



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

**YENİ BİR GIDA ATIĞI KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN
BİYOSORPSİYON METODUYLA BAZI KİRLİLİKLERİN GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan
Kübra KORKMAZ

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

Mart-2019
BATMAN

Ek-2

TEZ KABUL VE ONAYI

Kübra KORKMAZ tarafından hazırlanan “Yeni Bir Gıda Atığı Kullanarak Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyon Metoduyla Bazı Kirliliklerin Giderimi” adlı tez çalışması 28/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

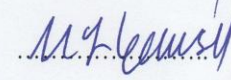
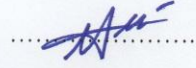
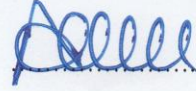
Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

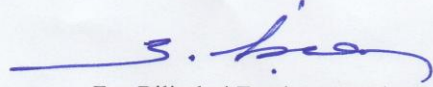
Üye

Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih GENİŞEL

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Doç. Dr. Bahattin İŞCAN

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Kübra KORKMAZ
28.03.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ BİR GIDA ATIĞI KULLANARAK SULU ÇÖZELTİDEN BİYOSORPSİYON METODUYLA BAZI KİRLİLİKLERİN GİDERİMİ

Kübra KORKMAZ

Batman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI

2019, 89 Sayfa

Jüri

Başkan: Prof. Dr. Abdülkadir LEVENT
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI
Üye: Dr. Öğr. Üyesi Fatih GENİŞER

Bu çalışmada, biyosorpsiyon alanında yapılmış çalışmalara katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu amaçla, yeni bir alternatif olarak yeşil nohut kabuğu (YNK) ile sulu çözeltiden kurşun (Pb^{+2}) ağır metali ve diklofenak sodyum (DCF) ilaç etken maddesinin biyosorpsiyon yöntemi ile gideriminde gerekli koşullar belirlenerek sıcaklığa bağlı kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır.

Kurşun (Pb^{+2}) iyonunun yeşil nohut kabuğu ile biyosorpsiyonunda, optimum koşullar Pb^{+2} iyon derişimi 300 ppm, sıcaklık 40 °C, karıştırma hızı 120 rpm, biyosorbent dozu 0.1 g/L olarak saptanmıştır. Diklofenak sodyum bileşiminin yeşil nohut kabuğu ile biyosorpsiyonunda ise, başlangıç derişimi 300 ppm, sıcaklık 45 °C, karıştırma hızı 120 rpm, biyosorbent dozu 0.1 g/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik veriler, yalancı birinci , yalancı ikinci ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinde değerlendirilerek kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Korelasyon katsayılarının büyüklüğünden kinetik model tespiti yapılmıştır. İzoterm verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde değerlendirilmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler de (ΔH° , ΔS° ve ΔG°) hesaplanmıştır.

Çalışmada, yeşil nohut kabuğu ile diklofenak sodyum ve kurşun biyosorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiş ve biyosorpsiyon hızının parçacık içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiği görülmüştür. Elde edilen izoterm verilerinden ise biyosorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir ve maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Pb^{+2} iyonu ve DCF bileşiği için sırası ile 30.8 mg/g ve 15.5 mg/g olarak bulunmuştur.

Ayrıca biyosorbentin tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için çeşitli desorbentler ile desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalar ışığında sulu çözeltiden kurşun ve DCF gideriminde yeşil nohut kabuklarının düşük maliyetli yeni bir alternatif olarak kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yeşil nohut kabuğu, biyosorpsiyon, diklofenaksodyum, kurşun, izoterm, kinetik, desorpsiyon.

ABSTRACT

MS THESIS

USE OF A NOVEL FOOD WASTE FOR THE REMOVAL OF SOME POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTION BY BIOSORPTION METHOD

Kübra KORKMAZ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
BATMAN UNIVERSITY

Head The Jury: Prof. Dr. Abdülkadir LEVENT

Advisor: Assist.Prof.Dr. Hasan SAYĞILI

Jury: Assist.Prof.Dr. Fatih GENİŞER

2019, 89 Pages

This work aims to contribute researches that has been focused on biosorption. Therefore, to cleanse aqueous solution in terms of Pb^{+2} and diclofenac sodium with using of green chickpea shells. Necessary optimum conditions are identified, kinetic and isotherm studies made in dependent temperature conditions.

Biosorption of Pb^{+2} and green chickpea shell, optimum point observed as, Pb^{+2} ion concentration 300 ppm, temperature 40 celcius degree, stirring speed 120 rpm, biosorbent dosage 0.1 g/L. On the other hand, biosorption of diclofenac sodium and green chickpea shell, optimum initial point observed as, ion concentration 300 ppm, temperature 45 celcius degree, stirring speed 120 rpm, biosorbent dosage 0.1 g/L.

As a result of these studies, obtained kinetic datas used for pseudo first order, pseudo second order, intra-particle diffusion model, speed parameters and correlation coefficients calculated. According to value of correlation coefficients, kinetic model detected. Isotherm datas used for Langmuir and Freundlich model examples. On the other hand, thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS° and ΔG°) have been calculated.

In this study, biosorption of green chickpea shell and Pb^{+} and diclofenac sodium, two of them are observed as pseudo first order kinetic model studies. The other observation is, speed of biosorption is controlled by intra-particle diffusion and film diffusion. According to isotherm results, this biosorption were well described by Langmuir equilibrium isotherm equation and maximum biosorption capacities for Pb^{+2} and diclofenac sodium is respectively, 30.8 mg/g and 15.5 mg/g.

Furthermore, to research reusing of biosorbent, desorption of biosorbent and some desorbents with examined. In the light of these experimental studies, cleanse aqueous solution in terms of Pb^{+2} and diclofenac sodium, green chickpea shells can be using as an alternative way with its low cost.

Keywords: Green chickpea shells, biosorption, diclofenac sodium, lead, isotherm, kinetic, desorption.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, eğitimim boyunca her türlü konuda değerli görüş ve tecrübelerini benimle paylaşan yardımını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Hasan SAYĞILI'ya; desteği, teşviği ve sevgisi ile beni her zaman yönlendiren ağabeyim Doç.Dr Ferhat KORKMAZ'a; tezimin hazırlanma süresi boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm çalışma arkadaşım sevgili Selcan Sefa OĞUZ'a; çalışmalarım vesilesi ile tanıdığım, yardım ve sevgisini esirgemeyen kıymetli arkadaşım Dr. Alevcan KAPLAN'a; Sadece tezim değil, hayatımın her alanında yanımda olan çok sevdiğim arkadaşım Tuba EREN'e ve değerli tüm arkadaşlarıma, destekleri ve gösterdikleri sabır ve anlayış için tüm aileme sonsuz teşekkürler...

Kübra KORKMAZ
BATMAN-2019

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	vi
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
ÇİZELGELER LİSTESİ	xvi
GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1.Su Kirliliği	3
2.2.Ağır Metaller ve Etkileri.....	4
2.2.1.Kurşun.....	5
2.3.Farmakolojik Madde Kirlilikleri.....	6
2.3.1.Sodyum Diklofenak	7
2.4.Su Arıtma Teknikleri	9
2.4.1.Fiziksel Temel Prosesler	9
2.4.2.Biyolojik Temel Prosesler	9
2.4.3.Kimyasal Temel Prosesler	10
2.5.Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	10
2.5.1.Adsorpsiyon Türleri.....	11
2.5.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon	12
2.5.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon.....	12
2.5.1.3.Değişim (iyonik) Adsorpsiyonu.....	13
2.5.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	14

2.5.3.Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	15
2.5.3.1.Langmuir İzotermi	16
2.5.3.2.Freundlich İzotermi.....	16
2.5.3.3.Dubin-Radushkevich (D-R) İzotermi	17
2.5.3.4.Temkin İzotermi	18
2.5.4.Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
2.5.4.1.Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo- First Order)	19
2.5.4.2.Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo- Second Order)	20
2.5.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli.....	20
2.5.5.Adsorpsiyon Termodinamiği	21
2.6.Adsorbentler.....	22
2.6.1.Doğal Adsorbentler.....	22
2.6.2.Yapay Adsorbentler	22
2.7.Biyosorpsiyon	23
2.8.Biyokütle Kaynaklı Adsorbentler ile Ağır Metal ve Farmakolojik Maddelerin Giderilmesine Yönelik Yapılan Litaratür Çalışmaları.....	25
2.9.Kullanılan Biyosorbent Özellikleri.....	26
2.9.1.Yeşil Nohut (Cicer arietinum L.).....	26
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1.Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	28
3.2.Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	28
3.2.1.FT-IR (Fourier transform infrared) Spektroskopisi	28
3.2.2.UV/Vis-Spektrofotometre.....	29
3.2.3.Alevli Atomik Streteskopi (AAS).....	29
3.2.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	29
3.2.5.Bitki Öğütücü.....	29
3.2.6.Isıcılı Sulu Çalkalayıcı.....	29
3.2.7.pH-metre	29
3.2.8.Etöv	29
3.2.9.Saf Su Cihazı	29
3.2.10.Hassas Terazı	30
3.2.11.Kül Fırını.....	30

3.3.Numune Ölçüm Yöntemleri.....	30
3.4.Kullanılan Biyosorbentin Hazırlanması.....	30
3.5.Biyosorbentin Karakterizasyon Analizleri.....	31
3.5.1.Proksimate Analizleri	31
3.5.1.1.Nem tayini.....	31
3.5.1.2.Kül tayini	31
3.5.1.3.Uçucu madde tayini	31
3.5.1.4.Sabit karbon tayini	32
3.5.2.FTIR Çalışmaları	32
3.5.3.SEM Analizleri	32
3.5.4.Sıfır Yük pH Noktası Belirleme Çalışmaları.....	32
3.5.5.Boehm Titrasyonu Çalışmaları	33
3.6.Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	33
3.6.1.Kurşun (Pb) Biyosorpsiyonunda Optimizasyon Çalışmaları.....	33
3.6.1.1.Biyosorbent Doz Etkisi.....	33
3.6.1.2.Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi	33
3.6.1.3.Ortak İyon Etkisi.....	34
3.6.1.4.Kinetik Çalışmalar	34
3.6.1.5.İzoterm Çalışmaları.....	34
3.6.1.6.Desorpsiyon Çalışmaları.....	34
3.6.2.DCF Biyosorpsiyonunda Optimizasyon Çalışmaları.....	35
3.6.2.1.Biyosorbent Doz Etkisi.....	35
3.6.2.1.Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi	35
3.6.2.2.Ortak İyon Etkisi.....	35
3.6.2.3.Kinetik Çalışmalar	36
3.6.2.4.İzoterm Çalışmaları.....	36
3.6.2.5.Desorpsiyon Çalışmaları.....	36
4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	38
4.1.Biyosorbentin Karakterizasyon Çalışmaları	38
4.1.1.Proksimate Analizleri	38
4.1.2.FTIR spektrumları.....	38
4.1.3.SEM analizleri	40

4.1.4.Sıfır Yük pH noktası belirleme çalışmaları	42
4.1.5.Boehm titrasyonu çalışmaları	44
4.2.YNK Biosorbenti ile Kurşun (Pb ⁺²) İyonlarının Giderimi	44
4.2.1.Başlangıç biosorbent dozunun biosorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi	44
4.2.2. Başlangıç Pb+2 İyonu Konsantrasyonu ve Denge Temas Süresinin Biosorpsiyona Etkilerinin Değerlendirilmesi	45
4.2.3.Sıcaklığın biosorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi	46
4.2.4.Ortak iyon etkisinin değerlendirilmesi	47
4.2.5.YNK biosorbenti ile Pb ⁺² iyonu biosorpsiyon kinetiğinin Değerlendirilmesi.....	48
4.2.5.1.Yalancı birinci dereceden hız (Pseudo first order) denklemi	48
4.2.5.2.Yalancı ikinci dereceden hız (Pseudo second order) denklemi	50
4.2.5.3.Partikül içi difüzyon modeli	52
4.2.6.YNK Biosorbenti ile Pb ⁺² İyonu Biosorpsiyon İzoterminin Değerlendirilmesi.....	55
4.2.6.1.Langmiur izotermi	55
4.2.6.2.Freundlich izotermi.....	57
4.2.7.Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi	60
4.2.8.Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	61
4.3.YNK Biosorbenti ile Diklofenak sodyum (DCF) giderimi.....	62
4.3.1.Başlangıç Biosorbent Dozunun Biosorpsiyona Etkisi	62
4.3.2.Başlangıç DCF Konsantrasyonu ve Denge Temas Süresinin Biosorpsiyona Etkisi	63
4.3.3.Sıcaklığın Biosorpsiyona Etkisi.....	64
4.3.4.Ortak İyon Şiddetinin Değerlendirilmesi.....	64
4.3.5.YNK Biosorbenti ile DCF Biosorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi..	65
4.3.5.1.Yalancı birinci dereceden (Pseudo first order) hız denklemi	65
4.3.5.2.Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second order) hız denklemi	67
4.3.5.3.Partikül içi difüzyon modeli	68
4.3.6.YNK Biosorbenti ile DCF Biosorpsiyon İzoterminin Değerlendirilmesi .	71
4.3.6.1.Langmiur izotermi	71
4.3.6.2.Freundlich izotermi.....	73
4.3.7.Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi	76
4.3.8.Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	77

5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	78
6. KAYNAKLAR	80
ÖZ GEÇMİŞ	89



SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge

YNK: Yeşil Nohut Kabuğu

DCF: Diklofenak Sodyum

C₀: Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (ppm)

C_e: Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan madde derişimi (ppm)

C_{ads}: Dengeki adsorplanan madde derişimi (ppm)

m: Adsorbent miktarı (g)

q: Adsorplanan miktar (mg/g)

q_t: t anında birim adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktarı (mg/g)

q_e: Denge durumunda adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktarı (mg/g)

q_{ecal}: Hesapla belirlenen adsorplanan miktar (mg/g)

q_{exp}: Deneysel belirlenen adsorplanan miktar (mg/g)

R_L: Ayrılma faktörü

q_m: Langmuir izoterm tek tabaka tutunma kapasitesi(mg/g)

b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L.mg⁻¹)

K_f: Freundlich izoterm sabiti [(mg/g)(mg/L)^{-1/n}]

n: Freundlich adsorpsiyon şiddeti

D-R: Dubinin ve Radushkevich izotermi

k_{ads1}: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

k_{ads2}: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹)

k_i: Partikül içi difüzyon hız sabiti (mol g⁻¹dk^{-1/2})

C: Sınır tabaka kalınlığını ifade eden partikül içi difüzyon sabiti (mg/g)

t: Denge temas süresi (dk)

T: Çözelti sıcaklığı (°C)

K: Adsorpsiyon denge sabiti

R: Evrensel gaz sabiti (8.314 KJ/mol)

ε= Polanyi adsorpsiyon potansiyeli (=RT ln(1+(1/C_e)))

β: Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol² J⁻²)

λ_{max}: Maksimum dalga boyu

ΔG°: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔH°: Entalpi değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔS°: Entropi değişimi (kJ mol⁻¹ K⁻¹)

FTIR: Fourier transform infrared

AAS: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

SEM: Scanning electron mictoscopy

UV-vis: Ultraviole-visible

pH_{SYN}: Biyosorplayıcının yüzey sıfır yük pH noktası

rpm: Sulu çalkalayıcının dakikadaki devir sayısı



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.2.Dünya nohut üretiminde önemli ülkeler (%).....	27
Şekil 4.1.Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası biyosorbentin FT-IR analiz bulguları.....	38
Şekil 4.2.YNK'nın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.3.YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.4.YNK'nın DCF biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.5. Pb^{+2} biyosorpsiyonu için SEM-Edx analizleri.....	41
Şekil 4.6.DCF biyosorpsiyonu için SEM-Edx analizleri.....	42
Şekil 4.7.YNK için pHsyn belirlenmesine ilişkin grafik.....	42
Şekil 4.8. Pb^{+2} biyosorsiyonunda , biyosorbent dozunun biyosorplama kapasitesine etkisi.....	43
Şekil 4.9.YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonunda başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunun etkisi.....	45
Şekil 4.10.YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıkların biyosorsiyon kapasitesine etkisi.....	46
Şekil 4.11.YNK Üzerinde Pb^{+2} biyosorpsiyonuna İlişkin Ortak İyon Etkisi.....	47
Şekil 4.12.Farklı derişimlerde yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	48
Şekil 4.13.Farklı derişimlerde yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	52
Şekil 4.14.Farklı derişimlerde partikül içi difüzyon modeline göre elde edilen grafik.....	54
Şekil 4.15.Farklı sıcaklıklarda YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için langmuir izoterm grafiği.....	57
Şekil 4.16.Farklı sıcaklıklarda YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için freundlich izoterm grafiği.....	59
Şekil 4.17.YNK ile Pb^{+2} biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ eğrisi.....	60
Şekil 4.18.YNK üzerinde biyosorplanan Pb^{+2} desorpsiyon grafiği.....	61
Şekil 4.19.DCF biyosorsiyonunda , biyosorbent dozunun biyosorplama kapasitesine etkisi.....	62

Şekil 4.20.YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda başlangıç DCF konsantrasyonunun etkisi.....	63
Şekil 4.21.YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıkların biyosorpsiyon kapasitesine etkisi.....	64
Şekil 4.22.YNK Üzerinde DCF biyosorpsiyonuna İlişkin Ortak İyon Etkisi.....	65
Şekil 4.23.Farklı derişimlerde yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	66
Şekil 4.24.Farklı derişimlerde yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	68
Şekil 4.25.Farklı derişimlerde partikül içi difüzyon modeline göre elde edilen grafik.....	70
Şekil 4.26.YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen langmuir izoterm grafiği.....	73
Şekil 4.27.YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen freundlich izoterm grafiği.....	75
Şekil 4.28.YNK ile DCF biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ eğrisi.....	76
Şekil 4.29.YNK üzerinde biyosorplanan DCF desorpsiyonuna ilişkin grafik.....	77

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.Kandaki farklı kurşun seviyelerinin insanlar üzerindeki etkileri.....	6
Çizelge 2.2.DCF'nin fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri.....	8
Çizelge 2.3.Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	13
Çizelge 2.4.Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan bazı biyosorbentlere örnekler.....	24
Çizelge 2.5.Dünya Nohut Verileri.....	26
Çizelge 2.6. Türkiye Nohut Verileri.....	27
Çizelge 4.1.Yeşil Nohut Kabukları'nın (YNK) Proksimate Analiz Sonuçları (%).....	38
Çizelge 4.2.YNK için pHsyn belirlenmesine ilişkin veriler.....	42
Çizelge 4.3.YNK'nın boehm yüzey karakteristikleri.....	44
Çizelge 4.4.Farklı başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi.....	45
Çizelge 4.5.Farklı derişimlerde elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri.....	49
Çizelge 4.6.Farklı derişimlerde elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri.....	51
Çizelge 4.7.Farklı derişimlerde elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait kinetik veriler.....	53
Çizelge 4.8.Farklı çözelti derişimlerinde YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için kinetik parametreler.....	54
Çizelge 4.9.Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Langmuir izoterm verileri.....	56
Çizelge 4.10.Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Freundlich izoterm verileri.....	58
Çizelge 4.11.Farklı sıcaklıklarda YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri.....	59
Çizelge 4.12.Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler.....	60
Çizelge 4.13.Farklı başlangıç DCF konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi.....	63
Çizelge 4.14.Farklı derişimlerde elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri.....	66
Çizelge 4.15.Farklı derişimlerde elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri.....	67

Çizelge 4.16.Farklı derişimlerde elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait kinetik veriler.....	69
Çizelge 4.17.Farklı çözeltilerde derişimlerinde YNK'nın DCF biyosorpsiyonu için kinetik parametreler.....	70
Çizelge 4.18.Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Langmuir izoterm verileri.....	72
Çizelge 4.19.Farklı sıcaklık ve değişimlerde elde edilen Freundlich izoterm verileri.....	74
Çizelge 4.20.Farklı sıcaklıklarda YNK'nın DCF biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri.....	75
Çizelge 4.21.Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler.....	76



GİRİŞ

Çeşitli endüstrilerde (gıda endüstrisi, tekstil endüstrisi vb.) hammaddelerin işlenmesi sırasında atıklar oluşmaktadır. Oluşan atıkların giderilmesi ya da bertaraf edilmesi hem ciddi çevre sorunlarına hem de işletmeler için parasal kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle atıkların yönetimi ve değerlendirilmesi yönünde yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmıştır.

Gıda endüstrisinde tarımsal hammaddelerin işlenmesi sırasında sıvı (atık su, kara su, melas, peynir altı suyu) ve katı (kabuk, çekirdek, posa, kemik v.s.) olacak şekilde çok miktarda atık madde oluşmaktadır (Şener, 2008; Yağcı, 2006). Atıkların bertarafı ve yan ürün yönetimi gıda işletmeleri için sorun teşkil etmektedir. Ortaya çıkan atıkların bir kısmı üretilen ürüne özgüdür ve yararlı bileşenler (organik maddeler) içermektedir (Russ, 2007). Bu nedenle atık maddelerin sürdürülebilir olarak değerlendirilmesi önem taşımaktadır.

Alıcı ortama boşaltılan atıkların kimyasal ve fiziksel nitelikleri kirliliğin türüne dair bir fikir verse de boyutu açısından öngörülebilir sonuçlar doğurmayabilir. Dolayısıyla atık suların, kaynaklandığı işletmedeki sistemlerde kontrol edilmesi ve sürdürülebilir atık su yönetiminin sağlanması gerekmektedir. Geri kazanım ve döngü süreçlerinin analizlenmesi sonucunda geriye kalan suyun miktarı ve kalitesi, uygulamadaki arıtma türü ve kapasitesinin belirlenmesine olanak sağlayacaktır.

Atık suların kirliliği, fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik olarak başlıca üç kısımda incelenir. Gerek tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atık sular, gerekse endüstriyel ve evsel kaynaklı atık sular, suyun fiziksel özelliklerini bozucu etkiye sahiptirler. Fiziksel kirlenmeye; katı atıklar ile renk, koku, sıcaklık ve bulanıklık oluşturan maddeler neden olmaktadır. Bu tür sularda saptanması gereken fiziksel parametreler; katı maddelerin konsantrasyonu, suyun sıcaklığı, rengi ve pH değeridir (Ekmekyapar, 2009).

Biyolojik kirlenmenin başlıca nedenleri olan patojen mikroorganizmalar yeraltı ve yüzey sularına karışarak ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. İlgili mevzuat ve yasalara uyulmaması, denetimlerin yetersiz olması kirliliğin boyutlarının artmasına neden olmaktadır (Dökmeci, 1999).

Kimyasal kirlenmenin en önemli nedeni; endüstri tesislerinde kullanıldıktan sonra alıcı ortama verilen endüstriyel atık sulardır. Su kaynaklarına ulaşarak suyun

kalitesini bozan endüstriyel atık sular, su ortamındaki yaşam dengesini bozmaktadır. Bu nedenle alıcı ortamlara atık sularla taşınan kirleticiler, uygun bir arıtım tesisinde arıtılarak alıcı ortama verilmelidir (Dökmeci, 1999).

Atık suların arıtma işlemlerinde adsorpsiyon tekniği en çok kullanılan yöntem olarak karşımıza çıkmakta ve aynı zamanda düşük maliyetli alternatif bir teknik olarak görülmektedir. Son yıllarda kirleticilerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması konusundaki çalışmalarda ilgi, adsorplayıcı olarak tarımsal atık ürünler veya endüstriyel atıklar gibi düşük maliyetli biyolojik materyaller (biyosorbentler) ile adsorpsiyon özelliği gösteren mineral esaslı adsorplayıcılar üzerine yönelmiştir. Bu materyaller fıstık kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, elma atığı, yumurta kabuğu, talaş, portakal kabuğu, çay atığı, fungal biyokütle ve deniz kabukluları gibi biyolojik materyaller ile zeolit, serisit, perlit, bentonit kil gibi mineral esaslı maddeler olarak sıralanabilir. Adsorpsiyon yöntemi ile kirlilik giderilmesinde kullanılan bu malzemeler potansiyel olarak ucuz adsorplayıcı maddelerdir. Bunlar, genellikle çok az işlem gerektiren, doğada yaygın bulunan, yan ürün olarak oluşan veya endüstriyel atık olarak karşımıza çıkan düşük maliyetli adsorplayıcılardır (Çay et al., 2004; Wong et al., 2003).

Bu çalışmada, çeşitli sebeplerden dolayı suda meydana gelmiş bazı kirlilik etmenlerini gidermede tarımsal bir atığın adsorplayıcı olarak kullanıldığı adsorpsiyon (biyosorpsiyon) çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla doğal bir adsorbent olarak daha önce çalışılmamış yeşil nohut kabuğu atıklarının, biyosorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecini etkileyen doz, sıcaklık, derişim, ortak iyon gibi parametreler incelenmiş olup optimum değerler belirlenmiştir. Temin edilebilmesi kolay ve ekonomik bir alternatif olan bu biyosorbentin tekrar tekrar kullanılabilirliği de incelenmiştir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Su Kirliliği

Su canlıların yaşamını sürdürmesi için çok büyük önem taşımaktadır. Yeryüzünde varolan en küçük canlılardan en büyüğüne kadar yaşamsal fonksiyonların uzun vadede devam ettirilebilmesi için suya gereksinim vardır. Hayatı devam ettirmesinin yanı sıra su, canlıların sindirim, dolaşım gibi biyolojik sistemlerinin sağlıklı çalışması için de çok büyük önem taşımaktadır. Su, canlılar için içme suyu olarak kullanılmasının yanı sıra enerji üretimi amacıyla da kullanılmaktadır ve uluslararası alanda stratejik bir öneme sahiptir. İnsanlığın temelini ve devamlılığını sağlayan su, uygarlıkların gelişiminde de önemli rol oynamıştır. Yenilenebilir özelliğe sahip olması nedeniyle hayatımızda çevreyle ilgili, sosyal ve ekonomik bakımdan hep önemli bir yere sahip olmuştur (Küçükçelebi, 2014; Firidin, 2011).

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve çevreyle ilgili özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi, şeklinde gözlenen doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir. Doğrudan hastalık nedeni olabileceği gibi bazı hastalıkların yayılımını da kolaylaştırabilen bir kirlilik çeşidi olan su kirliliği başta kanser olmak üzere kalp, kronik solunum yolu hastalıkları ve diğer hastalıklara yol açarken, gelişim ve sinir sistemi bozuklukları ile bağışıklık sistemi rahatsızlıklarına da neden olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporuna göre, su kaynaklı hastalıklar her yıl yaklaşık 12 milyon insanı öldürmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde yaklaşık % 90 meydana gelen hastalıkların oluşumunda saf olmayan su kaynakları başta gelmektedir (Panthi, 2015).

Temiz su, doğada hidrolojik döngü sayesinde saflaştırılıp tekrar kullanılabilir hale gelmektedir. Son zamanlarda bu doğal süreç, insan faaliyetleri, özellikle bilinçsiz olarak suların kirletilmesi ve atıkların sulara deşarj edilmesi yüzünden yeterli olamamaktadır. İnsanoğlunun yaptığı bu faaliyetler hem temiz su kaynaklarını hem de su yaşamını kirletmektedir. Üstelik temiz su kaynakları azalırken dünya nüfusunun artması ve endüstriyel alanların genişlemesi gelecek açısından endişe verici olarak görülmektedir. Suda kirliliğe sebep olan; organik maddeler, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler, deterjanlar, pestisitler, ağır metaller gibi endüstriyel atıklar ve farmakolojik maddeler gibi pek çok kirlilik etmeni vardır. Bunlardan ağır metal ve farmokolojik madde

kirlilikleri incelendiğinde çevre ve insan sağlığı için yol açtığı olumsuzluklar oldukça fazladır.

2.2.Ağır Metaller ve Etkileri

İlk çağlardan itibaren insanlar metal cevherlerini işlemeye başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metallerin zararlı etkilerini bilmeden takı, ev gereçleri, su borusu ve silah gibi çok farklı amaçlar için metalleri kullanmışlardır. İnsanların meydana getirdiği bu faaliyetler sonucu metaller toprağa, suya ve havaya yayılmıştır (Kahvecioğlu, 2003).

Metaller yaşamsal olan ve yaşamsal olmayanlar olarak iki grupta incelenebilir. Bazı metallerin canlı organizmalarında belirli bir konsantrasyonda bulunması yaşamsal olarak gereklidir. Bu metaller besin yoluyla alınmaktadır. Örneğin bakır, insanlarda kırmızı kan hücreleri için önemlidir (Kahvecioğlu, 2003). Yaşamsal olmayan ağır metaller yüksek yoğunluğa sahiptirler ve düşük konsantrasyonlarda bile zehirleyici etkiye sahiptirler. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60' tan fazla metal dâhildir (Kahvecioğlu, 2003).

Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda dahi canlı organizmasını etkileyerek sağlık problemlerine neden olmaktadır. Özellikle toksik ağır metaller, enzimlerdeki S- ve N- atomlarına bağlanır ve enzimleri immobilize ederler. Ayrıca kadmiyum, bakır, kurşun ve civa iyonlarının hücre membranına bağlanmasıyla hücre duvarında madde taşınımı (besin alımı, atıkların dışarı atılması) engellenmiş olur. Bunun yanı sıra biyolojik fosfat bileşikleriyle çökelti oluşturabilir veya bunların ayrışmasını katalizleyebilirler (Güçlü 1999). Buna en iyi örnek civa metalidir. Vücuttaki kükürtlü enzimlere bağlanarak organizmanın yapısını bozarlar (Duffus, 1996).

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

Ağır metaller topraktan bitkilere ve besin zinciri yoluyla hayvanlara ve insanlara geçer. Aynı zamanda büyük oranda, ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla da canlılara etki eder. Ayrıca havadan aerosol olarak insanlar ve hayvanlar tarafından solunurlar. Bu şekilde ağır metaller doğal çevrime katılarak bütün canlılara zarar vermektedir.

Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur (Siegel, 2002).

2.2.1.Kurşun

Kurşun, (Lat. plumbum) periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82'dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. İnşaat sektöründe ve ayrıca çeşitli pil, mermi, lehim ve diğer alaşımların yapımında kullanılır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olanıdır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır. Az miktarda antimon veya diğer metallerle alaşımlandırılarak sertlik değeri yükseltilebilir.

Kurşun, hava, su, toprak, solunum ve besinler yoluyla biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüzbinlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$) eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02 - 2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120 - 150 mg/L organik, 66 - 85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır (Anonim, 2007).

İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi, mevcut olanlarında biyolojik ömrü azalır. Bunun sonucu zehirlenen kişide kansızlık görülür. Kurşunun bu özelliği vücutta hemin sentezini katalize eden enzimin aktivitesini durdurmasından ileri gelir. Kurşun benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur (Gündüz, 1994).

Çizelge 2.1. *Kandaki farklı kurşun seviyelerinin insanlar üzerindeki etkileri (Fergusson, 1991).*

Kandaki kurşun seviyesi µg/dL	Etkisi
40	Çevresel sinirsel durumda azalma
40	Hemoglobin bileşiminde azalma
40-60	Fizyolojik durumlar ve davranış değişimleri
50	Böbrek fonksiyonu
>50	Anemi
50-60	Çevresel sinir hastalığı
100-120	Uyku hastalığı, beyin iltihabı

Kurşun toksisitesi, besin zincirinde birikmesinden dolayı insan yaşamını tehdit etmektedir. Organik kontaminantların aksine, kurşun biyoparçalanabilir olmadığından dolayı atık sular doğaya verilmeden önce mutlaka uzaklaştırılmalıdır (Örnek, 2007).

2.3.Farmakolojik Madde Kirlilikleri

İlaç sektörü, beşeri ve veteriner hekimlikte tedavi edici ve koruyucu olarak kullanılan sentetik, biyolojik, bitkisel ve hayvansal kaynaklı ilaç etkin ve yardımcı maddelerinin üretilerek sağlık hizmetlerine sunulmasını sağlayan bir endüstri dalıdır. Ortalama yaşam süresinin artışı ve sosyal devlet olgusunun doğuşu ilaç endüstrisini bugün dünya çapında en büyük endüstrilerden biri haline getirmiştir.

Dünya çapında ortalama kişi başı yıllık ilaç tüketimi 15 g olarak tahmin edilmektedir. Sanayileşmiş ülkelerde ise, bu tüketim 50 g dan 150 g a kadar ulaşmaktadır (Alder et al., 2006).

Farmakolojik olarak aktif bileşikler (PhAC'ler), bir yoldan diğerine, çevreye ana bileşik veya farmakolojik aktif metabolitler olarak giren ilaç sınıflarından biridir (Halling-Sørensen ve diğerleri, 1998).

Dünya çapında aktif bileşik tüketiminin yılda 100.000 ton veya daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (Kummerer, 2004).

Genellikle, ilaçlar, uygulandıkları organizma üzerinde yararlı bir biyolojik etkiye sahip olma amacıyla ile geliştirilir, ancak bu tür bileşikler çoğu zaman istenmeyen bir biyolojik etki yaratabilecekleri ortama geçerler (Halling-Sørensen et. Al. 1998). İlaçların ve PhAC'ların küresel ölçekte farklı ortamlarda mevcut olduğu tespit edilmiş, kısa vadeli ve uzun vadeli etkileri belirlenememiştir (Kunkel ve Radke, 2012; Langford ve ark., 2011).

PhAC'ler arasında, non-steroid anti-inflamatuar ilaçlar (NSAID'ler) dünya genelinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve $ng\ L^{-1}$ 'den düşük $mg\ L^{-1}$ 'e kadar değişen konsantrasyonlarda farklı ortamlarda tespit edilmiştir (Halling-Sørensen ve ark. 1998). Khetan ve Collins, 2007). Ayrıca, NSAID'ler çoğu ülkede reçetesiz satılan (OTC) ilaçlardır ve bu da tüketim, dolayısıyla da çevrede var olma ihtimallerini artırmıştır.

2.3.1.Sodyum Diklofenak

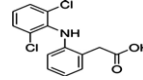
Artan ilaç tüketiminden kaynaklı ilaç etken maddelerinin çevreye verilmesi pek çok olumsuz sonucu doğurmuştur. Sıklıkla kullanılan bir ilaç etken maddesi olan diklofenak sodyum (DCF) yaygın kullanılması sebebiyle buna örnek olarak verilebilir.

DCF genellikle 'dünyanın en yaygın bilinen ağrı kesicisi' olarak tanımlanır ve en çok kullanılan NSAID'dir. Ayrıca kendisinden sonra en çok bilinen üç ilaç (ibuprofen, mefenamic acid, naproxen) toplamına yakın pazar payına sahiptir (McGettigan; Henry, 2013).

Diklofenak, 2- (2,6-dikloranilino) fenilasetik asit kimyasal adından türetilmiştir ve 1973'te bir İsviçre ilaç şirketi olan Ciba-Geigy tarafından bulunmuştur. Diclofenak yaygın olarak enflamasyonu azaltmada ve eklemle ilgili ya da şiddetli ağrılar gibi rahatsızlık durumlarında kullanılır. Ayrıca antiürikoze ve analjezik olarak da kullanılır.

DCF'nin farmakolojik ve fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2.2. de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. DCF'nin fiziko-kimyasal ve farmakolojik özellikleri

Özellikler	
Yapı	
Molekül formülü ve molekül ağırlığı	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, 296,16 g mol ⁻¹
Suda çözünürlük	2.37 mg L ⁻¹ (25 °C)
Henry yasaları sabiti	4.79×10^{-7} Pa m ³ mol ⁻¹ (25 °C)
Erime ve kaynama noktaları	283–285 °C ve 412 °C 760 mm Hg (sırasıyla)
pKa	4.15
Log K _{ow}	4.51

DCF genellikle zayıf bozunma ve yüksek tüketim oranından dolayı su arıtma sistemleriyle atık sulardan tamamen uzaklaştırılmaz. Bundan dolayı DCF sıklıkla nehir, tortu ve çamur gibi farklı ortamlarda tespit edilmiştir (Kunkel ve Radke 2012; Langford et al., 2011).

DCF, son zamanlarda içme su kaynaklarındaki sıklıkla tespitinden (Gros et al., 2010) ve önemli miktardaki konsantrasyonunda pek çok organizma üzerine olumsuz etkiye sahip bir potansiyel zarar verici olmasından dolayı dikkatleri üzerine çekmiştir (Cleuvers, 2004; Oaks et al., 2004).

Diklofenak genelde, iyi çözünürlük ve emilim için sodyum veya potasyum tuzu olarak kullanılır. DCF için farklı ticari isimlerin kullanılması, insan ve veterinerlik amaçlı kullanımı gibi çeşitli nedenlerden dolayı diklofenak'ın küresel tüketiminin tam olarak hesaplanması imkânsızdır. Fakat Intercontinental Marketing Services (IMS) sağlık verilerine göre yılda yaklaşık 940 ton diklofenak'ın dünya çapında tüketildiği tahmin edilmiştir (Zhang ve ark., 2008). Küresel olarak diklofenak'ın ilaç pazarının yaklaşık % 96'sını oluşturduğu düşünülen 76 büyük ülkede 2007 yılında 877 ton diklofenak satılmıştır (Zhang ve ark., 2008). "Fierce Pharma" dan 2012 tarihli bir

raporda diklofenak, dünya çapında 12. en çok satan jenerik molekül olarak listelenmiştir.

Bu yaygın kullanım ve uzun vadeli toksitesinden dolayı DCF nin doğal döngüye katılıp içme sularına kadar ulaşması nedeniyle bu maddenin giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar da hız kazanmıştır.

2.4.Su Arıtma Teknikleri

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

2.4.1.Fiziksel Temel Prosesler

Arıtım yöntemleri arasında fiziksel kuvvetlerin önde ve baskın olduğu uygulamalar fiziksel temel prosesler olarak bilinmektedir. En önemli temel işlemler ızgara, karıştırma, flokülasyon, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon ve gaz transferidir. Fiziksel arıtmada atıksular, içerisindeki kaba maddeler ayrılarak biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) düşük olan sular haline getirilir (Ekmekyapar, 2009).

2.4.2.Biyolojik Temel Prosesler

Biyolojik aktivitelerle atıksuların arıtılması biyolojik prosesler olarak bilinmektedir. Biyolojik arıtma özellikle kolloidal veya çözünmüş halde bulunan parçalanabilir organik maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu maddeler ya gaz haline çevrilerek atmosfere verilmekte veya biyolojik hücre dokularına geçerek giderilmektedir (Metcalf and Eddy 1991). Biyolojik arıtım aynı zamanda atıksuda bulunan besin maddelerinin (azot ve fosfor) gideriminde kullanılmaktadır. Birçok durumda atıksular biyolojik olarak arıtılabilmektedir. Aktif karbon adsorbsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodiyaliz, kimyasal indirgeme ve kimyasal yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması amacıyla kullanılan yöntemlerdir (Kabasakal, 2001).

2.4.3. Kimyasal Temel Prosesler

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

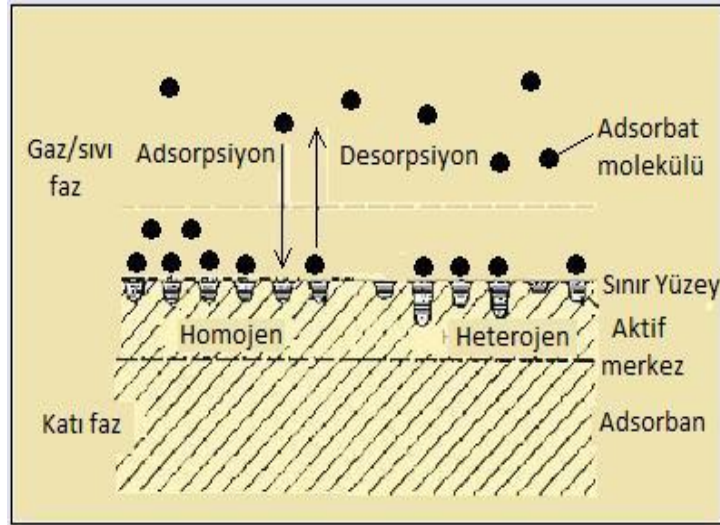
Son yıllarda geleneksel yöntemlere bir alternatif olarak adsorpsiyon tekniği kirlilik gidermede yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizması birden fazla faktörün etkili olduğu süreçtir.

2.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya katı-sıvı gibi ikili fazlar ara yüzeylerinde gerçekleşen kütle transferi olayıdır. Adsorpsiyon olayında yüzeyde tutulan maddeye 'adsorplanan' (adsorbat), yüzeyinde tutunulan maddeye ise 'adsorbent' denir. Adsorbent ve adsorplananların özellikleri içerdikleri bileşenlere özgüdür. Eğer katı yüzey ve adsorbent molekülleri arasındaki etkileşim fiziksel karaktere sahipse bu fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Bu durumda Van der Waals etkileşimleri vardır ve işlem tersinir (geri dönüşümlü) dir. Diğerk yandan eğer adsorbe edilen moleküllerle katı yüzey arasındaki çekim kuvvetleri kimyasal bağlarla bağlhyrsa bu tutunma işlemine kimyasal adsorpsiyon denir (Gisi, 2016).

Adsorplanan maddelerin yüzeyden ayrılması ise desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi uygulaması basit, hızlı, ekonomik, giderimde etkin ve zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi nedenlerden dolayı atık sulardan kirlilik gideriminde sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon sonrasında hem adsorplayıcı hem de kirlilik yaratan türün yeniden kazanılıp değerlendirilebilir olması adsorpsiyonu diğerk yöntemlerden üstün kılmaktadır (Elmas, 2014).

Günümüzde adsorpsiyon birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Sulardan istenmeyen koku ve tat giderilmesinde, hoş kokulu ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi çok tercih edilir bir yöntemdir.



Şekil 2.1. Katı adsorbent yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorpsiyon olayını açıklarken temel olarak iki itici güçten bahsedilebilir. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Adsorplananın çözelti ile etkileşimi,
- Adsorplananın adsorbent ile etkileşimidir.

Adsorplananın çözelti ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde önemli bir itici güçtür ve sulu çözeltide bulunan adsorplananın hidrofilik (su seven) veya hidrofobik (su sevmeyen) özellikte olması ile ilgilidir. Hidrofilik karakterdeki maddeler, ara yüzeye transfer olarak adsorbe olma eğilimi göstermezler. Yani bu maddelerin adsorpsiyonu daha zor gerçekleşir. Bu tip maddeler suyu sevdikleri için sulu çözeltide kalma eğilimi gösterirler. Buna karşılık hidrofobik maddeler suyu sevmedikleri için katı yüzeyine transfer olma eğilimi gösterirler.

2.5.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplananın adsorbent ile etkileşimi, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde çok önemli bir rol oynar. Bu mekanizmada temel olarak üç tür adsorpsiyon olduğu bilinmektedir:

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim (İyonik) adsorpsiyonu

2.5.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorplanan maddenin molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorplanan maddenin ve adsorbentin arasında herhangi bir elektron paylaşımının ya da elektron alışverişinin bulunmadığı bir adsorpsiyondur. Katı adsorbent yüzeyinde bir tabaka oluşturan adsorplanan madde molekülleri hareketli durumda kaldığından işlem tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve desorpsiyon olarak adlandırılan bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza doğru hareket edebilmektedirler.

Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olacağından adsorpsiyonun olabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterli olmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde, katı adsorbentin kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyini komple kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorbent kolaylıkla rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmektedir. Ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir prosestir (Elmas, 2014).

2.5.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan maddenin molekülleri adsorbent yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda söz konusu olduğu gibi Van der Waals kuvvetleriyle değil, ondan çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Bu işlem sırasında adsorplanan maddenin elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde farklılık göstererek adsorbent yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorbent yüzeyinin bütünü monomoleküler tabakayla kaplandığında adsorbentin adsorplama kapasitesi de dolmuş olacaktır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorbent ve adsorplanan madde moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir prosestir. Bu nedenle kullanılan adsorbentin ya da adsorplanan maddenin geri kazanımı ve rejenerasyonu söz konusu değildir.

Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisiyle kıyaslandığında daha yüksektir. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest olarak hareket edemezler. Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşir. Çünkü kimyasal adsorpsiyon mekanizması kendine has bir aktivasyon

enerjisi gerektirir ve bu bu nedenle ancak belirli bir eşik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon daha çok kimyasal tepkimelerdeki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır (Elmas, 2014).

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki katı, sıvılar Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişken
Geri dönüşüm Hızı (Desorpsiyon)	Yüksek desorpsiyon	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvveti	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesin ve aktif merkez alanının tayini için

Çizelge 2.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Atar, 2008)

2.5.1.3. Değişim (iyonik) Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması olayına dayanır. Burada önemli olan adsorbentle adsorplanan maddenin moleküllerinin iyon yükleri ve adsorbent molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbent ile zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilir (Elmas, 2014).

Adsorpsiyonun üç tipi arasında önemli farklılıklar olmasına rağmen bazı durumlar adsorpsiyonun tek bir tipiyle açıklanamaz. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyon hızı ve derecesi, adsorbentin yüzey alanının fonksiyonudur (Karaca, 2013).

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

2.5.2.Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon karmaşık bir süreç olduğundan bu süreci etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Hem laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar da hem de endüstriyel uygulamalarda adsorbent seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbentin uygun çalışma koşullarının belirlenmesinde adsorpsiyon prosesinde hangi faktörlerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi çok önemli ve gereklidir.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şu şekilde sıralanabilir:

Adsorbentin Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Adsorbentin Gözenek Büyüklüğü: Adsorpsiyonda adsorbentin gözeneklerinin büyük olması adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere tutunabilme olasılıklarının artması yani adsorpsiyon olayının artması anlamına gelmektedir.

Adsorbentin Tanecik Boyutu: Adsorbentin tanecik boyutu küçüldükçe, adsorpsiyon hızındaki artış literatür çalışmalarıyla desteklenmiştir. Daha küçük tanecikli adsorbentin yüzey alanı daha büyük olacağından adsorplanan madde ile etkileşimi daha fazla olacaktır. Geniş yüzeylerde adsorpsiyon hızı da büyük oranda artmış olacaktır (Sertakan, 2015).

Sıcaklık: Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar (Gündüzoğlu, 2008).

Çözelti pH'ı: Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir (Serin, 2010). Yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve yüzeyde pozitif yüklü bir adsorplananın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir adsorplananın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Ayrıca ortamın pH'ı pozitif ve negatif adsorplanan moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar (Koçer, 2013). Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceği pH değeri belirlenmelidir.

Derişim: Adsorpsiyonu etkilen başka bir parametre de çözeltili derişimidir. Adsorpsiyon düşük derişimlerde çok daha kısa zamanda dengeye ulaşırken, daha yüksek derişimlerde ise daha uzun zamanda en yüksek seviyelere ulaşabilmektedir.

Ortak İyon Etkisi: Ortak iyon, adsorbent ve adsorplananın yük durumlarına bağlı olarak adsorpsiyonu arttırıcı veya azaltıcı bir etkendir. Örneğin, adsorbent ve adsorplanan pozitif yüklü olduğunda adsorpsiyon olayı ya çok az olur ya da hiç olmaz. Ortama eklenen negatif yüklü iyonlar ile adsorbentin yüzeyi negatif hale getirilir ve adsorpsiyon gerçekleşir.

Karıştırma Hızı: Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Kıvanç, 2011).

Temas Süresi: Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplanan miktarda bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorplanan miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır (Kule, 2014).

2.5.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon bir denge olayıdır ve çözeltide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye varıncaya kadar devam eder. Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Denge izoterm denklemleri, deneysel adsorpsiyon verilerini tanımlamak amacıyla kullanılır. Çoğunlukla adsorpsiyon izotermi adsorbentin, adsorplanan madde ile nasıl etkileşime geçtiğini tanımlamaktadır. Bu sebeple de adsorbentlerin optimizasyonu için gerekli olmaktadır. Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorbent ve atıksu, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırma işlemi devam etmektedir. İşlem bitiminde kullanılan adsorbent türüne ve

özelliğine göre adsorbent tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir (Sülkü, 2012).

2.5.3.1.Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, sıvı çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyonunda teorikte en yaygın kullanılan izotermdir. Kirleticininin adsorbent yüzeyindeki belirli homojen bölgelere (aynı bölgelerde sınırlı sayıda) tek tabaka halinde adsorpsiyonu için geçerlidir (Khaled, 2009). Langmuir modeli şu varsayımları içermektedir:

Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.

Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Savcı 2005).

Langmuir izotermine ait bağıntı:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.1)$$

Bağıntıda;

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Adsorbentin tek tabaka tutunma kapasitesi (mg/g),

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)

C_e : Dengede adsorplanmadan çözümlerde kalan çözünen derişimi (ppm)

İfade etmektedir.

2.5.3.2.Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için kullanılır. Langmuir denklemininden de yararlanılarak Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından türetilen Freundlich eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.2)$$

bu eşitlik;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

şeklinde doğrusal hale getirilir. Eşitlikte verilen:

q_e : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit

n : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (freundlich izoterm sabiti)

C_e : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi (ppm)

ifade eder.

Yukarıdaki eşitlikte n , 1'den küçüktür. Freundlich izotermi bağlama yüzeyinin çözünen tarafından doyurulmasını öngörmez. Antibiyotiklerin, steroidlerin ve hormonların genel olarak kullanılan adsorbentler üzerine adsorpsiyonu bu izoterm türünü takip etmektedir. Ters faz ve hidrofobik etkileşim türü adsorpsiyonlar genellikle Freundlich türü izotermi takip etmektedir.

Freundlich izoterm modeli, ana fikir olarak Langmuir izoterm modelinden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve düzenlemeler yapılarak yukarıda belirtilen eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbent değeri elde edilemez.

Freundlich ve Langmuir modelleri matematiksel olarak seyreltik çözültülerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin bu izotermlere uygunluk gösterdiği bilinmektedir.

2.5.3.3.Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi

Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm modeli, Langmuir izoterminin benzeridir, ancak daha geneldir. Yüzey heterojenliğini ya da sabit adsorpsiyon potansiyelini açıklamaz (Lasheen, 2012).

D-R izoterminden hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon türü hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Köse, 2011).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (2.4)$$

β : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mol g^{-1})

q_m : Teorik doygunluk kapasitesi (mol g^{-1})

ε : Polanyi potansiyelidir (mol KJ^{-1})

Polanyi potansiyeli, ε , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.5)$$

R: gaz sabiti ($R=8,3144 \text{ kJ/mol}$)

T: Mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

β =adsorbataın molekülü başına gerçekleşen biyosorpsiyonun ortalama serbest enerjisini ifade etmektedir.

2.5.3.4. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon süresince adsorpsiyon enerjisindeki zamana bağlı azalmanın doğrusal olduğunu varsayarak aşağıda belirtilen formül ile ifade edilmektedir.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (2.6)$$

Burada, A ile B Temkin sabitleridir. $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiği çizildiğinde eğimden B, kayma değerinden ise A elde edilmiş olur. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uyması adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon ısısının azaldığını göstermektedir (Temkin, M.L. Pyzhev, V. 1940).

2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için adsorbent madde ile adsorplanan maddenin temas süreleri incelenir. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden

adsorpsiyon adımlarının açıklanması için önemli bir basamaktır. Bir çözeltide adsorpsiyon süreci 4 ana basamak üzerinden yürür:

- a) Adsorplanan maddenin molekülleri, adsorbenti içeren bir film tabakası sınırına doğru difüze olur,
- b) Sonra film tabakasından adsorbentin gözeneklerine difüze olur,
- c) Daha sonra adsorbentin gözeneklerinde hareket ederek adsorpsiyonun oluşacağı yüzeye doğru ilerler,
- ç) Sonuç aşamasında ise adsorplanan malzemenin gözenek yüzeyine tutunma işlemi tamamlanır.

Eğer adsorbentin olduğu faz hareketsizse, birinci adım en yavaş ve adsorpsiyon hızını tayin eden adım olabilir. Bundan dolayı, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakanın kalınlığı azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Sonuncu adım ölçülemeyecek derecede hızlı gerçekleştiğinden ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olacağı varsayılarak adsorpsiyon hızına ters bir etkisi olmayacağından ikinci ve üçüncü adımlar hız belirleyici olacaktır. İkinci adım adsorpsiyon sürecinin ilk dakikalarında, üçüncü adım ise adsorpsiyon prosesinin geriye kalan uzun bir bölümünde olacağı için, adsorpsiyon hızını tamamen etkileyen adımın üçüncü basamak olduğu ifade edilebilir (Sarıkaya, 2000).

2.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo- First Order)

Yalancı birinci derece kinetik model denklemi kullanılarak adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak mümkündür. Katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden Lagergren kinetik modeli olarak da bilinen Denklem 2.10'da verilmiştir (Ho, 1999; Sulak, 2007).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_{ads1}(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

Burada, $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre denklemin integrasyonu ile eşitlik doğrusal hale gelir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ads}t \quad (2.8)$$

Burada;

q_e : denge anında birim adsorbent üzerine toplanan madde miktarı (mg/g),

q_t : adsorpsiyonun herhangi bir anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_{ads1} : hız sabiti (dk^{-1}),

t : temas süresini göstermektedir.

$\ln(q_e - q_t)$ ve t arasında çizilen grafiğinin eğiminden hız sabiti k_{ads} , grafiğin kesim noktasından ise teorik q_e değeri hesaplanır.

2.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model (Pseudo- Second Order)

Bu model Ho - McKay tarafından geliştirilmiş olup, adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi göstermektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Bu model, tüm adsorpsiyon sürecinde olan davranışı tahmin etmektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modelin matematiksel ifadesi aşağıda belirtilmiştir (Ho, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads2} (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

Denklemin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu ile

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{ads2} t \quad (2.10)$$

Denklemleri elde edilmektedir. Bu denklem de yeniden düzenlenerek,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{ads2} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

Burada, k_{ads2} hız sabiti (dk^{-1}) olup başlangıçtaki adsorpsiyon hızı $h = k_{ads2} q_e^2$ olarak bulunabilir. k_{ads2} ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t ve t arasında çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

2.5.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından geliştirilen parçacık içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Weber, 1972).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (2.12)$$

Burada;

k_i : partikül içi difüzyon hız sabiti (dak^{-2}),

C : adsorplanan ile adsorbent arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren parametredir.

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğimi hız sabitini verirken, kesim noktası ise C 'yi verir.

2.5.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamik değişkenleri ($\Delta G^\circ, \Delta S^\circ$ ve ΔH°) aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Acemioğlu, 2004).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (2.13)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.14)$$

Burada,

ΔG° : standart Gibbs serbest enerji değişimi,

ΔH° : standart entalpi değişimi,

ΔS° : adsorpsiyonun standart entropi değişimini göstermektedir.

$\ln K_c$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden ΔH° , kesim noktasından ise ΔS° değerleri hesaplanır.

Adsorpsiyon denge sabiti (K),

$$K = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.15)$$

Formülü ile hesaplanır.

C_{ads} : dengedeki adsorplanan madde derişimini (ppm),

Ce: denge anında çözültide kalan adsorplanan maddenin derişimini (ppm) göstermektedir.

2.6.Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Adsorbentler doğal ve yapay adsorbent olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.6.1.Doğal Adsorbentler

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Doğal adsorbentlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

Kömür: Kömür, yeraltındaki bitki artıklarının, çok uzun bir süre içinde, sıcaklık ve basıncın etkisiyle çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucunda oluşan kompleks ve heterojen bir katıdır. Yapısındaki fonksiyonel grupların çeşitliliği sebebiyle çeşitli adsorpsiyon işlemlerinde kullanımı söz konusudur.

Kitosan: Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Ağır metaller için etkin bir tutucudur.

Zeolit: Doğal kristal aminosilikatlardır. Stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir.

Selüloz: Yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır.

Kil: Doğada bol miktarda bulunan minerallerdir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlarıdır. Ağır metal gideriminde etkindirler.

2.6.2.Yapay Adsorbentler

Yapay adsorbentler, maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilebilen maddelerdir. Bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar (kül, atık çamur, talaş v.b.) dışında belli başlı birkaç yapay adsorbent şu şekilde sıralanabilir:

- a) *Aktif karbon:* Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında en önemlisidir.
- b) *Silika jel:* Endüstride genelde kurutma proseslerinde kullanılır. Uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, düşük rejenerasyon enerjisi ihtiyacı en önemli avantajlarıdır.
- c) *Aktif alümina:* Bir cins alüminyum oksit olup, hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.

d) *Reçine*: İçme suyu arıtma, su yumuşatma, demineralizasyon proselerinde kullanılabilecek olan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerdir.

2.7.Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon adsorbent olarak biyolojik malzemeleri kullanan bir süreçtir. Bu yöntem atık sulardan çeşitli kirliliklerin giderilmesi için geleneksel yöntemlere alternatif bir yöntem olarak çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Sulu ortamdaki kirlilik yaratan çeşitli bileşenin biyolojik kökenli materyaller kullanılarak uzaklaştırılması işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanır.

Geçmiş yıllardan bu yana birçok organik kirletici maddeler tarafından su kaynaklarının kirlenmesi artan önemli bir konudur. Biyosorpsiyon, sulu ortamdan kirlilikleri uzaklaştırmak için potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Biyosorpsiyonda adsorbent olarak kullanılan malzemeye ‘biyosorbent’ denmektedir. Biyosorpsiyon işlemi, canlı ya da ölü (çeşitli yöntemlerle inaktive edilmiş) biyosorbentlerle olabilmektedir. Cansız biyosorbentlerle yapılan biyosorpsiyonun avantajları oldukça fazladır. Canlı hücrelerle çalışıldığında, yüksek kirletici derişimleri sonucu ortaya çıkan aşırı kirletici birikimi, canlı hücre üzerinde toksik etki yaparak büyümeyi durdurur. Cansız hücrelerde ise böyle bir sorun olmamaktadır. Ayrıca canlı hücrelerin sürekli besin ihtiyaçları vardır.

Biyosorpsiyon oldukça hızlı bir süreç olması yanında, çoğunlukla seçicidir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenebilir. Birinci basamak yığın akıştaki adsorplanacak bileşenin hücre yüzeyine taşınması, ikinci basamak ise hücre yüzeyindeki adsorpsiyon işlemidir. Genelde biyosorpsiyon oldukça hızlı olup biyosorbent adsorplanan bileşen ile temasa geldikten kısa bir süre sonra denge oluşur.

Biyosorpsiyonda kullanılan biyokütlelerin seçimi yapılırken, en önemli faktör olan biyokütlenin kökenine dikkat edilmesi gerekir. Bu biyokütleler, endüstriyel atıklardan, doğadan elde edilebilen veya hızlı üreyen mikroorganizmalardan seçilmelidir. Alg, fungi veya bakteri gibi doğada geniş bir şekilde bulunan biyokütleler ise asit ve/veya temel çözeltileri ile yıkanarak öldürölür, daha sonra kurutularak elenir ve biyosorbentler elde edilir.

Biyosorpsiyon hızlı bir süreç olmasının yanı sıra oldukça seçicidir. Biyosorpsiyon hız ve kapasitesi adsorpsiyonu etkileyen tüm parametrelerden etkilenmektedir. İyon ya da moleküllerin biyosorpsiyon hızının ve kapasitesinin bağlı olduğu parametreler şunlardır:

- Biyosorbentin özellikleri (Biyosorbentin türü, hazırlanma şekli, miktarı, yüzey alanı, yüzeyinde içerdiği fonksiyonel gruplar)
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Çözünürlük, derişim, molekül ya da iyon yapısı, molekül ya da iyon büyüklüğü, içerdiği fonksiyonel gruplar)
- Biyosorpsiyon ortamının özellikleri (pH, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyon derişimleri, ortamın iyonik gücü).

Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan biyosorbentlere örnekler Çizelge 2.4'deki gibidir:

Buğday kepeği	Çiçek et al., 2007
Çam talaşı	Özacar and Sengil, 2005
Elma posası ve buğday samanı	Robinson et al., 2002
Fındıkkabuğu	Demirbas, 2003
Fıstık kabuğu	Brown et al., 2000
Hindistan cevizi	Kavitha and Namasivayam, 2007
Hint irmiği atığı	Maheswari et al., 2008
Arpa samanı	Husseien et al., 2007
Kayın ağacı talaşı	Batzias and Sidiras, 2007
Kızılıcık ve badem kabuğu	Demirbas et al., 2004
Limon kabuğu	Demirbas et al., 2004
Mısır kepeği	Singh et al., 2006
Mısır koçanı ve arpa kabuğu	Robinson et al., 2002
Pirinç kabuğu	Malik, 2003; Gong et al., 2007; Kumar et al., 2006; Lee and Low, 1997
Portakal kabuğu	Chen B, Chen Z. 2009
Şeker pancarı posası	Reddad et al., 2002
Taneli yer lahanası kabuğu	Gong et al., 2007
Yengeç kabuğu	Vijayaraghavan et al., 2006

Çizelge 2.4. *Biyosorpsiyon çalışmalarında kullanılan bazı biyosorbentlere örnekler*

Ülkeler Çevre, Gıda, Su ile ilgili çıkardıkları yönetmeliklerde toksik maddeler için sınırlamalar getirmektedirler. Bu sebeple çeşitli endüstrilerden çevreye yayılan toksik maddelerin yayılım özelliklerine de bağlı olarak birikim miktarlarının belirlenen bu seviyelerin üstüne çıkmaması gereklidir. Bu nedenle çevre kirliliğine neden olan bu maddelerin işletmeler açısından çeşitli metotlarla arıtılması büyük önem arz etmektedir.

2.8.Biyokütle Kaynaklı Adsorbentler ile Ağır Metal ve Farmakolojik Maddelerin Giderilmesine Yönelik Yapılan Litaratür Çalışmaları

Literatürde bitkisel atık ve biyokütle kaynaklı adsorbentler kullanılarak ağır metal ve farmakolojik madde giderimine dair yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Mousumi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada salatalık kabuğu atıklarını kullanarak sulu çözeltiden kurşun iyonu (Pb^{+2}) gidermede kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 133.60 mg/g olarak hesaplamışlardır (Mousumi ve ark., 2017).

Teodosiu C. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden kurşun iyonu (Pb^{+2}) gidermede kolza tohumu kullanarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 22.7 mg/g olarak bulmuşlardır (Teodosiu ve ark., 2016).

Guiza S. çalışmasında sulu çözeltiden bakır iyonu gidermede (Cu^{+2}) atık portakal kabuğu kullanılarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 63 mg/g olarak hesaplamıştır (Guiza, 2017).

Deniz ve Karabulut yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden çinko iyonu (Zn^{+2}) gideriminde modifiye edilmiş su yosunu biyokütlesi kullanarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 115.198 mg/g olarak hesaplamışlardır (Deniz, F. ; Karabulut, A. 2017).

Fadel M. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden manganez iyonu (Mn^{+2}) gideriminde *Saccharomyces cerevisiae* biyokütlesi kullanarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini (q_{max}) 41.3 mg/g olarak hesaplamışlardır (Fadel, M. ve ark., 2017).

Nasernejad B. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden cıva iyonu (Hg^{+1}) gideriminde şeker kamışı posası atığını kullanarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 35.71 mg/g olarak hesaplamışlardır (Nasernejad ve ark., 2013).

Iqbal M ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden çinko iyonu (Zn^{+2}) gideriminde limon kabuğu atıkları kullanarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 42.02 mg/g olarak hesaplamışlardır (Iqbal M. ve ark., 2016).

Antunes M. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada üzüm posası atığını kullanarak sulu çözeltiden DCF gideriminde kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri incelemiş olup maksimum biyosorpsiyon kapasitesini 68 mg/g olarak hesaplamışlardır (Antunes M. ve ark., 2012).

2.9.Kullanılan Biyosorbent Özellikleri

2.9.1.Yeşil Nohut (*Cicer arietinum L.*)

Nohut (*Cicer arietinum L.*), binlerce yıldan bu yana tarımı yapılan ender bitkilerden biridir. Anavatanı olarak Türkiye'nin güney doğu bölgesi gösterilmektedir. Pek çok kaynağa göre, bu bölgede yaklaşık 7000-7500 yıl önce nohut yetiştirilmekteydi. Bugün artık Türkiye de dâhil dünya'nın pek çok ülkesinde nohut tarımı yapılmaktadır.

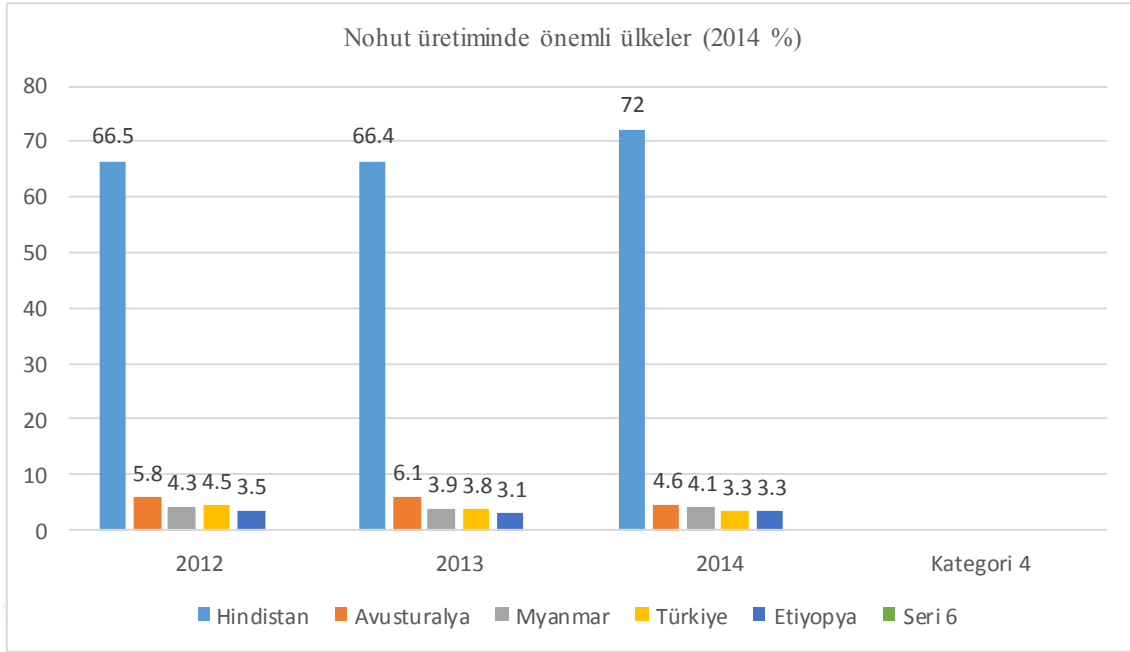
Nohut, tanelerinde bulunan % 20-25 protein, % 40-60 karbonhidrat, % 4.5-5.5 yağ, fosfor ve kalsiyum sayesinde insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Sap ve samanının tahıllara göre iki kata kadar daha kaliteli protein içermesinden dolayı da hayvan beslenmesinde de önemli bir yere sahiptir. Ayrıca nohut, köklerindeki Rhizobium bakterileri sayesinde atmosferin serbest azotunu toprağa sabitleyebilmektedir.

Dünya nohut üretimine baktığımızda, üretimin Ortadoğu bölgesi ile Asya kıtasının güney batı bölgelerinde daha fazla yoğunlaştığını görebiliriz.

	2011	2012	2013	2014	2015	Değişim ³ (%)
Alan (bin ha)	13.311	12.461	12.695	13.981	-	10.1
Verim (ton/ha) ²	0.883	0.93	1.048	0.982	-	-6.3
Üretim	11.746	11.585	13.308	13.731	-	3.2
İthalat ¹	1.084	1.309	1.889	1.134	1.333	17.6
İhracat ¹	1.212	1.870	1.612	1.667	2.357	41.4

Çizelge 2.5.Dünya nohut verileri (bin ton) (FAO / 1 UN-Comtrade / 2 TEPGE hesaplamaları)

Dünya nohut üretiminde 2014 yılı itibarıyla 9.9 milyon tonluk üretim ile Hindistan ilk sırada, 629 bin tonluk üretimi ile Avustralya ikinci, Myanmar 562 bin ton ile üçüncü ve 450 bin tonluk üretimi ile Türkiye ise beşinci sırada yer almaktadır. Dünyada lider konumda olan Hindistan, toplam dünya nohut üretiminin %72'lik kısmını karşılamaktadır.



Şekil 2.2.Dünya nohut üretiminde önemli ülkeler (%)

	2012	2013	2014	2015	2016	Değişim ³ (%)
Alan(1000)	4.162	4.236	3.885	3.593	-	-7.5
Verim(kg/da)	127	121	116	129	-	11.2
Üretim	518	506	450	460	-	2.2
Tüketim	451	453	402	-	-	-11.3
İthalat	35	57	41	37	29	-22
İhracat	25	19	18	22	22	0

Çizelge 2.6.Türkiye nohut verileri (bin ton) (TUİK (12.01.2017))

Nohut ekim alanları; Türkiye nohut ekim alanları incelendiğinde 2015 yılında Türkiye nohut ekim alanlarında %7.4'lük paya sahip olan Uşak 266 bin ile birinci sırada yer alırken, Kütahya 235 bin ile ikinci, Mersin ise 224 bin ile üçüncü sırada yer aldığı görülmektedir. Nohut ekim alanlarında 2011 yılına oranla 2015 yılında %20 civarında düşüş yaşamıştır.

Bu çalışmada ülkemizde yaygın bir şekilde bulunan ve tüketilen nohutun evsel ölçekli atıkları alternatif bir biyosorbent olarak değerlendirilmiştir ve ilgili deneysel parametreleri incelenmiştir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yeşil nohut kabukları (YNK) biyosorplayıcı olarak sulu çözeltilerden kurşun ağır metali (Pb^{+2}) ve diklofenak sodyum (DCF) ilaç etken maddesi giderimi için kullanılmıştır. Biyosorbent miktarı, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge çalışmaları, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri yardımıyla tanımlanmıştır ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci derece kinetik modeli, yalancı-ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli tespit edilmiştir. Termodinamik parametreler ($\Delta G^\circ, \Delta S^\circ$ ve ΔH°) hesaplanmıştır. Ayrıca biyosorbentin tekrar kullanılabilirliği de (desorpsiyon) araştırılmıştır.

3.1.Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmektedir:

- a) Kurşun(II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) – Merck
- b) Diklofenak sodyum – Sigma-Aldrich
- c) Sodyum hidroksit (NaOH) – Sigma -Aldrich
- d) Etil alkol (C_2H_5OH) – Sigma-Aldrich
- e) Hidroklorik asit (HCl) –Merck
- f) Sodyum klorür (NaCl) – Sigma-Aldrich
- g) Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) – Sigma-Aldrich
- h) Sodyum karbonat (Na_2CO_3) – Sigma-Aldrich
- i) Fenolftalein – Merck
- j) Metil oranje – Merck
- k) Benzen (C_6H_6) – Sigma-Aldrich
- l) Etanol (C_2H_6O) – Sigma-Aldrich

3.2.Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.2.1.FT-IR (Fourier transform infrared) Spektroskopisi

Bu tez çalışmasında, hazırlanan biyosorbent maddenin yapısının aydınlanmasında Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR kullanılmıştır.

3.2.2.UV/Vis-Spektrofotometre

Hazırlanan diklofenak çözeltilerinin biyosorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki absorbands değerlerini ölçmek için UV-vis spektrofotometresi (Perkin Elmer Lamda 25) kullanılmıştır.

3.2.3.Alevli Atomik Streteskopi (AAS)

Hazırlanan kurşun çözeltilerinin biyosorpsiyon işlemi sırasında çözelti fazındaki adsorbans değerlerini ölçmek için AAS (Perkin Elmer AAAnalyst 400) cihazı kullanılmıştır.

3.2.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Biyosorbentin gözeneklerindeki değişimi incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu görüntülerini almak için, SEM analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

3.2.5.Bitki Öğütücü

Kullanılan biyosorbentin belli bir boyuta getirilmesi için IKA 20 marka bitki öğütücü kullanılmıştır.

3.2.6.Isıcılı Sulu Çalkalayıcı

Hazırlanan çözeltilerin belli sıcaklık ve çalkalama hızında (rpm) karıştırılması için Wisebath-WIS 30 marka sulu çalkalayıcı cihazı kullanılmıştır.

3.2.7.pH-metre

Sulu çözelti ortamının pH değerini saptamak için Microprocessor HI 9321 marka pH metre kullanılmıştır.

3.2.8.Etöv

Hazırlanan biyosorbentin ve cam malzemelerin kurutulması için Ref-San marka etövden yararlanılmıştır.

3.2.9.Saf Su Cihazı

Deneysel çalışmalarda ve çözeltilerin hazırlanmasında gerekli olan destile su için Arium comfort H₂O-I-2-UV-T marka saf su cihazı kullanılmıştır.

3.2.10.Hassas Terazı

Deneysel çalışmalarda maddelerin tartılması için Radwag 220/C/2 marka terazı kullanılmıştır.

3.2.11.Kül Fırını

Biyosorbentin kül içeriğini belirlemek için Protherm PLF 110/8 marka kül fırını kullanılmıştır.

3.3.Numune Ölçüm Yöntemleri

Bu çalışmada, sulu çözeltiden Pb(II) ağır metali ve DCF farmokolojik bileşiği uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon sonrası Pb(II) nin C_0 ve C_e (mg/L) derişimleri, AAS' de belirlendi. C_0 ve C_e derişimleri ile Denk. 3.1' den yararlanarak q (mg/g) değerleri hesaplandı.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (3.1)$$

DCF'nin C_0 ve C_e derişim-absorbans ilişkisini belirlemek için kalibrasyon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, DCF'nin kalibrasyon eğrilerinin belirlenmesi için, öncelikle DCF için Uv-vis spektrofotometresinde λ_{max} 276 nm olarak belirlendi. DCF'nin çeşitli derişimlerinde çözeltileri hazırlanıp, belirlenen λ_{max} ' larda A değerleri ölçülerek, derişime karşı çizilen grafiklerin, eğim ve kayma değerlerinden, DCF'ye ait çalışma denklemi $A=0.0328x+0.0151$ olarak belirlendi. Belirlenen kalibrasyon denklemleri yardımıyla DCF'nin C_0 ve C_e derişimleri hesaplandı. Denk. 3.1'den yararlanılarak q (mg/g) değerine geçildi.

3.4.Kullanılan Biyosorbentin Hazırlanması

Çalışmada biyosorbent olarak yeşil nohut kabukları (YNK) kullanıldı. Güneydoğu bölgesinden toplanan yeşil nohut kabukları saf suyla yıkandı, toz, kirlilik, renk bileşenleri tamamen uzaklaşana kadar bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Yıkama işleminden sonra gün ışığında kurutulan numune bitki öğütücü ile öğütüldü, elendi ve 1000 μ m (18 mesh) boyutundaki kısım toplanıp cam şişelerde stoklanarak biyosorbent kullanıma hazır hale getirildi.

3.5.Biyosorbentin Karakterizasyon Analizleri

3.5.1.Proksimate Analizleri

Çalışmada kullanılan YNK biyosorbentini karakterize etmek için, proksimate analizleri nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değeri incelenerek yapılmıştır.

3.5.1.1.Nem tayini

Nem içeriğini belirlemek için ASTM D 2016-74 standartına göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içine 2 gram YNK biyosorbenti tartılarak 105 °C etüve konularak 3 saat bekletilmiştir. Süre sonunda etüvden alınan örnek desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örnekteki nem miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla örneğin ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Nem} = [q_1 - q_2 / q_1] \quad (3.2)$$

q_1 = Örneğin ilk ağırlığı (g)

q_2 = Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

3.5.1.2.Kül tayini

Kül içeriğini belirlemek için ASTM D1102-84 standartına göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içine 2 gram YNK biyosorbenti tartılarak 1 saat etüvde bekletilerek alındıktan sonra 1 saat 900°C'de kül fırınına bırakılmıştır. Süre sonunda kül fırınından alınan örnek desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örnekteki kül miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kül} = (q_1 / q_2) \times 100 \quad (3.3)$$

q_1 =Kül miktarı (g)

q_2 = Örneğin başlangıçtaki miktarı (g)

3.5.1.3.Uçucu madde tayini

Uçucu madde içeriğini belirlemek için ASTM E 897-82 standartına göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içine yaklaşık 2 gram YNK biyosorbenti tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılıp örneğin yanmamasına dikkat edilerek 950 °C'deki tüp fırınında 7

dakika bekletilmiştir. Süre sonunda fırından alınan örnek desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Uçucu Madde Miktarı} = [(q_1 - q_2 / g_2) - M] \times 100 \quad (3.4)$$

q_1 = Numunenin ilk miktarı (g)

q_2 = Numunenin fırında kurutulmasından sonraki miktarı (g)

M = Kullanılan numunenin nem miktarı

3.5.1.4.Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve sabit karbon madde miktarı toplamını 100 kabul ederek, sabit karbon miktarı belirlenmiştir.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde}) \quad (3.5)$$

3.5.2.FTIR Çalışmaları

Çalışmada kullanılan YNK biyosorbentinin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek ve biyosorpsiyon sonrası yüzeye tutunma mekanizmasını anlamak için FTIR spektrumları alındı.

3.5.3.SEM Analizleri

Çalışmada kullanılan YNK'nın biyosorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey yapısını ve değişimini belirlemek için Bilecik Şeyh Edabali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında SEM analizi yapıldı.

3.5.4.Sıfır Yük pH Noktası Belirleme Çalışmaları

Çalışmada kullanılan biyosorbentin pH_{SYN} noktasını belirlemek için; 0.01 M NaCl çözelti ortamında 50 ml'lik erlenlerde çalışıldı. 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile NaCl çözeltilerinin pH' ları 2- 12 arasına ayarlandı. Daha sonra her bir erlene 0.1 g biyosorplayıcı eklenip 120 rpm hızında, 25 °C sıcaklıkta ve 48 saat çalkalamaya bırakıldı. Daha sonra pH lar ölçülüp grafiğe geçirildi.

3.5.5.Boehm Titrasyonu Çalışmaları

Çalışmada kullanılan biyosorplayıcının yüzey asitliklerini belirlemek için; Boehm titrasyonu (Boehm 1966) yapıldı. Bunun için 4 ayrı erlene 0.25 g biyosorplayıcı eklendi. Üzerlerine sırasıyla 50 ml 0.05 M NaHCO₃, NaOH, Na₂CO₃ ve HCl çözeltileri eklenip 120 rpm hızında, 25 °C sıcaklıkta ve 24 saat çalkalamaya bırakıldı. Numuneler filtre edilerek süzüntülerden 5'er mL alındı ve 0.05 M HCl asit ve 0.05 M NaOH ile titre edildi. İndikatör olarak fenolftaleyn ve metil oranje kullanılarak dönüm noktaları hesaplandı. Boehm titrasyon yöntemine göre; NaHCO₃ karboksil gruplarını, Na₂CO₃ karboksil ve lakton gruplarını, NaOH ise karboksil, lakton ve fenol gruplarının nötralleştirir.

3.6.Optimum Biyosorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Sistem koşullarının optimize edilmesi biyosorbent ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal davranışlarını bilmek için önemlidir. Elde edilecek sonuçların verimini arttırmak, maliyetini azaltmak gibi avantajlar sağlar. Bu nedenle deneysel çalışmalar, optimum koşullar belirlendikten sonra yapıldı.

3.6.1.Kurşun (Pb) Biyosorpsiyonunda Optimizasyon Çalışmaları

3.6.1.1.Biyosorbent Doz Etkisi

Pb(II) biyosorpsiyonuna en uygun doz etkisini belirlemek için biyosorbentten 0.1-0.5 g arasında tartımlar alınarak 50 ml lik erlenlere konuldu, 100 ppm konsantrasyonundaki Pb⁺²çözeltileri eklenerek 120 rpm hızındaki çalkalayıcı su banyosuna konuldu. 1 saat sonunda çözeltilerden örnekler filtre edilerek alındı. AAS ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C₀ ve C_e değerleri, denklem 3.1 de q değerleri hesaplanarak maksimum uzaklaştırılmanın gerçekleştiği doz miktarı belirlendi.

3.6.1.2.Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

YNK'nın sulu çözeltilerden Pb(II) iyonu gideriminde başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek için, doğal pH (5.85) ve belirlenen optimum doz olan 0.1 g YNK ile C₀'ları 100-300 ppm aralığında olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 °C'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana bağlı (5-420 dk) olarak çalışıldı. AAS ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C₀ ve C_e değerleri Denk. 3.1 de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Daha sonra her bir derişim için elde edilen q değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirildi.

3.6.1.3.Ortak İyon Etkisi

Pb(II) iyonları üzerine ortak iyon etkisini incelemek için, derişimi 100 ppm olan Pb(II) çözeltisi hazırlandı. 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 M NaCl çözeltileri hazırlanarak içine 0.1 g biyosorbent eklenen 50 ml lik erlenlere, 25 ml Pb(II) çözeltisi 25 ml sırasıyla 0.1 den 0.5 M'ye kadar NaCl çözeltileri eklendi. 25 °C'de 120 rpm hızındaki çalkalayıcıya 1 saat konuldu. AAS ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri Denk. 3.1 de hesaplanarak q değerleri belirlendi. Tuz derişimine karşılık q değerleri grafiğı geçirildi.

3.6.1.4.Kinetik Çalışmalar

Sulu çözeltilerden YNK biyosorplayıcısı ile Pb(II) giderimindeki çalışmalarda; elde edilen veriler kinetik modelleme yapmak için Lagergren (Denk. 2.10), Ho-McKay (Denk. 2.13) ve Weber-Morris (Denk.2.14) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek kinetik parametreler, R^2 ler ve difüzyon hız sabitleri belirlendi. Hesaplanan q_{ecal} değerlerinin q_{exp} değerlerine yakınlığından ve belirlenen R^2 lerin büyüklüğünden hangi kinetik modele uygun olduğu tespit edildi.

3.6.1.5.İzoterm Çalışmaları

Pb(II) iyonu biyosorpsiyonu izoterm çalışmalarında farklı derişimlere (C_o) sahip Pb(II) çözeltileri, 0.1 YNK eklenmiş 50 ml'lik erlenlere eklenerek 24 saat boyunca sırasıyla 20,25 ve 30 °C sıcaklıklarda ve 120 rpm çalkalama hızında karıştırıldı. AAS ile yapılan analiz sonucunda, q_e ve C_e değerleri hesaplandıktan sonra Pb (II) biyosorpsiyonu için, değişik sıcaklıklarda elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğı geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi yapmak üzere, Langmuir (Denk 2.1) ve Freundlich (Denk 2.3) çizgisel adsorpsiyon izoterm denklemlerinde değerlendirildi. İzoterm sabitleri, R^2 ve RL ' ler belirlendi. Belirlenen R^2 değerlerinden izoterm model uygunluğu tespiti yapıldı.

3.6.1.6.Desorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon sürecinde, biyosorplanan maddelerin geri kazanımı ve biyosorbentin ise tekrar tekrar kullanılabilirliği önemli yere sahiptir. Bu şekilde maliyet minimum seviyelere çekilebilir. Bu amaçla incelenen desorpsiyon çalışmaları şu şekilde yürütülmüştür:

1.0 g YNK biyosorbenti eklenmiş 50 ml'lik erlenlerde 100 ppm Pb(II) çözeltisinde, 25 °C, 120 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca karıştırılarak adsorpsiyonu sağlanmıştır. Örnekten alınarak biyosorbent saf suyla yıkanıp süzülerek etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan 1.0 g biyosorbente bu kez desorbent olarak 0.1 M HCl çözeltisinden 50 ml eklendi ve 25 °C, 120 rpm çalkalama hızında 2 saat desorbe edildi. Bu işlem desorpsiyon çalışmasının bir döngüsünü (cycle) oluşturup işlem 5 döngü şeklinde tekrarlanmıştır. AAS ile yapılan analizler sonucunda C_e değerleri denk. 3.1 de değerlendirilerek q_{ads} (adsorplanan miktar) ve q_{des} (desorplanan miktar) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler denk. 3.1 de hesaplanarak q_e değerleri hesaplandı. q değerine karşılık çizilen döngü sayısı (ads-des) ile elde edilen grafikten desorpsiyona ilişkin çizimler elde edilmiştir.

3.6.2.DCF Biyosorpsiyonunda Optimizasyon Çalışmaları

3.6.2.1.Biyosorbent Doz Etkisi

DCF biyosorpsiyonuna en uygun doz etkisini belirlemek için biyosorbentten 0.1-0.5 g arasında tartımlar alınarak 50 ml lik erlenlere konuldu. Her bir biyosorbent tartımının üzerine 100 ppm konsantrasyonundaki DCF çözeltileri eklenerek 120 rpm hızındaki çalkalayıcı su banyosuna konuldu. 1 saat sonunda çözeltilerden örnekler filtre edilerek alındı. Uv-vis spektrofotometresinde yapılan analizler sonucunda C_0 ve C_e değerleri denklem 3.1. de hesaplanarak q değerleri hesaplanarak maksimum uzaklaştırılma optimum biyosorplayıcı miktarı belirlendi.

3.6.2.1.Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

YNK'nın sulu çözeltiden DCF bileşiği gideriminde başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek için, doğal pH (8.45) ve belirlenen optimum doz biyosorbent (0.1g) ile C_0 'ları 100-300 ppm aralığında olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 °C'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana bağlı (5-420 dk) olarak çalışıldı. Uv-vis spektrofotometresinde ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_0 ve C_e değerleri denk. 3.1 de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Daha sonra her bir derişim için elde edilen q değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirildi.

3.6.2.2.Ortak İyon Etkisi

DCF biyosorpsiyonu üzerine ortak iyon etkisini incelemek için, derişimi 100 ppm olan DCF çözeltisi hazırlandı. 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 M NaCl çözeltileri

hazırlanarak içine 0.1 g biyosorbent eklenen 50 ml lik erlenlere, 25 ml Pb(II) çözeltisi 25 ml sırasıyla 0.1 den 0.5 M'ye kadar NaCl çözeltileri eklendi. 25 °C, 120 rpm hızındaki çalkalayıcıya 1 saat konuldu. Uv-vis spektrofotometresi ile yapılan analiz sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri Denk. 3.1 de hesaplanarak q değerleri belirlendi. Tuz derişimine karşılık q değerleri grafiğı geçirildi.

3.6.2.3.Kinetik Çalışmalar

Sulu çözeltiden YNK biyosorplayıcısı ile DCF giderimindeki çalışmalarda; elde edilen verileri kinetik modelleme yapmak için Lagergren (Denk. 2.10), Ho-McKay (Denk. 2.13) ve Weber-Morris (Denk. 2.14) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek kinetik parametreler, R^2 ler ve difüzyon hız sabitleri belirlendi. Hesaplanan $q_{e,cal}$ değerlerinin $q_{e,exp}$ değerlerine yakınlığından ve belirlenen R^2 lerin büyüklüğünden hangi kinetik modele uygun olduğu tespit edildi.

3.6.2.4.İzoterm Çalışmaları

DCF biyosorpsiyonu izoterm çalışmalarında farklı derişimlere (C_o) sahip DCF çözeltileri, 0.1 YNK eklenmiş 50 ml'lik erlenlere eklenerek 24 saat boyunca sırasıyla 20,25 ve 30 °C sıcaklıklarda ve 120 rpm çalkalama hızında karıştırıldı. Uv-vis spektrofotometresi yapılan analiz sonucunda, C_e ve q_e değerleri hesaplandıktan sonra DCF biyosorpsiyonu için, değişik sıcaklıklarda elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğı geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi yapmak üzere, Langmuir (Denk 2.1) ve Freundlich (Denk. 2.3) çizgisel adsorpsiyon izoterm denklemlerinde değerlendirildi. İzoterm sabitleri, R^2 ve RL ' ler belirlendi. Belirlenen R^2 değerlerinden izoterm model uygunluğu tespiti yapıldı.

3.6.2.5.Desorpsiyon Çalışmaları

Biyosorpsiyon sürecinde, biyosorplanan maddelerin geri kazanımı ve biyosorbentin ise tekrar tekrar kullanılabilirliği önemli yere sahiptir. Bu şekilde maliyet minimum seviyelere çekilebilir. Bu amaçla incelenen desorpsiyon çalışmaları şu şekilde yürütülmüştür;

1.0 g YNK biyosorbenti eklenmiş 50 ml'lik erlenlerde 300 ppm DCF çözeltisinde, 25 °C, 120 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca karıştırılarak adsorpsiyonu sağlanmıştır. Örnekten alınarak biyosorbent saf suyla yıkanıp süzülerek etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan 1.0 g biyosorbente bu kez desorbent olarak 25 ml

0.1 M NaOH ve 25 ml etanol eklendi ve 25 °C, 120 rpm çalkalama hızında 2 saat desorbe edildi. Bu işlem desorpsiyon çalışmasının bir döngüsünü (cycle) oluşturup işlem 5 döngü şeklinde tekrarlanmıştır. Uv-vis spektrofotometresi ile yapılan analizler sonucunda C_e değerleri denk. 3.1 de değerlendirilerek q_{ads} (adsorplanan miktar) ve q_{des} (desorplanan miktar) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler Denk. 3.1'de hesaplanarak q_e değerleri hesaplandı. q değerine karşılık çizilen döngü sayısı (ads-des) ile elde edilen grafikten desorpsiyona ilişkin çizimler elde edilmiştir.



4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1.Biyosorbentin Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1.Proksimate Analizleri

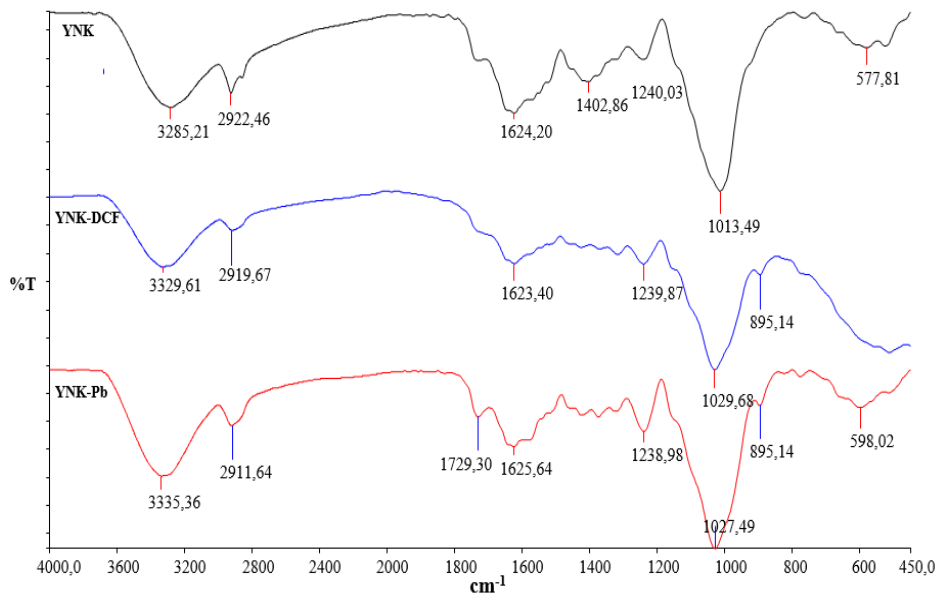
Yeşil nohut kabuklarının karakterizasyonu amacıyla yapılan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Yeşil nohut kabukları'nın (YNK) proksimate analiz sonuçları (%)

<u>Analizler</u>	<u>YNK</u>
Nem içeriği	8.02
Kül	17.79
Uçucu madde	78.89
Sabit karbon	3.32

4.1.2.FTIR spektrumları

Yüzey fonksiyonel grupları aydınlatmak, bu grupların yapısındaki değişiklikleri gözlemlemek için alınan FTIR spektrumlarından biyosorpsiyon öncesi YNK, biyosorbent-DCF ve biyosorbent-metal iyonları arasındaki etkileşimleri açıklamak için Şekil 4.1 elde edilmiştir.



Şekil 4.1.Biyosorpsiyon öncesi ve sonrası biyosorbentin FT-IR analiz bulguları

IR spekturumunda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır (Kimyaevi).

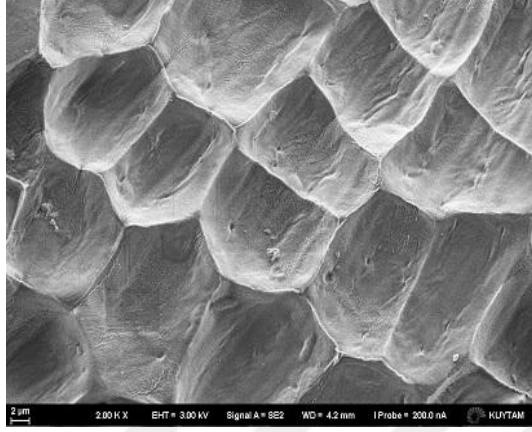
Şekil 4.1'de görülen, biyosorpsiyon öncesi gözlemlenen 3285.21 cm^{-1} pik, yüzeyde –OH gruplarının varlığını göstermektedir (Yargıç ve ark., 2015). Bu pik DCF ve Pb^{+2} biyosorpsiyonu sonrası sırası ile 3329.61 ve 3335.36 cm^{-1} değerine kaymıştır. 2922.46 cm^{-1} deki pik yüzeyde alifatik metil ($-\text{CH}_3$) ve metilen ($-\text{CH}_2$) fonksiyonel gruplarına ait asimetric ve simetric –C-H gerilmesinin olduğunu gösterir. Bu değer biyosorpsiyon sonrası 2919.67, 2911.64 cm^{-1} değerlerine kaymıştır. 1624.20 cm^{-1} deki pik C=N-esneme titreşimlerine ve amino gruplarının varlığını gösterir. Bu değer, biyosorpsiyon sonrası 1623.40, 1625.64 değerine kaymıştır. 1402.86 ve 1240.03 cm^{-1} deki bant O-H eğilme ve C-O esneme titreşimlerinden kaynaklı olabilir. 1402.86 daki pik biyosorpsiyon sonrası kaybolmuştur. 1240.03 deki pik alkol ve fenol gruplarının varlığını ve O-H esneme titreşimleri olduğunu gösterir ve bu değer 1239.87 ve 1238.98 değerlerine kaymıştır. 1013.49 cm^{-1} deki pik halojenli bileşiklerde C esneme hareketlerini gösterir.

Biyosorpsiyon sonrası değişen pik değerleri fonksiyonel grup enerjisine denk gelmektedir. Kayma ve kaybolma gibi değişimler ise o piklerin biyosorpsiyonda rol oynadığını gösterir.

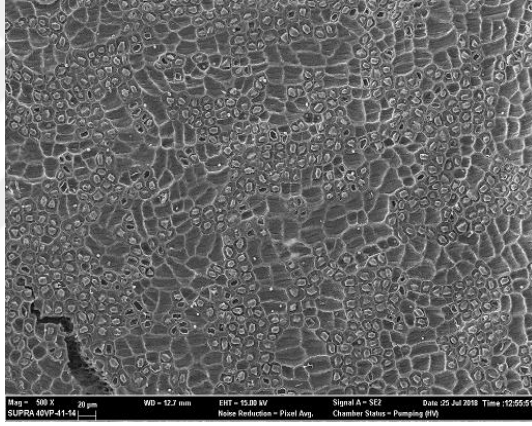
Biyosorpsiyondan sonra FTIR spektrumlarında oluşan artma ve azalmalar (özellikle azalmalar) bu aktif grupların biyosorpsiyona katıldığının işareti olarak değerlendirilmiştir. Bu gruplar biyosorpsiyonda çok etkilidir ve bu gruplar ile biyosorpsiyon çok hızlı gerçekleşmektedir (Eroğlu, 2009).

4.1.3.SEM analizleri

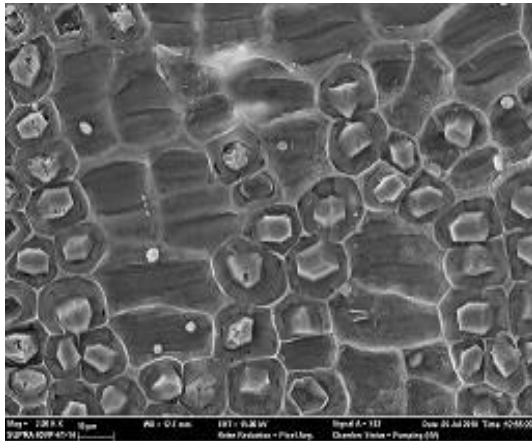
Güneydoğu bölgesinden toplanarak hazırlanan biyosorbentin morfolojik yapılarını incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 4.2.YNK'nın biyosorpsiyon öncesi SEM görüntüsü



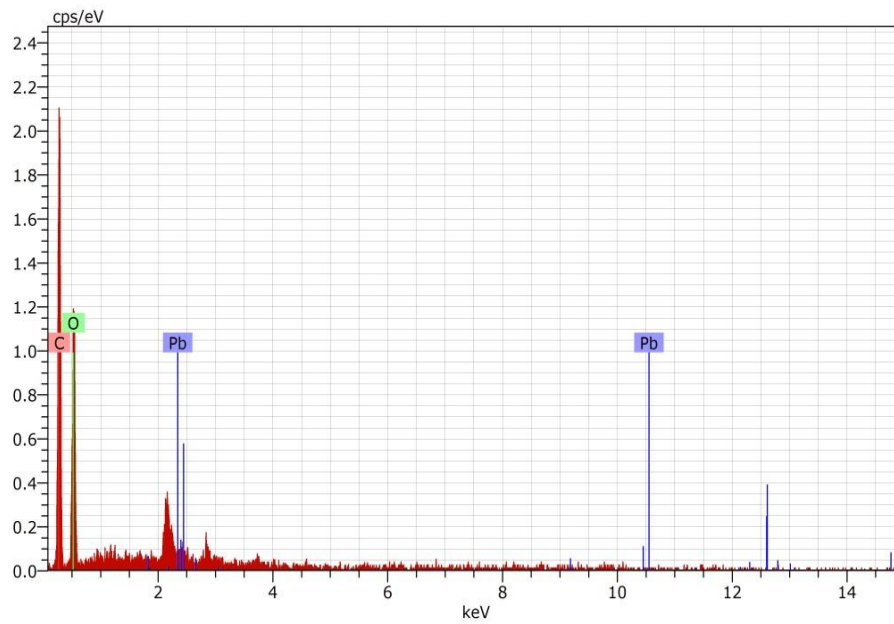
Şekil 4.3.YNK'nın Pb^{2+} biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü



Şekil 4.4.YNK'nın DCF biyosorpsiyonu sonrası SEM görüntüsü

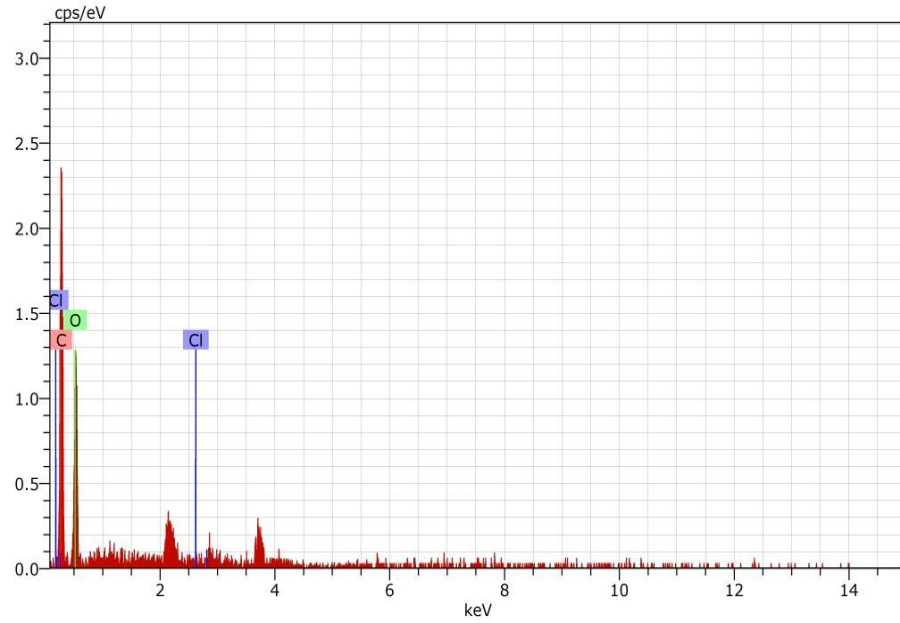
Şekil 4.2’de YNK biyosorbentinin yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.2’de yüzeye bakıldığında doğal biyosorbentin gözeneksiz ve düz bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Görüntü incelendiğinde makrogözeneklerin çoğunlukta olduğu, biyosorbentin yüzeyinde tutunmaların ise yüzeydeki moleküller arası etkileşimler ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.3 incelendiğinde ise biyosorpsiyon sonrası gözenekler adsorplanan maddenin yüzeyde örtünmeye başlaması ile daha homojen bir hal alır.



Şekil 4.5. Pb^{+2} biyosorpsiyonu için SEM-Edx analizleri

Şekil 4.4 biyosorpsiyon sonrası yüzeyde tespit edilen Pb^{+2} iyonları varlığı yüzeye tutunmanın dolayısıyla biyosorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.6.DCF biyosorpsiyonu için SEM-Edx analizleri

Şekil 4.5 biyosorpsiyon sonrası YNK yüzeyinde tespit edilen Cl⁻ iyonları DCF'nin yüzeye tutunduğunu ve biyosorsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

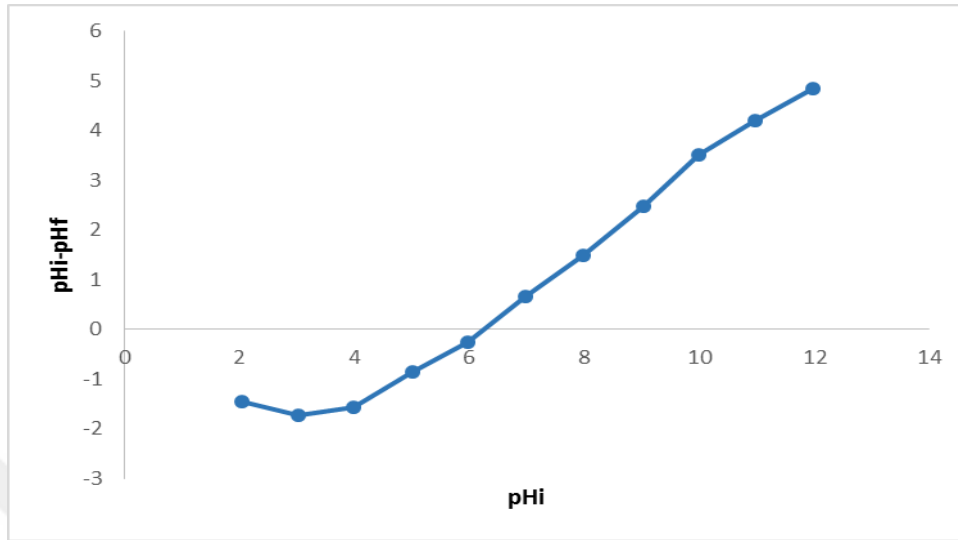
4.1.4.Sıfır Yük pH noktası belirleme çalışmaları

Çizelge 4.2.YNK için pH_{syn} belirlenmesine ilişkin veriler

<u>pH_{teorik}</u>	<u>pH_i</u>	<u>pH_f</u>	<u>pH_i-pH_f</u>
2	2.04	3.49	-1.45
3	3.02	4.75	-1.73
4	3.99	5.57	-1.58
5	5.02	5.88	-0.86
6	5.97	6.22	-0.25
7	6.98	6.33	0.65
8	7.98	6.48	1.5
9	9.03	6.54	2.49
10	10	6.49	3.51
11	10.97	6.76	4.21
12	11.98	7.14	4.84

Sıfır yük pH noktası belirlemek için elde edilen pH_{syn}, YNK biyosorbentinin iç ve dış toplam yükünü ifade eder.

pHi-pHf arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir ve bu fark ne kadar büyükse iç yüzey dış yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir (Strelko, 2002).



Şekil 4.7. YNK için pH_{syn} belirlenmesine ilişkin grafik

Çözelti pH'ı, pH_{SYN} değerinin üzerinde iken biyosorplayıcıların yüzeyi negatif yüklenir, çözelti pH'ı pH_{SYN} değerinin altında iken biyosorplayıcıların yüzeyi pozitif yüklenir.

Şekil 4.6' daki grafiğe göre YNK biyosorbentinin sıfır yük pH noktası 6.98 olarak bulunmuştur. Kurşun ağır metali biyosorplamada doğal çalışma pH değeri 5.85 olarak belirlenmiş olup biyosorplayıcılarının pH_{SYN} değerlerinden düşük olmasından dolayı, biyosorplayıcı yüzeyinin pozitif yüklendiği için, pozitif yüklü metal katyonlarını itmesi beklenmektedir. Ancak, kullanılan biyosorplayıcı üzerinde Pb^{+2} biyosorpsiyonunun gerçekleşmesi, olayın elektrostatik etkileşmeler yanında, hidrojen bağı gibi başka etkileşimleri de içeren basamaklardan oluştuğu söylenebilir. Dolayısıyla, pH_{SYN} değerlerinin altındaki pH' larda, Pb^{2+} ve $Pb(OH)^+$ metal türleri, H^+ - Pb^{2+} veya $(Pb(OH)^+)$ yoluyla tutunurlar (Balcı, 2007).

4.1.5.Boehm titrasyonu çalışmaları

Çizelge 4.3. YNK'nın boehm yüzey karakteristikleri

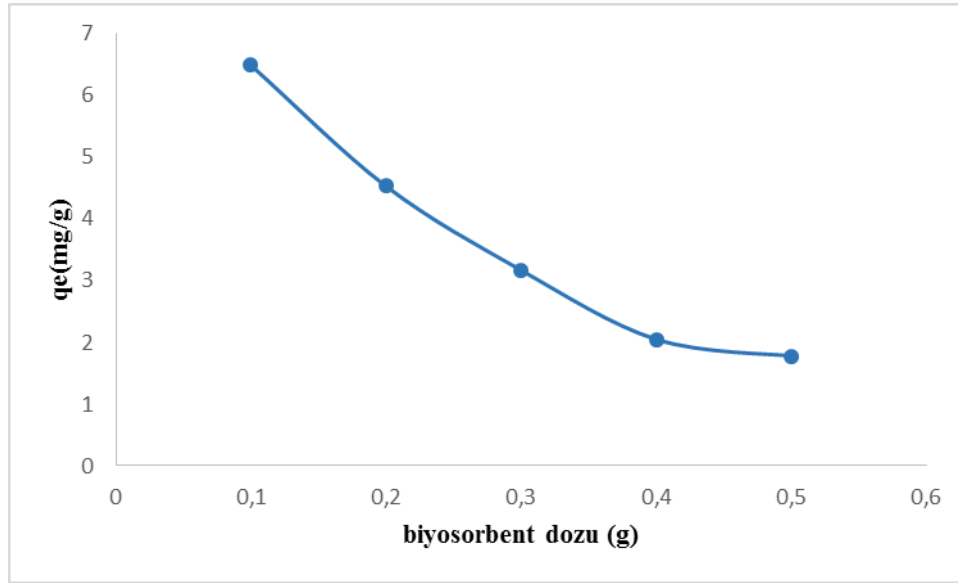
	YNK
Karboksilik grup (meq/g)	1.47
Fenolik grup (meq/g)	2.38
Laktonik grup (meq/g)	0.695
Toplam asidik grup (meq/g)	4.545
Toplam bazik grup (meq/g)	0.953

Organik yapısal fonksiyoneliği nicel belirlenmesi için yapılan boehm titrasyonunda NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ bileşikleri ile çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt edilebilirler. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO₃ etkileşimi ile laktonik gruplar Na₂CO₃ etkileşimi ile fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir (Wang 2008). Çizelge 4.3'de YNK'ya ait titrasyon sonuçları verilmektedir. Çizelge incelendiğinde YNK atıklarının Boehm Titrasyonu sonucunda toplam asit miktarının fazla olduğu ortaya çıkmaktadır.

4.2.YNK Biyosorbenti ile Kurşun (Pb⁺²) İyonlarının Giderimi

4.2.1.Başlangıç biyosorbent dozunun biyosorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

Biyosorbent dozunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenirken, 0.1-0.5 g/L arasında değişen YNK biyosorbenti kullanılarak denemeler yapılmıştır. Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi biyosorbent doz miktarı 0.1 g/L'den 0.5 g/L'ye arttıkça dengede biyosorplanan Pb⁺² konsantrasyonlarının 6.49 mg/g'dan 1.78 mg/g'a düştüğü ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.7). Bu durumun, biyosorbent miktarının artmasıyla, biyosorbent tanecikleri arasında Pb⁺² iyonları için rekabetin oluşması ve birbirlerini engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, bu durum, artan biyosorbent dozu yanında, biyosorplanan miktarının biyosorbent yüzeyini tamamen kaplamada yetersiz kalmasından kaynaklandığı da düşünülmektedir (Akkaya, 2012).



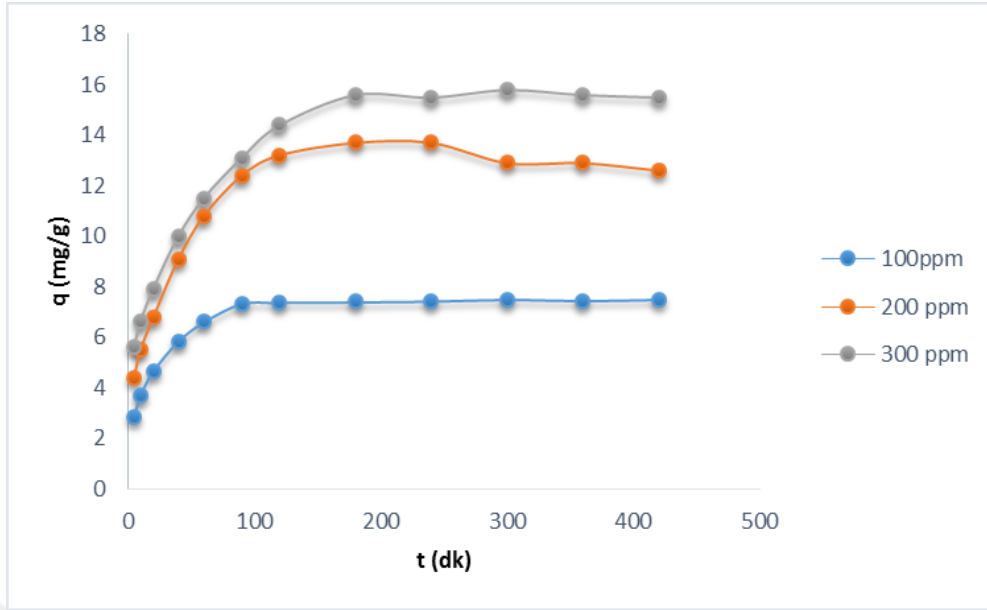
Şekil 4.8. Pb^{+2} biyosorsiyonunda, biyosorbent dozunun biyosorplama kapasitesine etkisi

4.2.2. Başlangıç Pb^{+2} İyonu Konsantrasyonu ve Denge Temas Süresinin Biyosorpsiyona Etkilerinin Değerlendirilmesi

Başlangıç Pb^{+2} iyonu konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken 0.1 g biyosorbent kullanılarak Pb^{+2} iyonu konsantrasyonu sırasıyla 100,200 ve 300 ppm olarak değiştirilmiştir. Başlangıç Pb^{+2} iyonu konsantrasyonunun 100 ppm'den 300 ppm'e arttıkça biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlemlenmektedir. (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.8) Bunun nedeni, başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça itici güç arttığından, biyosorpsiyon genellikle artar. Artış, yüzeyin doyumluk konsantrasyonuna ulaşmasıyla son bulur (Turan, 2012).

C_o (ppm)	C_e (ppm)	$q=$ (mg/g)
100	92.75	7.4
200	195.7	13.7
300	296.95	15.6

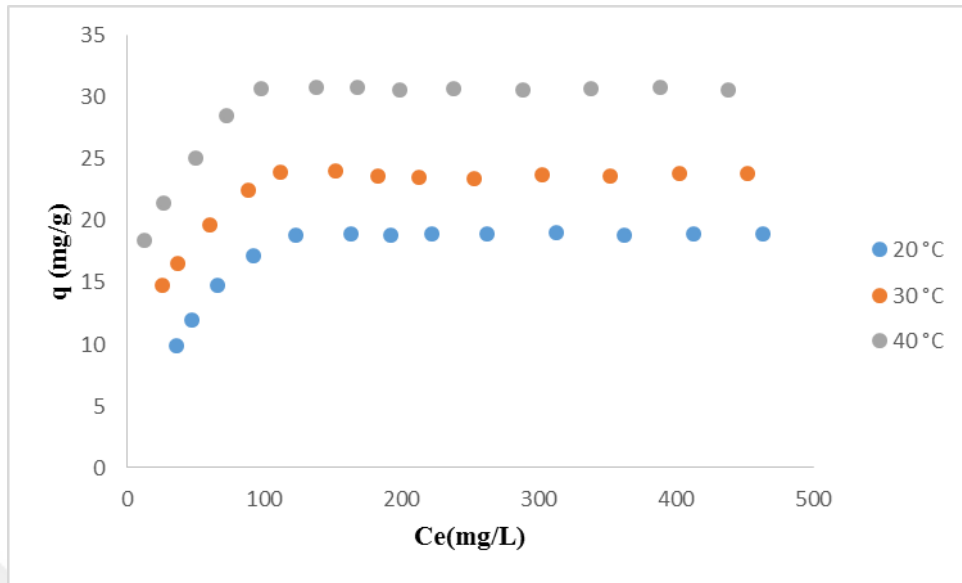
Çizelge 4.4. Farklı başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi



Şekil 4.9. YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonunda başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunun etkisi

4.2.3. Sıcaklığın biyosorpsiyona etkisinin değerlendirilmesi

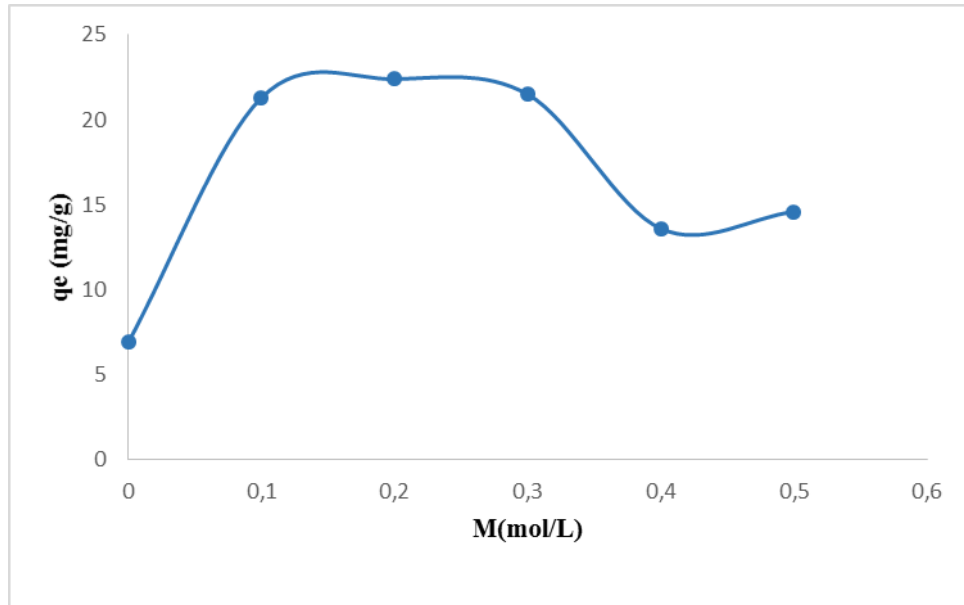
Sıcaklık biyosorpsiyon prosesini etkileyen önemli bir faktördür. Biyosorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem biyosorpsiyon hızını, hem de biyosorpsiyon miktarını etkiler. Sıcaklığın YNK tarafından Pb^{+2} iyonu giderimindeki etkisini incelemek için 20 °C, 30 °C ve 40 °C çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir. Bu aralıklarda yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye yükselmesi ile biyosorpsiyon kapasitesinin 18.8 mg/g'dan 30.8 mg/g'a arttığı dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı artış gösterdiği belirlenmiştir. Bunun, genellikle sıcaklıktaki artışın iyon difüzyonundaki artıştan dolayı biyosorpsiyon hızında da artışa neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer bir ifade ile sıcaklıkla biyosorpsiyon hızı doğru orantılıdır (Turan, 2012).



Şekil 4.10. YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıkların biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

4.2.4. Ortak iyon etkisinin değerlendirilmesi

Şekil 4.10' da YNK biyosorbentinin Pb^{+2} İyonu adsorplamada, ortama eklenen ortak iyon etkisine ilişkin grafiği verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere, ortak iyon etkisi adsorpsiyonu değiştirmiştir. 0.1 M NaCl ilavesi ile adsorpsiyon kapasitesi 6.91 mg/g' dan 21.3 mg/g'a keskin bir artış göstermiştir. Bu artışın nedeni, tuz derişiminin artmasıyla yüzeydeki pozitif yüklerin kısmi nötralleşmeye uğraması ve tuzdan gelen Cl^- iyonları tarafından yüzeyde elektriksel çift tabaka oluşturulmasıyla açıklanabilir (Akkaya, 2012).



Şekil 4.11. YNK üzerinde Pb^{+2} biyosorpsiyonuna ilişkin ortak iyon etkisi

4.2.5. YNK biyosorbenti ile Pb^{+2} iyonu biyosorpsiyon kinetiğinin Değerlendirilmesi

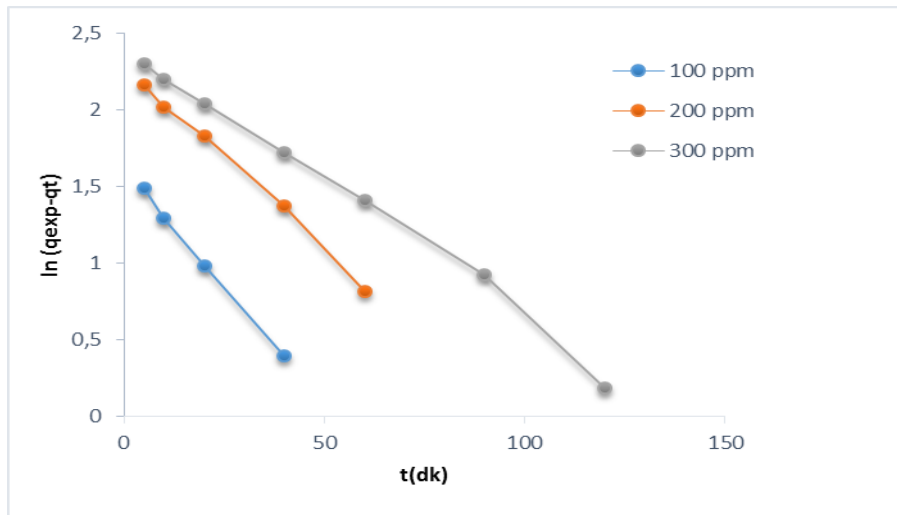
Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

4.2.5.1. Yalancı birinci dereceden hız (Pseudo first order) denklemi

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm) , Denklem 2.10'dan yararlanarak t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri Çizelge 4.5 de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.11'den elde edilen 4. doğrunun eğim ve kaymasından teorik q değeri ve k_1 hız sabiti belirlenerek Çizelge 4.8'deki yalancı birinci dereceden kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5.*Farklı derişimlerde elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri*

100 ppm		
Co (ppm)	t (dk)	ln(q _e -q _t)
100	5	1.49
100	10	1.29
100	20	0.98
100	40	0.38
200 ppm		
Co (ppm)	t (dk)	ln(q _e -q _t)
200	5	2.16
200	10	2.02
200	20	1.83
200	40	1.37
200	60	0.81
300 ppm		
Co (ppm)	t (dk)	ln(q _e -q _t)
300	5	2.3
300	10	2.2
300	20	2.04
300	40	1.72
300	60	1.41
300	90	0.92
300	120	0.18



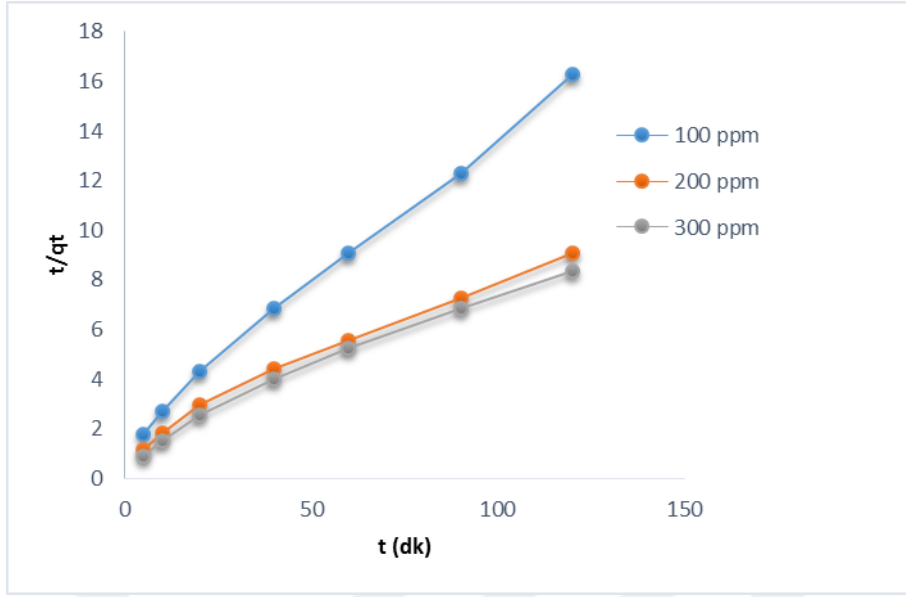
Şekil 4.12. Farklı derişimlerde yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

4.2.5.2. Yalancı ikinci dereceden hız (Pseudo second order) denklemi

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm) , Denklem 2.13'ten yararlanarak t değerlerine karşılık t/q_t değerleri Çizelge 4.6 da grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.12 de elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q değeri ve k_2 hız sabiti belirlenerek Çizelge 4.8'deki yalancı ikinci dereceden kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6.*Farklı derişimlerde elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri*

100 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)		t/q_t
100	5		1.75
100	10		2.72
100	20		4.31
100	40		6.85
100	60		9.09
100	90		12.3
100	120		16.3
200 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)		t/q_t
200	5		1.14
200	10		1.82
200	20		2.95
200	40		4.4
200	60		5.56
200	90		7.26
200	120		9.08
300 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)		t/q_t
300	5		0.89
300	10		1.52
300	20		2.53
300	40		4
300	60		5.22
300	90		6.87
300	120		8.33



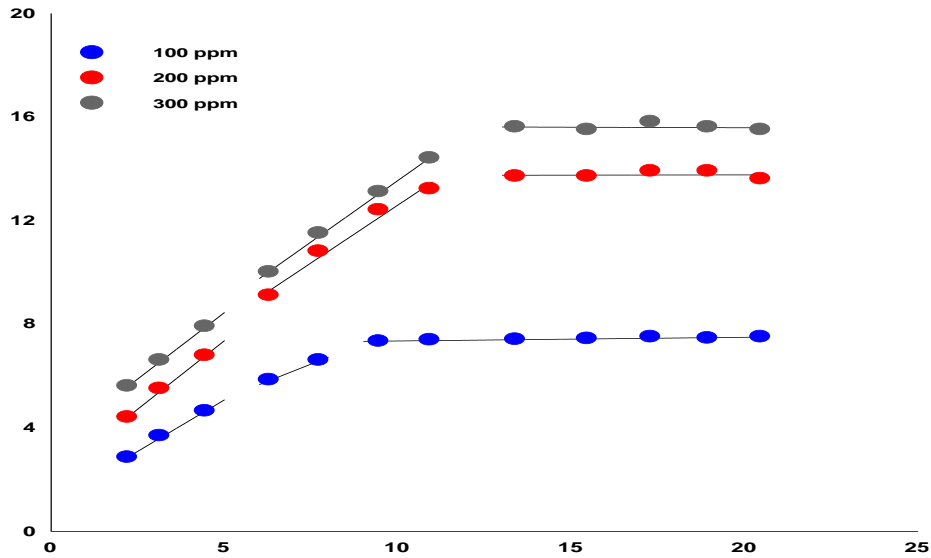
Şekil 4.13. Farklı derişimlerde yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

4.2.5.3. Partikül içi difüzyon modeli

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm), Denklem 2.1'ten yararlanılarak, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_e değerleri Çizelge 4.7'de grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.13'ten elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.8'deki partikül içi difüzyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Farklı derişimlerde elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait kinetik veriler

100 ppm			
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t	
5	2.2361	2.85	
10	3.1623	3.68	
20	4.4721	4.64	
40	6.3245	5.84	
60	7.7459	6.6	
90	9.4868	7.33	
120	10.9544	7.38	
180	13.4164	7.4	
240	15.4919	7.43	
300	17.3205	7.5	
360	18.9737	7.45	
420	20.4939	7.5	
200 ppm			
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t	
5	2.2361	4.4	
10	3.1623	5.5	
20	4.4721	6.78	
40	6.3245	9.1	
60	7.7459	10.8	
90	9.4868	12.4	
120	10.9544	13.21	
180	13.4164	13.7	
240	15.4919	13.7	
300	17.3205	12.9	
360	18.9737	12.9	
420	20.4939	12.6	
300 ppm			
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t	
5	2.2361	5.6	
10	3.1623	6.6	
20	4.4721	7.9	
40	6.3245	10	
60	7.7459	11.5	
90	9.4868	13.1	
120	10.9544	14.4	
180	13.4164	15.6	
240	15.4919	15.5	
300	17.3205	15.8	
360	18.9737	15.6	
420	20.4939	15.5	



Şekil 4.14. Farklı derişimlerde partikül içi difüzyon modeline göre elde edilen grafik

Çizelge 4.8. Farklı çözelti derişimlerinde YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı birinciden kinetik model				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	$k_1 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	R^2
100	7.32	5.04	0.031	0.9978
200	13.05	9.86	0.0241	0.9963
300	15.6	11.1	0.0177	0.9922
Yalancı ikinci dereceden kinetik model				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-4}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
100	7.32	8.15	0.095	0.9968
200	13.05	14.9	0.034	0.9868
300	15.6	15.7	0.038	0.9844
Partikül içi difüzyon modeli				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
100	7.32	0.2231	3.8813	0.7045
200	13.05	0.451	5.5769	0.7071
300	15.6	0.5638	6.1463	0.8525

Yalancı birinci derece (Pseudo-first order) ve yalancı ikinci derece kinetik (Pseudo-second order) hız ifadeleri için elde edilen veriler Çizelge 4.13’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre YNK ile Pb^{+2} biyosorpsiyonu kinetiğinde elde edilen korelasyon katsayıları büyüklüğünden de görüldüğü gibi yalancı birinci derece kinetik modeline uyum sağladığı saptanmıştır.

Biyosorpsiyon süreci katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun gerçekleştiği belirlenmiştir (Lagergren, 1898).

4.2.6.YNK Biyosorbenti ile Pb^{+2} İyonu Biyosorpsiyon İzoterminin

Değerlendirilmesi

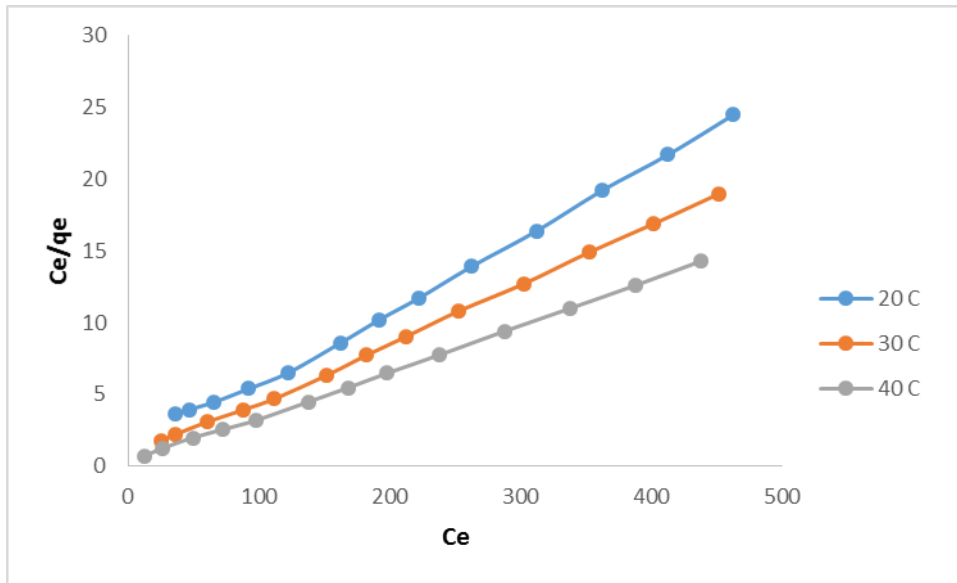
Üç farklı sıcaklıkta (20, 30 ve 40 °C) elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinden yararlanılarak çizilen doğrusal şekillerden adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir Çizelge 4.20 Langmuir, Freundlich sabitleri ve $R^{2'}$ leri içermektedir.

4.2.6.1.Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.1’ den yararlanarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri (Çizelge 4.9) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.14). Elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.11’deki Langmuir izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9.*Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Langmuir izoterm verileri*

20 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	36	3.62
70	47.33	3.94
100	65.9	4.46
130	92.3	5.38
160	122.6	6.51
200	162.53	8.59
230	192.17	10.2
260	222.08	11.7
300	262.35	13.9
350	312.41	16.4
400	361.99	19.2
450	412.51	21.7
500	462.57	24.5
30 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	25.5	1.72
70	36.6	2.21
100	60.28	3.06
130	87.9	3.91
160	111.8	4.68
200	151.48	6.31
230	182.29	7.72
260	212.41	9.02
300	252.71	10.8
350	302.3	12.7
400	352.15	14.9
450	401.84	16.9
500	451.9	19
40 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	12.87	0.7
70	26.61	1.24
100	49.45	1.97
130	72.75	2.55
160	97.9	3.19
200	137.78	4.47
230	167.91	5.45
260	198.13	6.47
300	238.05	7.75
350	288.07	9.41
400	337.99	11
450	387.78	12.6
500	438.06	14.3



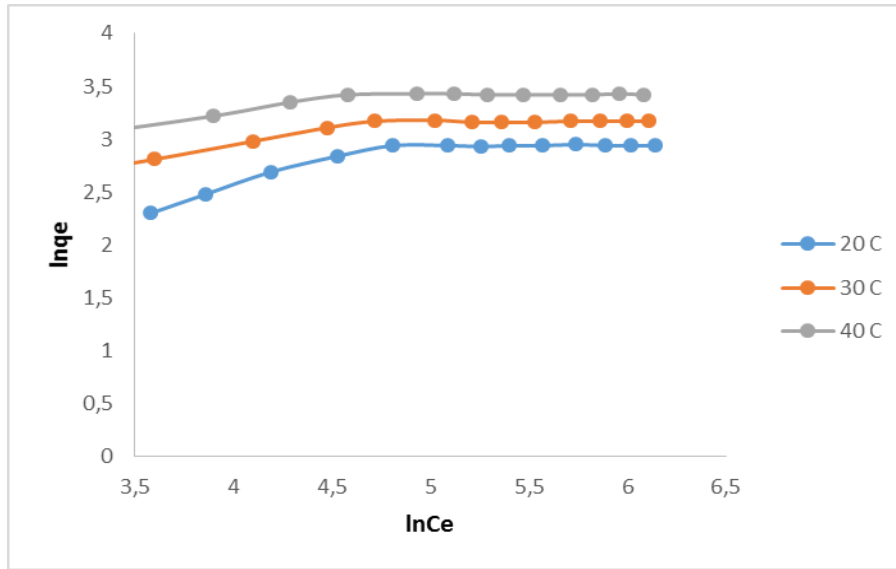
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda YNK'nın Pb^{+2} biyosorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

4.2.6.2. Freundlich izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.6'dan yararlanarak $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri (Çizelge 4.10) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.15). Elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.11'deki Freundlich izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. *Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Freundlich izoterm verileri*

20 °C					
C_0	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	
50	36	9.94	3.58	2.3	
70	47.33	12	3.86	2.48	
100	65.9	14.79	4.19	2.69	
130	92.3	17.17	4.53	2.84	
160	122.69	18.85	4.81	2.94	
200	162.53	18.92	5.09	2.94	
230	192.17	18.8	5.26	2.93	
260	222.08	18.99	5.4	2.94	
300	262.35	18.92	5.57	2.94	
350	312.41	19.05	5.74	2.95	
400	361.99	18.83	5.89	2.94	
450	412.51	19	6.02	2.94	
500	462.57	18.91	6.14	2.94	
30 °C					
C_0	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	
50	25.5	14.83	3.24	2.7	
70	36.6	16.55	3.6	2.81	
100	60.28	19.7	4.1	2.98	
130	87.9	22.5	4.48	3.11	
160	111.8	23.91	4.72	3.17	
200	151.48	24.02	5.02	3.18	
230	182.29	23.62	5.21	3.16	
260	212.41	23.56	5.36	3.16	
300	252.71	23.48	5.53	3.16	
350	302.3	23.71	5.71	3.17	
400	352.15	23.69	5.86	3.17	
450	401.84	23.82	6	3.17	
500	451.9	23.81	6.11	3.17	
40 °C					
C_0	C_e	q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$	
50	12.87	18.4	2.55	2.91	
70	26.61	21.5	3.28	3.06	
100	49.45	25.1	3.9	3.22	
130	72.75	28.5	4.29	3.35	
160	97.9	30.71	4.58	3.42	
200	137.78	30.8	4.93	3.43	
230	167.91	30.8	5.12	3.43	
260	198.13	30.6	5.29	3.42	
300	238.05	30.7	5.47	3.42	
350	288.07	30.6	5.66	3.42	
400	337.99	30.7	5.82	3.42	
450	387.78	30.8	5.96	3.43	
500	438.06	30.6	6.08	3.42	



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklarda YNK'nin Pb^{+2} biyosorpsiyonu için freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklarda YNK'nin Pb^{+2} biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

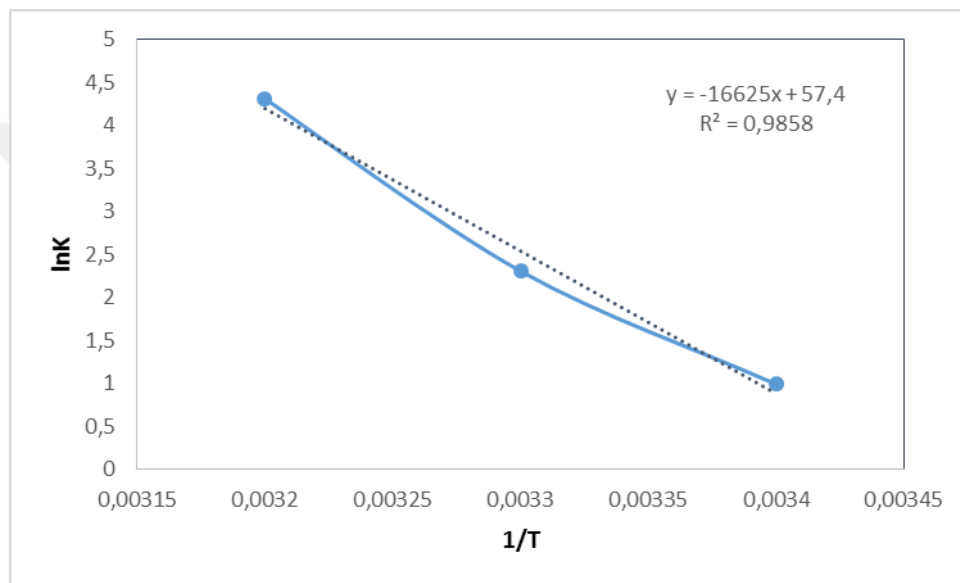
Langmuir İzotermi:					
Sıcaklık (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	K_L	R_L	R^2
20	20.08	0.0493	0.9899	0.039	0.9962
30	24.51	0.0941	2.3064	0.021	0.9989
40	31.45	0.1372	4.3149	0.014	0.9994
Freundlich İzotermi:					
Sıcaklık (°C)	n (L mg ⁻¹)	K_F	R^2		
20	4.6339	5.6508	0.733		
30	6.6845	10.3636	0.7628		
40	7.1225	14.2235	0.814		

Çizelge 4.11'deki korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde YNK ile Pb^{+2} biyosorpsiyonunun, Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Genel olarak Langmuir modeli adsorbent yüzeyinde belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doyumluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber, 1972).

4.2.7. Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi

YNK ile Pb^{+2} iyonlarının biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak termodinamik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada Pb^{+2} çözeltisi için; sıcaklıklar $T=293K$ ($20^{\circ}C$), $303K$ ($30^{\circ}C$) ve $313K$ ($40^{\circ}C$) olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.16 da denklem 2.14' den yararlanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi $-\Delta H^{\circ}/R$ değerine, kesim noktası ise $\Delta S^{\circ}/R$ değerine eşitlenerek ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.17. YNK ile Pb^{+2} biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ eğrisi

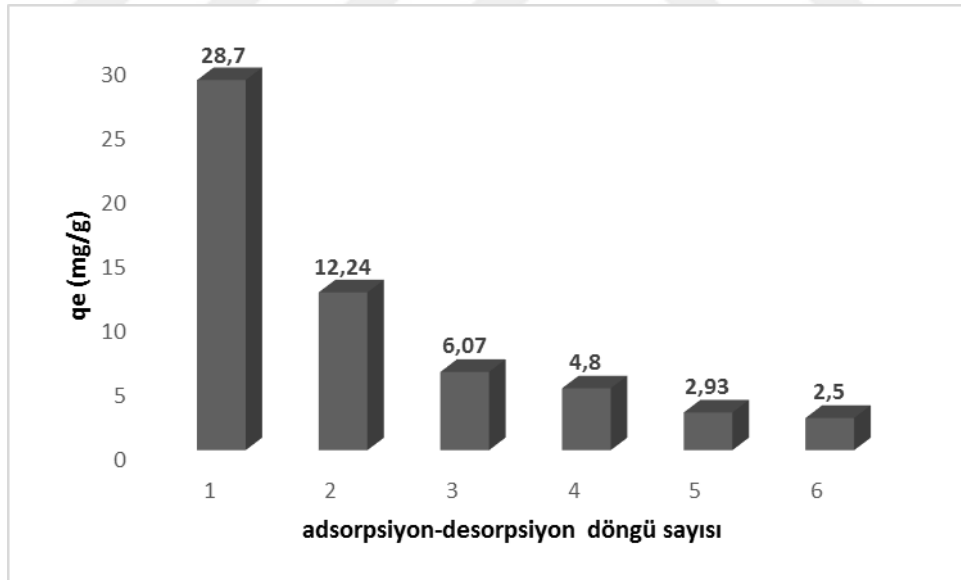
Çizelge 4.12. Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

K(Sıcaklık)	$\ln K_L$	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J/mol.K ⁻¹)
293	0.9899	-2.49		
303	2.303	-7.29	138.22	0.48
313	4.312	-12.1		

Çizelge 4.12 'deki sonuçlara göre 20, 30 ve $40^{\circ}C$ için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG° nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini yani tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Güneş, 2016).

4.2.8.Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Adsorbentin tekrar kullanılabilirliği çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Bu amaçla, desorpsiyon çalışmalarında YNK' nın tekrar kullanılabilirliğini incelemek için 5 döngü halinde adsorpsiyon- desorsiyon periyotları incelendi. Biyosorpsiyon miktarına karşı döngü sayısı çizimi incelendiğinde YNK'nın Pb^{+2} biyosorplama kapasitesi 28.7 mg/g iken İkinci kullanımda biyosorbentin kurşun iyonunu 12.24 üçüncü kullanımda ise 6.07 mg/g miktarında biyosorpladığı bulunmuştur. Aynı biyosorbent ile yapılan art arda 5 döngü (ads-des) biyosorpsiyonun sonuçları Şekil 4.17'de verilmiştir. Grafikteki sütunlardan da görüldüğü gibi art arda her kullanımda biyosorpsiyon miktarının azaldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan YNK biyosorbentinin tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarında tekrar kullanılabilirliğinin olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

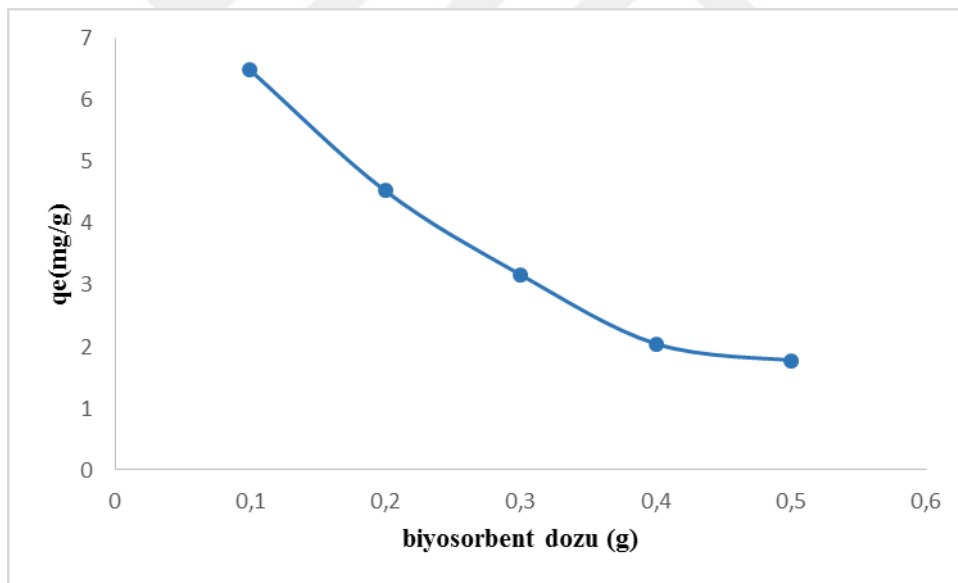


Şekil 4.18.YNK üzerinde biyosorplanan Pb^{+2} desorpsiyon grafiği

4.3.YNK Biyosorbenti ile Diklofenak sodyum (DCF) giderimi

4.3.1.Başlangıç Biyosorbent Dozunun Biyosorpsiyona Etkisi

Biyosorbent dozunun biyosorpsiyon üzerindeki etkisi incelenirken, 0.1-0.5 g/L arasında değişen YNK biyosorbenti kullanılarak denemeler yapılmıştır. Biyosorbent doz miktarı 0.1 g/L'den 0.5 g/L'ye arttıkça dengede biyosorplanan DCF molekülü miktarının 1.8 mg/g'dan 0.4 mg/g'a azaldığı ve buna bağlı olarak biyosorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. (Şekil 4.18). Bu durumun, biyosorbent miktarının artmasıyla, biyosorbent tanecikleri arasında DCF molekülleri için rekabetin oluşması ve birbirlerini engellemesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, bu durum, artan biyosorbent dozu yanında, biyosorplanan miktarının biyosorbent yüzeyini tamamen kaplamada yetersiz kalmasından kaynaklandığı da düşünülmektedir (Akkaya, 2012). Benzer gözlem, Tangaromusk ve arkadaşları ile tarafından, phingomonas paucimobilis biyokütle ile, sulu çözeltiden kadmiyum uzaklaştırması çalışmasında da gözlemlenmiştir (Tangaromusk ve ark., 2002).



Şekil 4.19.DCF biyosorsiyonunda, biyosorbent dozunun biyosorplama kapasitesine etkisi

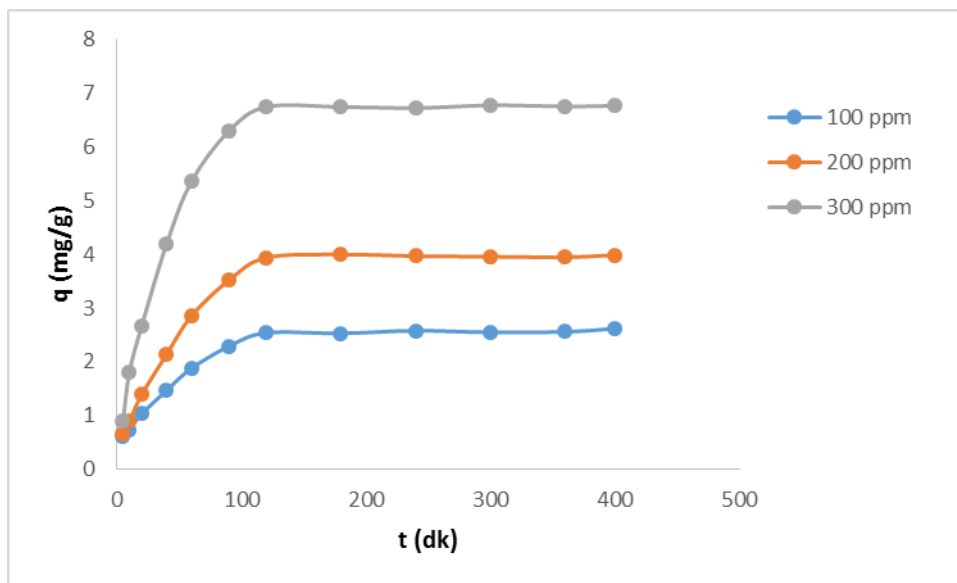
4.3.2. Başlangıç DCF Konsantrasyonu ve Denge Temas Süresinin

Biyosorpsiyona Etkisi

Başlangıç DCF molekülü konsantrasyonunun biyosorpsiyona etkisi incelenirken 0.1 g biyosorbent kullanılarak DCF molekülü konsantrasyonu sırasıyla 100,200 ve 300 ppm olarak değiştirilmiştir. DCF molekülü konsantrasyonunun 100 ppm'den 300 ppm'e yükseldikçe biyosorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlemlenmektedir. (Çizelge 4.13 ve Şekil 4.19) Bunun nedeni, başlangıç farmokolojik madde konsantrasyonu arttıkça itici güç arttığından, biyosorpsiyon genellikle artar. Artış, yüzeyin doygunluk konsantrasyonuna ulaşmasıyla son bulur (Turan, 2012).

Çizelge 4.13. Farklı başlangıç DCF konsantrasyonlarında C_e ve q değerlerinin değişimi

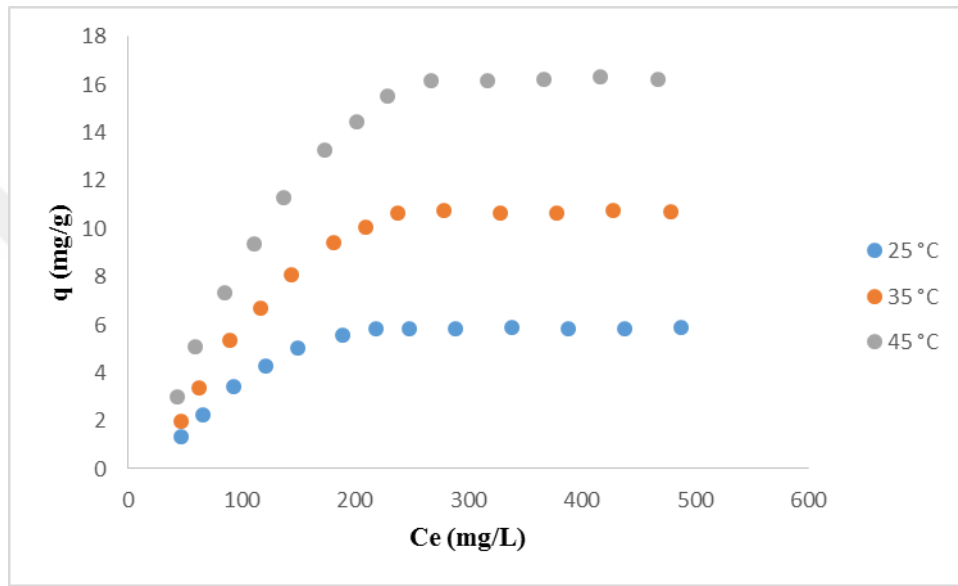
C_0 (ppm)		
	C_e (ppm)	q (mg/g)
100	1.47	2.53
200	3.52	4
300	6.3	6.57



Şekil 4.20. YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda başlangıç DCF konsantrasyonunun etkisi

4.3.3.Sıcaklığın Biyosorpsiyona Etkisi

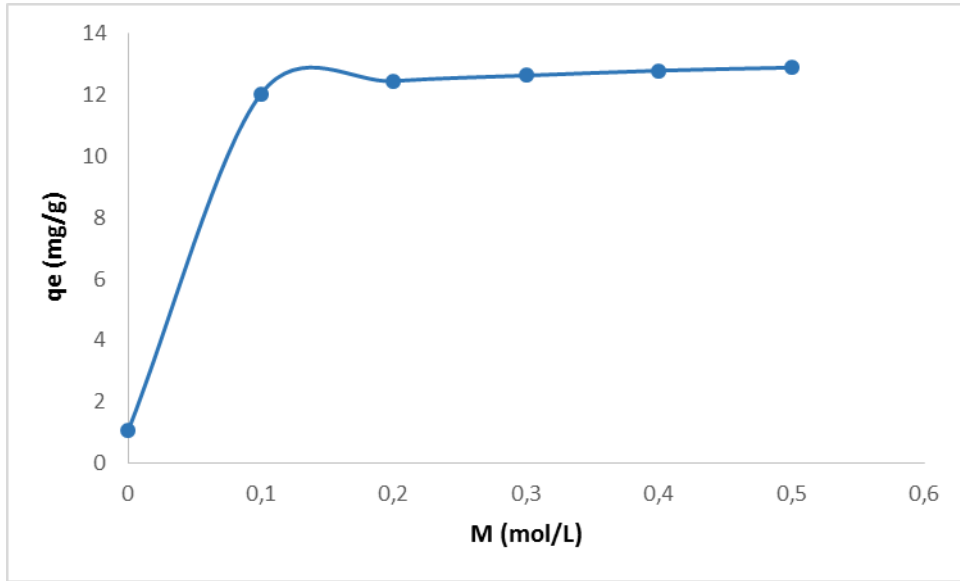
Sıcaklığın DCF giderimindeki etkisini incelemek için 25 °C, 35 °C ve 45 °C çalışma sıcaklıkları olarak seçilmiştir. Sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye yükselmesi ile biyosorpsiyon kapasitesinin 5.8 mg/g'dan 15.5 mg/g'a artmıştır. Bunun sebebi artan sıcaklıkla biyosorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının artması ve daha çok bölgenin aktif hale gelmesi olarak düşünülmektedir (Cruz et al., 2003). Bu aralıklarda yapılan çalışmalarda biyosorpsiyon kapasitesinin değişimi Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.21.YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıkların biyosorpsiyon kapasitesine etkisi

4.3.4.Ortak İyon Şiddetinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.21'de YNK biyosorbentinin DCF adsorplamada, ortama eklenen ortak iyon etkisine ilişkin grafiği verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere, iyon etkisinin adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. 0.1 M NaCl ilavesi ile adsorpsiyon kapasitesi 1.05 mg/g' dan 12.03 mg/g'a keskin bir artış göstermiştir. Bu artışın nedeni, tuz derişiminin artmasıyla yüzeydeki pozitif yüklerin kısmi nötralleşmeye uğraması ve tuzdan gelen Cl⁻ iyonları tarafından yüzeyde elektriksel çift tabaka oluşturulmasıyla açıklanabilir (Akkaya, 2012).



Şekil 4.22. YNK üzerinde DCF biyosorpsiyonuna ilişkin ortak iyon etkisi

4.3.5. YNK Biyosorbenti ile DCF Biyosorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi

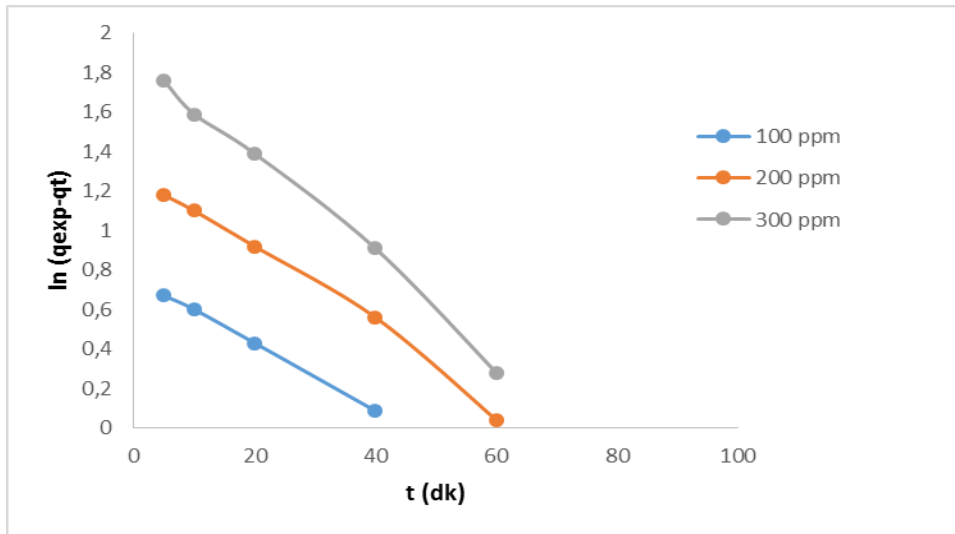
Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

4.3.5.1. Yalancı birinci dereceden (Pseudo first order) hız denklemleri

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm), Denklem 2.10'dan yararlanarak t değerlerine karşılık $\ln(q_e - q_t)$ değerleri Çizelge 4.14' ten grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.22'de elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q değeri ve k_1 hız sabiti belirlenerek Çizelge 4.17'deki Pseudo-first order kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.14. Farklı derişimlerde elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri

100 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$	
100	5	0.67	
100	10	0.6	
100	20	0.43	
100	40	0.086	
200 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$	
200	5	1.18	
200	10	1.1	
200	20	0.92	
200	40	0.56	
200	60	0.04	
300 ppm			
C_0 (ppm)	t (dk)	$\ln(q_e - q_t)$	
300	5	1.76	
300	10	1.59	
300	20	1.39	
300	40	0.91	
300	60	0.28	

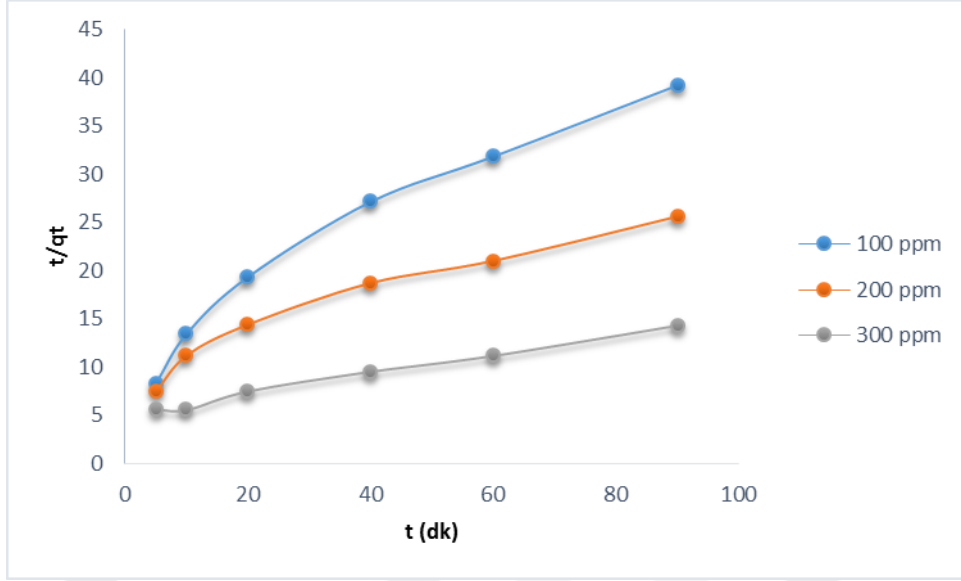
**Şekil 4.23.** Farklı derişimlerde yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

4.3.5.2.Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second order) hız denklemi

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm), Denklem 2.13'ten yararlanarak t değerlerine karşılık t/qt değerleri (Çizelge 4.15) grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından teorik q değeri ve k₂ hız sabiti değeri belirlenerek Çizelge 4.17'deki Pseudo-second order kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.15.Farklı derişimlerde elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

100 ppm		
C ₀ (ppm)	t (dk)	t/q _t
100	5	8.3
100	10	13.5
100	20	19.4
100	40	27.2
100	60	31.9
100	90	39.3
200 ppm		
C ₀ (ppm)	t (dk)	t/q _t
200	5	7.5
200	10	11.2
200	20	14.4
200	40	18.7
200	60	21
200	90	25.6
300 ppm		
C ₀ (ppm)	t (dk)	t/q _t
300	5	5.62
300	10	5.56
300	20	7.49
300	40	9.52
300	60	11.17
300	90	14.3



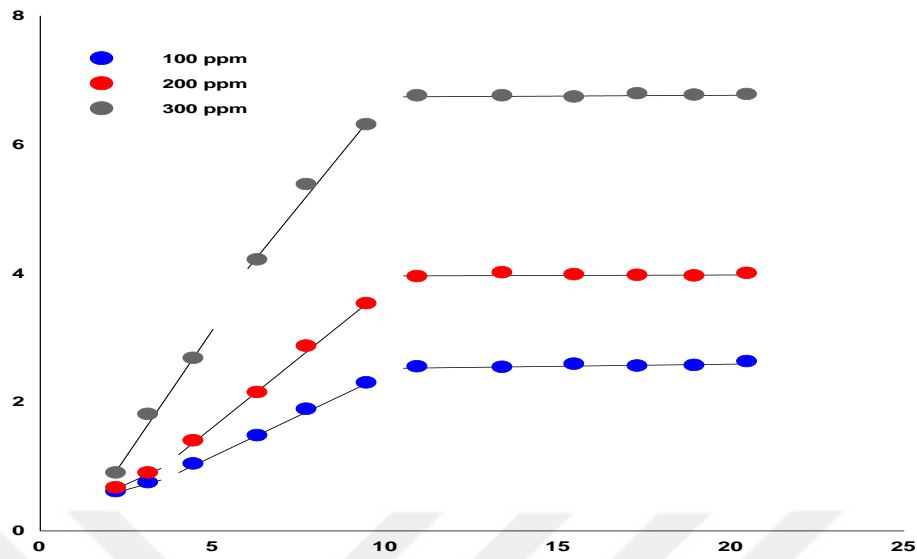
Şekil 4.24. Farklı derişimlerde yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

4.3.5.3. Partikül içi difüzyon modeli

Üç farklı derişimde (100, 200 ve 300 ppm), Denklem 2.1'den yararlanılarak, $t^{1/2}$ değerlerine karşılık q_e değerleri (Çizelge 4.16) grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.17'deki partikül içi difüzyon kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Çizelge 4.16. Farklı derişimlerde elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait kinetik veriler

100 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.2361	0.6
10	3.1623	0.74
20	4.4721	1.03
40	6.3245	1.47
60	7.7459	1.88
90	9.4868	2.29
120	10.9544	2.54
180	13.4164	2.53
240	15.4919	2.58
300	17.3205	2.55
360	18.9737	2.56
420	20.4939	2.62
200 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.2361	0.66
10	3.1623	0.89
20	4.4721	1.39
40	6.3245	2.14
60	7.7459	2.86
90	9.4868	3.52
120	10.9544	3.94
180	13.4164	4
240	15.4919	3.97
300	17.3205	3.96
360	18.9737	3.95
420	20.4939	3.99
300 ppm		
t (dk)	$t^{1/2}$	q_t
5	2.2361	0.89
10	3.1623	1.8
20	4.4721	2.67
40	6.3245	4.2
60	7.7459	5.37
90	9.4868	6.3
120	10.9544	6.75
180	13.4164	6.75
240	15.4919	6.73
300	17.3205	6.78
360	18.9737	6.76
420	20.4939	6.77



Şekil 4.25. Farklı derişimlerde partikül içi difüzyon modeline göre elde edilen grafik

Çizelge 4.17. Farklı çözeltilerinde YNK'nın DCF biyosorpsiyonu için kinetik parametreler

Yalancı birinci dereceden kinetik model				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	$k_1 \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
100	2.34	1.92	0.0189	0.9973
200	3.90	3.71	0.0204	0.9913
300	6.69	6.63	0.0262	0.9944

Yalancı ikinci dereceden kinetik model				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	$k_2 \times 10^{-4}$ ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
100	2.34	2.89	0.8130	0.9513
200	3.90	5.08	0.0429	0.9414
300	6.69	9.63	0.0213	0.9909

Partikülüçi difüzyon modeli				
C_0 (ppm)	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_{id} ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	C ($mg\ g^{-1}$)	R^2
100	2.34	0.1115	0.7405	0.8016
200	3.90	0.186	0.923	0.7864
300	6.69	0.3016	1.8785	0.7424

Yalancı birinci derece (Pseudo-first order) ve yalancı ikinci derece kinetik (Pseudo-second order) hız ifadeleri için elde edilen veriler Çizelge 4.17’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre YNK ile DCF biyosorpsiyonu kinetiğinde elde edilen korelasyon katsayıları büyüklüğünden de görüldüğü gibi yalancı birinci derece kinetik modeline uyum sağladığı saptanmıştır. Ayrıca, yalancı birinci derece kinetik modelinde hesaplanan q_{ecal} değerlerinin deneysel verilerdeki q_{exp} değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

Biyosorpsiyon süreci katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun gerçekleştiği belirlenmiştir (Lagergren, 1898).

4.3.6.YNK Biyosorbenti ile DCF Biyosorpsiyon İzotermi Değerlendirilmesi

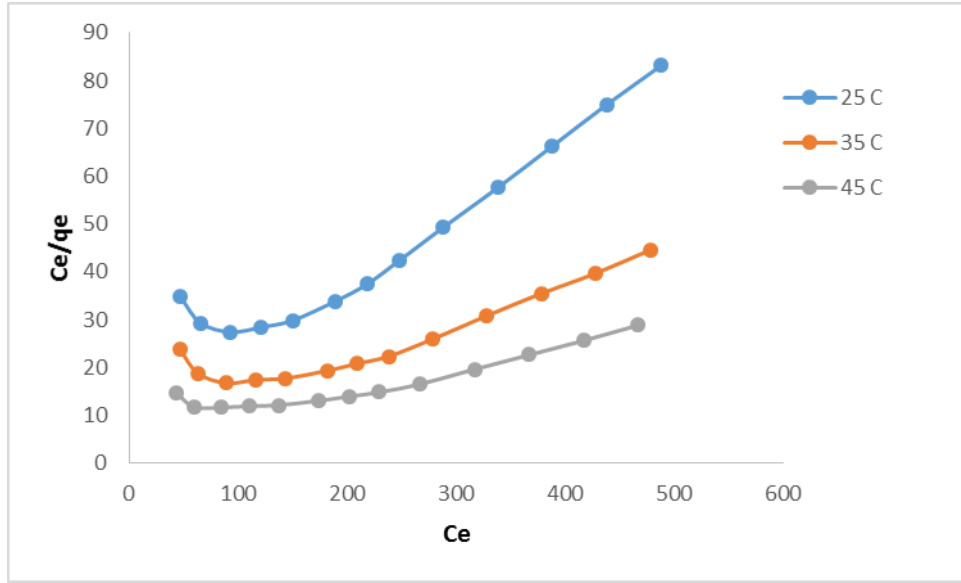
Üç farklı sıcaklıkta (25, 35, 45 °C) elde edilen deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinden yararlanılarak çizilen doğrusal şekillerden adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir. Çizelge 4.20 Langmuir, Freundlich sabitleri ve R^2 leri içermektedir.

4.3.6.1.Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.1’ den yararlanarak C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri (Çizelge 4.18) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.25). Elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.20 ’deki Langmuir izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.18.*Farklı sıcaklık ve derişimlerde elde edilen Langmuir izoterm verileri*

25 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	47.24	34.7
70	65.44	29.3
100	93.12	27.4
130	121.29	28.4
160	149.77	29.8
200	188.75	33.8
230	218.08	37.4
260	248.12	42.4
300	288.14	49.3
350	338.1	57.6
400	388.07	66.3
450	438.09	75
500	488.14	83.2
35 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	46.64	23.8
70	62.9	18.8
100	89.18	16.7
130	116.33	17.4
160	143.51	17.7
200	181.48	19.3
230	209.42	20.8
260	238.23	22.3
300	278.07	25.9
350	328.23	30.8
400	378.28	35.5
450	428.09	39.7
500	478.11	44.6
45 °C		
C_0	C_e	C_e/q_e
50	43.84	14.6
70	59.57	11.7
100	85.07	11.6
130	110.93	11.9
160	136.97	12.1
200	173.42	13
230	201.52	13.9
260	229.22	14.8
300	266.92	16.5
350	316.89	19.6
400	366.81	22.6
450	416.76	25.6
500	466.78	28.8



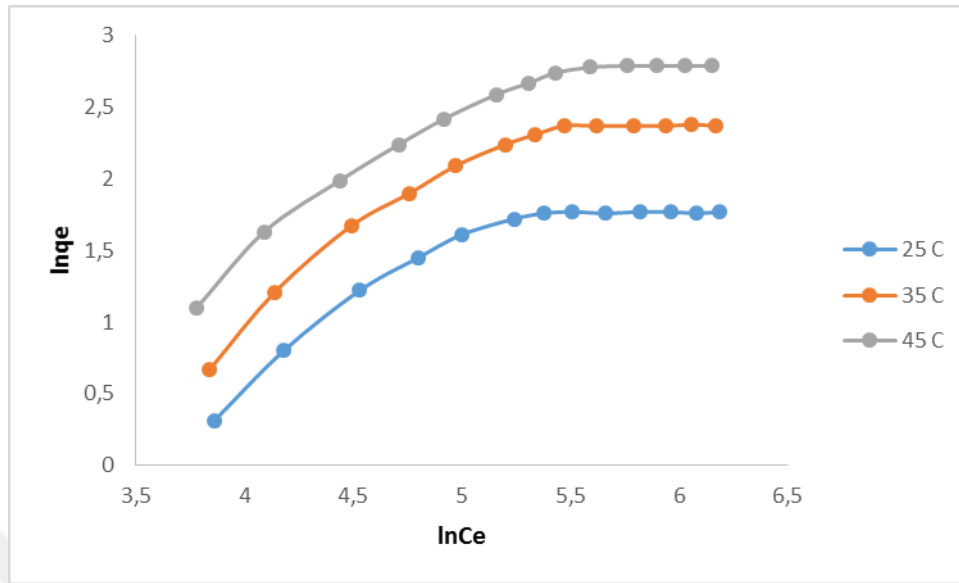
Şekil 4.26. YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen langmuir izoterm grafiği

4.3.6.2. Freundlich izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.6'dan yararlanarak $\ln q_e$ değerlerine karşı $\ln C_e$ değerleri (Çizelge 4.19) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.26). Elde edilen doğru denklemlerinden Çizelge 4.20 'deki Freundlich izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.19. Farklı sıcaklık ve değişimlerde elde edilen Freundlich izoterm verileri

25 °C				
C ₀	C _e	q _e	lnC _e	lnq _e
50	47.24	1.36	3.86	0.31
70	65.44	2.23	4.18	0.8
100	93.12	3.4	4.53	1.22
130	121.29	4.27	4.8	1.45
160	149.77	5.02	5	1.61
200	188.75	5.58	5.24	1.72
230	218.08	5.83	5.38	1.76
260	248.12	5.85	5.51	1.77
300	288.14	5.84	5.66	1.76
350	338.1	5.87	5.82	1.77
400	388.07	5.85	5.96	1.77
450	438.09	5.84	6.08	1.76
500	488.14	5.87	6.19	1.77
35 °C				
C ₀	C _e	q _e	lnC _e	lnq _e
50	46.4	1.96	3.84	0.67
70	62.9	3.35	4.14	1.21
100	89.18	5.33	4.49	1.67
130	116.33	6.7	4.76	1.9
160	143.51	8.09	4.97	2.09
200	181.48	9.42	5.2	2.24
230	209.42	10.09	5.34	2.31
260	238.23	10.66	5.47	2.37
300	278.07	10.74	5.62	2.37
350	328.23	10.66	5.79	2.37
400	378.28	10.67	5.94	2.37
450	428.09	10.77	6.06	2.38
500	478.11	10.72	6.17	2.37
45 °C				
C ₀	C _e	q _e	lnC _e	lnq _e
50	43.84	3.01	3.78	1.1
70	59.57	5.1	4.09	1.63
100	85.07	7.34	4.44	1.99
130	110.93	9.35	4.71	2.24
160	136.97	11.28	4.92	2.42
200	173.42	13.29	5.16	2.59
230	201.52	14.45	5.31	2.67
260	229.22	15.53	5.43	2.74
300	266.92	16.15	5.59	2.78
350	316.89	16.2	5.76	2.79
400	366.8	16.22	5.9	2.79
450	416.76	16.31	6.03	2.79
500	466.78	16.22	6.15	2.79



Şekil 4.27. YNK'nın DCF biyosorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.20. Farklı sıcaklıklarda YNK'nın DCF biyosorpsiyonu için izoterm parametreleri

Langmuir İzotermi

Sıcaklık (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	K_L	R_L	R^2
25	7.92	0.0793	0.628	0.025	0.9131
35	16.835	0.0494	0.8318	0.039	0.83
45	25.9067	0.0474	1.227	0.040	0.868

Freundlich İzotermi

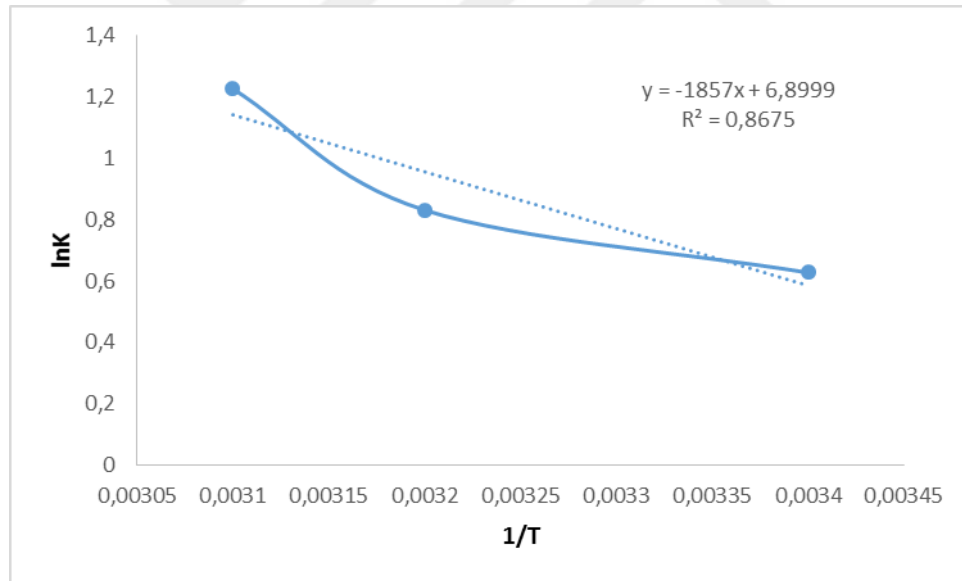
Sıcaklık (°C)	n (L mg ⁻¹)	K_F	R^2
25	1.7979	0.2415	0.7928
35	1.5006	0.2344	0.8344
45	1.4925	0.3476	0.8774

Çizelge 4.20'deki korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde YNK ile DCF biyosorpsiyonunun, Langmuir izotermine Freundlich izoterminden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Genel olarak Langmuir modeli adsorbent yüzeyinde belli sayıdaki aktif merkeze tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doyumluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir (Weber, 1972).

4.3.7. Termodinamik Parametrelerin Değerlendirilmesi

YNK biyosorbenti ile DCF biyosorpsiyonu için sıcaklık parametresi kullanılarak termodinamik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada DCF çözeltisi için; sıcaklıklar $T=298\text{K}$ (25°C), 308K (35°C) ve 318K (45°C) olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.27'de Denklem 2.14' den yararlanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln K_c$ grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. Burada grafiğin eğimi $-\Delta H^\circ/R$ değerine, kesim noktası ise $\Delta S^\circ/R$ değerine eşitlenerek ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.28. YNK ile DCF biyosorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ eğrisi

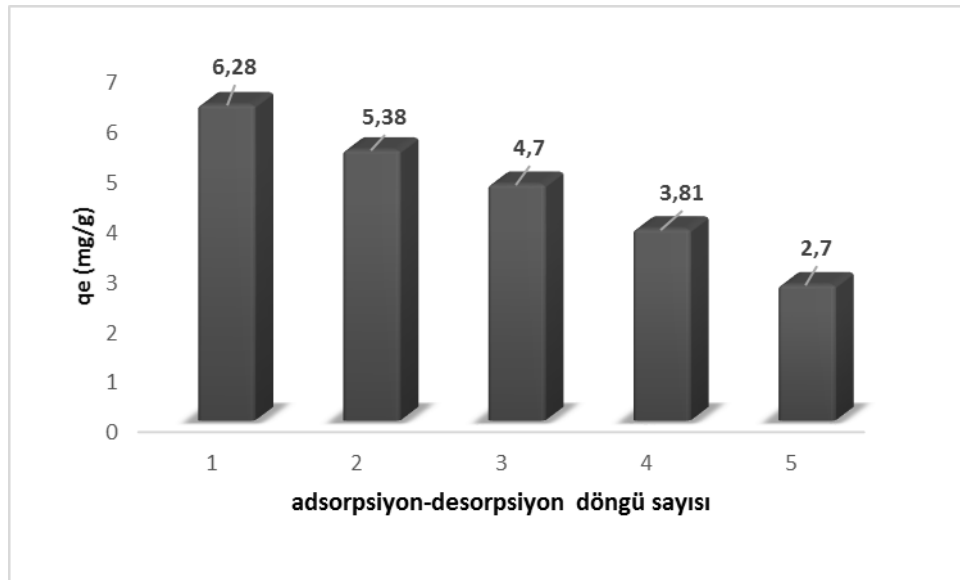
Çizelge 4.21. Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

K(Sıcaklık)	$\ln K_L$	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J/mol.K ⁻¹)
298	0.9899	-1.55		
308	2.303	-2.12	15.44	0.057
318	4.312	-2.69		

Çizelge 4.21 'deki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG° nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini yani tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Güneş, 2016).

4.3.8.Desorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Adsorbentin tekrar kullanılabilirliği çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Bu amaçla, desorpsiyon çalışmalarında YNK' nın tekrar kullanılabilirliğini incelemek için 5 döngü halinde adsorpsiyon- desorsiyon periyotları incelendi. Biyosorpsiyon miktarına karşı döngü sayısı çizimi incelendiğinde YNK'nın DCF biyosorplama kapasitesi 6.28 mg/g iken İkinci kullanımda biyosorbentin kurşun iyonunu 5.38 mg/g, üçüncü kullanımda ise 4.7 mg/g miktarında biyosorpladığı bulunmuştur. Aynı biyosorbent ile yapılan art arda 5 döngü (ads-des) biyosorpsiyonun sonuçları Şekil 4.28 'de verilmiştir. Grafikteki sütunlardan da görüldüğü gibi art arda her kullanımda biyosorpsiyon miktarının azaldığı ve biyosorbentin doygunluğa yaklaştığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan YNK biyosorbentinin tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarında tekrar kullanılabilirliğinin olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.



Şekil 4.29.YNK üzerinde biyosorplanan DCF desorpsiyonuna ilişkin grafik

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında yeşil nohut kabuğunun kurşun (Pb^{+2}) iyonlarını ve diklofenak sodyum (DCF) bileşiğini sulu çözeltilerden biyosorbe edebilmesi incelenmiştir. Bu kapsamda biyosorpsiyon süreci için optimum şartlar, biyosorpsiyon süreci, kinetiği ve izoterm çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak yapılmıştır.

Sabit başlangıç ağır metal ve DCF konsantrasyonunda, biyosorbent miktarının (YNK) artmasıyla biyosorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Yapılan çalışmalar 100 ppm Pb^{+2} ve DCF konsantrasyonu için optimum biyosorbent miktarı 0.1 g/L olarak belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon kinetik çalışmaları sonucunda kurşun (Pb^{+2}) için denge süresi 180 dakika ve DCF içinse 120 dakika olarak tespit edilmiştir. Hem Pb^{+2} hemde DCF biyosorplamada denge temas süresinin artması ile biyosorpsiyon kapasitesinin arttığı ve ve bu durumun dengeye gelene kadar devam ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Denge süresi biyosorbentin doygunluğa ulaştığı nokta olarak belirlenmiştir.

Başlangıç Pb^{+2} ve DCF konsantrasyonunun sırası ile 100, 200 ve 300 ppm şeklinde artmasıyla birim biyosorbent başına düşen metal iyonu ve DCF konsantrasyonu arttığından, biyosorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir.

Sıcaklık etkisi biyosorpsiyon prosesinde önemli bir yere sahiptir. Yapılan çalışmalar ile kurşun iyonu için sırasıyla 20, 30 ve 40 °C DCF için ise sırası ile 25, 35 ve 45 °C sıcaklık artışı ile biyosorsiyon kapasitesinin de arttığı gözlemlenmiştir ve kurşun için 40 °C, DCF için ise 45 °C de maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bunun sebebinin, artan sıcaklıkla biyosorbent üzerindeki bağlanma bölgelerinin sayısının arttığı ve daha çok bölgenin aktif hale geldiği olarak gösterilmektedir (Cruz et al., 2003).

Biyosorpsiyon kinetiğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, sürecin hem kurşun hem de DCF biyosorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

Biyosorpsiyon izotermi belirlemek için yapılan çalışmalarda, biyosorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

Sonuç olarak; YNK ile biyosorpsiyon incelendiğinde kurşun iyonu için, 120 rpm karıştırma hızında, 40 °C sıcaklıkta ve 0.1 g/L biyosorbent ilavesiyle 300 ppm başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonunda, maksimum giderim kapasitesine ulaşılırken; DCF için, 120

rpm karıştırma hızında, 45°C sıcaklıkta ve 0.1 g/L biyosorbent ilavesiyle 300 ppm başlangıç DCF konsantrasyonunda, maksimum giderim kapasitesine ulaşmıştır.

YNK biyosorbentinin optimum sıcaklık koşulların belirlenmesi sonucu Pb^{+2} tutmada maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 40 °C sıcaklıkta 30.8 mg/g, DCF tutmada ise maksimum biyosorpsiyon kapasitesi 45 °C sıcaklıkta 15.5 mg/g olarak bulunmuştur.

Termodinamik incelemelere göre, serbest enerji değişiminin (ΔG°) tüm sıcaklıklar için negatif olduğu görülmüştür. Serbest enerji değişiminin negatif olması biyosorpsiyon olayının doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Biyosorpsiyon standart entalpi değerinin (ΔH°) ise pozitif olması olayın endotermik olduğunu göstermektedir. Standart entropi değeri (ΔS°) de pozitif olarak hesaplanmıştır. Pozitif entropi değeri kurşun ve DCF biyosorpsiyonu sırasında katı biyosorbent ile çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

YNK biyosorbentinin tekrar kullanılabilirliği, beş ardışık ads-des döngüsü sonucunda söz konusu biyosorbentin hem metal iyonu hem de DCF bileşiği için oldukça iyi tekrar kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

Bu sonuçlar doğrultusunda, ülkemizde tarımsal üretimi yapılan nohut atıklarını değerlendirme amaçlı bu çalışmada Pb^{+2} ve DCF biyosorpsiyonu için kullanılan yeşil nohut kabuğu küspesinin uygun bir biyosorbent olduğu görülmüştür.

Herhangi bir ticari değeri olmayan bir atıkla başka bir atığın giderilmesinin mümkün olduğu, yeşil nohut kabuğunun ise daha önce çalışılmamış bir biyosorbent olması ile yeni bir alternatif olarak kullanılabilmesi ve seçilen biyosorbent ile ağır metal ve ilaç etken maddesi giderildiği gibi farklı kirletici etmenlerin giderilmesinde de çalışmalar yapılabileceği önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B. 2004 , “Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes” , *Bioresource Technology*, 93: 99-102.
- Akkaya G, “ Sulu çözümlerden bazı boyarmadde ve ağır metallerin adsorpsiyonu için çeşitli bitkisel atıklardan yeni tür biyosorplayıcılar hazırlanması ve karakterize edilmesi”, *Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora tezi, 2012.
- Anonim, (2007). <http://www.main-board.net/madenler/108681-kursun.html>. (Ziyaret Tarihi:10.08.2018)
- Anonim (2019). [www. pubchem. ncbi. nlm. nih. gov](http://www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov). (Ziyaret Tarihi:12.12.2018)
- Anonim (2019). drugbank.ca,www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov(Ziyaret Tarihi:12.12.2018)
- Anonim (2019). www.chemspider.com (Ziyaret Tarihi:12.12.2018)
- Antunes M. 2012, “Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by isabel grape bagasse” , *The Chemical Engineering Journal*, 192: 114-121.
- Alder, A.C. Bruchet, A. Carballa, M. Clara, M. Joss, A. Löffler, D. McArdell, C.S. Miksch, K. Omil, F. Tuhkanen, T. Ternes, T.A. 2006. Consumption and occurrence. In: T.A. T. A.J. (Eds.), *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing.
- Atar, N. Olgun, A, and Çolak, F, 2008, “Thermodynamic, equilibrium and kinetic study of the biosorption of Basic Blue 41 using *Bacillus macerans*” , *Eng. Life Sci.* 8:499-506.
- Badruddoza, A.Z.M. Tay, A.S.H. Tan, P.Y. Hidajat, K. ve Uddin, M.S. 2011 “Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: synthesis and adsorption studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 185: 1177-1186.
- Balcı, “Metantiyol-hidrojen klorür dimer ve trimerleri üzerine kuantum mekaniksel bir çalışma” , Yüksek lisans tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 2007.

- Batzias FA. Sidiras DK., 2007, “Simulation of the adsorption by beech sawduts as affected by pH” , *Hazard Mater* 141: 668-679.
- Bayazit, Ş. S. 2008, “Fermantasyonla üretilen organik asitlerin ayırma yöntemlerinin değerlendirilmesi” , Yüksek lisans tezi, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Bhatti H.N. Iqbal M. Zaman Q. Kausar A. Noreen S.2016, “Efficient remediation of Zr (IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies” , *Ecological Engineering*, 95: 216-228.
- Brown, P. Jefcoat, I.A. Parrish, D. Gill, S. and Graham, E. 2000, “Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution” , *Adv. Environ, Res.* 4: 19-29.
- Bulut and Tez, 2007; Amarasinghe and Williams, 2007
- Chen B. Chen Z. (2009). “Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures” , *Chemosphere*, 79: 127–133.
- Cleuvers, M. 2004. “Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59: 309–315.
- Cruz, C.C.V. Da Costa A.C.A. Henriques C.A. and Luna A.S. 2003, “Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. Biomass”, *Bioresource Technology*, Vol. 91, Issue 3, 249-257.
- Çay, S. Uyanık, A. and Özaçık, A. 2004, “Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea- industry waste” , *Separation and Purification Technology*, 38:273-280.
- Çiçek, F. Özer, D. Özer, A. & Özer, A. 2007, “Low cost removal of reactive dyes using wheat bran” , *Journal of Hazardous Materials*, 146, pp. 408–416.
- Çulcu, L.Müftüoğlu, A.E. 2015, “Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Asit Mavisi 62 Boyarmaddesinin Çapraz Bağlı Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Demirbaş E. 2003, “Adsorption of cobalt (II) Ions from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Prepared from Hazelnut Shells” , *Adsorption Science & Technology*.
- Demirbas E. Kobya M. Senturk E. and Ozkan T. 2004, “Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes” , *Water SA*, 30: 533 – 539.
- Deniz F. Karabulut A. 2017 “ Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design”, *Ecological Engineering*,106: 101-108.
- Dökmeci, İ. 1999. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevleri, (3. baskı), s 339, 346, 488-501.
- Duffus, J.H. WORTH, H.G.J. 1996, “Fundamental Toxicology for Chemists”, *Royal Society of Chemistry Information Services*, Cambridge, UK.
- Ekmekyapar, F. 2004, “Bakır ve kurşun iyonlarının Cladonia rangiformis Hoffm. İle biyosorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. Anabilim Dalı*, Erzurum.
- Ekmekyapar Z. 2009, “Doğal ve işleme tabi tutulmuş adsorbentler ile atıksulardan ağır metal giderimi” , Yüksek Lisans Tezi, *A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Çevre Müh. Anabilim Dalı*, Erzurum.
- Elmas, A. Saygılı, G.N. 2014, “Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Fadel M. Hassanein M. 2017 “Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*” , *HBRC Journal*, 13: 106-113.
- Fergusson J.E. 1991, “The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects” , *Pergamon Press*, 537-538, 541 p.
- Firidin, E. 2011, “Su Kaynakları Yönetiminde Ticarileşme Eğilimi” , Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Sosyal Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.
- Gisi, S.D.Lofrano, G.Grassi, M.Notarnicola, M. 2016, “Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review” , *Sustainable Materials and Technologies*, 9.10-40.

- Gong R. Zhang X. Liu H. Sun Y.Liu B.2007, “Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel” , *Bioresource Technology*, 98,1319–1323.
- Güneş S., 2016, “ Portakal (Citrus sinensis L.) küspesinden ürtülen aktif karbonun sulu çözeltilerden reaktif boyar madde adsorpsiyonunda kullanımı” ,Yüksek Lisans Tezi , *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Gros, M. Petrovic, M. Ginebreda, A. Barcelo, D. 2010, “Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes” *Environ. Int.* 36: 15–26.
- Guiza S.2017, “Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel”, *Ecological Engineering*, 99.134-140.
- Güçlü, K. 1999, “pH ve kompleksan bağımlı ağır metal adsorpsiyonunun incelenmesi ve modellenmesi” , Doktora tezi, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Gündüz T. 1994, “Çevre sorunları”, *A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, Ankara, 131-132, 146 s.
- Gündüzoğlu, G. “Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu”, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1999, “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes”, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Halling-Sorensen, B. Nors Nielsen, S. Lanzky, P.F. Ingerslev, F. Holten Lützhof, H.C. Jorgensen, S.E. 1998, “Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review” *Chemosphere* 36: 357–393.
- Hassler, J.W. 1974. Purification with activated Carbon. Chemical Publishing Co. NY. P. 169.
- Hussein M. Faujan A. Yamin Y. 2007, “Adsorption of Methylene Blue onto Treated Activated Carbon” , *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11: 400 – 406.

- Iqbal M. 2016, “Efficient remediation of Zn(IV) using citrus peel waste biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Ecological Engineering*, 95: 216-228.
- Kabasakal, E. 2001. “Herbisitlerden 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit (2,4-D)’ in Adsorpsiyonunun İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.
- Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G. Güven, A. Timur, S. 2003, “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Dergisi*, 136, 47-53.
- Karaca, D.Balkaya, N. “Atıksudan Bazik Boyarmadde Astrazon Blue Fgrl Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2013.
- Kavitha D. Namasivayam C.2007, “Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon” , *Bioresour Technology*, 98(1):14-21.
- Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, A. Abdelwahab, O. 2009, “Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon”, *Desalination*, 238: 210–232.
- Khetan, S.K. Collins, T.J. 2007, “Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry”, *Chem. Rev.* 107:2319–2364.
- Kıvanç, B. “Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi”, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- Kumar U, Bandyopadhyay M. 2006. “Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk”, *Bioresource Technology*, 97: 104–109.
- Kummerer, K. 2004, Pharmaceuticals in the environment – a brief summary. In: K. K. (Ed.), Pharmaceuticals in the Environment. *Springer-Verlag*, Heidelberg, Berlin.
- Kunkel, U. Radke, M. 2012, “Fate of pharmaceuticals in rivers: deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions”, *Water Res.* 46: 5551–5565.

- Koçer, O. “Zeytin posası (pirina) üzerine Malaşit Yeşili’nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu”, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- Köse, T. E. Demiral, H. Öztürk, N. 2011, “Adsorption of boron from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive bagasse”, *Desalination and Water Treatment*, 29: 110–118.
- Kule, L. “Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu”, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- Küçükçelebi, C. “Avrupa Birliği Uyum Sürecinde Türkiye’nin Su Politikası, Su Hukuku Ve Su Kaynakları Yönetiminde Yeniden Yapılanmalar”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2014.
- Lagergren, S., 1898. *Ksver. Vetenskapsakad. Handl.*, 24, 1. McKay, G., Ho, Y.S., 1999. *Proc. Biochem.* 34, 451
- Langford, K.H. Reid, M. Thomas, K.V. 2011, “Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge”, *J. Environ. Monit.* 13: 2284–2291.
- Lasheen, M. R. Ammar, N. S. Ibrahim, H. S. “Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies”, *Solid State Sciences*, 14: 202-210, 2012.
- Lee C.K, Wong, Low K.S. Haron M.J. “Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 50 (2003) 23-28.
- Lewinsky, A. A. 2007, “Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis”, *Nova Science Publishers*, New York.
- Maheswari et al. “Preparation of Heavy Metal Adsorbent from Microwave Pyrolytic Char of Sago Wastes, Resources Chemistry Programme”, *University Malaysia Sarawak Faculty of Resources Science and Technology*, 2008.
- Malik P.K. 2003, “Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments, 56: 239–249.

- Metcalf, L. and Eddy H. P. 1991, "Waste Water Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. Mac Graw-Hill, Inc. 3rd Ed./ Revised by Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., 1334 p, USA.
- McGettigan, P. Henry, D. 2013, Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs that elevate cardiovascular risk: an examination of sales and essential medicines lists in low-middle-, and high-income countries. *PLoS Med.* 10, e1001388.
- Mousumi B. 2017, "Adsorption of lead on cucumber peel", *Journal of Cleaner Production* 151:603-615.
- Nasernejad B. Halladj R, Khoramzadeh, 2013, Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 266-269.
- Oaks, J.L. Gilbert, M. Virani, M.Z. Watson, R.T. Meteyer, C.U. Rideout, B.A. Shivaprasad, H.L. Ahmed, S. Iqbal Chaudhry, M.J. Arshad, M. Mahmood, S. Ali, A. Ahmed Khan, A. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427, 630–633
- Onar, N.A. 1989, "Hava kirinde bulunan eser metallerden kurşun, kadmiyum ve civaya maruziyetin belirlenmesinde biyolojik materyal seçimi", *Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi*, 1, 3, 55.
- Örnek, A., Özacar, M. and Şengil, G. A., 2007, Adsorption of lead onto formaldehyde or sulphuric acid treated acorn waste: Equilibrium and kinetic studies, *Biochemical Engineering Journal*, 37:192-200.
- Özacar, M. Şengil, G.A. and Türkmenler, H. 2008, "Equilibrium and kinetic veri, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin" , *Chemical Engineering Journal*, 143,32-42.
- Özcan, A.S. Gök, Ö. and Özcan, A. 2009, "Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499-509.
- Özer, A. Özer D. ve Özer A. 2004, "The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters", *Process Biochem.*
- Panthi,G. Park,M., Kim,H., Lee,S., Park,S., 'Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes:A review', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015,(21): 26-35.

- Reddad Z. Gerente C. Andres Y. Ralet M. And C. Thibault C. Cloirec P.2002, “Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*” , 49. 23-31
- Robinson T. Chandran B. Nigam P. 2002, “Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption”, *Bioresource Technology*, 85.119-24.
- Ross, S. And Oliver, J.P. 1964, *On Physical Adsorption: John Wiley and Sons, USA*, p 9-11, 17-18, 126-127.
- Russ, W. Schnappinger, M. *Waste Related to the Food Industry: A Challenge in Material Loops. İçinde: Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. Ed. By: Vasso Oreopoulou and Winfried Russ. Springer Science Business Media, LLC, pp. 209-232, 2007.*
- Sarıkaya, Y. *Fizikokimya. Gazi Kitabevi, 633-651, 2000.*
- Savcı, S. 2005, Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Serin, D. S. Supranol Yellow 4GL boyarmaddesi ve nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.*
- Sertakan, K. Temel, N. “Çeşitli Karbon Tabanlı Nanomalzemeler Kullanılarak Atık Sulardaki Bakır (II) İyonunun Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2015.*
- Siegel, F. R. 2002, *Enironmental Geochemistry of Potentiall Toxic Metals, Verlag*
- Singh K.K. Talat M. Hasan S.H. 2006, Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran, *Bioresource Technology*, 97: 2124–2130.
- Sulak, M. T. Demirbas, E. Kobyas, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*, 98: 2590–2598, 2007.
- Sülkü, A.Kocaoba, S. “Atıksulardan Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2012.*

- Strelko W. Malik D. 2002 ‘Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon’ , *Journal of Colloid and Interface Science*, 250: 213-220.
- Şener, A. Ünal, M. Ü. “Gıda sanayii atıklarının biyoteknolojik yöntemlerle değerlendirilmesi”, Türkiye 10. Gıda Kong. Erzurum, 1035-1038, 2008.
- Temkin, M.L. Pyzhev, V. 1940, “Kinetics of ammonia synthesis promoted iron catalysts” , *Acta Physiochim*, 12: 327-356.
- Teodosiu C. Paduraru C. Ibanescu D. Tofan L. Morosanu I. 2016, “Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass” , *New Biotechnology*.
- Turan Z, “Atıksulardan Cr⁺⁶ iyonunun biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi” , *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2012.
- Vijayaraghavan K. Palanivelu K. Velan M. 2006, “Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles” , *Bioresource Technology*, 97: 1411–1419.
- Wang X. S. Zhou, Y. Jiang Y. ve Sun C. (2008), “The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products”, *Journal of Hazardous Materials*, 157:374–385.
- Weber, W. J, Jr. 1972, “Physicochemical Process For Water Quality Control” , *Wiley*, NewYork, 199-219.
- Wong, K. K. Lee, C. K. Low, K. S. and Haron M. J. 2003, “Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk” , *Process Biochemistry*, 39:437-445.
- Yağcı, S. Altan, A. Gögüs, F. Maskan, M. “Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları” , *Türkiye 9. Gıda Kong. Bolu*, 499-502, 2006.
- Yargıç, A. S. R.Z.Y. Sahin, N. Ozbay, and E. Onal. 2015, “Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically- treated tomato waste” , *Journal of Cleaner Production*, 88: 152,159.
- Zhang, Y. Geissen, S.U. Gal, C. 2008, “Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies” , *Chemosphere* 73: 1151–1161.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : KÜBRA
 Uyruğu : KORKMAZ
 Doğum Yeri ve Tarih: 14.05.1992 / BATMAN
 Telefon:
 Faks :
 e-mail : kubrakorkmaz322@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Gazi Lisesi /BATMAN-Merkez	2010
Üniversite :	Yüzüncüyıl Üniversitesi /VAN	2014
Yüksek Lisans :	Batman Üniversitesi	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-2015	Batman Fen Bilimleri Koleji	Gıda Mühendisi
2018-halen	Boran Unlu Mamulleri	Gıda Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Gıda Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

BİLDİRİLER

Kübra Korkmaz, Hasan Saygılı, “Kinetic Studies Of Sodium Diclofenac Biosorption By Green Chickpea Shells”, International and Technology Symposium, 3-5 May, 2018, Batman Universty, Turkey.

