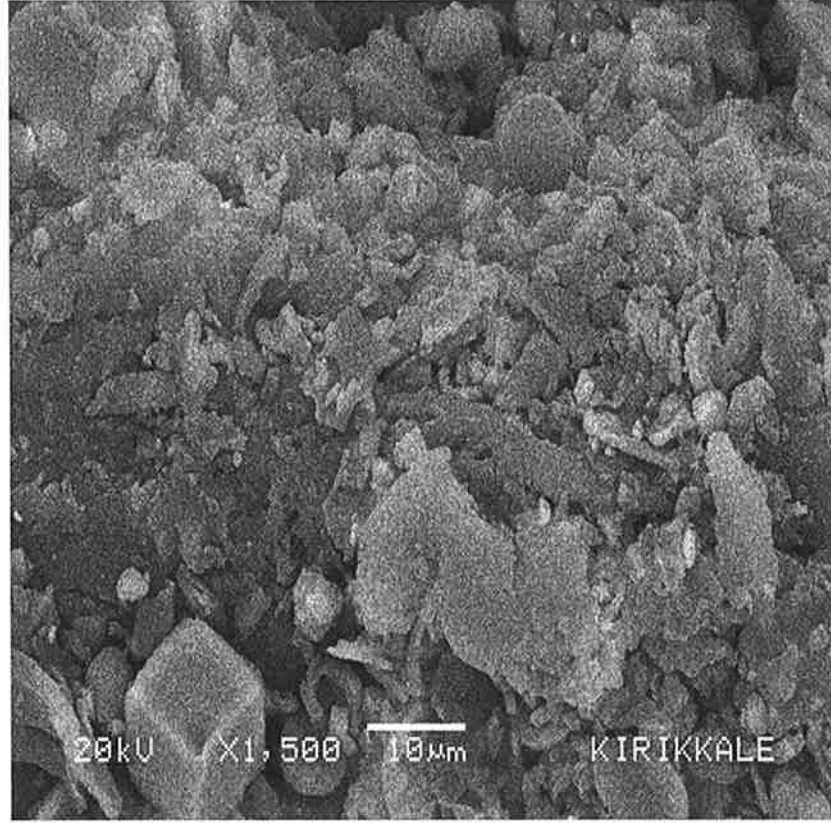
Şekil 4.3. Yıkanmamış MDM' nin Elektron mikroskobu görüntüsü



**Şekil 4.4.** Sıcak su ile yıkanmış MDM' nin Elektron mikroskobu görüntüsü



**Şekil 4.5.** Etilalkol ile yıkanmış MDM'nin Elektron mikroskobu görüntüsü



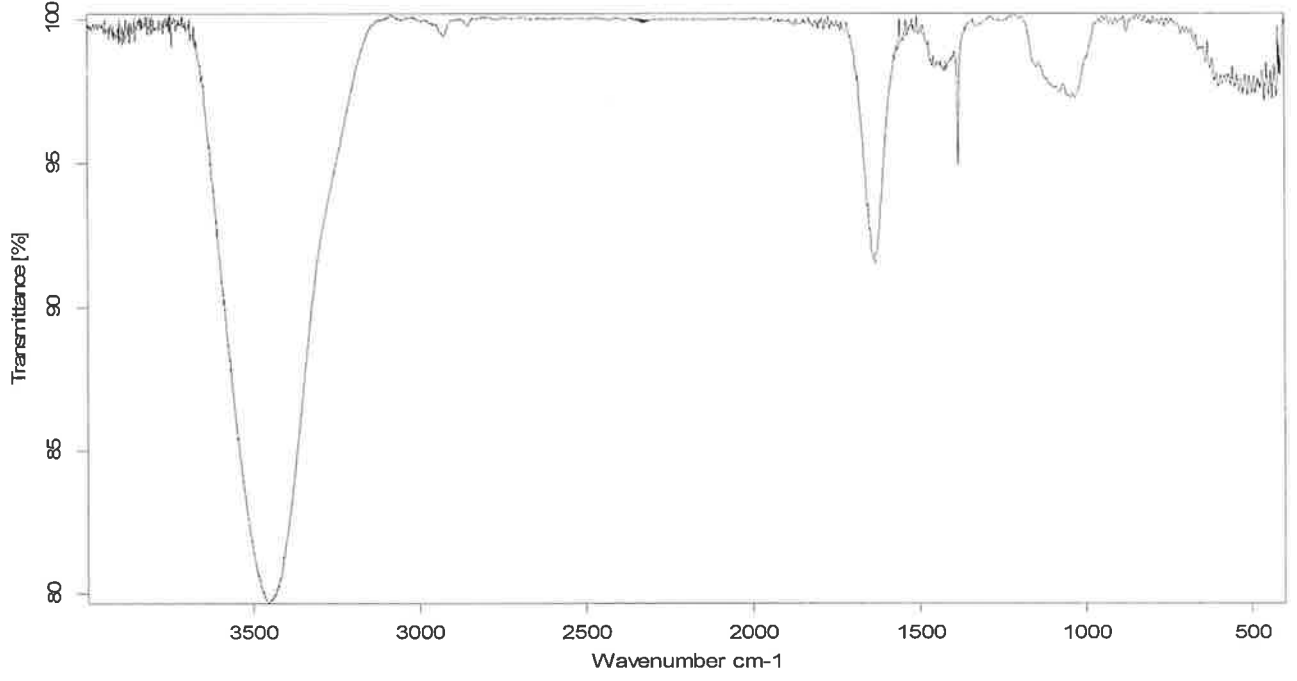
**Şekil 4.6.** Hekzan ile yıkanmış MDM' nin Elektron mikroskobu görüntüsü

Elektron mikroskobuyla çekilen görüntüler ışığında misvak dallarının yapısında bulunan çözünür maddelerin en çok suyla ve etil alkolle yıkama işleminden sonra temizlendiği gözlemlenmiştir. Görüntüler apolar yapıya sahip olan hekzanın temizleme başarısının etilalkol ve sıcak suya oranla daha az olduğunu göstermektedir. Su ucuz olduğundan yıkama işleminde etilalkol tercih edilmemiştir.

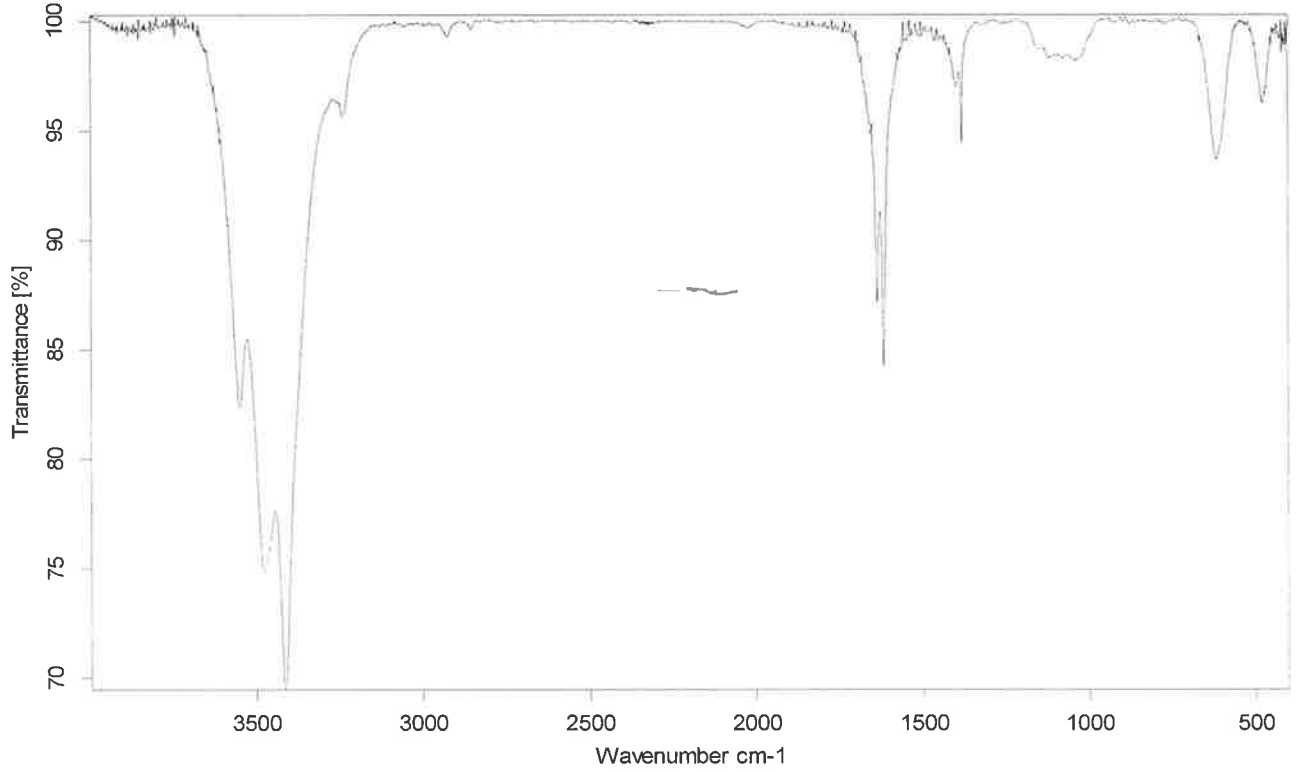
#### **4.4. IR Spektrumları**

170 mesh boyutundaki öğütülmüş misvak dalı materyalinin, yıkanmamış, 5 kez saf su, 1 kez etilalkol ve 1 kez hekzanla yıkanmış ve kurutulmuş katı materyalin 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında IR spektrumları alınmış ve spektrumlar **Şekil 4.7, 4.8, 4.9 ve 4.10**'da verilmiştir.

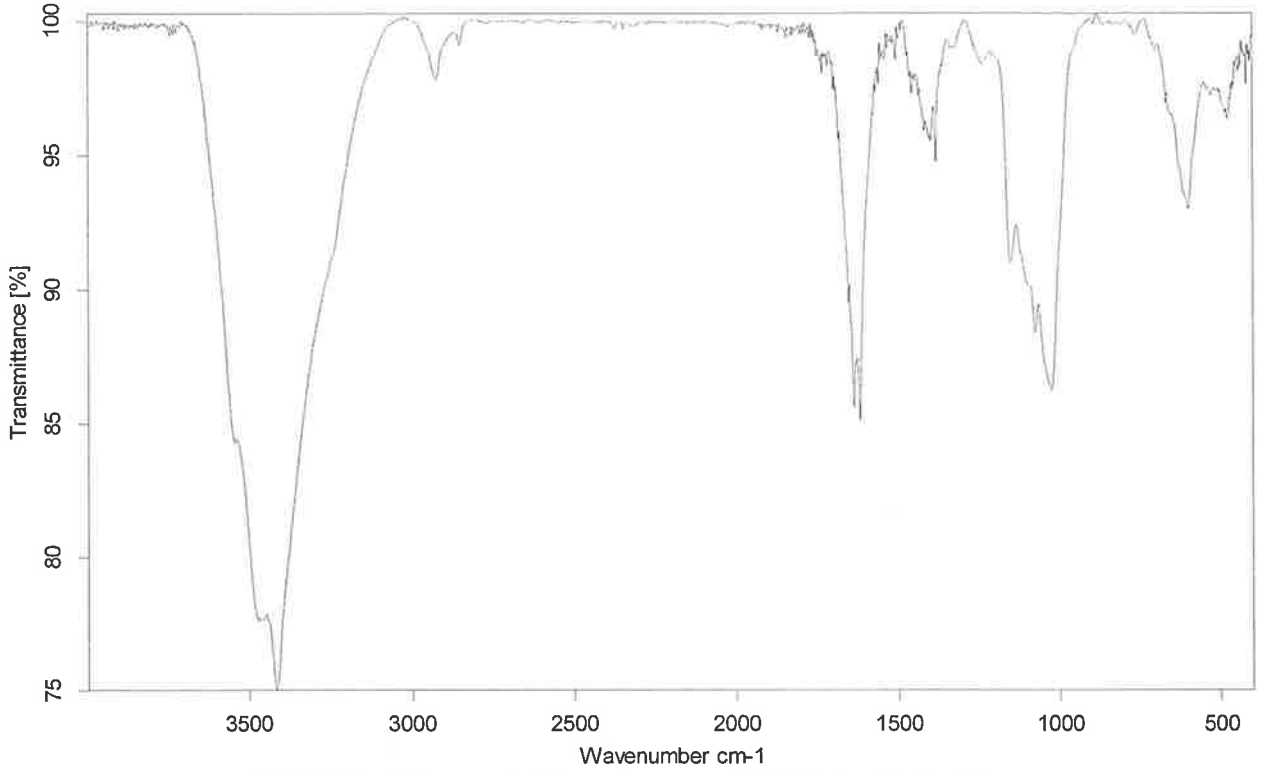




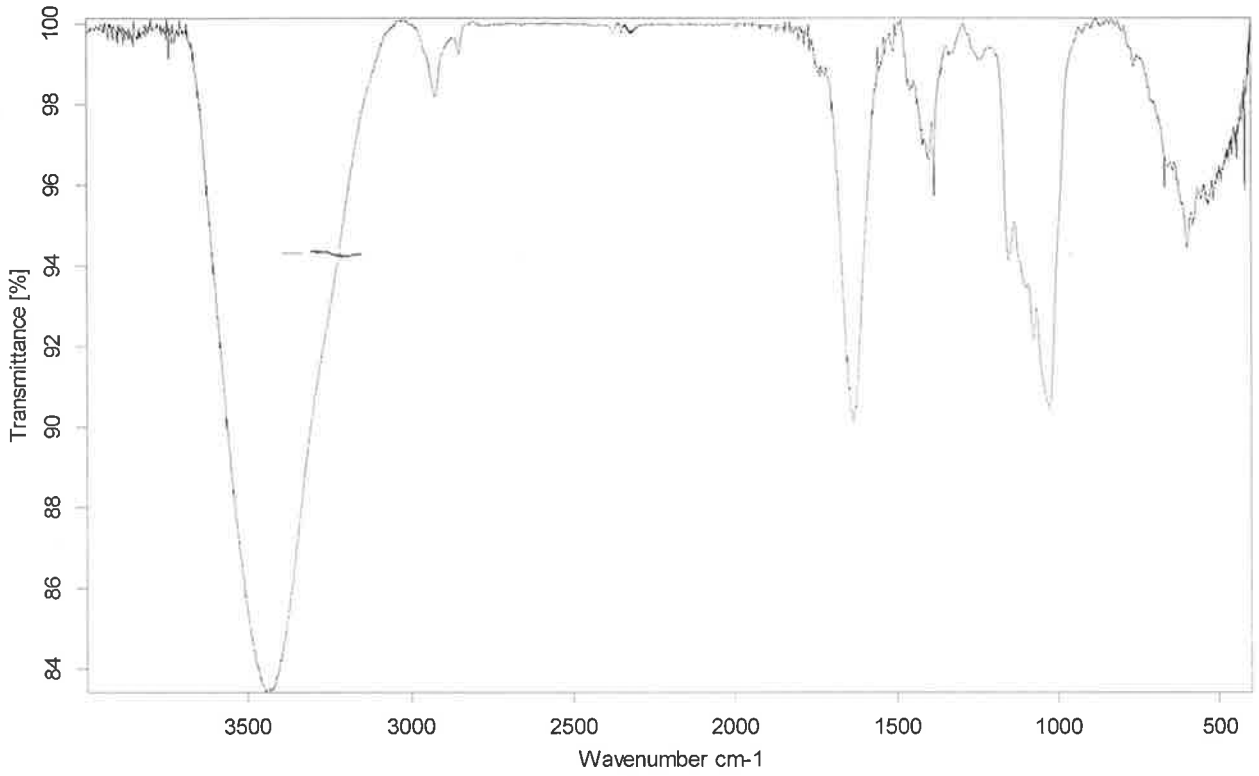
Şekil 4.7. Yıkanmamış MDM'nin IR Spektrumu



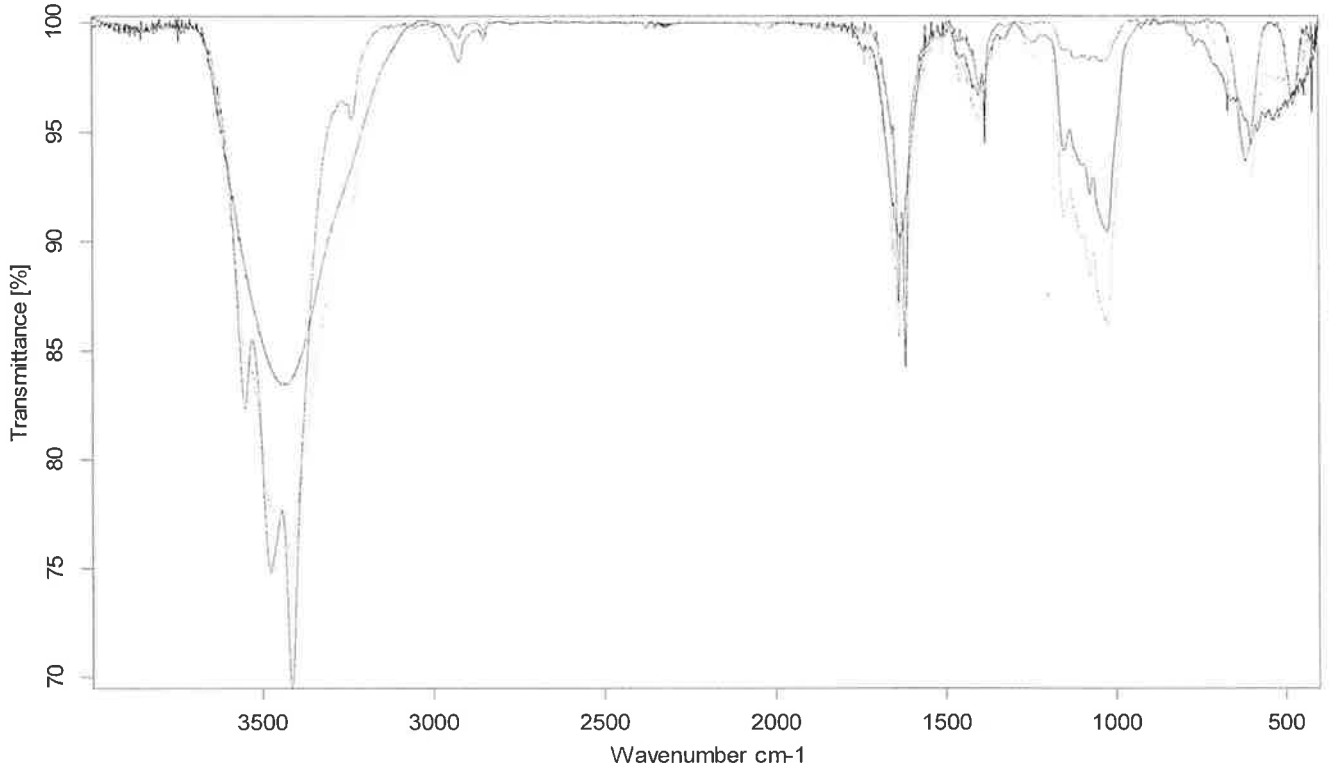
Şekil 4.8. Saf su ile 5 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu



Şekil 4.9. Etil alkolle 1 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu



Şekil 4.10. Hekzanla 1 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumu



**Şekil 4.11.** Saf su, etilalkol ve hekzanla 5 kez yıkanmış MDM'nin IR Spektrumları

Odunsu bitkilerin çekilen IR Spektrumlarında görülen pikler bitkinin bulunduğu konuma göre (güneşe bakış açısı, kırsal alanda olması, kentsel alanda olması, toprak cinsi vb.) değişik pikler verdiği için piklerin hangi gruplara denk geldiği konusunda kesin bilgi verilememektedir.

Literatürde, Suudi Arabistan'ın 4 farklı bölgesinden alınan (Jezan, Al-Gunfida, El-Teif, El-Leith) misvak dallarının FTIR Spektrumları alınmış,  $3400 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde -OH gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Bu titreşimlerin geniş bir bant oluşturduğu rapor edilmiştir (Bahabri, 1998). Bu çalışmada da saf su, etanol ve hekzanla yıkanan MDM örneklerinin FTIR Spektrumlarında  $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarında -OH gerilme titreşimleri gözlenmiştir. Etanol ve saf suda daha keskin ve dar bir -OH gerilme piki gözlenirken, hekzanla yıkanan örneklerde daha geniş bir bant gözlenmiştir. Elementel analizde azot bulunması nedeniyle,  $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde proteinlerdeki amin gruplarının -NH gerilme titreşimleri verebileceği düşünülmüştür.  $1650-1580$  bölgesindeki -NH eğilme bandı olduğu düşünülen bant, hangi yıkama işlemi yapılırsa yapılsın azot içeren grubun uzaklaştırılmadığını göstermektedir.  $2920-2840 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde alifatik C-H grupları ve  $1735 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ise C=O gerilme titreşimleri gözlenmiştir.  $1600 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bandın, C=C gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bant, yapıda C-N gruplarının olabileceğini göstermektedir. 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bantların C=O esneme titreşimlerine ait olabileceği düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçları MDM'nin yapısında ayrıca S (Kükürt) bulunduğunu göstermektedir. Bu nedenle yapıda sülfür içeren grupların da olabileceği düşünülmüştür ve 750-1050  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantların S=O veya S-O gerilme titreşimlerine ait olabileceği sanılmaktadır. Misvak dallarının yapısında flor bileşikler de bulunduğundan, 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$  ve 500-800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen bantların alifatik C-F titreşimlerine ait olabileceği düşünülmektedir.

#### 4.5. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu

Öğütülmüş, yıkanmış, kurutulmuş, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş olan misvak ağacı dalı materyalinin (MDM) metal iyonlarını tutma özelliğinin araştırılması sırasında, çevrede ve atık sularda yaygın olarak bulunan ve canlı organizmalar için oldukça zararlı olan  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları seçilmiştir. Bu amaçla,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları MDM üzerine tekli olarak kesikli yöntem kullanılarak tutturulmuş ve adsorpsiyona etki eden tüm faktörler deneysel olarak incelenmiştir.

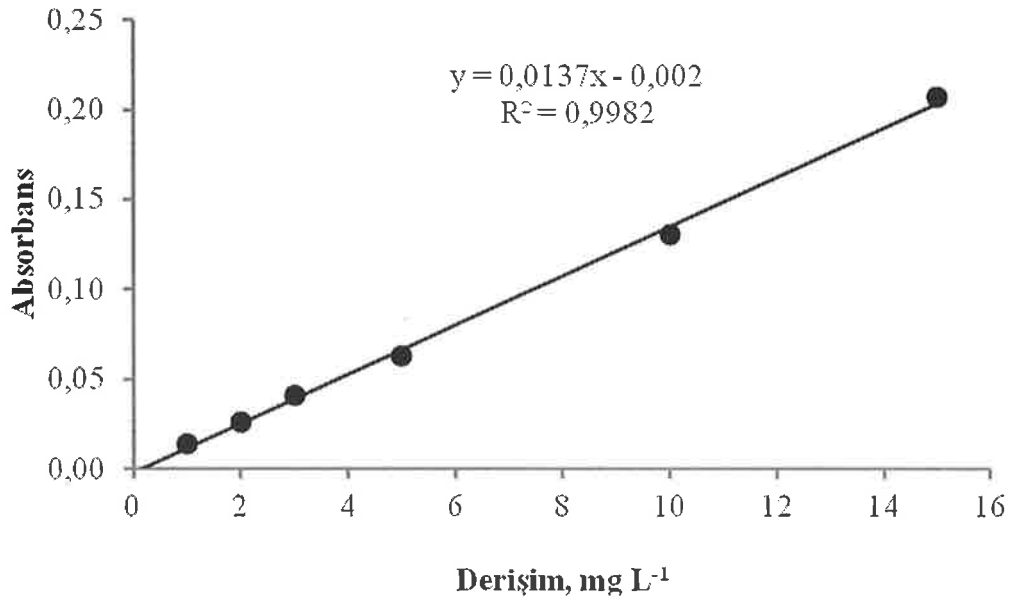
##### 4.5.1. Metal İyonlarının Kalibrasyon Grafikleri

Çalışmalar sırasında  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının çözelti ortamındaki derişimlerinin deneyin her safhasında A-AAS kullanılarak tayin edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, her metal iyonu için kalibrasyon grafikleri oluşturularak nicel tayin için gerekli olan kalibrasyon eşitlikleri elde edilmiştir. Yapılan her deneysel ölçüm öncesinde, karanlıkta muhafaza edilen kalibrasyon çözeltileri yeniden kullanılarak kalibrasyonun geçerliliği kontrol edilmiş ve kalibrasyon eşitliği kullanılarak çözeltilerde bulunan metal iyonu derişimleri hesaplanmıştır.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  iyonu için elde edilen tüm kalibrasyon verileri **Çizelge 4.4, 4.5, 4.6, 4.7**'de, kalibrasyon grafikleri de **Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15**'de sunulmuştur. Çalışmalar sırasında yapılan tüm hesaplamalar ve grafik çizimleri MS Excel tablo işlem programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.5.1.1. Pb<sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu

Çizelge 4.4. Pb<sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbans ve gözlenebilirlik sınırı (GS) değerleri

Derişim(mgL <sup>-1</sup> )	Absorbanslar			Ortalama Absorbans	%BSS
1	0,014	0,013	0,014	0,013	7,69
2	0,028	0,025	0,025	0,026	6,66
3	0,043	0,041	0,039	0,041	4,87
5	0,063	0,062	0,064	0,063	1,58
10	0,131	0,127	0,134	0,130	2,77
15	0,208	0,208	0,205	0,207	0,83
$y=0,0137(\pm 0,0003)x-0,0022(\pm 0,0023)$ $GS=0,501\text{mgL}^{-1}$					

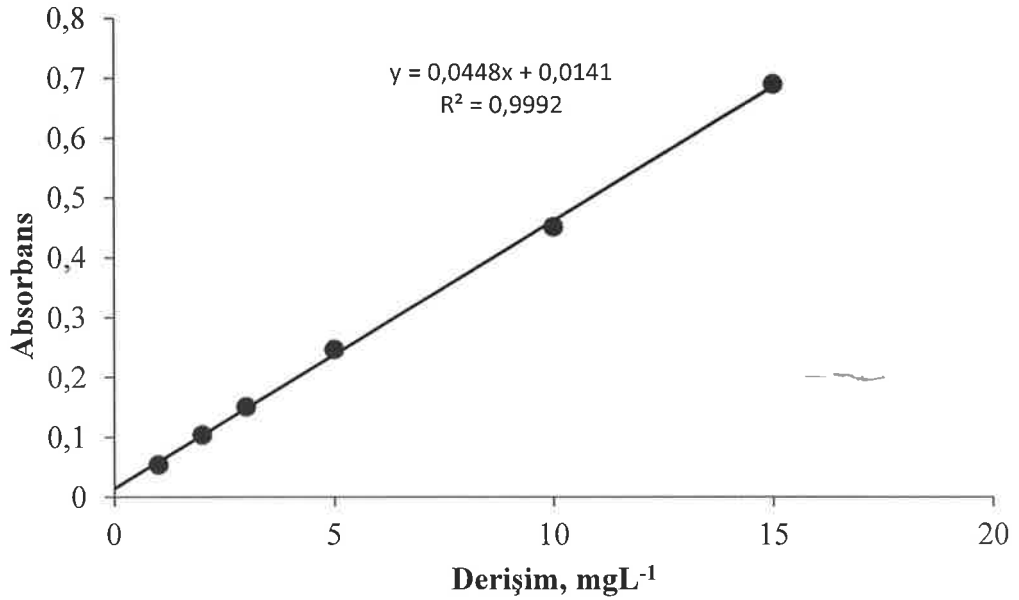


Şekil 4.12. Pb<sup>2+</sup> iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği

#### 4.5.1.2. Cu<sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu

Çizelge 4.5. Cu<sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbans ve gözlenebilirlik sınırı (GS) değerleri

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbanslar			Ortalama Absorbans	%BSS
1	0,054	0,055	0,053	0,054	1,31
2	0,106	0,105	0,102	0,104	2,04
3	0,153	0,151	0,151	0,151	0,93
5	0,246	0,249	0,247	0,247	0,64
10	0,452	0,453	0,451	0,452	0,22
15	0,693	0,689	0,688	0,690	0,38
$y=0,0448(\pm 0,0006)x-0,00482(\pm 0,0048)$ $GS=0,323 \text{ mgL}^{-1}$					

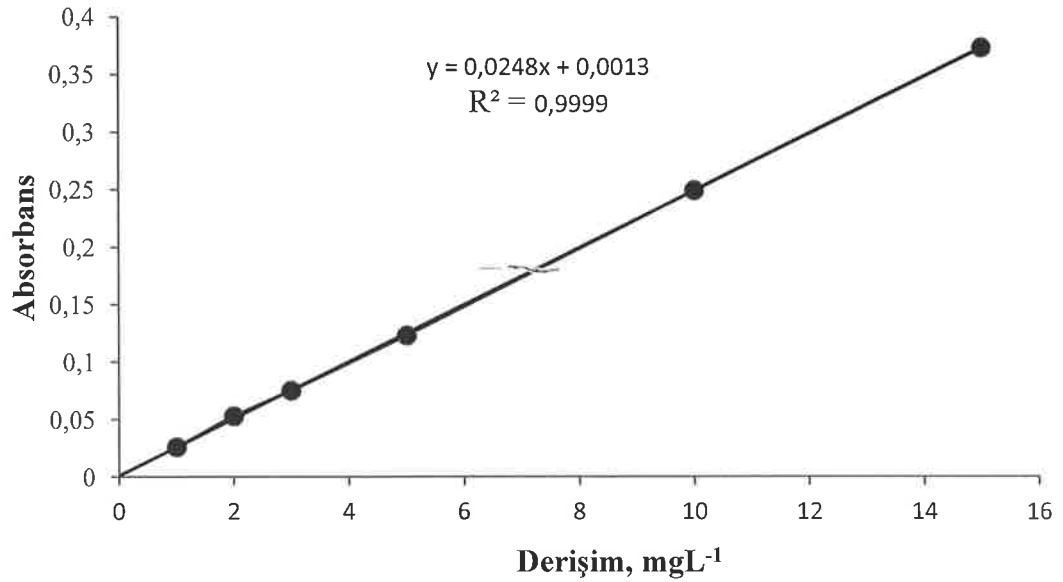


Şekil 4.13. Cu<sup>2+</sup> iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği

#### 4.5.1.3. Ni<sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu

Çizelge 4.6. Ni<sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbans ve gözlenebilirme sınırı (GS) değerleri

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbanslar			Ortalama Absorbans	%BSS
1	0,026	0,027	0,026	0,026	2,72
2	0,055	0,053	0,053	0,053	2,66
3	0,074	0,076	0,076	0,075	1,63
5	0,124	0,123	0,122	0,123	0,81
10	0,249	0,248	0,250	0,249	0,40
15	0,372	0,373	0,374	0,373	0,26
$y=0,0248(\pm 0,0001)x+0,0013(\pm 0,0010)$ GS=0,120 mgL <sup>-1</sup>					

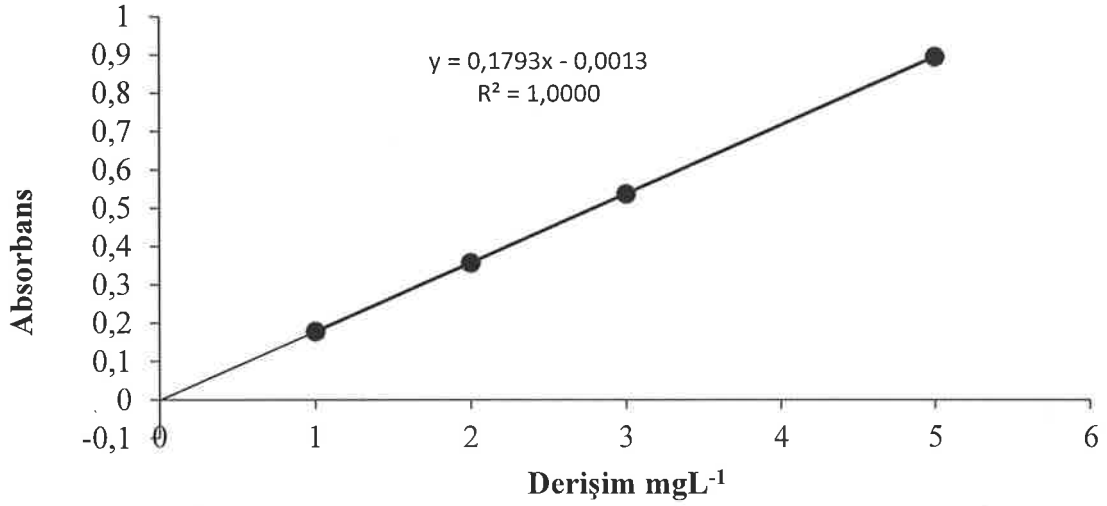


Şekil 4.14. Ni<sup>2+</sup> iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği

#### 4.5.1.4. Cd<sup>2+</sup> İyonunun Kalibrasyonu

Çizelge 4.7. Cd<sup>2+</sup> iyonu için ortalama absorbans ve gözlenebilirlik sınırı (GS) değerleri

Derişim (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbanslar			Ortalama Absorbans	%BSS
1	0,179	0,178	0,177	0,178	0,56
2	0,356	0,357	0,358	0,357	0,28
3	0,538	0,537	0,536	0,537	0,18
5	0,897	0,896	0,894	0,895	0,19
$y=0,1793(\pm 0,0001)x-0,0013(\pm 0,0009)$ GS=0,010 mgL <sup>-1</sup>					



Şekil 4.15. Cd<sup>2+</sup> iyonunun A-AAS kalibrasyon grafiği

#### 4.6. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Etki Eden Faktörler

MDM'nin adsorplama yeteneğine etki eden temas süresi, adsorban miktarı ve çözeltinin pH değeri gibi deneysel faktörler incelenmiştir. MDM üzerinde tekli olarak Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup>, iyonları her seferinde kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak tutturulmuş, elde edilen adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve en uygun izoterm eşitlikleri deneysel olarak belirlenmiştir.



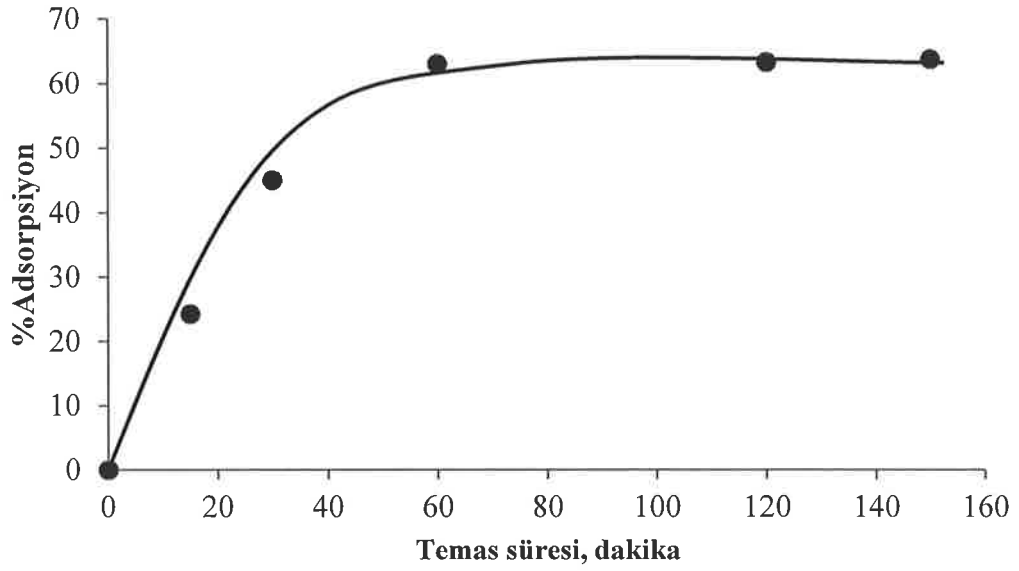
#### 4.6.1. Temas Süresinin Etkisi

MDM ile metal iyonlarının etkileşmesi ve meydana gelen adsorpsiyonun dengeye ulaşması için geçen süreye temas süresi adı verilmektedir ve bu süre deneysel olarak belirlenmektedir. Temas süresi deneyleri koşullara göre 30 dakikadan 24 saate kadar değişebilmektedir. Ancak ekonomik koşullar ve sınırlı zaman nedeniyle bu süre 10 dakika ile 3 saat arasında sınırlı tutulmuştur.

Temas süresi için, 50 mL hacminde  $5 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $5 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $5 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $5 \text{ mgL}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  çözeltileri stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmış ve içerisine 0,15 g MDM ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında sürekli olarak karıştırılan çözeltilerden 0 ile 180 dakika arasında periyodik örnekler alınarak analiz edilmiş ve her adımda % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilerek en uygun temas süreleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar tüm metal iyonları için Çizelge 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19'da sunulmuştur.

**Çizelge 4.8.**  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ( $25^\circ\text{C}$ , 0,15g MDM).

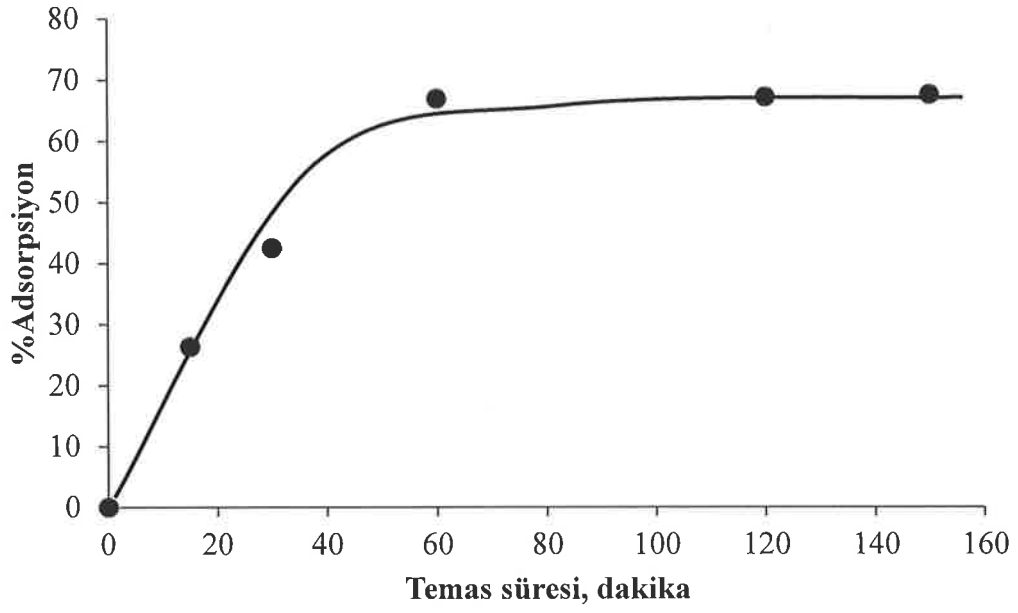
Temas Süresi (dakika)	Ortalama Absorbans n=3	$C_{\text{Çözelti}} (\text{mgL}^{-1})$	$C_{\text{Tutunan}} (\text{mgL}^{-1})$	%Adsorpsiyon	%BSS
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,074	3,789	1,211	24,22	2,70
30	0,061	2,748	2,252	45,04	3,66
60	0,048	1,852	3,148	62,99	5,31
120	0,045	1,837	3,163	63,26	3,51
150	0,039	1,814	3,186	63,72	5,44



Şekil 4.16.  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği (25°C, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.9.  $Cu^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (25°C, 0,15 g MDM).

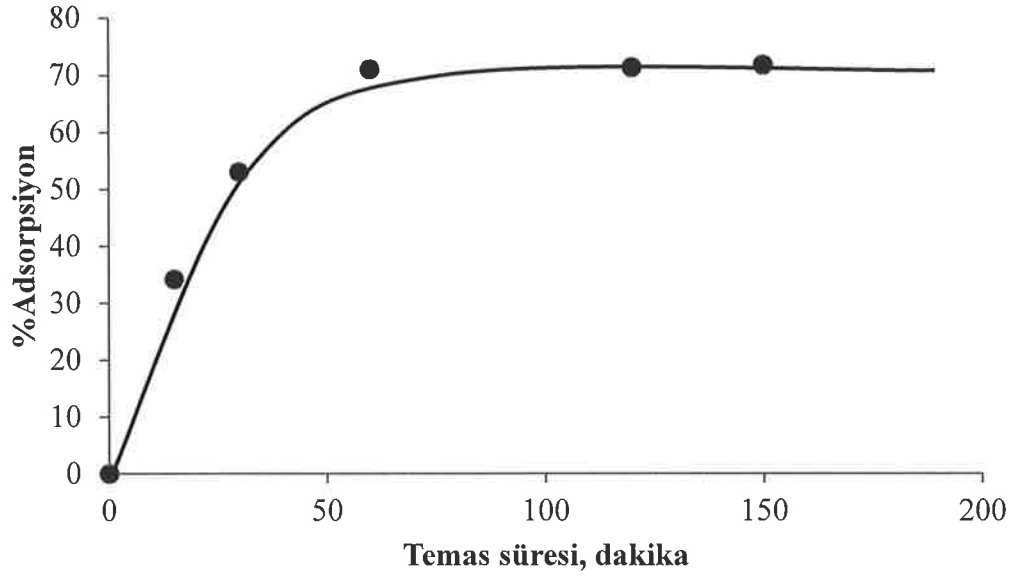
Temas Süresi (dakika)	Ortalama Absorbans (n=3)	$C_{\text{Çözültü}} (mgL^{-1})$	$C_{\text{Tutunan}} (mgL^{-1})$	%BSS	%Adsorpsiyon
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,072	3,684	1,316	1,38	26,32
30	0,061	2,875	2,125	1,64	42,50
60	0,052	1,653	3,347	1,92	66,94
120	0,047	1,639	3,361	2,12	67,22
150	0,044	1,621	3,379	2,27	67,58



Şekil 4.17. Cu<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği (25°C, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.10. Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (25°C, 0,15 g MDM).

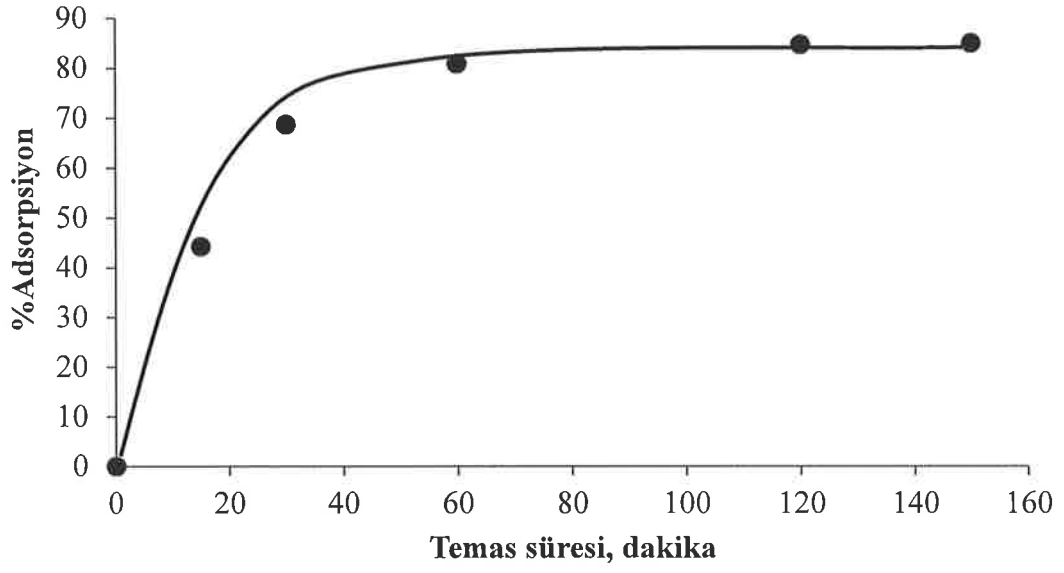
Temas Süresi (dakika)	Ortalama Absorbans(n=3)	C <sub>Çözelti</sub> ( mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> ( mgL <sup>-1</sup> )	%BSS	%Adsorpsiyon
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,084	3,291	1,709	1,88	34,18
30	0,071	2,348	2,652	2,22	53,04
60	0,063	1,452	3,548	1,58	70,96
120	0,056	1,433	3,567	2,82	71,34
150	0,052	1,411	3,589	3,04	71,78



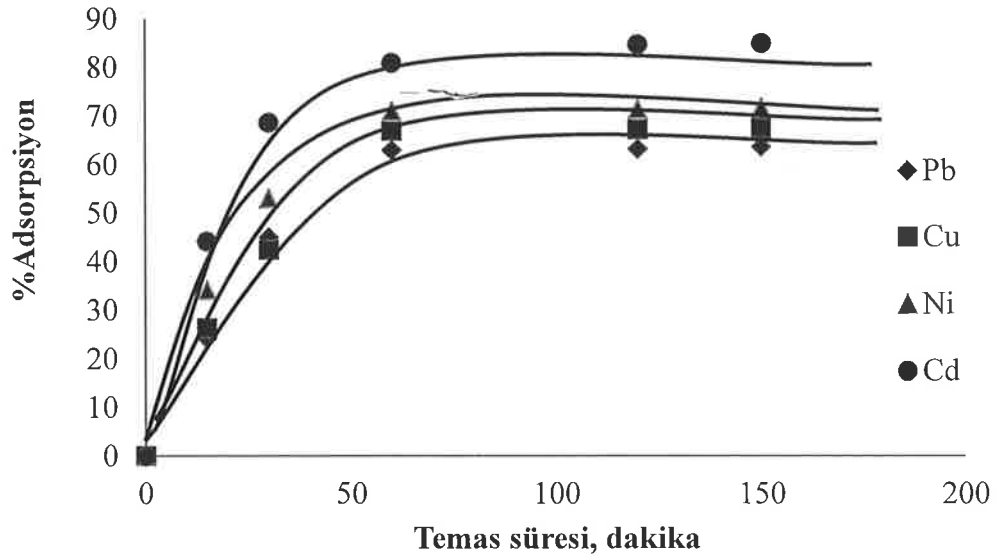
Şekil 4.18. Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği (25°C, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.11. Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (25°C, 0,15 g MDM).

Temas Süresi (dakika)	Ortalama Absorbans (n=3)	C <sub>Çözelti</sub> ( mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> ( mgL <sup>-1</sup> )	%BSS	%Adsorpsiyon
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	0,067	2,789	2,211	2,36	44,22
30	0,055	1,567	3,433	2,87	68,66
60	0,044	0,953	4,047	2,27	80,94
120	0,037	0,764	4,236	2,70	84,72
150	0,034	0,751	4,249	2,94	84,98



Şekil 4.19. Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun zaman ile değişim grafiği (25°C, 0,15 g MDM).



Şekil 4.20. Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerine adsorpsiyonlarının zaman ile değişim grafiği (25°C, 0,15 g MDM).

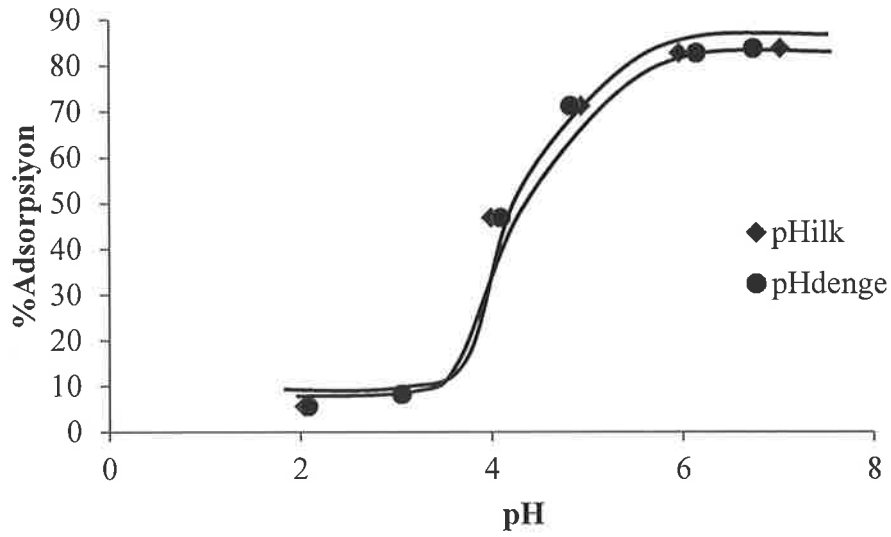
Elde edilen sonuçlara göre tüm ağır metal iyonları için temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların doğal adsorbanlar için elde edilen önceki değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Brown ve ark., 2000; Yu ve ark., Teker ve ark., 1999). Bu nedenle, en uygun temas süresi olarak tüm metal iyonları için 60 dakika kullanılmıştır.

#### 4.6.2. pH Etkisi

Adsorpsiyon sürecinde ortamın pH değerinin bilinmesi oldukça önemlidir. pH değerinin etkisini gözlemlemek ve en uygun pH değerini tespit etmek üzere, 50 mL hacminde ve 5 mg/L derişimde  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ve  $Cd^{2+}$  çözeltileri stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmış ve 0,1 M HCl ve NaOH kullanılarak çözeltilerin pH değerleri 1 ile 8 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır (ilk pH). Çözelti içerisine 0,15 g MDM ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat çalkalanmış ve pH değerleri yeniden ölçülmüştür (dengedeki pH). Daha sonra A-AAS yardımıyla adsorpsiyon yüzdeleri hesaplanmış ve bu değerler her iki pH değerine karşılık aynı grafik üzerine çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24'de sunulmuştur. Grafiklerin üzerindeki kesikli çizgiler metallerin hidroksitleri halinde çökme riskinin olduğu bölgeleri göstermektedir.

**Çizelge 4.12.**  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

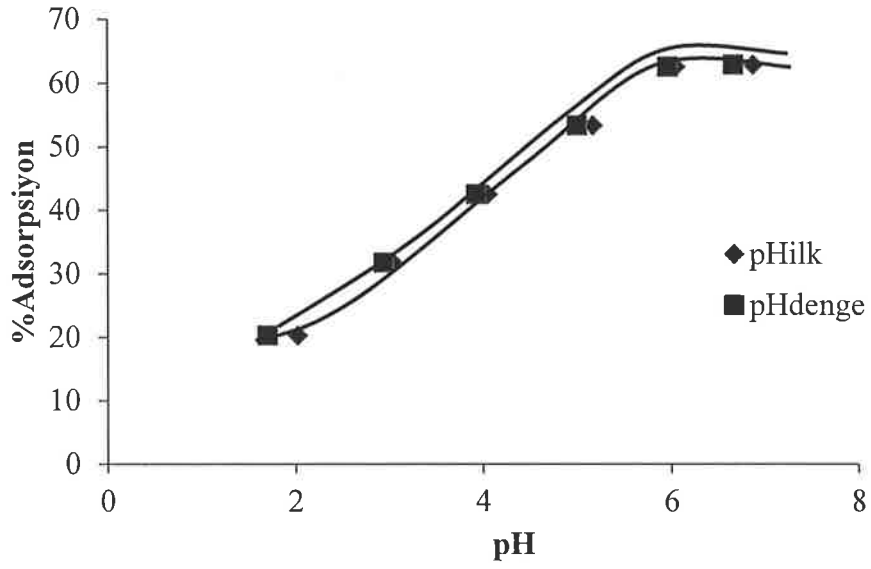
pH <sub>İlk</sub>	pH <sub>Denge</sub>	Ortalama Absorbans n=3	C <sub>Çözelti</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%Adsorpsiyon	%BSS
2,04	2,08	0,052	4,721	0,279	5,58	1,92
3,05	3,06	0,046	4,586	0,414	8,28	3,96
4,00	4,1	0,036	2,657	2,343	46,86	4,72
4,94	4,83	0,031	1,438	3,562	71,24	5,16
5,97	6,15	0,024	0,862	4,138	82,76	8,33
7,03	6,75	0,016	0,814	4,186	83,72	10,62



Şekil 4.21.  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.13.  $Cu^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

pH <sub>İlk</sub>	pH <sub>Denge</sub>	Ortalama Absorbans n=3	C <sub>Çözelti</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%Adsorpsiyon	%BSS
2,02	1,70	0,073	3,986	1,014	20,28	1,37
3,04	2,94	0,061	3,412	1,588	31,76	2,60
4,05	3,93	0,047	2,875	2,125	42,50	3,36
5,17	5,00	0,035	2,334	2,666	53,32	2,85
6,05	5,97	0,022	1,873	3,127	62,54	7,18
6,88	6,67	0,011	1,857	3,143	62,86	9,09

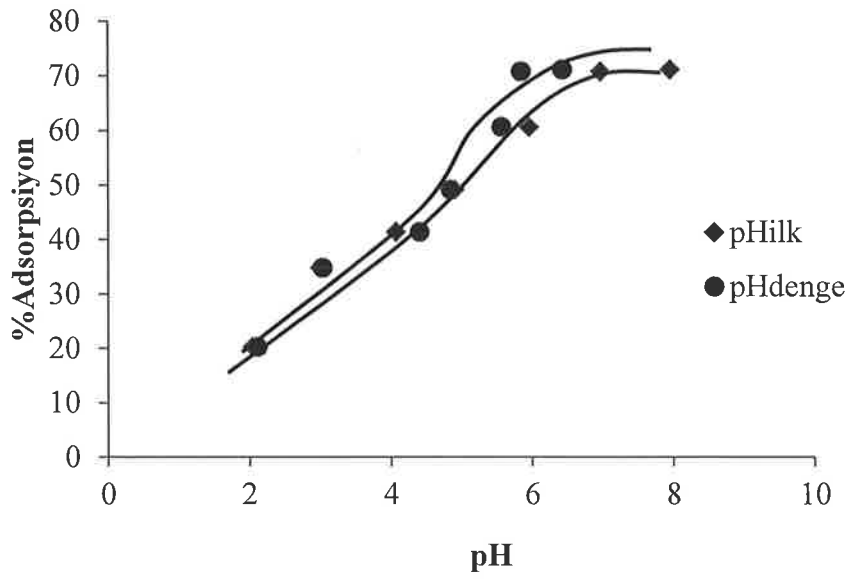


Şekil 4.22.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.14.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

pH <sub>İlk</sub>	pH <sub>Denge</sub>	Ortalama Absorbans (n=3)	C <sub>çözelti</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%Adsorpsiyon	%BSS
2,04	2,11	0,087	3,985	1,015	20,30	1,81
3,00	3,03	0,073	3,257	1,743	34,86	2,16
4,07	4,41	0,059	2,931	2,069	41,38	1,69
4,91	4,85	0,047	2,543	2,457	49,14	2,12
5,96	5,57	0,033	1,968	3,032	60,64	3,03
6,97	5,85	0,019	1,459	3,541	70,82	8,32
7,96	6,43	0,008	1,442	3,558	71,16	12,5

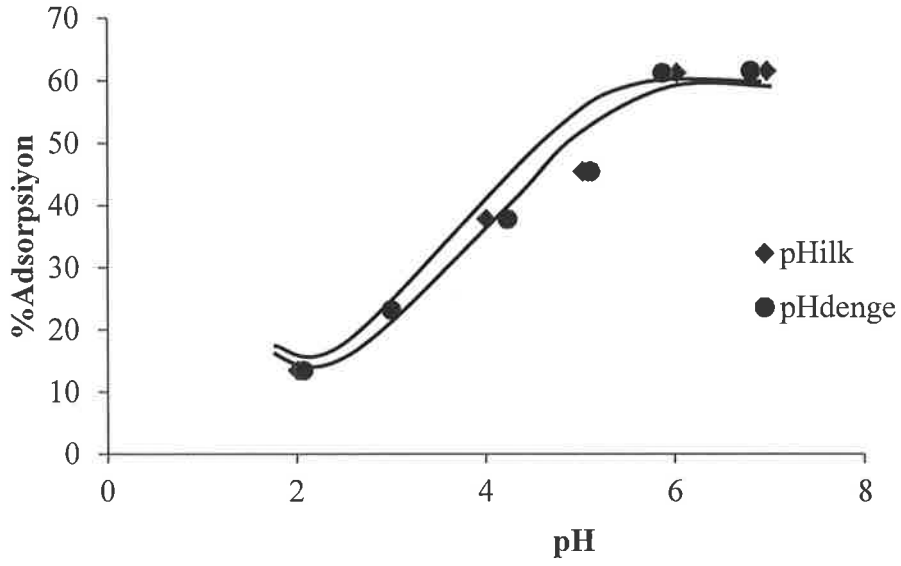




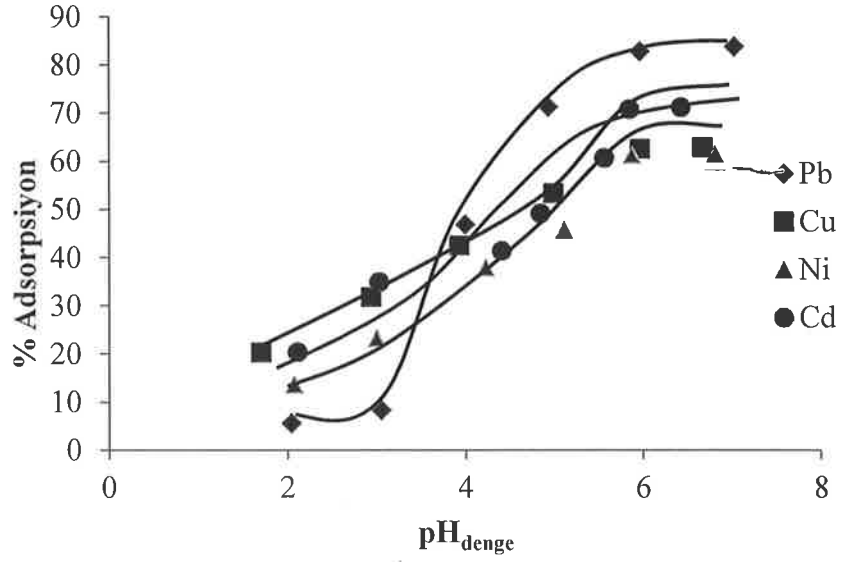
Şekil 4.23. Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.15. Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

pH <sub>ilk</sub>	pH <sub>Denge</sub>	Ortalama Absorbans (n=3)	C <sub>çözültü</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%Adsorpsiyon	%BSS
2,01	2,07	0,082	4,326	0,674	13,48	1,22
3,01	3,00	0,068	3,841	1,159	23,18	1,47
4,01	4,23	0,054	3,109	1,891	37,82	1,85
5,03	5,11	0,042	2,727	2,273	45,46	2,38
6,03	5,88	0,028	1,938	3,062	61,24	3,57
6,98	6,81	0,015	1,925	3,075	61,50	6,66



Şekil 4.24. Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).



Şekil 4.25. Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

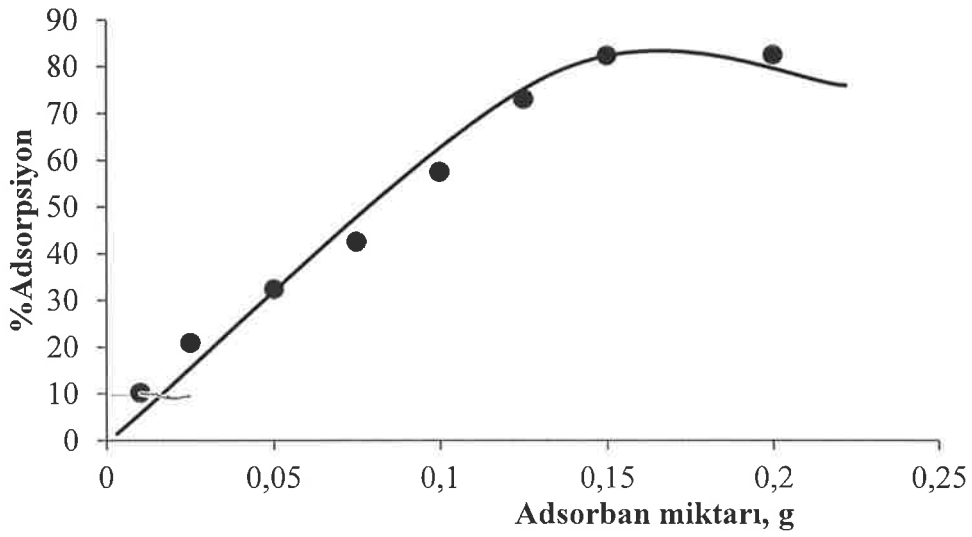
Çalışılan tüm sistemlerden elde edilen deneysel sonuçlara göre çözeltinin pH değerinin artmasıyla tüm metal iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi artmıştır. Yüksek pH değerlerinde adsorpsiyonun artması, metal iyonlarının MDM materyali üzerindeki fonksiyonel gruplarla etkileştiğini göstermektedir. Çözeltinin pH <3 olduğu durumlarda, ortamdaki H<sup>+</sup> iyonu derişimi yüksek olduğundan, MDM materyali üzerindeki negatif yüklü aktif merkezler H<sup>+</sup> iyonları ile protonlanmakta ve metal iyonlarının aktif merkezlerle etkileşmesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Çözeltinin pH değeri 3-7 arasında olduğunda ise aktif merkezler protonlarını serbest bırakmakta ve metal iyonlarının adsorpsiyonu da doğal olarak artmaktadır. Bu pH aralığında, çözeltiden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olan muhtemel mekanizmanın iyon değişim ve kompleks oluşum mekanizması olduğu düşünölmektedir. Dengeye ulaştıktan sonra ölçölen pH değerlerinin, ayarlanan ilk pH değerlerinden daha küçük bulunması da ortama proton ilave edildiğini öneren bu mekanizmanın bir kanıtı sayılabilir. pH değerinin yüksek olduğu durumlarda ise metal iyonları hidroksitleri halinde çökeceğinden ve çalışmalarda hataya neden olacağından pH >8 değerlerinde çalışılmamıştır. Deneysel sonuçlara bakılarak, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> iyonlarının MDM kullanılarak uzaklaştırılmasında en uygun deneysel pH aralığı 5-6 olarak belirlenmiştir.

#### 4.6.3. Adsorban Miktarının Etkisi

Adsorban miktarının etkisini belirlemek ve en uygun adsorban miktarını tespit etmek üzere, 50 mL hacminde ve 5 mgL<sup>-1</sup> derişimde Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> çözeltileri (pH=5-6) stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler içerisine 0,01-0,20 g arasında MDM ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat çalkalanmış ve adsorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Deney sonuçları, **Çizelge 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 ve Şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29** da sunulmuştur.

**Çizelge 4.16.**  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi  
(25°C, temas süresi 1 saat).

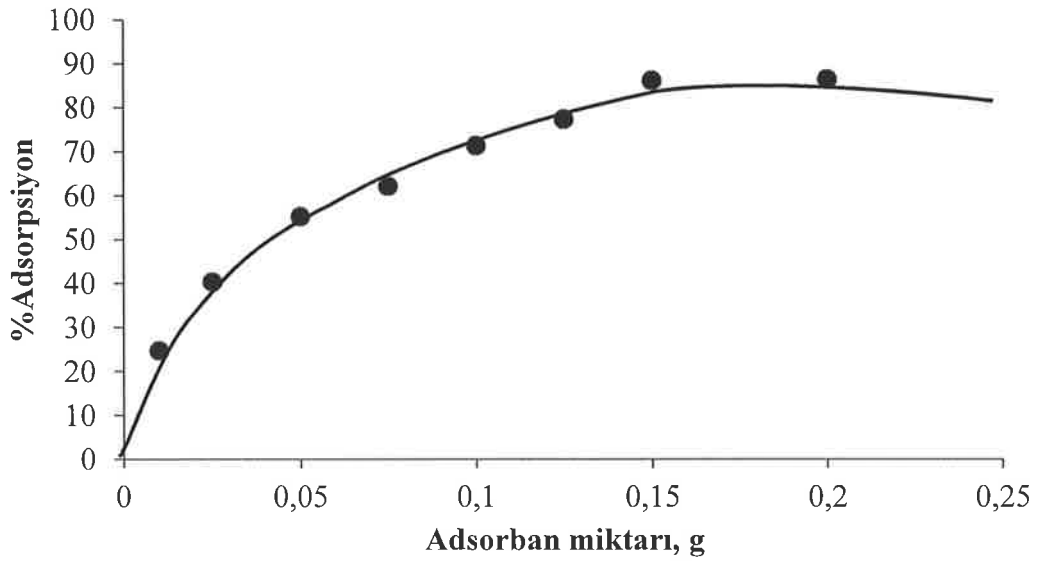
Adsorban miktarı (g)	Ortalama Absorbans n=3	$C_{\text{Çözelti}} (mgL^{-1})$	$C_{\text{Tutunan}} (mgL^{-1})$	%Adsorpsiyon	%BSS
0,010	0,021	4,486	0,514	10,28	8,24
0,025	0,045	3,952	1,048	20,96	4,66
0,050	0,008	3,377	1,623	32,46	12,5
0,075	0,014	2,871	2,129	42,58	5,00
0,10	0,029	2,123	2,877	57,54	3,44
0,125	0,012	1,345	4,157	73,10	14,1
0,15	0,011	0,882	4,118	82,36	9,09
0,20	0,009	0,874	4,126	82,52	13,3



**Şekil 4.26.**  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat).

**Çizelge 4.17.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi  
( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat).

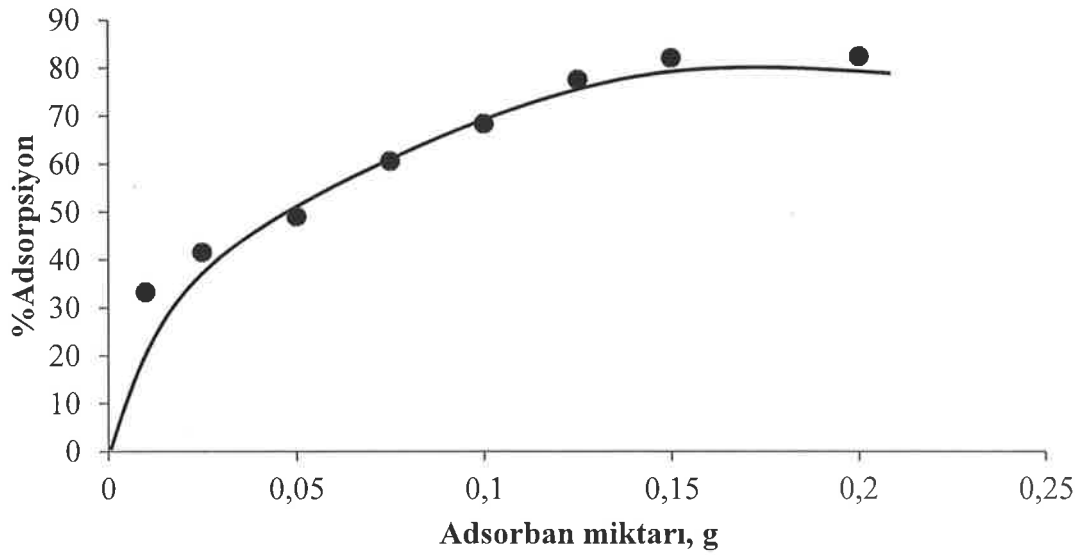
Adsorban miktarı (g)	Ortalama Absorbans (n=3)	$C_{\text{çözelti}} (\text{mgL}^{-1})$	$C_{\text{Tutunan}} (\text{mgL}^{-1})$	%BSS	%Adsorpsiyon
0,01	0,062	3,765	1,235	1,61	24,70
0,025	0,051	2,981	2,019	3,10	40,38
0,050	0,043	2,237	2,763	3,67	55,26
0,075	0,031	1,892	3,108	3,22	62,16
0,10	0,023	1,432	3,568	4,34	71,36
0,125	0,018	1,132	3,868	5,55	77,36
0,15	0,009	0,693	4,307	11,1	86,14
0,20	0,006	0,677	4,323	16,6	86,46



**Şekil 4.27.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi grafiği ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat).

**Çizelge 4.18.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (25°C, temas süresi 1 saat).

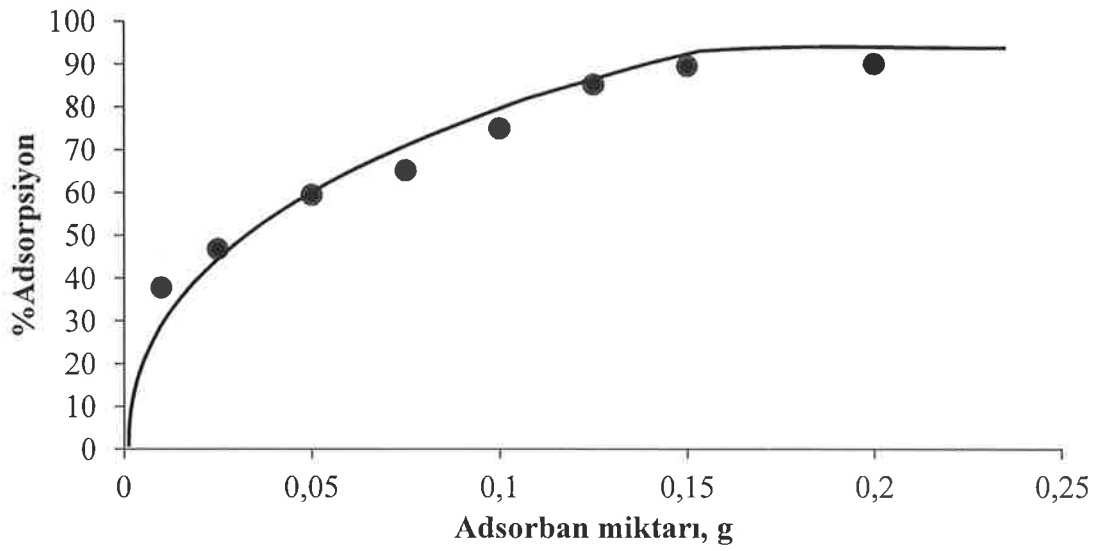
Adsorban miktarı (g)	Ortalama absorbans n=3	C <sub>Çözelti</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%BSS	%Adsorpsiyon
0,01	0,076	3,334	1,666	2,08	33,32
0,025	0,062	2,921	2,079	2,55	41,58
0,05	0,049	2,547	2,453	3,22	49,06
0,075	0,038	1,968	3,032	4,15	60,64
0,10	0,023	1,579	3,421	6,87	68,42
0,125	0,013	1,123	3,877	12,15	77,54
0,15	0,007	0,897	4,103	22,57	82,06
0,20	0,004	0,875	4,125	39,50	82,50



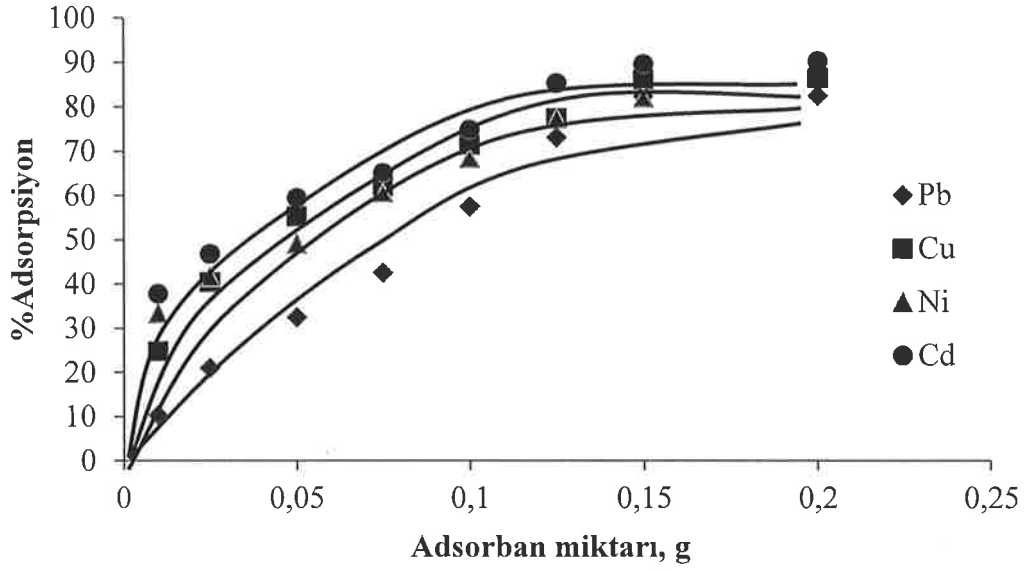
**Şekil 4.28.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat).

**Çizelge 4.19.** Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (25°C, temas süresi 1 saat).

Adsorban miktarı (g)	Ortalama absorbans n=3	C <sub>Çözelti</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Tutunan</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	%BSS	%Adsorpsiyon
0,01	0,092	3,109	1,891	1,08	37,82
0,025	0,077	2,657	2,343	1,30	46,86
0,05	0,064	2,025	2,975	1,56	59,50
0,075	0,053	1,744	3,256	1,88	65,12
0,10	0,043	1,258	3,742	2,32	74,84
0,125	0,034	0,735	4,265	2,94	85,30
0,15	0,027	0,522	4,478	3,70	89,56
0,20	0,024	0,486	4,514	4,16	90,28



**Şekil 4.29.** Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi grafiği (25°C, temas süresi 1 saat).



**Şekil 4.30.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının adsorban miktarı etkisi ile değişim grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Kullanılan adsorban miktarı arttıkça metal iyonlarının tutunacağı yüzey alanlarının ve fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle adsorplanan metal iyonu miktarları da doğal olarak artmaktadır. Grafiklerden de görüleceği gibi, metal iyonlarının adsorpsiyonu belirli bir adsorban miktarına kadar artmakta ve sonra bu artış azalarak sonunda değişmeyen bir değere ulaşarak sabit kalmaktadır.

#### 4.7. Başlangıç Metal İyonu Derişiminin Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

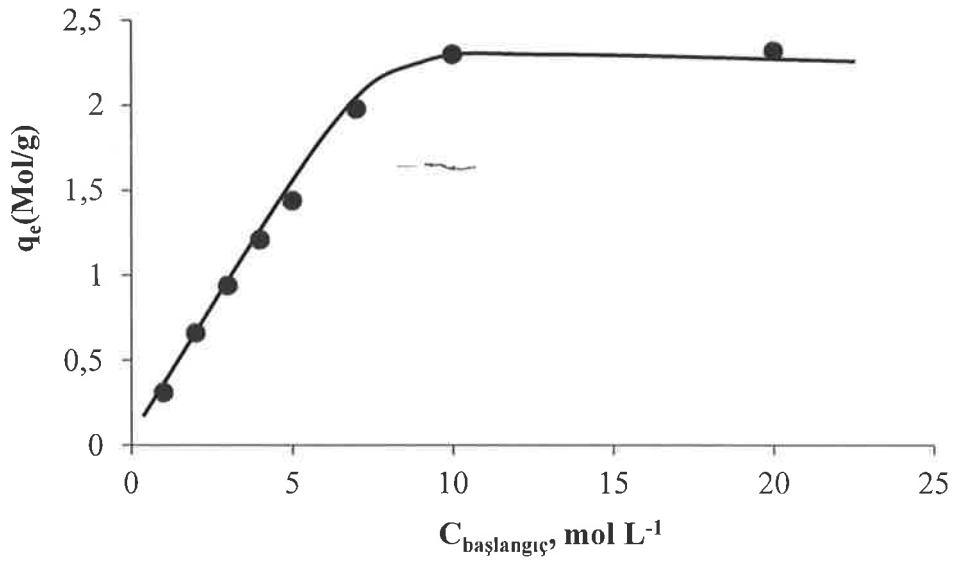
Deneyssel olarak belirlenen en uygun koşullarda tekli sistemler için, en uygun pH değerinde 50 mL hacminde ve 1-20 mgL<sup>-1</sup> derişim aralığında  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  çözeltileri stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmış ve içerisinde 0,15 g MDM ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat çalkalanmış ve adsorpsiyon yüzdeleri belirlenmiştir. Bu işlemler sonucunda aynı veriler kullanılarak adsorbanın her bir metal iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri de hesaplanmıştır. Metal iyonlarının çözelti fazı ve adsorban arasındaki dağılımı, adsorpsiyon sürecinde termodinamik bir dengenin varlığını gösterir ve genellikle bir veya daha fazla izoterm modeli kullanılarak açıklanır.  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM (misvak dalından elde edilen materyal) üzerinde adsorpsiyonunu tanımlamak amacıyla, elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır.



#### 4.7.1. MDM Üzerine $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ve $Cd^{2+}$ İyonlarının Adsorpsiyon Kapasiteleri

**Çizelge 4.20.**  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ( $25^{\circ}C$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

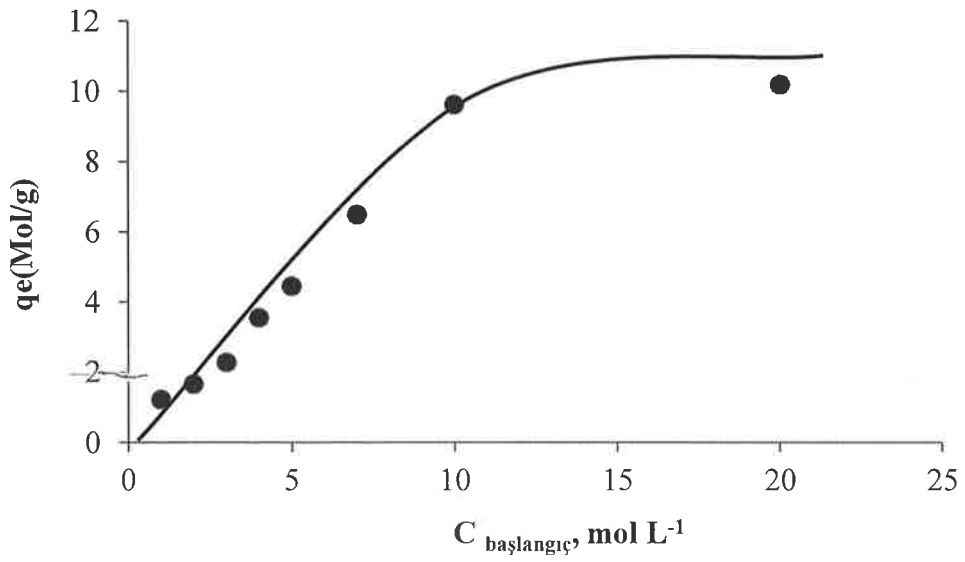
$C_{Başlangıç}$ ( $mgL^{-1}$ )	$C_{Başlangıç}$ ( $Mol/L \times 10^5$ )	Dengede, $x/m$ ( $mg g^{-1}$ )	$q_e$ ( $Mol/g \times 10^5$ )
1	0,48	0,66	0,31
2	0,96	1,37	0,66
3	1,45	1,95	0,94
4	1,93	2,51	1,21
5	2,41	2,99	1,44
7	3,38	4,12	1,98
10	4,82	4,77	2,30
20	9,65	4,81	2,32



**Şekil 4.31.**  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği ( $25^{\circ}C$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.21.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

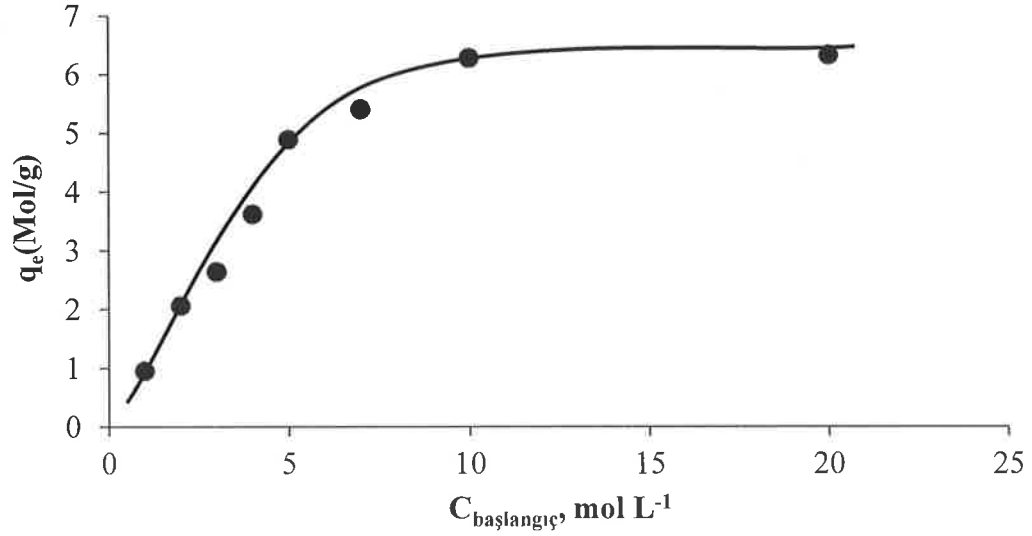
$C_{\text{Başlangıç}}(\text{mg/L})$	$C_{\text{Başlangıç}}(\text{Mol/L} \times 10^5)$	Dengede, $x/m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{Mol/g} \times 10^5$ )
1	1,57	0,78	1,22
2	3,14	1,06	1,66
3	4,71	1,45	2,28
4	6,28	2,26	3,55
5	7,85	2,83	4,45
7	10,9	4,13	6,50
10	15,7	6,11	9,62
20	31,4	6,49	10,2



**Şekil 4.32.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.22.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

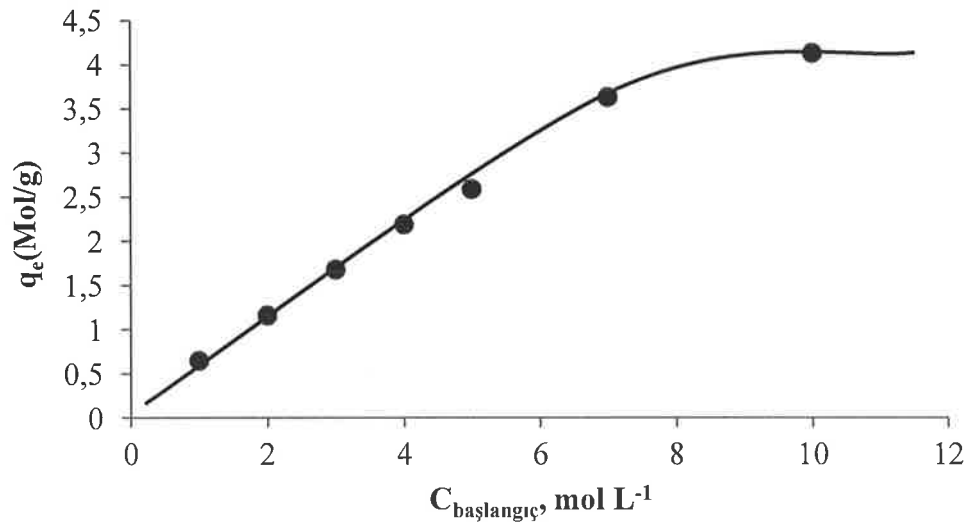
C <sub>Başlangıç</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>Başlangıç</sub> (Mol/Lx10 <sup>5</sup> )	Dengede, x/m (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (Mol/g x10 <sup>5</sup> )
1	1,7	0,56	0,95
2	3,4	1,21	2,06
3	5,1	1,55	2,64
4	6,8	2,13	3,62
5	8,5	2,87	4,89
7	11,9	3,18	5,41
10	17,0	3,69	6,28
20	34,0	3,72	6,33



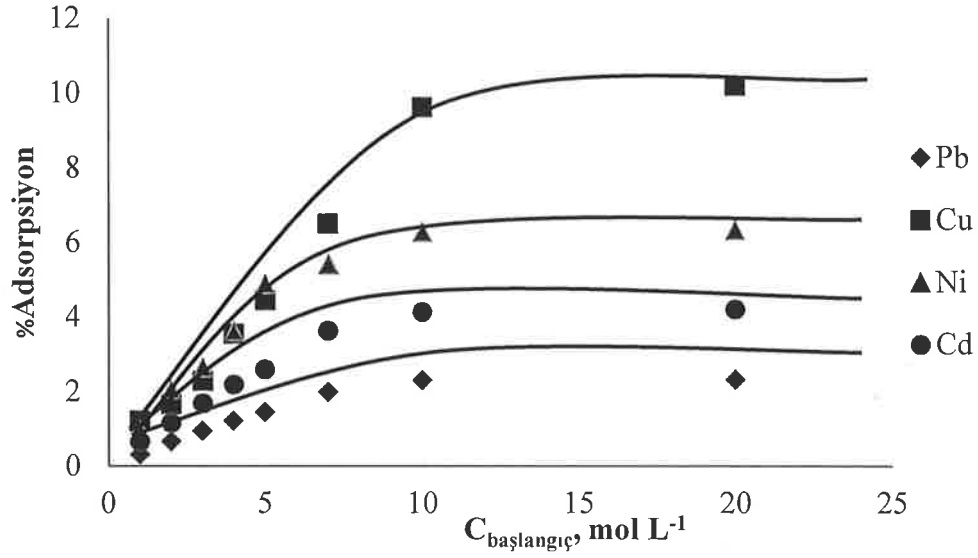
**Şekil 4.33.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.23.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun MDM üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

$C_{\text{Başlangıç}} (\text{mgL}^{-1})$	$C_{\text{Başlangıç}} (\text{Mol/L} \times 10^5)$	Dengede, $x/m (\text{mg g}^{-1})$	$q_e (\text{Mol/g} \times 10^5)$
1	0,89	0,73	0,65
2	1,78	1,31	1,16
3	2,67	1,89	1,68
4	3,66	2,47	2,19
5	4,45	2,92	2,59
7	6,23	4,09	3,63
10	8,90	4,65	4,13
20	17,8	4,74	4,21



**Şekil 4.34.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun başlangıç metal derişimi ile değişim grafiği ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).



Şekil 4.35.  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının başlangıç metal derişimi etkisi ile değişim grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

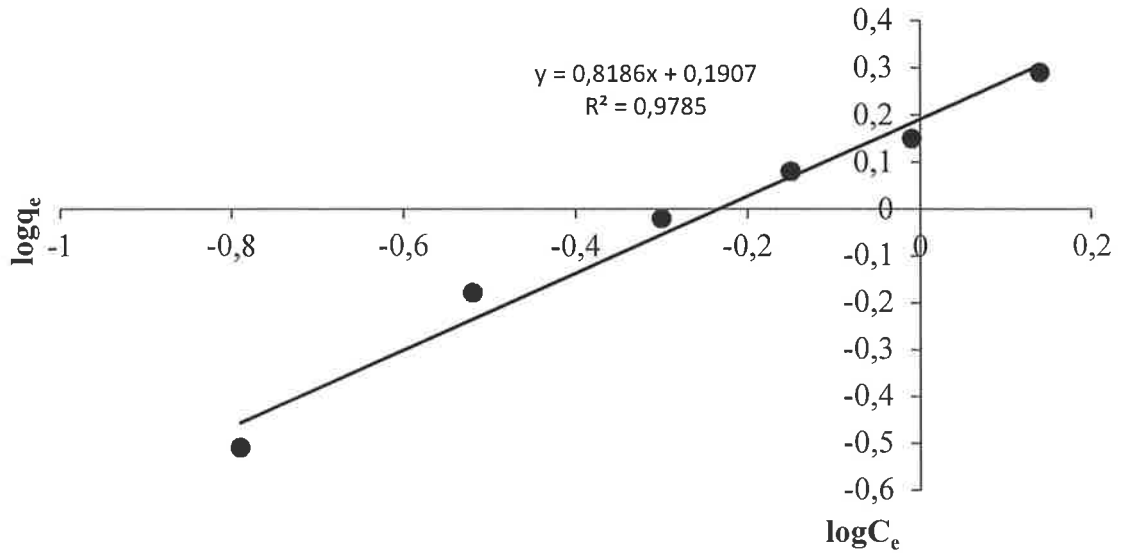
#### 4.7.2. MDM Üzerine $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ve $Cd^{2+}$ İyonlarının Adsorpsiyon İzotermi

##### 4.7.2.1. Freundlich İzoterm Modeli

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Çizelge 4.24.  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde Freundlich izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

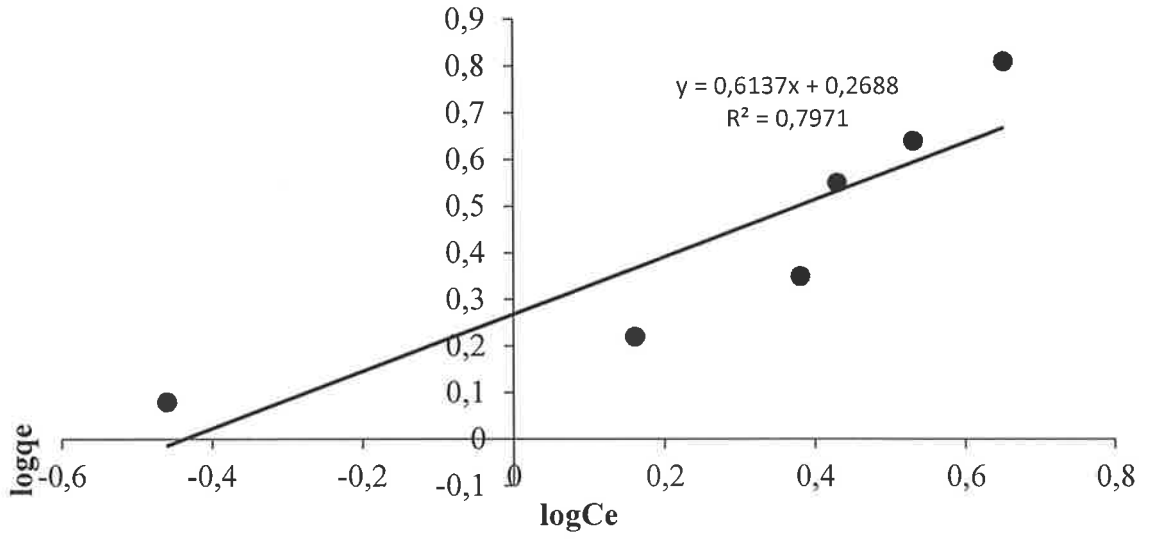
mgL <sup>-1</sup>	Mol/Lx10 <sup>5</sup>	$C_e$ (Denge Derişimi, mgL <sup>-1</sup> )	$C_e$ (Denge Derişimi, Mol/L x10 <sup>5</sup> )	$x/m$ (mg g <sup>-1</sup> ) (Adsorplanan Miktar)	$q_e$ (Mol/g x10 <sup>5</sup> )	$\log C_e$	$\log C_e$	$\log x/m$	$\log q_e$
1	0,48	0,34	0,16	0,66	0,31	-0,85	-0,79	-0,06	-0,51
2	0,96	0,63	0,30	1,37	0,66	-0,05	-0,52	0,04	-0,18
3	1,45	1,05	0,50	1,95	0,94	0,16	-0,30	0,19	-0,02
4	1,93	1,49	0,71	2,51	1,21	0,27	-0,15	0,32	0,08
5	2,41	2,01	0,97	2,99	1,44	0,34	-0,01	0,44	0,15
7	3,38	2,88	1,39	4,12	1,98	0,52	0,14	0,56	0,29



Şekil 4.36.  $Pb^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.25.  $Cu^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde Freundlich izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

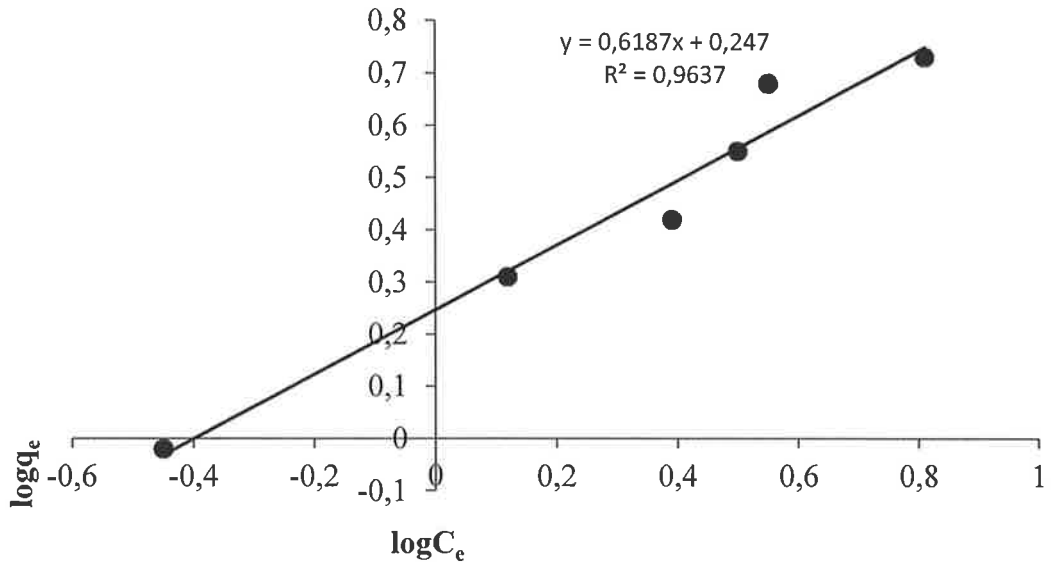
$mgL^{-1}$	$Mol/L \times 10^5$	$C_e$ (Denge Derişi mi, $mgL$ )	$C_e$ (Denge Derişi mi, $Mol/L$ $\times 10^5$ )	$x/m$ ( $mg g^{-1}$ ) (Adsorplanan Miktar)	$q_e$ ( $Mol/g$ $\times 10^5$ )	$\log C_e$	$\log C_e$	$\log x/m$	$\log q_e$
1	1,57	0,22	0,34	0,78	1,22	-0,65	-0,46	-0,10	0,08
2	3,15	0,94	1,47	1,06	1,66	-0,02	0,16	0,02	0,22
3	4,72	1,55	2,43	1,45	2,28	0,19	0,38	0,16	0,35
4	6,30	1,74	2,73	2,26	3,55	0,24	0,43	0,35	0,55
5	7,85	2,17	3,40	2,83	4,45	0,33	0,53	0,45	0,64
7	10,9	2,87	4,50	4,13	6,50	0,45	0,65	0,61	0,81



Şekil 4.37.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

Çizelge 4.26.  $\text{Ni}^{2+}$  İyonunun Misvak numunesi üzerinde Freundlich izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g Misvak numunesi).

$\text{mgL}^{-1}$	$\text{Mol/L} \times 10^5$	Ce (Denge Derişi mi, $\text{mgL}^{-1}$ )	Ce (Denge Derişi mi, $\text{Mol/L} \times 10^5$ )	x/m ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Adsorplanan Miktar)	$q_e$ ( $\text{Mol/g} \times 10^5$ )	logCe	logCe	logx/m	logqe
1	1,7	0,44	0,35	0,56	0,95	-0,35	-0,45	-0,25	-0,02
2	3,4	0,79	1,34	1,21	2,06	-0,10	0,12	0,08	0,31
3	5,1	1,45	2,46	1,55	2,64	0,16	0,39	0,19	0,42
4	6,8	1,87	3,17	2,13	3,62	0,27	0,50	0,32	0,55
5	8,5	2,13	3,62	2,87	4,89	0,32	0,55	0,45	0,68
7	11,9	3,82	6,49	3,18	5,41	0,58	0,81	0,50	0,73

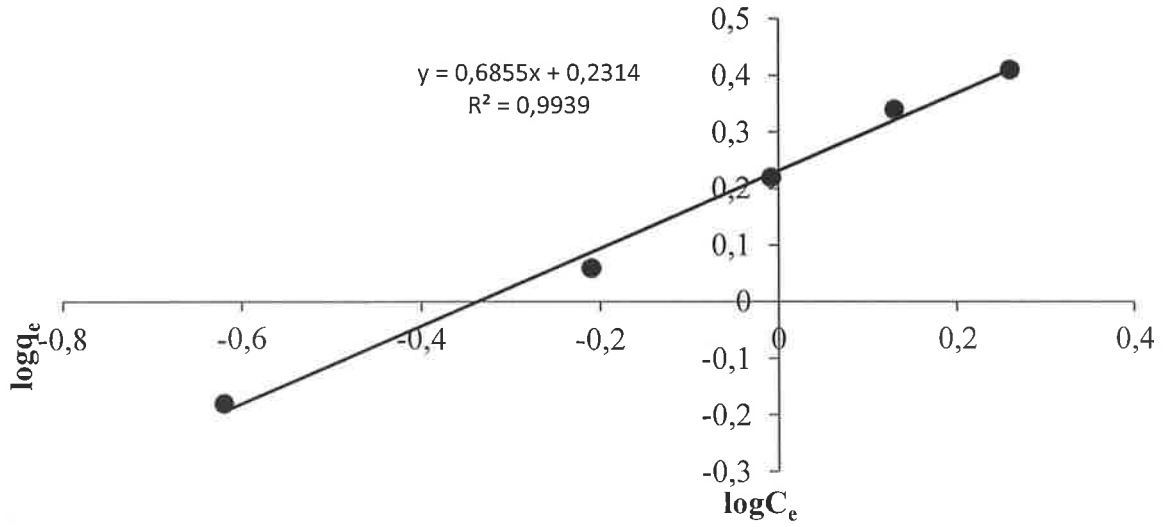


**Şekil 4.38.**  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

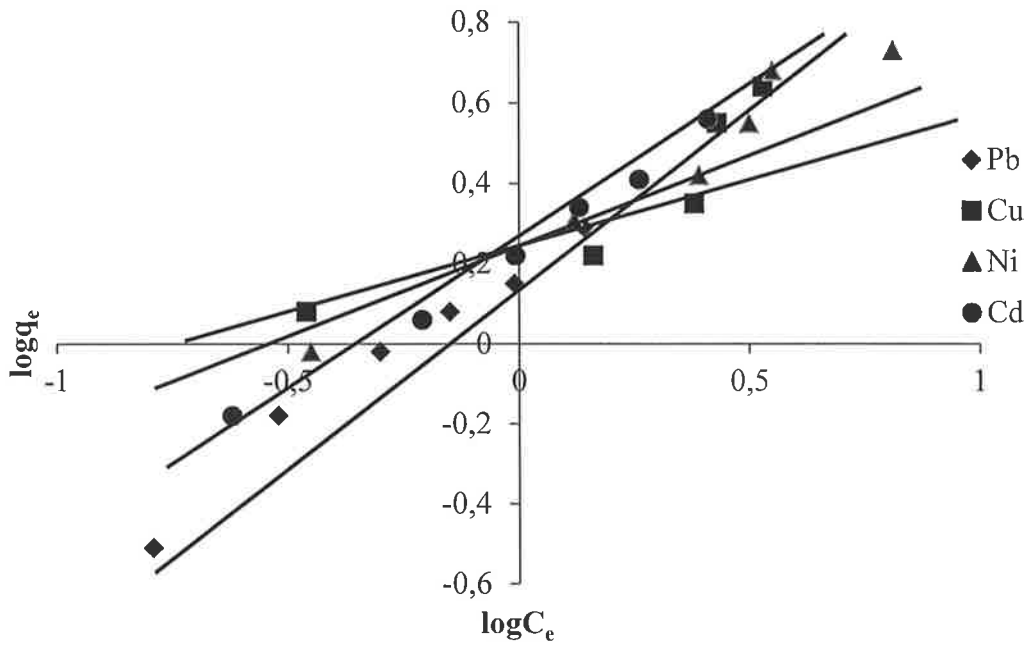


**Çizelge 4.27.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde Ferundlich izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

$\text{mgL}^{-1}$	$\text{Mol/L} \times 10^5$	Ce (Denge Derişi mi, $\text{mgL}^{-1}$ )	Ce (Denge Derişi mi, $\text{Mol/L} \times 10^5$ )	$x/m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Adsorplana n Miktar)	$q_e$ ( $\text{Mol/g} \times 10^5$ )	$\log C_e$	$\log C_e$	$\log x/m$	$\log q_e$
1	0,89	0,27	0,24	0,73	0,65	-0,56	-0,62	-0,13	-0,18
2	1,78	0,69	0,61	1,31	1,16	-0,16	-0,21	0,11	0,06
3	2,67	1,11	0,98	1,89	1,68	0,04	-0,008	0,27	0,22
4	3,66	1,53	1,36	2,47	2,19	0,18	0,13	0,39	0,34
5	4,45	2,08	1,85	2,92	2,59	0,31	0,26	0,46	0,41
7	6,23	2,91	2,58	4,09	3,63	0,46	0,41	0,61	0,56



**Şekil 4.39.**  $\text{Cd}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).



**Şekil 4.40.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının Freundlich izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.28.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde Freundlich izoterm eşitlikleri

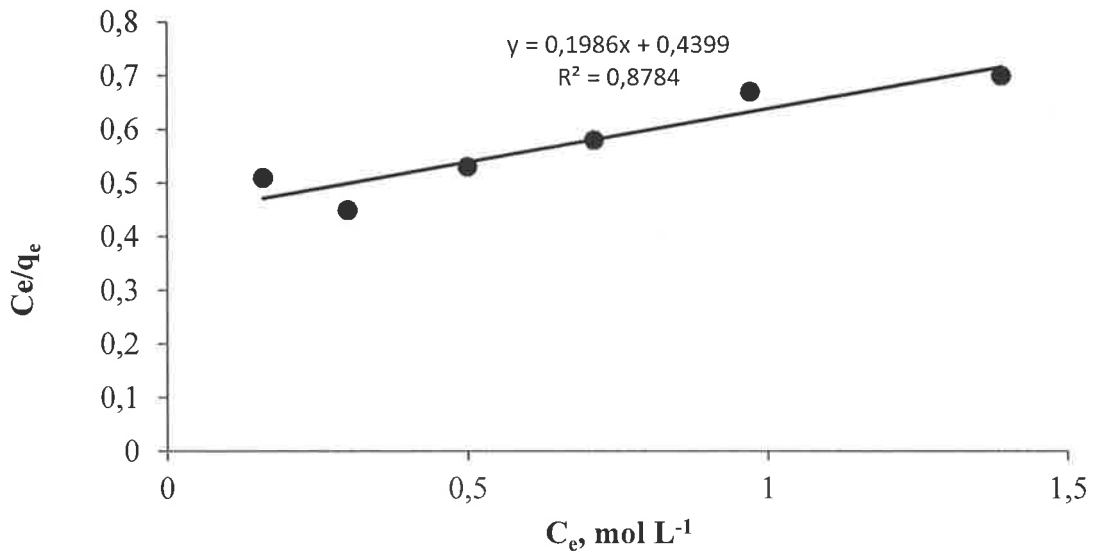
Sistem	Freundlich Eşitliği	$r^2$	$K_f (10^{-5})$	$n$
Tekli $Pb^{2+}$	$\log q_e = 0,8186 \log C_e + 0,1907$	0,9785	1,55	1,22
Tekli $Cd^{2+}$	$\log q_e = 0,7146 \log C_e + 0,2395$	0,9924	1,73	1,40
Tekli $Ni^{2+}$	$\log q_e = 0,6187 \log C_e + 0,2470$	0,9637	1,76	1,61
Tekli $Cu^{2+}$	$\log q_e = 0,6137 \log C_e + 0,2688$	0,7971	1,85	1,63

#### 4.7.2.2. Langmuir İzoterm Modeli

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_e$$

**Çizelge 4.29.** Pb<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde Langmuir izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

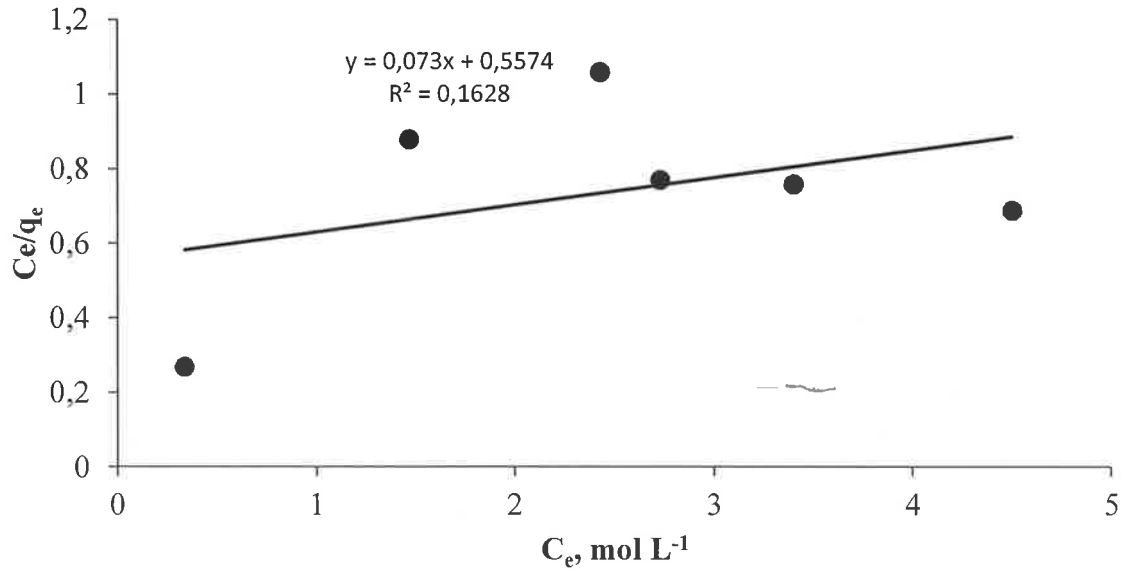
mgL <sup>-1</sup>	Mol/Lx10 <sup>5</sup>	C <sub>e</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (Mol/Lx10 <sup>5</sup> )	x/m (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (Mol/g x10 <sup>5</sup> )	C <sub>e</sub> /x/m	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
1	0,48	0,34	0,16	0,66	0,31	0,51	0,51
2	0,96	0,63	0,30	1,37	0,66	0,46	0,45
3	1,45	1,05	0,50	1,95	0,94	0,54	0,53
4	1,93	1,49	0,71	2,51	1,21	0,59	0,58
5	2,41	2,01	0,97	2,99	1,44	0,67	0,67
7	3,38	2,88	1,39	4,12	1,98	0,7	0,70



**Şekil 4.41.** Pb<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.30.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerinde Langmuir izoterm verileri ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

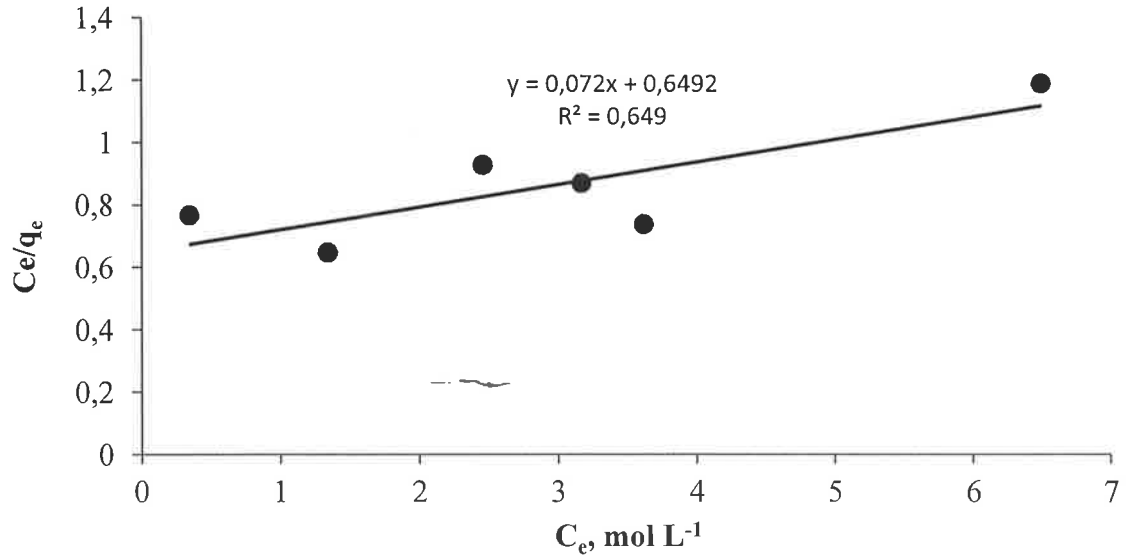
$\text{mgL}^{-1}$	$\text{Mol/L} \times 10^5$	Ce (Denge Derişi mi, $\text{mgL}^{-1}$ )	Ce (Denge Derişi mi, $\text{Mol/L} \times 10^5$ )	$x/m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (Adsorplanan Miktar)	$q_e$ ( $\text{Mol/g} \times 10^5$ )	$\text{Ce}/x/m$	$\text{Ce}/q_e$
1	0,15	0,22	0,34	0,78	1,22	0,28	0,27
2	0,31	0,94	1,47	1,06	1,66	0,88	0,88
3	0,47	1,55	2,43	1,45	2,28	1,06	1,06
4	0,62	1,74	2,73	2,26	3,55	0,77	0,77
5	0,78	2,17	3,40	2,83	4,45	0,76	0,76
7	1,09	2,87	4,50	4,13	6,50	0,69	0,69



**Şekil 4.42.**  $\text{Cu}^{2+}$  iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği ( $25^\circ\text{C}$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.31.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde Langmuir izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

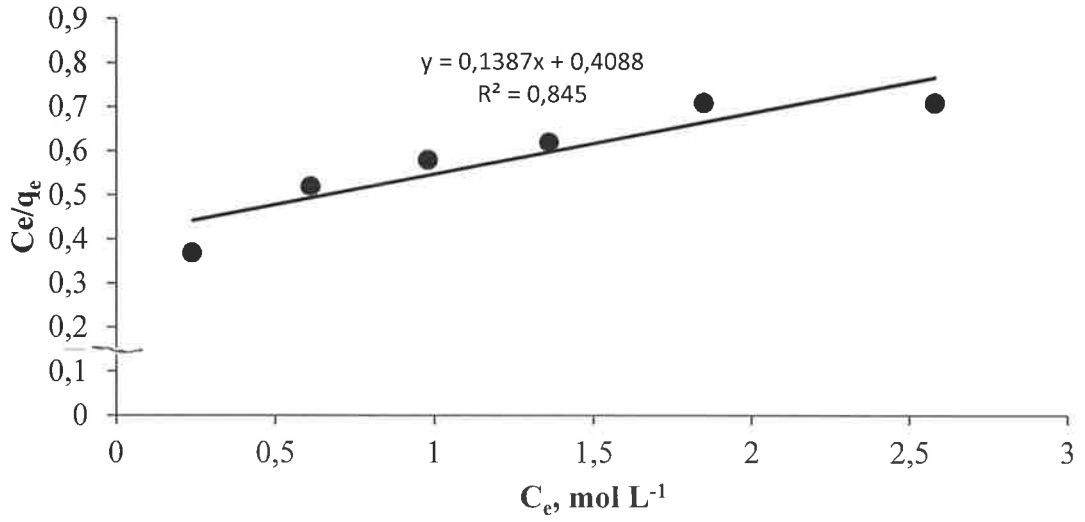
mgL <sup>-1</sup>	Mol/Lx10 <sup>5</sup>	Ce (Denge Derişi mi, mgL <sup>-1</sup> )	Ce (Denge Derişi mi, Mol/L x10 <sup>5</sup> )	x/m (mg g <sup>-1</sup> ) (Adsorplanan Miktar)	qe (Mol/g x10 <sup>5</sup> )	Ce/x/m	Ce/qe
1	1,7	0,44	0,35	0,56	0,95	0,78	0,77
2	3,4	0,79	1,34	1,21	2,06	0,65	0,65
3	5,1	1,45	2,46	1,55	2,64	0,93	0,93
4	6,8	1,87	3,17	2,13	3,62	0,87	0,87
5	8,5	2,13	3,62	2,87	4,88	0,74	0,74
7	11,9	3,82	6,49	3,18	5,41	1,28	1,19



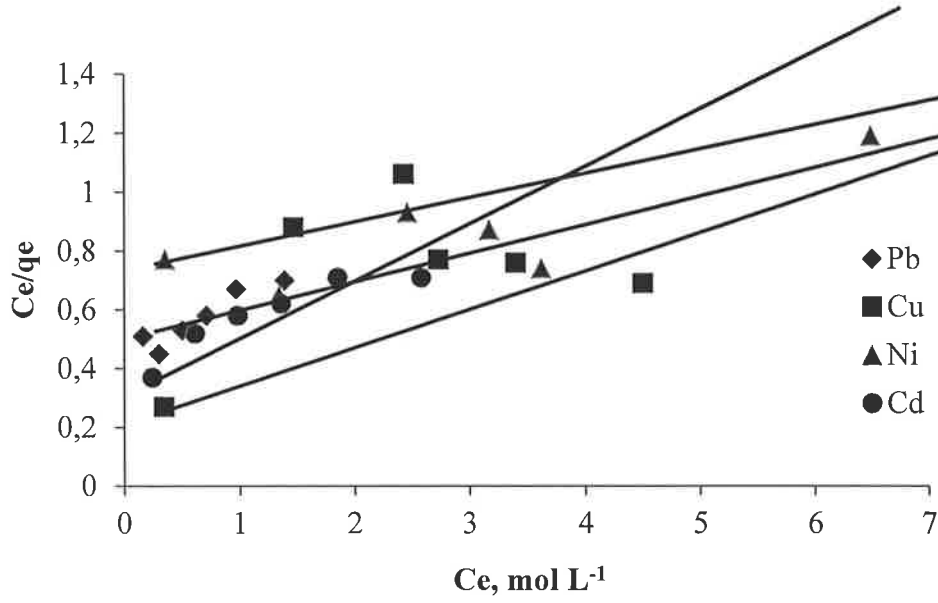
**Şekil 4.43.** Ni<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.32.** Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerinde Langmuir izoterm verileri (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

mgL <sup>-1</sup>	Mol/Lx10 <sup>5</sup>	C <sub>e</sub> (Denge Derişi mi, mgL <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (Denge Derişi, Mol/L x10 <sup>5</sup> )	x/m (mg g <sup>-1</sup> ) (Adsorplanan Miktar)	q <sub>e</sub> (Mol/ g x10 <sup>5</sup> )	C <sub>e</sub> /x/m	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
1	0,89	0,27	0,24	0,73	0,65	0,37	0,37
2	1,78	0,69	0,61	1,31	1,16	0,52	0,52
3	2,67	1,11	0,98	1,89	1,68	0,58	0,58
4	3,66	1,53	1,36	2,47	2,19	0,62	0,62
5	4,45	2,08	1,85	2,92	2,59	0,71	0,71
7	6,23	2,91	2,58	4,09	3,63	0,71	0,71



**Şekil 4.44.** Cd<sup>2+</sup> iyonunun MDM üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafiği (25°C, temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).



**Şekil 4.45.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde adsorpsiyonlarının Langmuir izoterm grafiği ( $25^{\circ}C$ , temas süresi 1 saat, 0,15 g MDM).

**Çizelge 4.33.**  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarının MDM üzerinde Langmuir izoterm eşitlikleri

Sistem	Langmuir Eşitliği	$r^2$	$q_{max} (10^5)$	$b (10^4)$
Tekli $Pb^{2+}$	$\log q_e = 0,1986C_e + 0,4399$	0,8784	5,03	4,51
Tekli $Cd^{2+}$	$\log q_e = 0,1387C_e + 0,4088$	0,8450	7,21	3,40
Tekli $Ni^{2+}$	$\log q_e = 0,072C_e + 0,6492$	0,6490	13,8	1,11
Tekli $Cu^{2+}$	$\log q_e = 0,073C_e + 0,5574$	0,1628	13,7	1,31

Langmuir ve Freundlich izotermlerinin regresyon katsayılarının belirlenmesi, adsorpsiyon deneylerinin sonuçlarını değerlendirmek açısından oldukça önemlidir (Mohan ve Chander, 2001). Langmuir ve Freundlich izotermine eşitlikleri ve korelasyon katsayıları **Çizelge 4.28** ve **Çizelge 4.33**'de verilmiştir. Regresyon katsayılarının Freundlich izotermi için daha büyük bulunması, adsorpsiyonun Freundlich izotermine daha çok uyduğunu göstermektedir. Bu model, adsorpsiyonun kompleksleşme ile birlikte yürüdüğünü ve tek tabakalı fakat farklı türde aktif merkezler üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Brown, 2000).

Doğal adsorbanların genellikle Freundlich izoterm modeline uyduğu da ayrıca birçok kaynakta belirtilmektedir.

#### 4.8. Geri Alınabilirlik ve Geri Kazanım

Adsorpsiyon çalışmalarının eleştiriyeye en açık tarafı, işlemler sonucunda yeni bir atık ürünün ortaya çıkmasıdır. Bu nedenle hem çevresel, hem de ekonomik açıdan büyük hacimli atıklardan uzaklaştırılan ağır metal iyonlarının adsorban üzerinde değiştirilerek çevreye zarar vermeyecek hale dönüştürülmesi ve adsorbanın geri kazanılarak etkin bir ömürle tekrar kullanılabilmesi gerekmektedir. Ortaya çıkan bu yeni atığı çevre için zararsız hale getirmek amacıyla elüsyon, yakarak kül etme ve piroliz gibi işlemler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Gaballah ve Kilbertus, 1998).

Bu amaçla en çok kullanılan yöntem, adsorban üzerine tutturulmuş metal iyonlarının daha küçük hacimli çözelti içerisinde geri alındığı elüsyon yöntemidir. Adsorplanan zararlı ağır metal iyonlarını adsorbana zarar vermeden uzaklaştırılmasına geri alınabilirlik (desorpsiyon) ve adsorbani yeniden kullanılabilir hale getirme işlemine ise geri kazanım (rejenerasyon) adı verilmektedir (Karabulut ve ark., 2000).

Bu amaçla  $5 \text{ mgL}^{-1}$  derişimlerde  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  içeren 50 mL hacimli çözeltilere 0,15 g MDM eklenmiş ve en uygun deneysel koşullarda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra karışım santrifüjlenerek çözelti kısmı aktarma yöntemiyle ayrılmış ve kalan adsorban üzerine 50 mL hacminde 0,1 M HCl çözeltisi ilave edilerek metal iyonlarının tekrar çözeltiliye geçmesi sağlanmıştır. Çözeltiye geçen metal iyonlarının derişimleri A-AAS kullanılarak belirlenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri **Çizelge 4.34**'de sunulmuştur.



**Çizelge 4.34.** Çalışılan tüm sistemler için metal iyonlarının desorpsiyon verileri

<b>Metal İyonu</b>	<b>C<sub>adsorplanan</sub> (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>Desorpsiyon</sub> (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Desorpsiyon</b>
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	2,42	2,31	95,45
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	2,77	2,55	92,05
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	3,64	3,43	94,23
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	2,09	1,98	94,73

#### 4.9. Adsorpsiyon Mekanizması

Katı bir adsorban üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonunu yorumlamak ve adsorpsiyon sürecini aydınlatmak amacıyla kullanılan genel mekanizmalara tezin giriş bölümünde yer verilmiştir. Özellikle doğal adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon olaylarında adsorpsiyon sürecini hangi mekanizmanın yönettiği tam olarak bilinmemektedir. Bu çalışmadan, bölümümüzde fabrika atığı çaylarla (FAÇ) yapılan diğer bir çalışmanın genel sonuçlarına benzer bir sonuç elde edilmiştir (Çay, 2003). Bu nedenle, benzer yorumların MDM için de geçerli olduğu düşünülmektedir.

MDM kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmada, adsorpsiyon mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte, elde edilen ipuçlarına dayanılarak iyon değişim, kompleks oluşum, yüzeyde adsorpsiyon mekanizmalarının adsorpsiyonda önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Mekanizmalardan en fazla etkili olanın iyon değişim mekanizması olduğu, ancak adsorpsiyonun sadece iyon değişim mekanizmasıyla gerçekleşmediği söylenebilir. Çünkü iyon değişim mekanizmasının tamamen etkin olduğu bir durumda, teorik olarak, adsorplanan metal iyonu derişimiyle adsorban üzerindeki fonksiyonel gruplar tarafından serbest bırakılan H<sup>+</sup> iyonlarının derişiminin yaklaşık birbirine eşit olması gerekmektedir.

## V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Adsorpsiyona dayalı yöntemlerde kullanılmak üzere son yıllarda maliyeti düşük, bol miktarda bulunabilen, metal tutmaya elverişli ve bitkisel kökenli doğal adsorbanlara olan talep artmıştır. Daha önce 19 Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yapılan çalışmalarda, yaygın adsorban olarak kullanılan aktif karbon üzerine tanik asit kaplanarak ağır metal tutturmaya çalışılmış ve yöntem başarılı olmuştur (Üçer, 2005). Daha sonra, tanik asit kaplı aktif karbonun metal yakalama yeteneği saf aktif karbonunki ile karşılaştırılmış, tanik asit kaplı aktif karbonun yüzeyinde metal yakalama özelliği olan polifenolik grupların artışı nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir (Üçer, 2006).

Yapılan bu çalışmalardan sonra, yapısında bol miktarda tanen ve benzeri fenolik gruplar bulunduran fabrika atığı çay (FAÇ) materyali yapılan bir çalışmayla detaylı bir şekilde incelenmiştir (Çay, 2004). Benzer yapıda olduğu düşünülen MDM de daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan doğal özelliklere benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle de, ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında doğal kökenli bir adsorban olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür.

Adsorpsiyona etki eden temas süresi, adsorban miktarı ve pH gibi parametreler MDM için  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  iyon sistemleri kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel veriler yardımıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve uygun izoterm eşitlikleri hesaplanmıştır.

En uygun deneysel koşullarda MDM adsorpsiyon kapasitelerinin sıralamasının mg metal/g MDM cinsinden  $Cu^{2+}$  ( $6,11 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Pb^{2+}$  ( $4,77 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Cd^{2+}$  ( $4,65 \text{ mg g}^{-1}$ )  $> Ni^{2+}$  ( $3,69 \text{ mg g}^{-1}$ ) şeklinde olduğu görülmüştür. Elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin diğer doğal adsorbanlarla kıyaslandığında kabul edilebilir seviyelerde olduğu görünmektedir.

Örneğin,  $Cd^{2+}$  iyonu için gözlenen adsorpsiyon kapasiteleri, kalitesi düşük Türk kömürü için  $1,62 \text{ mg g}^{-1}$  (Karabulut ve ark., 2000), çam ağacı kabuğu için  $8,00 \text{ mg g}^{-1}$  ve fındık kabuğu için  $1,30 \text{ mg g}^{-1}$  (Bailey ve ark., 1999) olarak verilmiştir.

$Cu^{2+}$  iyonu içinse odun talaşı için  $1,79 \text{ mg g}^{-1}$  (Yu ve ark., 2000), zeytin çekirdeğinden elde edilen karbon için  $9,21 \text{ mg g}^{-1}$ , şeftali çekirdeğinden elde edilen karbon için  $7,21 \text{ mg g}^{-1}$  olarak verilmiştir (Ferro-Garcia ve ark., 1988).

Hindistan cevizi kabuğundan geniş mikroporlu granular aktif karbon elde edilmektedir. (Bansal ve ark.,1988).

Pirinç kabuğu ile yapılmış adsorpsiyon deneyleri sonucunda  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için adsorpsiyon kapasitesi  $0,2 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Munaf ve ark., 1993). Ayrıca diğer metallerle karşılaştırmalı olarak yürütülen deneyler sonucunda tek metal kullanarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ancak birden fazla metal kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlemlenmiştir (Wong ve ark., 2003).

Bir başka çalışmada çürümüş bitki turbası ile yapılmıştır. Temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Yüzey alanı büyüktür, gözenekleri fazladır, bu nedenle ağır metal gideriminde kullanılabilir, maliyetide düşüktür.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu için adsorpsiyon kapasitesi  $19,56 \text{ mg g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Farklı türdeki bazı adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri **Çizelge 5.1**' de sunulmuştur.

**Çizelge 5.1.** Bazı metaller için doğal adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Adsorban Türü	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{6+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Çam ağacı kabuğu		8,00				
Türk kömürü		1,62				
Fındıkkabuğu		1,30				
Odun talaşı	1,79					
Zeytin çekirdeği	9,21					
Şeftali çekirdeği	7,21					
Pirinç kabuğu	0,2					
Çin kili			0,41			
Selüloz				73,46		
Aktif kırmızı çamur					1,60	
Buğday kabuğu			49,97			19,56
Kakao kabuğu			6,20			

Literatürde, kullanılan adsorbanların genellikle çalışılan deneysel koşullar altında göstermiş oldukları adsorpsiyon kapasiteleri verilmektedir. Fakat çalışılan her adsorban için kullanılan deneysel koşullar maalesef birbirinden farklıdır ve verilen adsorpsiyon kapasitelerini birbirleriyle tam olarak kıyaslamak oldukça güçtür. Adsorbanların birbirleriyle kıyaslanmaları sırasında fiyatları da önemli bir parametredir.

Bu çalışmadan elde edilen MDM için en uygun deneysel koşullar **Çizelge 5.2**'de toplu olarak verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** MDM kullanılarak  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonları için elde edilen en uygun deneysel şartlar, adsorpsiyon kapasiteleri, Langmuir ve Freundlich izoterm verileri ve geri alınabilirlikleri

Sistem	Zaman, dakika	pH	Freundlich izotermi $r^2$	Langmuir izotermi $r^2$	Adsorpsiyon Kapasitesi, $mg\ g^{-1}$	Geri Alınabilirlik, %
$Cu^{2+}$	60	5 - 6	0,7971	0,1628	6,11	95,45
$Cd^{2+}$	60	5 - 6	0,9924	0,8450	4,65	92,05
$Pb^{2+}$	60	5 - 6	0,9785	0,8784	4,77	94,23
$Ni^{2+}$	60	5 - 6	0,9637	0,6490	3,69	94,73

Sonuç olarak, öğütülmüş misvak dallarından elde edilen MDM 'nin sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabileceği ortaya koyulmuştur. Yapısında lignin, selüloz ve tanenler bulunan MDM'nin yıkama işleminden geçirilmek koşuluyla diğer doğal adsorbanlar gibi metal iyonlarının tutulmasında etkili olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, MDM için hem yeni bir pazar açılmış olmakta, hem de doğal ve maliyeti düşük bir adsorbanla ağır metallerin sulu çözeltilerden etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları sağlanmaktadır.

## VI. KAYNAKLAR

- A. Üçer, A. Uyanik, S. Çay, Y. Özkan, 2005.** Immobilisation of Tannic Acid on to Activated Carbon to Improve Fe(III) Adsorption, Separation and Purification Technology, 44(1), 11-17.
- A. Üçer, A. Uyanik, Ş. F. Aygün, 2006.** Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) Ions by Tannic Acid Immobilised Activated Carbon, Separation and Purification Technology, 47(3), 113-118.
- Al-Bagieh NH, Almas K, 1997.** In vitro antimicrobial effects of aqueous and alcohol extracts of miswak (chewing sticks). Cairo Dental Journal , 13(2):221-24.
- Alpagut, M. Ve İpekoğlu, A.N., 1996.** "Atık Sularda Fenol Giderimi", UKMK-2 Bildirimi Kitabı, İSTANBUL.
- Ardalı, Y., 1990.** Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 118s.
- Bahabri, F.S., 1998.** Application of spectroscopic techniques for the identification of organic and inorganic constituents of salvadora persica from Saudi Arabia, 346-351.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999.** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Research, 33(11), 2469-2479.
- Bansal, R.C., Donnet, J. B., Stoeckli, F., 1988.** Active Carbon. Marcel Dekker, Newyork and Basel.
- Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., 2000.** Review Paper. Metal Removal From Wastewater Using Peat. Water Research, 34 (16), 3907-3916.

- Çay, S., 2003.** Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN.
- Dönmez. R., 2006.** Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun İyonunun Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 104s.
- Duhan, A., B. Chauhan., D. Punia 1992.** Nutritional value of some non-conventional plant foods of India. *Plant Foods for Human Nutrition* 42(3): 193-200.
- Elliott, H.A., Huang, C.P., 1979.** The Adsorption Characteristics Of  $Cu^{2+}$  In The Presence Of Chelating Agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70 (1), 29-45.
- Erkurt, F.E., 2006.** Reaktif boyar maddelerin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanabilme özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 57s.
- Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J., Bautista-Toledo, I., 1988.** Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon*, 26(3), 363-373.
- Filiz E., 2007.** Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla sulardan ağır metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 123s.
- Firas A. AL-BAYATI, Khudir D. SULAIMAN 2007.** In Vitro Antimicrobial Activity of *Salvadora persica* L. Extracts against some Isolated Oral Pathogens in Iraq, 57-62.

- Gaballah, I., Kilbertus, G., 1998.** Recovery of Heavy Metal Ions Through Decontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 241-286.
- Güney, Murat, 2007.** Çevresel Metal Kirliliğinin Belirlenmesinde Biyo-İndikatör Olarak Biyo – Kollektörlerin Etkinliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS.
- I Langmuir, 1918.** The Adsorption of Grases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinums.
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000.** Batch removal of Copper (II) And Zinc (II) From Aqueous Solutions With Low-Rank Turkish M Coals. *Separation and Purification Technology*, 18, 177-184.
- Mohan, D., Chander, S., 2001.** Single compenent and Multi-Compenent Adsorption of Metal Ions by Activated Carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 183-196.
- Moral, E., 2006.** Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel üniversitesi, ISPARTA.
- Munaf, E., Zkin, R., Kurniad, R., Kurniadi, I., 1993.** The use of rice husk for removal of phenol from waste water as studied using 4-aminoantipyrine spectrophotometric method. *Environ. Technol* 18, 355–358.
- Netzer, A., D.E. Hughes, 1984.** Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Res.*, 18:927-933.
- Okumuş, Elif., 2007.** Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Ağır Metal ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İSTANBUL.

- Örnek, Ahmet., 2006.** Modifiye Edilmiş Meşe Palamadu Posası İle  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA.
- Özaşık-Üçer, A., 2002.** Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanik Asitin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi , SAMSUN.
- Özkan, Yıldız., 2005.** Tanik Asitle Modifiye Edilmiş Mineral Kökenli bir Adsorban Üzerinde Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN.
- Pekkuz, H.,** Talaşın Yüzey Özelliklerinin Boyar madde Adsorpsiyonu ile Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, DİYARBAKIR.
- Randall, J.M., 1977.** Various İn Effectiveness Of Barks As Scavengers For Heavy Metal İons. Forest Products Journal, 26 (8), 46-50.
- Sarıkaya, Y., 1993.** Fizikokimya, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, ANKARA.
- Sarkar, A.R., Data, P.K., Sarkar, M., 1996.** Sorption Recovery of Metal Ions Using Gel Modified With Salicylaldehyde. Talanta, 43, 1857-1862.
- Seydahmet Çay, A. Uyanık, A. Özaşık, 2004.** Single and Binary Component Adsorption of Copper (II) and Cadmium (II) from Aqueous Solutions Using Tea Industry Waste, Separation and Purification Technology, 38(3), 273-280.
- Spanos, N., Lycourghiotis, A., 1995.** Codeposition of Mo(IV) Species And  $Ni^{2+}$  Ions on the  $\gamma$ -alumina surface: Mechanistic Model. Journal of Colloid and Interface Science. 171, 306-318.
- Tan, T.C., Teo, W.K., 1987.** Combined Effect of Carbon Dosage And İnitial Adsorbate Concentration on the Adsorption Isotherm of Heavy Metals on Activated Carbon. Water Research, 21 (10), 1183-1188.



- Tekir, Oktay, 2006.** Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA.
- Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, ., 2001.** Doğal Zeolitlerle Atık Sulardan Kurşun Giderimi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi., 3(2), 13-19.
- Tzanetakis, N., taama, W.M., Scoot, K., Jachuck. S.S., Sade, R.S., Warcoe. J., 2003.** Comparative Performance Oflan Exchange Membrans for Elektrodialysssı of Nickel and Cobalt. Seperation and Purifivation Techonlagy.
- Uzunosmanoğlu, O., 2010.** Ağır Metal İyonlarının Çevresel Örneklerden Uzaklaştırılmasında Zeytin Ağacı Budama Atıklarının Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, SAMSUN.
- Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J., 2003.** Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. Chemosphere, 20, 23-28.
- Yerlikaya, Erhan., 2008.** Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, KÜTAHYA.
- Yörükoğulları, E., 1997.** Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, ESKİŞEHİR.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2000.** The Removal Of Heavy Metal From Aqueous Solutions By Sawdust Adsorption-Removal Of Copper. Journal of Hazardous Metarials, B80, 33-42.
- Zodape, S. T., V. K. Indusekhar 1997.** Salvadora persica A Boon to wasteland development." Journal of Scientific and Industrial Research 56(11): 657-661.

[http://www.hakaynasi.com/nazan\\_basogul,35/445,misvak\\_ve\\_faydalari](http://www.hakaynasi.com/nazan_basogul,35/445,misvak_ve_faydalari), 26.03.2010.

<http://www.key-odemeleri.org/diger-konular/misvagin-faydalari>, 04.08.2011.

<http://isachar-photography.photoshelter.com/image/I0000tULhqfNjGzo>.

<http://lezzetler.com/tarif-27297.html>, 15.09.2008.

**VII. ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı: Özgür İLERİ

Doğum Yeri: Samsun /Alaçam

Doğum Tarihi: 31.01.1984

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

**Eğitim Durumu:**

Lise: Samsun Ondokuz Mayıs Lisesi-2001

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü-2007

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

**İletişim Bilgileri:**

Telefon: 0542 697 35 32

E-mail: kimyagerozgur\_samsun@hotmail.com

Yazışma Adresi: Fevzi Çakmak Mah. Tayfun Sok.

İlkadım/SAMSUN