



CEVİZ KABUĞU İLE ATIK SULARDAN KURŞUN GİDERİLMESİ

Canan GÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2017

Canan GÜL tarafından hazırlanan “CEVİZ KABUĞU İLE ATIK SULARDAN KURŞUN GİDERİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Kimya Mühendisliği, Selçuk Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 03/03/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Canan GÜL

03/03/2017

CEVİZ KABUĞU İLE ATIK SULARDAN KURŞUN GİDERİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Canan GÜL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2017

ÖZET

Bu çalışma, zararlı ağır metallere biri olan Pb(II) iyonunun kesikli sistemde işlem görmüş ceviz kabuğuna adsorbe edilerek giderilmesini içermektedir. Adsorban çözeltisi olarak 1000 mg/L Pb(NO₃)₂ çözeltisi hazırlanmış; adsorban olarak da düşük maliyetli bir biyokütle kaynağı olması ve Türkiye'de büyük miktarlarda bulunması sebebiyle ceviz kabuğu seçilmiştir. Tanecik boyutu, adsorban ön işlemi, çözelti pH'ı, sıcaklık, adsorban dozu ve Pb(II) iyonlarının başlangıç derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen en iyi koşullar; 1,0 M NaOH ile ön işlem görmüş 250 µm tanecik boyutunda 3 gram adsorban, pH: 4,5, 300 mg/L başlangıç Pb(II) derişimi ve 40°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar sağlandığında %99,88 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Deneylerden elde edilen veriler incelendiğinde, sonuçların Freundlich izotermi ile uyum sağladığı görülmüştür. Termodinamik analiz sonucunda elde edilen parametreler $\Delta G = -16,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 20,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S = 116,86 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ceviz kabuğu kullanılarak kurşun uzaklaştırılmasının, elde edilen düşük adsorpsiyon ısı değeri nedeni ile fiziksel bir adsorpsiyonu olduğu izlenimi edinilmiştir. Kinetik analiz sonucunda, prosesin pseudo-second order kinetiği ile uyum sağladığı görülmüş, aktivasyon enerjisi 820 J/mol olarak hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, ağır metal, ceviz kabuğu
Sayfa Adedi : 63
Danışman : Prof. Dr. İrfan AR

REMOVAL OF LEAD FROM WASTE WATERS BY USING WALNUT SHELL

(M. Sc. Thesis)

Canan GÜL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2017

ABSTRACT

This study contains removal of Pb(II), which is one of the most harmful heavy metals, by adsorption on modified walnut shell in a batch system. 1000 mg/L Pb(NO₃)₂ solution was prepared as adsorbate solution, and walnut shell was selected as adsorbent because it is a low cost biomass source and available in large quantities in Turkey. The effects of particle size, adsorbent treatment, solution pH, temperature, adsorbent dose and initial concentration of Pb(II) ions on removal efficiency were studied. As a result of these experiments, optimum removal efficiency was obtained as 99,88% by using 3 g 250 µm particles treated with 1,0 M NaOH under the experimental conditions of 300 mg/L initial Pb(II) concentration, pH=4,5 and at T=40 °C. Experimental data obtained in this study best fits with Freundlich isotherm. As a result of thermodynamic analysis of the experimental data, thermodynamic parameters were calculated as $\Delta G = -16,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H = 20,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S = 116,86 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Small value of heat of adsorption implies that removal of lead by using walnut shell is a physical adsorption. In consequence of kinetic analysis, the process complied with pseudo-second order and activation energy was calculated as 820 J/mol.

Science Code : 91202

Key Words : Adsorption, heavy metal, walnut shell

Page Number : 63

Supervisor : Prof. Dr. İrfan AR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük katkısı olan ve çalışmalarımın her aşamasında deneyimleriyle beni yönlendiren saygıdeğer hocam, danışmanım Prof. Dr. İrfan AR'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Pelin ARSLAN'a, yüksek lisans öğrenimi boyunca birbirimize olan desteğimizi sürdürdüğümüz için teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, hayatımın her aşamasında desteğini ve sevgisini hissettiğim çok değerli ailem; abim Can GERÇİK, babam Ali GERÇİK, rahmetli annem Gülüzar GERÇİK ve gösterdiği anlayış, fedakarlık ve sabır için kıymetli eşim Samet GÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER	3
2.1. Ağır Metaller ve Etkileri	3
2.1.1. Bakır	3
2.1.2. Krom	4
2.1.3. Çinko	4
2.1.4. Kadmiyum.....	4
2.1.5. Kurşun	5
2.2. Atık Sular	9
2.2.1. Endüstriyel atık sular.....	9
2.2.2. Atık su arıtma yöntemleri	10
2.3. Adsorpsiyon	13
2.3.1. Adsorpsiyon mekanizmaları.....	15
2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	16
2.3.3. Adsorpsiyon izotermi.....	17

2.3.4. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği	20
2.4. Literatür Araştırmaları	22
3.DENEYSEL YÖNTEM	29
3.1. Adsorban	29
3.2. Adsorbat Çözeltisi	29
3.3. Deney Sistemi	29
4. DENEYSEL BULGULAR VE YORUM	31
4.1. Tanecik Boyutu.....	31
4.2. Adsorban Ön İşlemi.....	33
4.3. Başlangıç pH Etkisi	34
4.4. Sıcaklık Etkisi	36
4.5. Adsorban Miktarı.....	37
4.6. Başlangıç Derişimi	39
4.7. En İyi Koşullar.....	40
4.8. Adsorpsiyon Denge İzotermi	40
4.9. Kinetik ve Termodinamik Analiz (ΔG , ΔH , ΔS).....	42
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER.....	54
EK-1. Deneysel veriler.....	55
EK-2. GCSTI 2015'te yer alan bildiri.....	61
ÖZGEÇMİŞ	63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarj standartları	8



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli (Eş. 2.2)	18
Şekil 2.2. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli (Eş. 2.3)	18
Şekil 2.3. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi	19
Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli	19
Şekil 2.5. BET adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli	20
Şekil 4.1. Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi.....	31
Şekil 4.2. Temas süresinin adsorpsiyon verimi ile ilişkisi.....	32
Şekil 4.3. Adsorban işlemi ile adsorpsiyon veriminin ilişkisi	33
Şekil 4.4. pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	35
Şekil 4.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	36
Şekil 4.6 Sıcaklığın (a) denge derişimi (b) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	37
Şekil 4.7. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi	38
Şekil 4.8. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	39
Şekil 4.9. Derişimin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi	40
Şekil 4.10. En iyi koşullarda elde edilen verilerin Langmuir izotermi ile karşılaştırılması	41
Şekil 4.11. En iyi koşullarda elde edilen verilerin Freundlich izotermi ile karşılaştırılması	41
Şekil 4.12. Adsorpsiyon entalpi ve entropisinin belirlenmesi	42
Şekil 4.13. Pseudo – birince mertebe kinetik uygulaması	43
Şekil 4.14. Pseudo – ikinci mertebe kinetik uygulaması	44
Şekil 4.15. Aktivasyon enerjisi hesabı	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
C	Derişim
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ S	Sülfür
K _{ads}	Adsorpsiyon hız sabiti
kcal	Kilokalori
K _F	Freundlich izoterm sabiti
km	Kilometre
L	Litre
M	Molar
m ³	Metreküp
m ²	Metrekare
mg	Miligram
Pb(NO ₃) ₂	Kurşun nitrat
Pb(C ₂ H ₅) ₄	Kurşuntetraetil
q	Birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı
R	İdeal gaz sabiti
R ²	Regresyon katsayısı
rpm	Dakikada gerçekleştirilen devir sayısı
T	Sıcaklık
X	Adsorban ağırlığı
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
ΔG	Gibb's serbest enerji değişimi

Kısaltmalar**Açıklamalar****BOİ**

Biyolojik oksijen ihtiyacı

CCD

Merkezi karma tasarım

KOİ

Kimyasal oksijen ihtiyacı

RSM

Tepki yüzeyi metodolojisi

USEPA

Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı

WHO

Dünya Sağlık Örgütü



1. GİRİŞ

Planlanmamış ve bilim dışı atma yöntemlerinin yanı sıra; endüstriyel, madencilik, nüfus artışı ve şehirleşme gibi insan faaliyetleri de çevrede bulunan kurşun, bakır, çinko, krom, kobalt, kadmiyum vb. gibi ağır metal iyonlarının hızla artışına neden olmaktadır [1].

Ağır metallerin birçoğu insan ve çevre sağlığı açısından tehlikelidir ve biyolojik açıdan parçalanamayıp birikme eğiliminde olması sebebiyle birçok hastalığa yol açmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren sular için kullanılan yaygın yöntemler; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, özütleme, membran teknolojileri, adsorpsiyon vb. gibi sıralanabilir. Adsorpsiyon teknikleri, biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin (boyalar, ağır metaller, pestisidler, v.b.) uzaklaştırılması için etkili ve cazip bir yöntemdir, aynı zamanda doğal adsorbanların kullanımıyla da oldukça popülerdir.

Bu çalışmada, adsorpsiyon yöntemi ile kurşun (II) giderilmesi amacıyla sodyum hidroksit ile ön işlem görmüş ceviz kabuğu kullanılmış, deneyler kesikli adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunda; tanecik boyutu, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıç kurşun derişiminin etkisi incelenmiş ve sonuçların adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller ve Etkileri

Ağır metal kirliliği çevre yönetiminde en tehlikeli sorundur. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanmazlar, akut ve kronik zehirlenmelere neden olabilirler [2]. Farklı endüstriyel faaliyetlerin sonucunda çevreye salınan ağır metaller, zehirli ve kalıcı olmaları nedeniyle ekosistem ve dolayısıyla insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır [3].

Örneğin; madencilik, ergitme, baskı, metal kaplama, patlayıcı imalatı, boyama ve boyalar, plastik, alaşımlar, piller, seramik, cam tüketici ürünleri gibi birçok etkinlik ile kurşun doğaya serbest bırakılmaktadır. Kurşun içeren tüm bileşikler / kimyasallar kümülatif zehir olarak kabul edilir. Akut maruziyetlerde böbrek, sinir sistemi, üreme sistemi, karaciğer ve beyinde fizyolojik hasarlar oluşabilirken, kronik maruziyetler de sterilite, düşüklere ve ölü doğumlara neden olur [1].

Bu nedenle, ağır metallerin atmosfere atılmadan önce atık sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılması önemlidir. Ağır metal giderimi için kullanılan teknolojiler, genel olarak iyon değiştirme, filtrasyon, kimyasal çöktürme, ters osmoz, çözücü özütleme, membranla ayırma, aktif karbonla adsorpsiyon vb. yöntemler içerir. Bununla birlikte, bu teknolojiler genellikle, ağır metal deşarjı konusunda artan sıkı düzenlemeleri uygun maliyetli bir şekilde takip edemez. Bu nedenle, ağır metal ayrıştırması ve sulu çözeltilerden uzaklaştırılabilmesi için uygulanabilir ve ekonomik teknolojiler önem kazanmıştır [3].

Ağır metal giderimi için kullanılan diğer teknolojilerin yanı sıra, adsorpsiyon da alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Aktif karbonlar, polimerler, metal oksitler ve tarımsal yan ürünler gibi diğer düşük maliyetli adsorbanlar sıklıkla kullanılmaktadır [4].

2.1.1. Bakır

Bakır, normal koşullarda sudan ve kuru havadan etkilenmez. Çok kullanışlı bir metal olmasına karşın çok az bulunur. Doğada serbest halde veya bileşikleri halinde bulunur. Bakır en çok elektrikli araçlarda elektrik kablolarında (%53), buhar boruları ve kazanları gibi yapı inşaatında (%16), endüstriyel makinelerde (%12), ulaşım (%8) ve diğer alanlarda (%11)

kullanılır. Bakırın sularda fazla bulunması özellikle bakteri, deniz yosunları, mantarlar ve balıklar için zehirleyici etki yapar. İnsanlar tarafından alınan fazla miktardaki bakır karaciğerde ve midede rahatsızlıklara neden olur [5].

2.1.2. Krom

Krom cevheri en çok metalurji endüstrisinde paslanmaz çelik yapımında ferro-krom üretiminde kullanılmaktadır. Refrakter alanda ise çok geniş kullanıma sahip olan krom cevheri, kimya endüstrisinde; renk maddesi, deri tabaklama işleminde ve kuru pil üretiminde kullanılır. Sınırlı miktarda da döküm sanayinde kullanılmaktadır.

Krom cevherinin kimyasal bileşimi, cevherin sanayideki kullanım alanlarını belirlemektedir. Krom, çeliğe başlıca yüksek karbonlu ferrokrom şeklinde ilave edilir. Bu özelliği nedeniyle krom, savunma, sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden biridir ve bu açıdan stratejik öneme sahiptir. Konvansiyonel silahların üretimi dışında; otomotiv, gemi, denizaltı ve uçak sanayi gibi birçok sektörlerde krom alaşımlı çelikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya krom cevheri tüketiminin % 79'u metalurji, % 13'ü kimya, % 9'u refrakter sanayilerinde kullanılmaktadır [6].

2.1.3. Çinko

Çinko, enzimlerin etki mekanizmasında bulunur. Demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. En önemli kullanım alanları; kuru pil yapımı, kaplamacılık (galvanizleme) ve alaşımlarının yapımıdır [5].

Çinkonun hayvanlar üzerinde olumsuz etkilerine bakıldığında; kansızlık, adale gelişmemesi, doğurganlığın azalması, gelişmede gerileme gibi etkiler meydana getirmektedir [7].

2.1.4. Kadmiyum

Kadmiyum genel olarak bakır, çinko ve kurşun gibi metallerin üretiminde bir alt ürün olarak veya fosfatlı gübrelerde önemli miktarlarda kullanılmaktadır. Diğer ağır metaller gibi hava, toprak ve su ortamlarından bitki ve hayvan tarafından emilerek beslenme yolu ile birlikte insanlara geçmektedir. Kadmiyum canlı organizmaya solunum ve sindirim yoluyla

geçmekle birlikte hedef organı böbrektir. Kadmiyum teratojenik (İlaç ve yabancı maddelerin anne karnından plasenta yoluyla yavrunun dolaşımına geçmesi sonucu yavruda oluşan biçim bozuklukları) ve karsinojenik (kansere yapıcı maddelerin oluşturduğu etki) etkisi gösteren toksik bir metal olarak kabul edilmektedir. Ayrıca kanser ve kardiyovasküler hastalıklara neden olarak toplum sağlığı açısından birçok rahatsızlığa neden olmaktadır [7].

2.1.5. Kurşun

Geçmiş yıllarda kurşun içeren boyalar yaygın olarak kullanılmaktaydı ve satışı 1978'e kadar devam etti. Eski evlerdeki duvarlardan çıkan kurşun içerikli tozların neden olduğu kirlilik ile ilgili endişelerin ortaya atılmasıyla, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) 1992 yılında Konut Temelli Boya Tehlikesini Azaltma Kanunu'nu gözden geçirdi ve 1998 yılında 1978'den önce çocuklar için yapılan binalarda kabul edilebilir kurşun düzeylerinin ayarlanması önerildi. 2001'de de, "Kurşun Tehlikeli Düzeylerin Belirlenmesi" ve "Yerleşim Yerlerinde Kurşun Tehlikelerinin Belirlenmesi" gibi bildirimler yayımlandı.

Öte yandan, dünyanın diğer ucu Japonya'da kurşun boruları yaygın olarak kullanılmaktaydı. Çünkü kurşun ucuz ve üretilmesi kolaydır. Bu durum, kurşunun musluk suyuna karışmasına ve endişelerin artmasına neden oldu. Ardından kurşun boru hattının polietilen boru ile değiştirilmesi gerçekleştirildi ancak Japonya Su Araştırma Merkezi, 1999 yılında 8 520 000 hanenin kurşun boruları kullandığını ve toplam kurşun boru hattı uzunluğunun 27 000 km'yi aştığını bildirdi. WHO'nun içme suyu rehberi, içme suyundaki kurşun derişiminin 0,01 mg/L'nin altında olmasını şart koşmaktadır. Japonya'da içme suyunda izin verilen azami kurşun derişimi 1992 yılında 0,1'den 0,05 mg/L'ye, 2003 yılında ise 0,01 mg/L'ye düşürüldü ve bu derişim WHO standardı ile aynı seviyeye getirildi. Ancak, hala kurşun boruları kullanan birçok hanenin biriken suyunun yeni standardı karşılayamayacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle, kurşun boru hattından geçen içme suyundan kurşun giderilmesinin yollarını bulmak üzere çalışmalar başlamıştır [8].

Günümüzde ise, kurşun özelliği gereği ya saf halde ya da nikel, boya, baskı ve pil endüstrisindeki uygulamaları için diğer metaller ile alaşım halinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kurşunun en yaygın toksik metal olduğu bilinmektedir. Endüstrinin ve teknolojinin hızla gelişmesi ile kimyasalların üretimi, kullanımı ve bertaraf edilmesi sırasında kurşun (II) iyonları çevreye salınır ve bu da sularda kirlilik potansiyeli oluşturur.

Yüksek miktarda kurşun (II) iyonu içeren içme suyu, kan hücresi rahatsızlıklarına, böbrek hastalığına ve nörolojik problemlere neden olabilir. Ekosistem ve insan sağlığı için tehlike yaratması sebebiyle, kurşun (II) iyonlarının çevreye verilmeden önce atık sudan giderilmesi çok önemlidir [9].

Kurşun, endüstriyel faaliyetlerle çevreye salınabilen bir ağır metaldir. Bu kirletici, toksiktir ve biyolojik olarak parçalanamaz [10]. Toprakta hareketsiz halde bağlandığından, en üst toprak tabakalarında birikir. Biriken kurşun bileşikler karbonat, fosfat ve sülfat gibi çok zor çözünen bileşiklere dönüşmektedir. Yüksek derecede kurşun birikimi olan bitkilerden, besin zinciri ile diğer canlılara geçen kurşun, zehir etkisi yapabilmektedir [11].

Endüstriyel atıklardan ekonomik ve verimli bir şekilde düşük metal derişimlerinin çıkarılması için iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve etkililiğinden dolayı en çok kullanılan ve incelenen adsorbanlardan biridir. Bununla birlikte, yüksek üretim maliyeti endüstriyel uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sorunun çözümü için düşük maliyetli, yüksek performanslı ve çok miktarda bulunan adsorbanların kullanılması alternatif olabilir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, tarımsal atıkların verimli bir biyosorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Örneğin Meksika'da, üretim ve tüketim miktarları karşılaştırıldığında, kahve çekirdekleri toplam meyve hacminin sadece %20'sini oluşturduğu raporlanmıştır. Bir kez demlendiğinde, kahvenin aktif alanları daha fazla kullanılmaksızın boşaltılır. Yüksek miktarda kahve tozu ve düşük maliyeti düşünüldüğünde, endüstriyel proseslerde sulu çözeltilerden ağır metal giderimi için bir biyosorbent olarak kullanılabilir olduğu görülmektedir [10].

Hindistancevizi elyafı (*Cocos nucifera*), yerfıstığı (*Arachis hypogea*) gövdeleri, çalı otu (*Cyanodon dactylon*) kupürleri, muz (*Musa türü*) kabukları, atılmış çay (*Thea sinensis*) yaprakları ve mango (*Mangifera indica*) yaprakları gibi biyokütle kaynakları da kurşun giderilmesi amacıyla kullanılmaya uygundur [32].

Kurşun birçok ülkede çok geniş kullanım alanına sahiptir. Madencilik ve işlenme prosesleri ile elde edilen ürünlerin kullanılması sonucunda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dolayısıyla kurşun, havada, yiyeceklerde, suda, toprakta, tozlarda mevcuttur. Kurşun,

çevrede çoğunlukla inorganik formda bulunur. Fakat kurşunlu benzin kullanımından ve metil kurşun bileşiklerini meydana getirmek için kullanılan doğal alkinasyon proseslerinden az miktarda organik kurşun ortaya çıkmaktadır. Her ne kadar daha yüksek düzeylerde de tespit edilmişse de bunlar çoğunlukla endüstriyel kirlenme sonucunda oluşmuştur ve bazı doğal mekanizmalar seviyeyi kontrol altında tutmaktadır [11].

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (Çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılımında önemli rol oynamıştır (227 250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun bir çok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımı devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1 300 000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600 000 ton seviyelerine ulaşır [12].

Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebek ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımları ile sperm sayısı ve morfolojisinde değişimler meydana gelmektedir. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır.

Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Özellikle petrol endüstrisi, akümülatör, otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında, mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, muhtelif ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında, kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımında, pillerin, boyaların, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır [11].

Kanalizasyon şebekesine deşarj edilecek atık sularda sağlanması gereken sınır değerler Çizelge 1'de verilmiştir [31]. Kanalizasyon şebekesi haricinde diğer alıcı ortama deşarj yapan endüstriyel atık su kaynakları için kısıtlamalar, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği hükümlerine tabidir [33].

Çizelge 2.1. Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarj standartları

Parametre	Atık Su Örneğinde İzin Verilebilir Maksimum Değer
Sıcaklık	40°C
pH	6,5-10
Askıda katı madde (AKM)	400 mg/L
Yağ ve gres	200 mg/L
Katıran ve petrol kökenli yağlar	50 mg/L
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	1000 mg/L
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ ₅)	500 mg/L
Sülfat	1000 mg/L
Toplam sülfür (S)	2 mg/L
Florür (F)	50 mg/L
Klorür (Cl ⁻)	5000 mg/L
Fenol	10 mg/L
Serbest klor	5 mg/L
Toplam azot (N)	60 mg/L
Toplam fosfor (P)	20 mg/L
Deterjan	5 mg/L
Arsenik (As)	3 mg/L
Toplam Siyanür (CN ⁻)	10 mg/L
Kurşun (Pb)	3 mg/L
Kadmiyum (Cd)	2 mg/L
Toplam krom (Cr)	5 mg/L
Krom +6 (Cr ⁺⁶)	1 mg/L
Civa (Hg)	0,2 mg/L
Bakır (Cu)	2 mg/L
Nikel (Ni)	5 mg/L
Alüminyum (Al)	2 mg/L
Çinko (Zn)	5 mg/L
Toplam demir (Fe)	5 mg/L
Kalay (Sn)	5 mg/L

Çizelge 2.1. (devam) Atık suların kanalizasyon şebekesine deşarj standartları

Antimon (Sb)	3 mg/L
Gümüş	5 mg/L
Bor (B)	3 mg/L

2.2. Atık Sular

2.2.1. Endüstriyel atık sular

Endüstri kuruluşlarının hammaddeyi işleme süreci sonunda suları kirletici atıklar ortaya çıkar. Atık sulardaki kirletici maddeler eğer ayrışmıyor ve etkisiz formlara dönüşmüyorsa, bu derişimler kabul edilebilir sınır değerlerin altında olsa bile nehir, göl veya yeraltı sularında birikerek canlılar için zararlı olmaktadır. Soğutma ve yoğunlaşma sürecinde ısınan sıcak sular karıştıkları suların sıcaklığını yükselterek buradaki ekolojik koşulları değıştirir. Kimya endüstrisi atık suları faaliyet alanlarına göre çeşitli maddeler içerirler. Asit baz ve klor fabrikaları çeşitli asitler, bazlar, alkali katyonlar ve bunların tuzlarını atık olarak suya bırakırlar. Örneğın, boya fabrikaları boya partikülleri ve Cr, Pb, As; amonyak-soda fabrikalarından kalsiyum klorür; gübre fabrikaları hidrojen-sülfür, hidroklorit asit ve çeşitli anorganik tuzlar; plastik endüstrisi fenoller, aldehytler, asitler, bazlar ve diğeri organik maddeleri çevreye bırakırlar. İnşaat sektörü, porselen ve seramik endüstrisi silikat ve karbonatlar salar ve ayrıca suyun asitliğini yükseltir. Demir çelik endüstrisi alkali ve toprak alkali elementler, siyanürler, sülfürler, naftalin ve fenollerı içeren kirli sular üretir ve bunlar özellikle Fe, fenol, naftalin içerir. Metal işleyen endüstri atık sularında ağır metaller (Cu, Pb vb.) kromat, siyanür, klorür, nitrit, mineral ve asit bazlar içerir. Kömür endüstrisi suları yıkama işlemleri sonunda partikül, humin maddeleri, NaCl, Ca, Mg ve özellikle kok fabrikaları fenol, H₂S ve NH₂ ile suları kirletir. Petrol endüstrisi sularında petrolün çıkarılması sırasında çeşitli atıklar ve tuzlu sular; petrolün ayrıştırılması sürecinde ise rafinerilerden katı maddeler, fenol, sülfürler, fosfatlar, klorürler, siyanür ve yağlar içerir. Selüloz ve kağıt endüstrisinin atık sularında sülfidler, klor ve çeşitli mineral asitler, selüloz lifleri, karbonhidratlar, lignin ve reçineler bulunur. Tekstil endüstrisi atık sularında arsenik, ağır metaller, kromik asit, organik ve anorganik boya maddeleri, tekstil lifleri ve çeşitli organik maddeler bulunur. Gıda ve besin endüstrisinin atık sularında fazla miktarda organik maddeler bulunur. Örneğın, şeker fabrikaları karbonhidratlar, toprak, organik asitler; bira fabrikaları atık sularında karbonhidratlar, proteinler, azotlu bileşikler ve tuzlar bulunur.

Tarımsal işletmeler hayvan dışkıları ve benzeri organik maddeler ile, tarımsal amaçlı aşırı gübreleme ve ilaçlamalar sonucu suları önemli ölçüde kirletirler [13].

Endüstriyel atık sular denize doğrudan veya akarsu kanalıyla boşaltıldığında önemli kirliliğe yol açarlar. Alıcı ortamdaki etkileri aşağıdaki gibidir:

- Renk ve bulanıklık gibi estetik açıdan problemlere yol açar.
- Fenol ve diğer organik maddeler suda istenmeyen tat ve kokulara neden olur. Belirli derişimin üzerinde bulunması kansere yol açar.
- Denizlerde ve alıcı ortamlarda oksijen azalmasına neden olur.
- Suda askıdaki katı madde miktarını artırır. Bu da durgun suda çamur birikimine yol açar. Biriktiği yerlerde parçalanarak oksijenin azalmasına ve istenmeyen gazların ortaya çıkmasına neden olur.
- Yağ, ağır metal ve zehirli kimyasal maddelerin derişimini artırır.
- Azot ve fosfor miktarındaki artış, ışığı geçirmeyi engeller ve çeşitli yosunların oluşmasına neden olur.
- Alıcı ortamın sıcaklığının değişmesine neden olur [14].

2.2.2. Atık su arıtma yöntemleri

Alıcı ortamlar üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, atık suların alıcı ortama verilmeden önce temizleme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu temizleme işlemi alıcı ortamın özelliklerine bağlı olmakla birlikte atık suyun özelliklerine de bağlıdır. Atık su içindeki bileşenlerin miktarı atık suyun oluşum yerine bağlı olarak değişmektedir. Atık suların genellikle %99'u su, geri kalanı ise kirletici maddelerden oluşmaktadır. Kirleticiler su içinde çözülmüş halde olabileceği gibi kolloidal halde de bulunmaktadır.

Arıtma sistemlerinden çıkmış atık suların alıcı ortama deşarj edilebilmeleri için belli koşulları sağlaması gerekmektedir. Bu koşullar Türkiye'de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilmiştir [15,33].

Fiziksel arıtma (birincil arıtma)

Fiziksel arıtma atık suda bulunan çökelebilen, yüzebilen değişik boyutlardaki katı maddelerin, çözünmüş organik ve inorganik maddelerin ve gazların uzaklaştırılması amacıyla uygulanan işlemleri kapsamaktadır. Izgara ve elekler, öğütücüler ve parçalayıcılar, dengeleme havuzları, yüzdürme havuzları, filtreler, kum tutucular, çöktürme havuzları, yağ ayırıcılar fiziksel arıtma üniteleridir [15].

Kimyasal arıtma (ikincil arıtma)

Kimyasal atık su arıtma sistemleri, inorganik yükü fazla olan endüstriyel atık suların arıtımında en yaygın kullanılan sistemlerdir. Bu sistemlerde endüstriyel nitelikli atık sulara, atık suyun kirlilik yüküne ve özelliğine göre yapılan jar testlerde (pıhtılaştırma ve yumaklaştırma testi) belirlenen kimyasal maddeler eklenerek çeşitli tepkimelerin oluşması sağlanır [15].

Pıhtılaştırma ve yumaklaştırma ile atık su içindeki askıda katı maddelerin yumaklar haline gelmesi sağlanır, daha sonra çökelme ile sudan uzaklaştırılırlar. Kimyasal arıtma işlemi ile askıda katı madde, KOİ, BOİ, ağır metal ve fosfor gibi parametrelerin giderimi sağlanmaktadır. Kimyasal arıtma işleminde pıhtılaştırma ve yumaklaştırma olmak üzere iki tür işlem vardır. Kolloidal haldeki ve askıdaki katı maddelerin, bazı kimyasal madde ilavesiyle bir araya getirilmesine pıhtılaştırma denir. Yumaklaştırma ise pıhtılaşmış taneciklerin yumaklar haline gelerek büyümesi, gözle görünür ve çökelebilir hale gelmesi işlemidir[15].

Kimyasal arıtım yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

- pH ve nötralizasyon
- Pıhtılaştırma ve topaklaştırma
- Yumaklaştırma
- Kimyasal çöktürme
- Dezenfeksiyon

Atık suların daha ileri düzeyde arıtılması amacı ile kullanılan fizikokimyasal yöntemler:

- Adsorpsiyon
- İyon değiştirme
- Ekstraksiyon
- Ters osmoz
- Elektrodializ [16].

Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtma sistemleri organik yükü fazla olan özellikle evsel nitelikli (lavabo, tuvalet vb) atık suların arıtılmasından en yaygın kullanılan sistemlerdir. Askıda, kolloid veya çözünmüş olarak atık suda bulunan organik maddelerin biyolojik arıtma ünitelerinde kısmen okside olması kısmen de yeni bakteri kütlesi haline gelerek çökebilen yumaklar haline gelmesi veya CO₂ gibi inorganik bileşiklere dönüşmesi işlemidir. Genel olarak atık su içerisinde çözünmüş halde bulunan organik kirleticilerin canlı organizmalar vasıtasıyla parçalanması işlemidir.

Biyolojik arıtmanın esası, organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyoflokülasyon ve mineralizasyon proseslerinin kontrolü ile çevrede ve en iyi şartlarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki reaksiyonların hızlandırılarak daha kısa bir sürede emniyetli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ortamda oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılan bu sistemler kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre askıda ve sabit film (biyofilm) prosesleri olarak da sınıflandırılabilirler. En yaygın kullanım alanı bulan biyolojik arıtma süreçleri aktif çamur, damlatmalı filtreler ve biyodisklerdir [15].

Bugüne kadar kurşun (II) iyonlarının uzaklaştırılması için çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal ayırma ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunların arasında, adsorpsiyon, kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Adsorban, adsorpsiyonda önemli bir faktördür. Aktif karbon gözenekli yapısı sayesinde büyük spesifik alanlara sahiptir. Yeni kimyasal ve fiziksel özelliklerle birlikte yapısal esnekliğe sahip olmasından dolayı ilgi görmüştür, ancak pahalıdır. Gözenekli malzemelerin bazıları, yüksek maliyet, düşük verim, geri döndürme zorluğu, adsorban kullanıldıktan sonra atılması güçlüğü, bozunmasının zor

olması vb. nedenlerle ikincil kirliliğe yol açan bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle endüstriyel atıklardan ve doğal malzemelerden düşük maliyetli ve kolay bozunma özelliğine sahip alternatif adsorbanlar son zamanlarda kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [9].

2.3. Adsorpsiyon

Son on yılda su talebinin endişe verici bir şekilde artması büyük bir toplumsal sorundur. 2025'e gelindiğinde, yaklaşık 1800 milyon insan mutlak su kıtlığına sahip bölgelerde yaşarken, dünya nüfusunun üçte ikisi tehdit altında olabilir. Sonuç olarak, AB tarafından belirli bir mevzuat kabul edilmiştir. Bu bağlamda, atık su arıtımı ve müteakip yeniden kullanım, su kıtlığı ile başa çıkmak için su tedarikinde önemli bir artış sağlayabilir. Endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin varlığı, ciddi ve kalıcı bir çevre sorunudur. Kurşun, endüstriyel atık sulardaki en yaygın ağır metallerden biri olmasının yanı sıra, insanlar ve bitkiler için toksik olduğu da bilinmektedir. Bu nedenle, atık suların uzaklaştırılması büyük öneme sahiptir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler vardır. Bunların arasında ise adsorpsiyon yöntemi dikkatleri çekmektedir [17].

Adsorpsiyon basitliği, kullanım kolaylığı, yenilenme kapasitesi ve endüstriyel uygulama için düşük maliyetli olması nedeniyle ağır metal giderimi için cazip bir yöntemdir [3]. Aktif karbon, alümina ve silis gibi yaygın adsorbanlar yüksek verim seviyeleri gösterirler; bununla birlikte, yüksek üretim maliyetleri daha geniş bir uygulamayı engellemektedir [17]. Ayrıca, bu malzemelerin çoğunun adsorpsiyon performansı, çoğunlukla yetersizdir. Adsorpsiyon verimliliğini daha da artırmak için, alternatif ve düşük maliyetli, daha verimli adsorban uygulamaları gerekli görünmektedir [3].

Bazı kaynaklara göre, karbon nanoyapıların son yıllarda sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak büyük potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir. Karbon nanoyapılarının adsorpsiyon yeteneği, büyük spesifik yüzey alanı, hafif kütle yoğunluğu, daha fazla aktif alanlar ve oldukça gözenekli, küçük, boşluklu ve katmanlı yapı gibi özelliklerine bağlanabilir. Bununla birlikte, nanomalzemeler genelde ince tozlar halinde bulunurlar ve bunlar granüler şekilde sürekli akış sistemlerinde kullanılamazlar ve bu yüzden endüstriyel ölçekte uygulanabilirlikleri ciddi ölçüde sınırlıdır. Dahası, nanomateryal tozların su ve atık su arıtma sistemlerine doğrudan uygulanması

çevreye emisyonların artmasına ve dolayısıyla karbon nanomalzemelerine insan teması riskini oluşturabilir.

Bu problemlerin üstesinden gelmek ve ağır metal adsorpsiyon performansını arttırmak için yapılan bir çalışmada, doğal bir adsorbanın yüzeyinde karbon nanoyapılarının hareketsizleşmesi ile oluşturulan yeni bir adsorban üzerinde çalışılmıştır. Bu yeni adsorbani kullanarak ağır metalin uzaklaştırılması için nanoyapıdaki adsorpsiyon kapasitesinden faydalanmanın yanı sıra, nanomalzemelerin çevreye salınımını kontrol etmenin de mümkün olduğu görülmüştür [3].

Su arıtımında kullanılan en önemli fiziksel-kimyasal olaylardan biri, kirletilmiş atıkların ya da yeraltı suyunun ağır metallerinin sorbent temizleme filtrelerinde adsorbe edilmesidir. Bu işlemin avantajı, geniş çeşitlilikte ağır metallerin yüksek seviyede uzaklaştırma kapasitesidir, ayrıca reaksiyon kinetikleri de genellikle hızlıdır. Adsorpsiyonun olası dezavantajı ise, sorbentin ağır metallere karşı seçiciliğine bağlı olmasıdır. Bazı durumlarda, sorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için ön-işlem gereklidir. Adsorpsiyon ve kimyasal çöktürme, yeraltı suyu arıtımında sıklıkla kullanılır [2].

Adsorpsiyon yalnızca ağır metal gideriminde değil, boya atık sularının arıtılmasında da kullanılmaktadır. Eski zamanlardan beri kabuklardan, çiçeklerden, köklerden ve bazı böceklerden elde edilen doğal boyalarla kumaşlar ve hatta yemekler renklendirilmiştir. Bununla birlikte, doğal boyaların kullanımının büyük kısmı, büyük miktarlarda kolayca üretilen sentetik boyalar ile değiştirilmiştir. Günümüzde, tekstil, kağıt, kozmetik ve gıda endüstrisinde 10 000'den fazla boya kullanılmakta ve bu da büyük miktarda boya atık suyuna neden olmaktadır. Sentetik boyaların nehir gibi su gövdelerine düzgün bir şekilde muamele edilmeksizin atılması ciddi problem ve endişe doğurmaktadır. Birçok boya, düşük derişimlerde bile yoğun renk üretir, alıcı su kütlelerini rahatsız edici görüğe açar, ışığın nüfuzunu ve fotosentezini engelleyebilir. Ek olarak, bu renkler stabil ve sentetik özelliklerinden dolayı biyolojik bozunmaya direnirler. Boyaların çoğunun ve / veya parçalanmış ürünlerinin kanserojen ve mutajenik özelliği, sudaki fauna, hayvanlara ve nihayetinde insanlara zarar verebilir. Bu nedenle, boya atık sularını elden çıkarmadan önce muamele etmek zorunludur.

Biyosorpsiyon, adsorpsiyon yönteminin bir alt kategorisidir ve genellikle ekonomik değere sahip olmayan veya genellikle atık olarak atılan malzemeleri kullanır. Bu yöntemin cazip özellikleri; kirleticiler biyokütleyle kolayca adsorbe edildiği için, bol miktarda malzeme, ucuz, yeniden kullanılabilir, çevre dostu ve zararsız yan ürünlerin oluşmasıdır. Ceviz kabuğu, cevizin yenilebilir kısmı çekirdek olduğu için yüksek miktarda üretilen bir tarımsal atık maddedir. Ceviz kabuğu daha az ekonomik değere sahiptir ve yaygın kullanılan tahıl saman veya şeker kamışı küspesinin aksine, kabuğun tokluğundan ötürü hayvansal hammadde olarak kullanılmaya elverişsizdir. Dahası, ceviz kabuğunun iyi kimyasal stabilitesi, iyi mekanik gücü vardır ve biyosorpsiyon için işlenmesi kolaydır. İşlem görmemiş ceviz kabuğunun, metallerle etkileşebilen OH^- gruplarına sahip olan ve Cr (VI), Pb (II), Cd (II) gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olan tanin içerdiği bulunmuştur [18].

2.3.1. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki etkileşime bağlı olarak iki tür adsorpsiyon işlemi vardır.

Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon sırasında moleküller arasında elektron alışverişi veya elektron paylaşımı olmaz. Fiziksel adsorpsiyonda zayıf van der Waals kuvvetleri etkili olduğu için adsorpsiyon tersinir karakterdedir ve adsorplanan moleküllerin desorpsiyonu söz konusudur.

Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplanan ve adsorplayan moleküller arasında elektron alışverişi veya paylaşımı olduğundan kuvvetli kimyasal bağlar oluşur ve katı yüzeye adsorbe olmuş moleküllerin uzaklaştırılması zor olur. Buna bağlı olarak adsorpsiyon tersinmez karakterdedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür [16].

Bu iki tip fiziksel ve kimyasal etkileşim arasındaki farklar aşağıdaki gibidir:

- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorblanan ve adsorban molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyonda, adsorblanan ve adsorban molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı söz konusu olduğu için fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmaktadır.
- Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmezdir.
- Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fakat kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorblanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den daha düşük iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den daha büyüktür.
- Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutunmalar, ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir.
- Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir [19].

2.3.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özelliği, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam koşullarıdır.

- Tanecik boyutu: Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Bu nedenle tanecik boyutunun adsorpsiyon verimi üzerinde önemli bir etkisi vardır.
- pH etkisi: Hidrojen ve hidroksil iyonları öncelikli adsorplandığı için diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenmektedir. Ek olarak, asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri de adsorpsiyonu etkilemektedir.

- Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile artmaktadır.
- Adsorban: Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve tanecik boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir.
- Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri: Çözünmüş madde çözücüye ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özelliği ne kadar zayıf ise yüze tutunma eğilimi de o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler (tercihli olarak) daha çok adsorplanmaktadır [20].

2.3.3. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim (C) ile adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q) arasındaki ilişkiler ‘adsorpsiyon’ izotermi olarak tanımlanır. Adsorpsiyon izotermlerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir;

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi
3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir (Eş.2.1) :

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + b \cdot C) \quad (2.1)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

a = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

b= Enerji ile ilgili sabit

C_e = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

Langmuir adsorpsiyon izotermi doğrusallaştırılmış şekli ile

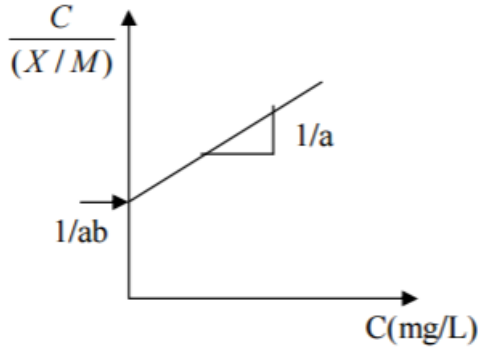
$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a \quad (2.2)$$

veya;

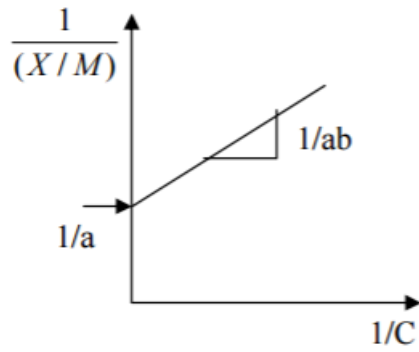
$$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C) \quad (2.3)$$

denklemleri elde edilir.

C ye karşı $C/(X/M)$ değerleri (Şekil 2.1) veya $1/C$ ye karşı $1/(X/M)$ değerleri (Şekil 2.2) kullanılarak elde edilen bu grafikler yardımı ile a ve b değerleri hesaplanabilir.



Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli (Eş. 2.2)



Şekil 2.2. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli (Eş. 2.3)

Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir (Eş 2.4) :

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.4)$$

Burada;

$q_e = X/M$ = Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı(g/g)

M = Adsorblanan maddenin ağırlığı (g)

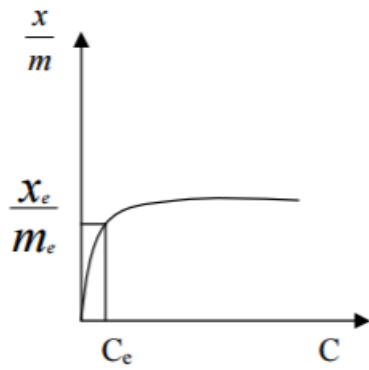
X= Adsorblanan madde miktarı (g)

K_F = Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

n = Enerji ile ilgili sabit ($n > 1$)

C = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)

Şekil 2.3'te Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi verilmiştir.

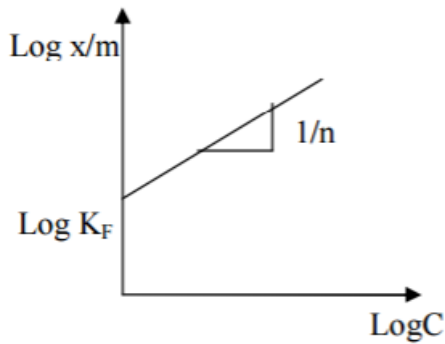


Şekil 2.3. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi

Freundlich bağıntısının doğrusallaştırılması ile

$$\log (X / M) = \text{Log } K_F + 1 / n \log C \quad (2.5)$$

elde edilir. Log C'ye karşı log (X/M) değerleri kullanılarak elde edilen bu grafik (Şekil 2.4) yardımı ile K_F ve n değerleri hesaplanabilir. Freundlich adsorpsiyon izotermi atık su arıtılmasında aktif karbon dozlaması için kullanılır.



Şekil 2.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli

BET adsorpsiyon izotermi

BET adsorpsiyon izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir (Eş. 2.6);

$$q_e = X / M = B.C.Q_0 / (C_s - C)[1+(B-1) (C/C_s)] \quad (2.6)$$

Burada;

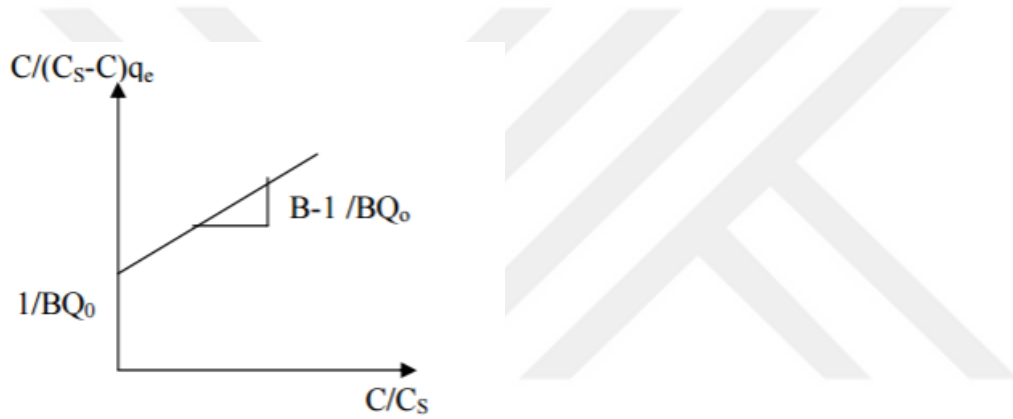
B, Q_0 = Sabitler

B = Yüzey ile enerji alış verişi ile ilgili bir sabit

Yukarıdaki bağıntı doğru denklemine dönüştürülürse;

$$C / (C_s - C) q_e = 1/BQ_0 + [(B-1) / BQ_0] (C/C_s) \quad (2.7)$$

elde edilir. C/C_s ye karşı $1 / (C_s - C) q_e$ değerleri kullanılarak elde edilen grafik (Şekil 2.5) yardımı ile B ve Q_0 sabitleri hesaplanabilir.



Şekil 2.5. BET adsorpsiyon izoterminin doğrusal şekli [21]

2.3.4. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği

Deneysel verilerin farklı kinetik modellere uydurulması, adsorpsiyon hızını incelemek, süreci modellemek ve adsorbent / adsorbat etkileşimi (fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon) hakkında bilgi önermek için olanak sağlamaktadır.

Pseudo-birinci mertebeden denklem

Langergren ve Svenska (1898) tarafından adsorpsiyon sürecinin hız sabitinin belirlenmesi için sözde (pseudo) birinci mertebeden denklemler verilmiştir:

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (k_1 / 2,303) \cdot t \quad (2.8)$$

Burada q_e ve q_t sırasıyla dengede ve t zamanında adsorbe edilen Pb (II) miktarları, k_1 adsorpsiyon hız sabitidir (min^{-1}). k_1 ve q_e değerleri, farklı konsantrasyonlarda $\log (q_e - q_t)$ 'ye t grafiğinin eğimi ve kesme noktasından hesaplanır. Grafiğin R^2 değerlerinin düşük olması adsorplanan maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunun birinci dereceden kinetik olmadığını gösterir.

Pseudo-ikinci mertebeden denklem

Denge adsorpsiyonuna dayalı olarak sözde ikinci dereceden denklem aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

$$(t / q_t) = [t / (k_2 \cdot q_e^2)] + [(1/q_e) \cdot t] \quad (2.10)$$

$$V_o = (k_2 \cdot q_e^2) \quad (2.11)$$

Burada k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$), sözde ikinci dereceden adsorpsiyon hızının adsorpsiyon hızı sabitidir. q_e ve k_2 değeri, t / q_t 'ye t grafiğinin eğimi ve kesme noktasından elde edilir.

Grafiğin R^2 değerinin çok yüksek olması, deneysel ve hesaplanmış q_e değerleri arasındaki iyi anlaşmaya ek olarak, adsorplanan maddenin adsorban üzerine adsorpsiyonunun ikinci dereceden kinetik olduğunu gösterir [46].

Prosesin aktivasyon enerjisi eşitlik 2.11'deki denklem kullanılarak hesaplanır, sonuç fiziksel veya kimyasal adsorpsiyona uygunluğu göstermektedir.

$$\ln K = (-E_a / (R \cdot T)) + \ln A \quad (2.12)$$

Termodinamik hesaplamalar için de eşitlik 2.12 ve 2.13'teki denklemler kullanılır.

$$\Delta G^0 = -RT(\ln K_c) \quad (2.13)$$

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (2.14)$$

2.4. Literatür Araştırmaları

Oladoja ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, adsorban olarak ceviz kabuğundan %70'lik mutlak metanol ile ekstrakte edilerek elde edilen tanen ve alüminyum sülfat kullanılmıştır. Bitkisel tanenler çok sayıda polihidroksifenil gruplarına sahiptir, bu yüzden metal iyonları için yüksek afinitesi vardır. Bu çalışmada da tanenin iyon tutucu özelliği ve renk giderim özelliğinden faydalanılmıştır. Farklı tanin derişimlerine, farklı oranlarda alüminyum sülfat takviyesi yapılarak renk giderim yüzdesi gözlenmiş ve optimum dozajlar belirlenmiştir. Metal giderimine etkisi incelendiğinde ise, tanin derişimi arttıkça verimin yükseldiği görülmüştür. Ayrıca, pH 3'ten 6'ya çıktıkça verimin düştüğü ve renk gideriminin etkilendiği gözlenmiştir [22].

Depci ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, adsorban olarak karabuhur tohumu KOH ile muamelesinin ardından aktif karbona dönüştürülmüştür. BET yüzey alanı 1212 m²/g, ortalama gözenek çapı 2,16 nm Pb⁺² iyonik yarıçapı 133 pm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Pb⁺² iyonlarının gözeneklerden kolaylıkla geçebileceğini göstermektedir. FTIR analizi sonuçları incelendiğinde ise karboksil ve hidroksil gruplarının metal adsorpsiyonu için ana yürütücü olduğu yorumlanmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, aktif karbonun çok gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu, adsorpsiyon sonrasında metal iyonlarının aktif karbon yüzeyinde fark edilebilir olduğu görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen verilerin genişletilmiş Hill model olarak adlandırılan izoterme uygunluğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda prosesin ekzotermik, spontane gerçekleşen bir fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir [23].

2011 yılında Kaya ve diğerlerinin yaptığı çalışmada tekstil boyalarının giderilmesi amacıyla fındık kabuğu, ceviz kabuğu gibi maliyeti düşük adsorbanlar kullanılmıştır. Temas süresi 30 dakika, sıcaklık 20 °C olarak sabit tutulmuş, partikül boyutu, adsorban miktarı, çözelti pH'ı ve başlangıç boyarmadde derişimi değişken parametreleriyle çalışılmıştır. UV-Visible-NIR Spektrofotometre ile 300-700 nm arasında 1 nm dalga boyu aralıklarla ölçüm yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ceviz kabuğu kullanılan çalışmalarda ulaşılmıştır. Partikül boyutunun küçülmesi ve başlangıç derişimindeki artışlar adsorpsiyon verimini artırmış, adsorban miktarı ve çözeltinin pH'ı artırıldığında ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir [24].

Ge ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, gluteraldehit ile çapraz bağlı olan kitosan poliakrilik asit (PAC) ile modifiye edilerek nanoadsorban PAACS elde edilmiş ve kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. pH=5,0 ve sıcaklık 303 K'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 734,3 mg/g olarak bulunmuştur. Pseudo ikinci derece kinetiğine ve Langmuir izotermine uygunluğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon spontane gerçekleşmektedir. Sıcaklık 303 K'den yukarı çıktıkça kimyasal prosten fiziksel prosese dönüşmektedir. Adsorbanın (PAACS) kurşun gideriminde yüksek yükleme ve seçici olma özelliğine sahip olması ve EDTA ile geri kazanılabilir olması kullanışlı olduğunu göstermektedir. PAACS karakterizasyonu için FTIR, XRD, SEM analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi incelendiğinde, Hg^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} ve Zn^{+2} 'ye göre Pb^{+2} iyonu için yüklemenin 2,25 kat daha fazla olduğu görülmüştür [25].

Kumari ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, adsorpsiyon 70 dakikada dengeye ulaşmış ve reaksiyon kinetiğinin ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine uygunluk göstermekte ve kendiliğinden, tersinmez bir reaksiyon oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ve endotermik bir reaksiyondur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 70,42 mg/g olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullar; adsorban miktarı 6,96 g/L, pH=4,4 ve $C_0= 19,77$ mg/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında adsorbanın karakterizasyonu için SEM-EDS, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır [1].

Goel ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, Pb (II) 'nin sulu sistemlerden aktif karbona adsorpsiyon davranışı hakkında çalışılmıştır. Çeşitli koşullar altında, aktif karbonun statik ve kolon sistemi ile ilgili denemeler yapılmıştır. Bu çalışmaların temelinde iki adsorban vardır; aktif karbon (AC) ve modifiye edilmiş aktif karbon (AC-S). Her iki adsorbanın da karakterize edilmesi sonucunda, modifiye edilmiş adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinde gözlenen belirgin değişim onu aktif karbondan ayırmaktadır. Muamele edilmiş aktif karbon (AC-S) ile yapılan çalışmalarda AC'ye kıyasla kurşun gideriminin %35 arttığı ve adsorpsiyon derecesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Yatak yüksekliği, hidrolik yükleme hızı ve başlangıç besleme derişimi gibi çeşitli değişken parametrelerin geçiş süresi ve adsorpsiyon kapasitesi etkisini değerlendirmek amacıyla sürekli akış çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar, adsorbanın pratik uygulanabilirliğini saptamada yardımcı olmuştur. Sürekli akış kolonlarında, hidrolik yükleme hızı ($3,0-10,5$ m³/(h.m²)), yatak yüksekliği (0,3-0,5 m) ve besleme derişimleri (2,0-6,0 mg/L) gibi farklı

çalışma parametrelerini değiştirerek kurşun adsorpsiyonu için eğriler elde edilmiş, optimum koşullar belirlenmiştir. Ancak, AC-S ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesi kesikli sistemle kıyaslandığında kolon sisteminde daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni; sorpsiyon prosesinin tersinmezlik potansiyeli ve adsorpsiyon dengesine farklı sistemlerde yapılan değişik yaklaşımlar olabilir. Sonuç olarak, kolon tipi çalışmalardan elde edilen veriler ışığında Bohart-Adams modeline dayanan ampirik ilişki kurulmuştur.

Çalışmanın ana amacı, pilot tesis ölçeğinde adsorpsiyon sürecinin ölçeklendirilmesi ve tasarlanması olmuştur. 0,5 ve 1,0 M derişimde HNO_3 ile AC-S kolon rejenerasyonu araştırılmış, sonuç olarak 0,5 M HNO_3 ile %52'lik bir rejenerasyon verimi gözlenmiştir. Pilot ölçekli seviyedeki pH çalışmalarının incelenmesi, adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmaktadır. Bu mekanizma, iyon değişimi / adsorpsiyon, yüzey kompleksleşmesi ve yüzey çökmesini içermektedir [27].

Anwar ve diğerleri, kesikli sistemde Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının muz kabuğu üzerine adsorpsiyonu ile ilgili çalışmış; yapılan çalışmada adsorban miktarı, pH, temas süresi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pb(II) için 2,18 mg/g, Cd(II) için 5,71 mg/g olarak hesaplanmış ve çalışmanın Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Adsorban miktarı arttıkça metal yüklemesi için daha çok aktif alana ulaşılabilir. Ancak yüksek adsorban miktarında verimin düşmesi, bir kısım adsorbanın kümeleşerek ulaşılabilir aktif yüzey alanında düşüşün meydana gelmesi ile açıklanabilir. Bu çalışmada optimum adsorban dozajı Pb(II) için 40 g/L, Cd(II) için 30 g/L olarak belirlenmiştir.

En önemli parametrelerden biri olan çözelti pH'ı 1-9 aralığında çalışılmıştır. Pb(II) için optimum değer 3 iken, Cd(II) için 5 olduğu görülmüştür. Her iki metal iyonu için de asidik koşullar gereklidir, bu muz kabuğunun metal iyonlarına afinitesini artırmaktadır. Optimum pH değerinin altında adsorpsiyon azalmaktadır. Çünkü düşük pH değerlerinde H^+ iyonları metal katyonlarıyla aktif adsorpsiyon alanlarına ulaşmak için yarış halindedir, yüksek pH'larda ise bu alanlar aktif değildir. pH 9'un üzerinde iken metal katyonları hidroksi iyonlarıyla reaksiyona girerek metal hidroksi halinde çökerler.

Karıştırma hızı ve temas süresinin artışı adsorpsiyonda da artışa sebep olmaktadır. Her iki metal için de elde edilen optimum değerler 100 rpm ve 20 dakikadır. Adsorpsiyon sadece

yüzeyde kalırsa alt tabakalar metal yüklemesindeki rolünü yerine getiremez. Ancak yeterli karıştırma ile bağlanma alanı metal yüklemesi için erişilebilir olur. Çok hızlı karıştırıldığında ise metal giderimini azaltır, çünkü bu durumda metal iyonlarının adsorpsiyonu için yeterli zamanı sağlanamaz [28].

Oliveria ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, kahve prosesinin artık kısmı olan kahve kabuklarının (CH), sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması çalışmalarında alternatif bir adsorban olarak kullanılmasını önerilmektedir. Biyosorpsiyon çalışmaları, kesikli sistemde, temas süresi, başlangıç metal iyonu derişimi, biyosorbent derişimi ve çözelti pH'ının etkilerini incelemektedir. 72 saatlik bir temas süresi, Cd (II), Zn (II) ve Cu (II) iyonları için dengeye ulaşmayı sağlamıştır.

Metal iyonu derişimleri düştükçe adsorpsiyon performansının iyileştiği görülmüştür. Deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermelerinin ikisine de uygunluk sağlamakta ancak en yüksek R^2 değerinin Langmuir'de elde edildiği görülmüştür ($R^2 > 0,95$). Biyosorpsiyon kinetiği pseudo-ikinci dereceden model ($R^2 > 0,99$) ile açıklanmıştır.

Biyosorbent derişimi arttıkça - Cu (II), Cr (VI) ve diğer metal iyonları için önemli farklılıklar göstermemesine rağmen - tutulan metal iyonlarının miktarı da artmıştır. Başlangıç çözelti pH'ı 4-7 aralığında iken biyosorpsiyon verimi çeşitlilik göstermektedir. Çünkü sonuçlar, her bir metal iyonu için ayrı pH değerlerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin oluştuğunu göstermiştir. Muamele edilmemiş biyomateryal esaslı kalıntıların maksimum adsorpsiyon kapasitesinin karşılaştırması, kahve kabuklarının ağır metallerin sulu solüsyonlardan uzaklaştırılmasında biyosorbent olarak kullanılmaya uygun olduğunu göstermiştir [29].

Novais ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, basit bir prosedür kullanılarak gözenekli bir biyokütle olan uçucu kül içeren jeopolimer monolitler üretilmiştir. Jeopolimerler farklı toplam porozite (% 41,0 ila % 78,4 arasında değişen) göstermektedir ve düşük görünür yoğunluğa (1,21 ila 0,44 g / cm³ arasında) sahiptir. Bu yenilikçi materyallerin farklı koşullar altında kurşun adsorbanları olarak kullanılma olasılığı değerlendirilmiştir. Temas süresi, çözelti pH'ı, porozite gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, jeopolimerlerin gözenekliliğinin ve iyon çözelti pH'ının kurşun adsorpsiyon kapasitesini güçlü bir şekilde etkilediğini göstermektedir. Jeopolimer monolitler ile kurşun adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesinin 0,95 ve 6,34 mg kurşun / g jeopolimer aralığında olduğu görülmüştür. Daha

gözenekli jeopolimerler daha iyi kurşun uzaklaştırma verimi sunmaktadır. Çözeltideki daha yüksek pH, metal çökeltisini artırmakta ve giderme kabiliyetlerini azaltmaktadır. Bu yeni jeopolimer monolitler boşaltığında, kolaylıkla toplanan dolgulu yataklarda kullanılabilir. Bu, toz adsorbanların kullanımıyla kıyaslandığında önemli bir avantajdır. Dahası, üretimleri bu atık bertarafıyla ilgili çevresel etkiyi azaltarak, adsorban üretim maliyetlerini düşürürken, biyokütle uçucu-külün yeniden kullanılmasını da kapsar [17].

Ahmed ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, hümik asit, gallik asit ve fenol gibi bazı organik yapıların kurşunun tarımsal toprağa adsorpsiyonu üzerine etkileri çalışılmıştır. Değişken parametre olarak temas süresi, pH, adsorban miktarı, metal derişimi ve organik ligant derişimi incelenmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluk görölmüş ve proses kinetiği pseudo-ikinci derece eşitlik olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada, hümik asit ve fenol varlığının adsorpsiyonu artırdığı, gallik asidin ise tersine azalttığı gözlenmiştir. Temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi incelendiğinde, iki kademeli bir proses görölmektedir. İlk 30 dakika iyon değişimi ve adsorpsiyon sürecinden kaynaklı hızlı bir artış, ardından toprağı oluşturan minerallerin kristal yapısına kurşun iyonlarının yavaş penetrasyonu gerçekleşmektedir. Sulu çözeltiden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında biyokütle / biyosorbentlerin kullanımı yoluyla biyosorpsiyon işlemi, çökeltme, membran filtreleme, elektrolit veya sıvı özütleme, elektrodializ ve ters osmoz gibi geleneksel yöntemlerin yerini almak için en umut verici alternatiflerden biri olduğu görölmüştür [47].

Garba ve diğerlerinin yaptığı bu çalışmada kullanılan “Carica papaya”, Afrika'nın, Güney Amerika'nın ve Orta Amerika'nın nemli tropikal bölgelerinde yaygın olarak bilinen otsu bir bitkidir. Nijerya, bu bitkinin oldukça fazla yetiştirildiğı bir ülkedir. Bu tohumlar yağ, lipid ve protein bakımından zengindir. Biyosorbent olarak kullanılmadan önce tohumların yağdan arındırılması önemlidir. Tepki Yüzeyi Metodolojisi (RSM), aktif karbonların hazırlanma koşullarının optimize edilmesinde çok yararlı bir araç olduğu bildirilen matematiksel bir modeldir, ancak adsorpsiyon süreci parametrelerini optimize etmek için uygulanması üzerine çok fazla çalışma yapılmamıştır. O yüzden adsorban dozajı, sallama hızı ve başlangıç derişimleri gibi kritik adsorpsiyon parametrelerinin etkileşimini araştırmak için bu çalışmada “merkezi karma tasarım (CCD)” uygulanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen optimum adsorban miktarı 0,30 g, karıştırma hızı 180 rpm ve başlangıç derişimi 150 mg/L

olarak bulunmuştur. Çalışmanın Langmuir izotermine uygunluk sağladığı görülmüş ve proses kinetiği pseudo-ikinci derece eşitlik olarak belirlenmiştir [30].

Saadet ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNTs), çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNTs), demir katkılı tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNTs / Fe) ve karbon nanofiber içeren farklı sentezlenmiş karbon nanoyapılar (CNFs), kurşun uzaklaştırma kapasitesi açısından karşılaştırılmıştır. Sonuçlar benzer koşullar altında SWCNT'lerin Pb (II) iyonları için en fazla sorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Daha sonra, ceviz kabuğunun yüzeyinde SWCNT parçacıklarının hareketsizleştirilmesi ile yeni bir adsorban, yüksek oranda saf (%99) tek duvarlı karbon nanotüp katkılı ceviz kabuğu bileşimi (SWCNT/WSh) hazırlanmıştır. Bu adsorban, Pb (II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılma potansiyelini değerlendirmek üzere incelenmiş ve ardından SWCNT ve SWCNT/WSh kompozitleri TEM, FT-IR, SEM ve BET ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını bulmak için, temas süresi, çözelti pH'ı, adsorban miktarı, metal derişimi ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, adsorpsiyon kinetiklerinin pseudo - ikinci derece eşitliği ve parçacık içi difüzyon modelleri ile açıklandığını göstermiştir. Denge adsorpsiyon izotermi Langmuir ile uygunluk göstermektedir. Maksimum Pb (II) adsorpsiyon kapasitesi 185,2 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, SWCNTs / WSh kompozit yapının, sulu çözeltilerden Pb (II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak kullanılabilir olduğu kanısına varılmıştır [3].

Gonzalez ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, kurşun iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kahve telvesi (CG) kullanılmıştır. Kurşun adsorpsiyonunda pH etkisi (3-5) incelendiğinde, çözelti pH'ındaki bir artışın, adsorpsiyon kapasitesini artırdığı görülmüştür. pH 5'te en iyi adsorpsiyon kapasitesi $q_{max}=22,9$ mg/g olarak elde edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm parametrelerinin hesabı, genetik algoritma, model arama gibi stokastik optimizasyon yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Biyosorbent karakterizasyonu çalışmalarında, biyosorban maddesinin fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve kahve telvesinin N₂ adsorpsiyonu ile ölçülen yüzey alanı 1 m²/g'den düşük olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarına bakıldığında, Kaikake yağsız kahve çekirdekleri (1,21 m²/g) için benzer bir değer bildirmiş ve bu biyomateriyalin makro-gözenekli yapısını tespit etmiştir. Kahve telvesinin işlevsel grupları Boehm yöntemi ile belirlenmiş, asit bölgelerin (1,52 meq/g CG), bazik alanlardan (0,17 meq/g CG) 9 kat daha yüksek olduğu

görülmüştür. CG, linyoselülozik bir malzemedir ve ana bileşenleri selüloz, lignin ve hemiselülozlardır. Literatür çalışmalarında kahve kabuğu yüzeyinde karboksilik, fenolik ve langtonik grupların varlığı görülmektedir. CG yüzeyindeki bu asit bölgeleri, metalik katyonlarla kompleksleşme reaksiyonu ve iyonik değişime katılabilir olduğu tespit edilmiştir [10].



3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Adsorban

Ceviz kabuğu, Türkiye'de bol miktarda bulunan ucuz biyokütle kaynaklarından biri olması sebebiyle adsorban olarak seçilmiştir. Öğütme işleminin ardından, ceviz kabuğu 0,25-1,0 mm ebat aralığında elenerek 250 µm, 355 µm, 710 µm ve 1 mm olacak şekilde 4 farklı partikül boyutlarında hazırlanmıştır. Ardından saf su ile yıkama işlemi yapılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Adsorban ön işlemi için, 1 g ceviz kabuğu için 10 mL 1,0 M NaOH ile oda sıcaklığında 3 saat boyunca çalkalama işlemi uygulanmıştır. İşlem görmüş ceviz kabuğundan fazla NaOH'u çıkarmak için birkaç kez saf su ile yıkanmış ve malzeme oda sıcaklığında kurutulmuştur [26].

3.2. Adsorbat Çözeltisi

Pb(NO₃)₂'nin saf suda çözünmesi ile 1000 mg.L⁻¹ Pb(II) stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltinin saf su ile seyreltilmesi işlemiyle istenilen farklı derişimlerde çözelti hazırlanmıştır.

3.3. Deney Sistemi

Tanecik boyutu, adsorban işlemi, çözelti pH'ı, sıcaklık, adsorban miktarı ve Pb(II) iyonlarının başlangıç derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her bir çalışma için, 100 mL Pb(II) çözeltisi içeren beherlere ağırlıkça adsorban miktarı ilave edilmiştir. pH ayarı, %98'lik CH₃COOH ve %25'lik NH₃ çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 3 saat boyunca 40 min⁻¹ sabit karıştırma hızında su banyosu içinde çalkalanmış, ardından alınan örneklerde kurşun tayini yapılmıştır.

Kurşun içeriği, 117,0 nm dalga boyunda ayarlanmış hava asetilen alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre (Agilent 240FSAA) ile belirlenmiştir.



4. DENEYSEL BULGULAR VE YORUM

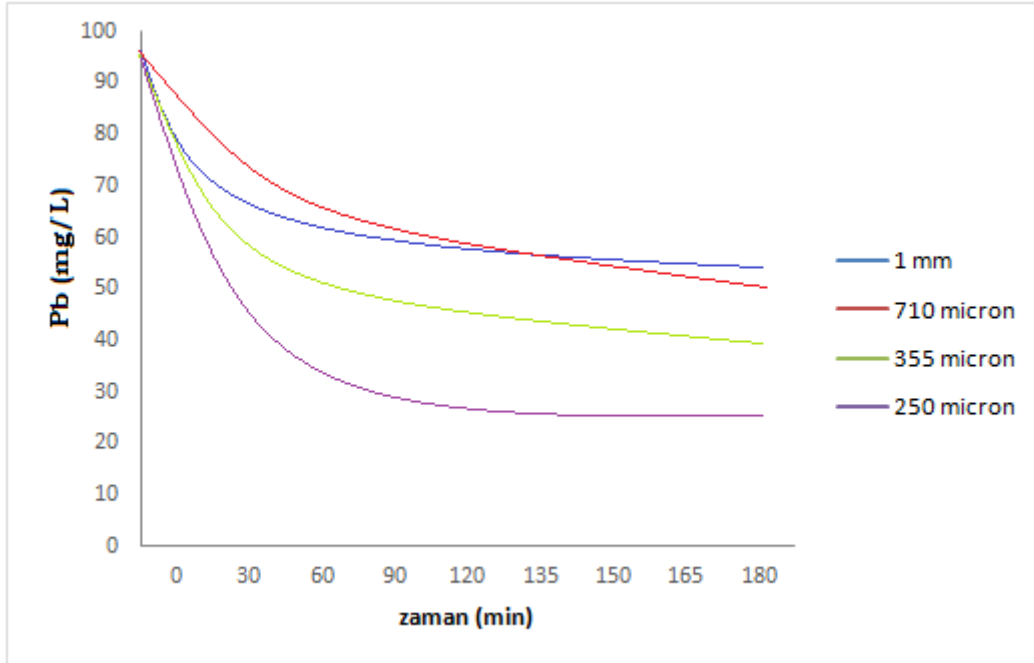
Deneysel verilerle oluşturulan çizelgelerin tamamı Ek-1’de bulunmaktadır.

4.1. Tanecik Boyutu

Tanecik boyutunun adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmek amacıyla, adsorban olarak kullanılan ceviz kabuğu elek yardımıyla 1 mm, 710 μ m, 355 μ m ve 250 μ m olmak üzere 4 farklı büyüklükte sınıflandırılmıştır.

Deney esnasında, 100 mg/L’lik 4 adet 100 mL hacimli Pb(NO₃)₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min⁻¹ ve sıcaklık 25°C olarak sabit tutulmuştur.

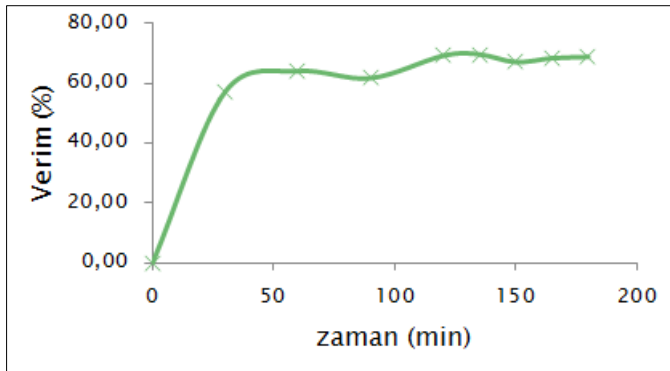
Çizelge 4.1’de elde edilen adsorpsiyon verilerinin Şekil 4.1’de zamana bağlı grafiği çizilmiş ve tanecik boyutunun etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi ($C_0=100\text{mg/L}$, $X=1\text{g}/100\text{mL}$, karıştırma hızı= 40 min⁻¹, $T= 25^\circ\text{C}$)

90. ve 120. dakikada 710 μm ve 150. dakikada 355 μm tanecik boyutuna sahip örneklerden alınan numunelerin sonuçlarında sapmalar gözlenmiş olup, cihazda oluşabilecek tıkanmalardan kaynaklanan yanlış okuma olasılığına karşı yeniden numune okuması yapılmış; ancak aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneysel sapmaların nedenleri araştırılırken, söz konusu numuneler içerisinde ceviz kabuğu parçacıklarının kaldığı fark edilmiş ve yukarıda belirtilen sapmaların nedeninin numunelerin alınması ile AAS cihazında okutulması arasındaki bekleme süresince adsorpsiyonun devam etmesinden kaynaklanabileceği görüşü benimsenmiştir. Bu görüş, 710 μm ve 350 μm tane boyutuna sahip numunelerle yapılan deneylerde adsorpsiyonun 180 dakika sonunda maksimum verime ulaşmamış olması ile de desteklenmektedir. Çözelti içindeki kurşun derişiminin 180. dakikanın sonunda da azalmaya devam etmesinin (dengeye ulaşılammış olması) bu yorumu desteklemesinin yanı sıra, adsorpsiyon hızını artıracak farklı parametrelerin araştırılması gerektiğini de göstermiştir.

Şekil 4.1’de 250 μm tanecik boyutuna sahip adsorban ile yapılan çalışmada en ideal adsorpsiyon eğrisinin elde edildiği görülmektedir. Tanecik boyutunun küçülmesi ile difüzyon direnci azalarak adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Bu veriler üzerinden temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek üzere Çizelge 4.2’de adsorpsiyon verimi hesaplanmış, Şekil 4.2’de grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2. Temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi (tanecik boyutu=250 μm , $C_0=100\text{mg/L}$, $X=1\text{g}/100\text{mL}$, karıştırma hızı= 40 min^{-1} , $T= 25^\circ\text{C}$)

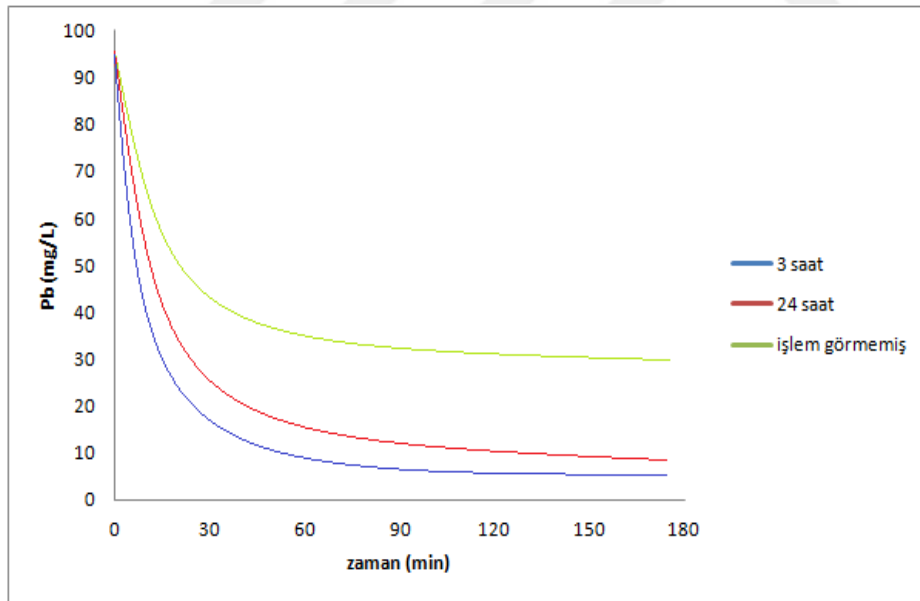
Çizelge 4.2’de temas süresinin etkisi incelendiğinde, ilk 30 dakikada adsorpsiyonun önemli bir kısmının gerçekleştiği ancak tamamlanmadığı ve 180. dakika sonuna kadar daha az verim artışıyla adsorpsiyonun devam ettiği görülmektedir.

4.2. Adsorban Ön İşlemi

Adsorpsiyon hızının artırılması için, adsorbanın daha gözenekli bir yapı haline getirilmesi ve böylece iç yüzey alanı artırılarak daha hızlı ve daha yüksek verimli bir adsorpsiyon süreci amaçlanmıştır. Literatürde yer alan çalışmalara göre, ceviz kabuğunun 1,0 M NaOH ile işlem görmesi uygun görülmüş, ancak işlem süresine yapılan deneysel çalışma ile karar verilmiştir [26].

Deney esnasında, 10 g 250 μm tanecik boyutundaki ceviz kabuğu için 100 mL NaOH kullanılmış, 3 saat ve 24 saatlik 2 ayrı işlem gerçekleştirilmiştir. 100 mg/L'lik 2 adet 100 mL hacimli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi hazırlanmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min^{-1} ve sıcaklık 25°C olarak sabit tutularak deney gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3'te elde edilen adsorpsiyon verilerinin Şekil 4.3'te zamana bağlı grafiği çizilmiş ve adsorbanın iyileştirilmesi işleminin adsorpsiyon üzerine etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Adsorban işlemi ile adsorpsiyon veriminin ilişkisi (tanecik boyutu=250 μm , $C_0=100\text{mg/L}$, $X=1\text{g}/100\text{mL}$, karıştırma hızı= 40 min^{-1} , $T= 25^\circ\text{C}$)

Şekil 4.3'te en yüksek adsorpsiyon hızına ve en yüksek adsorpsiyon verimine 3 saat işlem görmüş adsorban ile ulaşıldığı görülmektedir. Bu veriler üzerinden, adsorban kütlesi üzerinde adsorplanan kurşun miktarı Çizelge 4.4'te hesaplanmış ve adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

İşlem görmüş ceviz kabukları ile yapılan çalışmada işlem görmemiş ceviz kabuklarına göre, adsorpsiyon veriminin önemli oranda arttığı gözlenmiştir. İşlem süresinin önemi incelendiğinde ise, 3 saat ile 24 saat süre ile yapılan çalışmalarda birbirine yakın değerler elde edildiği ancak 3 saatlik çalışmadan daha iyi sonuç alındığı görülmektedir. Bunun nedeni, uzun süre bekleme sonucunda gözeneklerde tıkanma veya daralma olabileceği ve böylece difüzyon hızının yavaşlaması şeklinde yorumlanmıştır.

4.3. Başlangıç pH Etkisi

pH'ın değişmesi elektrostatik kuvvetlerle kontrol edilen iyon değişim mekanizmasını etkiler. Bu yüzden adsorban iyileştirilmesi çalışmasından önce, adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri olarak pH çalışmalarına karar verilmiş ve deney sistemi buna uygun olarak hazırlanmıştır.

pH = 2, 4, 9, 10, 11 olacak şekilde 100 mg/L'lik 5 adet 100 mL hacimli $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi hazırlanmış, her bir çözelti için 1 g yıkanmış ceviz kabuğu tartılmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min^{-1} ve sıcaklık 25°C olarak sabit tutularak deney gerçekleştirilmiştir. pH ayarı %10'luk HCl ve 0,1M NaOH ile yapılmıştır. Çizelge 4.5'te farklı pH'larda elde edilen adsorpsiyon verileri sunulmuştur.

pH=2'de %14 oranında verim elde edilmesi, çok düşük pH ortamında adsorpsiyonun dış yüzeyde kaldığını ve veriminin düşük olduğunu göstermektedir.

Bazik ortamda hazırlanan çözeltilerin $t=0$ anındaki Pb değerlerinin 100 mg/L'den düşük okunması, pH ayarı için kullanılan NaOH 'un reaksiyona girme ihtimalini düşündürmüştür. Literatür incelemesi yapıldığında, $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi NaOH ile birleştiğinde $Pb(OH)_2$ tuzu oluştuğu görülmüştür.

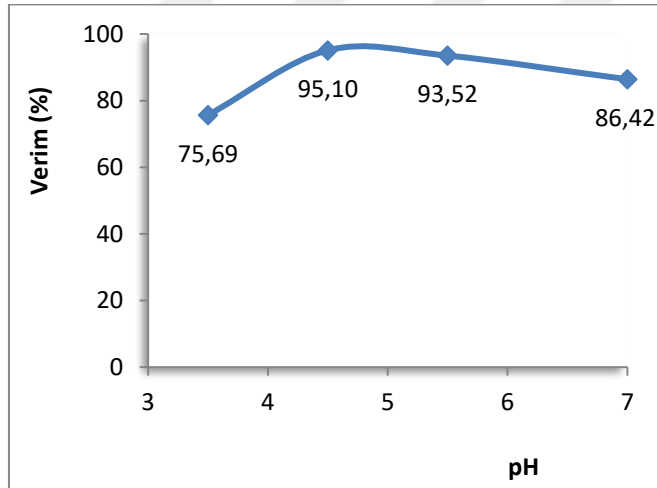
pH=4'te %84,4 oranında verim elde edilmiş olup en uygun çalışma değeri olarak değerlendirilmiştir. Ancak, yapılan çalışma yetersiz görülüp farklı kimyasallarla pH ayarı yapılan ikinci bir çalışma hedeflenmiştir.

İkinci pH çalışmasından önce, adsorban iyileştirilmesine; böylece dış yüzeyle kısıtlı kalan adsorpsiyon sürecinin, daha gözenekli bir adsorban yapısına ulaşarak geliştirilmesi gerektiği öngörülmüştür.

Adsorban iyileştirilmesi çalışmasında, ceviz kabuklarının 1,0 M NaOH ile 3 saat işlem görmesi ve yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulması işleminin ardından deney sisteminde kullanımına devam edilmiştir.

pH = 3,5; 4,5; 7; 8,5; 9,5 olacak şekilde 100 mg/L'lik 5 adet 100 mL hacimli $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi hazırlanmış, her bir çözelti için 1 g muamele edilmiş ceviz kabuğu tartılmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min^{-1} ve sıcaklık 25°C olarak sabit tutularak deney gerçekleştirilmiştir. pH ayarı %98'lik CH_3COOH ve %25'lik NH_3 ile yapılmıştır. pH ayarı yapılmayan orijinal çözeltinin pH değeri ise 5,5 olarak okunmuştur.

Çizelge 4.6'da farklı pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon verileri verilmiş, Şekil 4.4'te pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi



Şekil 4.4. pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (adsorban: 3 saat işlem görmüş ceviz kabuğu, tanecik boyutu= $250 \mu\text{m}$, $C_0=100\text{mg/L}$, $X=1\text{g}/100\text{mL}$, karıştırma hızı= 40 min^{-1} , $T= 25^\circ\text{C}$)

pH ayarı için kullanılan kimyasallar sebebiyle yapılan çalışmada pH 3,5'un altına inilememiş ve pH 9,5'un üzerine çıkılamamıştır. Bu sebeple, çalışma değerleri bu aralıkta alınmıştır.

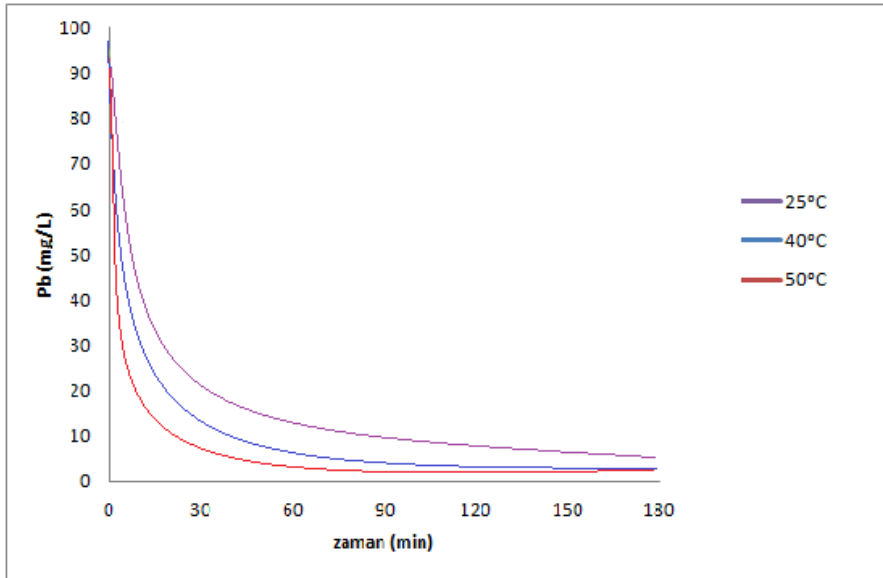
pH 7 ve daha yüksek pH değerlerindeki bazik ortamlarda elde edilen veriler önceki çalışma ile benzerlik göstermiş, uygun adsorpsiyon ortamı sağlanmadığı ve tutarsız veriler elde edildiği gözlenmiştir. pH=5,5 değerinde %93 verim elde edilirken, pH=4,5 ortamında verim %95,1'e çıkmış ve çalışmalara bu koşullarda devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.7'de pH 3,5 ile 7 aralığında elde edilen denge derişimleri görölmektedir. Şekil 4.4'de en düşük denge derişimine ve en yüksek adsorpsiyon verimine pH 4,5'ta ulaşıldığı görölmektedir. Bu değerlendirme sonucunda kurşun giderimi için en uygun çalışma ortamının pH 4,5 civarı olduğu görölmektedir.

4.4. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmek üzere, pH 4,5' ta 2 adet 100 mg/L'lik 100 mL hacimli Pb(NO₃)₂ çözeltisi hazırlanmış, her bir çözelti için 1 g adsorban tartılmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min⁻¹ sabit tutularak sıcaklık 40°C ve 50°C değerlerinde deney gerçekleştirilmiştir.

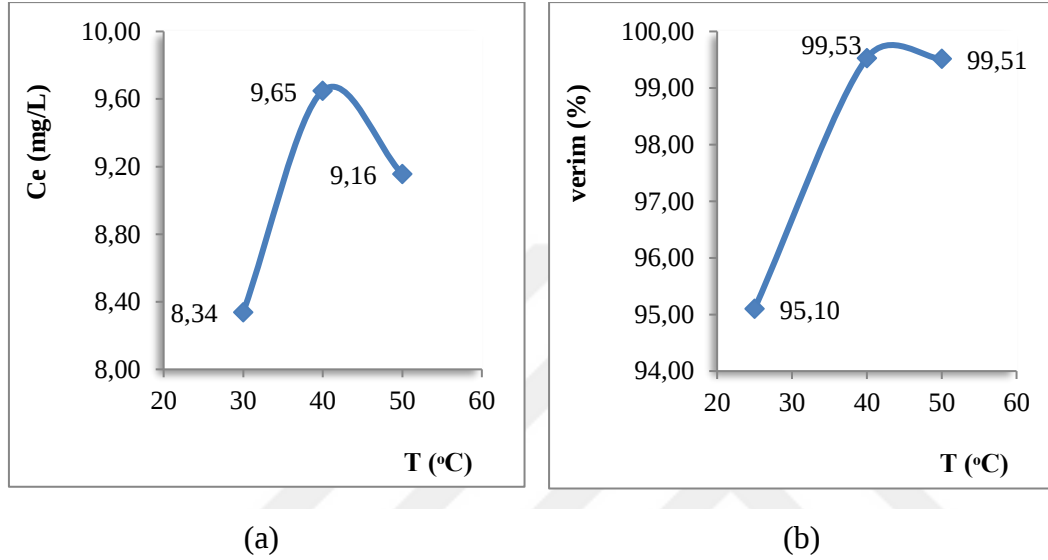
Çizelge 4.8'de farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri verilmiş, Şekil 4.5'te zamana bağlı grafiği çizilerek adsorpsiyon üzerine etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi (adsorban: 3 saat işlem görmüş ceviz kabuğu, tanecik boyutu=250 µm, C₀=100mg/L, X=1g/100mL, karıştırma hızı= 40 min⁻¹)

Şekil 4.5'te ilk sıcaklık artışının iyonik mobilitayı artırması sonucu difüzyon hızını artırdığı ve daha düşük denge derişimine erişildiği görülmektedir.

Çizelge 4.9'da, adsorban kütlesi üzerinde adsorplanan kurşun miktarı hesaplanmış, Şekil 4.6' da adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

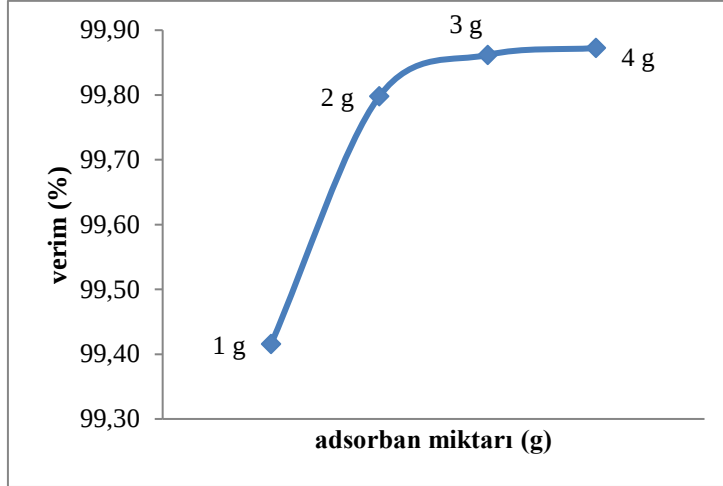


Şekil 4.6. Sıcaklığın (a) denge derişimi (b) adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Adsorpsiyon veriminin %99'un üzerine çıktığı ve 180 dakika sonunda Pb^{+2} değerinin 0,45 mg/L'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.6 (a) ve (b)'de sıcaklık 25°C'den 40°C'ye çıkınca, daha düşük denge derişimine ulaşıldığı görülmektedir. Ancak 40°C ve 50°C'de elde edilen adsorpsiyon veriminin birbirine çok yakın olması, ilk sıcaklık artışının difüzyon hızını artırdığını ancak devam eden sıcaklık artışının verimi etkilemediğini göstermektedir. Sonuç olarak, 40°C'de çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir.

4.5. Adsorban Miktarı

Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmek üzere, pH 4,5'ta 4 adet 100 mg/L'lik 100 mL hacimli $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi hazırlanmış, adsorban miktarı her bir çözelti için 1, 2, 3, 4 g olarak tartılmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min⁻¹, sıcaklık 40°C'de sabit tutularak deney gerçekleştirilmiş, Şekil.4.7'de adsorpsiyon verimi üzerine etkisi gösterilmiştir.



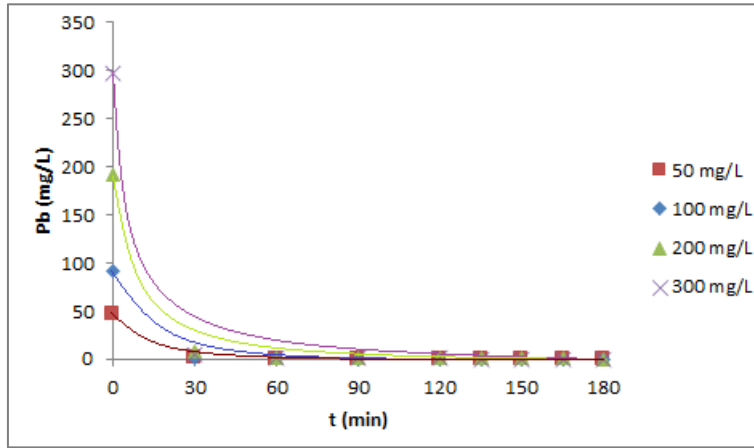
Şekil 4.7. Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi (adsorban: 3 saat işlem görmüş ceviz kabuğu, tanecik boyutu=250 μm , $C_0=100\text{mg/L}$, $T=40^\circ\text{C}$, karıştırma hızı=40 min^{-1})

Çizelge 4.10'daki veriler incelendiğinde, 165. dakikada hatalı numune alma sebebiyle sapmalar olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi adsorban miktarı arttıkça, çözeltiden uzaklaştırmanın daha zor olmasıdır. Adsorban miktarındaki artış, temas edilen yüzey alanını ve aktif site sayısını artırmaktadır. Adsorban 1 gramdan 2 grama artırıldığında adsorpsiyon hızının da önemli oranda artış gösterdiği görülmektedir. 2 g, 3 g ve 4 g adsorban miktarları ile yapılan çalışmalardan elde edilen kurşun derişimleri karşılaştırıldığında çok yakın değerler elde edildiği görülmekte, aynı artış oranı burada gözlenmemektedir. Bu da adsorpsiyonun dengeye ulaştığını ve adsorban miktarının daha fazla artırılmasının sonucu etkilemeyeceğini göstermektedir.

Çizelge 4.11'de, adsorban kütlesi üzerinde adsorplanan kurşun miktarı hesaplanmış ve adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. 100 mg/L derişimdeki kurşun(II) iyonu 1 g adsorban ile %99,42 oranında giderilirken, 4 g adsorban ile %99,87 adsorpsiyon verimine ulaşılmaktadır. 3 g ile 4 g adsorban miktarıyla yapılan çalışmalarda yaklaşık olarak aynı verim elde edilmesi sebebiyle, çalışmalara 3 g adsorban ile devam edilmesine karar verilmiştir.

4.6. Başlangıç Derişimi

Adsorpsiyonda yürütücü güç olarak bilinen başlangıç derişiminin etkisini incelenmek amacıyla, pH 4,5'ta 50, 100, 200 ve 300 mg/L'lik 4 adet 100 mL hacimli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi hazırlanmıştır. Adsorban miktarı her bir çözelti için 3 g tartılmış, çalkalamalı su banyosunda karıştırma hızı 40 min^{-1} , sıcaklık 40°C 'de sabit tutularak deney gerçekleştirilmiştir.

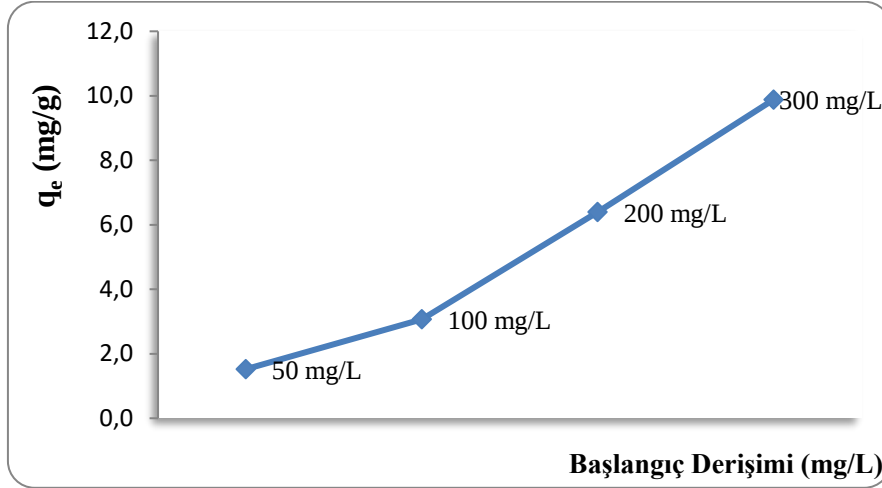


Şekil 4.8. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi (adsorban: 3 saat işlem görmüş ceviz kabuğu, $X=3\text{g}/100\text{mL}$, tanecik boyutu= $250 \mu\text{m}$, $T=40^\circ\text{C}$, karıştırma hızı= 40 min^{-1})

Çizelge 4.12'deki verilerin zamana karşı grafiği çizilerek Şekil 4.8'de sunulmuştur. İlk 30 dakikadan sonra adsorpsiyon hızının azaldığı, 90. dakikadan sonra da yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu durum, başlangıçta elverişli yüzey alanı bulunduğunu ancak aktif sitelerin işgal edilmesiyle adsorpsiyona elverişli alanın azalarak yüzeyin tamamen kaplanması ile sona ermekte, yani doygunluğa erişmektedir. Yapılan bütün çalışmaların sonucunda çok düşük kurşun değerlerine kadar inilmiştir ve elde edilen değerler deşarj limitlerine uygunluk sağlamaktadır [31].

Farklı derişimler için elde edilen adsorban kütlesi üzerinde adsorplanan kurşun miktarı ve adsorpsiyon verimi Çizelge 4.13'te görülmektedir. 50 mg/L ve 100 mg/L ile yapılan çalışmalarda $0,14 \text{ mg/L}$ civarında, 200 mg/L ve 300 mg/L ile yapılan çalışmalarda $0,40 \text{ mg/L}$ civarında denge derişimi elde edilmiştir. %99,88 verim ile 300 mg/L başlangıç derişimi uygun konsantrasyon olarak seçilmiştir.

Farklı derişimdeki kurşun(II) iyonunun adsorpsiyon kapasitesindeki değışimi Şekil 4.9’da verilmiş ve elde edilen eğride derişimin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görölmektedir.



Şekil 4.9. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

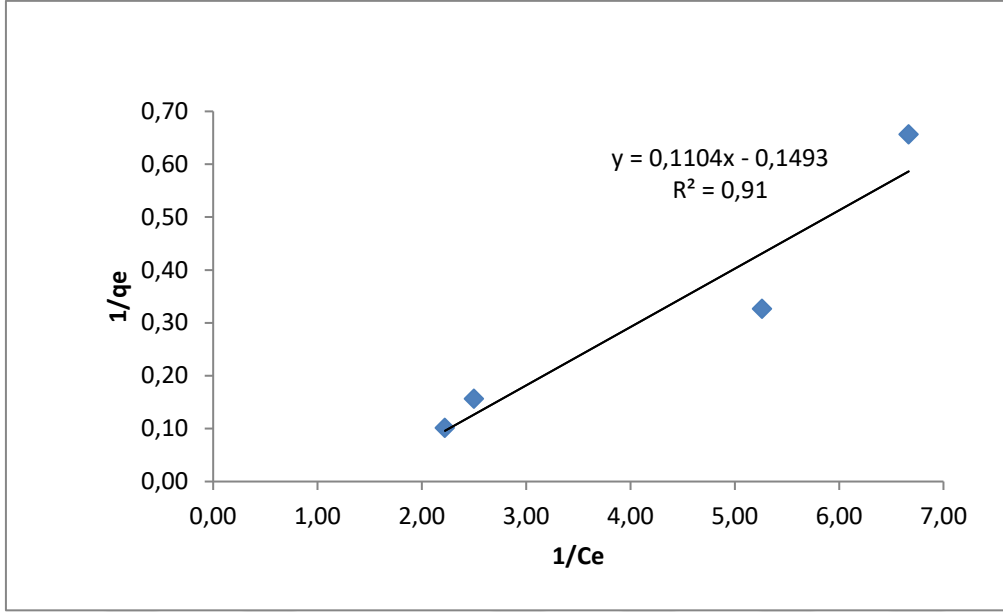
4.7. En İyi Koşullar

İncelenen parametreler doğrultusunda en iyi çalışma koşulları:

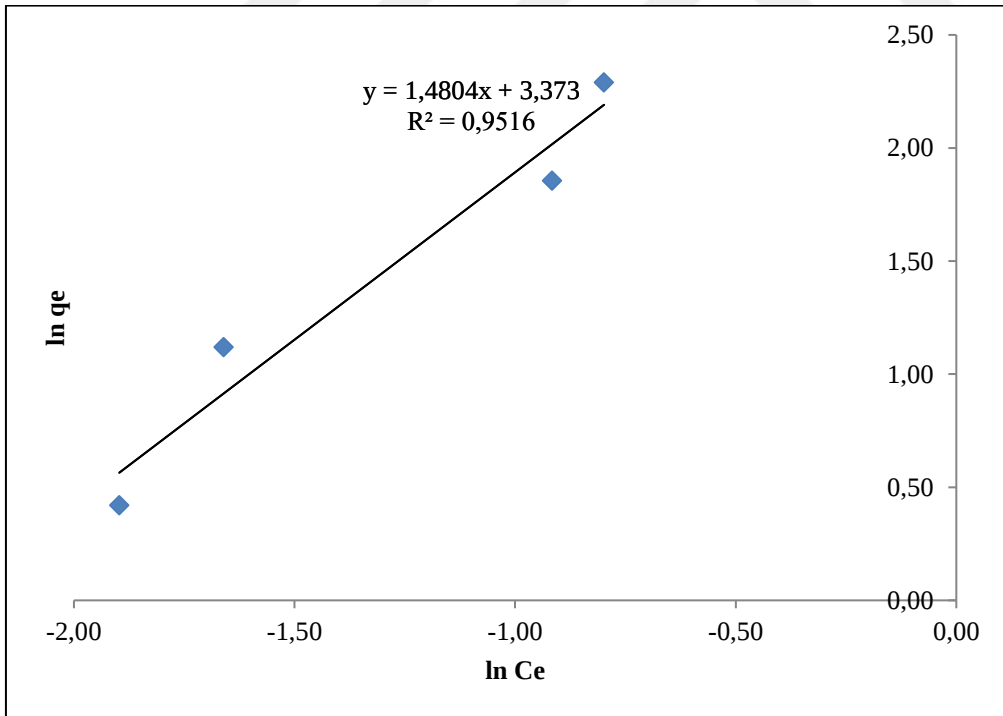
- Tanecik boyutu = 250 μm
- pH= 4,5
- Sıcaklık = 40 $^{\circ}\text{C}$
- Adsorban miktarı = 3 g
- Başlangıç derişimi = 300 mg/L olarak belirlenmiştir.

4.8. Adsorpsiyon Denge İzotermi

Ceviz kabuğu tarafından Pb(II) metal iyonlarının adsorplanmasında tayin edilen denge verileri Langmuir ve Freundlich İzotermi ile karşılaştırılmış, Şekil 4.10 ve 4.11’de doğrusallaştırılmış grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.10. En iyi koşullarda elde edilen verilerin Langmuir izotermi ile karşılaştırılması ($C_0=50\text{mg/L}$, 100 mg/L , 200mg/L , 300mg/L , adsorban: 3 saat işlem görmüş ceviz kabuğu, $X=3\text{g}/100 \text{ mL}$, tanecik boyutu= $250 \mu\text{m}$, $\text{pH}=4,5$, $T= 40^\circ\text{C}$)



Şekil 4.11. En iyi koşullarda elde edilen verilerin Freundlich izotermi ile karşılaştırılması ($C_0=50\text{mg/L}$, 100 mg/L , 200mg/L , 300mg/L , $X=3\text{g}/100 \text{ mL}$, tanecik boyutu= $250 \mu\text{m}$, $\text{pH}=4,5$, $T= 40^\circ\text{C}$)

Yapılan deneysel çalışma $R^2=0,95$ katsayısıyla Freundlich izotermine uyum sağlamaktadır.

$y = 1,4804x + 3,373$ denklemi kullanılarak aşağıdaki sabitler hesaplanmıştır;

$$n = 0,676$$

$$K_F = 29,17$$

4.9. Kinetik ve Termodinamik Analiz (ΔG , ΔH , ΔS)

$$y = ax + b \quad (4.1)$$

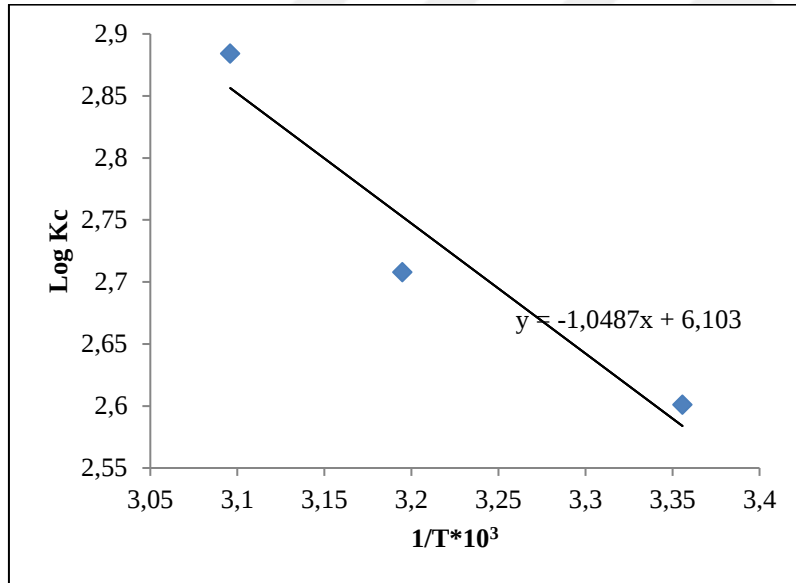
$$y = \log K_c \quad (4.2)$$

$$x = 1/T \quad (4.3)$$

$$a = - (\Delta H / (2,303 \cdot R)) \quad (4.4)$$

$$b = S / (2,303 \cdot R) \quad (4.5)$$

Farklı sıcaklıklar için K_c değerleri hesaplanmış olup Çizelge 4.14’de verilmiştir. $\log K_c$ değerine karşılık $1/T \cdot 10^3$ grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.12. Adsorpsiyon entalpi ve entropisinin belirlenmesi

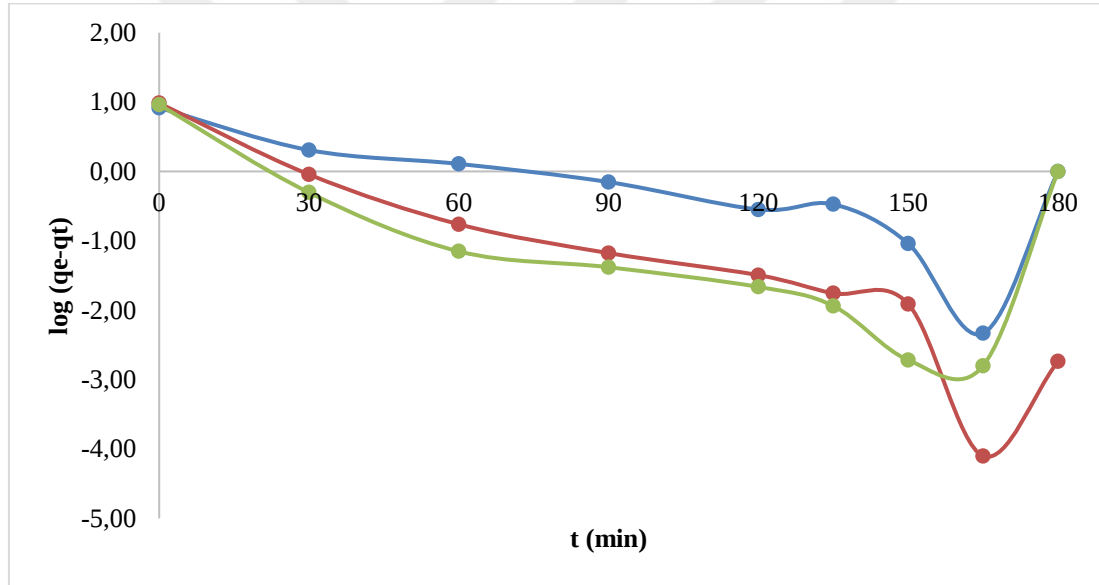
Şekil 4.12’de elde edilen $y = -1,0487x + 6,103$ eğri denkleminde ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır.

- ΔH (kJ /mol) = 20,07
- ΔS (J / mol.K) = 116,86
- ΔG (kJ / mol) = -16,22

Prosesin termodinamik analizleri sonucunda Gibbs serbest enerjisinin negatif değeri, ceviz kabuğu adsorpsiyonu ile kurşun uzaklaştırmanın kendiliğinden gerçekleşen (spontan) bir proses olduğunu göstermektedir.

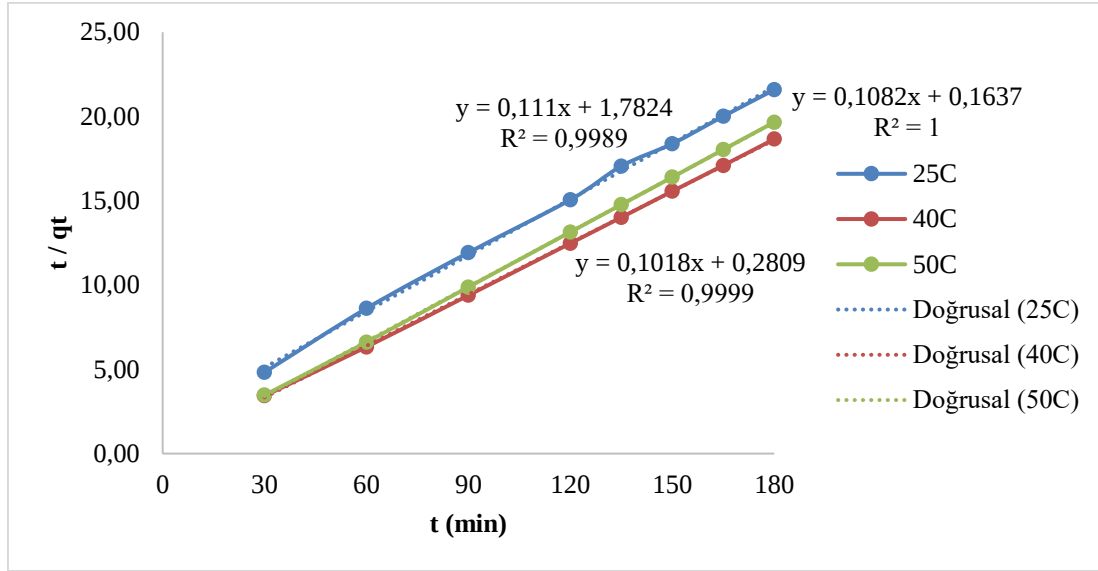
Entalpi değeri, prosesin endotermik olduğunu belirten pozitif bir işarete sahipken, 20,07 kJ/mol olarak hesaplanması ve 50 kJ/mol'den küçük olması sebebiyle kovalent bağlar için gerekli enerjiyi sağlayamaz. Bu nedenle düşük entalpi değeri zayıf van der Waals kuvvetini işaret ederken, adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Prosesin kinetik analizleri sonucunda, Şekil 4.13'teki grafik ile birinci mertebe kontrolü yapılmış ancak düzgün doğrular elde edilemediği için ikinci mertebe kontrolü uygun görülmüştür.



Şekil 4.13. Pseudo – birinci mertebe kinetik uygulaması

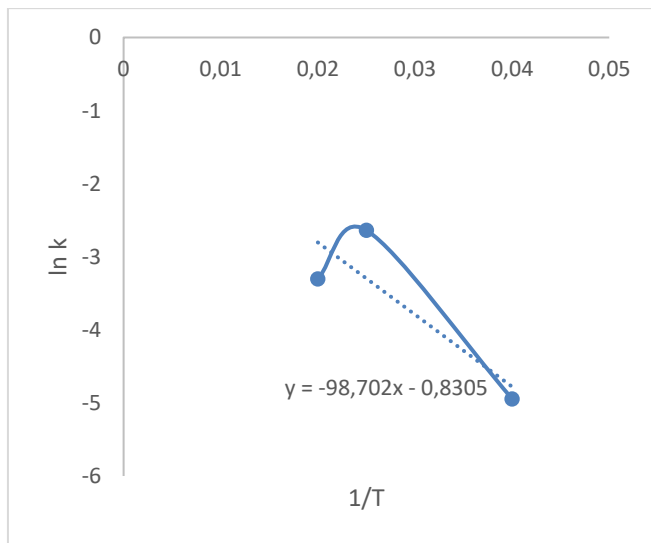
Şekil 4.14'de ikinci mertebe kontrolü yapılmış ve çok yüksek R^2 değerleri elde edilerek uygunluğu görülmüştür.



Şekil 4.14. Pseudo – ikinci mertebe kinetik uygulaması

Eşitlik 2.11 kullanılarak farklı sıcaklıklar için V_0 değerleri hesaplanmış olup Çizelge 4.15'te verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere, en iyi sıcaklık koşulu olarak belirlenen 40 °C'de en yüksek hız değerine erişildiği görülmektedir.

Şekil 4.15'te prosesin aktivasyon enerjisi hesabı yapılmıştır. 820,610 J/mol olarak hesaplanan düşük aktivasyon enerjisi de kurşun (II) iyonlarının ceviz kabuğu üzerine tutunması işleminin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. Aktivasyon enerjisi hesabı

$$y = \ln K = a \cdot x + b \quad (4.6)$$

$$x = 1/T \quad (4.7)$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$a = -E_a/R \quad (4.8)$$

$$b = \ln A \quad (4.9)$$

$$y = -98,702x - 0,8305 \quad (4.10)$$

- $E_a \text{ (J/mol)} = 820,610$
- $A = 0,436$





5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Deney sonuçları Freundlich izoterm ile çok iyi bir uyum göstermiş ve regresyon katsayısı 0,95 olarak bulunmuştur.

Freundlich izoterminde n değeri, kirleticinin spesifik bir adsorban üzerindeki adsorpsiyon eğilimini belirtir. “ n ” kirleticinin spesifik bir adsorbent üzerinde tutulma eğilimini belirtir. Bu çalışmada “ n ” değerinin sıfır ile bir arasında bir değer (0,676) olarak belirlenmiş olması ceviz kabuğunun kurşun uzaklaştırılması için uygun bir adsorban olarak kabul edilebilirliğini göstermektedir.

300 mg/L başlangıç Pb (II) derişimi, 3 g adsorban, pH = 4,5 ve T = 40 ° C deneysel koşullar altında, 1,0 M NaOH ile işlem gören 250 μ m'lik ceviz kabuğu kullanarak, en iyi uzaklaştırma verimi % 99,85 olarak elde edilmiştir.

Türk Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği uyarınca kurşun için boşaltma sınır değeri 3 mg/L'dir. Bu çalışmada, optimum koşullarda denge derişimi 0,45 mg/L'dir. Böylece, yapılan deneysel çalışma ile ceviz kabuğunun atık sulardaki kurşunun uzaklaştırılmasında kullanılabileceği belirlenmiştir.

Türkiye'nin yıllık ceviz üretimi yaklaşık iki kilotondur. Ceviz kabuğunun, toplam ceviz ağırlığının yaklaşık %48'i kadar olduğu düşünüldüğünde bu miktar ekonomik bir rezerv oluşturmak için yeterince yüksektir. Genel olarak, ceviz kabuğu, herhangi bir endüstriyel veya imalat faaliyetinde kullanılmıyor, ancak sadece 0,3 TL / kg (yaklaşık 0,1 \$ / kg) gibi çok düşük bir fiyatla yakılmak için fırınlara satılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, ceviz kabuğunun kurşun giderimi için çok iyi bir adsorban olduğunu göstermektedir. Öte yandan, biyolojik olarak parçalanabilen bir materyaldir ve çevre üzerinde herhangi bir zararlı etkisi yoktur. Bu nedenle, aktif karbon gibi yüksek maliyetli adsorbanlar için alternatif bir adsorban adayı olarak kabul edilebilir.



KAYNAKLAR

1. Kumaria, A. R., Kota, S. (2016). Removal of lead by adsorption with the renewable biopolymer composite of feather (*Dromaius novaehollandiae*) and chitosan (*Agaricus bisporus*). India, *Environmental Technology & Innovation*, 6, 11–26.
2. Nemeth, G., Mlinarik, L., Török, A. (2016). Adsorption and chemical precipitation of lead and zinc from contaminated solutions in porous rocks: Possible application in environmental protection. Hungary, *Journal of African Earth Sciences*, 122, 98–106.
3. Saadat, S., Karimi-Jashni A., Doroodmand M. M. (2014). Synthesis and characterization of novel single-walled carbon nanotubes- doped walnut shell composite and its adsorption performance for lead in aqueous solutions. Iran, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2059–2067.
4. Largitte, L., Brudeya, T., Tantb, T., Dumesnilb, P., C., Lodewyckxc, P. (2016). Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. France, Belgium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 265–275.
5. Dündar, M., Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., Acar, A. (2012). Çeşitli Endüstriyel Atık Sularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. Türkiye, *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 16 (1), 6-12.
6. Akyol, M. (2009). *Kızılyüksek Krom Yatağı'na (Aladağ) Ait Rezerv Ve İşletme Yönteminin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 7-10.
7. Kiracı, A. (2014). *Azap Gölü'nün Sedimentlerindeki ve Sularındaki Ağır Metal Miktarlarının Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Aydın, 13-15.
8. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., Tanada, S. (2005). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. Japan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 56–61.
9. Yana, T., Luoa, X., Lina, X., Yanga, J. (2017). Preparation, Characterization and Adsorption Properties for Lead (II) of Alkali-activated Porous Leather Particles, China, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 512, 7–16.

10. Gomez-Gonzalez, R., Cerino-Córdova, F., Garcia-León, A., Soto-Regalado, E., Davila-Guzman, N., Salazar-Rabago, J. (2016). Lead Biosorption Onto Coffee Grounds: Comparative Analysis of Several Optimization Techniques Using Equilibrium Adsorption Models and ANN. Mexico, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 201–210.
11. Artan, R. O. (2007). *Ağır Metal İçeren Atık Suların İleri Arıtımında Su Mercimeği (Lemna Sp.) Bitkisinin Kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 32-38.
12. İnternet: Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., Metallerin Çevresel Etkileri, Türkiye, İTÜ Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.webcitation.org%2F6pp4z37qY&date=2017-04-27> , Son Erişim Tarihi: 19.04.2017
13. İnternet: Ersin Yücel, E., Canlılar ve Çevre, Türkiye, Anadolu Üniversitesi, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.webcitation.org%2F6pp582i6S&date=2017-04-27> , Son Erişim Tarihi: 19.04.2017
14. İnternet: Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., Atık Su Arıtımının Esasları, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.webcitation.org%2F6pp5C3uvK&date=2017-04-27> , Son Erişim Tarihi: 19.04.2017
15. Şener, G. (2016). *Atıksu Arıtma Tesislerinin Kırsal Alan Üzerine Etkileri*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 26-50.
16. Arslan, G. (2013). *Yüzey Modifiyeli Rhizopus Arrhizus ve Şeker Pancarı Küspesinin Anyonik ve Katyonik Boyarmadde Biyosorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-25.
17. Novais, R. M., Buruberri, L.H. , Seabra, M.P., Labrincha, J.A. (2016). Novel Porous Fly-Ash Containing Geopolymer Monoliths for Leadadsorption from Wastewaters Portugal, *Journal of Hazardous Materials*, 318, 631–640.
18. Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., Lim, L.B.L. (2014). Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut Shell For Removal Of Malachite Green: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamic And Regeneration Studies. Brunei Darussalam, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1434–1444.
19. Karadağ, A. (2008). *Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, 23-29.

20. Uysal, M. (2004). *Endüstriyel Atık Sulardan Cr(IV)'nin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 10-60.
21. Dinçyürek, Ö. (2006). *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 32-45.
22. Oladojaa, N.A., Alliua, Y.B, Ofomajab, A.E, Unuabonahc, I.E. (2011). Synchronous Attenuation Of Metal İons And Colour İn Aqua Stream Using Tannin–Alum Synergy. Nigeria, *Desalination*, 271(1-3), 34–40.
23. Sellaou, L., Depci, T., Kul, A., R., Knan, S., Lamine, A., B. (2016). A New Statistical Physics Model to Interpret The Binary Adsorption İsotherms of Lead and Zinc on Activated Carbon. Tunisia, Turkey, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 220–230.
24. Kaya, N., Yücel, A. T., Konkan, A., Mocur, D., Gültekin, M. (2011). Ceviz Kabuğu Ve Fındık Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Dispers Azo Boyaların Giderimi. Türkiye, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26 (3), 509-514.
25. Ge, H. , Hua, T., Chen, X. (2016). Selective Adsorption of Lead on Grafted and Crosslinked Chitosan Nanoparticles Prepared by Using Pb²⁺ As Template. China, *Journal of Hazardous Materials*, 308, 225–232.
26. Saadat, S., Karimi-Jashni A. (2014). Optimization of Pb(II) Adsorption onto Modified Walnut Shells Using Factorial Design and Simplex Methodologies. Iran, *Chemical Engineering Journal*, 173(3), 743-749.
27. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Garg, V. K. (2005). Removal of Lead(II) by Adsorption Using Treated Granular Activated Carbon: Batch and Column Studies. India, *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 211–220.
28. Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A., Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from Water by Adsorption on Peels of Banana. Pakistan, *Bioresource Technology*, 101(6), 1752–1755.
29. Oliveira, W. E., Franca, A. S., Oliveira , L. S., Rocha, S. D. (2008). Untreated Coffee Husks as Biosorbents for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions. Brazil, *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1073–1081.

30. Garba, Z.N., Bello, I., Galadima, A., Lawal, A.Y. (2016). Optimization of Adsorption Conditions Using Central Composite Design for the Removal of Copper (II) and Lead (II) by Defatted Papaya Seed. Malaysia, Nigeria, *Karbala International Journal of Modern Science*, 2(1), 20-28.
31. İnternet: ASKİ Atıksu Deşarj Yönetmeliği, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.webcitation.org%2F6prN1CA1B&date=2017-04-27> , Son Erişim Tarihi: 20.04.2017
32. Gupta, S., Kumar, D., Gaur, J.,P. (2009). Kinetic and Isotherm Modeling of Lead(II) Sorption onto Some Waste Plant Materials. India, *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 226–233.
33. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004, Resmi Gazete Sayısı: 25687.
34. Wang, Y., Chen, Y., Xie, H., Zhang, C., Zhan, L. (2016). Lead Adsorption and Transport in Loess-Amended Soil-Bentonite Cut-Off Wall. China, UK, *Engineering Geology*, 215, 69–80.
35. Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., Baba, Y. (2007). Removal Characteristics of Metal Ions Using Degreased Coffee Beans: Adsorption Equilibrium of Cadmium(II). Japan, *Bioresource Technology*, 98(15), 2787–2791.
36. Olanipekun, O., Oyefusi, A., Neelgund, G., M., Oki, A. (2015). Synthesis and characterization of reduced graphite oxide–polymer composites and their application in adsorption of lead. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 991–996, United States.
37. Yahyaa, M., A., Al-Qodahb, Z., Ngaha, C.,W.,Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Malaysia, Arabia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235.
38. Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H., R. (2008), Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 322-328.
39. Çakır, E., Tosunoğlu, V., Bayhan, Y., K. (2013). Ceviz Ağacı Talaşı (*Juglans Regia* L.)' nin Krom (VI) Adsorpsiyonu Üzerine Etkileri. *Alinteri Journal of Agricultural Sciences*, 24(B), 12-19.

40. Kayacan, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28-55.
41. Balcı, B. (2007). *Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 35-47.
42. Wang, Y., Chen, Y., Xie, H., Zhang, C., Zhan, L. (2016). Lead adsorption and transport in loess-amended soil-bentonite cut-off Wall. *Engineering Geology*, 215, 69-80.
43. Foo, K., Y., Hameed, B.,H., (2010). Insight into the modeling of adsorption isotherm systems. Malaysia, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
44. Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Ustaer, C., Tuncay, M. (2004). Aktifleştirilmiş Bentonit Kullanarak Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması. *Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 151-156.
45. Bilgin, A., Balkaya, N. (2003)., Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı. Samsun, *ÇEVKOR Çevre Koruma Dergisi*, 12(47), 1-4.
46. Elmorsi, T., M. , Mohamed, Z., H., Shopak, W., Ismaiel, A., M. (2014)., Kinetic AND Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. Egypt, *Journal of Environmental Protection*, 5, 1667-1681.
47. Ahmed, I.M., Helal, A.A., Aziz, N. A., Gamal, R., Shake, N. O. (2015). Influence of Some Organic Ligands on the Adsorption of Lead by Agricultural Soil. Egypt, *Arabian Journal of Chemistry*, 41, 127-133.





EK-1. Deneyisel veriler

Çizelge 4.1. Tanecik boyutu ile adsorplanan kurşun miktarının ilişkisi

Zaman (min)	Pb (mg/L)			
	1 mm	710 μm	355 μm	250 μm
0	94,69	94,69	94,69	94,69
30	63,45	76,28	65,27	40,49
60	60,74	71,47	55,17	33,97
90	58,31	46,12	49,81	36,22
120	59,44	52,75	48,82	29,08
135	57,61	57,58	48,37	28,65
150	58,44	62,02	18,00	31,10
165	54,41	57,22	44,69	29,86
180	54,43	52,26	43,02	29,48

Çizelge 4.2. Temas süresi ile adsorpsiyon veriminin ilişkisi ($C_0=100$ mg/L, $X=1$ g/100mL, tanecik boyutu=250 μm , karıştırma hızı= 40min^{-1} , $T= 25^\circ\text{C}$)

Zaman (min)	Pb (mg/L)	Verim (%)
0	94,69	0,00
30	40,49	57,24
60	33,97	64,13
90	36,22	61,75
120	29,08	69,29
135	28,65	69,74
150	31,10	67,16
165	29,86	68,47
180	29,48	68,87

EK-1. (devam) Deneysel veriler

Çizelge 4.3. Adsorban işlemi ile adsorplanan kurşun miktarının ilişkisi

Zaman (min)	Pb (mg/L)		
	işlem yapılmamış	3 saat işlem	24 saat işlem
0	94,69	93,57	93,57
30	40,49	16,87	33,4
60	33,97	13,38	21,57
90	36,22	12,29	18,31
120	29,08	9,25	14,37
135	28,65	7,68	12,1
150	31,1	7,49	9,78
165	29,86	6,68	8,63
180	29,48	6,06	7,28

Çizelge 4.4. Adsorban işleminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

İşlem Süresi	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	Verim (%)
İşlem görmemiş	94,69	29,48	68,87
3 saat	93,57	6,06	93,52
24 saat	93,57	7,28	92,22

Çizelge 4.5. Kurşun derişiminin farklı pH değerlerinde zamanla değişimi (C₀=100 mg/L, adsorban: işlem görmemiş ceviz kabuğu, T=25 °C)

Zaman (min)	Pb (mg/L)				
	pH=2	pH=4	pH=9	pH=10	pH=11
0	78,97	95,27	26,21	2,07	49,07
30	72,54	38,75	28,03	35,61	43,97
60	71,36	35,37	26,43	34,74	46,29
90	67,41	28,08	24,65	35,45	45,13
120	66,41	24,44	22,71	33,32	45,66

EK-1. (devam) Deneysel veriler

Çizelge 4.5. (devam) Kurşun derişiminin farklı pH değerlerinde zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, adsorban: işlem görmemiş ceviz kabuğu, $T=25$ °C)

Zaman (min)	Pb (mg/L)				
	pH=2	pH=4	pH=9	pH=10	pH=11
135	70,97	20,6	23,09	32,28	47,16
150	69,27	16,85	19,62	32,72	44,54
165	68,85	17,77	18,16	30,52	44,41
180	67,78	14,86	15,13	29,58	41,72

Çizelge 4.6. Kurşun derişiminin farklı pH değerlerinde zamanla değişimi ($C_0=100$ mg/L, adsorban: İşlem görmüş ceviz kabuğu, $T=25$ °C)

Zaman (min)	Pb (mg/L)					
	pH=3,5	pH=4,5	pH=5,5	pH=7	pH=8,5	pH=9,5
0	82,05	88,19	93,57	49,03	6,35	18,6
30	33,74	25,65	16,87	35,31	6,81	11,93
60	31,23	18,12	13,38	24,55	6,92	9,76
90	27,75	12,27	12,29	8,17	8,91	8,26
120	24,71	8,05	9,25	12,29	8,52	7,27
135	23,9	8,58	7,68	8,85	12,35	7,63
150	21,55	6,12	7,49	6,44	7,63	8,8
165	20,18	5,25	6,68	6,66	8,58	6,95
180	19,95	4,32	6,06	6,66	9,06	6,44

Çizelge 4.7. pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

pH	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Verim (%)
3,5	82,05	19,95	75,69
4,5	88,19	4,32	95,10
5,5	93,57	6,06	93,52
7	49,03	6,66	86,42

EK-1. (devam) Deneysel veriler

Çizelge 4.8. Kurşun derişiminin farklı sıcaklık ortamında zamanla değışimi ($C_0=100$ mg/L, adsorban: İşlem görmüş ceviz kabuğu, pH=4,5)

Zaman (min)	Pb (mg/L)		
	30°C	40°C	50°C
0	88,19	97,87	91,76
30	25,65	9,57	5,46
60	18,12	2,19	1,20
90	12,27	1,12	0,91
120	8,05	0,77	0,71
135	8,58	0,62	0,61
150	6,12	0,57	0,52
165	5,25	0,44	0,51
180	4,32	0,46	0,45

Çizelge 4.9. Sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Sıcaklık	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Verim (%)
30°C	88,19	4,32	8,34	95,10
40°C	97,87	0,46	9,65	99,53
50°C	91,76	0,45	9,16	99,51

Çizelge 4.10. Adsorban miktarı ile adsorplanan kurşun miktarının ilişkisi

Zaman (min)	Pb (mg/L)			
	1 g	2 g	3 g	4 g
0	94,08	94,08	94,08	94,08
30	16,61	1,33	1,45	1,36
60	6,21	0,73	0,62	0,52
90	3,29	0,47	0,41	0,37
120	1,17	0,35	0,27	0,23
135	1,14	0,24	0,19	0,21

EK-1. (devam) Deneysel veriler

Çizelge 4.10. (devam) Adsorban miktarı ile adsorplanan kurşun miktarının ilişkisi

Zaman (min)	Pb (mg/L)			
	1 g	2 g	3 g	4 g
150	0,93	0,25	0,19	0,18
165	0,73	0,4	1,09	0,38
180	0,55	0,19	0,13	0,12

Çizelge 4.11. Değişen adsorban miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Adsorban Miktarı	C ₀ (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	Verim (%)
1 g	94,08	0,55	9,97	99,42
2 g	94,08	0,19	4,99	99,80
3 g	94,08	0,13	3,34	99,86
4 g	94,08	0,12	2,50	99,87

Çizelge 4.12. Başlangıç derişimi ile adsorplanan kurşun miktarının ilişkisi

Zaman (min)	C ₀ (mg/L)			
	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L	300 mg/L
0	45,72	92,12	191,84	297,12
30	0,81	1,57	8,55	4,02
60	0,33	0,55	1,81	1,08
90	0,22	0,27	1,09	0,71
120	0,17	0,22	0,8	0,59
135	0,15	0,17	0,63	0,48
150	0,15	0,19	0,61	0,47
165	0,15	0,19	0,55	0,33
180	0,14	0,14	0,4	0,37

EK-1. (devam) Deneysel veriler

Çizelge 4.13. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Derişim	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	Verim (%)
50 mg/L	45,72	0,14	1,52	99,69
100 mg/L	92,12	0,14	3,07	99,85
200 mg/L	191,84	0,4	6,39	99,79
300 mg/L	297,12	0,37	9,88	99,88

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklar için K_c değerleri

T (K)	K_c	ΔG (kJ/mol)	$1/T \cdot 10^3$	Log K_c
298	399,00	-14,8381	3,355705	2,600973
313	510,11	-16,2243	3,194888	2,707665
323	765,67	-17,8332	3,095975	2,88404

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklar için V_0 ve K_2 değerleri

T	$1/V_0$	V_0	$1/q_e$	q_e	q_e^2	K_2
25	1,7284	0,5786	0,1110	9,0090	81,16224	0,007129
40	0,1637	6,1087	0,1082	9,2421	85,41723	0,071516
50	0,2809	3,5600	0,1018	9,8232	96,49492	0,036893

EK-2. GCSTI 2015'te yer alan bildirisi

Removal of Lead from Waste Waters by Using Walnut Shell

Canan Gercik Gül, Irfan Ar*

Gazi University, Department of Chemical Engineering, Maltepe 06570 Ankara, Turkey

Heavy metal pollution is a critical problem due to its toxic effects, non-biodegradability, and accumulation in human body. Heavy metals are released from various industrial processes and increase the concentration of heavy metals in aquatic systems, causing serious environmental problems. Therefore, it is necessary to remove metal ions from industrial wastewater before discharging it into the environment. This removal process should support the green energy to leave a cleaner world for future generations.

This study contains removal of Pb(II) which is one of the heavy metals by adsorption on modified walnut shell in a batch system. 1000 ppm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution was prepared as adsorbate solution and walnut shell was selected as adsorbent because it is a low cost biomass source and available in large quantities in Turkey.

The effects of particle size, adsorbent treatment, solution pH, temperature, adsorbent dose and initial concentration of Pb(II) ions on removal efficiency were studied and it is tried to find out the optimum conditions for the maximum removal efficiency.

As a result of these experiments it was found that the best removal efficiency was obtained for the smallest particle size of 250 μm , since increase in particle size leads to increase in pore diffusion resistance and hence causes decrease in removal efficiency. Another worthwhile result is the adsorption process proceeds in two stage; a relatively fast adsorption in first 30 min that is followed by a slow step and adsorption process is almost completed in 180 min. Optimum removal efficiency was obtained by using 250 μm particles treated with 0.1M NaOH under the experimental conditions of 300 ppm initial Pb(II) concentration, pH=4.5 and at $T=40^\circ\text{C}$.

Experimental data obtained in this study best fits with Freundlich isotherm. As a result of thermodynamic analysis of the experimental data, thermodynamic parameters were calculated as $\Delta G=-16.22$ kJ/mol, $\Delta H=20.07$ kJ/mol, $\Delta S=116,86$ J/mol.K. Small value of heat of adsorption implies that removal of lead by using walnut shell is a physical adsorption.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜL, Canan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.01.1989, Zonguldak
 Medeni hali : Evli
 e-mail : canangercik@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2012
Lisans	Anadolu Üniversitesi /İşletme	2012
Lise	Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016 - Halen	SASAN Sağlık Malzemeleri Üretim ve Pazarlama A.Ş.	Kalite Kontrol ve Güvence Müdürü
2014	S.G.S. Ankara Maden ve Jeokimya Laboratuvarı	Kalite Sorumlusu
2012-2013	İlbe Mineral Petrol Ürünleri ve San. Tic. Ltd. Şti.	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, İspanyolca

Yayınlar

-

Hobiler

Fotoğraf, sinema, tiyatro



GAZİ GELECEKTİR..